

cidepint

ISSN - 0325 - 4186



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

ANALES 1993

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 (E.E.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 Vernice (Italia); Revista de la Sociedad Química de México (México); Peintures, Pigments, Vernis y Corrosion-Marine Fouling (Francia).

Otros trabajos han aparecido en Anales y Proceedings de diferentes Congresos Internacionales: Seminario Nacional de Corrosão (Brasil); Protection of Materials in the Sea (India); ACS Organic Coatings and Applied Polymer Science (E.E.UU.); Congress on Metallic Corrosion (Brasil, Alemania Occidental, Canadá, India, Italia); Congress on Marine Corrosion and Fouling (Francia, E.E.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
Télex: CESLA 31216 AR
Fax: 54-21-250471 y 54-21-530189

CIDEPINT-Anales es indizado periódicamente en:

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

Diagramación: Prof. Viviana M. Segura

DIRECTOR

Dr. Vicente J.D. Rascio

SUBDIRECTOR

Ing. Quím. Carlos A. Giúdice

JEFES DE AREAS

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

Ing. Quím. Alberto C. Aznar
Propiedades Fisicoquímicas de Películas de Pintura

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

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

Dr. Reynaldo C. Castells
Cromatografía

Ing. Quím. Silvia Zicarelli, a cargo
Espectrofotometría

Tco. Quím. Rodolfo R. Iasi
Absorción Atómica

Lic. Mirta E. Stupak
Incrustaciones Biológicas

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

COMENTARIOS DE LA DIRECCION DEL CIDEPINT

Como es habitual, se incluyen en este volumen trabajos de investigación terminados en 1992, algunos de los cuales han sido publicados también en varias revistas científicas de difusión internacional. Estos trabajos corresponden a proyectos elevados oportunamente a la Comisión de Investigaciones Científicas (CIC) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). En este último caso constituyen el Proyecto 1121, Pinturas Protectoras de Alta Resistencia (período 1992-1994).

Los trabajos en desarrollo están encuadrados en los siguientes temas:

- Protección anticorrosiva
- Incrustaciones biológicas y protección antiincrustante
- Corrosión microbiológica y biofouling en sistemas industriales; técnicas de monitoreo; corrosión y protección
- Pinturas emulsionadas para uso interior y exterior
- Pinturas retardantes del fuego
- Pinturas en polvo
- Preparación de superficies para pintar
- Análisis electroquímico de pinturas y recubrimientos
- Desarrollo de métodos de análisis cromatográfico a través de determinación de propiedades de mezclas líquidas y absorbentes
- Desarrollo de métodos espectrométricos (IR, Visible, UV, absorción atómica) para análisis de materiales poliméricos, pigmentos y disolventes.

Algunos trabajos corresponden a tareas conjuntas con otros Institutos del sistema científico: DEICOR, Departamento de Investigaciones en Corrosión (CITEFA-CONICET), e INIFTA, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (UNLP).

El CIDEPINT continúa con interacciones en el orden internacional: "Mapa Iberoamericano de Corrosión y Protección", en el que intervienen grupos de investigación de Iberoamérica; y "Efecto del biofouling marino sobre estructuras metálicas; protección con pinturas anticorrosivas y antiincrustantes; prevención de la corrosión biológica. Impacto ambiental", con el INIFTA y el Istituto per la Corrosione Marina dei Metalli (CNR, Italia).

Además de los incluidos en este volumen se han publicado 25 trabajos en el exterior (Journal of Solution Chemistry, EE.UU.; Chromatographia (Alemania); Corrosion (NACE, EE.UU.), Electrochimica Acta (Gran Bretaña); European Coatings Journal (Alemania) y Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección (España). Otros trabajos aparecen en los Proceedings of the 2nd International Symposium on EIS (EE.UU.), en los Anales del IV Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección (Argentina) y 1st Panamerican Corrosion and Protection Congress (Argentina). Se encuentran en trámite de publicación otros 26 trabajos, en revistas de difusión internacional. Se remitieron trabajos a diversos Congresos realizados en el país (Primer Encuentro de Intercambio Técnico, X Congreso Iberoamericano de Electroquímica, 43rd Meeting of the International Society of Electrochemistry y Workshop argentino-norteamericano sobre Biocorrosión y Biofouling) y en el exterior (VIII Simposio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2nd International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy y Symposium on Oxide Films on Metals and Alloys).

Se participó activamente, en forma conjunta con la Asociación Argentina de

Corrosión (AAC), la Asociación Iberoamericana de Corrosión y Protección (AICOP) y la National Association of Corrosion Engineers (NACE) en la organización del IV Congreso Iberoamericano y 1er Panamericano de Corrosión y Protección. Ambos eventos tuvieron lugar en Mar del Plata entre el 25 y el 30 de octubre de 1992. Estos Congresos fueron patrocinados por el Gobierno de la Provincia de Buenos Aires, el Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED-D), la Secretaría de Ciencia y Tecnología (SECYT), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y la Municipalidad de General Pueyrredón (EMTUR).

El CIDEPINT tuvo a su cargo la edición de los cuatro volúmenes de los Anales y Proceedings de ambos Congresos, con un total de 150 trabajos de la especialidad. Los Congresos resultaron exitosos, pues concurren no sólo investigadores de Iberoamérica, sino también de Canadá, Estados Unidos, Gran Bretaña e Italia. Se trataron temas relacionados con aspectos básicos de la corrosión; corrosión atmosférica; corrosión en la industria de procesos; corrosión a altas temperaturas; corrosión de estructuras de hormigón; corrosión microbiológica; cubiertas protectoras, pinturas, preparación de superficies, inhibidores y tratamiento de aguas.

Además, el Centro intervino en el "Workshop" sobre "Biocorrosion and Biofouling; Metal-microbe Interactions", en el marco del Convenio NSF-CONICET (2-4 de noviembre de 1992, Mar del Plata), presentándose el trabajo titulado "High efficiency anti-fouling paints in off-shore structures". Esta reunión tuvo por objeto evaluar los programas actuales de investigación en biofouling y biocorrosión, a fin de recomendar futuras orientaciones en los proyectos de esta especialidad.

Como es habitual se han efectuado además acciones de asesoramiento y servicios técnicos para empresas privadas, organismos de la Provincia de Buenos Aires y organismos nacionales, universidades y empresas del Estado, como se detalla en la memoria 1992 del Centro.



Dr. Vicente J. D. Rascio
Director del CIDEPINT

INDICE

- pág. 1 **Influencia de la velocidad de disolución del ligante sobre el comportamiento de pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble** (*Influence of binder dissolution rate on the behaviour of soluble matrix antifouling paints*)
C.A. Giúdice
D.B. del Amo
- pág. 13 **Pinturas antiincrustantes autopulimentables (self-polishing) tipo alto espesor** (*High-build self-polishing antifouling paints*)
J.C. Benítez
C.A. Giúdice
- pág. 23 **Efecto de la protección catódica sobre el "fouling" biológico** (*Effect of cathodic protection on biofouling*)
M. Pérez
C. Gervasi
R. Armas
M. Stupak
A. Di Sarli
- pág. 33 **Pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble basadas en resina colofonia desproporcionada** (*Soluble matrix antifouling paints based on disproportionated WW rosin resin*)
C.A. Giúdice
J.C. Benítez
- pág. 49 **Pinturas antiincrustantes basadas en resinas colofonia y colofonia modificada, esterificadas con óxido de tributil estaño** (*Soluble matrix antifouling paints containing rosin and modified rosin, esterified with tributyltin oxide*)
J.J. Caprari
O. Slutzky
- pág. 61 **Pinturas anticorrosivas con fosfito básico de cinc como pigmento inhibidor** (*Anticorrosive paints containing zinc hydroxy phosphite as inhibitive pigment*)
C.A. Giúdice
B. del Amo
- pág. 69 **Capacidad anticorrosiva y resistencia al ampollamiento de películas de pinturas pigmentadas con óxido de hierro micáceo** (*Rusting and blistering resistance of lamellar micaceous iron oxide paints*)
C.A. Giúdice
- pág. 81 **Mecanismo de la acción anticorrosiva de pinturas de cinc-silicato de etilo** (*The mechanism of the anticorrosive action of zinc-ethyl silicate paints*)
R. Romagnoli
V.F. Vetere

- pág. 93 **Some variables which affect film adhesion of lamellar micaceous iron oxide/vinyl paints** (*Influencia de algunas variables sobre la adhesión de la película de pinturas vinílicas pigmentadas con óxido de hierro micáceo*)
C.A. Giúdice
- pág. 101 **Analysis of isomeric cresols by gas chromatography** (*Análisis de cresoles isoméricos por cromatografía gaseosa*)
A.M. Nardillo
R.C. Castells
C.B. Castells
- pág. 107 **Thermodynamics of tri-n-octyltin chloride + hydrocarbon mixtures by gas-liquid chromatography** (*Estudio termodinámico de mezclas de cloruro de tri-n-octilestano con diferentes hidrocarburos por cromatografía gaseosa*)
R.C. Castells
C.B. Castells
- pág. 121 **The role of calcium acid phosphate as a corrosion inhibitive pigment** (*El fosfato ácido de calcio como pigmento inhibidor de la corrosión*)
V.F. Vetere
R. Romagnoli
- pág. 133 **Heavy duty offshore protection** (*Protección de estructuras costa afuera*)
C.A. Giúdice
- pág. 147 **High efficiency antifouling paints in offshore structures** (*Pinturas antifouling altamente eficientes en estructuras "offshore"*)
C.A. Giúdice
- pág. 161 **Chemical and biocidal properties of the cuprous thiocyanate used as antifouling pigment** (*Propiedades químicas y biocidas del tiocianato cuproso empleado como pigmento antiincrustante*)
V.F. Vetere
M.C. Pérez
R. Romagnoli
M.E. Stupak
- pág. 173 **Influence of coating thickness on the barrier effect of marine paints' binders. An assessment using impedance measurements** (*Influencia del espesor de la película en el efecto barrera de ligantes de pinturas marinas usando medidas de impedancia*)
A.R. Di Sarli
C.I. Elsner
- pág. 189 **Inhibidores de corrosión en fase acuosa para utilizar en operaciones de hidroarenado** (*Corrosion inhibitors in aqueous phase to be used in wet sand-blasting operations*)
J.J. Caprari
O. Slutzky
M. Chiesa
R. Ingeniero

- pág. 205 **The use of electrochemical impedance measurements to assess the performance of organic coating systems on naval steel** (*Medidas de impedancia electroquímica para evaluar el comportamiento de recubrimientos orgánicos sobre acero naval*)
E. Cavalcanti
O. Ferraz
A.R. Di Sarli
- pág. 223 **Coatings in Argentina: present and future** (*La industria de la pintura en la Argentina: presente y futuro*)
C.A. Giúdice
- pág. 233 **The influence of zinc-ethyl silicate paints composition on its electrochemical properties** (*Influencia de la composición de pinturas de cinc-silicato de etilo sobre sus propiedades electroquímicas*)
R. Romagnoli
V.F. Vetere
R.A. Armas
- pág. 245 **Characterization of zinc rich primers applied on naval steel by electrochemical impedance spectroscopy** (*Caracterización de "primers" de zinc aplicados sobre acero naval por espectroscopía de impedancia electroquímica*)
A.C. Elías
S.G. Real
J.R. Vilche
R.A. Armas
C.A. Gervasi
A.R. Di Sarli
- pág. 255 **Characterization of the atmospheric corrosion products formed on low carbon steel, aluminum, copper, and zinc specimens** (*Caracterización de productos de corrosión atmosférica formados en probetas de acero de bajo contenido en carbono, aluminio, cobre y cinc*)
S.L. Granese
E.S. Ayllón
B.M. Rosales
F.E. Varela
C.A. Gervasi
J.R. Vilche
- pág. 275 **Revisión actualizada de los efectos del ozono en sistemas industriales de enfriamiento. Ensayos preliminares de laboratorio** (*Updated review on the effects of ozone in industrial cooling water systems. Preliminary Laboratory experiments*)
M. Viera
P.S. Guiamet
M.F.L. de Mele
H.A. Videla

pág. 285 **Biocorrosión en Iberoamérica: pasado, presente y futuro** (*Biocorrosion in Ibero America: past, present and future*)

*D.A. Moreno Gómez
H.A. Videla*

pág. 299 **Uso de técnicas microscópicas para el estudio de adherencia microbiana sobre diversas superficies metálicas** (*Use of microscopic techniques to study metal surfaces exposed to microbial adherence*)

*S.G. Gómez de Saravia
P.S. Guiamet
H.A. Videla*

pág. 309 **4° Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección - 1st Pan American Congress on Corrosion and Protection** (*Corrosión y Protección: Encuentro de dos Mundos*)

V. Rascio

INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE DISOLUCION DEL LIGANTE SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES TIPO MATRIZ SOLUBLE

INFLUENCE OF BINDER DISSOLUTION RATE ON THE BEHAVIOUR OF SOLUBLE MATRIX ANTIFOULING PAINTS

C. A. Giúdice* y D. B. del Amo**

SUMMARY

Soluble antifouling paints based on binders with three calcium resinate/co-binder ratios and with two contents of binder were manufactured on laboratory scale; compositions studied led to films of different seawater dissolution rate. Red cuprous oxide was used as toxicant in only one level.

Experimental samples were tested in seawater during several periods for evaluating the antifouling behaviour. Besides, photomicrographies were taken to determine the leached matrix depth and dry film thickness decreasing.

It was concluded that it is possible to choose the dissolution rate of a paint film to assure antifouling protection during a predetermined time. One of the antifouling paints studied showed similar behaviour that a self-polishing paint for a 36 months immersion; film surface became smooth during immersion and exhausted matrix did not remain adhered.

Palabras clave (key words): *pintura antiincrustante; matriz soluble; matriz lixiviada; resinato de calcio; resina vinílica; óxido cuproso; balsa experimental; bioactividad (antifouling paint; soluble matrix; leached matrix; calcium resinate; vinyl resin; cuprous oxide; experimental raft; bioactivity).*

INTRODUCCION

En las pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble objeto de este estudio resultan factores de fundamental importancia en relación con su comportamiento en servicio aquéllos vinculados con las características físicas y químicas del material formador de película y del plastificante (coligante) seleccionado. Este ejerce influencia sobre la velocidad de desgaste por erosión y solubilización del ligante [1, 2] y en consecuencia sobre la posibilidad de lixiviación de los biocidas.

En una pintura antiincrustante tipo ligante soluble se disuelven tanto el tóxico como la matriz. La velocidad de disolución del tóxico, que define la eficacia de una pintura antiincrustante puede en consecuencia ser controlada por su

* Miembro Carrera del Investigador del CONICET y Subdirector del CIDEPINT

** Miembro Carrera del Investigador del CONICET

contenido en la película y por la velocidad de disolución de la matriz. El contenido de tóxico puede variar entre límites muy amplios si se ajusta correctamente la composición del ligante, de manera de alcanzar siempre en la superficie de la película la concentración adecuada de tóxico a fin de impedir la fijación de "fouling" [3, 4].

Pinturas antifouling eficientes fueron desarrolladas previamente empleando resina colofonia (rosin WW) o resinato de calcio como material soluble [5, 6]. En el caso de las muestras con resina colofonia, los resultados de laboratorio indicaron que la dispersión del óxido cuproso empleado como biocida en presencia del citado material soluble conduce a importantes reacciones pigmento-ligante que modifican la composición de la pintura y reducen significativamente la bioactividad de la película. El uso de resinato de calcio en reemplazo de la resina colofonia prácticamente evita las reacciones mencionadas durante la dispersión, alcanzándose la bioactividad prevista por el formulador [7, 8].

Además, las pinturas basadas en resinato de calcio alcanzan más rápidamente el estado estacionario de disolución evitando así la acelerada pérdida inicial de tóxico y la significativa reducción de espesor de película que experimentan en esta etapa las pinturas formuladas con resina colofonia.

La velocidad de lixiviación del tóxico desde una película antiincrustante depende además de las características del medio: pH, temperatura, concentración de ion cloruro y de ion cobre, velocidad relativa de flujo sobre la superficie pintada, etc. La acción de este último factor es tan importante que la liberación del biocida alcanza su máximo valor cuando la estructura está en movimiento (por ejemplo carena de embarcaciones) o la velocidad de flujo del agua es alta (sistemas de refrigeración de centrales eléctricas) y el mínimo cuando la superficie pintada está en condiciones estáticas o sometida a reducida velocidad de flujo (barcos fondeados o desplazándose lentamente, estructuras "offshore", etc.). Esta última condición es en consecuencia la más propicia para la fijación de organismos del "fouling" marino, ya que además de presentar la película de pintura el menor "leaching rate" de tóxico, los citados organismos no pueden adherirse a estructuras en movimiento o expuestas a altas velocidades de flujo.

Los estudios realizados hasta el presente permitieron llegar a la conclusión que pinturas eficaces y más confiables incluyen ligantes con alta velocidad de disolución en agua de mar. Sin embargo el espesor de película seca, especialmente para períodos prolongados de inmersión, desempeña un rol fundamental. La necesidad de resolver este problema impulsó el desarrollo de pinturas tixotrópicas ("high-build") que proporcionan alto espesor por capa y una adecuada nivelación de la película.

El objetivo de este trabajo fue establecer la bioactividad en balsa experimental de diferentes formulaciones antiincrustantes preparadas con ligantes a base de resinato de calcio/coligante polimérico y con óxido cuproso como tóxico fundamental, y además correlacionar dicha eficiencia biocida con la velocidad de disolución de la película (espesor total de película remanente en función del tiempo de exposición) y grado de agotamiento de la misma (espesor exhausto, es decir sin tóxico).

COMPOSICION DE LAS PINTURAS

1. **Relación resinato de calcio/coligante polimérico.** Se seleccionaron tres relaciones resinato de calcio/coligante polimérico (1/2, 1/1 y 2/1 en peso) con el

objeto de considerar ligantes de distinta composición y por lo tanto de diferente velocidad de disolución en agua de mar; se denominaron respectivamente ligantes R1, R2 y R3. En todos los casos se empleó un plastificante adecuado a fin de mejorar las propiedades mecánicas de la película.

2. Contenido de ligante. Con el objeto de establecer la influencia del nivel de ligante, lo cual incide directamente sobre el porcentaje de material soluble en la película, se seleccionaron dos niveles: 32,0 y 42,0 % en peso, sobre sólidos. El menor nivel de ligante (L1) corresponde a 61,8 % en volumen sobre película seca; el mayor nivel (L2) representa el 72,9 % en volumen también sobre película seca.

3. Contenido de tóxico. Como tóxico fundamental se empleó el óxido cuproso rojo, debido a su acción letal sobre los organismos incrustantes: 10,2 % en volumen sobre película seca (aproximadamente 32 % en peso sobre sólidos).

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

En una primera etapa se preparó el vehículo solubilizando los diferentes componentes del ligante en la mezcla solvente en condiciones de agitación constante.

En el mencionado vehículo y empleando un molino de bolas de porcelana de 3,3 litros de capacidad total, se procedió a dispersar durante 21 horas el extendedor y el inerte seleccionado. Luego se adicionó el óxido cuproso continuando el proceso durante otras 3 horas.

Finalmente se incorporó el aditivo reológico (gel de "castor oil", al 15 %) en la proporción de 2 % en peso sobre pintura, realizando un importante esfuerzo de corte a 40-45 °C.

ENSAYOS REALIZADOS

Velocidad de disolución de las películas de pintura

Para estudiar la evolución de la velocidad de disolución de las muestras, éstas fueron aplicadas sobre placas de acrílico de 90 x 50 x 4 mm, arenadas y luego desengrasadas. Se pintaron diversas capas de las pinturas en estudio con un intervalo de 24 horas entre ellas; este tiempo de secado fue también el que se dejó transcurrir antes de la inmersión en agua de mar.

Las placas fueron sujetadas por medio de tornillos a otras chapas de mayor tamaño que sirvieron de soporte para poder ser colocadas en los bastidores de la balsa experimental fondeada en la Base Naval Puerto Belgrano (38° 54' S; 62° 06' W), zona de la que se conocen las condiciones hidrológicas y biológicas por trabajos previos [9-12].

La velocidad de disolución se evaluó en las condiciones estáticas que imperan en balsa experimental, ensayo que resulta más exigente desde el punto de vista de fijación de organismos incrustantes.

Las probetas colocadas en la balsa experimental se extrajeron a los 18 y 36 meses de inmersión; en el laboratorio se lavaron con agua destilada y se dejaron secar a 20 °C durante 72 horas. Mediante un procedimiento especial de corte,

encapsulado de la película y pulido se prepararon probetas para observación microscópica del corte transversal de las capas de la pintura original y luego de lixiviada. La observación se realizó con un microscopio Dialux 20EB, objetivo NPL Fluotar y ocular Periplan. Se empleó lámpara halógena incandescente de 12 V/100 W, ángulo de reflexión de 45°, para una temperatura de color de 3250 °K; el haz de luz se polarizó linealmente con material dicróico. Para las fotografías se utilizó película reversible color para luz artificial sensibilizada y una temperatura de color de 3200 °K [13]. La medición del espesor de las capas lixiviadas permitió evaluar la velocidad de disolución de la película. El ensayo se realizó por duplicado, realizando alrededor de 20 determinaciones en cada panel.

Poder biocida

Para llevar a cabo esta experiencia se emplearon chapas de acero SAE 1010 de 20 x 30 x 0,3 cm arenadas a ASa 2 1/2 (especificación SIS 05 59 00/67), con una rugosidad máxima (Rm) de 35 micrometros. Sobre estos paneles se aplicó un "wash primer" vinílico y luego una pintura anticorrosiva vinílica pigmentada con tetroxicromato de cinc (180 micrometros de película seca) [14]. Luego de 24 horas de secado se pintaron las muestras antiincrustantes; el tiempo transcurrido previo a la inmersión, fue de 48 horas. También este ensayo se realizó por duplicado en la balsa experimental. Los paneles se inspeccionaron periódicamente durante 36 meses.

DISCUSION DE RESULTADOS

Velocidad de disolución de las películas de pintura

Los valores del espesor de película remanente total como así también los correspondientes a la película activa (con el contenido original de tóxico) y a la total o parcialmente agotada (baja o nula concentración de biocida), en función del tiempo de inmersión en balsa experimental, se indican en la Tabla I. Los resultados incluidos en la citada tabla son sólo los valores medios de las determinaciones realizadas.

En la Figura 1 se observa una fotografía de una película de pintura antiincrustante tipo matriz soluble, de alta velocidad de disolución en agua de mar, luego de la inmersión. Las capas extremas corresponden al filme tóxico mientras que la zona central pertenece al adhesivo epoxídico empleado para la preparación de la probeta para permitir la observación microscópica.

Las películas de las pinturas estudiadas presentaron durante el ensayo diferente velocidad de disolución. En el caso de la pintura con relación R1 (resinato de calcio/coligante 1/2 en peso) y contenido de ligante L1 (32 % en peso sobre sólidos), la velocidad de disolución fue la menor de todo el conjunto estudiado: sólo 9 µm y 12 µm para 18 y 36 meses, respectivamente; se registró además en esta muestra el mayor espesor de película total o parcialmente agotada: 60 y 95 µm para 18 y 36 meses, respectivamente. La pintura con la relación R1 y formulada con el nivel de ligante L2 (42 % en peso sobre sólidos) incrementó la velocidad de disolución y disminuyó ligeramente el espesor de película exhausta (Figura 2).

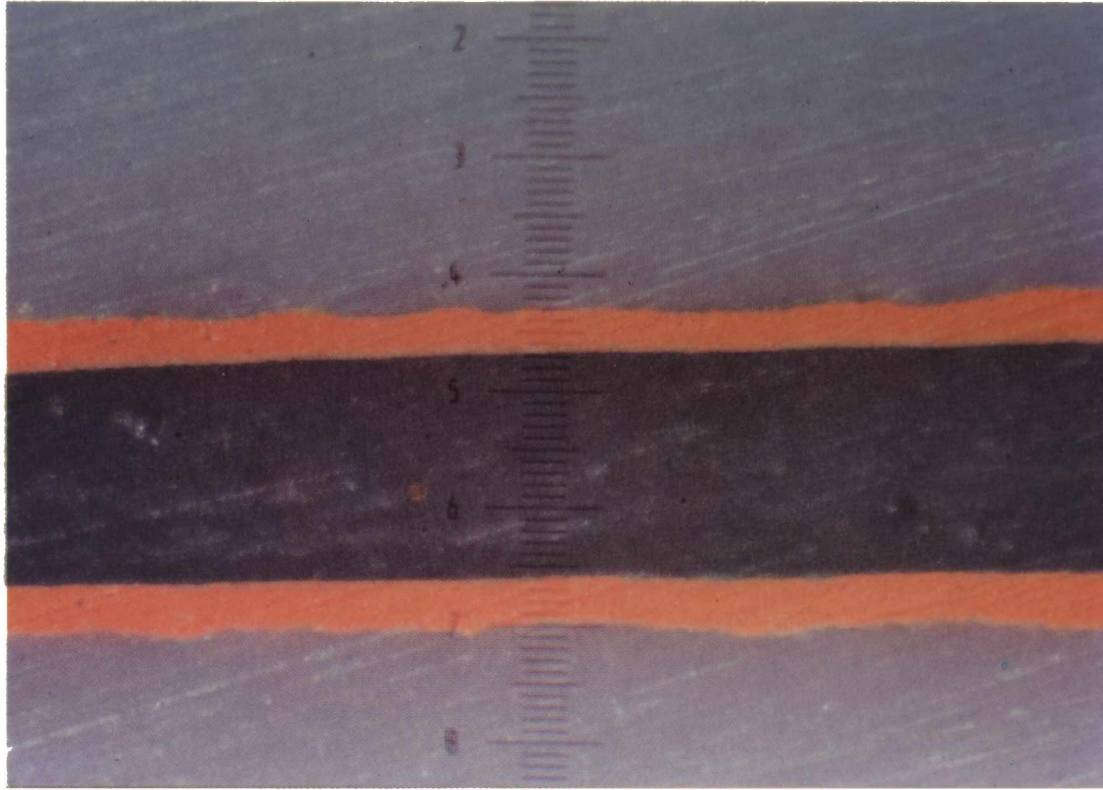


Fig. 1. Corte microscópico (40x) de una película de pintura antiincrustante de matriz soluble con alta velocidad de disolución. La película es tóxicamente activa en todo su espesor.

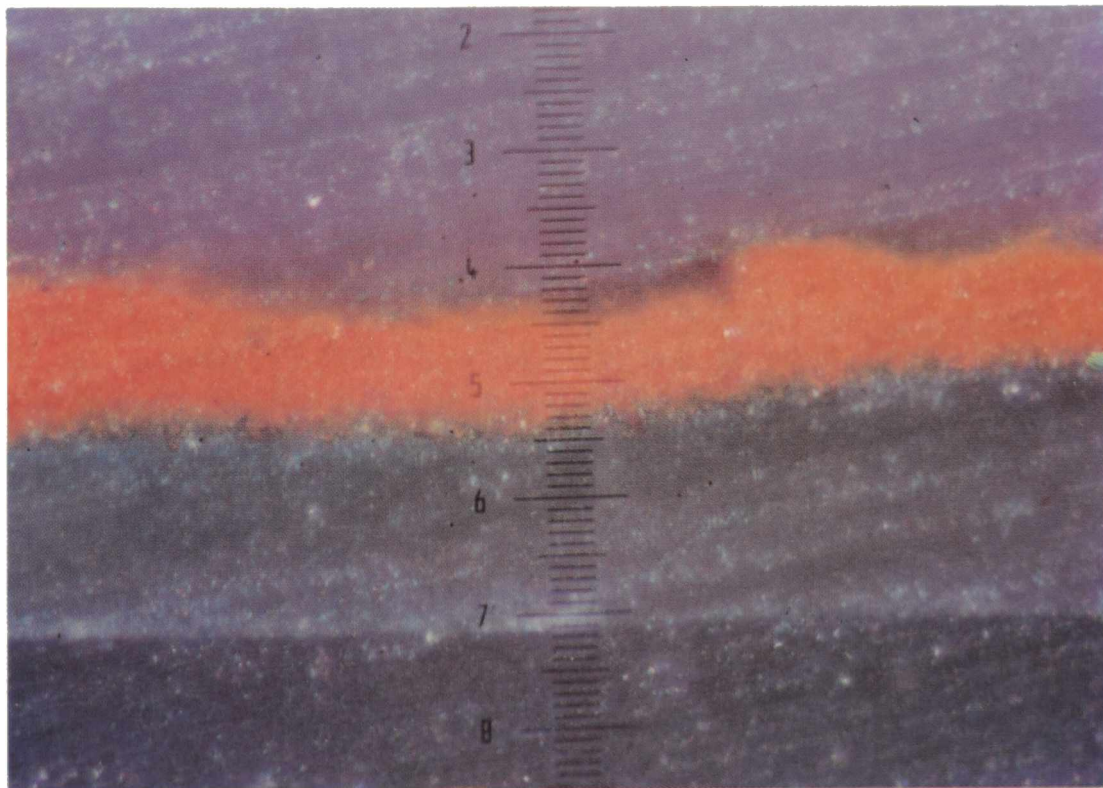


Fig. 2. Película correspondiente a la pintura elaborada con la relación R1 (resinato de calcio/coligante 1/2 en peso) y en el nivel L2 (42 % en peso sobre sólidos), luego de 36 meses de inmersión (200 x).

TABLA I

Ensayo en balsa experimental: espesores de película seca

Espesor de película, μm	Tiempo de inmersión, meses	R1		R2		R3	
		L1	L2	L1	L2	L1	L2
Remanente total	0	162	185	278	304	368	456
	18	153	156	221	199	208	230
	36	150	139	174	135	119	95
Activa	0	162	185	278	304	368	456
	18	93	102	183	178	191	226
	36	55	46	123	101	89	90
Total o parcialmente agotada	0	0	0	0	0	0	0
	18	60	54	38	21	17	4
	36	95	93	51	34	30	5

Esta última tendencia se acentuó en las pinturas formuladas con las relaciones R2 y R3 (resinato de calcio/coligante 1/1 y 2/1 en peso, respectivamente) y ambos niveles de ligante. La Figura 3 corresponde a la pintura con relación R2 y contenido L2, luego de 36 meses de inmersión.

En lo referente a la muestra que incluye la relación R3 (resinato de calcio/coligante 2/1 en peso) y el nivel L2, la velocidad de desgaste fue la más alta de todas las pinturas ensayadas: 226 y 361 μm para 18 y 36 meses; por su parte el espesor de película agotada o exhausto fue mínimo: sólo 4 ó 5 μm según el tiempo de inmersión, es decir que el "film" es tóxicamente activo en todo el espesor remanente y actúa prácticamente como una pintura autopulimentable (Figura 4).

La diferente velocidad de disolución de las películas en balsa experimental, que de acuerdo a los datos experimentales es función de la relación R y del contenido de ligante L, pone en evidencia la necesidad de seleccionar además el espesor de película en función de la vida útil deseada del esquema protector. Se concluye además que en estructuras en movimiento o superficies expuestas a flujos de agua, la composición de la pintura debe también ser considerada (tipo y contenido de ligante para un nivel de tóxico dado).

Determinación del poder biocida en ensayo en balsa

La evaluación de la fijación de las incrustaciones biológicas, que permite juzgar el grado de bioactividad o eficiencia antiincrustante de cada pintura se efectuó empleando la misma escala que en estudios previos (Tabla II).

Otros sistemas de calificación, aplicados usualmente en estudios biológicos, no fueron empleados por su complejidad. En la escala adoptada, el valor 0 corresponde al panel sin fijación y 5 a aquél totalmente incrustado. Se tomó como límite máximo aceptable el valor 1 (poco), lo que corresponde a un 80 % de eficiencia de la pintura antiincrustante.

TABLA II
Escala de fijación

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

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

** Sólo bacterias y diatomeas con muy poco desarrollo.

*** Se incluyen Balanus sp. y serpúlidos.

Los resultados obtenidos, luego de las diferentes inspecciones realizadas, se presentan en la Tabla III.

TABLA III
Bioactividad

Tiempo de inmersión, meses	R1		R2		R3	
	L1	L2	L1	L2	L1	L2
5	1-2	1-2	0-1	0	0	0
13	3	2-3	0-1	0-1	0	0
18	4-5	3-4	1	0-1	0	0
26	5	4	2	1	0	0
29	5	5	2-3	1-2	0	0
36	5	5	3	1-2	0-1	0

Los valores se trataron estadísticamente según un diseño factorial del tipo 3 x 2 (tres relaciones resinato de calcio/coligante y dos niveles de ligante, es decir 6 pinturas); cada combinación incluyó réplicas. Para el mayor tiempo de inmersión, es decir 36 meses y con los valores de la Tabla III expresados en términos de eficiencia, se calculó la "varianza estimada" y luego se realizó la prueba F [15]; las variables R y L en los niveles considerados mostraron una

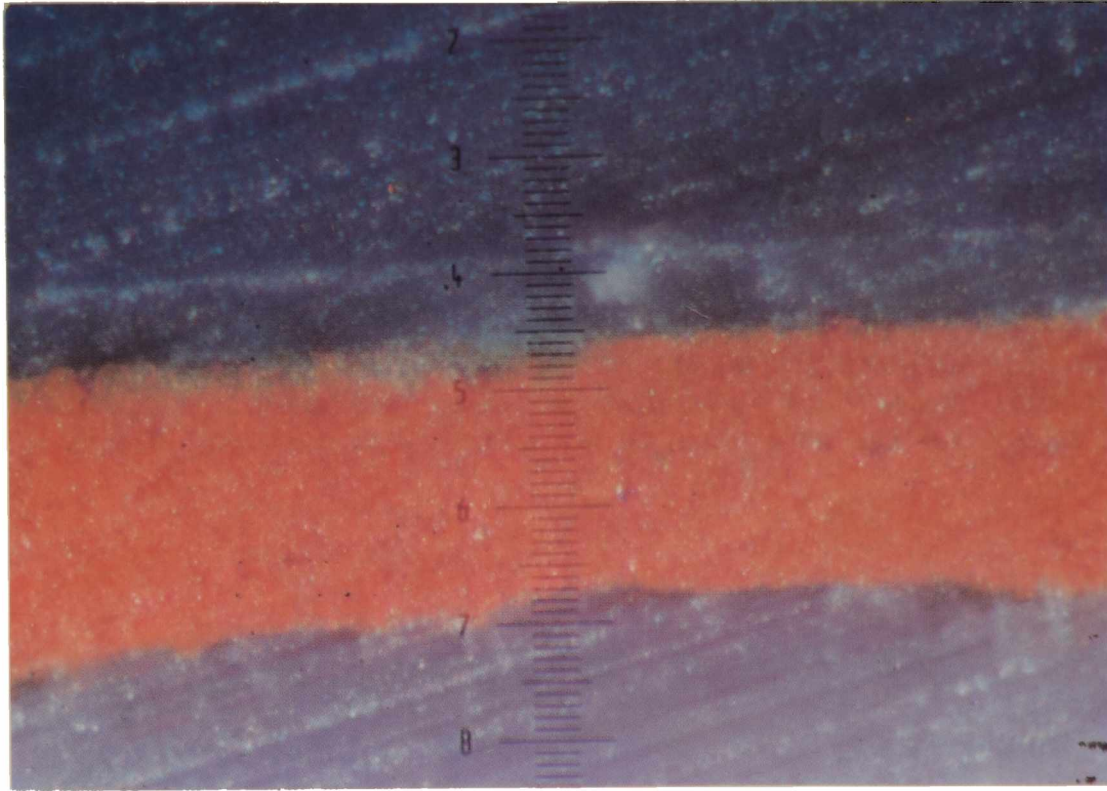


Fig. 3. Película correspondiente a la pintura elaborada con resinato de calcio/coligante 1/1 luego de 36 meses de inmersión (200 x).

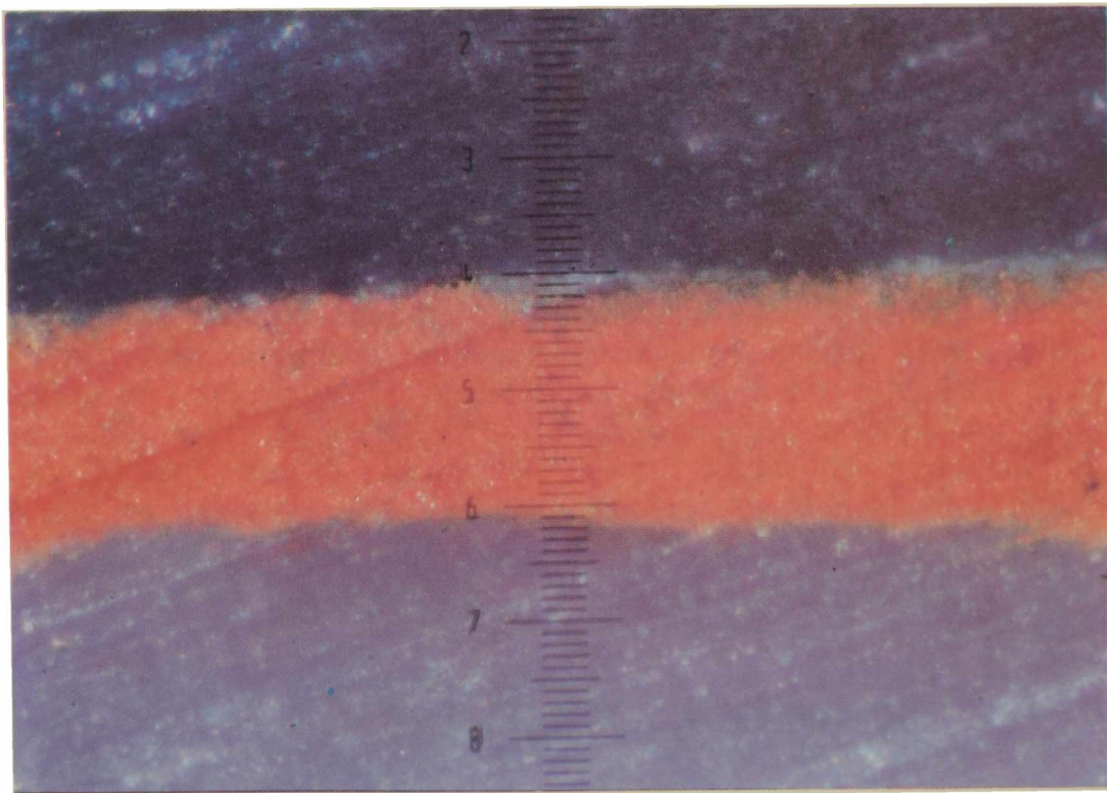


Fig. 4. Película correspondiente a la pintura elaborada con resinato de calcio/coligante 2/1 luego de 36 meses de inmersión (200 x).

significativa influencia sobre la bioactividad de las muestras. Los valores indican que para alcanzar el mejor comportamiento en balsa durante 36 meses de inmersión, en el área elegida para este estudio, se deben seleccionar la relación R3 y el nivel L2. Considerando el efecto R, en orden de importancia a R3, le siguieron R2 y luego R1.

En consecuencia, se concluye que la mayor bioactividad correspondió a la muestra con la relación resinato de calcio/coligante 2/1 en peso y con 42 % de ligante en peso sobre sólidos (100 % de eficiencia), seguida con similar comportamiento por la pintura que incluye la misma relación resinato de calcio/coligante pero con 32 % de ligante en su composición (90 % de eficiencia). Estas dos pinturas cumplieron con la exigencia del ensayo (eficiencia superior al 80 %) mientras que las restantes fueron consideradas no aceptables por esta misma causa.

TABLA IV

Velocidad de lixiviación de tóxico (valores medios calculados), $\mu\text{g Cu}_2\text{O.cm}^{-2}.\text{día}^{-1}$

Tiempo de inmersión, meses	R1		R2		R3	
	L1	L2	L1	L2	L1	L2
0-18	8,7	9,3	12,0	14,1	22,3	25,7
0-36	6,6	7,6	9,6	11,2	17,3	20,1
18-36	4,8	6,3	7,6	8,6	12,8	15,2
36*	3,0	4,7	5,5	6,0	8,3	11,0

* Estimado por extrapolación gráfica

Finalmente, resulta importante mencionar que los valores de lixiviación de tóxico desde las diferentes películas ensayadas fueron calculados, considerando la disminución de espesor y la profundidad de película exhausta. Estos valores medios para los períodos 0-18, 0-36 y 18-36 meses y el extrapolado gráficamente para 36 meses se indican en la Tabla IV. Estos resultados justifican el comportamiento biocida de las muestras estudiadas, considerando que el "leaching rate" crítico del óxido cuproso es aproximadamente $10 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{día}^{-1}$ según la bibliografía especializada.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento Talleres Generales y al Laboratorio de la Base Naval Puerto Belgrano por su colaboración en las experiencias en balsa, 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, y al Tco. Qco. Sr. Pedro Pessi por su valiosa colaboración en la obtención de las micrografías de las películas estudiadas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Giúdice, C.A., del Amo, B., Rascio, V. - **Proc. 9th International Congress on Metallic Corrosion**, Toronto, Canadá, **2**, 510 (1984).
- [2] del Amo, B., Giúdice, C.A., Rascio, V. - **J. Coatings Technology**, **56** (719), 63 (1984).
- [3] de la Court, F.H. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **69** (9), 247 (1986).
- [4] Partington, A. - **Paint Technology**, **28** (3), 24 (1964).
- [5] del Amo, B., Giúdice, C., Villoria, G. - **European Coatings Journal**, (1-2), 8 (1990).
- [6] Giúdice, C.A., del Amo, B., Rascio, V. - **Progress in Organic Coatings**, **16** (2), 165 (1988).
- [7] Giúdice, C.A., del Amo, B., Benítez, J.C., - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **64** (1), 12 (1981).
- [8] Giúdice, C.A., del Amo, B., Rascio, V., Sánchez, R. - **J. Coatings Technology**, **55** (697), 23 (1983).
- [9] Bastida, R. - **Corrosión y Protección**, **2** (1), 21 (1971).
- [10] Bastida, R., Torti, M.R. - **Corrosión y Protección**, **4** (5), 11 (1973).
- [11] Bastida, R., Spivak, E., L'Hoste, S.B., Adabbo, H.E. - **Corrosión y Protección**, **8** (8-9), 11 (1977).
- [12] Bastida, R., Lichstchein, V. - **Corrosión y Protección**, **10** (3), 7 (1979).
- [13] Caprari, J., Slutzky, O., Pessi, P., Rascio, V. - **Progress in Organic Coatings**, **13** (6), 431 (1986).
- [14] Caprari, J., del Amo, B., Rodríguez Pressa, H., Rascio, V. - **Proc. V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones**, Barcelona, España, **II**, 469 (1980).
- [15] Giúdice, C.A., del Amo, B. - **Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección**, **XVII** (2), 141 (1986).

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES AUTOPULIMENTABLES (SELF- POLISHING) TIPO ALTO ESPESOR

HIGH-BUILD SELF-POLISHING ANTIFOULING PAINTS

J.C. Benítez* y C.A. Giúdice**

SUMMARY

Characteristics and properties of high-build self-polishing antifouling paints were studied in this paper.

Variables considered were: tributyltin methacrylate/methyl methacrylate ratio, acrylic copolymer content and thixotropic agent level. Twelve antifouling samples were manufactured and tested at laboratory determining their rheological characteristics and also their biocidal power by immersing the painted panels in seawater (experimental raft).

Good antifouling protection was obtained with some of the high-build self-polishing samples for a three years immersion period.

Palabras clave (Key words): *antiincrustante; autopulimentable; alto espesor; agente tixotrópico; ensayo en balsa; bioactividad (antifouling; self-polishing; high-build; thixotropic agent; raft trial; bioactivity).*

INTRODUCCION

Los productos tipo alto espesor ("high build") ocupan la atención de los especialistas en tecnología de pinturas por su espectacular desarrollo en los últimos años. Esto se fundamenta en los altos espesores por capa que proporcionan (100-120 μm), sin que se produzca escurrimiento ("sagging") y con adecuado nivelado de la película ("leveling").

Su empleo, en el caso del carenado de embarcaciones, permite una reducción del costo de mano de obra de aplicación debido al menor número de capas del sistema necesario para alcanzar similar espesor de película, y economía en los gastos de alquiler de dique seco por el menor tiempo empleado en la aplicación del sistema protector.

La necesidad de resolver el problema de las incrustaciones marinas de la forma más efectiva posible impulsa investigaciones a fin de obtener productos de larga vida útil, compatible con los aspectos económicos antes mencionados.

En las pinturas antiincrustantes autopulimentables se emplea como ligante un copolímero organoestánnico de reconocida toxicidad. Formulaciones pigmentadas

* Miembro Carrera del Investigador de la CIC

** Miembro Carrera del Investigador del CONICET y Subdirector del CIDEPIINT

además con mediano contenido de óxido cuproso demostraron en ensayos previos un alto poder biocida durante dos años en balsa experimental [1, 2]. Su mecanismo de funcionamiento, hidrólisis y posterior liberación de los tóxicos orgánicos e inorgánicos, permite que su acción antiincrustante resulte efectiva sobre un amplio espectro de organismos marinos [3]. Simultáneamente se produce la remoción del "film" expuesto, erosionado por el flujo constante del agua de mar, produciendo el alisamiento por erosión-disolución de la capa exterior y la reducción, por consiguiente, del espesor de película. Para ampliar los períodos entre carenados es indispensable la aplicación de altos espesores.

En el presente trabajo se estudió la influencia de la composición y contenido de copolímero organoestánnico sobre las características biocidas de las pinturas antiincrustantes autopulimentables tipo alto espesor formuladas.

VARIABLES CONSIDERADAS EN LA COMPOSICION

La síntesis y caracterización de los copolímeros como así también de las materias primas involucradas en su elaboración se informaron en un trabajo previo [1]. Se empleó el método de Montermoso para la obtención del metacrilato de tributil estaño (TBTM) [4] y posterior copolimerización de este monómero frente a cantidades variables de metacrilato de metilo (MMA).

Las variables de formulación fueron las siguientes:

1. Composición del copolímero: relaciones molares de TBTM/MMA 1/1 y 1/2, copolímeros A y B, respectivamente.
2. Contenido de copolímero plastificado: en todos los casos los copolímeros elaborados se plastificaron con parafina clorada 42 por ciento, seleccionando tres niveles: 24,3; 28,8 y 36,4 por ciento en peso sobre película seca.
3. Contenido de agente gelante: las pinturas basadas en los copolímeros mencionados se formularon con dos porcentajes de aceite de ricino hidrogenado estabilizado ("castor oil"), 0,9 y 2,0 por ciento en peso sobre pintura.

La composición base y la identificación de las pinturas experimentales se indican en las Tablas I y II; el contenido de estaño real se menciona en la Tabla III.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de las muestras

En primer lugar se elaboraron los vehículos, solubilizando el copolímero acrílico en una mezcla de disolventes de mediana polaridad e incorporando luego el plastificante, el agente estabilizante y los aditivos que favorecen la humectación de los pigmentos.

La etapa de dispersión se realizó en un molino de bolas con jarras de porcelana de 3,3 litros de capacidad total, cuyas características operativas fueron descriptas en un trabajo previo [5]. El óxido de cinc y la tiza se dispersaron durante 24 horas mientras que el óxido cuproso, incorporado al final del proceso, sólo durante tres horas [6].

TABLA I**COMPOSICION BASE DE LAS PINTURAS (% EN PESO SOBRE PELICULA SECA)***

	1	2	3
Oxido cuproso rojo	23,6	24,6	26,8
Oxido de cinc	2,4	2,5	2,7
Carbonato de calcio natural	41,9	35,8	25,0
Copolímero acrílico**	14,6	17,3	21,8
Parafina clorada 42 %	9,7	11,5	14,6
Aditivos	3,5	3,3	2,8
Agente estabilizante	4,3	5,0	6,3

* Los sólidos en volumen oscilaron entre 50 y 55%

** Cada pintura se elaboró con los copolímeros A (relación molar TBTM/MMA 1/1) y B (relación molar TBTM/MMA) con dos contenidos de agente tixotrópico 0,9 y 2,0 % en peso, sobre la pintura

TABLA II**IDENTIFICACION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES EXPERIMENTALES DE LA TABLA I**

Denominación	Composición base	Composición del copolímero, relación molar TBTM/MMA	Contenido de agente tixotrópico, %
1A1	1	1/1	0,9
1A2	1	1/1	2,0
1B1	1	1/2	0,9
1B2	1	1/2	2,0
2A1	2	1/1	0,9
2A2	2	1/1	2,0
2B1	2	1/2	0,9
2B2	2	1/2	2,0
3A1	3	1/1	0,9
3A2	3	1/1	2,0
3B1	3	1/2	0,9
3B2	3	1/2	2,0

Finalmente, el "castor oil" seleccionado como aditivo reológico fue adicionado en forma de gel empleando un equipo de alta velocidad de rotación, realizando la operación a 40-45 °C [7]. La temperatura citada debe ser cuidadosamente controlada ya que por debajo de dicho rango no se alcanza la completa activación del producto y por encima del mismo se modifican sustancialmente las propiedades del polímero organoestánnico.

Ensayos reológicos

Las pinturas fueron estudiadas empleando un viscosímetro Haake RV2 provisto de un cabezal dual MK 50/500 y un programador PG 142, con diferentes sistemas de medida y operando a una temperatura de $20 \pm 0,1$ °C.

Las diferentes muestras fueron sometidas a velocidades de corte (γ) comprendidas entre $0,1 \text{ s}^{-1}$ (valor que caracteriza satisfactoriamente el fenómeno de escurrimiento) [8, 9] y 498 s^{-1} , evaluando el esfuerzo de corte (τ) en condiciones de equilibrio.

Se realizaron además ensayos de laboratorio para determinar el espesor crítico (máximo espesor de película húmeda sin que se produzca "sagging"). Estas determinaciones se llevaron a cabo aplicando las pinturas experimentales mediante pulverizado sin presión ("airless spray") sobre una chapa de acero doble decapado SAE 1020 protegida con el esquema anticorrosivo empleado en los paneles de la balsa experimental, colocada en posición vertical, y evaluando mediante observación directa del operador el espesor de película en el que resulta perceptible el escurrimiento.

Ensayo en balsa experimental

La capacidad biocida de las muestras fue evaluada en el medio natural (agua de mar) empleando para tal fin la balsa experimental fondeada en la Base Naval Puerto Belgrano (38° 54' S y 62° 06' W), zona de condiciones hidrológicas y biológicas conocidas [10, 11].

Se utilizaron chapas de acero SAE 1010, arenadas al grado ASa 2 1/2 (SIS 05 59 00 67). Los paneles se protegieron con una pintura anticorrosiva (120-150 μm de película seca) y un sellador (40-50 μm), ambos de eficacia comprobada en ensayos anteriores [6].

Luego de 24 horas de secado se aplicaron mediante "airless spray" las pinturas antiincrustantes formuladas, en un número de capas suficiente como para alcanzar 450 μm de espesor de película seca; en el caso de los productos convencionales (0,9 % de agente reológico) el espesor por capa osciló entre 40 y 50 μm mientras que para las pinturas tipo alto espesor (2,0 % de "castor oil") el valor obtenido fue de 100-120 μm . En todos los casos se dejó transcurrir 24 horas entre cada aplicación y los bordes de los paneles se retocaron con pincel; el tiempo de secado, previo a la inmersión, fue de 48 horas.

RESULTADOS Y DISCUSION

Ensayos reológicos

El agregado de un agente reológico como el "castor oil" adecuadamente dispersado y activado, imparte a una pintura propiedades tixotrópicas.

TABLA III**CONTENIDO DE Sn REAL EN LAS PINTURAS
ANTIINCRUSTANTES (g/100 g)**

Pinturas	1A1	2A1	3A1	1B1	2B1	3B1
	1A2	2A2	3A2	1B2	2B2	3B2
Sn, %	2,28	2,70	3,39	1,88	2,23	2,81

TABLA IV**ESFUERZO DE CORTE Y VISCOSIDAD EN CONDICIONES
DE EQUILIBRIO**

Pinturas	τ_0 , dinas.cm ^{-2*}	η , poise*	τ , dinas.cm ^{-2**}
1A1	5,63	2,76	6,88
1A2	23,96	2,68	29,67
1B1	7,71	2,75	10,02
1B2	36,98	2,64	43,40
2A1	7,32	2,75	9,05
2A2	26,32	2,67	33,80
2B1	10,73	2,73	14,24
2B2	43,15	2,63	49,65
3A1	8,59	2,74	11,32
3A2	33,08	2,65	39,39
3B1	13,23	2,71	17,15
3B2	52,80	2,61	59,23

* Valores calculados a partir de la ecuación de Casson

** Resultados de ensayos reológicos

A bajas velocidades de corte la masa presenta una elevada consistencia estructural, la que desaparece cuando se aplican altas velocidades de corte. Cuando cesa la perturbación el sistema recupera las características originales.

La velocidad a la que la estructura coloidal se reconstruye luego de su interrupción es crítica en la selección del agente tixotrópico: una rapidez excesiva en la recuperación previene el flujo pero impide el nivelado; una muy baja recuperación permite el escurrimiento y un excelente nivelado. Las pinturas antiincrustantes autopulimentables tipo alto espesor deben ser aplicadas mediante "airless spray", para lo cual se requiere una baja viscosidad a las altas velocidades que se ejercen durante el pintado [12, 13].

Los resultados de los ensayos reológicos obtenidos en condiciones de equilibrio, para las muestras con diferente contenido de agente tixotrópico, se graficaron en un sistema de coordenadas esfuerzo τ vs. velocidad de corte $\dot{\gamma}$, Fig. 1. Aplicando la ecuación de Casson modificada por Asbeck [14]:

$$\eta^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + \tau_0^{1/2} \dot{\gamma}^{-1/2}$$

donde η es la viscosidad de la muestra correspondiente a una velocidad de corte $\dot{\gamma}$. Se evaluó gráficamente la viscosidad a infinita velocidad de corte η_{∞} (a partir de la ordenada al origen de la recta $\eta^{1/2}$ vs $\dot{\gamma}^{-1/2}$) y el esfuerzo de corte para que la muestra comience a fluir τ_0 (a partir de la pendiente de dicha recta), Tabla IV.

En dicha tabla se observa que la resistencia al escurrimiento τ medida a una velocidad de corte $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ aumenta con el contenido de metacrilato de metilo (MMA) en la composición del copolímero. En forma similar τ aumenta con el nivel de copolímero plastificado en su formulación y paralelamente resulta sensiblemente mayor en los casos en las muestras que contienen 2,0 por ciento en peso de "castor oil" respecto de aquéllas que contienen 0,9 por ciento.

Es interesante mencionar que para ambos contenidos de agente reológico η_{∞} presenta valores comparables. Se observa que para altas velocidades de cizallamiento éstas pinturas muestran comportamiento newtoniano. Es decir a altas velocidades de corte la viscosidad es la intrínseca. Esto último fundamenta que los valores de η_{∞} resultaran prácticamente independientes del contenido de agente reológico empleado.

Además en el ensayo de laboratorio para evaluar el espesor de película crítico se determinó como aceptable un espesor de película seca de 45 μm para las muestras con 0,9 por ciento de agente tixotrópico y 120 μm para las muestras con 2,0 %, adoptándose por este motivo estos espesores para el pintado de los paneles a ensayar en servicio.

Finalmente debe señalarse que las pinturas formuladas admiten la posibilidad de alcanzar espesores de película por capa significativamente mayores, pero en este caso sólo son recomendables cuando las exigencias de terminación del acabado no son importantes.

Ensayos de inmersión

El juzgamiento de la fijación de "fouling", que sirve para determinar la bioactividad de las pinturas, se efectuó empleando la escala de la Tabla V [15-17].

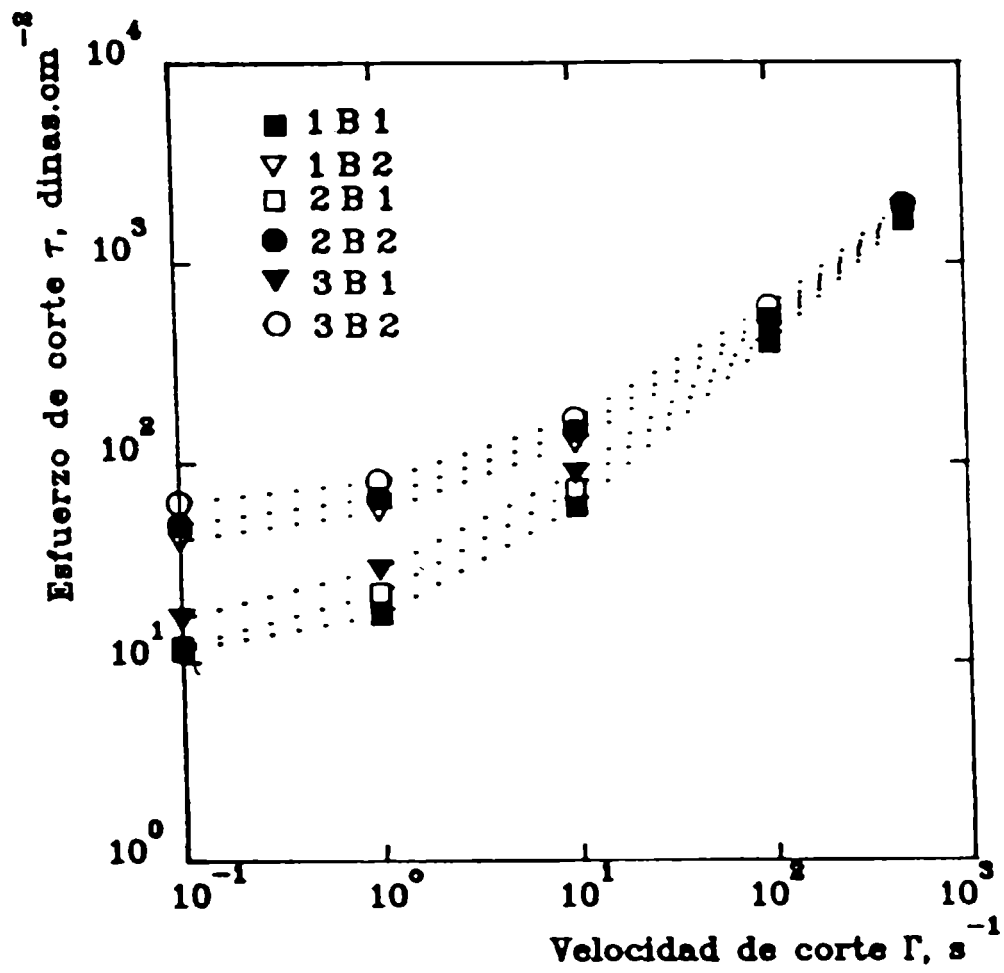
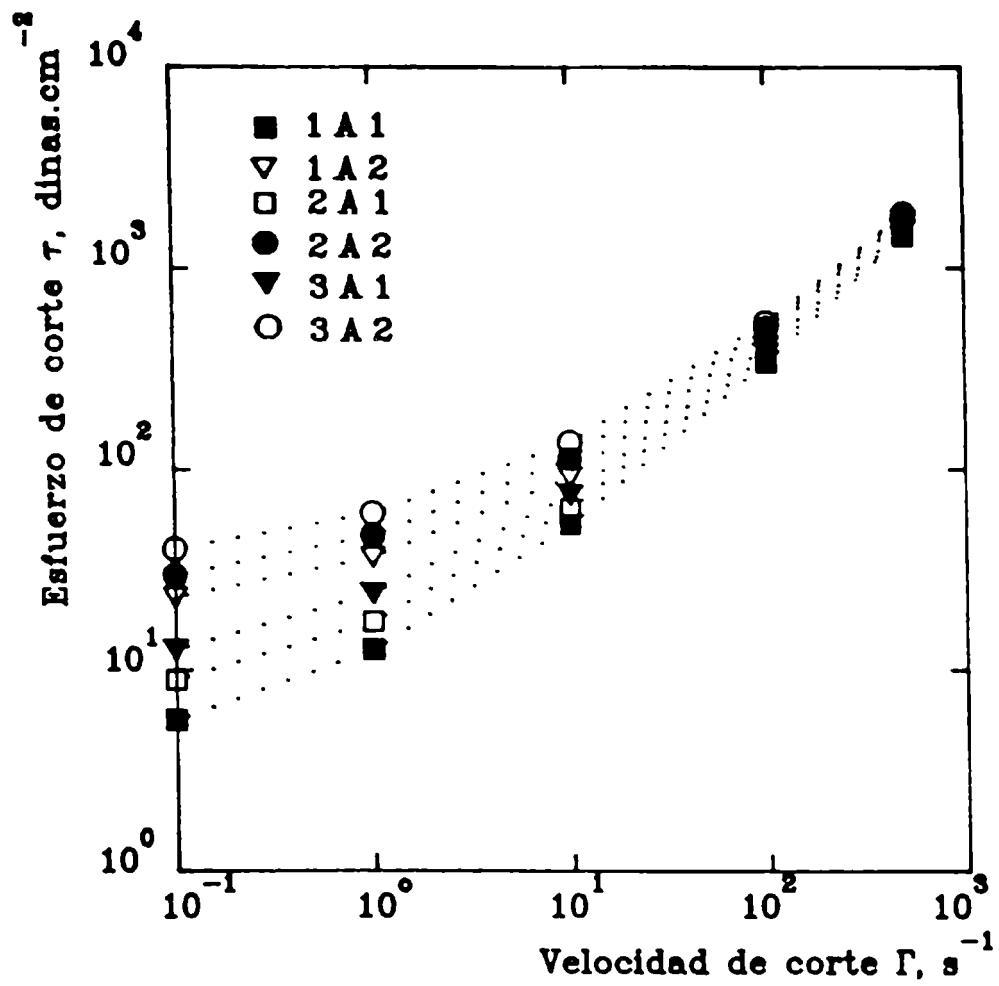


Fig. 1. Esfuerzo de corte (τ) en función de la velocidad (γ), en condiciones de equilibrio.

TABLA V
ESCALA DE FIJACION

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

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

** Sólo bacterias y diatomeas con muy poco desarrollo.

*** Se incluyen Balanus sp. y serpúlidos.

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

Pinturas	17 meses de inmersión	25 meses de inmersión	36 meses de inmersión
1A1	0	0-1	1
1A2	0	0-1	1
1B1	0-1	1	1-2
1B2	0-1	1	2
2A1	0	0-1	1
2A2	0	0-1	1
2B1	0	0-1	1
2B2	0	1	1
3A1	0	0	1
3A2	0	0	1
3B1	0	0	0
3B2	0	0	0-1

En ella el valor 0 corresponde al panel sin fijación y 5 al totalmente incrustado. Se fijó como límite máximo aceptable el valor 1 (poco) lo que corresponde a 80 % de eficiencia. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla VI.

Luego de 25 meses de inmersión (lapso que incluyó dos períodos de intensa actividad biológica), todas las muestras elaboradas presentaron fijación inferior o igual a 1. Lo expuesto precedentemente significa que dichas pinturas cumplieron con las exigencias del ensayo, para un período de inmersión superior a los dos años.

Luego de 36 meses de inmersión (3 períodos de "fouling" intenso) todas las muestras elaboradas con el copolímero A continuaron funcionando adecuadamente (fijación 1 ó menor). Con contenidos en peso de Sn en las pinturas que varían entre 2,28 y 3,39 % y con sólo 17,0 % en peso de óxido cuproso se alcanzó un adecuado "leaching rate". Es importante mencionar que en el caso de las pinturas 3A1 y 3A2, no obstante los altos espesores de película seca aplicados (450 μ m aproximadamente) se observaron algunos signos de agotamiento fundamentalmente en los bordes de los paneles (zonas de máxima exigencia hidrodinámica). Esto corrobora lo observado en un trabajo anterior [2] donde la película de las pinturas con similares contenidos de copolímero A, resultó ser más blanda que la de las restantes, observándose por lo tanto inferiores propiedades mecánicas.

En cambio, las pinturas elaboradas con el copolímero B, relación TBTM/MMA 1/2 M, tuvieron desigual comportamiento. Mientras las pinturas 1B1 y 1B2 con sólo 1,88 % en peso de Sn en su composición y 17,0 % en peso de óxido cuproso tuvieron fijación 1-2 y 2, respectivamente, las restantes cumplían los objetivos del ensayo.

Debe destacarse la muestra 3B1, con contenido en peso de Sn 2,81 % y 17,0 % en peso de óxido cuproso, resulta la de mejores propiedades antiincrustantes (fijación nula al cabo de tres años de inmersión). Ello es consecuencia de un ajustado balance entre características fisicomecánicas de la película y concentración de tóxico tanto orgánico como inorgánico en la interfase película de pintura/agua de mar.

Por lo tanto, puede concluirse que al formular una pintura antiincrustante autopulimentable con un compuesto organoestánnico copolimerizado y con óxido cuproso dispersado se deberá tener en cuenta el tipo de embarcación a pintar. Si navega la mayor parte de su tiempo o desarrolla altas velocidades, se deberán emplear pinturas con alto contenido de copolímero organoestánnico, pero optando por ligantes con menor velocidad de disolución (en nuestro caso 36,4 por ciento en peso de película seca de copolímero B plastificado).

En navíos de guerra, que frecuentemente permanecen fondeados en zonas protegidas, en medios de alta agresividad de organismos incrustantes, en boyas y otras instalaciones costeras, podrían aplicarse altos espesores de película de pintura antiincrustante formuladas con ligantes de menor contenido de copolímero pero con alta velocidad de disolución (en nuestro caso 24,3 por ciento en peso de película seca de copolímero A).

Respecto a la variable tipo y contenido de agente gelante, se observaron valores comparables de eficiencia antiincrustante para ambos niveles de agente tixotrópico empleado.

AGRADECIMIENTOS

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

y Técnicas (CONICET), y al Departamento de Talleres Generales y Laboratorio de la Base Naval Puerto Belgrano, por el apoyo prestado para la realización de las experiencias.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Benítez, J.C., Giúdice, C.A., Rascio, V.- **Europ. Coat. Journal**, **11**, 618 (1990).
- [2] Benítez, J.C., Giúdice, C.A.- **Pitture e Vernici**, **67** (9), 9 (1991).
- [3] Atherton, D., Verborgt, J., Winkeler, M.- **J. Coat. Tech.**, **51** (657), 88 (1979).
- [4] Montermoso, J.C., Andrews, T.M., Marinelli, L.P.- **J. Polym. Sci.**, **32** (125), 523 (1958).
- [5] Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Rascio, V., Presta, M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **63** (4) 153 (1980).
- [6] Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Rascio, V.- **Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección**, **14**, 290 (1983).
- [7] Giúdice, C.A., Benítez, J.C., del Amo, B., Rascio, V.- **J. Chem. Tech. & Biotech.**, **38** (4), 265 (1987).
- [8] Patton, T.C.- **J. Paint Tech.**, **38** (502), 656 (1966).
- [9] Patton, T.C.- **J. Paint Tech.**, **40** (522), 301 (1968).
- [10] Bastida, R. et al.- **Corrosión y Protección**, **8** (8-9), 11 (1977).
- [11] Bastida, R. Lichtschein, V.- **Corrosión y Protección**, **10** (3-4), 7 (1979).
- [12] Bruss, H.- **Paint and Varnish Production**, **51** (8), 43 (1961).
- [13] Bruss, H.- **Paint and Varnish Production**, **53**, (13), 41 (1963).
- [14] Asbeck, W.K.- **Official Digest**, **33** (432), 65 (1961).
- [15] Fletcher, R.L.- **Bulletin de Liaison du COIPM**, N° 8, 5 (1980)
- [16] Bastida, R.- **Proc. 3rd Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling**, Gaithersburg, Maryland, 847 (1972).
- [17] del Amo, B., Giúdice, C.A., Sindoni, O.- **Progress in Organic Coatings**, **17**, 287 (1989)

EFFECTO DE LA PROTECCION CATODICA SOBRE EL "FOULING" BIOLOGICO

EFFECT OF CATHODIC PROTECTION ON BIOFOULING

M. Pérez, C. Gervasi*, R. Armas, M. Stupak y A. Di Sarli*

SUMMARY

*The objective of the present work is to study the influence of the cathodic protection technique (CP) on biofouling survival and settlement in metal/anticorrosive paint/sea water systems. In the experiments, typical species present in the fouling community at Mar del Plata harbour (**Balanus amphitrite** and **Polydora ligni**) were used. Two types of anticorrosive paints were employed having different composition and porosity. The applied polarization levels were compatible with the tested coatings in artificial sea water. Results indicate that the settlement degree of **Balanus amphitrite** markedly decreases when the sample potential is set more negatively. In the case of **Polydora ligni** larvae no effect of CP was observed neither on sand-tubes building nor on reproduction and larvae release.*

Palabras clave (Key words): *protección catódica, biofouling, pintura anticorrosiva, acero naval, nivel de polarización (cathodic protection, biofouling, anticorrosive paint, naval steel, polarization level).*

INTRODUCCION

Las altas velocidades de corrosión y la presencia de ensuciamiento biológico en estructuras metálicas usadas en instalaciones fijas o móviles sumergidas en el mar (construcciones portuarias, estructuras offshore, instrumentos e instalaciones oceanográficas, barcos, boyas, etc.) [1,2], así como también las que utilizan el agua de mar como refrigerante (cañerías de refrigeración en centrales termoeléctricas, embarcaciones, plantas de desalinización, etc.) requieren la protección mediante un adecuado esquema de pintado. Usualmente, este último incluye pinturas anticorrosivas y formulaciones antiincrustantes. Sin embargo, la protección por pinturas anticorrosivas nunca puede considerarse completa debido a las inevitables fallas en el recubrimiento tanto por defectos de aplicación como daños en servicio. Entre otros efectos nocivos, el ensuciamiento biológico también es responsable, en muchas oportunidades, del deterioro del esquema de pintado y del aumento del proceso de corrosión. En tal sentido, la aplicación simultánea de protección catódica ofrece un efecto complementario ideal concentrado en aquellas zonas donde el recubrimiento presenta discontinuidades [3].

* Miembros de la Carrera del Investigador de la CIC

Por otra parte, la influencia de la protección catódica sobre la supervivencia y fijación de los organismos, tanto del micro como del "macrofouling", ha sido motivo de diferentes estudios desde principios del siglo XIX. Como es conocido, la protección catódica está asociada con una alcalinización de la interfase metal/cubierta orgánica que favorece la formación de depósitos calcáreos. La exfoliación de estos depósitos, factible cuando son formados a altas densidades de corriente de protección, ha sido considerada como factor de reducción del "fouling" [4, 5].

Como existen controversias respecto al tipo y magnitud de la influencia de la protección catódica, se busca evaluar su efecto sobre la fijación y supervivencia de organismos incrustantes en sistemas metal/pintura anticorrosiva/agua de mar. Se puso especial atención en variables operativas tales como porosidad y presencia de discontinuidades en la pintura, así como también en los valores del potencial aplicado.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizaron chapas de acero naval SAE 1020, arenadas al grado Sa 2^{1/2} - 3 (Norma sueca SIS 05 59 00/67), desengrasadas con tolueno y, finalmente, se aplicaron sobre éstas los siguientes recubrimientos:

a) Una pintura epoxibituminosa con 150 μm de espesor de película seca. En algunas de estas muestras se practicaron fallas artificiales, con el objeto de exponer una pequeña fracción de la probeta a condiciones más favorables para el desarrollo de las reacciones electroquímicas.

b) Una pintura formulada en base a una mezcla de resinas alquídica y vinílica con alto contenido de óxido férrico como pigmento principal, talco y tiza en menor proporción, y 75 μm de espesor de película seca. Se trata de una pintura con mayor porosidad, menor capacidad anticorrosiva y menor efecto barrera. Por ello la corriente de protección se distribuye homogéneamente en toda el área expuesta al medio electrolítico en vez de concentrarse en las discontinuidades del recubrimiento.

Las muestras fueron sometidas a niveles de polarización incluidos en un rango que, si bien asegura la protección catódica del sustrato metálico, no acelera el deterioro del recubrimiento orgánico. Dichos valores fueron determinados en experiencias previas [6].

Sobre cada chapa pintada se fijó un tubo cilíndrico de acrílico transparente (4,5 cm de diámetro interno y 10 cm de longitud); para la fijación se empleó un adhesivo epoxídico. El área geométrica expuesta de cada probeta fue 15,9 cm^2 .

Se utilizó como electrodo auxiliar una barra de grafito y como referencia un electrodo de calomel saturado (ECS). Como electrolito se empleó agua de mar artificial preparada según la norma ASTM D-1141/75, pH 8,2 (similar al del agua de mar no poluida).

Los compartimentos anódico y catódico se conectaron a través de un puente salino para evitar que el cloro, descargado como parte de la reacción anódica, acceda fácilmente a la probeta con organismos vivos ejerciendo su poder biocida.

Las medidas del potencial de electrodo se llevaron a cabo con un multímetro digital Keithley Mod. 177 Microvolt.

TABLA I

**FIJACION DE *Balanus amphitrite* Y *Polydora ligni* SOBRE
SUSTRATOS PINTADOS CON RECUBRIMIENTO TIPO (a), EN FUNCION
DEL POTENCIAL DE PROTECCION CATODICA**

Pintura (a) Epoxibituminosa	Organismos	Potencial aplicado (V/ECS)	Fijación
Sin falla	30 cipris de <i>Balanus amphitrite</i>	-1,10	4 %
		-0,82	8 %
Con falla	30 cipris de <i>Balanus amphitrite</i>	-1,10	---
		-0,82	---
	30 larvas de <i>Polydora ligni</i>	-1,20	formación de tubos
		-0,82	formación de tubos
Testigo	30 cipris de <i>Balanus amphitrite</i>	---	10 %
	30 larvas de <i>Polydora ligni</i>	---	formación de tubos

TABLA II

**FIJACION DE *Balanus amphitrite* Y *Polydora ligni* SOBRE
SUSTRATOS PINTADOS CON RECUBRIMIENTO TIPO (b), EN FUNCION
DEL POTENCIAL DE PROTECCION CATODICA**

Pintura (b)	Organismos	Potencial aplicado (V/ECS)	Fijación
Probeta con protección catódica	cipris de <i>Balanus amphitrite</i>	-1,10	---
	larvas de <i>Polydora ligni</i>	-1,10	Formación de tubos
Testigo	cipris de <i>Balanus amphitrite</i>	---	15 %
	larvas de <i>Polydora ligni</i>	---	Formación de tubos

Los organismos utilizados en las experiencias fueron extraídos en la zona portuaria de Mar del Plata con redes de plancton de 25 y 60 μm de tamaño de poro.

En el laboratorio se seleccionaron bajo estereomicroscopio los estadios larvales próximos a la etapa de fijación de dos especies representantes del "fouling" de la zona: cipris de **Balanus amphitrite** (Cirripedia, Balanidae) y larvas de 15-16 setígeros de **Polydora ligni** (Polychaeta, Spionidae). Se utilizaron cultivos de **Skeletonema costatum** (Bacillariophyceae) como alimento de las larvas. Para la construcción de los habitáculos de **P. ligni** se agregó arena de 88 y 149 μm de tamaño de grano.

A fin de controlar y registrar el comportamiento de los organismos y del sistema metal/pintura se realizaron dos observaciones diarias. El electrolito fue renovado periódicamente a fin de mantener constantes el pH y la fuerza iónica en el seno de la solución.

RESULTADOS Y DISCUSION

Dentro de la comunidad del "fouling" del puerto de Mar del Plata, los cirripedios son organismos agresivos debido a su abundancia y efectos deteriorantes sobre estructuras sumergidas por el hombre. Durante su crecimiento sobre superficies pintadas dañan la capa de recubrimiento y, como consecuencia, aceleran los procesos de corrosión. Ha sido ampliamente demostrado que de las especies existentes en la zona, **Balanus amphitrite** es la que predomina sobre los cascos de las embarcaciones, razón por la cual se la seleccionó para realizar las experiencias del presente trabajo. Asimismo, se realizaron ensayos con larvas de **Polydora ligni** abundantes prácticamente a lo largo de todo el año.

En las experiencias preliminares se evaluó el tiempo de supervivencia larval, el grado de fijación y la respuesta de los organismos adultos.

Los resultados obtenidos con probetas del tipo (a) (Tabla I) demuestran que en el caso de recubrimientos sin fallas hubo fijación de cipris de **Balanus amphitrite**, la que fue mayor en los ensayos con menor voltaje aplicado aunque igualmente menor que en el testigo. En el caso de los recubrimientos discontinuos no hubo fijación. Cabe destacar que las cipris aparentemente seleccionan la falla en el recubrimiento para su asentamiento; la velocidad de formación de depósitos calcáreos en esta zona resulta mayor que la velocidad de metamorfosis a juvenil de las cipris, por lo que éstas quedan "atrapadas" en los mismos sin completar su desarrollo (Fig. 1).

Para el mismo sistema metal/pintura se observó (Fig. 2 y 3) que **Polydora ligni** no se ve afectada por el nivel de polarización ni por las discontinuidades de la película de pintura. Por el contrario, formaron sus habitáculos rápidamente e inclusive se reprodujeron; tal situación no ocurrió en la muestra testigo.

En una experiencia paralela con organismos no sésiles pero integrantes de la comunidad del "fouling", tales como **Sphaeroma** sp y **Corophium** sp se observó la oclusión de sus apéndices locomotores en el depósito calcáreo. Este efecto no ocurre en el caso de **Artemia salina**, citado como organismo "test" de pinturas antiincrustantes [7].

Para las pinturas tipo (b), bajo la acción de la corriente de protección (Tabla II) se registró la deposición calcárea en forma lenta y homogénea, no encontrándose afectada por ello la formación de tubos de **Polydora ligni** (Fig. 4). En cuanto a las cipris no se detectaron asentamientos ni metamorfosis.

TABLA III

EFFECTO DEL CAMPO ELECTRICO SOBRE LA SUPERVIVENCIA Y FIJACION DE *Balanus amphitrite*

Organismos	Corriente (mA)	Resultado
nauplii	1,50	metamorfosis a cipris 30 %
cipris	1,50	metamorfosis y fijación 2,5 %
cirripedios adultos	0,60 - 1,50	actividad normal

TABLA IV

EFFECTO DEL CAMPO ELECTRICO SOBRE LA SUPERVIVENCIA Y METAMORFOSIS DE NAUPLII DE *Balanus amphitrite*

Día	Campo eléctrico aplicado				Testigo			
	N	C	CM	F	N	C	CM	F
1	40	-	-	-	40	-	-	-
2	33	-	-	-	37	-	-	-
3	28	-	-	-	30	-	-	-
4	22	1	-	-	30	-	-	-
7	17	-	-	-	28	-	-	-
8	16	2	-	-	24	3	-	-
9	11	3	-	-	15	3	-	-
10	5	4	-	-	9	4	-	-
11	2	2	1	-	6	2	2	-
14	-	-	1	1	-	-	2	1
15	-	-	5	-	-	-	2	-
16	-	-	4	-	-	-	5	-

N: Nauplii
 C: cipris
 CM: cipris muertas
 F: cipris fijadas

En la literatura no está perfectamente determinado si el posible efecto antifouling de un campo eléctrico está asociado específicamente a este último o a los cambios químicos interfaciales debidos a las reacciones electroquímicas. Para separar ambos efectos se diseñó una experiencia en la cual los organismos en estudio se ubicaron en un recipiente, separados del anolito y catolito por sendos puentes salinos. De este modo, los individuos quedan sometidos solamente al efecto del gradiente de potencial eléctrico en la solución en estudio y sin variaciones químicas interfaciales tales como pH, equilibrio ácido-base, etc. Las corrientes de

operación usadas en este tipo de experimentos abarcaron un intervalo entre 0,6 mA y 1,5 mA, mucho más amplio que el correspondiente a las corrientes de protección catódica. La actividad de los adultos fue normal, observándose inclusive reproducción; nauplii y cipris no presentaron variaciones respecto del testigo (Tabla III). También se comprobó que el pasaje de corriente eléctrica no afecta el desarrollo de las nauplii ni su metamorfosis a cipris y posterior fijación (Tabla IV). Cabe mencionar que el 30 % de las nauplii se metamorfosearon a cipris, de las cuales un 2,5 % lograron completar su asentamiento y fijación.

De lo anteriormente expuesto se concluye que el grado de fijación de cipris de **Balanus amphitrite** decrece con el aumento del potencial de protección, haciéndose nulo para polarizaciones compatibles con el recubrimiento en cuestión. Este efecto del potencial aplicado, probablemente se relaciona con los cambios del pH interfacial producto de las reacciones electroquímicas.

En cuanto al comportamiento de **Polydora ligni**, no se vieron afectadas ni la formación de habitáculos ni la reproducción y liberación larval.

Cabe señalar que la extensión de estos resultados al comportamiento en estructuras pintadas en servicio no es directa. Para verificar este aspecto se encuentra en ejecución un plan de trabajo utilizando una balsa experimental.

AGRADECIMIENTOS

Los autores del trabajo 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 su ejecución.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Stupak, M., Pérez, M. y Di Sarli, A.- **Rev. Iberoam. Corr. y Prot.**, 21 (6): 219-225 (1990).
- [2] Rascio, V.- **Protección de superficies metálicas, Serie III, Manuales Científicos LEMIT** : 79-148 (1977).
- [3] Gervasi, C.A., Di Sarli, A.- **Rev. Iberoam. Corr. y Prot.**, en prensa.
- [4] Cox, G.C.-**U.S. Patent 2200469** (1940).
- [5] Castle, E.S.- **Ind. Eng. Chem.**, 43: 901 (1951).
- [6] Gervasi, C.A., Di Sarli, A.- En ejecución.
- [7] Wisely, B. and Blick, R.- **Austr. J. Mar. Freshw. Res.**, 18(1): 63-72 (1967).

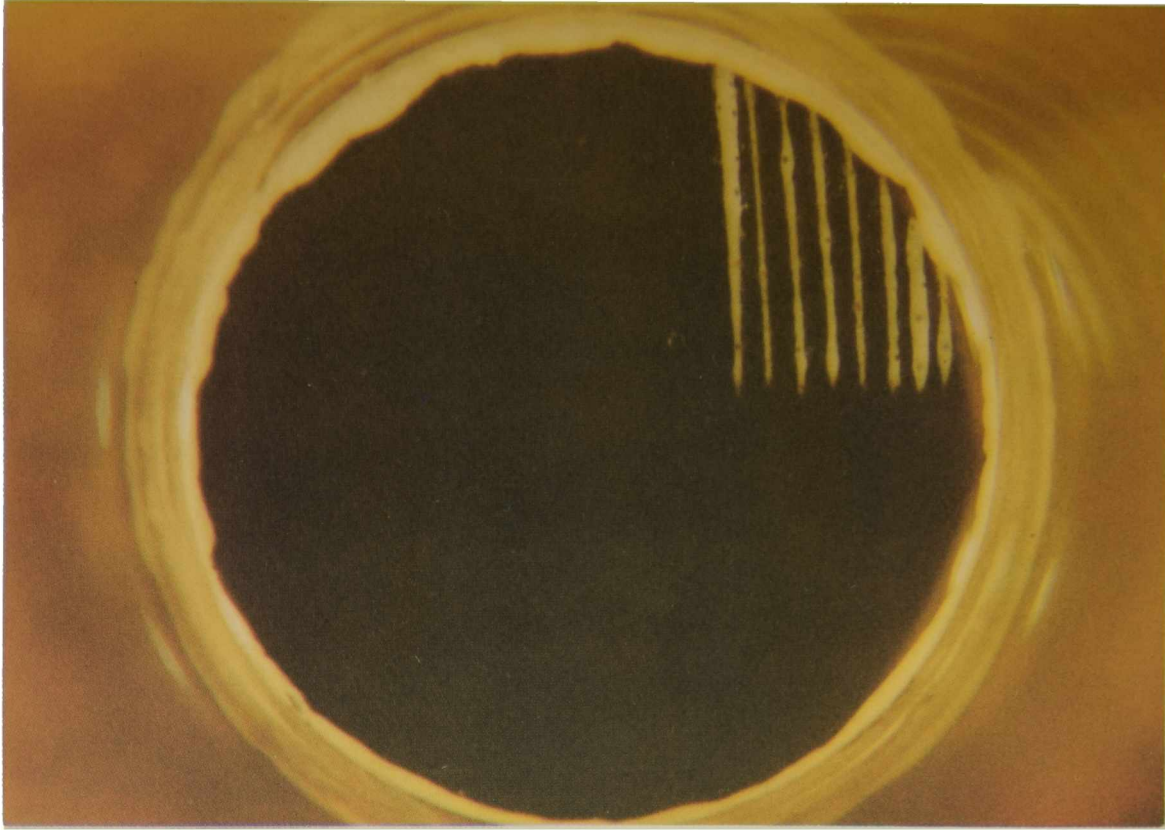


Fig. 1. Probeta tipo (a). Se observa en las fallas del recubrimiento la formación de depósitos calcáreos y cipris de **Balanus amphitrite** atrapadas en los mismos.

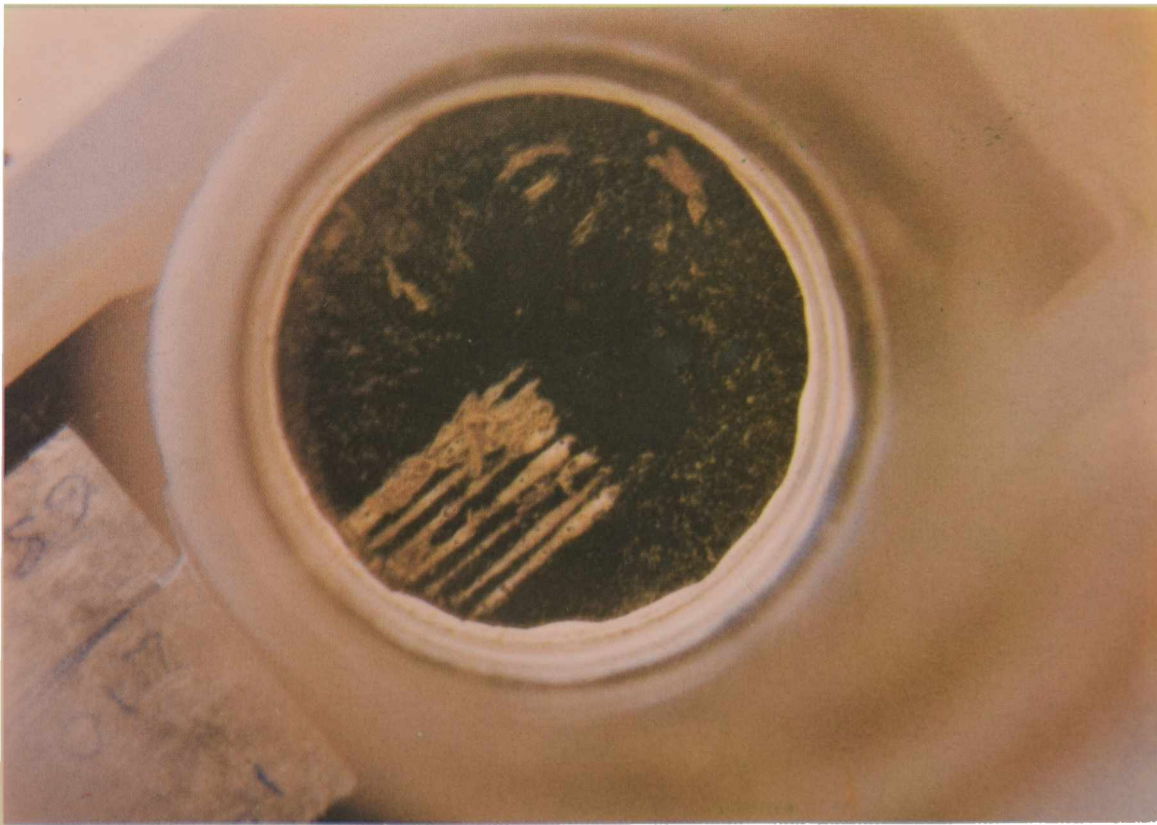


Fig. 2. Probeta tipo (a). Se muestra la formación de habitáculos de **Polydora ligni** en zonas del recubrimiento con y sin falla.



Fig. 3. Probeta tipo (a), a tiempos de ensayo mayores. Se ven burbujas de hidrógeno sobre la falla del recubrimiento.

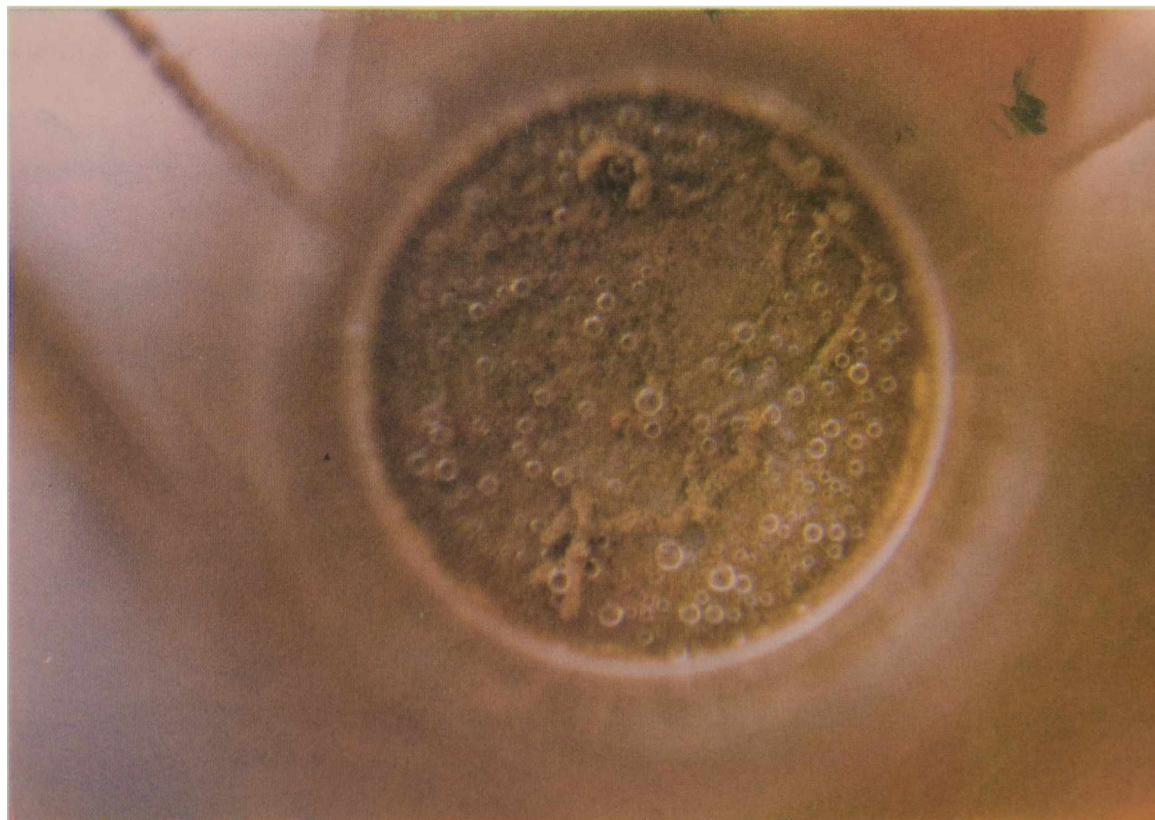


Fig. 4. Probeta tipo (b). Se exhiben habitáculos de **Polydora ligni**, depósitos calcáreos y productos gaseosos distribuidos en forma homogénea.

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES TIPO MATRIZ SOLUBLE BASADAS EN RESINA COLOFONIA DESPROPORCIONADA

SOLUBLE MATRIX ANTIFOULING PAINTS BASED ON DISPROPORTIONATED WW ROSIN RESIN

C. A. Giúdice* y J. C. Benítez**

SUMMARY

Because of its physical and chemical properties rosin is up today one of the natural resins for paint manufacture widely used. Chemically consists in nearly 85 per cent of resinic acids (abietic acid and its isomers) and the rest are complex esters of those acids with unsaponifiable material).

Due to its acid nature, rosin is fundamental as it regulates the leaching rate of the toxic pigments when soluble matrix antifouling paints are submerged in seawater. Its oxidation on air exposure gives binders with variable dissolution rate and uncertain antifouling protection. This problem was solved by the use of disproportionated rosin which was obtained and characterized in laboratory.

Binder dissolution rate was determined in accelerated tests showing higher values for original rosin than disproportionated one when samples were exposed to air during different periods.

Painted panels with several antifouling paints based on binders of different disproportionated rosin/co-binder ratios exposed to air during 30 days and submerged in seawater, showed good bioactivity for three years immersion. Similar compositions employing original WW rosin as fundamental resin successfully lasted only twenty months immersion.

Palabras clave (key words): *pintura antiincrustante, matriz soluble, resina colofonia desproporcionada, coligante, velocidad de disolución, bioactividad (antifouling paint, soluble matrix, disproportionated WW rosin resin, co-binder, dissolution rate, bioactivity).*

INTRODUCCION

Una de las materias primas naturales de amplia aplicación en la elaboración de pinturas por sus características físicas y químicas es la resina colofonia.

Esta resina resulta fundamental en el caso de las pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble empleadas para la protección de carena de embarcaciones y de estructuras en contacto con agua de mar, ya que constituye el componente que regula

* Miembro Carrera del Investigador CONICET y Subdirector del CIDEPIINT

** Miembro Carrera del Investigador de la CIC

la velocidad de lixiviación de los pigmentos tóxicos en ese medio.

Precisamente, empleando el tipo WW han sido fabricadas anteriormente en escala de planta piloto en el CIDEPINT pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble, con vehículos de tipo oleorresinoso, vinílico o a base de caucho clorado, de buen comportamiento en servicio luego de tres años de inmersión [1-3].

Su empleo se ha extendido con el transcurso del tiempo debido a su elevado punto de ablandamiento, alto número ácido, solubilidad en la mayoría de los solventes industriales, versatilidad, economía y a la posibilidad de obtener pinturas con buenas propiedades sobre diferentes sustratos.

No obstante, su incorporación en pinturas antiincrustantes muestra algunos inconvenientes; así por ejemplo, la oxidación que presenta tanto en la exposición al aire como durante la inmersión en agua conduce a ligantes de solubilidad variable y por lo tanto de incierta bioactividad en servicio.

En consecuencia, resulta indispensable la obtención de nuevos productos de características físicas y químicas estables durante largos períodos de exposición al aire y en inmersión y con adecuada velocidad de disolución en agua de mar. En el presente trabajo se elaboró una resina colofonia desproporcionada, ensayando en el laboratorio y en el medio natural diferentes pinturas antiincrustantes formuladas con dicha resina con el fin de establecer sus características y su capacidad biocida.

ELABORACION DE LA RESINA COLOFONIA DESPROPORCIONADA. ENSAYOS

La resina colofonia es obtenida en Argentina a partir de la resinación de los pinos vivos, variedad *Elliotii* [4], forestados artificialmente y es comercializada en un solo bloque de 25 kg o en tambores de aluminio de aproximadamente 230 kg. La obtención de la resina o miera se realiza produciendo un corte en V a través de la corteza del pino (esto no perturba su crecimiento posterior) y colocando una canaleta de aluminio o acero inoxidable para que la exudación fluya hacia la base del árbol.

La miera contiene 68 % de resina colofonia, 20 % de trementina y 12 % de agua, dependiendo del origen, la época del año y el método empleado para su obtención. La trementina posee aproximadamente 90 % de pinenos totales, fundamentalmente β pineno y alta reactividad que permite la obtención de numerosos derivados [5].

La resina colofonia está compuesta fundamentalmente por ácidos resínicos (ácido abiético y sus isómeros en aproximadamente un 85 %); el resto son ésteres complejos de estos ácidos junto con algunos materiales insaponificables. Los ácidos resínicos contienen un grupo fenantreno con dobles ligaduras y distintos grupos en diferentes posiciones; isomerizan de una forma a otra por lo tanto resulta difícil determinar la exacta proporción de cada uno de ellos. La fórmula empírica es $C_{20}H_{30}O_2$, con un peso molecular de 302.

1. Elaboración de la resina colofonia desproporcionada

Se molió finamente una muestra de resina colofonia tipo WW; luego se cargó en un balón de tres bocas y se fundió a 180 °C. A dicha temperatura y agitando para evitar detonaciones, se inyectó en el seno de la masa fundida una disolución de

yodo en una mezcla de hidrocarburos nafténicos; luego se calentó a 260 °C y a esa temperatura, se continuó agitando lentamente durante aproximadamente una hora [6]. Posteriormente se enfrió a 70 °C, se agregó furfural diluido con la mezcla de hidrocarburos mencionada y se llevó a temperatura ambiente.

La resina colofonia desproporcionada se obtuvo por evaporación de los hidrocarburos nafténicos, recuperando el furfural por una destilación posterior [7].

Finalmente, se extrajeron muestras de ambas resinas (original y desproporcionada) para su caracterización.

2. Determinación del número ácido

Se molieron trozos medianos de resina colofonia natural y desproporcionada no expuestas previamente al aire, para facilitar su disolución. La muestra se preparó el mismo día de realizada dicha operación, a fin de evitar la oxidación pronunciada que ofrecen las grandes superficies expuestas al aire.

Para la determinación del número ácido se aplicó la técnica del indicador interno (ASTM D 465-59) ya que la resina colofonia empleada es de color claro. Se empleó solución alcohólica de fenolftaleína/azul de timol como indicador, valorando con solución alcalina patrón 0,5 N de NaOH.

Para la determinación del número ácido de los diferentes ligantes que posteriormente se detallan se empleó la misma técnica.

3. Determinación del punto de fusión

El punto de fusión de las resinas se determinó por el método del capilar, empleando para ello un equipo Büchi modelo SMP 20. Dicho aparato dispone de un baño termostático, precisión 0,1 °C, con elevación regulable de la temperatura. Se alcanza el punto final del ensayo cuando se observa el escurrimiento de la resina en el interior del capilar.

4. Determinación del punto de ablandamiento

En este tipo de resinas, el ablandamiento por incremento de la temperatura generalmente no se produce en un punto bien definido: se genera un cambio en forma gradual e imperceptible, de quebradizos o densos a materiales blandos o menos viscosos. Por esta razón, la determinación del punto de ablandamiento se debe realizar por un mismo método, arbitrario, pero claramente definido en su forma operativa con el fin de que los resultados obtenidos sean comparables.

En este caso, se seleccionó el método del anillo y la bola (Norma ASTM E 28-67), el cual consiste esencialmente en preparar previamente por fusión, a la menor temperatura posible, un disco de la resina a ensayar; posteriormente luego de introducido en el equipo el disco se lo suspende sobre un anillo horizontal y se ubica una bola de acero en el centro del mismo, mientras el conjunto se calienta a una velocidad prefijada en un baño de glicerina. Se elige como punto final de la determinación, la temperatura a la cual la bola toca la base existente a una pulgada de profundidad.

5. Cromatografía gaseosa y espectrometría de masa

Se seleccionó la técnica de derivatización de la muestra ya que desde el punto de vista cromatográfico los ésteres metílicos de los ácidos constituyentes de la resina tienen superior resolución. Por lo tanto, se preparó una solución de trifluoruro de boro en metanol al 14 por ciento, la que luego fue inyectada al cromatógrafo, obteniéndose los espectros de masa de los picos cromatográficos más representativos de la muestra.

6. Resonancia magnética nuclear

Se empleó un espectrómetro Varian modelo EM 390. Para realizar los espectros, se prepararon soluciones de las muestras en benceno deuterado de igual concentración (15 % peso en volumen) comparando los espectros de las muestras de resina colofonia original y desproporcionada.

7. Velocidad de disolución de las resinas y de los ligantes formulados.

En primer término se evaluó la velocidad de disolución, tanto de la resina colofonia natural como de la desproporcionada. Posteriormente se determinó la correspondiente a los ligantes, en todos los casos inmediatamente después de elaborados y también luego de intervalos predeterminados de exposición al aire.

Las muestras finamente molidas de cada resina se disolvieron en tolueno, agitando con una varilla de vidrio a temperatura ambiente. La solución resultante se extendió sobre un panel de acrílico de 100 x 125 mm, de manera de obtener películas de espesor uniforme (aproximadamente 300 μm).

En lo referente a los ligantes (Tabla I), se consideraron cuatro composiciones con contenido decreciente de coligante (relación resina colofonia/coligante 1/2, 1/1, 2/1 y 3/1 en volumen). Se elaboraron dos series, la primera de ellas, con la resina colofonia original y la otra con la resina desproporcionada preparada en laboratorio.

El coligante empleado es un polímero a base de monómeros acrílicos y estireno, soluble en mezclas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos y de bajo peso molecular ($M_w = 77400$).

En todos los casos, se empleó una única relación de plastificante en volumen: ligante/plastificante 5,7/1.

Los ocho ligantes formulados (2 resinas x 4 relaciones resina colofonia/coligante) se elaboraron en un equipo de alta velocidad de agitación. Los paneles para determinar la velocidad de disolución se prepararon en forma similar a la mencionada para las resinas colofonia original y desproporcionada.

Una serie de paneles fue expuesta al aire para su envejecimiento durante períodos de diferente extensión.

En ensayos por triplicado, se realizó la determinación de la velocidad de disolución de las resinas y de los ligantes diseñados mediante la inmersión del respectivo panel durante una hora en posición vertical en una solución "buffer" standard 0,01 M de bórax (tetraborato disódico), de pH 9,18 y a 25 °C.

TABLA I**COMPOSICION DE LOS LIGANTES ESTUDIADOS,
% EN VOLUMEN**

Relación en volumen resina/coligante	1/2	1/1	2/1	3/1
Resina colofonia original o desproporcionada	27,2	40,8	54,4	61,2
Coligante	54,4	40,8	27,2	20,4
Plastificante	14,2	14,2	14,2	14,2
Aditivos	4,2	4,2	4,2	4,2

TABLA II**CARACTERISTICAS DE LAS RESINA ORIGINAL Y
DESPROPORCIONADA**

Ensayo	Resina colofonia original	Resina colofonia desproporcionada
Número ácido, ASTM D 465/59	160	139
Punto de ablandamiento (anillo y bola (ASTM E 28/67), °C	57	50
Punto de fusión (capilar), °C	75	68

La resina disuelta se determinó directamente por gravimetría, recuperándola de la solución por acidificación y extracción con cloroformo [8].

Las determinaciones experimentales se realizaron en condiciones estáticas por ser éste un requerimiento crítico para el funcionamiento de una pintura antiincrustante (en estructuras en movimiento se incrementa sensiblemente la velocidad de disolución y en consecuencia la liberación de tóxico en la interfase película de pintura/agua de mar, lo cual genera una mejor acción biocida) [9].

PREPARACION DE LAS PINTURAS. BIOACTIVIDAD

Como tóxico fundamental se empleó óxido cuproso rojo [10] y como tóxico de refuerzo óxido de cinc, en la proporción de 10 por ciento en peso con respecto al óxido cuproso. La diagramación experimental contempló un único nivel de pigmentación y una relación tóxico/ligante 0,58 en volumen. Como extendedor se incorporó carbonato de calcio natural (tiza), ya que proporcionó resultados satisfactorios en ensayos previos [11].

La elaboración de las pinturas se realizó en un molino de bolas con jarras de porcelana de 3,3 litros de capacidad total; las condiciones operativas del molino han sido definidas con anterioridad [12]. Primeramente se efectuó la dispersión del óxido de cinc y de la tiza durante 21 horas, incorporando posteriormente el óxido cuproso hasta completar un lapso de 24 horas.

La capacidad biocida de las pinturas se determinó por inmersión en el medio natural, empleando una balsa experimental. Si bien se trata de un ensayo estático, numerosas experiencias demuestran que reproduce satisfactoriamente las condiciones de la carena de una embarcación anclada en puerto [13], donde la acción del "biofouling" es más intensa. En este caso particular la balsa estuvo fondeada en aguas de la Base Naval Puerto Belgrano (latitud 38° 54' S, longitud 62° 06' W) zona de clima templado en la que el ritmo de crecimiento de las diferentes especies animales y vegetales se acentúa en primavera y verano, con una extensión de aproximadamente cinco meses de duración [14,15].

Para la experiencia se utilizaron placas de acero doble decapado nuevas, de 20 x 30 cm, las que fueron arenadas, desengrasadas y protegidas mediante la aplicación de un "wash primer" vinílico y tres capas de una pintura anticorrosiva de alta resistencia; el espesor total del esquema anticorrosivo fue de aproximadamente 120 µm. Sobre dicho fondo se aplicaron dos capas de las diferentes pinturas antiincrustantes experimentales lográndose espesores de 40 µm de película seca por capa. La aplicación se realizó con pincel, dejando transcurrir 24 horas entre capas.

Posteriormente los paneles fueron expuestos al aire para su envejecimiento durante 30 días; luego fueron dispuestos en los bastidores de la balsa experimental y sumergidos en el mar.

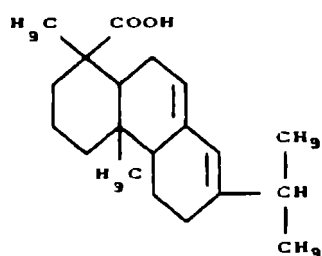
RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización de las resinas

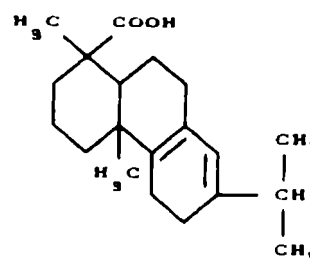
En la Tabla II se puede observar que las propiedades de la resina colofonia desproporcionada estudiada (obtenida experimentalmente) presentan, con respecto a las de la resina original, algunas modificaciones importantes. Así por ejemplo, se

redujo el número ácido de 160 a 139, el punto de fusión de 57 a 50 °C y el punto de ablandamiento de 75 a 68 °C (valores medios de las determinaciones realizadas).

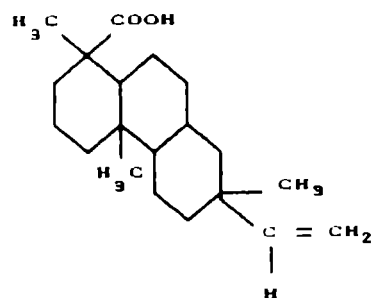
Por medio de cromatografía gaseosa, espectrometría de masa y resonancia magnética nuclear se determinó que la resina colofonia original está constituida fundamentalmente por ácido abiético y sus isómeros, ácido levopimárico e isodextropimárico:



Acido abiético

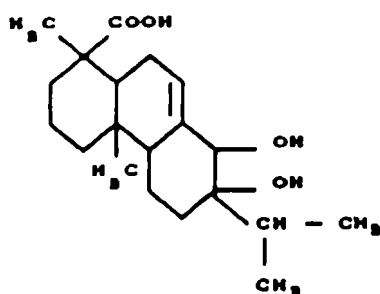


Acido levopimárico

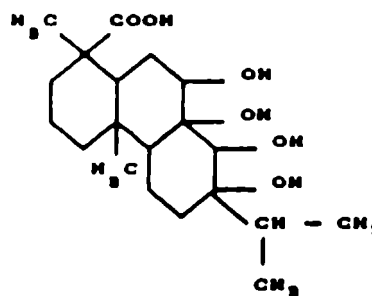


Acido isodextropimárico

En la resina expuesta al aire, se observó la presencia en primer término del ácido dihidroabiético y posteriormente y, a medida que se prolongó el tiempo de oxidación, del ácido tetrahidroabiético.



Acido dihidroabiético



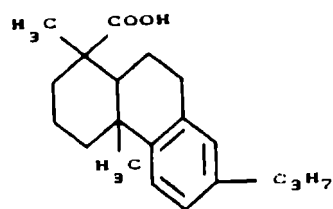
Acido tetrahidroabiético

Estos resultados indican que el ácido abiético de la resina colofonia es el más susceptible de oxidarse.

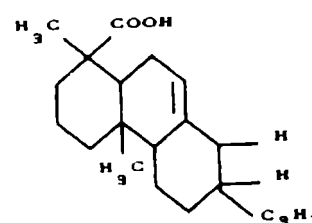
También, por los mismos métodos, pudo determinarse que el producto modificado está compuesto por restos del producto original y principalmente por una mezcla de ácido dehidroabiético, ácido dihidroabiético y ácido tetrahidroabiético.

En las Fig. 1 y 2 se pueden observar los espectros de resonancia magnética nuclear de la resina colofonia original y desproporcionada, respectivamente.

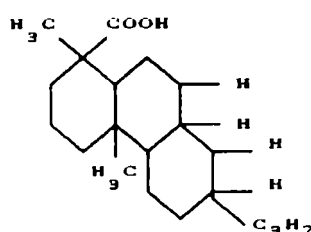
La estructura de algunos ácidos resínicos presentes en la resina desproporcionada se muestra a continuación:



Acido dehidroabiético



Acido dihidroabiético



Acido tetrahidroabiético

El ácido dehidroabiético posee tres dobles ligaduras, el ácido dihidroabiético sólo una y finalmente el ácido tetrahidroabiético ninguna; los ácidos dihidro y tetrahidroabiético están más hidrogenados que el ácido abiético, particularmente el segundo de ellos, ya que posee anillos totalmente saturados.

Velocidad de disolución

La velocidad de solubilización de la resina colofonia varía con el pH del medio. Representando el logaritmo de la solubilidad de la resina colofonia en función del pH se observa una línea recta con pendiente igual a 1, lo que indica que la solubilidad de la resina colofonia es proporcional a la concentración del ion hidroxilo, y que a medida que aumenta el pH más rápida es su solubilización [16].

Por otra parte la presencia de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en el agua de mar, por reacción con el ácido abiético de la resina colofonia generan la formación de los correspondientes resinatos insolubles sobre la superficie exterior del panel, reduciendo efectivamente por este motivo su velocidad de disolución.

Estos cambios se observan en el laboratorio con mayor claridad y rapidez empleando una solución fuertemente alcalina "buffer" pH 9,18 (tetraborato disódico). En la Fig. 3 se representa la evolución de la velocidad de disolución de la resina colofonia original, cuando paneles revestidos con esta resina son sumergidos en la solución alcalina mencionada, en función del tiempo de exposición

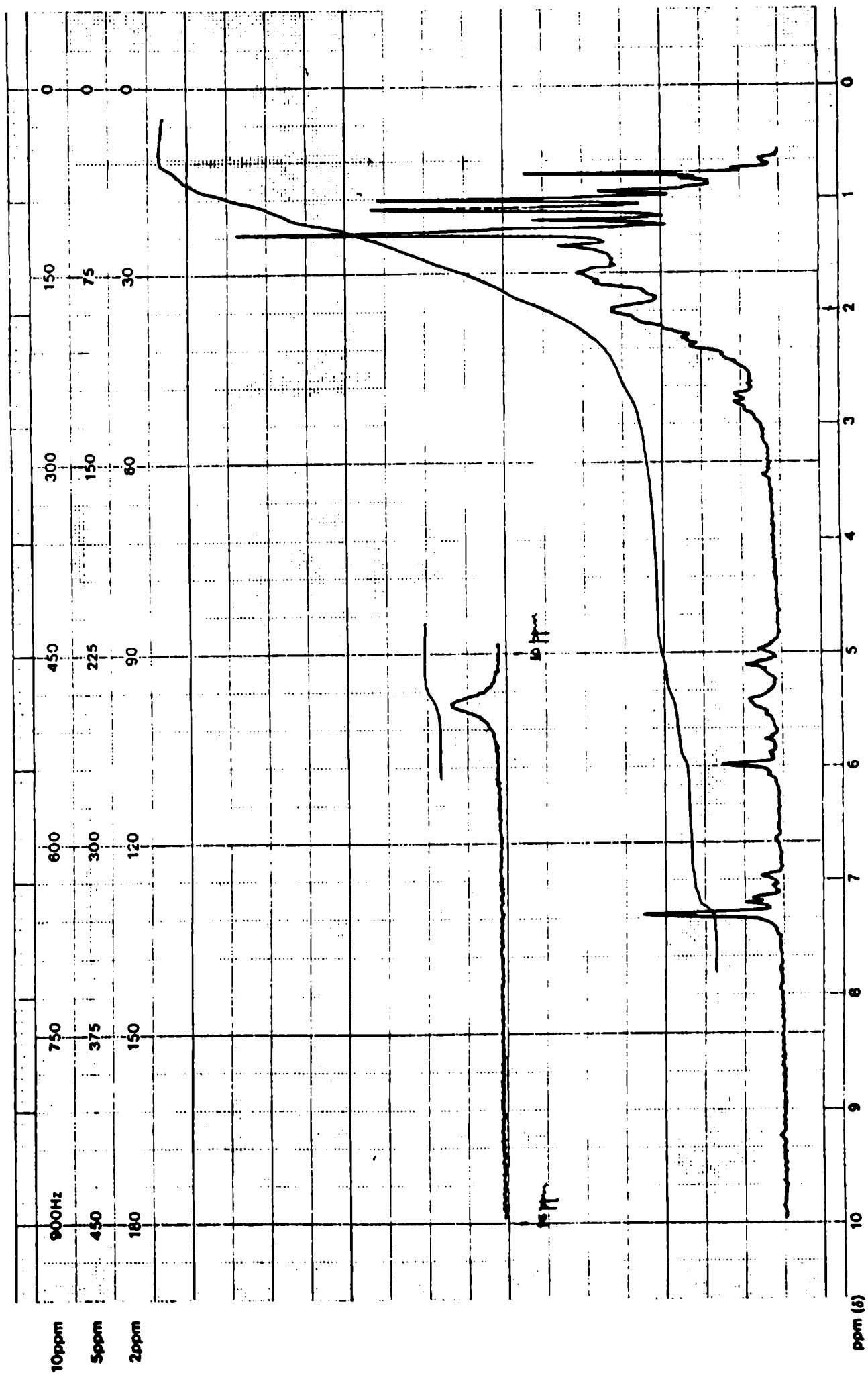


Fig. 1. Espectro de resonancia magnética nuclear de la resina colofonia original.

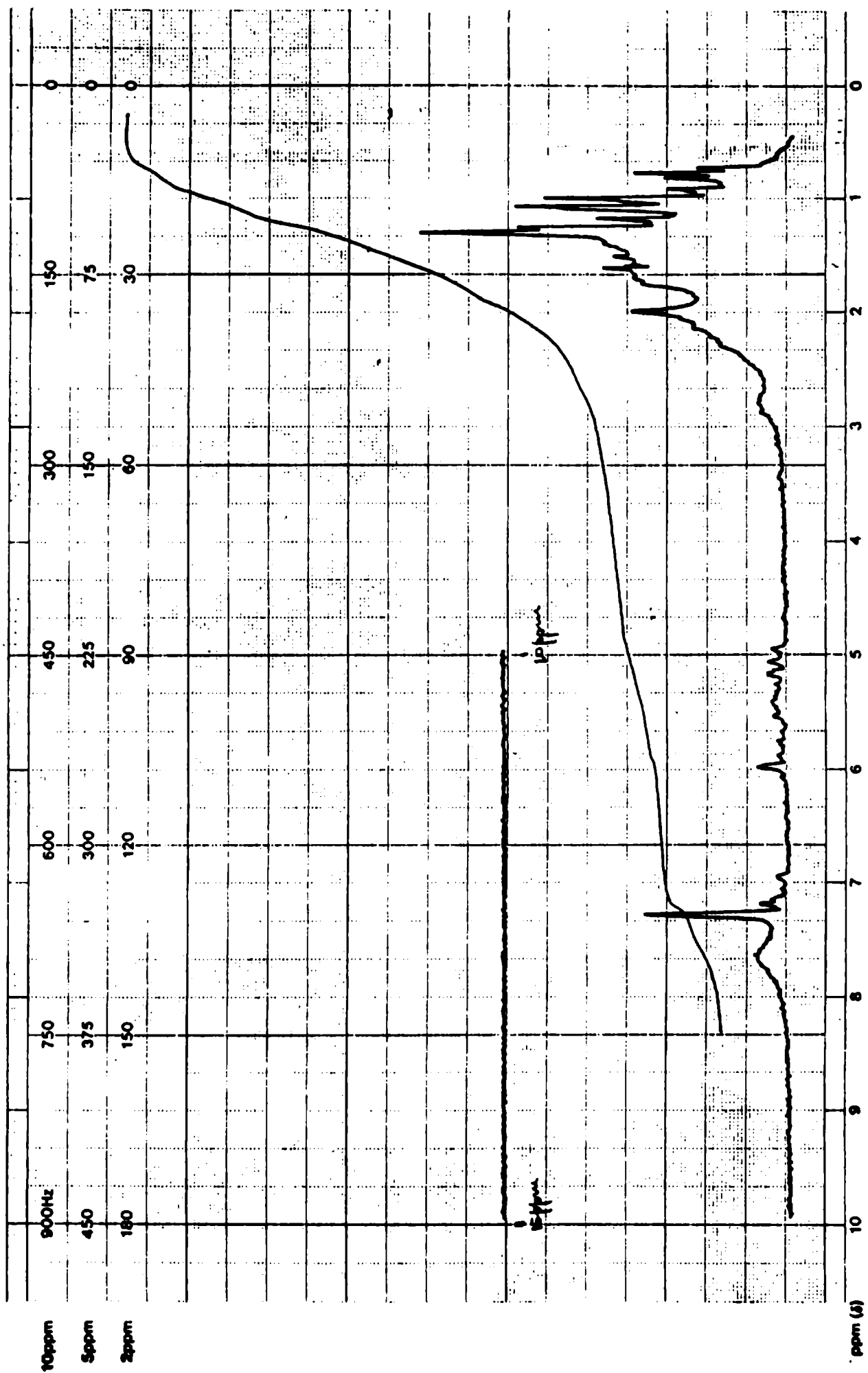


Fig. 2. Espectro de resonancia magnética nuclear de la resina colofonia desproporcionada.

al aire. Al cabo de 30 días de exposición la velocidad de disolución registrada triplica el valor determinado inicialmente, es decir la de un panel no expuesto. Posteriormente los valores de la velocidad de disolución continuaron incrementándose luego de 60 y 90 días de exposición.

Esto último sugiere que no solamente se produce la oxidación de la capa superficial de la película sino que dicha oxidación podría extenderse en profundidad.

En cambio, en el ensayo correspondiente a la resina colofonia desproporcionada, la velocidad de disolución inicial resultó algo menor respecto de su similar llevado a cabo con la resina colofonia original, manteniéndose los valores obtenidos próximos al inicial luego de 30, 60 y 90 días de exposición al aire (Fig. 3).

Teniendo en cuenta que la preparación de los ligantes involucró la disolución de resinas, aditivos y plastificante resulta razonable esperar valores de índice de acidez superiores para los ligantes con la resina colofonia original con respecto a aquéllos con resina colofonia desproporcionada y mayores aún a medida que aumenta su presencia en el ligante. Los valores experimentales indicados en la Tabla III confirman lo anteriormente mencionado.

Sin embargo, analizando los valores de la Fig. 4 y de la Tabla III se observa que no existe una relación directa entre el índice de acidez y la velocidad de disolución de los ligantes sin envejecer, ya que el índice de acidez para el ligante con relación resina/coligante 1/2 (basado en la resina colofonia original) es inferior al índice del ligante con relación 1/1, basado en colofonia desproporcionada (61 y 76, respectivamente) pero la velocidad de disolución del primero ($85 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) resulta superior a la velocidad de disolución del segundo ($81 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). Esto indica la importancia que tiene el índice de acidez de cada uno de los componentes del ligante, las fuerzas intermoleculares actuantes y fundamentalmente la composición de los diferentes tipos de resina colofonia.

De la comparación de las Fig. 3 y 4 puede observarse que los valores de velocidad de disolución para los distintos ligantes elaborados resultan sensiblemente inferiores con respecto a las velocidades observadas para la resina sola. Esto es explicable ya que tanto el coligante como el plastificante empleados (índice de acidez 10 y 8, respectivamente) tienen velocidades de disolución muy pequeñas comparadas con la resina colofonia original; los aditivos, por haber sido incorporados en reducidas cantidades, tampoco ejercen una influencia significativa.

Luego de 30, 60 y 90 días de exposición, para los ligantes con relación 2/1 y 3/1, las velocidades de disolución presentan valores muy altos con respecto a los observados para los ligantes con relación 1/2 y 1/1 de la misma resina. Esta diferencia resulta aún más notoria cuando se la compara con cualquiera de las velocidades de los ligantes basados en resina colofonia desproporcionada ya que los valores registrados se mantuvieron prácticamente constantes a lo largo del tiempo durante la exposición al aire.

Ensayo de inmersión

El ensayo en balsa experimental fue diagramado de modo de poder realizar observaciones periódicas de los paneles pintados y registrar así la fijación de incrustaciones biológicas luego de 16, 20, 24, 30 y 35 meses de inmersión. Como

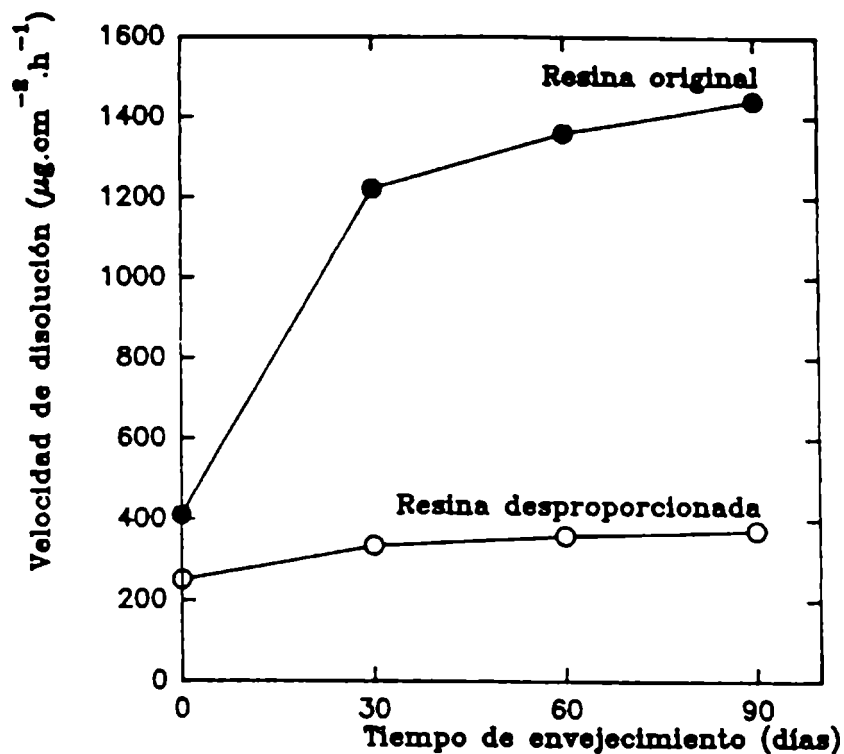


Fig. 3. Velocidad de disolución de la resina colofonia original y desproporcionada en solución "buffer", pH 9,18 (tetraborato disódico), aplicada sobre paneles y envejecida al aire durante diferentes períodos de exposición.

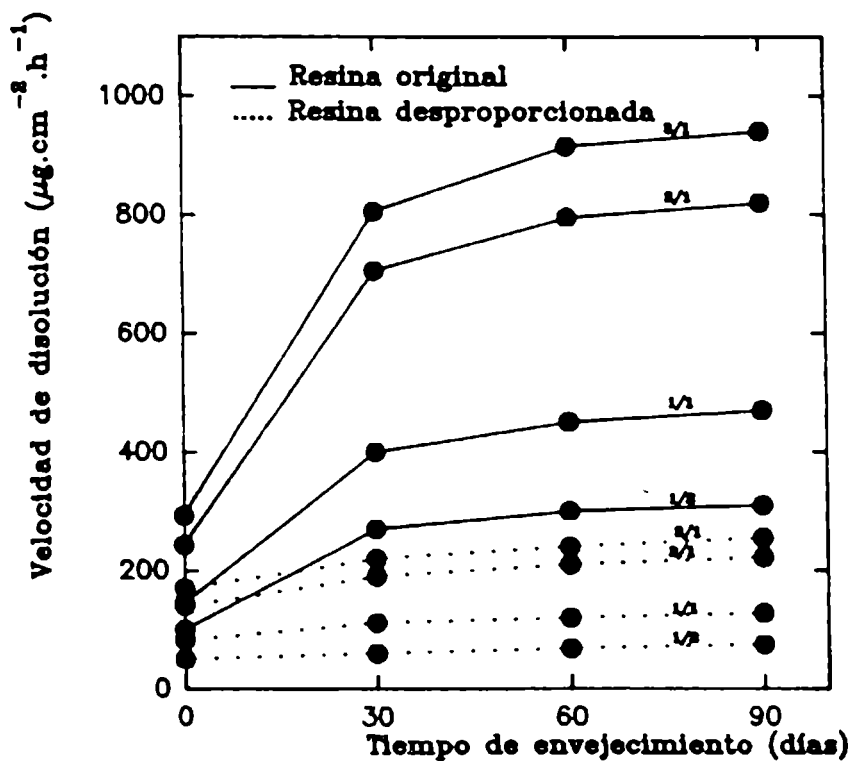


Fig. 4. Velocidad de disolución de los ligantes estudiados en solución "buffer", pH 9,18 (tetraborato disódico) aplicados sobre paneles y envejecidos al aire durante diferentes períodos de exposición.

referencia se emplearon paneles de acrílico sumergidos a la misma profundidad que los pintados.

TABLA III
INDICE DE ACIDEZ DE LOS LIGANTES FORMULADOS

Relación en volumen resina/coligante	1/2	1/1	2/1	3/1
Ligante con resina colofonia original	61	86	110	122
Ligante con resina colofonia desproporcionada	54	76	96	107

TABLA IV
**ENSAYO EN Balsa EXPERIMENTAL DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES
EXPUESTAS AL AIRE DURANTE 30 DIAS PREVIO
A SU INMERSION**

Relación en volumen resina/coligante	1/2	1/1	2/1	3/1	1/2	1/1	2/1	3/1
Tipo de resina	Resina colofonia original				Resina colofonia desproporcionada			
16 meses de inmersión	0	0	0	0-1	0	0	0	0
20 meses de inmersión	0	0	0-1	1	0	0	0	0
24 meses de inmersión	1	2	2-3	3	0	0	0	0
30 meses de inmersión	3	4	4-5	5	1	1	0	0-1
35 meses de inmersión	5	5	5	5	2	1-2	0-1	1

La evaluación de la fijación de las incrustaciones biológicas, que permite juzgar el grado de bioactividad o eficiencia de cada pintura, se efectuó empleando la escala mencionada en trabajos previos [17-19]. En ella el valor 0 corresponde al panel sin fijación y 5 a aquél totalmente incrustado. Se fijó como límite máximo

aceptable el valor 1 (poco), que corresponde a un 80 % de eficiencia de la pintura antiincrustante.

En lo referente a las formulaciones con ligante a base de resina colofonia original pudo observarse (Tabla IV) una adecuada bioactividad hasta los 20 meses de inmersión; posteriormente resultó evidente el agotamiento, particularmente en las pinturas con mayor contenido de resina colofonia.

Luego de 24 meses de inmersión, sólo la muestra elaborada con relación resina colofonia original/coligante 1/2 alcanzó el valor 1 de fijación; las restantes pinturas excedieron el valor máximo admisible.

En las observaciones posteriores, luego de 30 y 35 meses de inmersión, se registró una reducida capacidad biocida de las muestras experimentales basadas en la resina colofonia original. Esto tiene su justificación en la escasa cantidad de tóxico remanente en la película de pintura, dado la liberación en exceso en las primeras etapas del ensayo como consecuencia de la oxidación de la resina colofonia original del ligante por exposición al aire, con el consiguiente incremento de la velocidad de disolución y reducción del espesor de película.

En cambio, contrastando con el comportamiento citado, todas las pinturas elaboradas a base de resina colofonia desproporcionada cumplieron con el objetivo del ensayo (fijación 1 ó menor), luego de 30 meses de inmersión. Es importante también analizar el comportamiento de las muestras con resina colofonia desproporcionada luego de 35 meses de inmersión. Mientras las muestras con relación resina/coligante 2/1 y 3/1 tuvieron respectivamente fijación 0-1 y 1, las muestras con relación resina/coligante 1/2 y 1/1, superaron el valor límite 1, lo que puede adjudicarse a la disolución de los componentes solubles de la resina colofonia desproporcionada y a un incremento porcentual de las sustancias insolubles remanentes (descenso de la velocidad de disolución a medida que se prolongó el tiempo de inmersión).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos (CIC), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), al Departamento de Talleres Generales y Laboratorio de la Base Naval Puerto Belgrano por el apoyo prestado para la realización de las experiencias y al Lic. R. Pérez Duprat (CIDEPINT) por su colaboración en la caracterización de las resinas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Rascio, V., Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Presta, M. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **61** (10), 983 (1978).
- [2] Rascio, V., Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Presta, M. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **62** (8), 282 (1979).
- [3] Rascio, V., Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Presta, M. - **Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección**, **11** (2), 23 (1980).
- [4] Goldschmidt, E. - **Industria y Química**, (246), 25 (1978).

- [5] Champetier, G., Rabaté, H. - **Chimie des peintures, vernis et pigments**, Ed. **Dunod**, París, Vol. I, 610 (1956).
- [6] Conner, A.Z. - **Chemical analysis of resin-based coating materials**. Kappelmeier Ed., Interscience, New York, 37, (1959).
- [7] Kirk, R.E., Othmer, D.F. - **Encyclopedia of Chem. Tech. Interscience**, New York, vol. 6, 1001 (1951).
- [8] Sandermann, W. - **Seifensieder Zeitung** (64), 402 (1937).
- [9] Giúdice, C.A., del Amo, B., Rascio, V., Sindoni, O. - **J. Coat. Tech.**, **58** (733), 45 (1986).
- [10] Giúdice, C.A., Benítez, J.C., del Amo, B., Rascio, V. - **J. Chem. Tech. & Biotech.** **38** (4), 265 (1987).
- [11] Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Rascio, V. - **Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección**, **15** (2), 21 (1984).
- [12] Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Rascio, V., Presta, M. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **63** (4), 153 (1980).
- [13] Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Rascio, V. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **67** (11), 283 (1984).
- [14] Bastida, R. et. al. - **Corrosión y Protección**, **8** (8-9), 11 (1977).
- [15] Bastida, R., Lichtschein, V.- **Corrosión y Protección**, **10** (3-4), 7 (1979).
- [16] Bureau of Ships, Navy Department.- **Marine fouling and its prevention**. Woods Hole Oceanographic Institution, U.S. Naval Institute, Massachusetts (1952).
- [17] Fletcher, R.L. - **Bulletin de Liaison du COIPM N° 8**, 5 (1980).
- [18] Bastida, R. - **Proc. 3rd Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling**, Gaithersburg, Maryland, 847 (1972).
- [19] del Amo, B., Giúdice, C.A., Sindoni, O. - **Progress in Organic Coatings**, **17**, 287 (1989).

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES BASADAS EN RESINAS COLOFONIA Y COLOFONIA MODIFICADA, ESTERIFICADAS CON OXIDO DE TRIBUTIL ESTAÑO

*SOLUBLE MATRIX ANTIFOULING PAINTS CONTAINING ROSIN AND
MODIFIED ROSIN, ESTERIFIED WITH TRIBUTYL TIN OXIDE*

J. J. Caprari* y O. Slutzky

SUMMARY

Esterification of rosin and rosin modified with maleic anhydride was carried out with tributyltin oxide, in order to obtain suitable esters to be used in soluble binders of antifouling paints.

Esterification process was verified by the water eliminated and collected in a Dean-Stark trap. The obtained esters were identified by infrared spectroscopy.

To permit the employ of the obtained esters in antifouling paint formulations, the variables type and quantity of plasticizer were studied; the more convenient ones were the dioctyl phthalate and the tricresil phosphate. Good solubility of the binders in natural filtered seawater was obtained in static and dynamic laboratory tests.

Palabras clave (key words): *Esterificación, colofonia WW, colofonia modificada, óxido de tributil estaño (Esterification, rosin WW, modified rosin, tributyl-tin-oxide).*

INTRODUCCION

Las incrustaciones marinas fijadas sobre cascos de barcos aumentan la fricción, pudiendo llegar a disminuir la velocidad por incremento de la rugosidad; esto último genera una importante pérdida de eficiencia, que se relaciona con una mayor necesidad energética; el mayor consumo de combustible se calcula entre un 8 y 10 % anual, desde la botadura del barco hasta su primera entrada a dique seco [1 - 3]. Si la pintura ha actuado eficientemente, sólo se elimina el material que no está fuertemente adherido ("slime film") [4]. Si existe rugosidad permanente (incrustaciones calcáreas) por falla de la protección antiincrustante se hace necesaria la limpieza y el repintado total de la carena.

El mayor consumo de combustible, el recambio de los materiales deteriorados por corrosión, el lucro cesante, el incremento de la mano de obra para la reparación, el elevado costo del alquiler de dique seco, etc. ha promovido el desarrollo de nuevos productos con el fin de prolongar la vida útil de la pintura y controlar la formación de incrustaciones durante lapsos mayores.

* Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

El velo bacteriano ("slime film") que aparece sobre la película de pintura en condiciones estáticas (estadía en puerto) favorece la fijación de incrustaciones. Se ha determinado que existe una gran interrelación entre la fijación de incrustaciones calcáreas (en especial cirripedios y serpúlidos) y la formación de ese velo, al punto tal que dichas especies tienden a fijarse en un 90 % sobre superficies con un cierto grado de ensuciamiento biológico [5].

Las bacterias, protozoos y diatomeas pueden contribuir a la degradación de la colofonia y de las sustancias orgánicas de naturaleza ácida que constituyen el ligante, con la consiguiente disminución de solubilidad y poder protector a largo plazo. Es necesario por lo tanto proteger el ligante de la acción bacteriana, lo que se ha demostrado puede lograrse con la incorporación de óxido de tributil estaño a la pintura [6].

La solubilidad de dicho tóxico en agua de mar se regula incorporándolo a resinas ácidas [7] por una reacción de esterificación, con el fin de producir un compuesto que, empleado en pinturas a base de óxido cuproso, cumpla con la función de controlar la formación del "slime film" y evitar en consecuencia la degradación del ligante.

El objetivo de este trabajo fue formular y elaborar ligantes solubles aptos para ser empleados en pinturas antiincrustantes que, al hidrolizarse, produzcan por saponificación en el medio ligeramente alcalino del agua de mar (pH 8,1-8,2) la sal sódica de uno de los compuestos usados en la esterificación (en nuestro caso resina colofonia y resina colofonia modificada con anhídrido maleico) y libere el compuesto unido por esterificación (óxido de tributil estaño).

Aspectos de la esterificación

La resina a esterificar debe poseer un índice de acidez teórico mínimo tal que posibilite su reacción con el óxido de tributil estaño. El índice de acidez teórico mínimo mencionado precedentemente puede calcularse en función del contenido de estaño que se desea incorporar a la resina esterificada. Para una concentración de 13-15 %, se hacen reaccionar los componentes en la relación que se indica en la parte experimental, calculándose el contenido de estaño en el éster según la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{g Sn/g mol TBTO} \times \text{g TBTO} \times 100}{(\text{PM TBTO-H}_2\text{O formada}) (\text{g resina} + \text{g TBTO-g H}_2\text{O formada})} = \% \text{ Sn}$$

En la relación estequiométrica y para las condiciones de reacción establecidas, el contenido de estaño es 13,1 % , lo que significa un contenido total de TBTO de 30-35 % en la resina esterificada.

Dado que el índice de acidez está dado por la cantidad de mg de KOH por gramo de resina, al miliequivalente le corresponde medio miliequivalente de TBTO, ya que puede generar dos moléculas de sal.

El índice de acidez mínimo para que 19,66 % de TBTO esterifique 42,37 % de

resina en la solución de éster es el siguiente:

$$\text{la mínimo} = \frac{\text{meq KOH} \times \text{mg TBTO}}{\text{meq TBTO} \times \text{g resina}}$$

la mínimo: 86,88

EXPERIMENTAL

Elaboración de los ésteres

Para la elaboración de los ésteres se emplearon cuatro resinas diferentes: resina colofonia WW (índice de acidez 122,4) y tres resinas colofonia modificadas con anhídrido maleico (índices de acidez 20,0, 136,6 y 197,5).

La esterificación se realizó en solución de tolueno y la marcha de la reacción se controló por la cantidad de agua que destiló en forma azeotrópica (trampa de Dean-Stark). El equipo en que se llevó a cabo la reacción consta de un balón de tres bocas, un refrigerante con trampa de agua, un agitador y un termómetro.

Se colocó en el balón 42,3 % de la resina a esterificar, 38 % de tolueno y 0,04 % de agente antiespuma. Se calentó con agitación hasta total disolución y eliminación completa del agua. Se dejó enfriar a 40-45 °C, se agregó 19,66 % de óxido tributil estaño (TBTO) y se calentó hasta alcanzar 120-124 °C. La reacción se dio por finalizada cuando cesó la destilación de agua. Los ésteres obtenidos se identificaron con el número 1 al de resina colofonia WW y con los números 2, 3 y 4 a los de las resinas maleinizadas de índices de acidez 20,0 ; 136,6 y 197,5, respectivamente. Con el fin de caracterizar las soluciones de ésteres obtenidas, se determinó el contenido de sólidos, índice de acidez, densidad de la resina y del éster y se obtuvieron diagramas de identificación por espectrofotometría IR (Fig. 1).

Selección del plastificante

Se realizó sobre los ésteres un ensayo de flexibilidad (según Norma IRAM 1109, Método B-5), utilizando como plastificantes ftalato de dibutilo, fosfato de tricresilo, ftalato de diisododecilo, parafinas cloradas 42 % y 52 %, standoil de aceite de lino (Z3-Z4 escala Gardner), estearato de dibutilo y ftalato de dioctilo, en una concentración de 12 % en peso sobre el contenido de resina.

Se pudo así seleccionar los plastificantes que imparten mejores propiedades a la película y que son además compatibles en todas las proporciones con los ésteres. Se comprobó experimentalmente que el éster de resina colofonia WW (número 1), tiene excelente comportamiento plastificado con 4,0 % de fosfato de tricresilo, mientras que en los ésteres provenientes de las resinas maleinizadas se debe emplear ftalato de dioctilo en proporciones variables (4,0-4,5 %).

Preparación del ligante

Se seleccionaron dos resinas vinílicas como coligante (en todos los casos

relación éster/coligante 1,46 en peso). Se obtuvieron 8 ligantes de diferentes características (Tabla I).

TABLA I
FORMULACIONES DE LIGANTES A BASE DE RESINAS
ESTERIFICADAS, g/100 g

	LIGANTE							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Resina vinílica A*	6,0	-	6,0	-	6,0	-	6,0	-
Resina vinílica B**	-	6,0	-	6,0	-	6,0	-	6,0
Ester N° 1	8,8	8,8	-	-	-	-	-	-
Ester N° 2	-	-	8,8	8,8	-	-	-	-
Ester N° 3	-	-	-	-	8,8	8,8	-	-
Ester N° 4	-	-	-	-	-	-	8,8	8,8
Fosfato de tricresilo	0,6	0,6	-	-	-	-	-	-
Ftalato de dioctilo	-	-	0,4	0,4	0,4	0,4	0,9	0,9
Disolventes y diluyentes	84,6	84,6	84,8	84,8	84,8	84,8	84,3	84,3

* Cloruro de polivinilo 86 %; acetato de vinilo 14 %

** Cloruro de polivinilo 86 %; acetato de vinilo 13 %;
ácido maleico interpolimerizado 1 %

Ensayos de disolución estáticos y dinámicos

Se efectuaron ensayos estáticos y dinámicos de disolución en laboratorio, empleando agua de mar natural filtrada. Las soluciones de ésteres plastificados se aplicaron con pincel sobre probetas de PVC cilíndricas hasta alcanzar un espesor promedio de 50 μm .

Se dejó secar al aire durante 120 horas a 25 ± 2 °C y 65 ± 5 % de HR hasta peso constante; luego tres probetas de cada tipo fueron sometidas durante 240 horas a ensayos de lixiviación estáticos y dinámicos en laboratorio. En el ensayo estático se efectuó una ligera agitación, mientras que el dinámico se realizó en un dispositivo especialmente diseñado, con agua circulante a una velocidad de 6-7 $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$. En ambos casos los cilindros se colocaron sobre un portaprobetas estático fijo.

Las probetas fueron pesadas antes y después del ensayo; en este último caso se las sometió a un secado al vacío hasta obtener peso constante. Los resultados obtenidos se expresaron como promedio de tres determinaciones.

RESULTADOS Y DISCUSION

Formación de ésteres

La esterificación, que se realiza sin ningún tipo de iniciador o catalizador, se caracteriza por las crepitaciones y formación de espuma hasta que se completa la reacción con la resina; esto último ocurre al finalizar la eliminación de agua de reacción, que se ha ido acumulando en la trampa de Dean-Stark. En todos los casos la cantidad de agua eliminada tiene valores muy cercanos al agua teórica lo que indica un alto rendimiento de la reacción (Tabla II).

TABLA II
AGUA ELIMINADA Y RENDIMIENTO DE LA ESTERIFICACION

Resina N°	Agua teórica a eliminar ml/100 g solución	Agua real eliminada ml/100 g sal	Rendimiento %
1	0,595	0,560	94
2	0,409	0,390	95
3	0,595	0,650	94
4	0,595	0,560	94

Con el objeto de establecer si han reaccionado todos los carboxilos libres de la resina, o si se ha utilizado el anillo maleico, se determinó el índice de acidez de cada producto de esterificación de la resina empleada y la acidez remanente necesaria para completar la reacción que provendría de la rotura del anillo maleico. Queda una pequeña cantidad de óxido de tributil estaño en solución, ya que la reacción se realiza en medio solvente (tolueno). Este es el significado de los valores que se indican en la Tabla III.

En los tres casos mencionados donde la variación del índice de acidez (ΔI_a) es positiva, la esterificación se lleva a cabo con los carboxilos libres de la resina. Tomando como ejemplo la resina colofonia, que es una mezcla de ácidos con un carboxilo libre (abiético, neoabiético y en menor cantidad pimárico, isopimárico y levopimárico) y que resinas de alta pureza pueden llegar a un contenido de 66 % de ácidos [8], la reacción con el ácido preponderante (abiético) es:

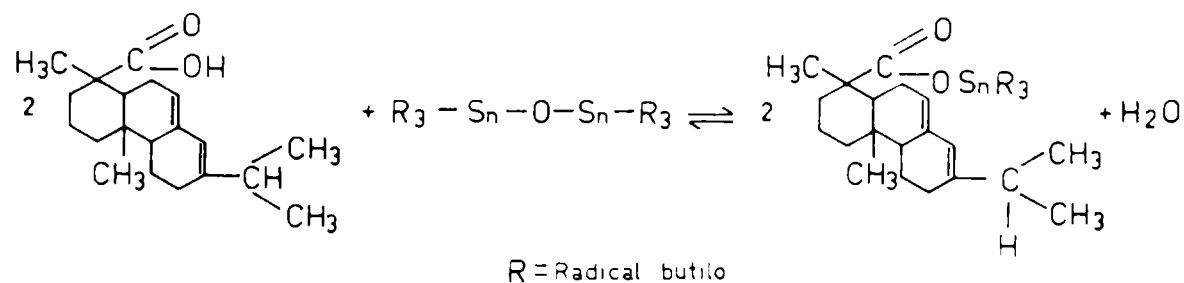
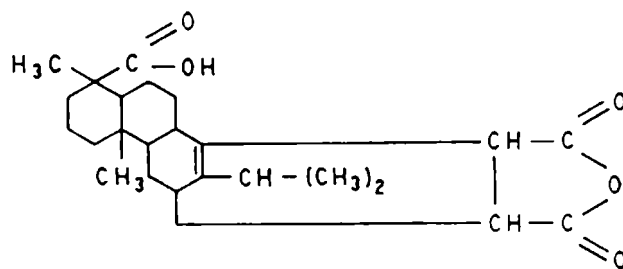


TABLA III

**DISMINUCION DEL INDICE DE ACIDEZ EN FUNCION DE LA
REACCION DE ESTERIFICACION (mg KOH/g muestra)**

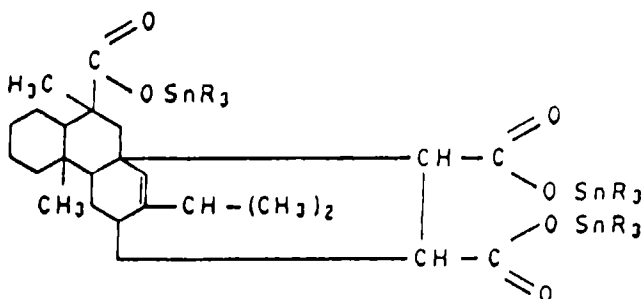
Resina N°	la Resina original (Ia)	la Ester (Resina 100 %) (Iae)	la Ester referido a resina original (Iar)	la utilizada de la resina original (Iau=Ia-Iar)	la Teórico mínimo (Iat)	Luego de esterificar (Δ =Iau-Iat)
1	122,40	22,75	33,26	89,14	86,88	+ 2,26
2	20,00	8,00	11,70	8,30	86,88	-78,58
3	136,60	33,00	48,25	88,35	86,88	+ 1,47
4	197,50	52,50	76,77	120,73	86,88	+33,85

De todos los ácidos presentes, el levopimárico, es el menos estable, pasando a cualquiera de las otras formas o reaccionando con el anhídrido maleico en la colofonia maleinizada, para dar un compuesto cuya fórmula es:



Acido maleolevopimárico

En la reacción con la muestra número 2, el óxido de tributil estaño, tras reaccionar con gran parte de los carboxilos libres, rompe la unión anhídrido, lo cual se manifiesta en una disminución de la acidez libre al final de la reacción, produciendo el siguiente compuesto:



que se ha detectado por espectrometría IR.

En todos ellos se verifica que a una longitud de onda en la zona de 1700 cm^{-1} el pico de absorción correspondiente a la función carbonilo ácido es mayor para las resinas que para los ésteres, Esto demuestra que se ha producido la reacción de esterificación. En la longitud de onda de 1790 cm^{-1} , las resinas maleinizadas tienen un pico de absorción característico del grupo anhídrido de ácido, que subsiste en los ésteres provenientes de resinas con suficiente acidez libre para esterificar todo el óxido de tributil estaño (resinas número 3 y 4). No ocurre lo mismo en el éster proveniente de la resina número 2, ya que la misma tiene un $\lambda = 20$, que es varias veces inferior al valor mínimo necesario para producir la reacción estequiométrica (Tabla III).

Interpretando el espectro realizado sobre una porción del éster número 2, se observa la desaparición del pico de absorción del anhídrido de ácido; esto puede interpretarse como una evidencia de la rotura del anillo, dando lugar a la reacción de esterificación con el óxido de tributil estaño. Los espectros IR obtenidos para las resinas maleinizadas son similares a los informados por Smith y Wise [8].

Analizando lo ocurrido con el óxido de tributil estaño de acuerdo con Hoffman [9], los espectros muestran la desaparición del pico de absorción característico de la unión Sn-O-Sn en la longitud de onda 770 cm^{-1} y la aparición de otro pico en 1640 cm^{-1} característico del grupo tributil carboxilato. Todo lo expuesto confirma que se ha producido la reacción de esterificación prevista con todas las resinas en estudio (Fig.1).

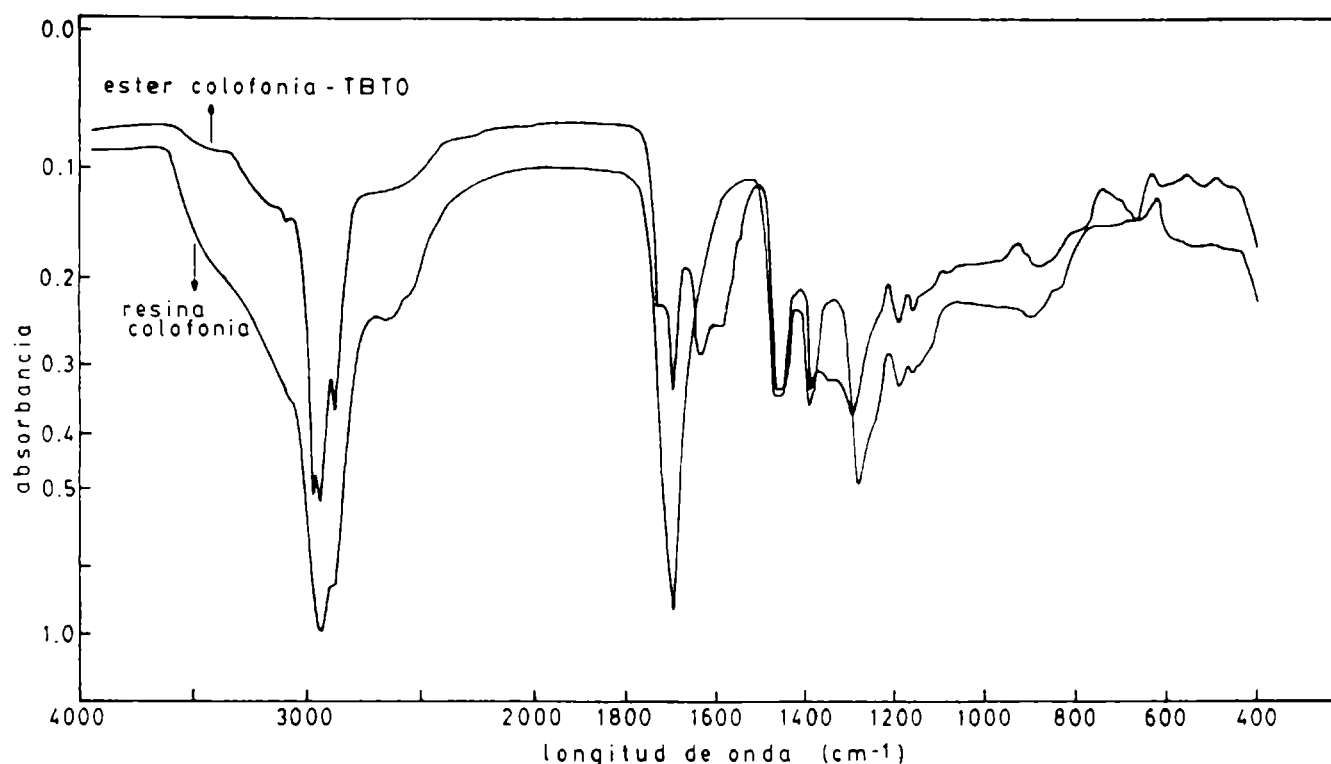
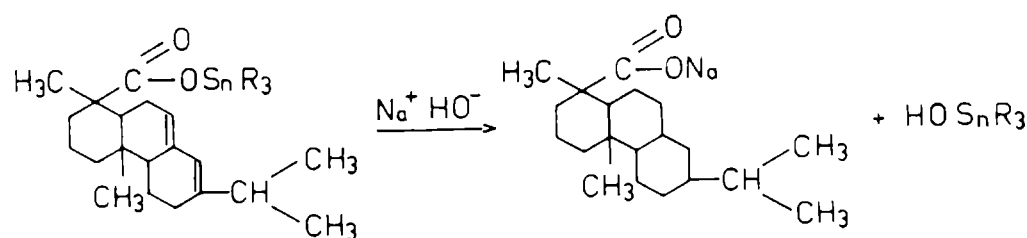


Fig. 1. Diagramas IR correspondientes a la resina colofonia WW y al ester colofonia WW-TBTO.

Velocidad de disolución en condición estática y dinámica

En ensayos de inmersión previos, se pudo observar que las películas sumergidas tomaban un color blanquecino, lo que evidenciaba absorción de agua y distensión del recubrimiento. En esas condiciones, los ésteres se hidrolizaban, saponificándose y dejando en libertad el tóxico, de acuerdo al mecanismo de las reacciones de este tipo [10]; esto último para el éster más sencillo de la colofonia, está representado por la siguiente ecuación:



Los valores de velocidad de disolución estática (V_e) y velocidad de disolución dinámica (V_d), obtenidos como diferencia de peso en las condiciones indicadas en la parte experimental, se expresaron en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Se calculó además la relación de disolución V_d/V_e , denominándose a la misma coeficiente de velocidad absoluta de disolución (V_a).

Un análisis de los valores obtenidos (Tabla IV) permite clasificar a los ésteres en tres grupos: un **grupo A**, constituido por resina colofonia WW que muestra

TABLA IV
VELOCIDAD DE DISOLUCION DE LOS LIGANTES

Ester a base de resina	Ligante N°	Tipo de resina coligante*	Velocidad de disolución**		Coeficiente de velocidad de disolución (Va)
			Estática (Va)	Dinámica (Vd)	
Colofonia WW (Ia = 122,4)	1	A	0,318	0,720	2,26
	2	B	0,333	0,737	2,21
Colofonia maleinizada (Ia = 20,0)	3	A	0,047	0,261	5,55
	4	B	0,053	0,265	5,00
Colofonia maleinizada (Ia = 136,6)	5	A	0,077	0,413	5,37
	6	B	0,086	0,451	5,25
Colofonia maleinizada (Ia = 197,5)	7	A	0,019	0,175	9,26
	8	B	0,028	0,258	9,21

* La resina B posee acidez residual libre.

** La velocidad de disolución consignada es el promedio de tres determinaciones.

altos valores de disolución en ambos ensayos y un bajo coeficiente de velocidad absoluta de disolución; un **grupo B**, constituido por resina colofonia maleinizada de bajo e intermedio índice de acidez, con un coeficiente de velocidad absoluta de disolución de valor medio y un **grupo C**, constituido por una resina maleinizada de alto índice de acidez y que muestra un índice de velocidad absoluta de disolución elevado. En términos generales puede decirse que, entre cada grupo, las variaciones son marcadas y corresponden aproximadamente a una diferencia del orden del 100 %.

Analizando los valores de la Tabla IV, se puede observar que aquellos ligantes formulados con resina B (cloruro de polivinilo 86 %; acetato de vinilo 13 % y ácido maleico interpolimerizando 1 %), presentan mayores velocidades de disolución tanto estática como dinámica y un menor coeficiente de velocidad absoluta de disolución.

No hay evidencia que indique influencia del tipo y contenido de plastificante sobre dichos parámetros, mientras que los valores de velocidad de disolución estática y dinámica disminuyen a medida que aumenta el índice de acidez de la resina esterificada, aumentando paralelamente el coeficiente de velocidad absoluta de disolución.

El significado del comportamiento observado, se podrá interpretar cuando se comparen estos resultados con los obtenidos en balsa experimental. Sin embargo, el cálculo de estos tres parámetros puede resultar una ayuda importante para los formuladores de pinturas antiincrustantes, ya que muestran una clara diferenciación entre ligantes, tanto más importante cuando es este componente de la formulación el que determina casi de modo excluyente, la velocidad de lixiviación del tóxico en agua de mar y por lo tanto el eficiente comportamiento de la película aplicada a través del tiempo.

CONCLUSIONES

1. Se prepararon diferentes matrices solubles aptas para ser utilizadas, en la formulación de pinturas antiincrustantes, esterificando la resina colofonia WW o sus derivados maleinizados con óxido de tributil estaño, mediante reacciones de fácil ejecución y control.

2. Para que se produzca dicha esterificación en las resinas maleinizadas es necesario que la resina posea un índice de acidez mínimo (no inferior a 100 mg KOH/g de muestra) de tal forma que la reacción ocurra con los carboxilos libres del grupo ácido de la molécula de resina, sin ruptura de los anillos maleicos. En este último caso podría tener lugar una alteración en las propiedades de las resinas que pueden afectar su solubilidad en agua de mar.

3. Las resinas maleinizadas mejoran su flexibilidad por esterificación, debido probablemente a un efecto de plastificación o a un aumento del volumen molecular producido por la esterificación con óxido de tributil estaño. Dado que los ésteres resultantes se emplean como aditivos y van acompañados por otra resina formadora del "film", es necesario el empleo de un plastificante externo en proporciones variables para obtener una película final de características adecuadas.

4. Los ensayos de disolución realizados en laboratorio con películas de diferentes ligantes que contienen ésteres de las resinas empleadas, indican cualitativamente la disolución de estaño en agua de mar natural filtrada.

AGRADECIMIENTOS

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), cuya contribución económica permitió el desarrollo de este trabajo, y al Lic. R. Pérez Duprat por la realización e interpretación de los espectros IR.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Evans, B.C., Smith, P.J.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **58**, 160-169, (1975).
- [2] Christie, A.O.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **60**, 348-353 (1977).
- [3] Castelli, V.J. Yeager W.L.- **ACS Symposium Series**, **33**, 239-247 (1972).
- [4] Van Londen, A.M.- **Metal Finishing**, **70**, december, 42-46, (1972).
- [5] Dyckman, E.J., Montemarano, J.A.- **American Paint Journal**, August 20, 66-75, (1973).
- [6] Gitlitz, M.H.- **J. Coat. Tech.**, **53** (678), 46-52, (1981).
- [7] Drisko, R.W.-U.S. Patent 4.039.494, august 2, (1977).
- [8] Smith, C.D., Wise, J. K.-**J. Paint Tech.**, **41** (532), 338-344, (1969).
- [9] Hoffman, J.F., Kappel, K.C., Frenzel, L.M., Good, M.L.- **Organometallic Polymers**. Academic Press, New York, 195-205, (1978).
- [10] Breslow R.- **Mecanismo de reacciones orgánicas**, Editorial Reverté, 171-177. Barcelona, (1967).

PINTURAS ANTICORROSIVAS CON FOSFITO BASICO DE CINC COMO PIGMENTO INHIBIDOR

ANTICORROSIVE PAINTS CONTAINING ZINC HYDROXY PHOSPHITE AS INHIBITIVE PIGMENT

C. A. Giúdice* y B. del Amo**

SUMMARY

The good behaviour of organic coatings depends on the fact that corrosion inhibitors permit to the metal to avoid the deterioration caused by water, oxygen and ions penetrating through the coating.

There are not doubt that the use in coatings of some anticorrosive pigments is really a substantial factor of pollution. The inhibitive pigments more employed are compounds derivated of chrome or lead, of high toxic action. For this reason, the use of zinc hydroxy phosphite as anticorrosive pigment was studied in this paper since its non toxic characteristics makes very interesting to employ it in anticorrosive formulations.

Salt fog and ohmic resistance tests were made on the experimental paints applied on steel panels. Results of these tests permite to conclude that it is possible to achieve good anticorrosive protection using paints pigmented with zinc hydroxy phosphite without produce environmental pollution.

Palabras clave (key words): *pintura anticorrosiva; resina epoxídica; concentración de pigmento en volumen; concentración crítica de pigmento en volumen; fosfito básico de cinc; pigmento anticorrosivo no tóxico (anticorrosive paint; epoxy resin; pigment volume concentration; critical pigment volume concentration; zinc hydroxy phosphite; non-toxic anticorrosive pigment).*

INTRODUCCION

La corrosión puede ser definida como la destrucción de un metal (hierro, acero, cinc, etc.) por medio de reacciones químicas o electroquímicas. La mayoría de los metales son químicamente activos y tienden a convertirse en productos más estables [1].

Desafortunadamente, la capa natural de óxidos posee defectos (heterogeneidades) que son responsables de la generación de celdas de corrosión localizadas que conducen al deterioro de la superficie metálica. Esta tendencia a la corrosión de los metales puede controlarse mediante el empleo de pinturas: la aplicación de una eficiente cubierta protectora es el método más conveniente tanto

* Miembro Carrera del Investigador del CONICET y Subdirector del CIDEPINT

** Miembro Carrera del Investigador del CONICET

desde un punto de vista técnico como económico.

El comportamiento satisfactorio depende, entre otras variables, de que el pigmento inhibidor empleado permita que el metal no se deteriore cuando está expuesto en un medio agresivo constituido por agua, oxígeno, iones, etc. que permean a través de la película. En general, el mecanismo de acción de estas pinturas es formar, por acción de los pigmentos inhibidores solubles, productos complejos y estables que pasivan el metal [2] o bien, proteger galvánicamente el sustrato mediante el empleo de pigmentos metálicos menos nobles. El ligante, por su parte, debe satisfacer ciertos requisitos muy importantes para que la pintura resulte eficiente; así por ejemplo, debe ser resistente al medio y además permitir el proceso difusional para que el pigmento inhibidor actúe. Esta condición se cumple con mayor facilidad cuando la concentración de pigmento en volumen de la pintura anticorrosiva (PVC) se encuentra cerca de la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC) [3].

Los pigmentos inhibidores de la corrosión más comúnmente usados, tales como compuestos derivados del plomo o cromo, son causantes de importantes problemas de toxicidad para el operario y de contaminación ambiental que se extienden desde la manufactura hasta la aplicación de la pintura. Por esta razón, el objetivo de este trabajo fue formular y elaborar pinturas anticorrosivas epoxídicas empleando un pigmento como el fosfito básico de cinc que no presenta riesgos para el ser humano. Se estudió la influencia de la concentración de pigmento en volumen y de la relación pigmento anticorrosivo/pigmento inerte sobre la capacidad inhibidora de las pinturas.

COMPOSICION DE LAS PINTURAS

1. **Pigmentación anticorrosiva.** Las muestras se elaboraron con fosfito básico de cinc como pigmento anticorrosivo; las características de este pigmento se indican en la Tabla I.

El tetroxicromato de cinc se tomó como pigmento de referencia dado el eficiente comportamiento manifestado en trabajos anteriores [4, 5]. La tendencia actual es proceder a su reemplazo debido a la supuesta acción cancerígena que presentaría.

El fosfito básico de cinc muestra una toxicidad oral aguda para ratas LD 50 mayor que 5000 mg.kg^{-1} ; como referencia se puede citar a la aspirina con LD 50 de 1750 mg.kg^{-1} y a la cafeína con LD 50 de 200 mg.kg^{-1} [6].

2. **Material formador de película.** La capacidad inhibidora de la corrosión de una pintura está relacionada con la adecuada selección del pigmento activo como así también con las propiedades del ligante empleado.

En este trabajo se estudió el comportamiento de pinturas pigmentadas con fosfito básico de cinc basadas en un ligante epoxídico [7, 8]. Este ligante estuvo formado por una base con un equivalente epoxídico 450 y un endurecedor constituido por una poliamida (valor amina 210-220). La mezcla solvente empleada estuvo compuesta por xileno (42,7 %), butanol (14,6 %) y un hidrocarburo oxigenado (42,7 %).

3. **Concentración de pigmento en volumen.** La concentración de pigmento en volumen

TABLA I
CARACTERISTICAS DEL FOSFITO BASICO DE CINC

Color	Blanco
Absorción de aceite (g.100 g ⁻¹)	19
Tamaño medio de partícula (µm)	3
Densidad (g.cm ⁻³)	3,98
Solubilidad en agua (mg.100 ml ⁻¹)	0,004
Resistencia específica (ohm.cm ⁻¹)	9.700
Toxicidad oral aguda (ratas) LD 50	mayor que 5000 mg.kg ⁻¹
Toxicidad oral aguda por inhalación (ratas)	mayor que 5,1 mg.l ⁻¹
Irritación primaria de la piel (conejos)	no irritante
Irritación primaria de los ojos (conejos)	no irritante

TABLA II
CAMARA DE NIEBLA SALINA (ASTM B-117/79, 1000 horas)

PVC, %	Relación en volumen pigmento inhibidor/pigmento inerte			
	20/80	30/70	40/60	50/50
30,0	6	8	9	9
35,0	4	9	9	9
40,0	2	5	7	9
45,0	1	3	4	6
50,0	1	2	2	4

Nota: Sólo se observó un ligero ampollamiento en la pintura formulada con PVC 30,0 % y relación 50/50.
La pintura de referencia (tetroxicromato de cinc) presentó el valor 9 como grado de oxidación.

(PVC) influye significativamente sobre las propiedades de la película ya que a medida que aumenta dicha concentración decrece la tendencia al ampollamiento, disminuye simultáneamente el brillo y mejora la adhesión entre capas; además, hasta un determinado valor, no afecta marcadamente la permeabilidad de la película.

En general, las pinturas anticorrosivas están formuladas con una concentración de pigmento en volumen ligeramente por debajo de la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC). Cuando se alcanza la citada concentración el ligante ocupa todos los huecos existentes entre las partículas de pigmento [9].

Se elaboraron muestras con PVC de 30, 35, 40, 45 y 50 % .

4. Relación pigmento anticorrosivo/pigmento inerte. Se emplearon dos pigmentos inertes en forma conjunta: óxido férrico y talco micronizado (relación 1/1 en volumen).

El óxido férrico es un pigmento que se caracteriza por su estabilidad frente a la luz solar, humedad, ácidos débiles, solventes, aceites y resinas. Muestra excelente poder cubriente y satisfactoria dispersabilidad [10]; el índice de absorción de aceite del óxido férrico empleado es 22-24 g.100 g⁻¹. La contribución del óxido férrico es de naturaleza física [11], ya que disminuye la permeabilidad del "film" y protege de la acción de los rayos ultravioleta cuando se emplea en pinturas de terminación.

El talco posee una alta absorción de aceite (30-50 g.100 g⁻¹), aspecto que limita la cantidad que puede ser incorporada a la pintura. Su presencia contribuye a impartir propiedades antisedimentantes, buena pintabilidad, satisfactorio nivelado como así también resistencia al agua y a la humedad.

Uno de los objetivos del trabajo fue intentar establecer la relación óptima entre pigmento inhibidor/pigmento inerte para alcanzar una eficiente protección anticorrosiva con una mínima cantidad de pigmento inhibidor (reducción de costos). Las relaciones pigmento inhibidor/ pigmento inerte consideradas fueron: 20/80, 30/70, 40/60 y 50/50 en volumen.

PREPARACION DE LAS PINTURAS

Se realizó en escala de laboratorio empleando un molino de bolas de porcelana de 3,3 litros de capacidad. Las condiciones operativas del molino fueron especialmente consideradas a fin de obtener una eficiente dispersión de los pigmentos [12].

Para la preparación de las pinturas se colocó en el molino de bolas la base constituida por la resina epoxídica disuelta en la mezcla de solventes, dispersando los pigmentos durante 24 horas.

El aditivo reológico seleccionado (arcilla modificada con amina) fue agregado en forma de gel después de la dispersión de los pigmentos empleando un equipo de alta velocidad. El contenido de aditivo reológico fue, en todas las muestras, 1,5 % en peso sobre pintura.

El acelerador se mezcló con la base de la pintura inmediatamente antes de la aplicación en la relación propuesta por el fabricante.

ENSAYOS REALIZADOS

Se seleccionaron chapas de acero SAE 1010 de 150 x 80 x 2 mm. La superficie fue arenada al grado ASa 2 1/2 (Norma SIS 05 59 00/67) con una rugosidad máxima (Rm) de 40 micrometros. Las chapas se desengrasaron previamente y sobre ellas se aplicaron las pinturas experimentales con un espesor promedio de película seca de 80 ± 5 micrometros, dejando secar 24 horas entre capas. Después de 7 días de secado a 20 ± 2 °C, se procedió a realizar los ensayos.

Resistencia a la niebla salina

Las muestras fueron colocadas en una cámara de niebla salina cuyas características de funcionamiento se ajustan a lo establecido en la norma ASTM B-117/79, sometiéndolas a pulverización con solución de cloruro de sodio al 5 %; el pH de la solución fue de 6,5-7,2 y la temperatura de 35 ± 1 °C [13]. Los paneles fueron observados a las 1000 horas de ensayo. El grado de oxidación fue calificado empleando la escala de la Norma ASTM D 610-68 (revisada 1974), pero a diferencia de lo indicado en esa especificación, se removió la película y la observación se realizó sobre la chapa desnuda. Los ensayos se llevaron a cabo por triplicado, determinándose el valor medio de los resultados obtenidos.

Resistencia óhmica

Sobre las chapas pintadas se adhirió, utilizando un producto epoxídico, un tubo de acrílico de 50 mm de diámetro y 100 mm de altura. Los tubos fueron llenados con solución de cloruro de sodio al 3,6 % . El contraelectrodo estuvo formado por un disco de acero inoxidable ubicado en el interior del tubo.

Las medidas de resistencia se realizaron con un puente de conductividad a una frecuencia de 1000 Hz [14]. Los ensayos se realizaron por triplicado, calculándose el valor promedio.

Concentración crítica de pigmento en volumen

Se determinó la permeabilidad de películas libres empleando el método de Gardner [15]; los ensayos se realizaron por triplicado, promediando los resultados obtenidos. Posteriormente se graficaron los valores experimentales en función de los diferentes PVC considerados para cada relación pigmento inhibidor/pigmento inerte. El punto de inflexión de esas curvas permitió estimar la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC).

RESULTADOS Y DISCUSION

El grado de oxidación de los paneles pintados y la resistencia óhmica de las películas estudiadas se presentan en las Tablas II y III, respectivamente. Por su parte, los valores de la concentración crítica de pigmento en volumen se muestran en la Tabla IV.

TABLA III
RESISTENCIA OHMICA DE LAS PELICULAS DE PINTURA, OHM

PVC, %	Relación en volumen pigmento inhibidor/pigmento inerte			
	20/80	30/70	40/60	50/50
30,0	$6,5 \times 10^5$	$3,8 \times 10^7$	$8,7 \times 10^7$	$8,8 \times 10^7$
35,0	$8,3 \times 10^4$	$1,2 \times 10^7$	$5,1 \times 10^7$	$7,9 \times 10^7$
40,0	$5,5 \times 10^4$	$4,8 \times 10^5$	$3,3 \times 10^6$	$8,4 \times 10^7$
45,0	$3,9 \times 10^4$	$6,3 \times 10^4$	$8,1 \times 10^4$	$4,3 \times 10^5$
50,0	$3,3 \times 10^4$	$3,8 \times 10^4$	$3,5 \times 10^4$	$3,9 \times 10^4$

Nota: La pintura de referencia (tetroxicromato de cinc) presentó un valor de $7,8 \times 10^7$ ohm.

TABLA IV
CONCENTRACION CRITICA DE PIGMENTO EN VOLUMEN*

Relación pigmento inhibidor/pigmento inerte	CPVC, %
20/80	≤ 30
30/70	34-36
40/60	36-38
50/50	40-42

* Determinado por el método de Gardner [5] para un espesor de película de $80 \pm 5 \mu\text{m}$

Un primer análisis de los resultados incluidos en las tablas citadas indica:

1. **Pinturas con relación pigmento inhibidor/pigmento inerte 20/80.** El valor de CPVC es el más bajo de todas las relaciones consideradas; se observa además un mayor grado de oxidación y una menor resistencia óhmica para los PVC que superan el 30 %. Esto es particularmente significativo ya que estas muestras incluyen un mayor contenido de pigmento inhibidor.

La pintura formulada con un PVC de 30,0 % (6 % de pigmento inhibidor) presentó el mejor comportamiento de la serie.

2. Pinturas con relación pigmento inhibidor/pigmento inerte 30/70. El valor de CPVC aumentó con respecto al presentado por las muestras con relación 20/80; el resultado obtenido está comprendido entre 34-36 % .

Las pinturas de esta serie mostraron una satisfactoria performance hasta el PVC 35 % (bajo grado de oxidación y adecuada resistencia óhmica); para un PVC igual o superior al 40 % (estas muestras incluyen un contenido más alto de pigmento inhibidor), la eficiencia de la protección disminuyó (mayor grado de oxidación y menor resistencia óhmica).

La pintura formulada con un PVC de 35 % (10,5 % de pigmento inhibidor) mostró una excelente capacidad protectora.

3. Pinturas con relación pigmento inhibidor/pigmento inerte 40/60. El CPVC continuó incrementándose, resultando ligeramente inferior a 38 % ; para un PVC de 40 % o más, el grado de oxidación aumentó (menor resistencia óhmica).

La mejor eficiencia de las pinturas elaboradas con la relación 40/60 se registró con las muestras de PVC 30 % (12,0 % de pigmento inhibidor) y de 35 % (14,0 % de pigmento inhibidor).

4. Pinturas con relación pigmento inhibidor/pigmento inerte 50/50. El CPVC osciló aproximadamente en 40-42 % ; las muestras formuladas con un PVC de hasta 40 % presentaron adecuada capacidad protectora (poca oxidación y alta resistencia óhmica) mientras que con PVC mayores la performance disminuyó sensiblemente.

La mejor eficiencia de la serie la presentaron las muestras formuladas con valores de PVC 30, 35 y 40 % (15,0; 17,5 y 20,0 % de pigmento inhibidor, respectivamente).

CONCLUSIONES

1. El PVC y la relación pigmento inhibidor/pigmento inerte ejercen una significativa influencia sobre la eficiencia anticorrosiva de las muestras formuladas y elaboradas en escala de laboratorio.

2. Un incremento de la relación pigmento inhibidor/pigmento inerte condujo a un aumento del CPVC; esto último es atribuible al mayor índice de absorción de aceite que presenta el pigmento inerte (óxido férrico/talco micronizado, relación 1/1 en volumen) con respecto al pigmento inhibidor.

3. Para cada relación pigmento inhibidor/pigmento inerte, un aumento del PVC (para valores inferiores al CPVC) no influyó marcadamente sobre la capacidad protectora de las muestras estudiadas; superado el valor crítico la eficiencia disminuyó sensiblemente.

4. Para cada PVC considerado, un aumento de la relación pigmento inhibidor/pigmento inerte permitió alcanzar una mayor eficiencia anticorrosiva; sin embargo, superado un valor de relación determinado que es función del PVC, la eficiencia se mantuvo prácticamente constante (similar grado de oxidación).

5. Las pinturas de mayor eficiencia (grado de oxidación 9) estuvieron

formuladas con PVC 30,0 % (relaciones pigmento inhibidor/pigmento inerte 40/60 y 50/50), 35 % (relaciones 30/70, 40/60 y 50/50) y 40 % (relación 50/50). Sin embargo, contemplando el aspecto económico y a fin de seleccionar la pintura de menor costo, se debería optar por aquella formulada con un PVC de 35 % y relación pigmento inhibidor/pigmento inerte 30/70 (incluye sólo 10,5 % en volumen de fosfito básico de cinc). Esta pintura presentó un similar comportamiento que le muestra de referencia basada en tetroxicromato de cinc.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y al Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo como así también al Dr. Vicente Vetere por la colaboración prestada en el ensayo electroquímico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] New England Society for Coatings Technology.- **J. Coat. Technology**, 53 (683), 27 (1981).
- [2] Leidheiser, H.- **J. Coat. Technology**, 53 (678), 29 (1981).
- [3] Funke, W.- **J. Coat. Technology**, 55 (705), 31 (1983).
- [4] Caprari, J., del Amo, B., Giúdice, C., Ingeniero, R.- **Corrosión y Protección**, IX (9-10), 35 (1978).
- [5] Caprari, J., del Amo, B., Rodríguez Presa, H., Rascio, V.- **Proceedings V International Congress on Marine Corrosion and Fouling**, Barcelona, España, 469 (1980).
- [6] Haagensohn, K.A., Ross, R.T.- **Pigment and Resin Technology**, 8 (7), 5 (1979).
- [7] Viñas, A., Guillén Rodrigo, A.- **Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección**, XII (4), 7 (1981).
- [8] Carew, J.K., Cheriyan Hadi, A.M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 72 (10), 397 (1989).
- [9] Bishop, D.M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 64 (2), 57 (1981).
- [10] Kresse, P.- **Corrosión y Protección**, X (2), 7 (1979).
- [11] Love, C.- **Pigment Handbook**, ed. Temple Patton, John Wiley and Sons, N.Y., EE.UU., 323 (1973).
- [12] del Amo, B., Giúdice, C., Rascio, V.- **J. Coat. Technology**, 56 (719), 63 (1984).
- [13] Funke, W.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 62 (2), 63 (1979).
- [14] Vetere, V., Rozados, F., Carbonari, R.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 61 (11), 419 (1978).
- [15] Grosman, G.M.- **Paint Testing Manual**. Ed. G.G. Sward, ASTM STP 500, pp 341 (1972).

CAPACIDAD ANTICORROSIVA Y RESISTENCIA AL AMPOLLAMIENTO DE PELICULAS DE PINTURAS PIGMENTADAS CON OXIDO DE HIERRO MICACEO

RUSTING AND BLISTERING RESISTANCE OF LAMELLAR MICACEOUS IRON OXIDE PAINTS

C.A. Giúdice*

SUMMARY

Lamellar micaceous iron oxide paints are successfully employed to provide longlife corrosion protection for metallic structures when exposed to highly aggressive environments. The aim of this work was to formulate and manufacture lamellar micaceous iron oxide/vinyl paints, able to be used on the protection of steel structures submerged in water. Variables studied were level pigmentation (pigment volume concentration) and average particle size of lamellar micaceous iron oxide (dispersion time). The influence of variables considered was established by measuring the electrode potential (electrochemical test), blistering and rusting degree (water immersion and salt spray testing).

Palabras clave (key words): *óxido de hierro micáceo, concentración de pigmento en volumen, tiempo de dispersión, tamaño de partícula, ampollamiento, oxidación, potencial de electrodo (micaceous iron oxide, pigment volume concentration, dispersion time, average particle size, blistering, rusting, electrode potential).*

INTRODUCCION

En los últimos años, las estructuras metálicas expuestas en medios altamente agresivos, como por ejemplo el marino o el industrial, están en muchos casos protegidas con pinturas que incluyen óxido de hierro micáceo como pigmento en su formulación.

El óxido de hierro micáceo es un mineral que, adecuadamente procesado, presenta partículas de forma laminar [1]; su composición química consiste fundamentalmente en óxido férrico. Cuando una pintura basada en este pigmento se aplica sobre un sustrato, las partículas, de forma similar a la mica, se disponen paralelamente a la superficie, ligeramente superpuestas entre sí [2]; este sistema multicapa actúa como una efectiva barrera para controlar el acceso del vapor de agua, oxígeno, iones, etc. a la superficie metálica. Además protege el ligante de la radiación ultravioleta [5-7].

* Miembro Carrera del Investigador del CONICET y Subdirector del CIDEPINT

Es importante mencionar que hay disponibles en el mercado otros pigmentos basados en óxido de hierro y que obviamente no presentan esta característica morfológica [3-4]; las pinturas basadas en estos pigmentos no muestran el mismo comportamiento que las elaboradas con óxido de hierro micáceo.

Las pinturas protectoras, fundamentalmente las intermedias o "sealers", son frecuentemente formuladas para actuar como barrera con el fin de "aislar" el sustrato metálico del medio agresivo. Sin embargo, todas las cubiertas orgánicas son en alguna medida permeables al agua, oxígeno, etc. y en consecuencia no son barreras perfectas. Además, muchas películas presentan fallas cuando están expuestas a atmósferas muy húmedas o en inmersión; la formación de ampollas [5-8] es un problema frecuente debido a que las pinturas generalmente no se diseñan para permitir que el líquido que permea se disipe a través de la película y por ello esta última no puede resistir la formación de proyecciones resultantes de una pérdida de adhesión.

Las pinturas alcanzan la máxima vida útil cuando están correctamente formuladas y elaboradas. El óxido de hierro micáceo debe incorporarse en la concentración óptima [11], en un vehículo seleccionado considerando las condiciones de servicio.

El objetivo de este trabajo fue diseñar y preparar, en escala de laboratorio, pinturas vinílicas pigmentadas con óxido de hierro micáceo aptas para ser empleadas en la protección de superficies metálicas en contacto permanente con agua.

FORMULACION DE LAS PINTURAS

La composición de las pinturas diseñadas para las experiencias se indica en la Tabla I. La pigmentación estuvo constituida por óxido de hierro micáceo (aproximadamente 82 % en peso), provisto por Kärtner Montanindustrie GmbH y por barita micronizada y talco micronizado (silicato de magnesio). Como material formador de película se empleó la resina vinílica VYHD (un copolímero de 86 % de cloruro de vinilo y 14 % de acetato de vinilo), adecuadamente plastificada con parafina clorada al 42 % ; como aditivos se incorporaron un estabilizador expoxidico líquido, un agente dispersante y finalmente un espesante reológico.

La mezcla solvente consistió en 14,8 % de metil isobutil cetona, 17,6 % de acetato de cellosolve, 17,6 % de acetato de n-butilo y 50,0 % de xileno. Las muestras experimentales incluyeron aproximadamente un 50 % de sólidos en peso.

La variable de formulación estudiada fue la concentración de pigmento en volumen, PVC [12]; se contemplaron siete valores de PVC: desde 25 % hasta 50 %, con incrementos del 5 % .

PREPARACION DE LAS PINTURAS

La elaboración del vehículo se llevó a cabo disolviendo con agitación intensa la resina vinílica en la mayor parte del solvente, reservando una fracción de xileno para el ajuste final de viscosidad; posteriormente, y siempre con agitación, se incorporaron el plastificante y, finalmente, los aditivos.

La dispersión del pigmento en el vehículo se llevó a cabo en un molino de 3,3 litros de capacidad total, en condiciones operativas optimizadas en un trabajo previo [13].

TABLA I
COMPOSICION DE LAS PINTURAS, % EN PESO

Muestra	1	2	3	4	5	6	7
Oxido de hierro micaceo MIOX AS	42,9	47,9	52,2	55,9	59,2	62,2	64,8
Barita micronizada	6,3	7,0	7,6	8,2	8,7	9,1	9,5
Talco micronizado	3,1	3,5	3,8	4,1	4,3	4,6	4,8
Resina vinílica VYHD	36,6	31,7	27,5	23,8	20,6	17,7	15,1
Parafina clorada 42 %	9,1	7,9	6,9	6,0	5,2	4,4	3,8
Estabilizante epoxídico	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Aditivos dispersantes y tixotrópicos	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
PVC, %	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0

TABLA II
TAMAÑO MEDIO DE PARTICULA DEL OXIDO DE HIERRO MICACEO, μm

Tiempo de dispersión, h	Concentración de pigmento en volumen, %						
	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0
2	37	40	42	48	62	58	51
4	30	32	31	33	35	48	41
6	27	28	27	29	34	32	30
8	23	23	26	23	25	29	26

El tiempo de dispersión de la barita y del talco micronizados fue de 24 horas, mientras que para el óxido de hierro micáceo fue de 2, 4, 6 u 8 horas a fin de alcanzar diferente tamaño de partícula (variable de preparación).

Para el presente estudio se formularon 28 muestras (7 composiciones x 4 tiempos de dispersión), las cuales se elaboraron y ensayaron por duplicado (56 pinturas en total).

ENSAYOS REALIZADOS

Se calculó el diámetro medio de partícula del óxido de hierro micáceo a partir de la expresión $D = \frac{\sum NiDi}{\sum Ni}$ donde Ni es el número de partículas de diámetro Di presentes en el sistema.

Permeabilidad de la película

El ensayo se realizó sobre películas libres empleando el método de Gardner [15]. La cantidad de agua que permeó a través de la película de 100-120 μm de espesor en condiciones estacionarias a 25 °C, se determinó gravimétricamente y se expresó por unidad de área y de tiempo.

Posteriormente se graficaron los valores experimentales en función de los diferentes PVC considerados, para cada tiempo de dispersión. El punto de inflexión de estas figuras permitió calcular la concentración crítica de pigmento en volumen, CPVC.

Inmersión en solución 0,5 M de cloruro de sodio

Se emplearon para este ensayo paneles de acero SAE 1020, previamente arenados al grado ASa 2 1/2 (Norma SIS 05 59 00/67) con 40 μm de rugosidad máxima y desengrasados con tolueno. Las pinturas en estudio se aplicaron con pincel alcanzándose en todos los casos un espesor de película de $105 \pm 5 \mu\text{m}$.

Luego de 48 horas de secado en ambiente de laboratorio, los paneles pintados se sumergieron en solución 0,5 M de cloruro de sodio (pH 8,0; $20 \pm 0,5$ °C) durante 100 días. Se determinó el potencial de electrodo, el grado de oxidación (ASTM D 610-68, revisada 1974) y el grado de ampollamiento (ASTM D 714-56, revisada 1974), a diferentes tiempos de exposición.

Cámara de niebla salina

Para este ensayo se seleccionaron paneles de acero de características similares a los anteriormente citados, pero con las siguientes dimensiones: 70 x 180 x 20 mm. Los paneles pintados fueron expuestos en una cámara de niebla salina ajustada a la Norma ASTM B-117-73 (35 °C con pulverización continua de solución de cloruro de sodio al 5 %). Todas las muestras fueron ensayadas durante 1500 horas evaluándose en este caso los grados de oxidación y ampollamiento en forma similar a la realizada en la experiencia anterior.

TABLA III
PERMEABILIDAD DE LA PELICULA, $10^4 \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$

Tiempo de dispersión, h	Concentración de pigmento en volumen, %						
	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0
2	4,5	4,8	6,0	7,6	10,2	58,2	66,7
4	1,2	1,8	2,5	3,1	3,7	12,0	42,3
6	2,8	3,0	3,3	3,5	3,7	13,7	52,5
8	3,2	4,5	4,9	6,2	7,5	18,5	57,2

TABLA IV
CONCENTRACION CRITICA DE PIGMENTO EN VOLUMEN*

Tiempo de dispersión, h	CPVC, %
2	47-48
4	-54-55
6	52-53
8	50-51

* Permeabilidad de la película, método Gardner [15]

RESULTADOS Y DISCUSION

Diámetro medio de partícula del óxido de hierro micáceo

El análisis fotomicroscópico llevado a cabo permitió la determinación de la distribución de tamaño de las partículas del pigmento laminar empleado en la elaboración de las muestras en estudio; posteriormente se calculó el valor del diámetro medio correspondiente a cada pintura. Los resultados obtenidos, para cada PVC y tiempo de dispersión considerados, se incluyen en la Tabla II.

Se observó una significativa disminución del diámetro medio durante las primeras horas de la dispersión y que además, para obtener un determinado tamaño de partícula, es necesario incrementar el tiempo de dispersión a medida que aumenta la concentración de pigmento en volumen. Una excepción la presentan las pinturas formuladas con un PVC de 50,0 % para 12 horas de dispersión y con un PVC de 55,0 % para todos los tiempos considerados. Este último hecho se debe probablemente a que las pinturas citadas exhibieron un PVC más elevado que el valor crítico [16] y por consiguiente tuvieron una menor viscosidad aparente durante la elaboración, alcanzándose una mayor eficiencia de la dispersión.

Permeabilidad de la película

Los valores experimentales de permeabilidad de la película en función del tiempo de dispersión del óxido de hierro micáceo, para cada concentración de pigmento en volumen considerado, se indican en la Tabla III.

Las pinturas basadas en óxido de hierro micáceo y formuladas con un bajo nivel de pigmentación presentaron una reducida permeabilidad de película. Para concentraciones de pigmento mayores que la crítica (Tabla IV), la permeabilidad aumentó considerablemente con el incremento del PVC.

El tamaño medio de partícula del óxido de hierro micáceo, que es función del tiempo de dispersión, influyó tanto sobre la permeabilidad de la película como sobre el valor del CPVC.

Potencial de electrodo: ensayo de inmersión

El potencial de las pinturas formuladas con PVC menores que el CPVC (baja permeabilidad de película) permaneció prácticamente constante hasta el final del ensayo (100 días), variando entre 0,0 y -0,1 V/SCE. Sin embargo, es importante mencionar que algunas muestras, por ejemplo las pinturas 5 con 2 horas de dispersión y 6 con 4, 6 y 8 horas mostraron potenciales más activos (aproximadamente -0,10 V/SCE) en el período comprendido entre los 80 y 100 días de ensayo.

En lo referente al potencial de electrodo de las muestras formuladas con PVC mayores que el CPVC (pinturas 6 con 2 horas de dispersión y 7 con 2, 4, 6 y 8 horas), éstas mostraron un rápido desplazamiento hacia valores más anódicos (aproximadamente -0,65 V/SCE) desde prácticamente el inicio de la inmersión, lo cual indica una reducida capacidad protectora.

Grado de oxidación: ensayo de inmersión y cámara de niebla salina

Los resultados correspondientes a los paneles pintados (valores medios de los

TABLA V

GRADO DE OXIDACION (ASTM D 610-68, REVISADA 1974)

1. Inmersión en solución acuosa, 0,5 M de cloruro de sodio, pH 8,0; 20 ± 5 °C, 100 días

Tiempo de dispersión, h	Concentración de pigmento en volumen, %						
	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0
2	10	10	10	9	7	2	1
4	10	10	10	10	10	7	3
6	10	10	10	10	10	6	3
8	10	10	10	10	9	5	1

2. Cámara de niebla salina (ASTM B 117-73), 1500 horas

Tiempo de dispersión, h	Concentración de pigmento en volumen, %						
	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0
2	9	10	10	9	8	3	1
4	10	10	10	10	10	8	2
6	10	10	10	10	9	7	2
8	10	10	10	9	9	5	1

3. Cámara de niebla salina (ASTM B117-73), paneles sumergidos en solución 0,1 M de cloruro de sodio antes del pintado (la oxidación considerada no fue por ampollamiento), 500 horas

Tiempo de dispersión, h	Concentración de pigmento en volumen, %						
	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0
2	7	7	6	6	5	*	*
4	10	10	10	10	10	5	*
6	10	9	9	9	9	5	*
8	9	7	6	7	6	3	*

* Pinturas no ensayadas

ensayos realizados por duplicado) se incluyeron en la Tabla V. El juzgamiento del grado de oxidación se llevó a cabo empleando la Norma ASTM D 610, cuya escala varía desde 0 (aproximadamente 100 % de la superficie oxidada) hasta 10 (sin ataque o con menos de 0,01 % de la superficie corroída).

Los valores del grado de oxidación están en concordancia con los del potencial de electrodo obtenidos en el ensayo de inmersión. Así por ejemplo, las muestras diseñadas con valores de PVC menores que el crítico generalmente mostraron una satisfactoria resistencia a la corrosión, excepto aquéllas formuladas con un PVC cercano al CPVC cuyo comportamiento fue calificado como oxidación baja o moderada.

Con respecto a las pinturas con PVC mayores que el CPVC, el grado de oxidación alcanzado fue muy significativo.

Grado de ampollamiento: ensayo de inmersión y cámara de niebla salina

El ensayo mostró la excelente resistencia al ampollamiento de las pinturas estudiadas, tanto en el ensayo de inmersión (100 días) como en la cámara de niebla salina (1500 horas). La totalidad de los paneles pintados no mostró ampollamiento (calificación 10, Tabla VI), lo que indica que no se han producido proyecciones de líquido o gas (no se consideró el hinchamiento proveniente del ataque corrosivo).

Cámara de niebla salina: paneles sumergidos en solución 0,1 M de cloruro de sodio antes del pintado

La extraordinaria resistencia a la oxidación y a la formación de ampollas de las pinturas basadas en óxido de hierro micáceo estudiadas sugirió la realización de un ensayo en condiciones más exigentes a fin de establecer la influencia de las diferentes variables consideradas. Los paneles arenados y desengrasados con tolueno fueron sumergidos en una solución 0,1 M de cloruro de sodio durante 2 minutos y luego se secaron en estufa a 70 ± 5 °C durante 30 minutos. Esto se fundamenta porque en la práctica, con un concepto erróneo de su alcance, se limpian las superficies con chorro de agua de mar a presión en lugar de agua de red o bien permanecen expuestas mucho tiempo en atmósferas marinas antes del pintado. Finalmente, se aplicó la pintura y el espesor de película seca alcanzado fue de 105 ± 5 μm , mientras que el tiempo de secado antes de iniciar el ensayo fue de 48 horas.

Luego de 500 horas en la cámara de niebla salina, se evaluó el grado de oxidación (Tabla V) y el grado de ampollamiento (Tabla VI). En las tablas citadas sólo se incluyen los valores medios de los ensayos realizados por duplicado.

El grado de ampollamiento fue evaluado empleando la Norma ASTM D 714. El tamaño se califica con una escala arbitraria que varía de 10 a 0, en la cual 10 representa ausencia de ampollas. La frecuencia se define cualitativamente con D (denso), MD (medio denso), M (medio) y P (poco).

El fenómeno osmótico (difusión de agua hacia la interfase superficie metálica/película de pintura) producido por las sales depositadas previo al pintado favorecieron la oxidación y la formación de ampollas. Sin embargo, aún bajo estas severas condiciones agresivas, algunas pinturas formuladas con óxido de hierro micáceo resistieron la corrosión y no presentaron ampollas: las pinturas 4 y 5 (PVC de 40,0 y 45,0 %, respectivamente), elaboradas con 4 horas de dispersión del

TABLA VI**GRADO DE AMPOLLAMIENTO (ASTM D714-56, REVISADA 1974)****1. Inmersión en solución acuosa (100 días) y cámara de niebla salina (1500 horas)**

Tiempo de dispersión, h	Concentración de pigmento en volumen, %						
	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0
2	10	10	10	10	10	10	10
4	10	10	10	10	10	10	10
6	10	10	10	10	10	10	10
8	10	10	10	10	10	10	10

Valor 10: sin ampollas

2. Cámara de niebla salina (ASTM B 117-73, 500 horas), paneles sumergidos en solución 0,1 M de cloruro de sodio antes del pintado

Tiempo de dispersión, h	Concentración de pigmento en volumen, %						
	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0
2	10	10	10	10	10	*	*
4	6-M	8-F	9-F	10	10	10	*
6	9-F	10	10	10	10	10	*
8	10	10	10	10	10	10	*

Tamaño: 10, sin ampollas; 8, muy pequeña; 6, pequeña; 4, moderada y 2, grande.

Frecuencia: A, ausencia; P, poco; M, medio; MD, medio denso; D, denso

* Pinturas no ensayadas

pigmento laminar, mostraron el mejor comportamiento (calificación 10 en ambos ensayos).

CONCLUSIONES

1. Para cada concentración de pigmento en volumen considerada, el tiempo de dispersión del óxido de hierro micáceo influyó sobre el tamaño medio de partícula y en consecuencia sobre la permeabilidad de la película. Un aumento del tiempo de dispersión (menor tamaño de partícula) disminuyó la permeabilidad de la película hasta alcanzar un mínimo y luego se incrementó ligeramente.

2. Con el espesor de película seca empleado en las experiencias llevadas a cabo en este trabajo, el valor de la concentración crítica de pigmento en volumen CPVC dependió del tiempo de dispersión del óxido de hierro micáceo (tamaño medio de partícula). El más alto valor de CPVC (54-55 %) se alcanzó con 4 horas de dispersión.

3. La excelente resistencia a la corrosión y a la formación de ampollas de las pinturas formuladas con óxido de hierro micáceo ($105 \pm 5 \mu\text{m}$ de espesor de película seca) fue corroborado a través de los ensayos de inmersión (100 días, solución 0,5 M de cloruro de sodio) y cámara de niebla salina (1500 horas de exposición) realizados. Aún bajo severas condiciones osmóticas (los paneles fueron sumergidos en solución 0,1 M de cloruro de sodio antes del pintado) muchas de las pinturas estudiadas ($105 \pm 5 \mu\text{m}$ de espesor de película seca) presentaron una satisfactoria resistencia a la oxidación y al ampollamiento en cámara de niebla salina luego de 500 horas de ensayo.

4. Las pinturas estudiadas fueron formuladas y elaboradas en escala de laboratorio, teniendo en cuenta el objetivo fundamental de evitar la formación de ampollas, sin disminuir la resistencia a la corrosión. La permeabilidad de la película, que depende de la composición y también de la tecnología de elaboración, parece ser una variable fundamental a considerar.

5. Los resultados de laboratorio indican que el óxido de hierro micáceo provee una acción protectora eficaz por efecto barrera, ya que con pinturas correctamente formuladas y elaboradas la permeabilidad de la película compatibiliza satisfactoriamente la resistencia a la oxidación y el grado de ampollamiento. El óxido de hierro micáceo además no es tóxico ni inflamable, cumpliendo en consecuencia con las regulaciones vigentes en muchos países sobre contaminación y seguridad.

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) y a la CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires) por el apoyo brindado para el desarrollo de este trabajo, y a la firma Kärtner Montanindustrie GmbH por la provisión del óxido de hierro micáceo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bishop, D.M.- Micaceous iron oxide pigments. *JOCCA*, **64** (2), 57 (1981).
- [2] Cerutti, F.- Ossido di ferro micaceo. Una soluzione atossica contro la corrosione. *Pitture e Vernici*, **64** (1), 47 (1988).

- [3] Bishop, D.M. and Zobel, F.G.R.- Micaceous iron oxide paints, **JOCCA**, **66** (3), 67 (1983).
- [4] Wiktorek, S. and John, J.- Micaceous iron oxide in protective coatings. **JOCCA**, **66** (6), 164 (1983).
- [5] Montle, J.- The performance of pigments in barrier coatings, **J. Protective Coatings and Linings**, **6** (4), 38 (1987).
- [6] Claxton, A.E.- Lamellar or flake pigments in finishing paints for structural steelwork. **Official Diggest**, **36** (470), 268 (1964).
- [7] Carter, E.- Prevenzione dalla corrosione con p.v. base ossido di ferro micaceo. **Pitture e Vernici**, **63** (7), 19 (1987).
- [8] Funke, W.- Blistering of paint films, **NACE Corrosion Control by Organic Coatings**, pp. 97 (1981).
- [9] Haagen, H. and Funke, W.- Prediction of the corrosion protective properties of paint films by permeability data. **JOCCA**, **58** (10), 359 (1975).
- [10] Hendry, C.M.- Designed permeability of micaceous iron oxide coatings. **Journal of Coatings Technology** , **62** (786), 33 (1990).
- [11] Asbeck, W. and Van Loo, M.- Critical pigment volume relationships. **Industrial Eng. Chemistry**, **41** (7), 1470 (1949).
- [12] Patton, T.C.- **Paint Flow and Pigment Dispersion**, Wiley and Sons, New York, pp. 184 (1966).
- [13] Del Amo, B., Giúdice, C., Rascio, V.- Influence of binder dissolution rate on the bioactivity of antifouling paints. **J. Coatings Technology**, **56** (719), 63 (1984).
- [14] Patton, T.C.- **Pigment Handbook**, Vol. III, Wiley and Sons, New York, pp. 63 (1973).
- [15] Grosman, G.M.- **Paint Testing Manual**. Ed. G.G. Sward, ASTM STP 500, pp 341 (1972).
- [16] Shareef, K.M.A. and Yaseen, M.- Rheological parameters of red iron oxide-alkyd paints: their dependence of pigment content and on solubility parameters of solvent. **JOCCA**, **68** (6), 138 (185).

MECANISMO DE LA ACCION ANTICORROSIVA DE PINTURAS DE CINC-SILICATO DE ETILO

THE MECHANISM OF THE ANTICORROSIVE ACTION OF ZINC ETHYL SILICATE PAINTS

R. Romagnoli* y V. F. Vetere.

SUMMARY

Zinc ethyl silicate paints protect cathodically steel during a short period. Several mechanisms were proposed to explain the protective action of the paint after the cathodic protection has ceased: a barrier effect by sealing the pores of the paint film, inhibitive action of the corrosion products, etc. In this paper it was determined that the cathodic protection period is short compared with the protective time provided by the paint. It was also determined the nature of the compounds formed as a consequence of the galvanic action. These compounds neither provide a barrier effect nor inhibited the corrosion by their acid-base properties. However, the corrosion products inhibited oxygen discharge on the iron cathode.

Palabras clave (key words): *pinturas, cinc-silicato de etilo, mecanismo de la acción anticorrosiva, inhibición de la descarga de oxígeno (paints, zinc ethyl silicate, anticorrosive action mechanism, oxygen discharge inhibition).*

INTRODUCCION

No hay una teoría universalmente aceptada para explicar la acción anticorrosiva de las pinturas a base de polvo de cinc. Mayne y Evans [1,2] sugirieron que la protección catódica ocurre durante la primera etapa de la vida útil de la pintura y dicho mecanismo cesa en un tiempo relativamente corto. La protección catódica surge de una capa de poco espesor de pintura en contacto con la superficie de acero [3]. Para la segunda etapa se han propuesto dos teorías: a) bloqueo de los poros por acción de los productos de corrosión y b) acción inhibidora de los compuestos básicos de cinc.

Los **diagramas de impedancia** [4,5] revelan que los productos de corrosión bloquean los poros y que la película de pintura se comporta como un electrodo poroso.

Las **medidas de resistencia con corriente alterna** en soluciones de NaCl 0,1 M muestran que la resistencia aumenta con el tiempo de inmersión en un lapso entre 10 y 30 días y luego puede mantenerse constante o aumentar, según el tipo de formulación [6]. Lindqvist et al [6] demostraron que no hay ninguna razón para suponer que el aumento de resistencia con el tiempo se deba a la acumulación de

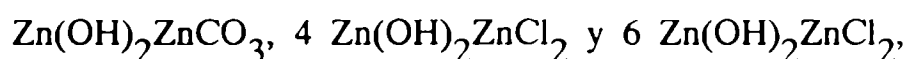
* Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

productos de corrosión en los poros de la película de pintura.

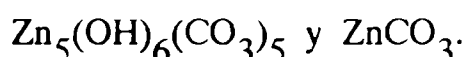
Las **medidas de capacidad** [4] revelaron que en pinturas con 90 % de cinc sobre película seca la protección continuaba luego de 150 días de inmersión debido a un efecto barrera, aunque la protección catódica había cesado ($E_{\text{corr}} = -750$ mV vs ECS). Este comportamiento no se observó con un contenido de cinc de 50 % .

La evolución del valor del **potencial de corrosión** con el tiempo depende del contenido de cinc en la película de pintura. Las formulaciones con alto contenido de cinc exhiben valores próximos a -900 mV vs ECS por períodos más largos; en cambio cuando el contenido de cinc en la película de pintura desciende a 50 % la protección catódica cesa en menos de una semana ($E_{\text{corr}} = -650$ mV vs ECS) [4]. Este problema no aparece cuando el contenido de polvo de cinc en la película seca supera el 60 % [7]. Cuando hay superficies de acero desnudas el corrimiento del potencial hacia valores más nobles depende del contenido de cinc, del área de acero expuesta y de la granulometría del polvo de cinc. La dependencia es más notable a medida que el contenido de cinc decrece [7].

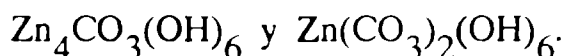
La **composición de los productos de corrosión** formados como consecuencia de la acción galvánica difiere significativamente de un autor a otro. Para Newton [8] se forman compuestos del tipo:



mientras que Kalewicz [9] encontró que se forma



Lindqvist [6] no encontró compuestos que contengan cloruro y sostiene que los productos de corrosión responden a la fórmula



Newton [8] señaló el hecho de que los productos de corrosión difieren de una zona a otra del panel expuesto. Sin embargo, un estudio reciente indica que se formaría hidróxido de cinc [10].

El propósito de este trabajo es, en primer lugar, investigar las reacciones que ocurren entre el ligante y las partículas de cinc y entre el ligante y el sustrato de acero, tratando de establecer su vinculación con el proceso de corrosión. Por otro lado, se estudian los compuestos que se forman como consecuencia de la acción galvánica en las pinturas del tipo cinc-silicato de etilo (en condiciones de inmersión total) y sus características ácido-base para poder precisar el posible efecto inhibitor de la corrosión que estos compuestos puedan tener. Para ello se generaron las mencionadas sustancias en una pila en cortocircuito de manera de simular la pintura en servicio. Por otro lado, se precipitaron las sustancias en cuestión a partir de una solución de sales de cinc en presencia del ligante utilizado en las pinturas. En forma paralela, y con fines comparativos, se realizó un análisis cuantitativo de los productos de corrosión que se forman en una placa de acero pintada y sumergida en soluciones de electrolitos agresivos. Finalmente, se estudió la descarga de oxígeno sobre un cátodo cubierto por productos de corrosión generados "in situ" mediante una pila de corrosión similar a la mencionada.

PARTE EXPERIMENTAL

Compuestos que se forman durante el curado

Se aplicó una película de silicato de etilo sobre una placa de cinc que se dejó expuesta en ambiente de laboratorio durante 1 año. Luego se desprendieron los productos adheridos sobre la placa y se obtuvo el espectro infrarrojo de los mismos. Una experiencia similar se realizó utilizando una placa de acero SAE 1010.

Compuestos que se forman debido a la acción galvánica

Para determinar la naturaleza de los compuestos que se forman como consecuencia de la acción galvánica se armaron pilas de corrosión colocando como ánodos dos barras cilíndricas de cinc de las siguientes dimensiones: largo 12,0 cm, diámetro 1,5 cm. Como cátodo se utilizó una placa de acero SAE 1010 de 12,0 x 10,0 cm, que fue arenada, desengrasada con hidróxido de calcio y lavada con agua destilada. El esquema de esta pila se presenta en la Fig. 1.

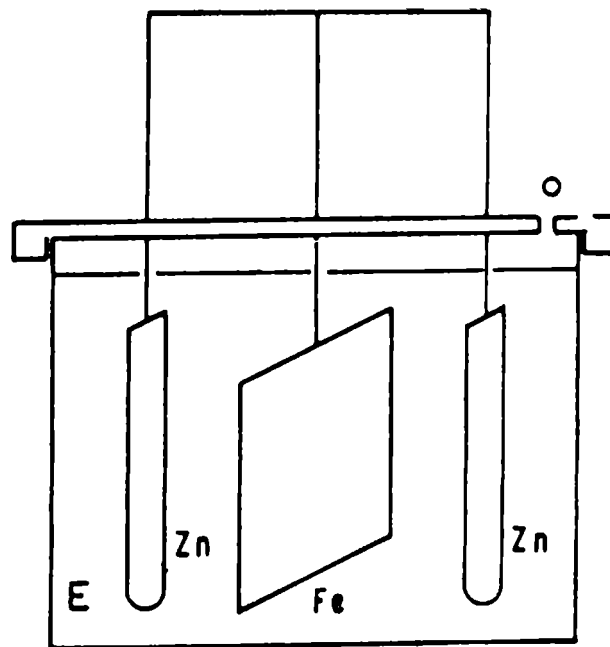


Fig. 1. Celdas de corrosión: Fe, cátodo de acero; Zn, ánodos de cinc; E, electrolito; o, orificio.

Se emplearon dos electrolitos diferentes:

- a) ZnCl_2 0,005 M - SiO_2 0,005 M
- b) ZnCl_2 0,005 M - SiO_2 0,005 M - KCl 0,05 M,

de manera de simular el medio en el cual ocurren las reacciones en la película de pintura luego que la misma ha sido aplicada sobre un sustrato de acero y posteriormente sometida a un medio de elevada humedad. Luego de 90 días las celdas se desarmaron y se recogieron los productos de corrosión formados en el cátodo

procediéndose a la determinación de sílice, Zn^{2+} y Cl^{-} . También se determinó el contenido de sílice en la superficie del ánodo.

Sobre el cátodo se observó la formación de dos capas de productos de corrosión: una de ellas resultó muy poco adherente y fue separada raspando suavemente con una varilla provista de una punta de goma; otra película más delgada y adherente, se formó en contacto directo con el metal, y se desprendió sometiendo la placa de acero a una corriente catódica de 2 A.dm^{-2} en una celda con ánodos de grafito y electrolito HCl o H_2SO_4 30 % p/p.

Los productos de corrosión del ánodo se separaron por inmersión en una solución silmilar a la anterior hasta abundante desprendimiento de hidrógeno.

Las determinaciones analíticas se hicieron aplicando técnicas gravimétricas y volumétricas convencionales [11] y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla I.

Tabla I

Análisis cuantitativo de los productos de corrosión adherentes y no adherentes formados como consecuencia de la acción galvánica sobre el cátodo de acero en una celda que simula el comportamiento de una pintura en servicio

Composición de la solución	Composición de la película adherente			Composición de la película no adherente		
	SiO_2	Zn^{2+}	Cl^{-}	SiO_2	Zn^{2+}	Cl^{-}
$ZnCl_2$ 0,005 M						
SiO_2 0,005 M	34	40	50	37	38	<0,01
$ZnCl_2$ 0,005 M						
SiO_2 0,005 M						
KCl 0,05 M	10	13	10	72	43	0,20

El solvente utilizado en todos los casos fue una mezcla de agua-etanol 20-80 %. Los resultados se expresan en milimoles % con respecto al número total de milimoles de cada especie colocados en la celda.

Para determinar la naturaleza ácido-base de los compuestos formados como consecuencia de la acción galvánica se obtuvieron las **curvas de precipitación de dichos compuestos** partiendo de una solución que contenía 0,45 m moles de cloruro de cinc en un medio agua-etanol 20-80 % y titulando con solución de hidróxido de sodio 0,097 M en forma convencional (Fig. 2) y por pasos de titulación (esperando 48 horas para que transcurra la reacción). El precipitado obtenido fue analizado [11] para determinar sílice, Zn^{2+} y etanol. De la meseta de las curvas se obtuvo el pH de precipitación del compuesto que se forma.

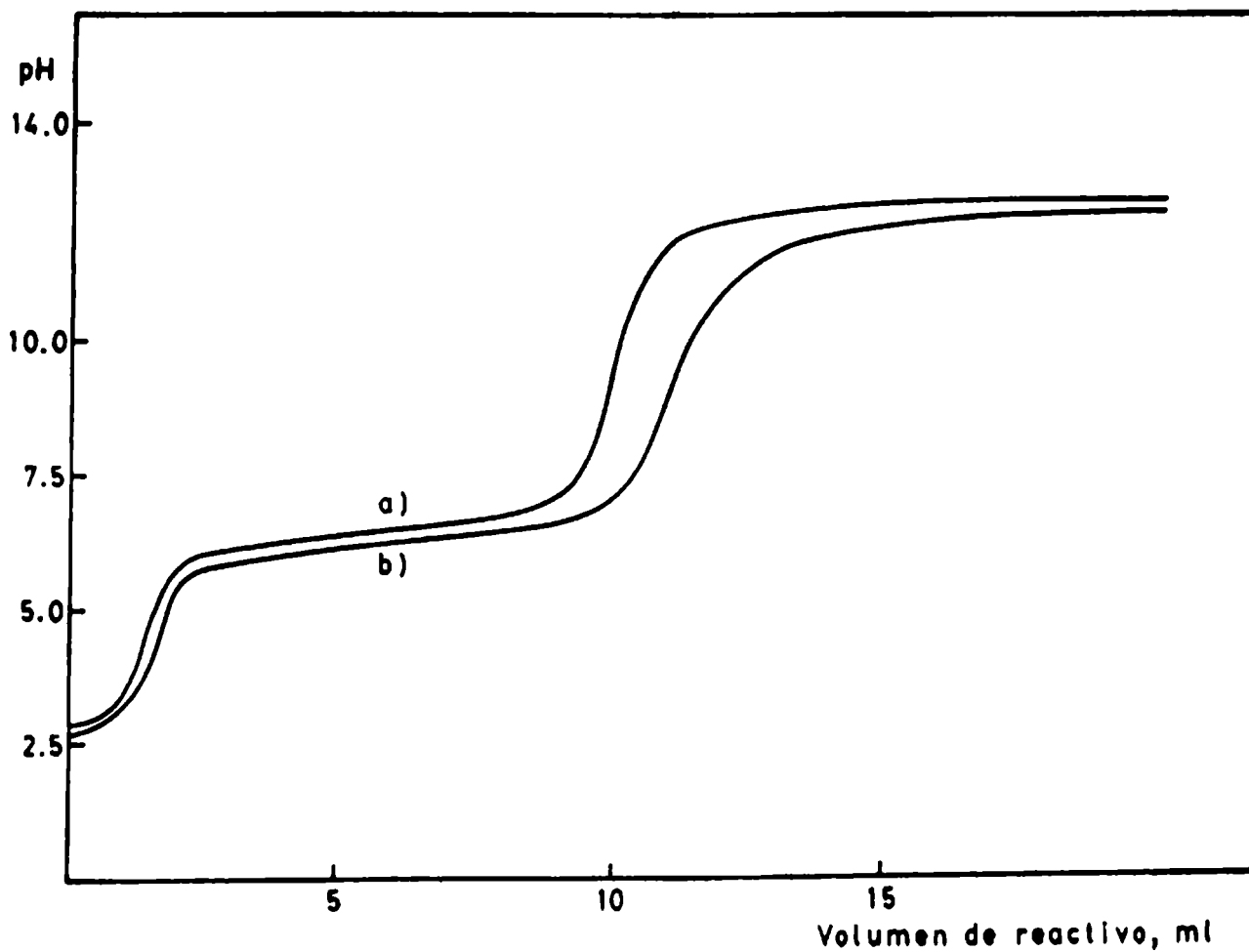


Fig. 2. a) Curva de valoración de 0,45 milimoles de cloruro de cinc con solución de hidróxido de sodio 0,097 M en ausencia de silicato de etilo.
 b) Curva de valoración, pero en presencia de silicato de etilo.

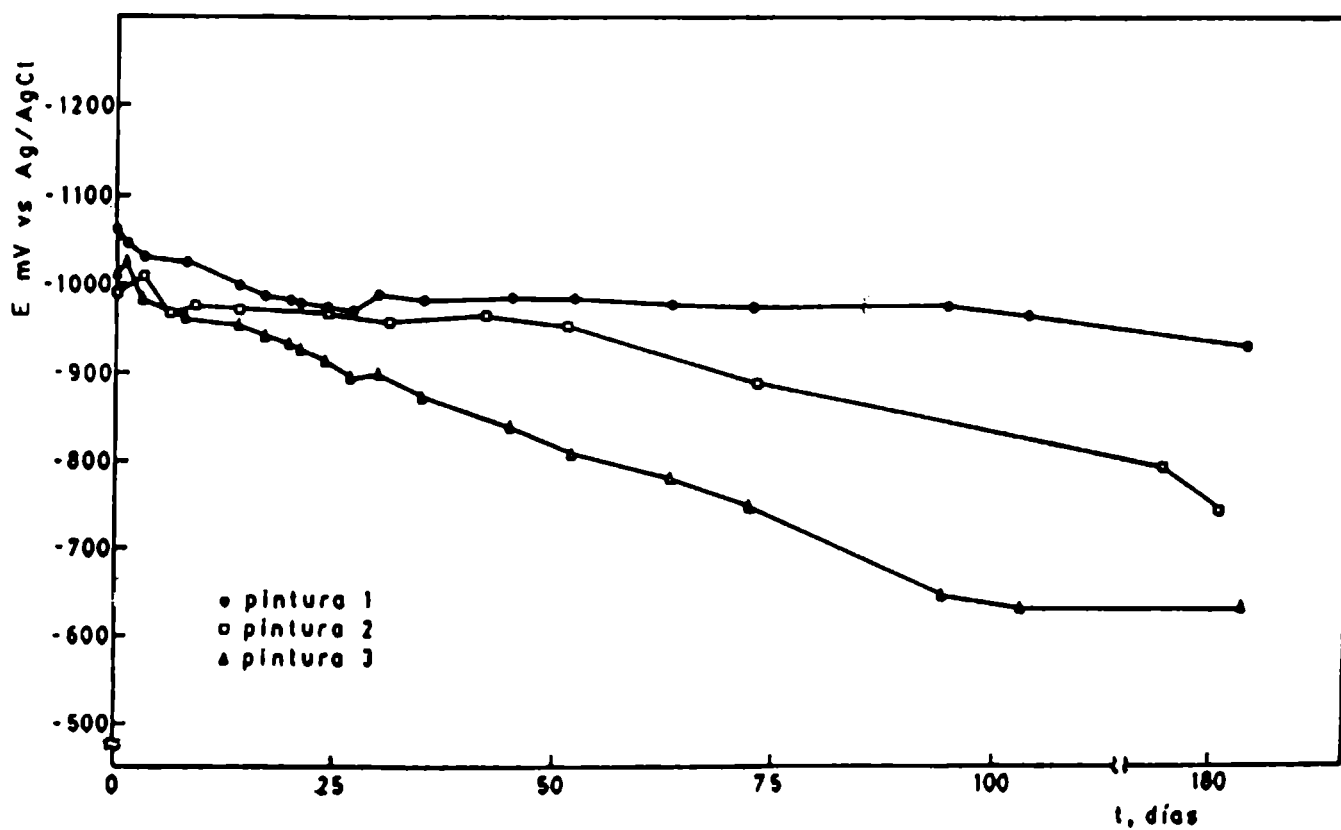


Fig. 3. Variación del potencial de corrosión con el tiempo con respecto al electrodo Ag/AgCl para diferentes pinturas a base de polvo de cinc y ligante silicato de etilo, electrolito perclorato de sodio 1 M.

Paralelamente placas de acero SAE 1010 pintadas con pintura del tipo cinc-silicato de etilo, con los bordes debidamente protegidos con una pintura epoxídica, se sumergieron en soluciones de cloruro de sodio 0,25 M y sulfato de sodio 0,25 M por un lapso de 1 año. Los **productos de corrosión** se separaron por raspado y se analizaron [11].

Medidas electroquímicas sobre paneles pintados

Se pintaron paneles de acero SAE 1010 con tres pinturas comerciales tipo cinc-silicato de etilo. Sobre las superficies pintadas se delimitaron áreas de aproximadamente 2 cm², enmascarando el resto de la superficie con una pintura a base de caucho clorado resistente al agua. Sobre los paneles se colocaron cilindros de acrílico o de PVC de manera de construir celdas para medir el potencial del sistema película de pintura-sustrato de acero con respecto al electrodo de Ag/AgCl (Fig. 3) y la resistencia al pasaje de la corriente eléctrica de 1000 c.p.s. entre el sustrato de acero y un electrodo de platino (Fig 4). Las medidas de potencial se hicieron con un voltímetro ORION Modelo 701 A y las de resistencia con un puente PHILLIPS. El electrolito empleado fue perclorato de sodio 1 M.

Para establecer la duración de la protección catódica se obtuvo la **curva de decaimiento del contenido de "cinc efectivo"** en función del tiempo, en una solución de NaCl 3 %, para la pintura que mostró el mejor comportamiento en términos de la variación de potencial (Fig. 5). Para ello se utilizó una técnica diseñada con anterioridad en el CIDEPINT [12].

Descarga de oxígeno sobre el cátodo de acero

Finalmente se estudió la **descarga de oxígeno** sobre un cátodo de acero sobre el cual se habían generado los productos de corrosión colocando el electrodo de acero en cortocircuito con un electrodo de cinc en un electrolito que contenía silicato de etilo 5.10⁻³ M, cloruro de cinc 5.10⁻³ M y acetato de sodio 0,1 M en agua-alcohol 20-80%. El área del electrodo de acero era de 1 cm² y la del ánodo de cinc por lo menos tres veces mayor. Las curvas de polarización se obtuvieron con un Electroscan 30 de Beckman empleando una velocidad de barrido de 1 mv.s⁻¹ en un rango de -500 mV, comenzando el barrido en las proximidades del potencial de corrosión (Fig. 6).

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Compuestos que se forman durante el curado

El estudio por espectrofotometría infrarroja de los **productos formados al reaccionar cinc y silicato de etilo** (en ambiente de laboratorio, durante 1 año) reveló que éstos estaban constituídos principalmente por sílice amorfa (cuyos picos importantes aparecen en 477, 620, 795, 1095 y 1620 cm⁻¹ [13]) y por restos orgánicos que corresponden a las bandas de estiramiento de los grupos metilo, metileno y alcohol (frecuencias de 2860, 2930 y 3420-3500 cm⁻¹ [13]). No aparecen en el espectro las frecuencias características del ortosilicato de cinc: 460, 575, 613, 852, 868, 902, 931, 980 y 1080 cm⁻¹ [14]. Esto se debe a que la formación de compuestos estables entre la sílice y el óxido de cinc ocurre sólo a altas temperaturas. Resultados similares se obtuvieron con la placa de acero.

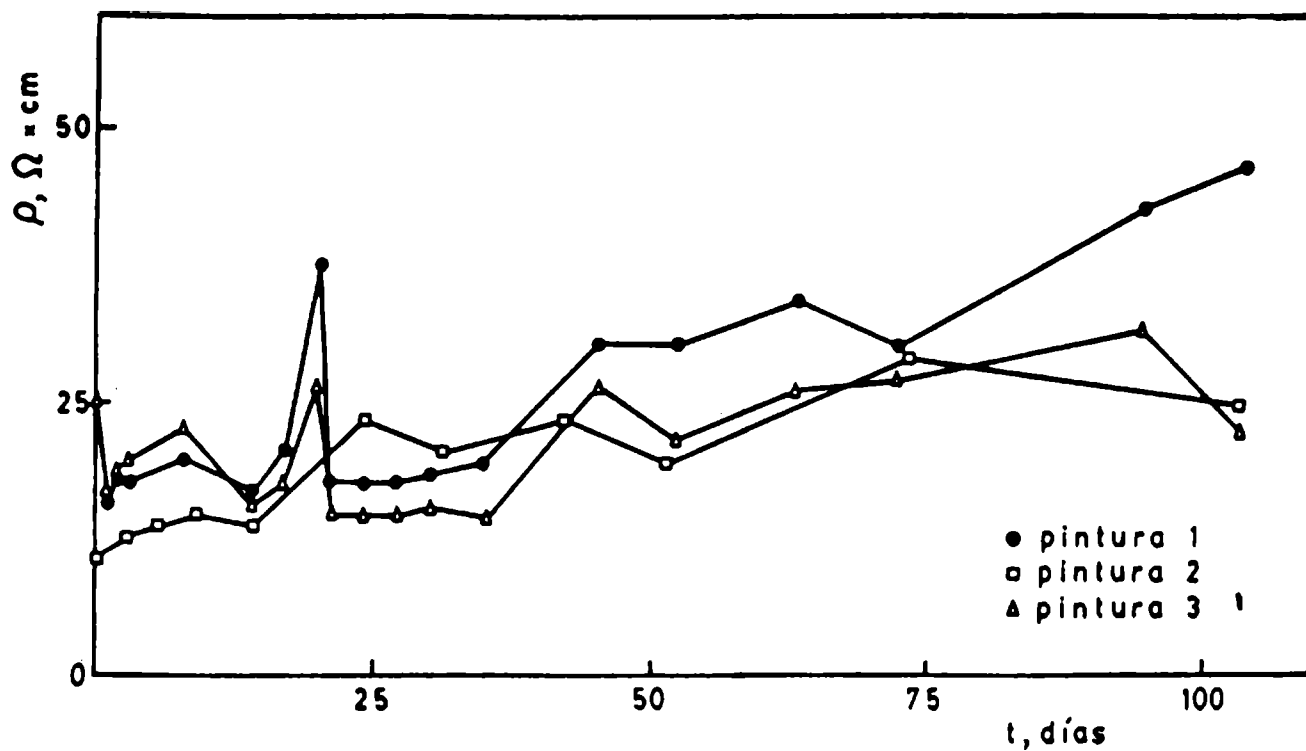


Fig. 4. Variación de la resistencia c.a. con el tiempo para diferentes pinturas a base de polvo de cinc y ligante silicato de etilo. Electrolito perclorato de sodio 0,1 M.

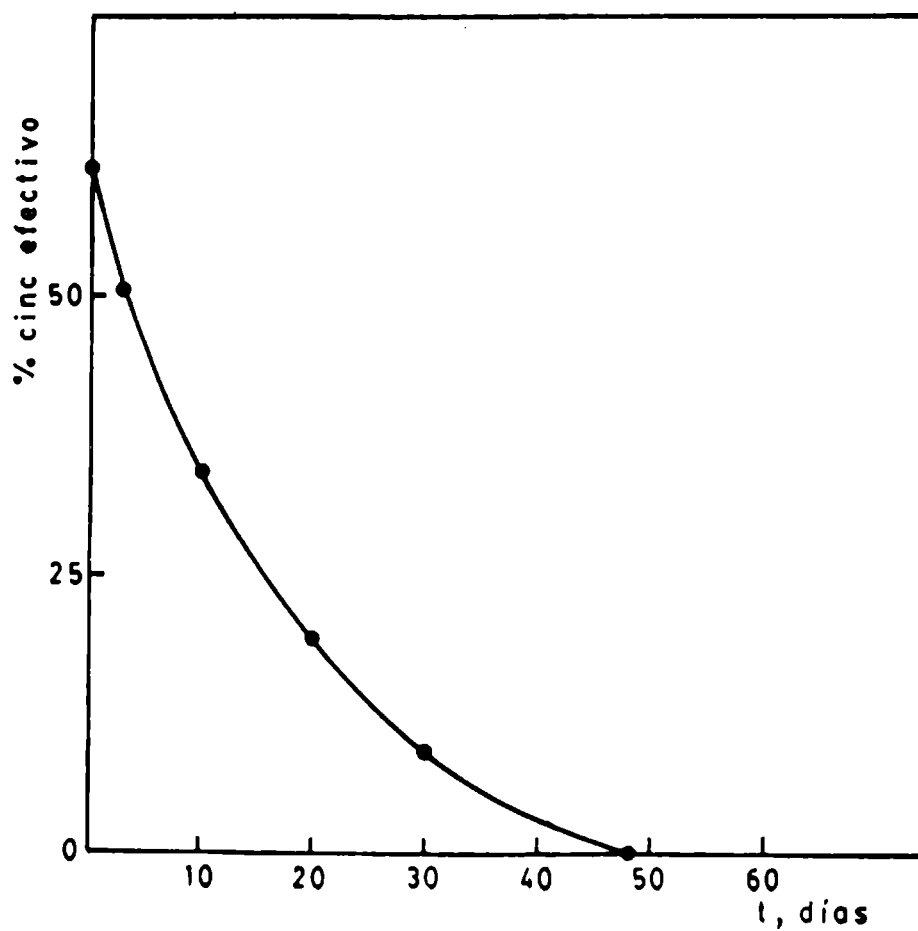


Fig. 5. Curva de decaimiento del contenido de "cinc efectivo" con el tiempo, para la pintura que mostró el mejor comportamiento.

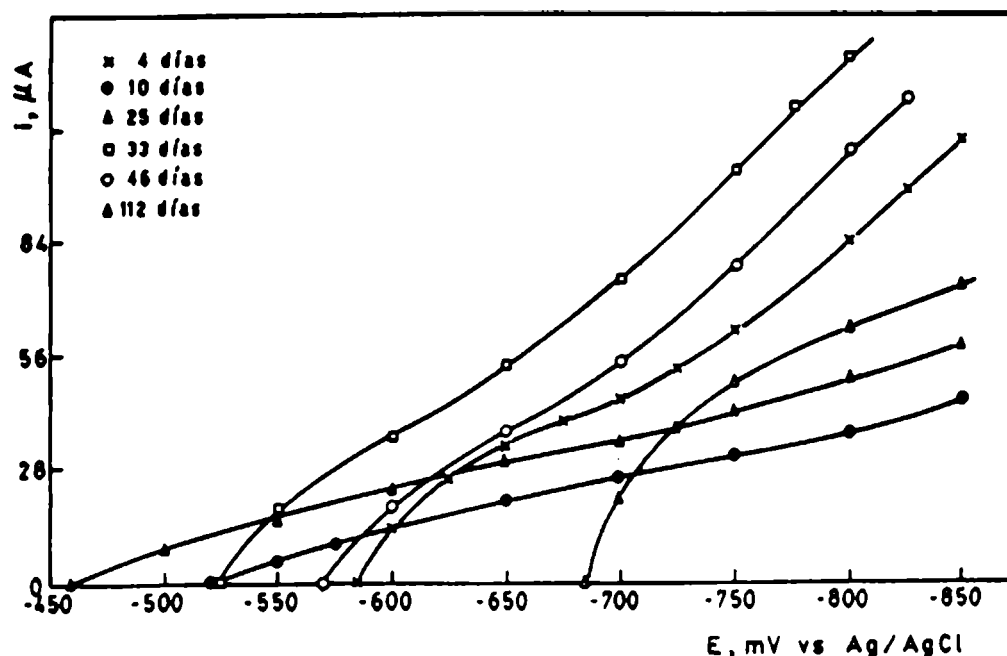


Fig. 6. Curvas de polarización catódica para un electrodo de acero cubierto con productos de corrosión para diferentes tiempos de inmersión. Electrolito: sílice $5 \cdot 10^{-3}$ M, cloruro de cinc $5 \cdot 10^{-3}$ M y acetato de sodio 0,1 M. Velocidad de barrido $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

En ambos casos se observó que la película de sílice formada sobre el sustrato metálico protegió al metal base de la corrosión atmosférica, en ambiente de laboratorio, durante 1 año.

Las películas de sílice tienen propiedades protectoras. Bennet et al [15] encontraron que el vapor de silicato de etilo descompuesto sobre una superficie de acero, a alta temperatura, formaba una cubierta uniforme cuyo espesor, en diferentes placas, oscilaba entre $0,5\text{-}27 \mu\text{m}$, con morfología esférica para las partículas de sílice. La capa de sílice sobre el acero provee una barrera a la difusión de iones y es menos permeable que cualquier capa de óxido. Atkinson y Gardner [16], estudiaron las propiedades protectoras de las películas de sílice y señalaron que el transporte iónico a través de películas de sílice es extremadamente lento. Para estos autores son suficientes $2 \mu\text{m}$ espesor para frenar la oxidación del acero por transporte catiónico y el mismo espesor es una barrera efectiva para el transporte de oxígeno.

Fujica et al [17] encontraron que la presencia de sílice en solución inhibe la corrosión del acero por medio de una película protectora delgada formada por reacción de la sílice con la superficie de acero. Para estos autores una concentración superficial de $3,9 \times 10^{-9} \text{ mol Si} \cdot \text{cm}^{-2}$ sobre una placa de acero son suficientes para inhibir aún la descarga de hidrógeno.

La concentración superficial de sílice encontrada sobre el cátodo de acero fue $0,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Tabla I). Sobre los ánodos de cinc se encontró una cantidad menor de sílice por unidad de área ($0,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$). Esto indujo a pensar que la reacción

catódica de descarga de oxígeno estaba inhibida y la reacción anódica entorpecida por la presencia de estas películas de naturaleza silíceas.

Compuestos que se forman debido a la acción galvánica

Sobre el cátodo de acero de la **pila en cortocircuito** de la Fig.1 se forman dos películas de productos de corrosión de composición similar en el caso que el contenido de cloruro sea bajo. La película que está en contacto con el sustrato de acero es muy adherente y compacta; en cambio la otra, como ya se dijo, es no adherente y poco compacta. La composición química de dichas películas se indica en la Tabla I. La relación $Zn^{2+}/\text{Sílice}$ está en el rango 1,2-1,3/1,0 para la película que está en contacto con el metal; para la otra es menor y disminuye drásticamente en presencia de cloruro. Cuando el contenido de cloruro es elevado el espesor de la película adherente disminuye. El anión cloruro se localiza principalmente en la zona de la película que está fuertemente adherida al metal. La composición de las películas se aproxima a la fórmula del metasilicato de cinc, que tiene una relación $Zn^{2+}/\text{Sílice}$ 1,0:1,0.

Cuando se estudió la **precipitación del catión cinc** en presencia de sílice disuelta se detectó que se formaba un compuesto entre el catión Zn^{2+} y la sílice, evidenciado por el desplazamiento de las curvas de titulación (Fig.2). Se pudo notar que su composición varía según las condiciones de precipitación y que se obtenía una relación $Zn^{2+}/\text{sílice}$ 2,0/1,0 cuando se reemplazaba el silicato de etilo por silicato de sodio. En caso contrario la relación era aproximadamente 1,6:1,0. Al realizar la curva de titulación por pasos, esperando 48 horas para permitir que transcurriera la reacción, se comprobó que cualquiera fuera la relación original $Zn^{2+}/\text{sílice}$ siempre precipitaba toda la sílice presente en la solución y que se liberaban, en forma lenta, moléculas de alcohol. Los compuestos que se forman entre el catión Zn^{2+} y los compuestos solubles de la sílice precipitan a un pH cercano a 6,3 (Fig. 2) y no pueden originar una protección alcalina tal como sostienen algunos autores [6]. Según la evidencia experimental, estos compuestos sólo pueden existir en las dispersiones que se originan al titular el catión cinc en las condiciones mencionadas. En general, la tendencia de estos sistemas es dar lugar a una coprecipitación de sílice y de hidróxido de cinc.

De lo expuesto se deduce que la formación de un compuesto entre el catión Zn^{2+} y la sílice depende del tipo de ligante empleado, de la velocidad de reacción y de la presencia de solventes y de agua en el medio de reacción. Cuanto mayor es la velocidad de reacción y cuanto menor es la proporción de solventes y de agua en el medio de reacción, más se favorece la precipitación de sílice.

El **análisis de los productos de corrosión** de una placa pintada sumergida en soluciones de electrolitos agresivos (sulfato de sodio y cloruro de sodio) durante 1 año mostró que éstos estaban compuestos básicamente por hidróxido de cinc con muy poca sílice incorporada y no se detectó la presencia de aniones agresivos tales como sulfato y cloruro, respectivamente.

Se determinó la siguiente composición porcentual:

Sílice (SiO_2), máximo	9%
Oxido de cinc (ZnO), mínimo	66%
Anhídrido carbónico, máximo	25%

Esto permite establecer que los productos de corrosión están formados básicamente por hidróxido de cinc con algo de sílice incorporada. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Morcillo et al [10] y se diferencian sustancialmente de los de otros autores mencionados en este trabajo [6, 8, 9]. El anhídrido carbónico proviene de la acción atmosférica sobre los productos de corrosión.

También se ha observado que una película de pintura a base de polvo de cinc y ligante silicato de etilo depositada sobre un sustrato de vidrio sufre un proceso de autocorrosión. Por esta razón este mecanismo debe ser tenido en cuenta en la protección del sustrato de acero. El cinc metálico es aproximadamente 5 veces más corroible que el acero [18]. Este fenómeno es más notable cuando un alto contenido de sales perjudica la formación de la película protectora adherente.

Medidas electroquímicas sobre paneles pintados

Las **medidas de potencial** indican que la protección del sustrato de acero por la acción de una pintura como la que se estudia se puede extender por espacio de 6 meses o más, dependiendo este lapso de la formulación (Fig. 3).

Los **valores de resistividad** (Fig. 4) no permiten establecer un efecto barrera importante. Sin embargo, la protección del sustrato de acero dura mucho más tiempo que lo que dura la acción galvánica del cinc en polvo (del orden de 45-50 días) para el caso de la pintura ensayada (Fig. 5). Este valor coincide con los valores encontrados por Barajas et al [4, 10] que le asignan al período de protección catódica una duración aproximada de 45 días.

Curva de descarga de oxígeno sobre el cátodo de acero

Las curvas de la Fig. 6 indican que la **descarga de oxígeno** está inhibida debido a que la corriente límite para la misma disminuye con el tiempo. Simultáneamente, el potencial de descarga de oxígeno se corre primero a valores más negativos y luego vuelve a tomar valores más positivos a medida que transcurren los días [19]. Este comportamiento se repite en forma cíclica.

CONCLUSIONES

1. Durante el curado de las pinturas del tipo cinc-silicato de etilo, se forma sobre la superficie del acero y de las partículas de cinc una película de naturaleza silíceas que protege al sistema de la corrosión atmosférica.

2. Cuando se sumergen los paneles de acero pintados con este tipo de pinturas en soluciones de electrolitos se observa que existe un período inicial de protección catódica del acero por la acción del cinc. Durante este lapso los agentes agresivos penetran la película formada durante la etapa del curado a través de los defectos de la misma. Los productos de corrosión sellan las vías de acceso y producen el aislamiento eléctrico de las partículas de cinc. Este proceso ocurre durante los primeros 50 días de inmersión.

3. Sin embargo, la protección del sustrato de acero abarca un período mayor. A pesar de no existir contacto eléctrico entre las partes metálicas, el resto del cinc metálico, actúa absorbiendo oxígeno, pues los productos de corrosión son porosos y no lo aíslan del aire. De esta manera, el oxígeno antes de llegar al

sustrato de acero es consumido por el cinc presente y lo que pueda ponerse en contacto con el sustrato de acero no puede reducirse pues su descarga está inhibida por la presencia de los productos de corrosión mencionados. Los productos de corrosión están constituidos básicamente por hidróxido de cinc.

4. La precipitación de los productos de corrosión ocurre a un valor de pH inferior a 7, lo cual indica que no hay posibilidades de lograr una protección alcalina del sustrato de acero.

5. La presencia de cloruro destruye la película protectora que se forma sobre el metal base.

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 Tecnológicas (CONICET) por el apoyo brindado para realizar esta investigación.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Mayne, J.E.O.- **J. Soc. Chem. Ind.**, **66**, 93-95 (1947).
- [2] Mayne, J.E.O., Evans, U.R.- **J. Soc. Chem. Ind.**, **22**, 109-111 (1944).
- [3] Newton, D.S.- **J. Oil & Color Chem. Assoc.**, **45** (9), 657-658 (1962).
- [4] Barajas, R., Bastidas, J.M., Morcillo, M., Feliú, S.- **Rev. Iber. Corros. y Prot.**, **18** (2-6), 254-256 (1987).
- [5] Feliú, S., Barajas, R., Bastidas, J.M., Morcillo, M.- **Proc. of the A.C.S. Division of Polymeric Materials Science and Engineering**, **58**, 292-295 (1988).
- [6] Lindqvist, S.A., Meszáros, L. Svenson, L.- **JOCCA**, **68** (1), 10-14 (1985).
- [7] Fragata, F. L., Sebrao, M.Z., Serra, E.T.- **Corrosão e Proteção de Materiais**, **5** (1), 12-21(1987).
- [8] Newton, D.S., Sampson, F.G.- **JOCCA**, **48** (4), 382-404 (1965).
- [9] Kalewicz, Z.- **JOCCA**, **68** (12), 299-305 (1985).
- [10] Feliú, S.R. Jr., Morcillo, M., Bastidas, J. M., Feliú, S.- **J. Coat. Tech.**, **63**(793), 31-34 (1991).
- [11] Wilson, C.L., Wilson, D.W.- **Comprehensive Analytical Chemistry**. Vol IB. Classical Analysis. Elsevier Publishing Company, pp 233, 348 y 620, Amsterdam, 1960.
- [12] Vetere, V.F., Armas, R. A., Romagnoli, R.- **Rev. Iber. Corros. y Prot.** **20** (2), 85-90 (1989).

- [13] Chicago Society for the Coatings Technology (Editors). **An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry**. Published by The Federation of Societies for Coatings Technology, pp. 41, 44 y 513, U.S.A., 1980.
- [14] Moenke, H.- **Mineralspektren**. Deutsche Akademie Der Wissenschaften Zu Berlin. Kommission fur Spektroskopie. Ed. Akademie-Verlag, Spektren 6.2, Berlin, 1960.
- [15] Bennet, M.J., Houlton, M.R., Hawes, R.W.M.- **Corr. Sci.**, **22 (2)**, 111-133 (1982).
- [16] Atkinson, A., Gardner, J.W.- **Corr. Sci.**, **21(1)**, 49-58 (1981).
- [17] Fujita, N., Matsura C., Ishigure, K.- **Corrosion**, **46 (10)**, 804-812 (1991).
- [18] Mantell, C.L.- **Ingeniería Electroquímica**. Ed. Reverté, pp 547, Barcelona, 1962.
- [19] Forker, W.- **Cinética Electroquímica**. Serie Manuales Eudeba. Ed. Eudeba, pp. 129-134, Buenos Aires, 1966.

SOME VARIABLES WHICH AFFECT FILM ADHESION OF LAMELLAR MICACEOUS IRON OXIDE/VINYL PAINTS

*INFLUENCIA DE ALGUNAS VARIABLES SOBRE LA ADHESION DE LA
PELICULA DE PINTURAS VINILICAS PIGMENTADAS CON
OXIDO DE HIERRO MICACEO*

C. A. Giúdice*

SUMMARY

One of the most important film properties of paints is the adhesion in presence of water (wet adhesion) which involves a chemical and mechanical complex interplay in the interfacial region.

Film failure such as blistering is a frequent paint performance problem through adhesion loss as a consequence of water penetration.

In this paper, film adhesion of vinyl paints on galvanized steel as a function of exposure time to salt fog was studied. Several variables related to paints formulation and manufacture were considered.

Results indicate that lamellar micaceous iron oxide adequately dispersed improves cohesion within the paint film and also promotes adhesion to the surface. Other pigments (barytes and talc) show comparatively less fracture values.

Keywords: *micaceous iron oxide, barytes, talc, vinyl resin, salt fog testing, adhesion, cohesion.*

INTRODUCTION

Although up to day many techniques to reduce the corrosion action have been developed, organic and inorganic coatings are still the most efficient, economic and widely used systems to improve metals life.

Corrosion of coated metals is actually considered as a problem in which the involved relationships in this process are affected by adhesion forces of paint film to the substrate. However, excellent adhesion does not necessarily mean good performance.

On service, paint film adhesion is characterized by a great number of variables that act together, like water, water vapor, oxygen and ions penetration, U.V. action (chalk, loss of gloss and color), pigments kind, paint film detachment

* Miembro Carrera del Investigador del CONICET y Subdirector del CIDEPINT

due to substrate corrosion, etc.

Probably the most accepted theory, and in which most of recent researchers are based, is that underfilm corrosion is generated only after adhesion loss has been produced [1-3].

It is difficult to establish a quantitative characterization of chemical or morphological nature of metal/polymer interface, due to the fact that metals have several superficial characteristics and that polymers have different polar groups, link lengths, elemental composition, etc. According to physical and chemical paint film properties and the adherent surface, a paint film can have heterogeneities as bubbles, pinholes, contaminants, entrapped solvent, interfacial coats of pigment/resin, not adhered zones, etc.

Adhesion is defined as the state in which two surfaces are held together by interfacial forces which may consist of valence forces or interlocking action or both [4, 5, 6], or even simply can be defined as the force that can resist separation of two surfaces in contact.

Wet adhesion is the adhesion of a paint film to a substrate under water exposition or high humidity environment. For many researchers, wet adhesion is one of the most important criterions to establish corrosion resistance.

One of the main contributions of water to paint detachment by corrosion is to diminish the integrity of bonds between metallic surface and coating film as a consequence of water penetration at the interfacial region, allowing a significant reduction of adhesion; this process is intensified at pH values far from the isoelectric point of film/metallic oxide due to an attractive force greater for water than for the paint film.

In practice, adhesion problems are often due to an inadequate surface roughness, the presence of dust, oil, salt, etc. on surface previous painting, an unsuitable paint composition or application, etc. The inappropriate adhesion is also associated at a short or long time of corrosion processes on the metallic substrate.

The aim of the present paper was to determine the influence of pigment type (lamellar micaceous iron oxide and barytes/talc), pigmentation level (pigment volume concentration from 25.0 to 55.0 %) and time of exposure (salt fog testing) on adhesion of vinyl paints applied on galvanized steel.

PAINT COMPOSITION AND MANUFACTURE

In the first stage of paint formulation, the most appropriate binder must be chosen, according to the type of substrate and the particular environment in which the painted material will be exposed and also the most suitable pigment, related to the type of formulated paint. Then, the best relationship between pigment and binder must be established [7, 8] due to the significant influence that this variable has on paint properties and finally the best technology for paint manufacture must be determined.

Paints composition included in this experiment is shown in Table 1 while key of paints is indicated in Table 2.

Pigmentation was constituted by lamellar micaceous iron oxide MIOX SG supplied

TABLE 1
BASE COMPOSITION OF PAINT SOLIDS, BY WEIGHT*

	A	B
MIOX SG	74.0	----
Mica	15.0	15.0
Titanium dioxide (rutile)	11.0	16.0
Barytes	----	35.0
Talc	----	34.0
Vinyl resin VYHD	80.0	80.0
42 % chlorinated paraffin	20.0	20.0

* Pigment volume concentration ranged from 25.0 to 55.0 %
 A stabilizer, a dispersing agent and a thixotropic were added

TABLE 2
KEY OF THE PAINTS

MIOX SG	BARYTES/TALC	PVC %
A-1	B-1	25.0
A-2	B-2	30.0
A-3	B-3	35.0
A-4	B-4	40.0
A-5	B-5	45.0
A-6	B-6	50.0
A-7	B-7	55.0

by Kätner Montanindustrie GmbH, mica and titanium dioxide (formulation A) or barytes, talc, titanium dioxide and mica (formulation B).

Vinyl resin VYHD (a copolymer of 86 % vinyl chloride and 14 % vinyl acetate) supplied by Union Carbide, plasticized with 42 % chlorinated paraffin, was selected as film forming material.

Pigment volume concentration values ranged from 25.0 to 55.0 %

A liquid epoxy stabilizer, a wetting agent and a rheological additive were incorporated so as to improve paints properties.

Solvent mixture was based on 14.8 % methyl isobutyl ketone, 17.6 % cellosolve acetate, 17.6 % n-butyl acetate and 50 % xylene. Samples were formulated at about 50 % solids by weight.

Paints manufacture was carried out in a laboratory ball mill described in a previous work [9]. First stage was vehicle preparation (one part of solvent mixture was reserved for final viscosity adjustment); jars were filled with vehicle and with mica/titanium dioxide in all cases, dispersing them for 24 hours.

After the end of that process, in formulation A lamellar micaceous iron oxide [10-14] was added and then dispersed for 2, 4, 6 or 8 hours in order to determine the optimum dispersion time; samples with composition starting from formulation B, extenders (barytes and talc) were dispersed for 4, 8, 12, 16 and 24 hours with the same above mentioned purpose.

ADHESION MEASUREMENT

The protective action of a paint depends on several film properties such as adhesion, tensile strength, flexibility, hardness, permeability, etc., being adhesion one of the most important of them [15].

A higher adhesion of a paint film to a substrate lies, among other variables, on the adequate surface preparation prior to paint application.

An initial high adhesion value does not assure that protective performance will continue for a long time: film ageing could modify its properties [2, 16, 17].

A great number of tests are often used in an attempt to measure film adhesion. Different methods would give very dissimilar values: they would depend on substrate/film interface size and shape, force application rate, test temperature, etc.

In spite of the mentioned difficulties it is possible to select a method to determine adhesion performance, and to obtain relatively precise data by controlling those factors which influence the results: a known variation would lead to establish differences in performance.

According to what was quoted, the Elcometer Tester Model 106 for adhesion measurement was used. The instrument is direct reading and does not include the frictional forces of the nut and bearing assembly. It has a base support ring to avoid bending thin substrates and a cutter to remove excess adhesive (twin-pack epoxy resin) from around the base of the dolly.

TABLE 3**PRACTICAL ADHESION, 1000 HOURS SALT FOG TESTING
(RELATIVE TO AGED BINDER)**

Dispersion time, h	Paint						
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
2	1.09	1.13	1.14	1.20	1.22	1.13	1.05
4	1.39	1.49	1.56	1.63	1.74	1.79	1.87
6	1.32	1.40	1.44	1.53	1.58	1.63	1.49
8	1.15	1.19	1.24	1.27	1.32	1.34	1.21

Dispersion time, h	Paint						
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
4	1.05	1.07	1.09	1.12	1.15	1.08	1.02
8	1.06	1.11	1.14	1.21	1.24	1.25	1.19
12	1.13	1.20	1.23	1.28	1.31	1.34	1.28
16	1.21	1.27	1.32	1.38	1.44	1.47	1.49
24	1.20	1.30	1.33	1.38	1.45	1.48	1.52

NOTE: Practical adhesion original binder/aged binder ratio = 1.63

TABLE 4**CRITICAL PIGMENT VOLUME CONCENTRATION**

	Dispersion time, h	CPVC, %
Paint A	2	46-48
	4	54-56
	6	50-52
	8	48-50
Paint B	4	46-48
	8	48-50
	12	52-54
	16	56-58
	24	56-58

The dolly is bonded to the coating under test; when adhesive has cured, adhesion Tester is placed over the dolly and the claw engaged. The dragging indicator is set to zero. Bonded dolly is subjected to progressively increasing stress at a constant rate until it fractures: dragging indicator retains the maximum pull of force reached.

Test specimens were prepared by applying paints to galvanized steel plates (100 x 200 x 3 mm) previously lightly sandblasted (maximum roughness R_m 20 μm) and degreased with toluene; residual solvent was removed in a vacuum desiccator and paints were brush applied immediately afterwards. Paint films dried for 48 hours at 22-25 °C and 65-70 % relative humidity before starting the ageing of painted plate.

Dry film thickness ranged between 50-60 μm ; it was measured by means of an electromagnetic gauge, using plastic sheets of controlled thickness as reference.

The ageing of painted plates was carried out in a salt-spray chamber for 1000 hours (temperature 35 °C, continuous spraying with a 5 % NaCl solution) adjusted to ASTM B 117/73. The fracture values of the studied paints were expressed with respect to aged binder for 1000 hours in salt fog chamber (50-60 μm dry film thickness). Near to 20 determinations at room temperature (20 ± 2 °C) were made for each paint manufactured in duplicate, in order to minimize the scattering of the results.

RESULTS AND DISCUSSION

The fracture values were registered by using the quoted Adhesion Tester and expressed related to aged binder (adimensional unit), Table 3.

Critical pigment volume concentration of the studied paints was experimentally determined by permeability measurements. Results are shown in Table 4.

The points immediately appearing from these data and the observations made during the tests are:

a) For all paints formulated with low pigmentation levels, an increase of practical adhesion was observed when pigment volume concentration value increased, indicating that the incorporation of pigment led to a better adhesion performance. For a pigment volume concentration value higher than the critical one, practical adhesion significantly decreased as the pigment volume concentration increased.

b) In the carried out experiments, practical adhesion showed that in spite of the high scatter of values observed, films with low pigment volume concentration failed cohesively (break in the body of the paint film) and the extent of this failure decreased as pigment volume concentration increased; at critical pigment volume concentration failure was completely adhesive (break between the paint film and the substrate). At pigment volume concentration higher than the critical value, the failure again became cohesive [15].

c) Pigment dispersion time influenced practical adhesion as well as pigment volume concentration [18, 19].

For lamellar micaceous iron oxide paints, a higher dispersion time (lower particle size) led to an increase in the practical adhesion and in the critical pigment volume concentration up to an optimum value after which the adhesion performance and the critical pigment volume concentration slightly decreased.

Results indicate that about 4 hours dispersion time of lamellar micaceous iron oxide is the best one: the highest practical adhesion and critical pigment volume concentration are attained.

For talc/barytes paints as dispersion time increased, both the practical adhesion and the critical pigment volume concentration increased. A more exhaustive analysis indicates that dispersion times of 16 and 24 hours led both to similar adhesion performance and critical pigment volume concentration: at a higher dispersion time than 16 hours in the operating conditions of ball mill used, efficiency of pigment dispersion did not improve.

d) The best conclusion of this study was the very high adhesion and cohesion performance of the paints containing lamellar micaceous iron oxide in their composition. Talc/barytes paints showed poorer practical adhesion. It is possible to speculate that pigment particle geometry had an important influence on paint adhesion: the thin platelets of lamellar micaceous iron oxide would be the responsible of this excellent behaviour.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is grateful to CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), to CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires) for their sponsorship for this research.

BIBLIOGRAPHY

- [1] W. Funke, H., Leidheiser et. al.- **Journal of Coatings Technology**, **58** (741), 79-86, 1986.
- [2] H. Leidheiser, W. Funke.- **Journal Oil Col. Chem. Assoc.**, **70** (5), 121-132, 1987.
- [3] W. Funke.- **Journal Oil Col. Chem. Assoc.**, **68** (9), 229-232, 1985.
- [4] Robert L. Patrick Ed.- **Treatise on adhesion and adhesives**, 1, New York, pp. 4, 1967.
- [5] C.G.Munger.- **Materials Performance**, **22** (7), 33-37, 1983.
- [6] W.A. Zisman.- **Industrial and Engineering Chemistry**, **55** (10), 19-38, 1963.
- [7] W.Asbeck, M. Van Loo.- **Industrial and Engineering Chemistry**, **41** (7), 1470-1475, 1949.
- [8] T.C. Patton.- **Paint Flow and Pigment Dispersion**, Wiley and Sons, New York, pp. 184-185, 1966.
- [9] B. del Amo, C. Giúdice, V. Rascio.- **J. Coatings Technology**, **56** (719), 63-69, 1984.
- [10] D.M. Bishop.- **Journal Oil Col. Cheem. Assoc.**, **64** (2), 57-74, 1981.
- [11] F.Cerutti.- **Pitture e Vernici**, **64** (1), 47-55, 1988.

- [12] D.M. Bishop, F.G.R. Zobel.- **Journal Oil Col. Chem. Assoc.**, **66** (3), 67-86, 1983.
- [13] S. Wiktorek, J. John.- **Journal Oil Col. Chem. Assoc.**, **66** (6), 164-170, 1983.
- [14] E. Carter.- **Pittura e Vernici**, **63** (7), 19-24, 1987.
- [15] J.N. Reddy, R.V. Rao et al.- **Journal of Coatings Technology**, **44** (566), 70-75, 1972.
- [16] M.V.K. Kannan, M.N. Sathyanarayana et. al.- **Journal Oil Col. Chem. Assoc.**, **73** (3), 108-114, 1990.
- [17] X.H. Jin, K.R. Gowers, J.D. Scantlebury.- **Journal Oil Col. Chem. Assoc.**, **71** (3), 78-81, 1988.
- [18] G. Villoria, C. Giúdice.- **American Paint and Coatings Journal**, **74** (12), 38-46, 1989.
- [19] C. Giúdice.- **American Paint and Coatings Journal**, **75** (55), 36-46, 1991.

ANALYSIS OF ISOMERIC CRESOLS BY GAS CHROMATOGRAPHY

ANALISIS DE CRESOLES ISOMERICOS POR CROMATOGRAFIA GASEOSA

A.M. Nardillo* , R.C. Castells* and C.B. Castells**

SUMMARY

The analysis of isomeric cresols is difficult because of their similar volatilities and high polarities. The situation is specially complicated in the case of industrial synthesis-plant samples because of the presence of phenol and of the very high concentration (about 90%) of p-cresol. A gas chromatographic method is described, employing columns packed with Bentone-34 plus Castorwax on diatomaceous supports; the best results are obtained using Chromosorb P AW DMCS. The symmetry of the peaks obtained is excellent for the type of solute.

Key Words: *Gas chromatography, cresol isomers.*

INTRODUCTION

The industrial synthesis of cresol, carried out by low temperature sulfonation of toluene followed by fusion of the toluenesulfonic acid with sodium hydroxide, produces a mixture which contains p-cresol (about 90 %), o- and m-cresol and a small quantity of phenol, with the p-isomer as the most important component owing to its utilization as an intermediate in several syntheses. Gas chromatography on appropriate columns can provide fast methods for the analysis of such a mixture of close boiling isomers.

Since its introduction by White in 1957 [1] Bentone-34 (dimethyldioctadecylammonium bentonite) has been widely employed as stationary phase in the separation of isomeric substituted benzenes. Even hydrocarbon solutes produce asymmetrical peaks on packings prepared by depositing Bentone-34 on siliceous solid supports. Fortunately, both peak shape and column efficiency are improved when the organo-clay is modified by a liquid stationary phase, and the effects of using different liquid phases have been investigated [2-8]. Berezkin and Gavrichev [9] studied the retention mechanisms of hydrocarbon solutes on these combined sorbents, attempting to elucidate the roles played in the separation process by the bulk and the various surface phases; their conclusions can be summarized as follows: a) adsorption on the organo-clay surface decreases sharply upon addition of a liquid phase; b) selectivity for the separation of isomeric substituted benzenes decreases upon addition of the liquid phase, the loss in selectivity being higher the higher the polarity of the liquid phase; c) the desirable selectivity for the separation of a given mixture may in principle be regulated by impregnation of the organo-clay either with a large amount of a low polarity liquid phase or with a small amount of a high polarity liquid.

* Miembros de la Carrera del Investigador del CONICET

** Becaria de Perfeccionamiento de la CIC

The analysis of isomeric cresols is a difficult problem on account of their close vapour pressures (21.5, 14.3, and 14.2 kPa at 140 °C for the o-, m- and p-cresol, respectively [10]) and high polarities. Mortimer and Gent [2] used a Bentone-34/tolyl phosphate/Celite (1/1/10) packing; relative retentions at 150 °C for the pairs p/o and m/p were 1.27 and 1.13, respectively, the peaks being asymmetrical. Better separations were obtained by Grant [11, 12], using glass beads as solid support; very severe tailing was observed on the organo-clay impregnated with OV-17, and asymmetrical but measurable peaks when Trimer acid (TA) was used as modifier. Unexpectedly, the best results ($\alpha_{m/p} = 1.19$ and excellent symmetry) were obtained with a 1:1 mixture of TA and OV-17. Unfortunately, glass beads are not the best choice as solid support for routine analysis because of their extremely low sample capacity. McAtee and collaborators [13, 14] attempted the separation of several polar mixtures with montmorillonites exchanged with various quaternary ammonium salts; asymmetrical peaks were obtained with many solutes, and the column employed to separate the isomeric cresols displayed a strange, unstable behaviour.

The aim of the present work was to develop a rapid and reliable method for the routine analysis of cresol mixtures; Bentone-34 coated on a siliceous solid support and adequately deactivated by means of a liquid stationary phase was chosen as the most promising packing. We were particularly interested in samples with a very high p-cresol concentration; under these conditions and since high relative retentions for these mixtures are reached only at the price of very long retention times, peak asymmetry can produce very deleterious effects on the quantitative results. Special attention was therefore paid to the choice of liquid stationary phase, in order to obtain a good balance between peak symmetry, relative retention and analysis time.

EXPERIMENTAL

A Hewlett-Packard 5880A level four gas chromatograph, equipped with a flame ionization detector, was used in this study. The columns were 1/8" o.d. stainless steel tubing, their lengths ranging between 90 and 120 cm. Analytical grade nitrogen, previously passed through humidity (Analabs HGC-145) and oxygen (Analabs HGC-224) traps, was used as carrier gas at 20 ml min⁻¹. The FID was operated at 200 °C and the injector port at 180 °C. Samples of 0.5 µL of 1 % w/v solutions were injected by means of 1 µL syringes (Hamilton 7001).

The isomeric cresols and phenol were Aldrich 99 % +; analytical grade purity acetone was used to prepare the sample solutions. Bentone-34 and the solid supports (Chromosorb 750 80/100, Chromosorb WAW DMCS 80/100 and Chromosorb PAW DMCS 80/100) were from Analabs Inc. The stationary liquid phases were obtained from various suppliers.

Column packings were prepared by coating first the solid support with the requisite amount of Bentone-34, using a benzene-methanol (9:1) mixture as dispersion agent. Once dry, this solid was mixed with a solution containing the requisite quantity of the stationary liquid phase in an adequate solvent, and this last was slowly evaporated with only occasional stirring.

The columns performance has been compared by means of the following parameters:

a. The maximum relative retention, MRR, defined as the quotient of the retention times at the peak maxima for two adjacent peaks.

b. The asymmetry of the p-cresol peak, A_p , defined as the ratio of the back

width and the front width of the peak, measured from a vertical line traced through the peak maximum, at one tenth of the peak maximum.

Cresols tail severely in the majority of the columns studied in the present work, and both MRR and A_p are sample size dependent. In order to keep a reasonable coherence, both parameters were measured at constant sample size; a sample containing p-cresol as the only solute was injected to measure A_p , the peak being recorded at high chart speed.

RESULTS AND DISCUSSION

On account of the influence assigned by Grant [11-12] to the solid support surface on the shapes of the polar solute peaks, the performances of Chromosorb 750 and Chromosorb W AW DMCS were compared in the first stage of this work. Since no difference was detected when both supports were coated with 4 % Bentone-34 + 3 % OV-17, the latter was employed in the following tests.

The results obtained with pure Trimer acid and with pure OV-17, on one side, and with their mixture, on the other, indicated that the effect of a given liquid phase was unpredictable. Therefore, it was decided to study a series of liquid phases, using their McReynolds constants (whatever their meaning might be in the present context) as a guide. All these tests were carried out with packings containing about 4 % Bentone, and their results can be summarized as follows:

1. With low polarity stationary phases (OV-101, OV-105, Dexsil 300 and OV-17), in a 1:1 ratio with the clay, the selectivity is high (MRR = 1.30-1.35 for the m/p pair) but the peaks are highly asymmetrical ($A_p > 5$); retention times are almost independent of the stationary phase.

2. High polarity stationary phases (OV-275 and 1,2,3-tris(2-cyanoethoxy) propane, TCEP), coated at 2:1 and higher Bentone-34: liquid phase ratios, decrease both peak asymmetry and selectivity; when $A_p = 2$ is reached, MRR for the m/p pair drops below 1.2. These effects grow with the liquid phase concentration, and are more important for TCEP than for OV-275.

3. Results obtained with a group of stationary phases of medium polarity (Polyphenylether 6 rings, OV-225 and Triton X-305) were intermediate between those described in 1. and 2. above with $A_p > 3$.

4. Several columns containing TA + OV-17 mixtures were then studied. The MRR for the m/p pair was 1.20 with a Bentone-34 (3.6 %) + TA (3.4 %) + OV-17(3.7 %) packing at 140 °C; the peak symmetry, however, as measured by $A_p = 2$, could by no means be rated as excellent. It was furthermore observed that the base line, after the elution of cresols from columns containing TA, takes a long time to return to its pre-injection value.

Large drops in selectivity without important improvements in peak shape were observed when another acid, Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid, both alone and mixed with OV-17, was used as modifier.

The best separations were obtained when Bentone-34 was impregnated with Castorwax (CTWX), a liquid phase with McReynolds constants very close to those of TA; the results are summarized in Table I. The mixtures of CTWX with OV-17 behave better than those of TA; compare, for instance, the results mentioned in paragraph 4 with those obtained for column A.4. in Table I. Unlike TA, mixing CTWX with OV-17

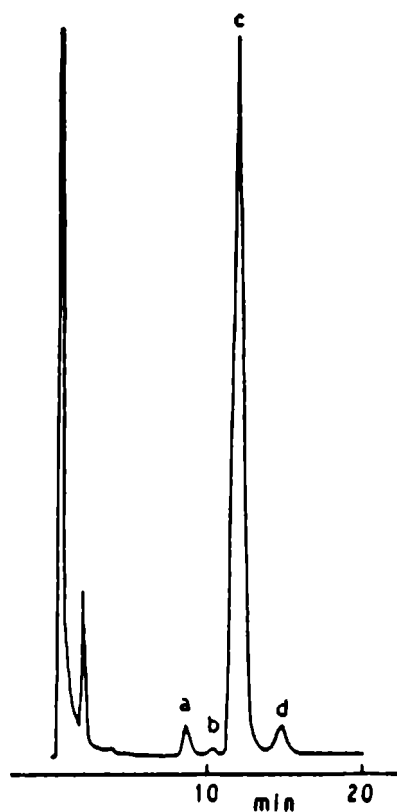


Fig. 1. Gas chromatogram obtained on a 1.0 m x 1/8" o.d. column of 4.7 % Bentone-34 + 7.5 % Castorwax on Chromosorb P AW DMCS 80/100 at 160°C. Sample: 0.5 μ L 1 % solution in acetone. a: o-cresol; b: phenol; c: p-cresol; d: m-cresol.

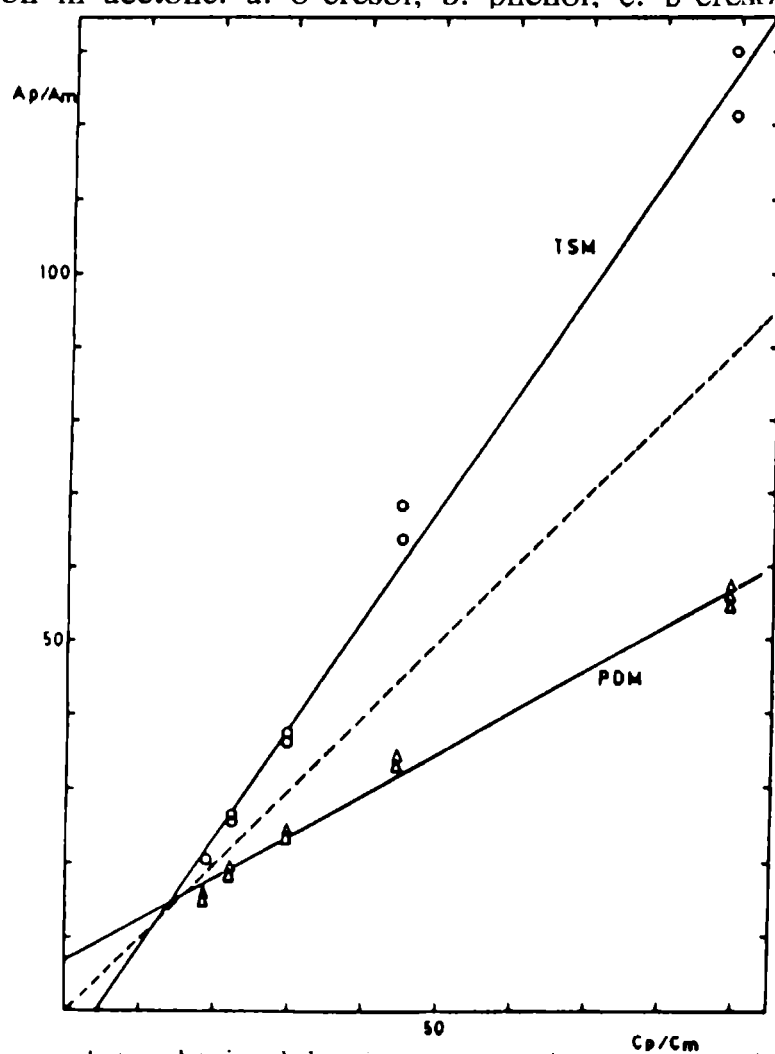


Fig. 2. Calibration plots obtained by injecting solutions containing p- and m-cresol. A_p/A_m : quotient between peak areas. C_p/C_m : quotient between solute concentrations. TSM (\circ): peak areas measured by tangent skimming. PDM (Δ): peak areas measured by perpendicular drop.

does not lead to important improvements in symmetry, but there are no difficulties with the base line.

TABLE I
SELECTIVITY AND PEAK SYMMETRY ON BENTONE-34

Column Designation	% w/w			MRR			Ap
	BE-34	CTWX	OV-17	phenol	p-cresol	m-cresol	
				o-cresol	phenol	p-cresol	
A.1.	3.6	2.3	-	1.27	1.16	1.28	2.80
2.	3.6	3.6	-	1.19	1.23	1.23	2.10
3.	3.6	3.6	1.8	1.17	1.22	1.25	2.30
4.	3.6	3.6	3.2	1.15	1.23	1.24	1.90
B.1.	5.2	1.7	-	1.38	1.10	1.31	3.10
2.	5.2	3.1	-	1.34	1.12	1.28	2.60
3.	5.2	4.4	-	1.26	1.16	1.25	2.30
4.	5.2	4.3	2.1	1.22	1.17	1.26	1.75
5.	5.2	5.4	2.1	1.17	1.21	1.24	1.50
C.1.	3.4	2.0	-	-	-	1.36	2.40
2.	3.4	3.3	-	1.36	1.07	1.33	2.15
3.	3.4	4.5	-	1.27	1.12	1.30	1.85
4.	3.4	5.3	-	1.23	1.14	1.27	1.75
5.	3.4	6.2	-	1.20	1.17	1.24	1.65
D.1.	4.7	5.5	-	1.28	1.12	1.26	1.50
2.	4.7	6.2	-	1.26	1.12	1.26	1.40
3.	4.7	7.5	-	1.21	1.16	1.24	1.35

A: Chromosorb W AW DMCS 80/100; 140 °C

B: Chromosorb W AW DMCS 80/100; 145 °C

C: Chromosorb P AW DMCS 80/100; 150 °C

D: Chromosorb P AW DMCS 80/100; 160 °C

CTWX behaves as any other modifier of the organo-clay activity: both Ap and MRR decrease with increasing CTWX concentration; however a better balance is maintained, enabling good peak shape with smaller selectivity losses to be obtained. Furthermore, at similar Bentone-34 and CTWX concentrations, similar or better results are obtained when Chromosorb P AW DMCS is used as solid support; the best performances were obtained using the pink support. Figure 1 shows a typical chromatogram, obtained for a mixture of the three cresols plus phenol in a 1 m column packed with 4.7 % of Bentone-34 and 7.5 % of CTWX on Chromosorb P AW DMCS, at 160 °C.

A certain superposition is unavoidable when dealing with low relative retentions and asymmetric peaks. In order to assess the systematic errors thus arising, a series of solutions containing m- and p-cresols at known concentrations were chromatographed in column D.3. at 160 °C. Peak areas were measured by the

perpendicular drop method in a group of experiments and by the tangent skimming method in another. The results, Figure 2, indicate that calibration is indispensable since errors of up to 50 % can arise at high p/m ratios, about those encountered in industrial plant samples. In spite of the small number of data, it could probably be stated that there are no large differences between the systematic errors associated with both integration methods (although they are of opposite sign), and that data spread is larger when integrations are performed by the tangent skimming method.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was sponsored by the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) and by the Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC).

BIBLIOGRAPHY

- [1] D. White.- **Nature** **179**, 1075 (1957).
- [2] J. V. Mortimer, P. L. Gent.- **Anal. Chem.** **36**, 754 (1964).
- [3] P. L. Gupta, P. Kumar.- **Anal. Chem.** **40**, 992 (1968).
- [4] F. W. Karasek.- **J. Chromatogr. Sci.** **8**, 282 (1970).
- [5] Supelco, Inc.- Bulletin **740E**. Bellefonte, PA (1974).
- [6] E. J. Knust, M. Schüller.- **J. Chromatogr.** **114**, 207 (1975).
- [7] F. Vernon, A. N. Khakoo.- **J. Chromatogr.** **157**, 412 (1978).
- [8] A. Bhattachargee, D. Guha.- **J. Chromatogr.** **298**, 164 (1984).
- [9] V. G. Berezkin, V. S. Gavrichev.- **J. Chromatogr.** **116**, 9 (1976).
- [10] J. A. Riddick, W. Bunger.- **Organic Solvents**. 3rd. Ed., Wiley-Interscience, New York, 1970.
- [11] D. W. Grant.- **J. Chromatogr.** **81**, 33 (1973).
- [12] D. W. Grant, **Chromatographia** **6**, 239 (1973).
- [13] J. L. McAtee, R. C. Robbins.- **Clays Clay Miner** **28**, 61 (1980).
- [14] C. Chukwunenye, J. L. McAtee.- **J. Chromatogr.** **410**, 121 (1987).

Nota: Este trabajo fue publicado en **Chromatographia**, **32** (9/10), 457 (1991)

THERMODYNAMICS OF TRI-N-OCTYL TIN CHLORIDE + HYDROCARBON MIXTURES BY GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

ESTUDIO TERMODINAMICO DE MEZCLAS DE CLORURO DE TRI-N-OCTILESTAÑO CON DIFERENTES HIDROCARBUROS POR CROMATOGRAFIA GASEOSA

R.C. Castells* and C.B. Castells**

SUMMARY

Gas liquid chromatography was employed to measure the activity coefficients of a group of hydrocarbons at infinite dilution in tri-n-octyltin chloride at 40, 45, 50, 55 and 60 °C. The partial molar excess thermodynamic quantities are interpreted by means of the Flory-Patterson theory, and compared with the results obtained for the same group of solutes in tetra-n-octyltin as the solvent. The alkanes activity coefficients and excess enthalpies in both phases are linearly related. Enthalpy-entropy compensation in both solvents is discussed.

KEY WORDS: *Tri-n-octyltin chloride, hydrocarbon solutions, activity coefficients, gas chromatography, Flory-Patterson theory, orientational order, enthalpy-entropy compensation*

INTRODUCTION

The activity coefficients of fifteen hydrocarbons at infinite dilution in tetra-n-octyltin (TOT) were recently determined using gas liquid chromatography [1]. Flory [2] and Sanchez-Lacombe [3] theories were employed in the analysis of the data; both treatments resulted in temperature dependent binary mixture parameters (X_{12} and ΔP^* , respectively). This behavior is in conflict with the basic assumptions of both theories in their original formulations, since binary parameters were ascribed exclusively to differences between the force fields surrounding the molecular segments and, as such, should be temperature independent. Patterson and collaborators [4] have explained that the origin of the divergence lies in the occurrence of short range order destruction (and eventually creation) during the mixing process.

In this paper we analyze the retention behavior of the same group of

* Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

** Becaria de Perfeccionamiento de la CIC

hydrocarbons in columns containing tri-n-octyltin chloride (TOTC) as the stationary phase. The replacement of an alkyl chain by a chlorine atom gives rise to molecules with a high dipole moment, and important changes in the hydrocarbons activity coefficients as compared to their values in TOT can be predicted. It was of interest to compare the hydrocarbons binary mixture parameters in these two solvents and, particularly, to study their dependence on temperature because of its relationship to order-disorder phenomena.

EXPERIMENTAL

TOTC was synthesized by the reaction of stoichiometric quantities of TOT and tin (IV) chloride. The reactants were heated 1 h at 100 °C plus 2 h at 200 °C; the mixture was then fraction distilled under reduced pressure and TOTC was collected at 203 °C/0.3 Torr. The refractive index ($n_D^{20} = 1.4818$) is not registered in the bibliography. The IR spectrum shows a strong band at 330 cm^{-1} , coincident with those of tri-n-propyltin chloride (320 cm^{-1}) and tri-n-butyltin chloride (330 cm^{-1}) (Sadtler Research Laboratories, 1970; Spectra N 168 K and N 164 K, respectively). Tin content, as determined by decomposition with concentrated nitric and sulphuric acids, reduction with nickel and titration against potassium iodate, was 23.96 % by weight (24.03 % calculated). Densities ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) measured at twenty one temperatures between 20 and 60 °C, were least squares fitted to the equation

$$d(t) = 1.07568 - 7.659 \times 10^{-4} t - 1.847 \times 10^{-6} t^2 + 1.288 \times 10^{-8} t^3 \quad (1)$$

$$s = 3.53 \times 10^{-5}$$

where t is the centigrade temperature and s is the square root of the sum of squares of deviations.

The stationary phase was coated on Chromosorb W AW DMCS 60/80 at a 8.61 % w/w ratio; the packings were prepared in a rotatory evaporator using benzene as the volatile solvent. The columns were 0.22 cm i.d. stainless-steel tubes, 0.9 - 2.0 m in length. Measurements were carried out in a Hewlett-Packard 5880A gas chromatograph, equipped with a flame ionization detector, using nitrogen as the carrier gas. Solutes were injected in the vapour form by means of 10 μL Hamilton syringes; sample sizes were the smallest compatible with the instrument noise, and the excellent symmetry of the peaks guaranteed that Henry's law region had been attained. Adjusted retention times were measured between the methane and the solutes peak maxima, at least in quadruplicate, at 40, 45, 50, 55 and 60 °C. Specific retention volumes were calculated from operating conditions and retention

times in the usual form [6].

RESULTS

The hydrocarbons infinite dilution and zero pressure activity coefficients in TOTC, $\gamma_1^\infty(0)$, were calculated from the specific retention volumes in the form detailed in the previous paper [1]. Mean values at each temperature have been gathered in Table I; their precision, as measured by the relative standard deviations, is better than 0.5 %. For this precision level, and for the narrow interval of temperatures studied, the plots of $\ln \gamma_1^\infty(0)$ vs $1/T$ can be considered as straight lines; accordingly, partial molar excess enthalpies at infinite dilution were computed by means of the equation

$$H_1^{E,\infty} = R \left[\partial \ln \gamma_1^\infty(0) / \partial (1/T) \right] \quad (2)$$

The results have been included in Table I, together with their uncertainties as obtained from the regression analysis, performed using the data obtained in all the runs. A small fit improvement is obtained if the excess enthalpy dependence on temperature is taken into account [7]; the values of $H_1^{E,\infty}$, however, experiment only minor changes in relation to those obtained by using eq. (2), and the excess heat capacities thus calculated are of poor statistical significance.

DISCUSSION

Fig. 1 is a plot of the hydrocarbons infinite dilution activity coefficients in TOTC at 50 °C against the corresponding values in TOT. Two different solute behaviors are noticeable:

a) of aromatics display very close activity coefficients in both phases, with the difference increasing as the size of the alkyl substituents on the aromatic ring gets larger;

b) the behavior of the remaining solutes, whose points fall on a straight line with slope 1.7.

The incidence of molecular unsaturation can be assessed by considering some pairs of solutes; thus cyclohexane activity coefficient is larger than that of benzene in TOTC and smaller in TOT; almost equal values were obtained for n-octane and 1-octene in TOT, while the olefin activity coefficient is considerably smaller in TOTC. As expected, the increase in solvent polarity results in a lower solubility of the saturated hydrocarbons; molecular unsaturation partially

TABLE I

Infinite dilution activity coefficients at several temperatures and partial molar excess enthalpies of hydrocarbons in TOTC.

SOLUTE	ACTIVITY COEFFICIENTS AT T/C					$H_T^E \pm s^{a,b}$
	40	45	50	55	60	
1 n-Pentane	0.836	0.825	0.823	0.817	0.817	925 ± 134
2 n-Hexane	0.881	0.870	0.865	0.859	0.857	1197 ± 125
3 2,2-Dimethylbutane	0.903	0.891	0.882	0.873	0.869	1669 ± 125
4 n-Heptane	0.949	0.938	0.929	0.920	0.914	1623 ± 118
5 3-Methylhexane	0.924	0.913	0.901	0.893	0.888	1766 ± 87
6 2,3-Dimethylpentane	0.883	0.870	0.862	0.854	0.847	1753 ± 104
7 n-Octane	1.008	0.993	0.980	0.968	0.956	2268 ± 96
8 2,2,4-Trimethylpentane	1.002	0.991	0.981	0.973	0.967	1544 ± 130
9 2,3,4-Trimethylpentane	0.941	0.930	0.918	0.909	0.900	1925 ± 128
10 n-Nonane	1.081	1.060	1.045	1.028	1.013	2782 ± 107
11 1-Octene	0.917	0.906	0.896	0.886	0.876	1975 ± 96
12 Cyclohexane	0.665	0.655	0.649	0.644	0.640	1577 ± 125
13 Benzene	0.586	0.581	0.575	0.570	0.565	1636 ± 127
14 Toluene	0.616	0.611	0.606	0.602	0.600	1192 ± 105
15 Ethylbenzene	0.694	0.685	0.676	0.669	0.660	2163 ± 118
11 1-Octene ^c	0.645	0.644	0.642	0.641	0.640	351 ± 108

^a s: standard deviation. ^b Units: J.mol⁻¹. ^c 1-Octene + TOT

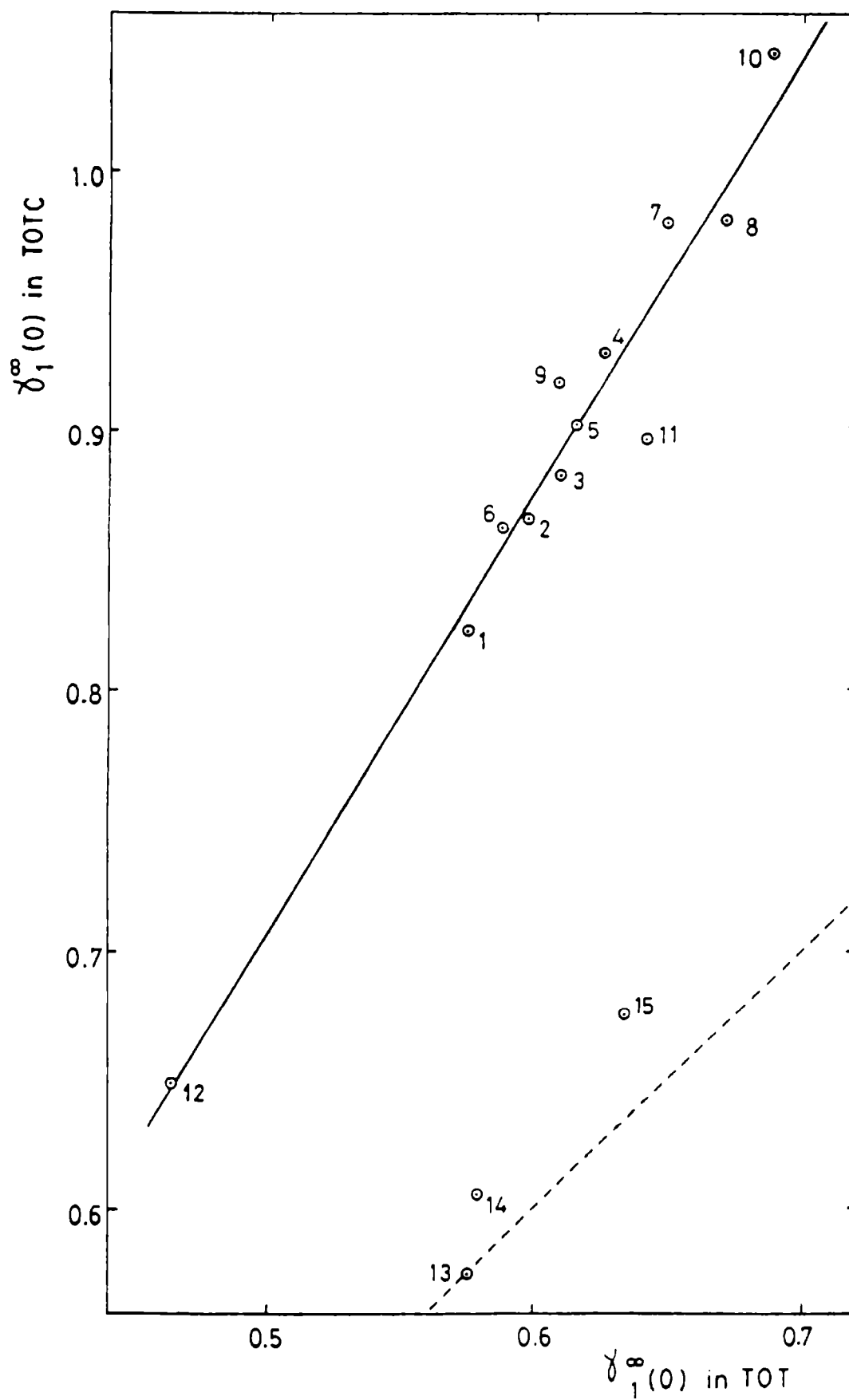


Fig. 1. Plot of the infinite dilution activity coefficients in TOTC against those in TOT at 323 K. Consult Table I for solute numbers. Aromatic hydrocarbons were excluded in drawing the solid line. The dashed line corresponds to equal values of activity coefficient in both solvent.

compensates this effect, most probably through dipole induction.

The same trends are detected in Fig. 2, where excess enthalpies in both solvents have been plotted: mixing at infinite dilution with the chlorinated solvent is more endothermic for all the solutes except for benzene and toluene. Furthermore, straight lines with reasonable scatter are obtained when the n-alkanes excess enthalpies are plotted against the carbon number; the slopes (477 J.mol⁻¹ for TOTC and 238 J.mol⁻¹ for TOT) indicate that the energy demand to dissolve a methylene group in TOTC is double that in TOT.

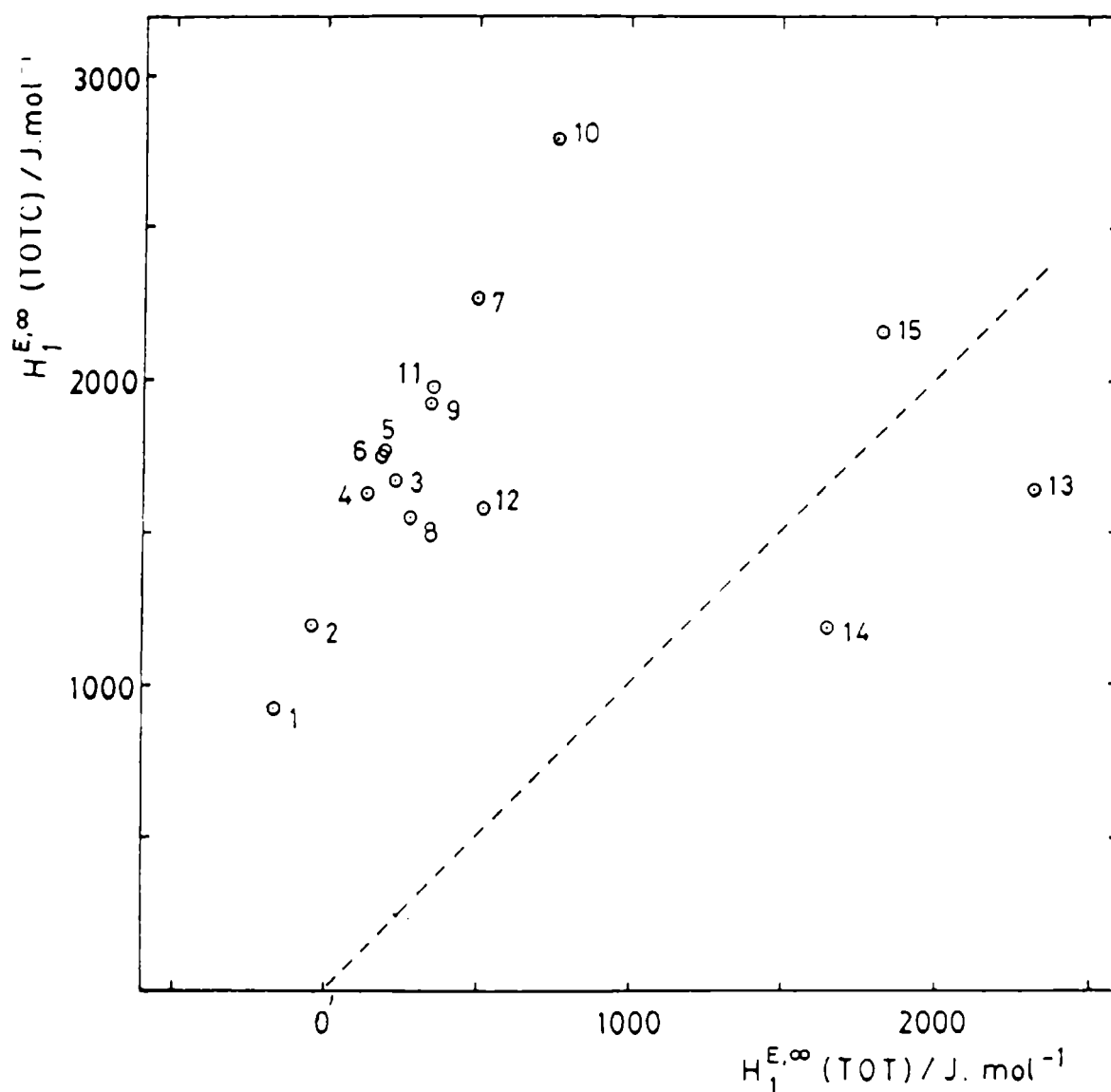


Fig. 2. Plot of the infinite dilution partial molar excess enthalpy in TOTC against the corresponding values in TOT.

Consult Table I for solute numbers. The dashed line corresponds to equal values of $H_1^{E,\infty}$ in both solvents.

The Flory-Patterson theory [2,4] recognizes several contributions to excess thermodynamic quantities:

- a) combinatorial (COMB);
- b) free-volume (FV);
- c) interactional (INT);
- d) effects associated with the perturbation of short-range order during mixing (ORD).

The results of subtracting combinatorial and free-volume contributions from experimental data shall be designated residual contribution (RES) in the present paper (differing slightly from the original definition of Flory, where free volume effects were included in the residual contribution). Within this context, the equations for the solute partial molar free energy at infinite dilution and zero pressure are:

$$G_1^E \infty = \Delta G(\text{COMB}) + \Delta G(\text{FV}) + \Delta G(\text{RES}) = RT \ln \gamma_1^\infty (0) \quad (3a)$$

$$\Delta G(\text{COMB}) = RT [\ln (V_1^*/V_2^*) + 1 - (V_1^*/V_2^*)] = RT \ln \gamma_1^\infty (\text{COMB}) \quad (3b)$$

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{FV}) = p_1^* V_1^* \{ 3 \bar{T}_1 \ln [(\bar{v}_1^{1/3} - 1)/(\bar{v}_2^{1/3} - 1)] + \\ + (1/\bar{v}_1) - (1/\bar{v}_2) \} = RT \ln \gamma_1^\infty (\text{FV}) \end{aligned} \quad (3c)$$

$$\Delta G(\text{RES}) = V_1^* X_{12} \bar{v}_2 = RT \ln \gamma_1^\infty (\text{RES}) \quad (3d)$$

where p_1^* , V_1^* and T_1^* are the pressure, molar volume and temperature reduction parameters, \bar{v}_1 and \bar{T}_1 the reduced volume and temperature, and X_{12} is the only parameter characteristic of the binary mixture. The hydrocarbons and TOT reduction parameters were computed by means of Flory expressions, and have been listed in the previous paper [1]. 1-octene has been added to the solutes list: its reduction parameters, calculated by using the data compiled by Allen et al [8], are: $V_1^* = 123.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $T_1^* = 4844 \text{ K}$, and $p_1^* = 4282 \text{ atm}$. For TOTC, $V_2^* = 389.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ and $T_2^* = 5998 \text{ K}$, as compute [4] from eq. (1).

Equations (3a-d) were employed to calculate the components of the hydrocarbons activity coefficients at infinite dilution in TOT and in TOTC; the results can be thus summarized:

a) The combinatorial component for a given solute is approximately 20% larger in TOTC than in TOT.

b) The reduced volumes of both solvents differ in less than 0.1% within the temperature interval studied; the free volume component for a given hydrocarbon is

therefore equal in both stationary phases.

c) Since the experimental activity coefficients of the non-aromatic hydrocarbons in TOTC are 40-50 % larger than those in TOT, the residual components are 20-30 % larger in the chlorinated solvent.

d) An analogous reasoning indicates that the residual components of the aromatic solutes activity coefficients in TOTC are approximately 20% smaller than those in TOT. There is an agreement between these trends and classical, qualitative concepts about solubility.

The following expressions can be deduced from equations (3a-d):

$$H_1^{E\infty} = R [\partial \ln \gamma_1^\infty(0) / \partial (1/T)] = \Delta H(FV) + \Delta H(RES) \quad (4a)$$

$$\begin{aligned} \Delta H(FV) &= R [\partial \ln \gamma_1^\infty(FV) / \partial (1/T)] = \\ &= p_1^* v_1^* \{ \alpha_2 T (\bar{V}_1 - \bar{V}_2) / \bar{v}_2 \bar{T}_2 + (1/\bar{v}_1) - (1/\bar{v}_2) \} \end{aligned} \quad (4b)$$

$$\Delta H(RES) = R [\partial \ln \gamma_1^\infty(RES) / \partial (1/T)] = (1 + \alpha_2 T) v_1^* X_{12} / \bar{v}_2 \quad (4c)$$

where α_2 is the solvent thermal expansion coefficient and a temperature independent X_{12} parameter has been assumed. However, X_{12} values calculated by means of equations (3) and experimental activity coefficients decrease with temperature and give rise to excess heats markedly lower than the experimental ones when used in conjunction with equations (4). It is a well known fact that different values for the X_{12} parameter are determined by fitting to experimental enthalpy or free energy data [4f]. If the origin of the X_{12} parameter is identified by means of the exponents H and G, then differentiating eq. (3d) (for a temperature dependent binary parameter) and combining the results with eq (4c), the following expression is obtained:

$$X_{12}^H = X_{12}^G - [T/(1 + \alpha_2 T)] \partial X_{12}^G / \partial T \quad (5)$$

Flory [2d,e] was the first to detect this weakness in his own model, and introduced modifications in the expression for the chemical potential that, in the notation used in the present paper, can be summarized with the equation

$$X_{12}^G = X_{12}^\dagger - Q_{12} T / \bar{v}_2 \quad (6)$$

where X_{12}^\dagger and Q_{12} are two temperature independent parameters, associated with

TABLE II

Results of regression against temperature of the mixture parameter X_{12}

SOLUTE	$X_{12}^{\dagger a}$	$Q_{12} \times 10^3$ ^b	-r ^c
n-Pentane	15.98	13.55	0.833
n-Hexane	15.38	17.48	0.951
2,2-Dimethylbutane	20.05	28.61	0.987
n-Heptane	16.29	20.75	0.995
3-Methylhexane	17.20	23.21	0.985
2,3-Dimethylpentane	17.36	26.70	0.990
n-Octane	18.97	29.45	0.999
2,2,4-Trimethylpentane	13.48	16.50	0.988
2,3,4-Trimethylpentane	16.33	24.19	0.998
n-Nonane	20.29	33.35	0.998
1-Octene	17.05	27.42	0.999
Cyclohexane	20.79	34.49	0.981
Benzene	25.97	39.78	0.998
Toluene	15.12	21.50	0.983
Ethylbenzene	22.19	40.71	0.999
1-Octene ^d	5.23	8.23	0.996

^a Units: J.cm⁻³. ^b Units: J.K⁻¹.cm⁻³. ^c r: correlation coefficient

^d 1-Octene + TOT

enthalpy and entropy, respectively. By combining with equations (6) and (7), the result $X_{12}^H = X_{12}^\ddagger$ is obtained.

It was demonstrated in our previous paper that the X_{12}^G parameters calculated from the infinite dilution activity coefficients at several temperatures in TOT are satisfactorily fitted to eq. (6); as expected, the excess heats obtained by using the X_{12}^\ddagger values in eq. (4c) differ in less than 5 % from the experimental ones. The experimental results obtained in the solvent TOTC have been subjected to the same data treatment, and the results have been gathered in Table II; with the exception of n-pentane, and to a lesser degree of n-hexane (the two solutes with the smallest retention times and, therefore, with the largest experimental errors) high correlation coefficients are obtained. In spite of its success in interpreting experimental data, eq. (6) is of an empirical nature; the molecular origins of the temperature dependence of the X_{12} parameter remain unexplained.

Patterson and collaborators [4] have propounded that the only origin of the residual contribution to excess thermodynamic quantities of alkane mixtures is the correlation of molecular orientations, interactional contributions being negligible. Short range order in the pure components rapidly decreases as the temperature increases, this being the cause of the temperature dependence of the residual contributions. On empirical grounds, an exponential decrease of the order contribution to the thermodynamic functions is suggested by Patterson; it is probably pertinent to mention that for a narrow temperature interval ($\Delta T \ll \tau$, where τ is the characteristic temperature) the equation for G^E (order) can be expanded in a power series that, when combined with eq. (3d), results in a linear drop of X_{12}^G with T, in coincidence with Flory's suggestion.

Patterson and Barbe [4e] have explained that, independently of the mathematical nature of the law that characterizes it, a rapid fall off with T to zero of the order-dependent excess quantities results in the phenomenon known as enthalpy-entropy compensation: when $\Delta H(\text{RES})$ is plotted against $\Delta S(\text{RES})$ for a group of mixtures involving moderate changes in the structure of their components the points fall approximately on a straight line through the origin. The slope of the line is called compensation temperature; this behavior has been verified for a considerable number of alkane mixtures [4f-i].

Mixtures of two tetraalkyltin compounds and tetraalkyltin compound plus hydrocarbon have been studied by Delmas and collaborators [5]. Their results

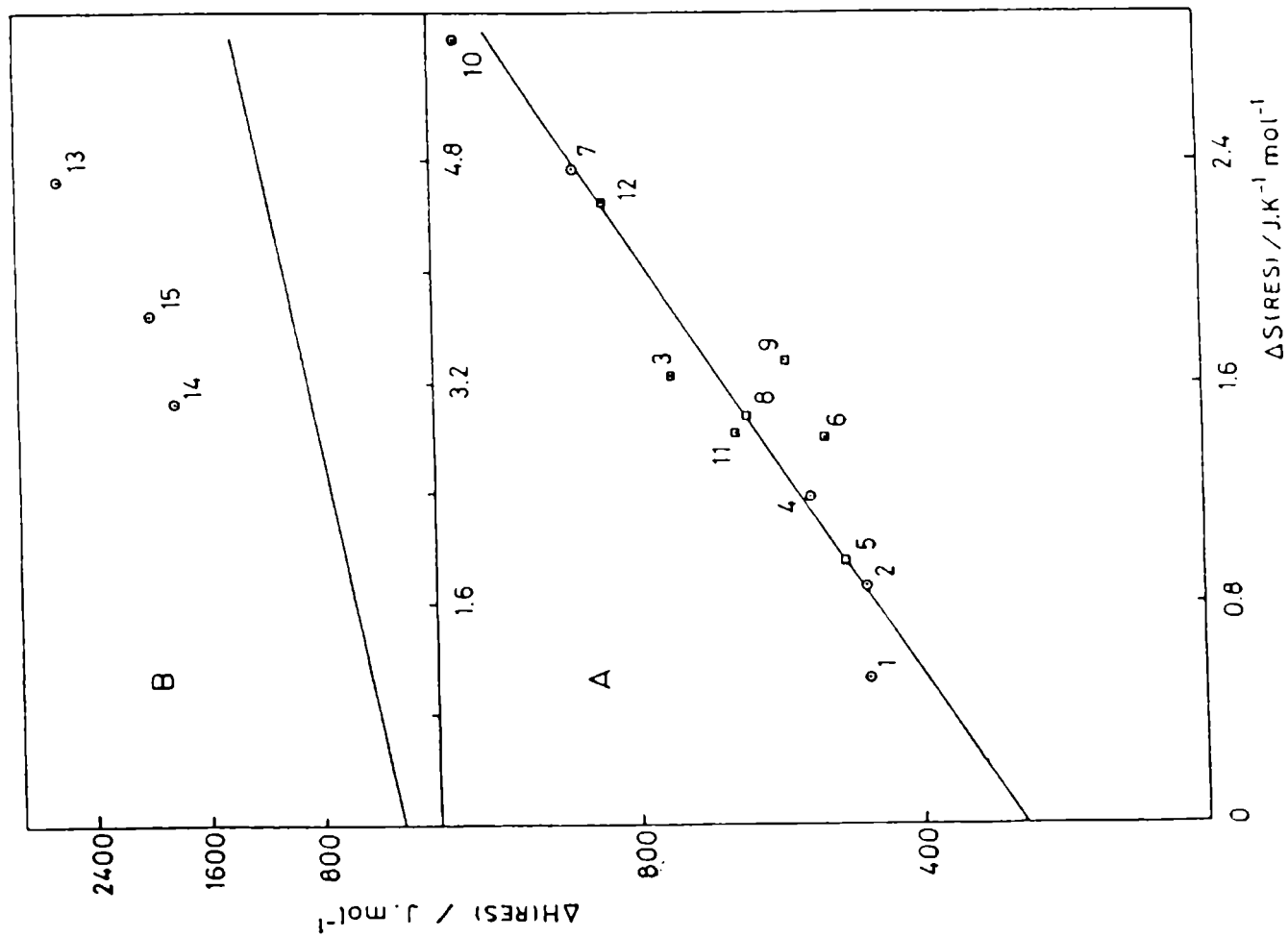


Fig. 3. Plot of $\Delta H(\text{RES})$ against $\Delta S(\text{RES})$ in TOF. Consult Table 1 for solute numbers. The line B agrees with the line in A.

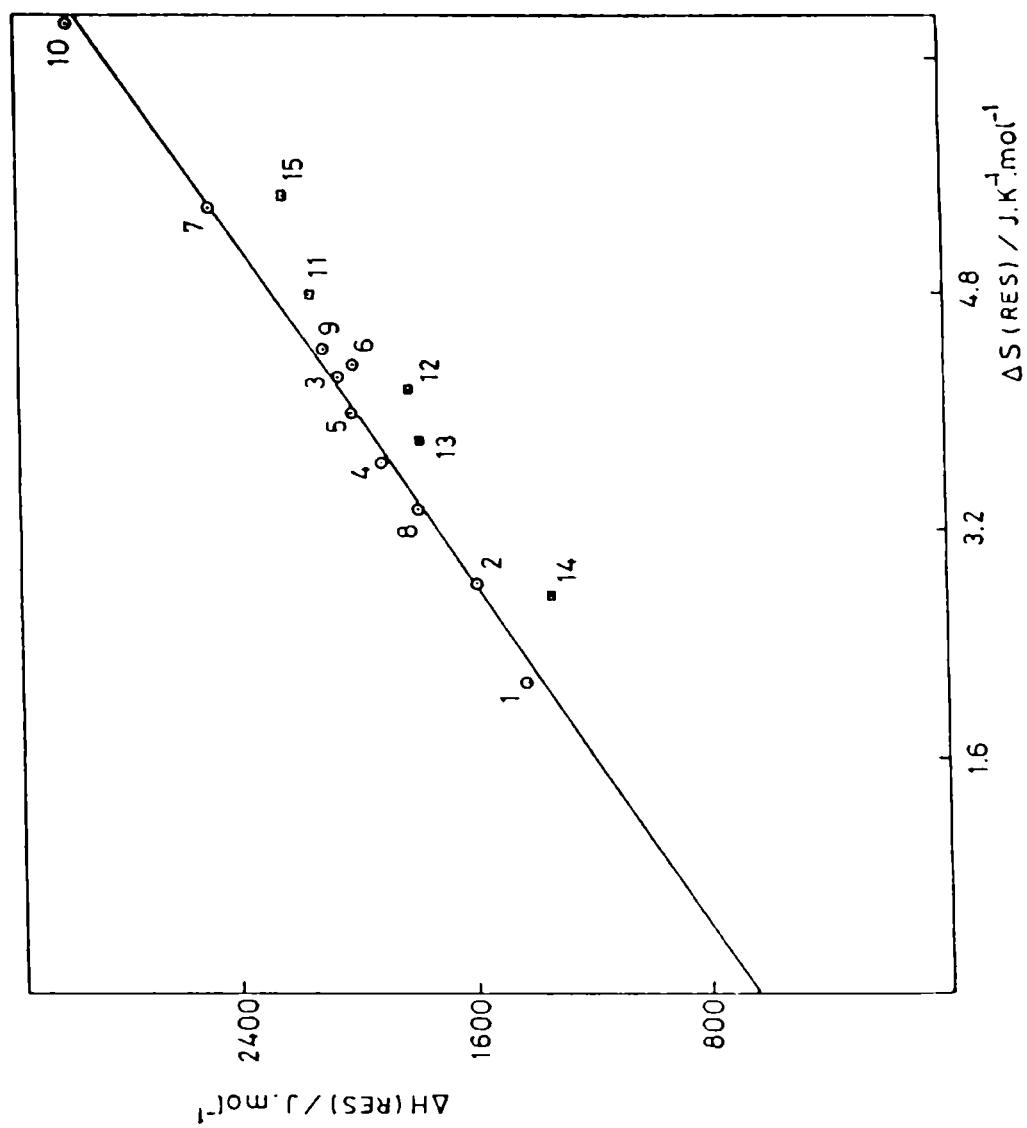
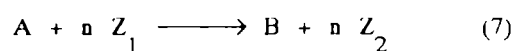


Fig. 4. Plot of $\Delta H(\text{RES})$ against $\Delta S(\text{RES})$ in TOTC. Consult Table 1 for solute numbers.

suggest the existence of short range orientational order in TOT; if this is the case, compensation effects should become apparent in its mixtures with hydrocarbons and very probably also in those of TOTC. The values of $\Delta H_{(RES)}$ and $\Delta S_{(RES)}$, computed from the temperature dependence of $\gamma_1^\infty(RES)$, have been plotted in Fig. 3 and 4. The points corresponding to aromatic hydrocarbons, excluded in the drawing of the lines, fall well above and a little below of the straight lines for TOT and for TOTC, respectively; the scatter of the remaining solute points is the usual for this type of plots. The compensation temperatures are 262 K in TOT and 340 K in TOTC; the intercepts, however, are relatively large (260 J.mol⁻¹ and 655 J.mol⁻¹, for TOT and TOTC, respectively) with a negligible probability for these values to differ from zero purely by chance (less than 0.1 %, as measured by the t-test).

Linear relationships between solution, reaction and activation enthalpies have been studied for years [10-12]. Lumry and Rajender [13] have discussed in depth the effect in aqueous media, and many of their conclusions can be extended to other solvents. They properly remind that from the thermodynamic point of view any process can be considered as a sum of part processes; a compensation line through the origin can therefore be attributed either to a single process or to several simultaneous processes with very close compensation temperatures, and a significantly different from zero intercept can be ascribed to the coexistence of two processes. The "two-state" explanation suggested by the authors assumes that, as a consequence of the introduction of one solute molecule, n solvent molecules are converted from a state Z_1 into an state Z_2 :



where A and B represent the pure solute and the solute in the dissolved state, respectively. Then

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{A \rightarrow B}^\circ + n \Delta H_{Z_1 \rightarrow Z_2}^\circ \quad (8)$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S_{A \rightarrow B}^\circ + n \Delta S_{Z_1 \rightarrow Z_2}^\circ \quad (9)$$

Z_1 and Z_2 represent, for the present purposes, solvent molecules in ordered and disordered states respectively; n shall be dependent on the solute species and on the temperature. From equations (8) and (9),

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{A \rightarrow B}^\circ - T_c \Delta S_{A \rightarrow B}^\circ + T_c \Delta S^\circ \quad (10)$$

where the definition

$$T_c = \Delta H_{z_1 \rightarrow z_2}^{\circ} / \Delta S_{z_1 \rightarrow z_2}^{\circ}$$

has been introduced. Equation (10) represents adequately the relation between our residual enthalpy and entropy data provided that: a) Neither $\Delta H_{z_1 \rightarrow z_2}^{\circ}$ nor $\Delta S_{z_1 \rightarrow z_2}^{\circ}$ depend on solute species or on temperature. b) $\Delta H_{A \rightarrow B}^{\circ}$ and $\Delta S_{A \rightarrow B}^{\circ}$ are only weakly dependent on the solute identity; note that the intercept becomes zero if these values manifest compensation with a compensation temperature close to T_c .

Since excess thermodynamic quantities were measured at infinite dilution and pure solute is the solute standard state, the process A \rightarrow B involves the transfer of solute molecules from a probably ordered state, where they interact only with other solute molecules, to an state in which they are totally isolated and interacting with solvent molecules only. In other words, both $\Delta H_{A \rightarrow B}^{\circ}$ and $\Delta S_{A \rightarrow B}^{\circ}$ may have an interactional component and, at least for some of the n-alkane solutes, a second component originated in the solute disordering upon mixing; a compensation between these two contributions is probably the cause of the weak dependence of $\Delta H_{A \rightarrow B}^{\circ}$ and of $\Delta S_{A \rightarrow B}^{\circ}$ on solute identity, thus resulting in a common pattern for normal and branched alkanes.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was sponsored by CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) and by CICIPBA (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires).

BIBLIOGRAPHY

- [1] Castells R.C., Castells C.B.M., **Journal of Solution Chem.**
- [2] (a) Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij A., **J. Am. Chem. Soc.**, **86**, 3507, 3515 (1964); (b) Flory P.J., **ibid** **87**, 1833 (1965); (c) Abe A., Flory P.J., **ibid** **87**, 1838 (1965); (d) Orwoll R.A., Flory P.J., **ibid** **89**, 6814, 6822 (1967); (e) Eichinger B.E., Flory P.J., **Trans Faraday Soc**, **64**, 2035 (1965).
- [3] (a) Sanchez I., Lacombe R.H., **J. Phys. Chem.**, **80**, 2352 (1976); (b) Lacombe R. H., Sanchez I., **ibid** **80**, 2568 (1976); (c) Sanchez I., Lacombe R. H., **Macromolecules**, **11**, 1145 (1978).

- [4] (a) Lam V.T., Picker P., Patterson D., Tancredi P., **J. Chem. Soc. Faraday Trans II**, **70**, 1465 (1974); (b) Croucher M. D., Patterson D., **ibid** **70**, 1479 (1974); (c) Tancredi P., Bothorel P., de Saint-Romain P., Patterson D., **ibid** **73**, 15 (1977); (d) Tancredi P., Patterson D., Bothorel P., **ibid** **73**, 29 (1977); (e) Patterson D., Barbe M., **J. Phys. Chem.** **80**, 2435 (1976); (f) Barbe M., Patterson D., **ibid** **82**, 40 (1978); (g) Bhattacharyya S. N., Patterson D., **ibid** **83**, 2979 (1979); (h) Bhattacharyya S. N., Patterson D., **J. Solution Chem.** **9**, 247 (1980); (i) Barbe M., Patterson D., **ibid** **9**, 753 (1980); (j) Bhattacharyya S. N., Costas M., Patterson D., Tra H. V., **Fluid Phase Equilibria** **20**, 27 (1985)
- [5] Ingham R. K., Rosenberg S. D., Gilman H., **Chem. Rev.**, **60**, 459 (1960)
- [6] Conder J. R., Young C. L., **Physicochemical Measurements by Gas Liquid Chromatography** (Wiley, New York, 1979)
- [7] Castells R. C., Arancibia E. L., Nardillo A. M., Castells C., **J. Chem. Thermodynamics**, **22**, 969 (1990)
- [8] Allen G., Gee G., Wilson G. J., **Polymers**, **1**, 456 (1960)
- [9] (a) Delmas G., Turrel S., **J. Chem. Soc. Faraday Trans I**, **70**, 572 (1974); (b) Delmas G., Thanh N. T., **ibid**, **71**, 1172 (1975); Delmas G., Thanh N. T., **J. Phys. Chem.**, **81** 1730 (1977)
- [10] Barclay J. M., Butler J. A. V., **Trans. Faraday Soc.**, **34**, 1445 (1938)
- [11] Frank H. S., Evans M. W., **J. Chem. Phys.**, **13**, 507 (1945)
- [12] Leffler J., Grunwald E., **Rates and Equilibria of Organic Reactions** (Wiley, New York, 1963)
- [13] Lumry R., Rajender S., **Biopolymers**, **9**, 1125 (1970)

THE ROLE OF CALCIUM ACID PHOSPHATE AS A CORROSION INHIBITIVE PIGMENT

EL FOSFATO ACIDO DE CALCIO COMO PIGMENTO INHIBIDOR DE LA CORROSION

V.F. Vetere, R. Romagnoli*

SUMMARY

Chromate base anticorrosive pigments are being replaced gradually due to their toxicity and carcinogenic properties. Zinc phosphate is employed instead of chromates but contradictory results were obtained. The main difficulty concerning zinc phosphate is its low solubility. Calcium acid phosphate could replace zinc phosphate advantageously because of its higher solubility.

Electrochemical studies (corrosion potential measurements, polarization curves), corrosion rate measurements and rusting degree tests on painted specimens showed that calcium acid phosphate is better than zinc phosphate and comparable to zinc tetroxychromate as anticorrosive pigment.

It has also advantages from an ecological point of view because calcium ion is less contaminant than zinc ion.

Key words: *calcium acid phosphate, electrochemical tests, cathodic and anodic inhibition, corrosion rate, rusting degree on painted panels, surface stabilization.*

INTRODUCTION

Chromate based anticorrosive pigments are being replaced gradually due to their toxicity and carcinogenic properties. Kukla and Tyrka [1] suggested that zinc chromate could be partially replaced by other anticorrosive pigments such as zinc phosphate and phosphonic acids derivatives to get a primer with reduced toxicity.

Zinc phosphate is employed as an alternative pigment with increasing acceptance [2]. Contradictory experimental results were obtained. An excellent anticorrosive performance for zinc phosphate pigmented primers and a linseed oil binder was observed [3]. Other binders such as phenolic-tung, nitrocellulose, chlorinated rubber, vinyl polymers and epoxies were employed [2-8]. The zinc phosphate success in alkyd resins paints exposed to industrial atmospheres and the poor behaviour in rural areas was pointed out by Fragata et al [4]. The same occurred with epoxy binders.

The anticorrosive behaviour of zinc phosphate would depend on the binder [5]

* Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

and could be improved by the employment of suitable additives [5, 9]. Other inorganic phosphates have been proposed [7] and modified zinc phosphate based pigments were introduced [9]. Another disadvantage of zinc phosphate is its relatively high cost of production.

Zinc phosphate is more resistant to sulfate and chloride ions than chromate, and improves the top coats adhesion [5]. However, it is more susceptible to attack and blistering by fungi [10].

Electrochemical tests showed that zinc chromate was more effective than phosphate [11].

It was thought that **calcium acid phosphate** could be employed instead of zinc phosphate with similar anticorrosive properties and at a cheaper cost (calcium salts are cheaper than zinc salts). Solubility product constant values (K_{sp}) for zinc phosphate and calcium acid phosphate are 9.1×10^{-33} and 5.6×10^{-7} , respectively [12]. This fact would indicate that the replacement could be possible and advantageous because calcium acid phosphate is 5000 times more soluble than zinc phosphate.

In the revised bibliography calcium acid phosphate was not used as sole inhibitive pigment in anticorrosive paints. However, a core anticorrosive pigment based on zinc phosphate and manganese phosphate with calcium acid phosphate was prepared [13]. Reichert et al [14] employed calcium acid phosphate neutralized with zinc, calcium oxides and calcium carbonate in a solventless formulation. Chromy et al [7] registered the usage of barium acid phosphate but it must be taken into account that barium salts are toxic.

The aim of this paper is to study the anticorrosive properties of calcium acid phosphate. The results of such study will be confronted with the zinc tetroxychromate and zinc phosphate ones. Three stages were planned.

The first stage involved a series of electrochemical tests to establish their anticorrosive properties. Tests were done according to the current procedures described in the literature employing a suspension of the corresponding pigment [15-17].

They implied the measurement of the corrosion-potential variations as a function of time in sulfate containing media as well as the study of the iron voltammetric characteristics in the same media. The corrosion-potential values showed if the substrate was protected by the pigment but they did not give any information about the nature of the substrate passivity. This information was obtained from polarization curves of the system under test. The protective layer composition was also determined.

Once the electrochemical behaviour was determined, it was necessary to know the extent in which the corrosion rate of iron could be reduced by the pigment. This information allowed comparing the actual efficiency of the pigment with the zinc tetroxychromate and the zinc phosphate ones. It was obtained by measuring the corrosion rate of iron in pigment suspensions and confronting the results with a blank.

Although calcium acid phosphate succeeded in both cases, electrochemical essays and corrosion rate determinations, a paint was made to have a definite profile of the pigment anticorrosive behaviour testing its anticorrosive

characteristics from a practical point of view. Paints employing zinc tetroxychromate and zinc phosphate were also prepared and submitted to the salt spray test.

EXPERIMENTAL

The object of the experiences was to establish the anticorrosive properties of calcium acid phosphate comparatively with zinc tetroxychromate and zinc phosphate.

The **corrosion potential** variation of iron as a function of the immersion time in a 0.5 M sodium sulfate solution (blank) and suspensions of anticorrosive pigment (calcium acid phosphate, zinc phosphate and zinc tetroxychromate) in the same electrolyte solution was measured. A 1.5 cm diameter spectroscopical pure iron electrode was employed. A silver-silver chloride electrode was used as reference. The calcium acid phosphate slurry pH was also measured. Measurements were carried out employing a 701 A model ORION voltmeter. The results are plotted in Fig. 1.

Polarization curves for iron in both 0,5 M sodium sulfate solutions and suspensions of zinc tetroxychromate and calcium acid phosphate were obtained. The electrode was a disc of spectroscopical pure iron, 0.5 cm diameter. A silver-silver chloride electrode was used as reference and a 0.5 cm diameter platinum disc as counterelectrode. The electrolytic cell is shown in Fig. 2. The polarization curves were obtained employing a Beckman Electroscan 30 and are shown in Figs. 3, 4, 5 and 6.

To determine the **relative corrosion rate of iron** in the presence of the different pigments mentioned in this paper, 2.5 x 5.5 cm iron plates were employed. The plates were stirred in the pigment suspensions for 24 hours. The corrosion products were dissolved in a stirred 30 % hydrochloric acid solution, protecting cathodically the base metal in a cell with graphite anodes. Current density was 0.6 mA.cm⁻². In every case the amount of dissolved iron was determined by current analytical techniques [12] and atomic absorption. The amount of dissolved iron was also determined, employing a 0,1 M sodium sulfate solution solution without any pigment as a blank. The results are displayed in Table I.

TABLE I

Determination of the iron corrosion rate in the presence of different anticorrosive pigments

Pigment	Corrosion rate in terms of Corrosion reduction	
	dissolved iron (mg x dm ⁻² x day ⁻¹)	factor
Blank, Na ₂ SO ₄ 0.1 M	146	1.00
Zinc tetroxychromate	26	5.61
Zinc phosphate	40	3.65
Calcium acid phosphate	33	4.42

Note: The corrosion reduction factor is the relationship between the iron corrosion rate for the blank and the iron corrosion rate in the presence of an anticorrosive pigment.

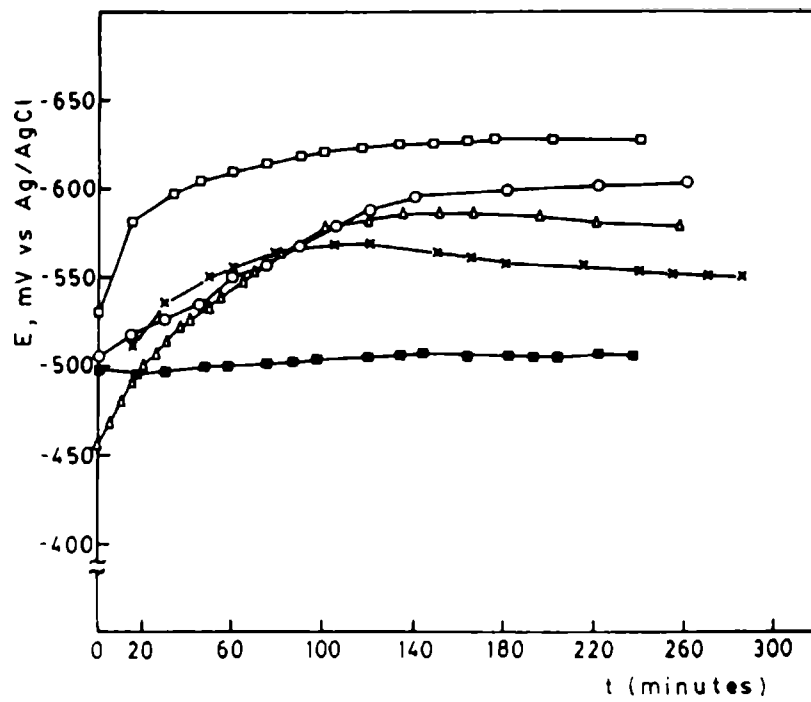


Fig. 1. The iron electrode potential as a function of time for suspensions of the different anticorrosive pigments in a 0.5 M sodium sulphate solutions.
 o blank, 0.5 M sodium sulphate; Δ zinc phosphate; x calcium acid phosphate; □ zinc tetroxychromate, highly wrinkled surface, ■ # 120 emery paper finished iron surface.

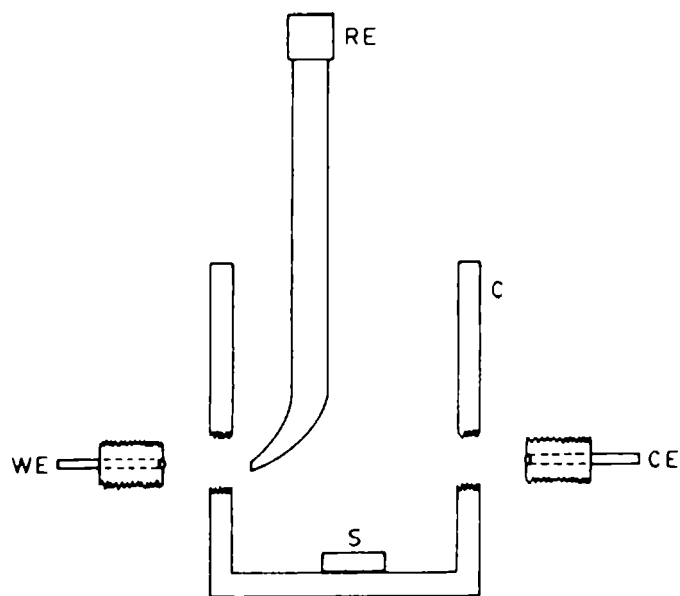


Fig. 2. The electrolytic cell. WE: iron working electrode; RE: silver-silver chloride reference electrode; CE: platinum counterelectrode; S: magnetic stirrer; C: acrylic beaker

To determine the **composition of the protective layer** 2.0 x 3.0 cm iron plates were stirred in a calcium acid phosphate suspension with and without polarizing at the peak potentials observed in the anodic voltammogram (Fig.3). Corrosion products were analyzed to determine calcium and iron by atomic absorption (taking into account the possible influence of the phosphate anion) and phosphate by a colorimetric procedure [18]. The results are shown in Table II.

TABLE II

Composition of the anodic film formed on an iron substrate in the presence of a calcium acid phosphate solution with and without applied polarization. The results are expressed in mg x dm⁻²

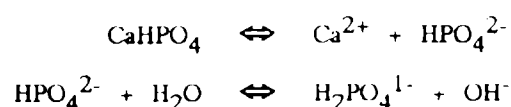
Applied potential (mV vs Ag/AgCl)	Exposure time	Iron	Calcium	Phosphate
0	24 hours	672	27.0	27.1
-475	1000 s	190	32.0	29.0
-300	1000 s	153	21.3	20.3
+130	1000 s	187	21.3	29.0

The iron electrodes and the iron plates were mechanically polished with a 120 emery paper and degreased with alkaline substances such as calcium hydroxide before starting each experience. In all cases the solutions and the suspensions were stirred to avoid pigment settlement. The calcium acid phosphate was prepared in the laboratory according to current procedures described in the literature [19].

Finally, three **anticorrosive paints** were prepared employing: calcium acid phosphate, zinc phosphate and zinc tetroxychromate. Tetroxychromate based formulation showed good performance with chlorinated rubber-phenolic varnish as binder [20]. The paints had similar composition, except the anticorrosive pigment, and the same PVC value (Table III). The particle size dispersion corresponded to 5 in the Hegman scale. Paints were applied on sandblasted steel panels by brushing (80 µm thickness film). The panels were subjected to the salt spray test for 1000 hours. After this period, the film was removed by means of an appropriate solvent blend and the steel panel visually examined and classified according to ASTM B-601 standard to determine the corrosion degree.

RESULTS AND DISCUSSION

When calcium acid phosphate dissolved itself the following reactions took place:



The slurry pH was found to be next to 7. This showed that the steel surface is in contact with an equimolar solution of HPO_4^{2-} and $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$ [12] and, of course, calcium ions.

TABLE III
Composition of the tested paints

Pigments, additives and solvents	Percentage of each component (% by volume)		
Calcium acid phosphate	0.0	0.0	6.00
Zinc tetroxychromate	0.0	6.00	0.0
Zinc phosphate	6.00	0.0	0.0
Iron oxide (Fe ₂ O ₃)	5.17	5.47	5.21
Barium sulfate	5.08	5.76	5.06
Phenolic varnish	14.4	15.7	14.6
Chlorinated rubber	9.90	10.8	10.1
Tricresyl phosphate	5.32	5.59	5.15
Aluminum stearate	1.53	1.48	1.48
Solvent blend	52.6	49.2	52.4
PVC %	34.0	34.0	34.0

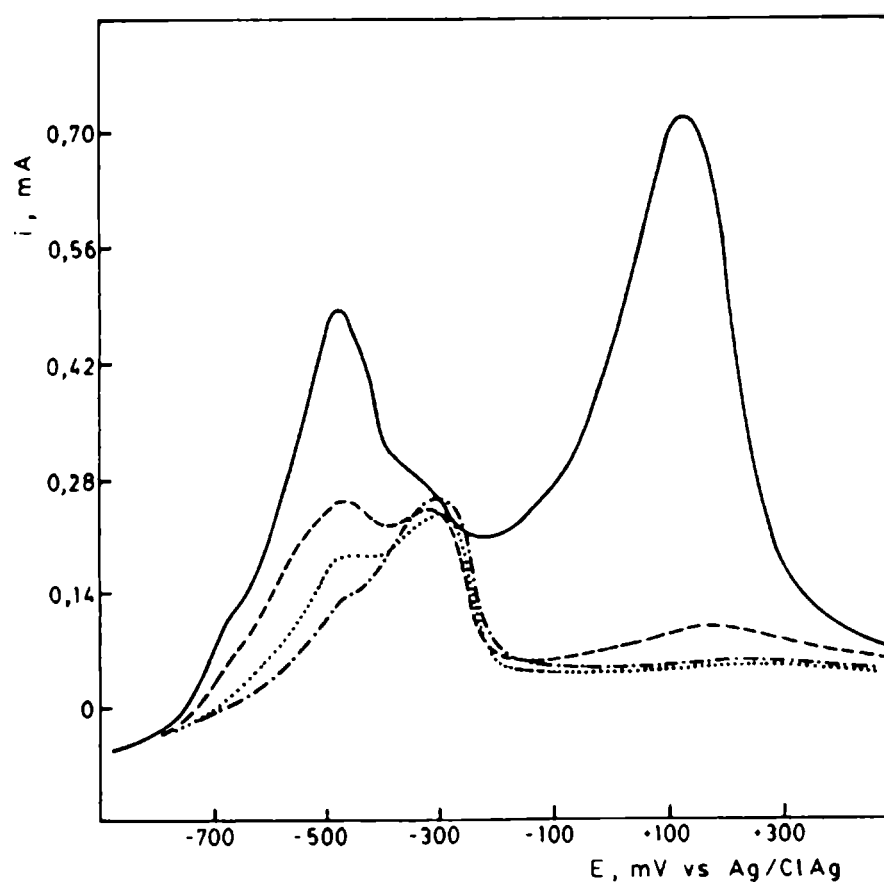


Fig. 3. Anodic polarization curve for the iron electrode in the presence of a calcium acid phosphate suspension.

Scan rate: 4 mV.s⁻¹.

— 1st sweep, - - - 2nd sweep,

. . . 3rd sweep, - . - . 6th sweep.

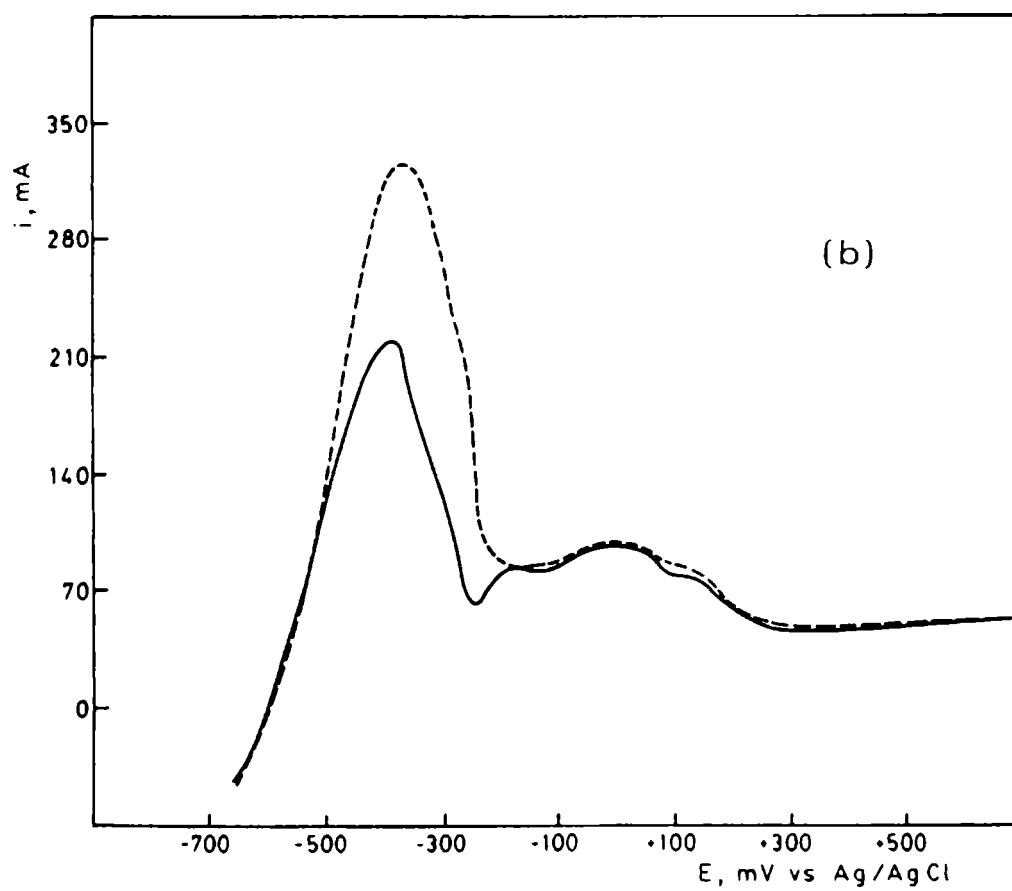
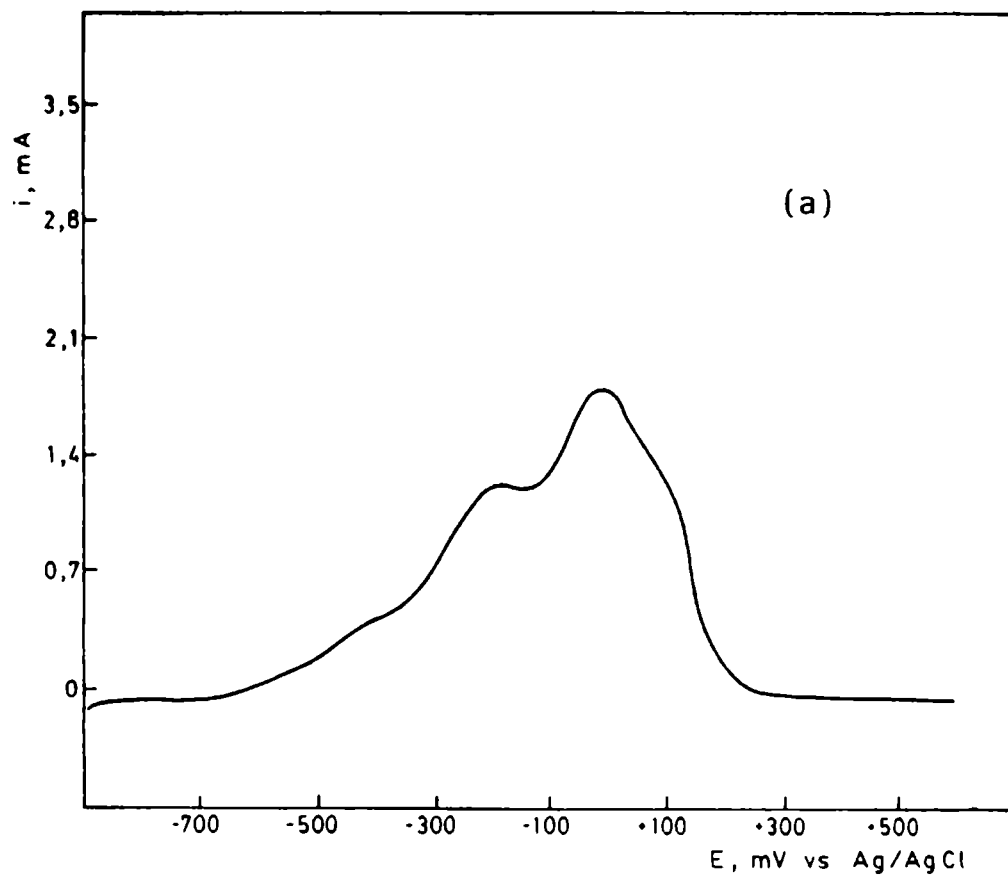


Fig. 4. Anodic polarization curve for the iron electrode in 0.5 M sodium sulphate solution. Scan rate $4 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. a) 1st sweep, b) — 2nd sweep, - - - 6th sweep.

From data plotted in Fig. 1 it may be seen that calcium acid phosphate produced a marked corrosion potential shift towards more positive values with respect to sodium sulfate, zinc phosphate and, in certain cases, with regard to zinc tetroxychromate. Calcium acid phosphate always stabilized the iron surface forming a blueish film. The zinc tetroxychromate behaviour highly depended on the state of the surface and oxide spots could appear on the electrode surface.

Anodic polarization curve

The **anodic polarization** curve for the iron electrode in a calcium acid phosphate suspension (Fig. 3) exhibited a peak in the potential range -480 ± 10 mV with a shoulder (-300 mV) and a second peak. The first peak corresponded to the spontaneous corrosion process and was associated with the growth and adhesion to the substrate of a first layer composed mainly by ferrous compounds. Its displacement to -300 mV was related to the base metal oxidation through pores of the first layer. This is attributed to the fact that the peak did not appear in the voltammogram when the electrode was kept in contact with the suspension for a time before polarizing the electrode (such a behaviour was not observed with sodium sulphate solutions). In the successive sweeps the first peak current decreased continuously .

The iron electrode in 0.5 M sodium sulfate solution had a similar voltammogram with two major peaks (Fig 4). The first peak in the -500 ± 20 mV range showed a current peak which increased continuously in the successive sweeps. This peak is thought to describe what happened during the spontaneous corrosion process. In presence of calcium acid phosphate the opposite behaviour was just observed, the current variation decreases continuously with each potential sweep and the peak appeared at more positive values. The smaller peak area obtained in the presence of calcium acid phosphate was attributed to the formation of a less porous film [21]. These experiments led to the conclusion that calcium acid phosphate originated a film on the electrode having certain protective and stabilizer properties of the iron surface. The corrosion potential variation with time sustains this statement.

Each voltammogram (Figs. 3, 4 a-b and 5 a-b) exhibited a second peak which would correspond to the oxidation of ferrous to ferric compounds.

The shifting of the first potential peak from -500 mV to -300 mV in presence of calcium acid phosphate evidenced the passivation of the iron substrate. The continuous decrease of the i vs E curve showed that the film formed on the iron substrate is less porous than that formed when the sulfate solution was employed alone. However, relatively high currents were observed due to the iron substrate oxidation through pores of the film. This would indicate that the pigment is suitable to be employed in paints when the low film permeability limits the water and oxygen uptake.

The anodic polarization curve for the iron electrode in a zinc tetroxychromate suspension showed a voltammogram with two peaks and higher currents.

Cathodic polarization curve

The analysis of the **cathodic polarization** curves for an iron electrode in the calcium acid phosphate suspension showed that the corrosion products as well as the

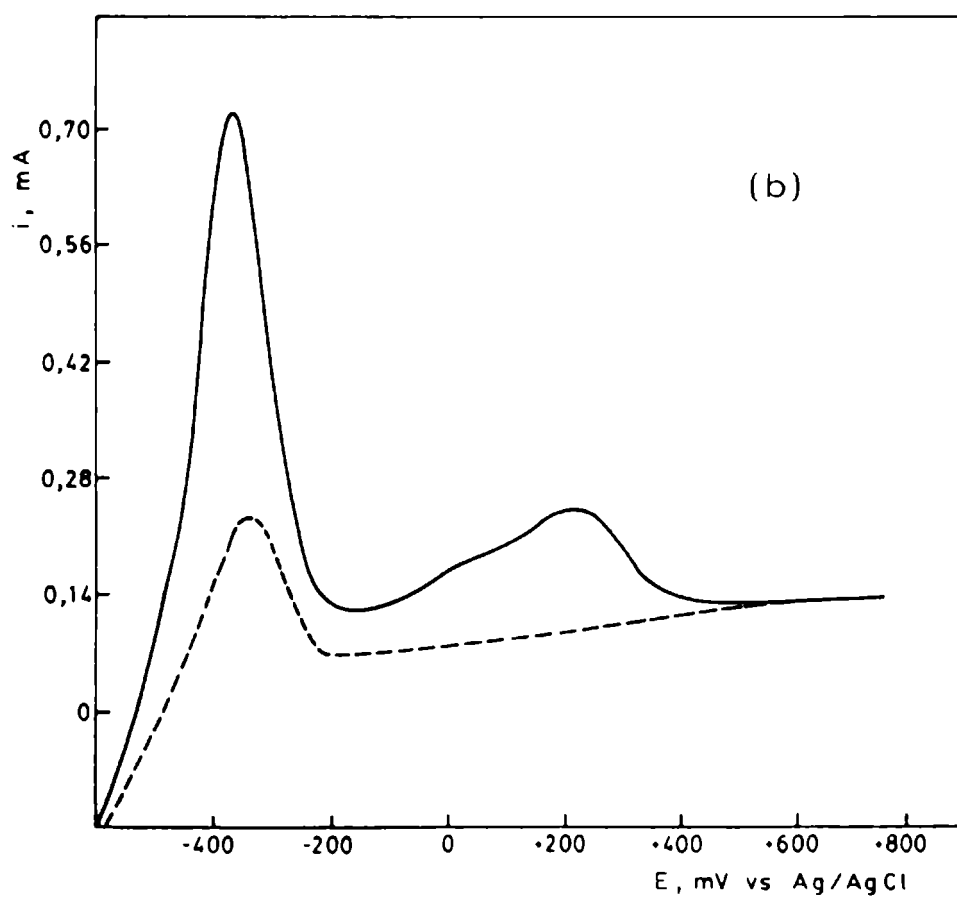
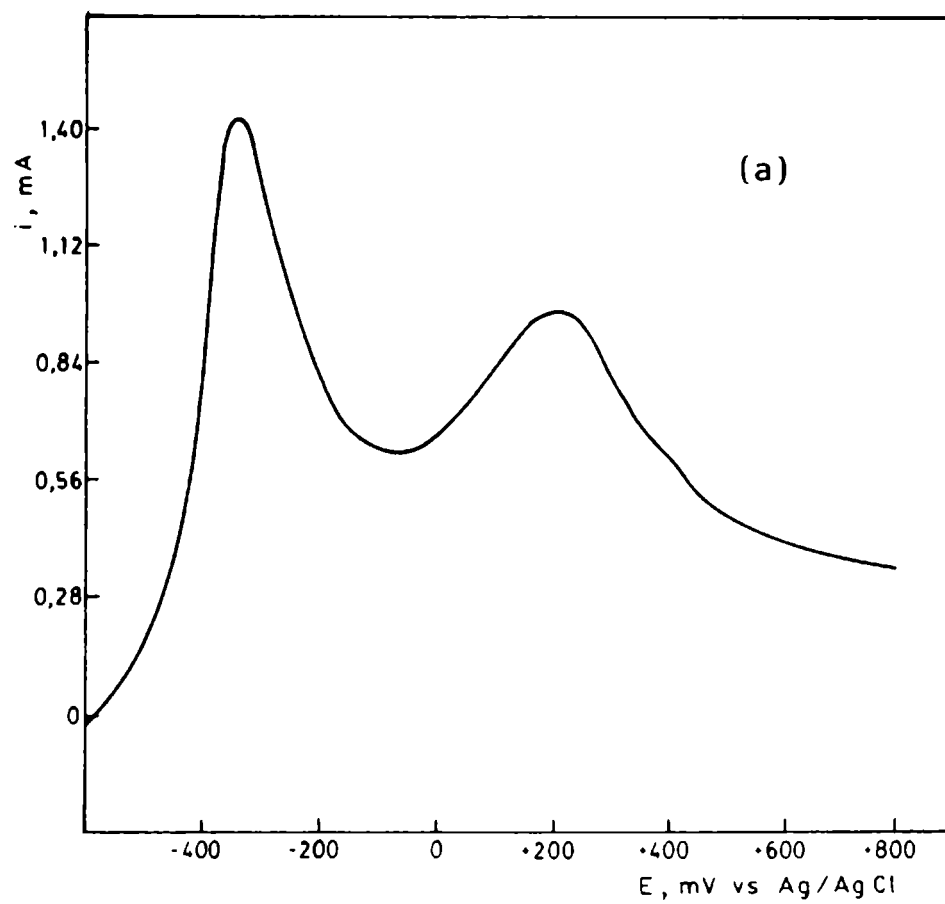


Fig. 5. Anodic polarization curve for the iron electrode in the presence of a zinc tetroxychromate suspension. a) 1st. sweep, b) — 2nd sweep, - - - 6th sweep.

solids, formed as a consequence of the cathodic reaction, caused the oxygen reduction current to decrease in a factor of about 5 (Fig. 6). Sometimes, it could be seen the complete inhibition of the oxygen reduction reaction and a shift in the decomposition overpotential of about -200 mV. On employing zinc tetroxychromate as anticorrosive pigment a similar effect in the oxygen reduction wave was observed. The anodic film formed in sulfate solutions did not affect the oxygen current. These results are quite similar to those of Szklarska-Smialowska et al [22], who studied the oxygen reduction on iron in solutions containing small amounts of calcium and phosphate ions. They have not studied the formation and properties of the anodic film.

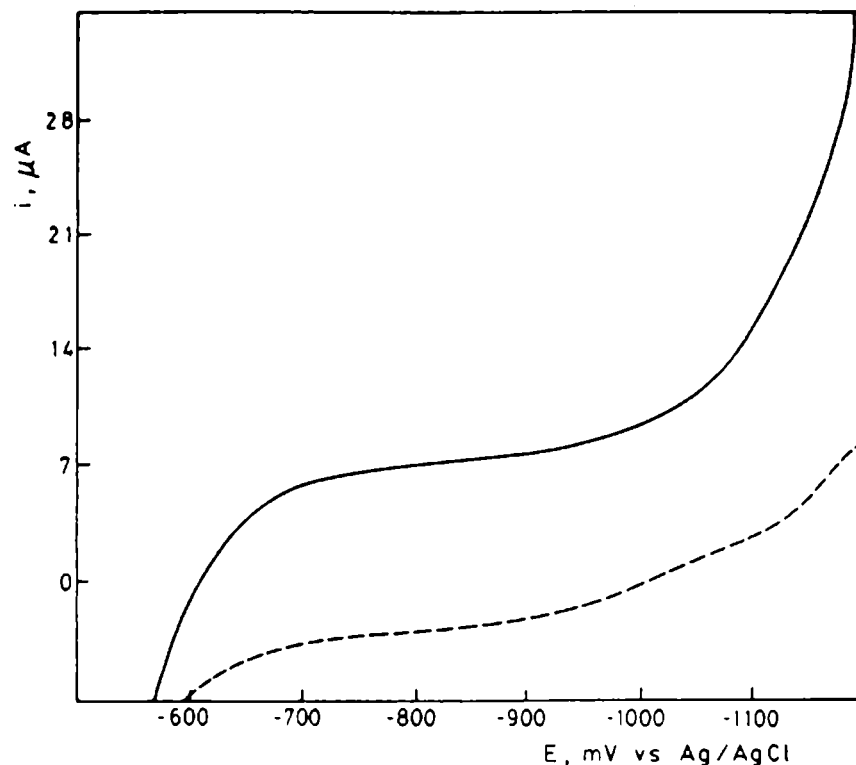


Fig. 6. Cathodic polarization curve for the iron electrode before (—) and after (---) the anodic film has been formed.

The analysis of polarization curves showed that calcium acid phosphate acted both as a cathodic and an anodic inhibitive pigment.

Calcium acid phosphate protective action

The results in Table I show that the calcium acid phosphate reduced the **corrosion rate** of iron by a factor 4.4. This last has the same order that the factor by which the the oxygen limiting current was decreased. It may be also seen that **the calcium acid phosphate exhibited a better behaviour than the zinc phosphate**. On the other hand, zinc tetroxychromate decreases the iron corrosion rate in a factor of about 5.61, but after 24 hours exposure the iron plate showed signs of localized corrosion.

The **passivating film** formed on the iron substrate is mainly composed by iron oxides; calcium and phosphate ions are present in a lesser extent (Table II). These results agree with the values presented by other researchers [2]. The relationship

mmoles Ca^{2+} :mmoles PO_4^{3-} is almost constant in most cases and next to 2.5 (Table II). This fact and the presence of a blueish film on the surface led to the conclusion that a protective compound is formed on the plate. However, its composition must be further investigated. The relatively high amounts of iron detected in the analysis are in accordance with results obtained from polarization data and they would indicate that the base metal could not be protected by this film in presence of large amounts of water and oxygen; but this is not the case of a coated metal.

The **rusting degree** of painted steel surfaces was evaluated according to the ASTM D-610 standard. The panel painted with the zinc phosphate pigmented coating was graded as 4-5. It was observed that areas with small pits were distributed on the surface grouped in plates. The pits diameter was generally less than 0.5 mm. The undercutting rusting was equal or less than 3 mm. For the calcium acid phosphate coating a 8 grade and a similar undercutting rusting was detected. The panel coated with the tetroxychromate based anticorrosive paint was graded 7. The undercutting rusting reached 6 mm and big oxide spots were localized on the iron surface.

CONCLUSIONS

The polarization curves showed that the presence of calcium acid phosphate decreased markedly the cathodic current for the oxygen reduction reaction and, sometimes inhibited it completely. The anodic current for the iron oxidation was also diminished without producing localized corrosion as the zinc tetroxychromate did. These facts explain the observed corrosion potential variations as a function of time.

The salt spray test made on steel painted panels demonstrated that calcium acid phosphate is better than zinc phosphate and comparable to zinc tetroxychromate as anticorrosive pigment. In the last case was also observed that the panel showed signs of localized attack. This was not observed when calcium acid phosphate was employed.

From the foregoing discussion it may be seen that the calcium acid phosphate has a similar performance than zinc tetroxychromate but it is not toxic neither carcinogenic. Besides, it is able to stabilize the iron surfaces impeding localized corrosion.

It may be produced at a cheaper cost than zinc phosphate. It also has advantages from an ecological point of view because calcium ion is less contaminant than zinc ion.

AKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to CIC and CONICET for their sponsorship of this research. The authors also thank Dra. B. del Amo for the paints preparation Mr. R. R. Iasi for the atomic absorption measurements.

BIBLIOGRAPHY

- [1] Kukla J., Tyrka E., Polen A.- **Hydrokorr-Organokorr '86, Seminar**, 42-51 (1986).

- [2] Smith A.- **Inorganic Pigments. Federation Series on Coatings Technology**, 12. Federation of Societies for Coatings Technology, pp 15 and 16, U.S.A. (1988).
- [3] Barraclough J., Harrison J. B.- **JOCCA**, **48 (4)**: 341-355 (1965).
- [4] Fragata F.L., Dopico J.E.- **JOCCA**, **74 (3)**: 92-97 (1991).
- [5] Meyer G.- **Farbe+Lack**, **69 (7)**: 528-532 (1963).
- [6] Adrian G., Bittner A.- **European Supplement to Polim. Paint Col. J.**, 62-68, October 14, 1981.
- [7] Chromy L., Kaminska E.- **Prog. Org. Coat.**, **18 (4)**: 319-324 (1990).
- [8] Pietsch S.- **Plaste Kautschuk**, **36 (7)**: 246-249 (1989).
- [9] Adrian G., Bittner A.- **J. Coat. Tech.**, **58 (740)**: 59-65 (1986).
- [10] Stranger-Johannessen M.- **18th Congr. FATIPEC**, vol. 3, 1-13 (1987).
- [11] Depireux J., Piens M.- **18th Congr. FATIPEC**, vol. 3, 183-201 (1987).
- [12] Wilson C.L., Wilson D.W.- **Comprehensive Analytical Chemistry, Vol. IB. Classical Analysis**. pp 170-176, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1960).
- [13] Nedorost M., Svoboda M., Braun S., Chaloupka V., Palfy A., Koutnik V., Jirakova D., Halamova K., Knapek B., Donat F.- **Czech. CS 235,887** (Cl. C09C3/00), 01 Mar 1987, Appl. 83/732, 03 Feb 1983.
- [14] Reichert W., Cody C. A., Desesa M. A., Faulseit B. K. (NL Chemicals, Inc.)- **U.S. US 4,710,404** (Cl. 427-386; B05D3/02), 01 Dec 1987, US Appl. 753, 456, 10 Jul 1985.
- [15] Hanumanth-Rao G., Sivasabam M.- **Paint Manufacture**, **49 (10)**: 26-28 (1979).
- [16] Hanumanth-Rao G.- **Paint manufacture**, **37 (2)**: 70-75 (1967).
- [17] Vetere V.F., Rozados E., Eugeni O. S.- **Rev. Iber. Corros. y Prot.** **7 (5)**: 275-280 (1976).
- [18] Snell F.D., Snell C.T.- **Colorimetric Methods of Analysis. Vol. I. Inorganic**, pp 480-516, N.Y. (1941).
- [19] Bailar J.C., Jr. (Editor). **Inorganic Syntheses. Vol. IV.** pp 19-22. Mc Graw-Hill Book Company Inc., U.S.A. (1953).
- [20] Giúdice C.A., Benítez J.C., Rascio V.J.D.- **JOCCA**, **65 (4)**: 148-153 (1982).
- [21] Kiss K., Coll-Palagos M.- **Corrosion** **43 (1)**: 8-14 (1987).
- [22] Szklarska-Smialowska Z., Mankowski J.- **Br. Corros. J.**, **4 (9)**: 271-275 (1969).

HEAVY DUTY OFFSHORE PROTECTION

PROTECCION DE ESTRUCTURAS COSTA AFUERA

C.A. Giúdice*

SUMMARY

The main purpose of heavy duty coatings is the protection of iron, steel and also concrete from aggressive environment. Offshore structures must be protected because of their high costs and mainly to keep them in operating conditions.

The adequate and controlled surface preparation and application of the initial protective system reduce the maintenance work on service to a minimum, which contributes to diminish the operative costs, increases the structure useful life and also prevents loss of profits.

This paper studies that problem both for those structures which have adequate facilities to be transported to a drydock (ships, buoys, pontoons) as well as for those ones operating offshore (maintenance in situ); since many sections are enclosed in offshore structures, characteristics of some coatings as well as protective systems for specific areas of different drilling rigs or oil production platforms are only included.

Key words: *offshore structure, atmospheric zone, waterline area, underwater part, corrosion, biofouling, coating, protective system.*

INTRODUCTION

The offshore industry has expanded significantly in the last years and as a consequence, the particular demands connected with the techniques for cleaning steel surfaces, painting methods and anticorrosive-antifouling protection have attained great technological development.

There is no doubt that the valuable experience gained from historical involvement in marine paints was essential in order to reach a good success in this hard challenge [1, 2].

However, the equipment and operations on offshore structures are unique and special requirements must be considered. Thus, many offshore structures are projected to operate in hostile environments for long-term. Besides, high costs involved require a minimum time for maintenance. Consequently, painting system must give long time protection with little and easy maintenance [3, 5].

Some areas, particularly those submerged as well as ballast tanks, the

* Miembro Carrera del Investigador del CONICET y Subdirector del CIDEPINT

underside of main decks, deck platforms and those inaccessible sections when the structure is operating, demand efficient coatings to control materials deterioration.

Development of new products must take into account the regulations of several countries as regards the use of toxic substances and also the increasing restrictions imposed on the use of certain solvents which are considered harmful to humans, both at the manufacturing and application stages.

Firstly, some fixed offshore platforms operate as drilling rig and after that as oil production and processing plants; then, several types of equipment (separators, pumps, etc.) are disposed on a base or jacket structure. Besides, up to one hundred people are usually working on them.

The before mentioned jacket structures are built in steel or concrete but the first is the major material employed; they are placed on the sea-bed and then the different equipments in modular pieces or premanufactured sections are installed [6, 7].

The experience shows that only during the building of structure it is possible to ensure a suitable both surface preparation and paint application and thus to provide the best anticorrosive protection for a long time.

Another important conclusion is that the design of structure shows a great influence on the maintenance, both from frequency and ease points of view. As a consequence, it would be very appropriate the participation of specialists on materials protection in this stage.

OFFSHORE STRUCTURES. OPERATIVE CONDITIONS OF DIFFERENT SECTIONS

At the beginning of exploration, there are three main types of drilling rig: semi-submergible, jack-up and vessel. Mobile offshore structures can be considered as static during drilling operations.

Platforms can be divided into three main sections which are exposed to different environmental conditions according to the relative position with regard to seawater level.

In the **atmospheric zone**, the employed top coat must have properties of high resistance to the alternative process of wetting-drying, abrasion, sunlight UV radiation. The latest constitutes the fraction of solar light that produces the highest deterioration on the organic film; it affects pigment color (this means decoloration) and also acts on the binder (this is on polymeric components or oleoresinous ones that are part of the organic film) leading to its alteration if it was not properly selected.

Occasional spillage of hydraulic oils, diesel fuel, drilling muds and chemicals occurs also in this zone.

In the **waterline zone**, finishing paint film must be sufficiently resistant to the permanent contact with water as well as air, abrasion and, if it is possible, to organisms of marine environment.

Finally, top coating in the permanent **submerged part** must also be resistant to

settlement of benthic organisms [8-10], since these ones furthermore facilitate the corrosion of the metallic surface. The relationship between fouling and corrosion in deep water has received little attention but the experience from ships can be transferred to offshore situations (particularly to semi-submersible rigs and vessels).

HEAVY DUTY PROTECTIVE COATINGS

Heavy duty protective coatings are all paints formulated and manufactured to protect pipelines, tanks, etc. from deterioration caused by the action of water, chemicals, weather, etc. They are often known as industrial maintenance coatings.

The main purpose of these paints is the protection of iron and steel, but concrete and other materials also demand it to avoid or at least to control the attack from aggressive environment [11, 12].

Marine corrosion is a continuous process. All metallic structures situated in zones near the sea or in touch with the sea are rusted. Consequently, they must be protected against corrosion, not only because of the high repairing cost but to keep them in operating conditions.

The offshore platform is the typical structure submitted to the action of marine corrosion as it is always immersed or exposed to saline atmosphere.

Electrolyte action (seawater) or air (saturated with water), in both cases in presence of high oxygen concentration, constitute an aggressive condition that only can be overcome employing the best protective coatings.

During the offshore construction, steel is used as it gathers the resistance requirements needed for final structure and a low cost compared with other metals and alloys. Nevertheless it is a material easily rusted, as it is also in a very aggressive environment containing chlorides, sulphates, carbonates, etc., as well as several substances or products according to the pollution degree of seawater.

Paint, as film of low thickness (generally 350 to 400 micrometers as maximum) must act by isolating this material from the environment [13, 15]. So as to perform this function with efficiency it must have uniformity and continuity, without checking or cracking because of structure movements or deformations and show minimum rusting due to the action of chemicals.

In anticorrosive paints for marine use the pigment, the binder, the volumetric relationship between them as well as the elaboration technology must be carefully selected [16-18].

Inhibitive pigments employed can be alkaline, soluble or metallic; each of them have a particular action [19-22].

The vehicle itself must have the highest possible inertia, and due to this fact it is advisable to employ vinyl or epoxy resins, silicates, etc.

But the most important fact in a marine anticorrosive paint, as it was above mentioned, is to reach the pigment volume concentration which gives a film with the best properties. For these kind of paints exist a determined value PVC (the critical pigment volume concentration, CPVC) at which paint simultaneously have high resistance to blistering, low gloss (which facilitates adhesion of other

TABLE I

PAINT SYSTEMS FOR PROTECTION OF OFFSHORE STRUCTURES

1. **Main exterior surfaces** (hull sides and bottom, tanks, ladders, etc.)
 - Primer:** Zinc silicate, 70 μm d.f.t. (one coat)
 - First build coat:** Micaceous iron oxide pigmented polyamide cured epoxy paint, 120 μm d.f.t. (one coat)
 - Second build coat:** High-build vinyl paint, 100 μm d.f.t. (one coat)
 - Finish:** Vinyl acrylic paint, 50 μm d.f.t. (one coat)
2. **Main exterior decks, helideck**
 - Primer:** Zinc silicate primer, 70 μm d.f.t. (one coat)
 - Build coat:** Two-pack, high-build polyamide cured epoxy paint, 120 μm d.f.t. (one coat)
 - Finish:** Two-pack, high build polyamide cured epoxy paint, 120 μm d.f.t. (one coat)
(flame dried silica sand, average diameter 300/500 μm)
3. **Submerged part**
 - 3.1. **Legs, topsides of spud tanks, jack-up rig**
 - Primer:** Two-pack, zinc phosphate pigmented polyamide cured epoxy primer, 50 μm d.f.t. (one coat)
 - Build coat:** Two-pack, high build polyamide cured epoxy paint, 360 μm d.f.t. (three coats)
 - 3.2. **Below drilling load line (pontoons, columns, bracings), semi-submersible rig and drill-ship**
 - Primer:** Vinyl wash-primer, 5 μm d.f.t. (one coat)
 - Build coat:** Two-pack, high build polyamide cured coal-tar epoxy paint, 360 μm d.f.t. (three coats)
 - Intermediate coat:** Aluminium chlorinated rubber paint, 40 μm d.f.t. (one coat)
 - Finish:** High-build polishing antifouling paint, 200 μm d.f.t. (two coats)
4. **Mud zone**
 - 4.1. **Mud pits room and mud pump room**
 - Mud Pits, mud tanks and mud pumps (exterior)**
 - Primer:** Two pack, zinc phosphate pigmented polyamide cured epoxy primer, 50 μm d.f.t. (one coat)
 - Build coat:** Two-pack, high-build polyamide cured epoxy paint, 240 μm d.f.t. (two coats)
 - 4.2. **Mud pits and mud tanks (interior)**
 - Primer:** Vinyl wash-primer, 5 μm d.f.t. (one coat)
 - Build coat:** Two-pack, high-build polyamide cured coal-tar epoxy paint, 240 μm d.f.t. (two coats)
 - 4.3. **Drilling floor, moon pool**
 - Primer:** Zinc silicate paint, 70 μm d.f.t. (one coat)
 - Build coat:** Two-pack, high-build polyamide cured epoxy paint, 360 μm d.f.t. (three coats)

- 5. Tanks (interior)**
5.1. Ballast and drill water
Primer: Vinyl wash-primer, 5 µm d.f.t. (one coat)
Build coat: Two-pack, high-build polyamide cured coal-tar epoxy, 360 µm d.f.t. (three coats)
5.2. Fresh water
Build coat: Two-pack, solvent free polyamide cured epoxy paint, 300 µm d.f.t. (two coats)
5.3. Fuel Oil
 Usually no coating is necessary
- 6. Machinery area (machinery, decks, sides and overheads)**
Primer: Zinc phosphate pigmented urethane-modified alkyd primer, 60 µm d.f.t. (one coat)
Build coat: Styrenated alkyd paint, 70 µm d.f.t. (two coats)
- 7. Galvanized surfaces**
Primer: Vinyl wash-primer, 5 µm d.f.t. (one coat)
Build coat: Two-pack, high-build polyamide cured epoxy paint, 120 µm d.f.t. (one coat)
Finish: Styrenated alkyd paint, 35 µm d.f.t. (one coat)
- 8. Hot surfaces (temperature up to 400 °C)**
Primer: Zinc silicate paint, 70 µm d.f.t. maximum (one coat)
Build coat: High temperature aluminium resistant silicone, 40 µm d.f.t. maximum (two coats)
- 9. Void spaces**
Primer: Vinyl wash-primer, 5 µm d.f.t. (one coat)
Build coat: Two-pack, high-build polyamide cured coal-tar epoxy paint, 360 µm d.f.t. (three coats)
- 10. Piperacks**
Primer: Zinc silicate primer, 70 µm d.f.t. (one coat)
Finish: Styrenated alkyd paint, 70 µm d.f.t. (two coats)
- 11. Interior, exposed areas (decks, sides and overheads)**
Primer: Zinc phosphate pigmented urethane-modified alkyd primer, 60 µm d.f.t. (one coat)
Finish: High-build urethane alkyd paint, 60 µm d.f.t. (one coat)
- 12. Interior, unexposed areas**
Coat: High-build bituminous coating, 200 µm d.f.t. (one coat)

coats), low permeability and good corrosion resistance.

The best protection of an offshore structure is reached with films of high chemical resistance and also of very low permeability to water, air, oxygen and ions. As these conditions are not obtained with a single paint film, the effectiveness of the protection system is based on the fact that different coats form a complement among them. In this way, the liquid that eventually can pass through the coat modifies its properties, reducing thus its aggressive action on the metallic substrate.

These modifications occur when in the formulation of the anticorrosive paint, inhibitive pigments are used, which are slightly dissolved. Considering chromates, the solution forms a thin monomolecular layer creating a condition of metal passivity.

Zinc dust acts as sacrificing metal, as it is anodic with respect to steel. Lamellar aluminium and micaceous iron oxide, on the other hand, only exert physical action improving the water resistance of the film as particles overlap in a parallel way with the surface that they cover.

An important aspect that must also have to be taken into account is the drying mechanism of vehicle components. From this point of view it must be distinguished between substances that dry and polymerize by air oxidation (drying is in this case a type of physico-chemical transformation), from those in which the passage from liquid to solid state is done by the only evaporation of solvents, without modifications of chemical order. A third case is given by products that dry under the action of a catalyzer or curing agent. This substance is the one that chains molecules of low magnitude.

Drying time is higher in products of the first group and so it is not convenient to employ them in marine environment conditions.

When drying takes place by the only evaporation of solvents, it fastly occurs, but paint can dissolve again into the solvents employed during the manufacture.

In epoxy paints, where the transformation is done with the action of a curing agent, the final film is not attacked by their solvents.

Now the importance to incorporate some additives to compositions is mentioned. Three kinds of additives have a particular meaning in some properties of anticorrosive paints. During manufacture processes dispersant agents are commonly used, as their function is to cover pigment particles, replace the air and wet the surface, reduce the interfacial tension and allow the intimate contact of pigment and vehicle.

The use of antissettling agents inhibits the formation of settling in the bottom of the can, phenomenon that takes place if storage time is excessively prolonged, specially when pigments of high specific weight are employed.

During the formulation of marine paints, where the interest is to attain the maximum thickness by coat, thixotropic agents are also added. The product obtained has a high apparent viscosity, which is reduced by shearing stress and is recovered by resting. Inorganic substances (clays treated with amines) and organic ones (castor oil) perform this function. Paints of these characteristics can be applied in thick coats (high build systems) without film sagging and with good leveling.

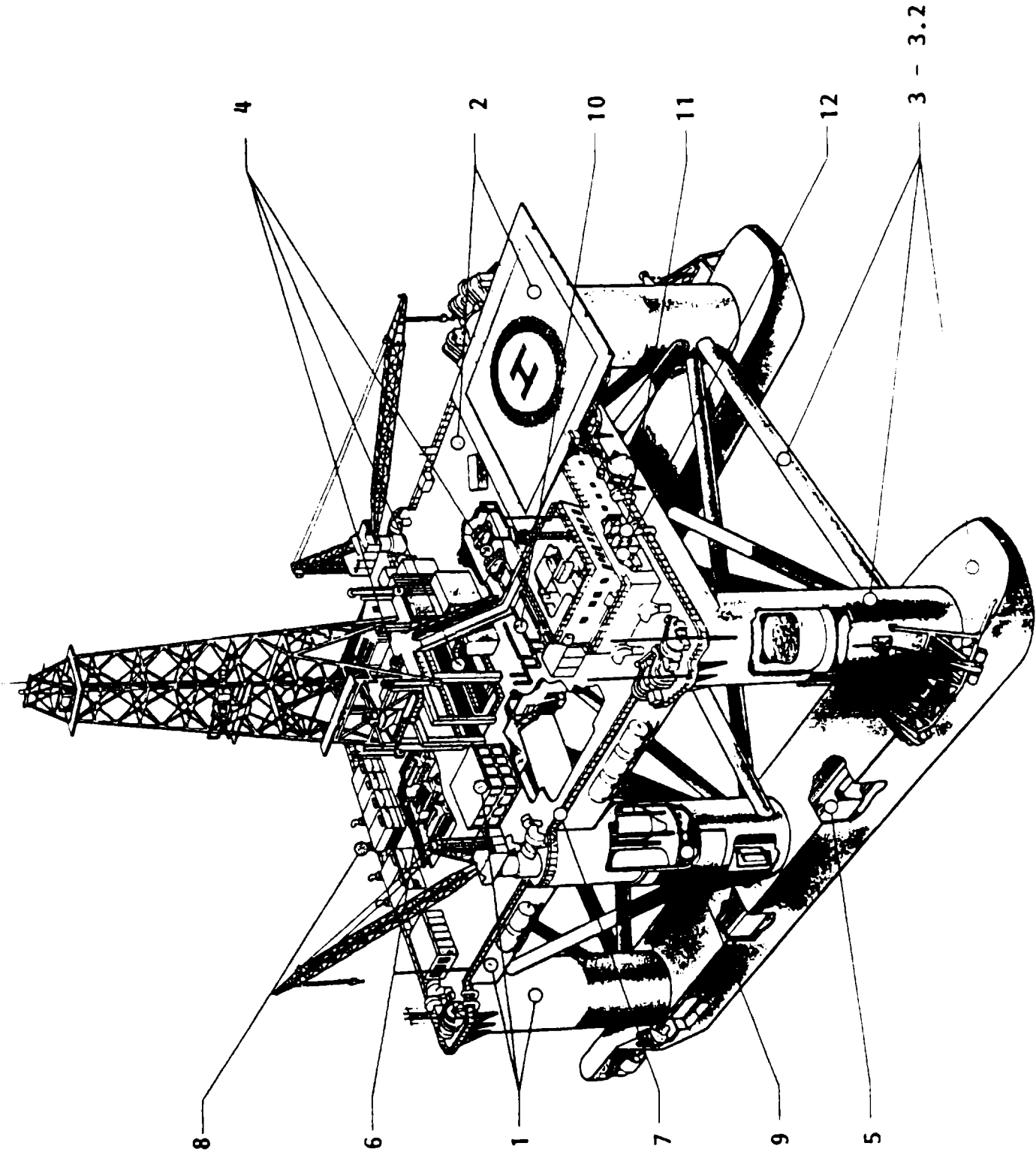


Fig. 1. Semi-submersible rig coating example. Numbers correspond to paint systems listed in Table I.
 (Courtesy of Bethlehem Steel Corporation, USA)

PAINT SYSTEM

The protection of structures in marine environment requires multicoat systems, which have together a passivating action and a barrier effect.

The first aspect, that is steel passivation is often reached by applying only one coat of a product called wash-primer, which is formulated with inhibitive pigments. These products have in their composition phosphoric acid and zinc chromate and as a consequence chemically react with metal, generating a complex coat of phosphates and chromates (about 5-10 micrometers). As addition effect, this coat favors the adhesion of the other coats of the system. The binder of these wash primers is constituted by a vinyl resin highly polar, so as to allow a better adhesion to the substrate. Its use requires an adequate surface preparation (sand blasting or grit blasting).

Following, the necessary coats of an efficient anticorrosive paint must be applied. This paint also has inhibitive pigments and its binder is a substance whose chemical inertia must be high specially when exposition condition becomes rigorous. A greater resistance to seawater is needed in an anticorrosive paint for structure bottom than for superstructure. This paint acts on the metallic surface completing the passivant pretreatment performance.

The barrier effect of the protective system is completed by using intermediate paints (sealers) or by employing adequate finishing paints. In this barrier effect, total film thickness has main importance and according to the increase of exigences (for example permanent immersion in seawater) its value must be increased by applying a great number of coats or by using high build paints which can attain higher thicknesses per coat.

The protective system suitable for every area must be selected at the stage of the offshore construction. Economical and technical factors having effect upon the paint efficiency have to be considered; other important aspect is the ease of maintenance.

Painting must be made at the shore, where it is easier to ensure a proper microclimate; thus, the coats usually display a longer useful time than maintenance ones. Besides safety and hygiene conditions are convenient as well.

On service conditions, repair operations should only consist of the retouching of the existing coatings or their repainting according to the surface condition; besides, they must be carried out in the shortest time and with the minimum cost.

Since many sections are enclosed in offshore structures, this paper only includes characteristics of some coatings applied successfully on underwater and atmospheric zones. Besides, Table I also shows efficient paint systems for specific areas of different drilling rigs or oil production platforms.

Protection in the atmospheric zone

Modern systems used for superstructure are based on film forming materials which show the adequate behaviour under the environmental conditions prevailing in this zone. Vinyl, vinyl-acryl and chlorinated rubber paints belong to these systems.

Vinyl and vinyl-acryl paints show good adhesion and abrasion resistance,

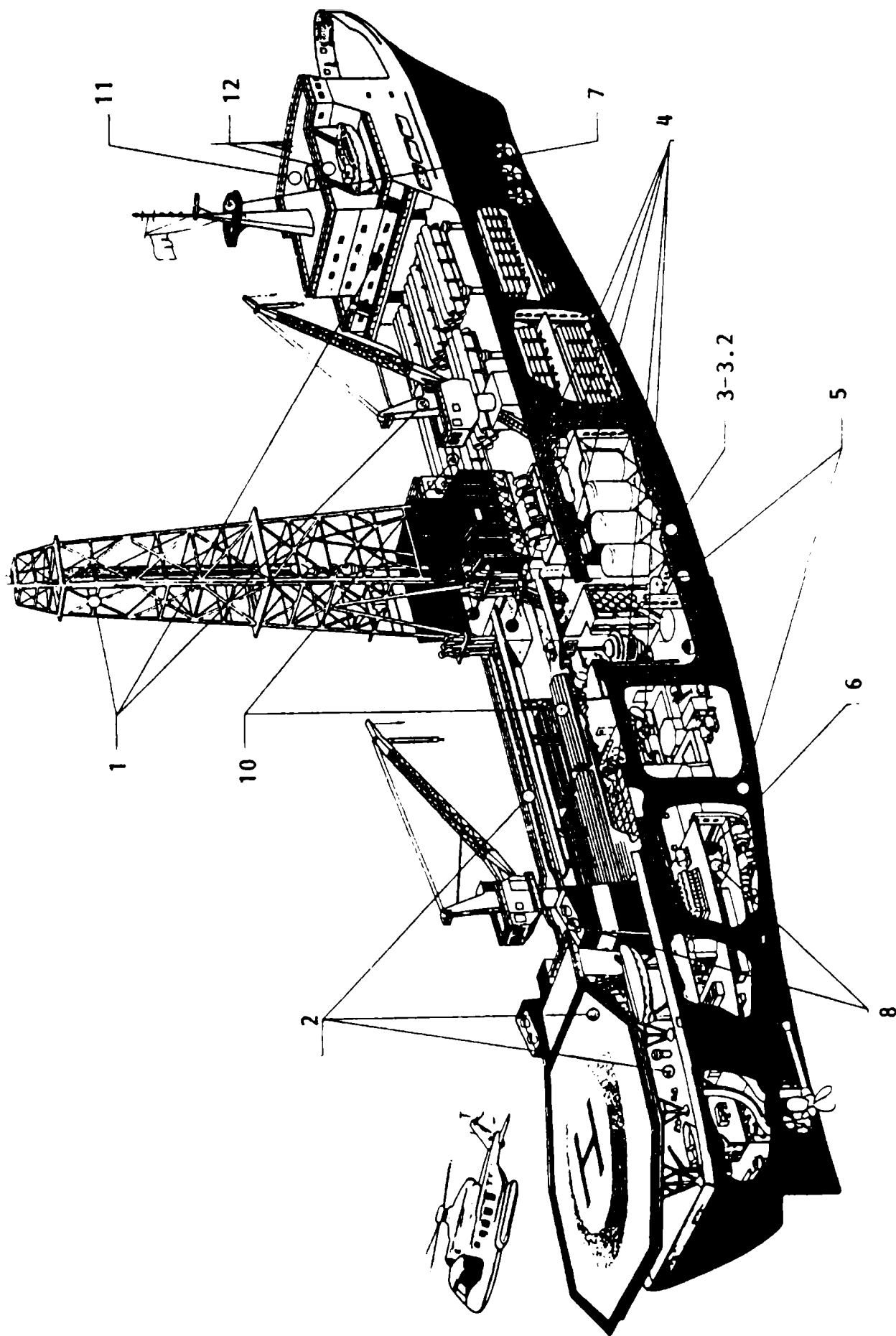


Fig. 2. Drill-ship coating example. Numbers correspond to paint systems listed in Table I.
 (Courtesy of Bethlehem Steel Corporation, USA)

suitable flexibility and besides dry at low temperatures with a short drying time; they retain initial gloss and colour for a long time.

Chlorinated rubber paints dry at low temperature and display in general very good film properties as well. Both chlorinated rubber and vinyl paints are easily overcoated.

However, chlorinated rubber paints are less sensitive to aggressive environmental conditions existing during application than vinyl ones. Thus, the adhesion of the former is not noticeably influenced by a high relative humidity or a too low temperature.

Alkyd and modified alkyd paints are also applied due to their remarkably high resistance to sunlight and other atmospheric conditions. Alkyd systems are very economical.

In the atmospheric area, deck is one of the most difficult sectors for protection by paints. Initial paint system usually is completely destroyed on service; then the repainting does not often carry out under proper conditions: the surface is very dirty and oily (considerable washing and cleaning is needed) and a short working time is basically required, environmental characteristics for painting and film drying are not adequate, the organization of work is not easy with a great number of crew, etc.

For the aforementioned reasons, chlorinated rubber and vinyl systems are commonly used on decks; however, when a high resistance to mechanical deterioration is required, epoxy paints must be selected.

Zinc silicates give excellent anticorrosive protection to these areas; these coatings have very good adhesion and high abrasion resistance, and also prevent metal corrosion when films are damaged, as zinc is anodic with respect to steel. For overcoating zinc silicate primers, epoxy, chlorinated rubber or vinyl paints may all be successful.

Protection in the underwater area

Both chlorinated rubber and vinyl systems are often used due to their relevant film properties and moreover because these paints are compatible with cathodic protection. Both systems give nearly the same standard protection.

Coal-tar paints show the highest efficiency; they have the best adhesion to the metallic substrates with adequate surface roughness. Coal-tar epoxy films are very resistant to mechanical damage and very compatible with cathodic protection as well.

However, from the application point of view, these paints are difficult since their two components must be previously mixed in stoichiometric ratios, the mixture has a relative short pot life (about eight hours at 20 °C), the pump power of airless spraying equipment is higher according as the time passes (chemical reactions take place after mixing), usually the temperature for paint application must be upper than 10 °C and besides a proper drying period between coats is very important.

The best interlayers adhesion can be reached for 24-48 hours drying: if the paint film is fully hardened (five to seven days at about 20 °C), an adequate

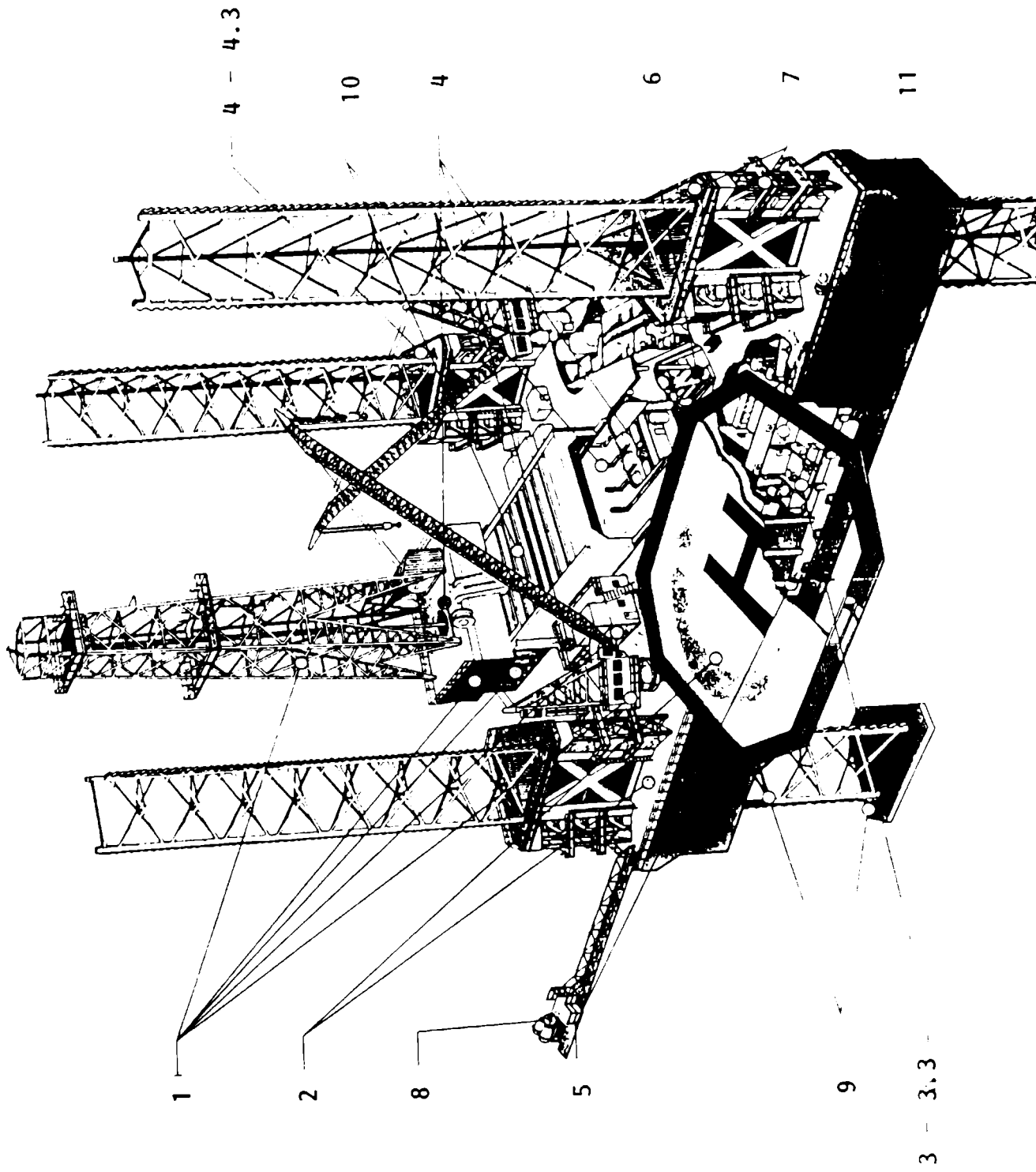


Fig. 3. Jack-up rig coating example. Numbers correspond to paint systems listed in Table I.
 (Courtesy of Bethlehem Steel Corporation, USA)

roughness must be obtained by mechanical methods between coats.

In the underwater area, the surface of fixed or movable structures submerged in seawater is strongly colonized by vegetable and animal species (biological fouling) and this may result in damage caused by corrosion.

In the case of movable offshore structures (i.e. vessels) the method for avoiding such growths is fundamentally based on antifouling paints [26, 27]. These products release toxicant at a given rate and form a laminar layer over the painted surface, killing animal and vegetable species in their larval stages. Regardless of the conditions arising on service, these paints must maintain adequate biocidal characteristics during long periods.

On the other hand, those fixed offshore structures (i.e. jack-up rigs) are protected with paint systems which not include antifouling coatings.

No application of antifouling protection leads to settlement of marine organisms on anticorrosive film, which produces its deterioration and moreover interferes on the performance of the cathodic protection. Then, localized corrosion is generated by the biological action of the mentioned organisms and as a consequence, mechanical risks arise; it is very convenient to have present that in situ reparations are difficult.

From a mechanical point of view, an intense settlement promotes a significant increase of weight, which reduces the limits of security calculated for the structure. Moreover, surface characteristics are modified and as a consequence the resistance to tidal wave and underwater currents increase [7].

Operations for inspection and workings of maintenance in partial or fully immersed areas belonging to offshore structures are very expensive.

Biofouling fixed on the surface make difficult the inspection to evaluate degree of rusting and the degree of deterioration of both the paint system and metallic structure. Then, biofouling layer must be removed from the surface employing mechanical methods, mainly rotating or revolving brushes [28-32].

One of the most sophisticated method consists of three rotating brushes mounted on a frame of approximately 2 m wide, remotely controlled; for large surfaces, cleaning rate is about 2000 m².h⁻¹.

CONCLUSIONS

1. Design of an offshore structure, from anticorrosive point of view, should include the adequate selection of materials and the proper protection methods.

Moreover, the easy access to painted surfaces to enable the retouching and repainting on service must be considered.

Other requirements such as high safety, suitable fire resistant, nothing or negligible environmental pollution, minimum or reduced risks for human health, etc. are also very important.

2. Regarding corrosion prevention of offshore structures, the paint system must give good initial protection since subsequent repair work is very difficult. As a consequence heavy duty protective paints must be selected and applied at shore

on new constructions; moreover, original paint system must show an easy maintenance also under adverse conditions.

In general, underwater areas corrosion prevention can be carried out by means of efficient inhibitive pigments forming part of a paint which generates a dry film with adequate barrier effect. This protection can be further enhanced, when it is possible, by the use of an antifouling paint.

For areas above the waterline, the criteria to select a paint system of high durability are proper resistant to mechanical damage (specially on some zones such as decks and helidecks) and spray attack; besides some decorative aspects are usually taken into account as well.

3. Requirements for coating application show a constant increase; i.e., the paints must be formulated with a low solvent content (high solids type) of reduced toxicity and also show a short drying time; besides, the best possible moment for painting must be selected in order to not disturb the habitual operations and the isolation of areas to paint from aggressive environment to ensure a suitable microclimate must be attained.

ACKNOWLEDGEMENT

The author is grateful to CIC and CONICET for their sponsorship to do this research work and also to R.G. Luayza who is the Technical Sales Representative of Hempel's Marine Paints A/S for Argentine.

BIBLIOGRAPHY

- [1] LaQue, F. - **Marine Corrosion, Causes and Prevention**. J. Wiley & Sons Inc., N.Y. (1948).
- [2] Uhlig, H. - **Corrosion Handbook**. J. Wiley & Sons Inc., N.Y. (1948).
- [3] Sykes, B.R. - Protection of static structures. **Proc. 2nd International Ship Painting and Corrosion Conference**, Amsterdam (1976).
- [4] Goodfellow, R. - Maintenance of Maritime Structures. **Proc. Conf. organized by the Institution of Civil Engineers**, London (1977).
- [5] Kik, L. - New possibilities of Offshore Maintenance. **Proc. V Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling**, Barcelona (1980).
- [6] Surface Coatings. - **Heavy Duty Protective Coatings**, Ed. Chapman and Hall, N.Y., vol. 2, p. 484 (1984).
- [7] U.K. Department of Energy. **Guidance of Design and Construction of Offshore Instalations**, London (1976).
- [8] Freeman, J. - **The Marine Fouling of Fixed Offshore Instalations**. OTP-1, Department of Energy, London (1977).
- [9] Ralph, R. - Marine Fouling of Platforms in the Northern North Sea. **Proc. 2nd. Int. Conf. on Behaviour of Offshore**, Paper 92, London (1979).

- [10] Pipe, A. - **The Fouling of Fixed Structures**. Marine Laboratory, University of Strathclyde (1979).
- [11] Munger, C.G. - **Materials Performance**, 31 (6), 36 (1992).
- [12] Domanski, A., Baranowicz, J.J. - WICZ, Shipyard Experience and Problems on Bulk Carrier Anticorrosion Protection. **Corrosion in Marine Environment. International Source Book I**, Hemisphere Pub. Corporation, N.Y., p. 115 (1977).
- [13] Guruvian, S. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 53 (8), 669 (1970).
- [14] Holtzman, K.A. - **J. Paint Technol.**, 43 (544), 47 (1971).
- [15] Leidheiser, H. - **J. Coat. Technol.**, 53 (678), 29 (1981).
- [16] Carr, W. - **Progress in Organic Coatings**, 4 (3), 161 (1976).
- [17] Hornby, M.R., Murley, R.D. - **Progress in Organic Coatings**, 3 (3), 261 (1975).
- [18] Zeller, R.C. - **J. Coat. Technol.**, 50 (638), 62 (1978).
- [19] Moilliet, J.L., Plant, D.A. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 52 (4), 289 (1969).
- [20] Crowl, V.T. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 56 (1), 13 (1973).
- [21] Clay, H.F., Cox, J.H. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 56 (1), 13 (1973).
- [22] Agrian, G., Bittner, A., Gawol, M.- **European Supplement to Polymers. Paint Colour Journal**, p. 62 (1981).
- [23] Carpenter, P.G. - **Modern Paint and Coatings**, 65 (4), 39 (1975).
- [24] Gelfer, D.H. - **Materials Protection**, 2 (3), 46 (1963).
- [25] Anon. - **Canadian Paint and Finishing**, 49 (5), 27 (1975).
- [26] Rascio, V., Giúdice, C., del Amo, B. - **Corrosion Reviews**, VIII (1-2), 87, Freund Publishing House, London,(1988).
- [27] Woods Hole Oceanographic Institution, **Marine Fouling and its Prevention**. United States Naval Institute, Annapolis, Maryland (1952).
- [28] De Vries, D. - **Automatic Derusting Equipment for Hull Steel Preparation. Corrosion in Marine Environment. International Source Book I**, 65, Hemisphere Publ. Corp., N.Y. (1977).
- [29] Trotman, D. - **Underwater Cleaning. Corrosion in Marine Environment. International Source Book I**, 99, Hemisphere Publ. Corp., N.Y. (1977).
- [30] Partek Waterblasting Corp., Houston (1977).
- [31] Conn, A., Rudy, S. - A Cavitating Water Jet for Fouling Removal. **Proc. 4th Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling**, Juan-les- Pins (1976).
- [32] Conn, A. et al. - Some Usual Applications for Cavitating Water Jets. **Proc. 7th Int. Symposium on Jet Cutting Techniques**, Canada (1984).

HIGH EFFICIENCY ANTIFOULING PAINTS IN OFFSHORE STRUCTURES

PINTURAS ANTIFOULING ALTAMENTE EFICIENTES EN ESTRUCTURAS "OFFSHORE"

C. A. Giúdice*

SUMMARY

The surface of fixed or movable structures submerged in seawater is strongly colonized by vegetable and animal species (biological fouling) and this may result in damage caused by corrosion.

In the case of movable offshore structures (i.e. vessels), the method for avoiding such growths is fundamentally based upon the use of antifouling paints. These products release toxicants at a given rate and form a laminar layer over the painted surface, killing animal and vegetable species in their larval stages. Regardless of the conditions arising on service, these paints must maintain adequate biocidal characteristics during long periods.

Taking into account the experience obtained at CIDEPINT along 20 years period, results of high efficiency antifouling paints are included in this paper. Different composition, manufacture and test variables were considered.

Keywords: *seawater, offshore structure, corrosion, biofouling, protection, antifouling paint, toxicant, binder, dissolution rate.*

INTRODUCTION

Structures immersed in seawater are colonized by benthonic species; after corrosion, biofouling is the most important problem: growth of vegetable or animal organisms produces damage to coatings and accelerates the corrosion process due to differential aeration. Up to now, antifouling paint application is the most suitable method to control the settlement of marine organisms on ships' hulls as well as on static structures.

Antifouling paint films release one or more toxicants during their useful life; for this reason, it has not possible to obtain products whose effectiveness endures for longer periods. As a consequence, antifouling protection time is shorter than that of modern anticorrosive painting systems for underwater zones and the maintaining of immersed structures free from corrosion and fouling problems are the current targets of technological research on this subject [1-10].

As for previous experiments, the evaluation of paint behaviour was undertaken by means of a settlement scale (Table I), similar to that used for biological

* Miembro Carrera del Investigador del CONICET y Subdirector del CIDEPINT

studies [11,12]. An efficiency scale is also included in this table.

TABLE I
Settlement and efficiency scales

Settlement	Efficiency (%)	Number of organisms ^a
0, none	100	0 ^b
0-1, very little	90	1-5 ^c
1, little	80	6-10 ^c
1-2, very limited	70	11-15
2, limited	60	16-20
2-3, regular	50	21-25
3, common	40	26-35
3-4, very common	30	36-50
4, abundant	20	51-75
4-5, very abundant	10	76-100
5, complete	0	> 100

^a Expressed for an area of 504 cm² and corresponding to average number of organisms settled on both faces of a 20 x 30 cm panel (1 cm edge discounted in each case).

^b Only bacterial slime and diatoms with very little development.

^c Balanus sp. and serpulids excluded.

Value 1 (little) was established as the acceptable limit for a paint from the viewpoint of its antifouling action. The criterion applied is that if a little settlement occurs (species attached develop in a rapid way) it is indicating that the toxic mechanism has failed. Values higher than 1 correspond to paints which must be rejected.

An in-situ study of the painted panels was undertaken with black and white and color paints. This procedure enabled a comparison of individual panel classification and thus allowed the evaluation criteria to be standardized.

Other more complex evaluating methods, such as the COIPM scale based on the relative sensitivity of organisms towards toxicants, were not taken into account because of their greater complexity in practice.

HIGH BUILD ANTIFOULING PAINTS BASED ON WW ROSIN/CHLORINATED RUBBER

In a soluble matrix product, toxicant leaching rate which defines the biocidal power can be controlled by the content of the toxic substance in the film as well

as by the binder dissolution rate. The toxicant content can be varied between broad limits and the paint will maintain its effectiveness if the binder dissolution rate is suitable adjusted. This allows the required toxicant concentration to be retained on the film surface thereby eliminating fouling attachment.

Previous studies carried out at CIDEPINT have led to the conclusion that efficient and reliable antifouling paints should included binders with a high dissolution rate in seawater [13-16]. This means that if long periods of immersion are involved the film can partially exhaust itself so that the process of fouling settlement will commence. An increase in the useful life of these products can be obtained by applying a higher dry film thickness (i.e. 100-120 μm) instead of that generally used (60-70 μm). This can be achieved by employing several coats of a conventional paint or one coat only of a high-build product. Indeed, the incorporation of a suitable proportion of a rheological additive improves the application properties of the paint, allowing the attainment of a high film thickness per coat with adequate levelling without sagging, as well as good workability and satisfactory adhesion.

Samples composition and manufacture

All the paints studied were of the soluble matrix type (Table II). High-build samples were formulated using WW rosin as the soluble resin and grade 10 chlorinated rubber as the cobinder to control the binder dissolution rate. Grade 20 chlorinated rubber was used instead of grade 10 in the conventional formulations. Rosin/chlorinated rubber ratio of 2/1 by weight was used. The plasticizer employed was 42 % chlorinated paraffin which allowed the obtention of a coating with adequate physicommechanical properties (rosin/plasticizer ratio, 70/30 by weight).

TABLE II

Antifouling paint composition (wt. %)

Component	Paint 1	Paint 2	Paint 3	Paint 4
Red cuprous oxide	25.3	25.3	20.2	20.2
Zinc oxide	2.5	2.5	2.0	2.0
Calcium carbonate	24.1	16.1	29.7	21.6
WW rosin	13.9	18.1	13.9	18.1
Chlorinated rubber	6.9	9.1	6.9	9.1
42 % chlorinated paraffin	3.5	4.6	3.5	4.6
Additives	0.3	0.4	0.3	0.3
Solvent mixture	23.5	23.9	23.5	24.1

To study the influence of the total binder content, two levels were selected, i.e. 24.3 and 31.8 % by weight on paint. Red cuprous oxide was used as the main toxicant because of its broad spectrum of activity towards fouling organisms with levels of 20.2 and 25.3 % by weight on paint being employed. Zinc oxide was used as a complementary or reinforcing toxic substance (10 % relative to the main toxicant). The rheological additive was hydrogenated castor oil, high-build paints being formulated with 2.0 % by weight and conventional paints containing only 1.0 % by weight.

Samples were manufactured on a laboratory scale by the use of a ball mill with 28 dm³ jars using operating conditions adjusted to reach efficient pigment dispersion [17, 18] and to reduce any chemical reactions capable of diminishing the bioactivity of the paints to a minimum.

The rheological additive was incorporated to the samples as a gel (15 % by weight) using high-speed impeller equipment at 40-45 °C. This gel was previously prepared by adding the castor oil to a solvent mixture at 40-45 °C with vigorous stirring until a stable colloidal structure was obtained.

Bioactivity of the antifouling paints

The bioactivity was determined in the natural environment (seawater) using an experimental raft for this purpose. Paints were also tested on the bottom of an Argentine Navy ship.

The experimental raft was anchored at Puerto Belgrano (38° 54' S; 62° 06' W), a temperate water port with a very aggressive fouling species [19-21]. During test, the ship either sailed in the South Atlantic Ocean or was anchored at a site close to the experimental raft.

After 36 months immersion on the raft it was found that the conventional paints with only 60-70 µm thickness displayed a high fouling settlement, Table III. However, the same paints when applied at 100-120 µm thickness showed satisfactory biocidal characteristics in some cases; for example, paints 1 and 2 (25.3 % cuprous oxide) showed attachment values of 0-1 and 0, respectively.

TABLE III
Fouling settlement on raft after 14, 26 and 36 months immersion

Sample	1	2	3	4
High-build paints:				
14 months (100-120 µm)	0	0	0-1	0
26 months (100-120 µm)	0	0	0-1	0-1
36 months (100-120 µm)	0	0	1-2	1
Conventional paints:				
14 months (60-70 µm)	0	0-1	1	1-2
14 months (100-120 µm)	0	0	0-1	0-1
26 months (60-70 µm)	2-3	3-4	3-4	3-4
26 months (100-120 µm)	0	0	1	1
36 months (60-70 µm)	4-5	5	5	5
36 months (100-120 µm)	0-1	0	2	1-2

The biocidal characteristics of high-build and conventional paints applied at 100-120 µm thickness were comparable over this test period on the raft. **Film**

thickness was an important variable in the raft tests for long immersion times.

The **influence of cuprous oxide content** on the bioactivity of some paints was very significant. Thus samples formulated with 25.3 % cuprous oxide (paints 1 and 2) showed improved behaviour relative to those with 20.2 % cuprous oxide (paints 3 and 4). On the other hand, paints based on higher binder content had better antifouling properties.

As far as tests undertaken on the **ship's bottom (30 months immersion)** were concerned, high-build paints as well as conventional ones when applied at 110-120 μm thickness allowed reaching similar results that those attained on the raft, Table IV. Experiment on ship was interrupted due to the drydocking programme of the Argentine Navy. Visual examination after 30 months suggested that satisfactory performance of some of these paints may be sustained over an even longer period of time.

TABLE IV

**Fouling settlement on ship's bottom after
30 months immersion**

Sample*	1	2	3	4
High-build paints:				
port side	0	0	1	0-1
starboard side	0	0	0-1	0-1
Conventional paints:				
port side	0	0	1	0-1
starboard side	0	0	1-2	1

* Dry film thickness ranged from 110 to 120 μm

**HIGH BUILD ANTIFOULING PAINTS BASED ON
CALCIUM RESINATE/VINYL RESIN**

Efficient antifouling paints were developed previously for long immersion time using WW rosin or calcium resinate like soluble material [5].

In the case of samples with WW rosin in their composition, the laboratory results indicated that resinous material leads to a very important reduction in acid value of binder extracted from paint; a still more significant decrease was registered when cuprous oxide was dispersed for a longer time. The pigment-binder reaction modified the composition of the paint and reduced the film bioactivity.

On the other hand, the same formulation based on WW rosin but dispersing cuprous oxide in the absence of resinous material, no appreciable decrease in acid value of the binders extracted from the paints was found after several dispersion periods of cuprous oxide. Paints bioactivity was practically unmodified.

The use of calcium resinate instead of WW rosin leads to paints of similar efficiency than those based on WW rosin, dispersing cuprous oxide in absence of quoted acid resin. In this case, both the toxicant dispersion in the absence or in the presence of soluble resinous material and the time selected for pigment processing did not show a significant influence on the paint bioactivity. However it simplified markedly the paint manufacture (no exhaustive control of cuprous oxide dispersion is necessary).

Samples composition and manufacture

The composition of experimental paints is shown in Table V. The formulation variables considered were the type of resinous material (calcium resinate or WW rosin), the resinous material/VYHD vinyl resin ratio (1/1 and 2/1 by weight) and the binder content (27.4 and 36.6 % by weight, expressed on the total amount of paint solids).

Samples were prepared in a ball mill of 3.3 liters capacity, whose operating conditions have been previously studied [17]. A solution of VYHD vinyl resin and plasticizer in the solvent mixture was prepared, with stirring. The ball mill was loaded with the mentioned solution and zinc oxide and calcium carbonate were added; these components were milled for 21 hours. The cuprous oxide was subsequently incorporated and the dispersion continued to complete 24 hours milling. At the end of the process, the resinous material (calcium resinate or WW rosin) firstly dissolved in a portion of solvent mixture, was added. Finally, viscosity was adjusted.

Laboratory tests

Binder dissolution rate shows, for both considered resinous material/VYHD vinyl resin ratios, a higher initial value in the binders based on WW rosin than in those with calcium resinate.

Besides, the two binders formulated with WW rosin attained the dissolution steady state in a period of about 2 months immersion. Paints based on calcium resinate attained a steady state quickly after immersion avoiding thus the rapid initial toxicant loss and thickness decreased of the antifouling paint film having WW rosin as soluble resinous material.

Above-mentioned steady state was reached with values around 18 and 22 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ for the binder with 1/1 and 2/1 soluble resinous material/vinyl resin ratios, respectively. The duration of the steady state period was higher for the 2/1 ratio binders.

For 24 months immersion, the 2/1 ratio binders showed a high value for the dissolution rate (20 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$) as comparing with that corresponding to 1/1 ratio binders (13 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$).

Dissolution rate values of binders extracted from paints are in agreement with **film thickness diminution** registered during seawater immersion. Type of resinous material, resinous material/vinyl resin ratio and binder content explain satisfactorily film behaviour.

Remaining copper content in paint film during seawater immersion and **copper**

TABLE V
Samples composition (wt. %)*

Component	Paint 1**	Paint 2**	Paint 3**	Paint 4**
Red cuprous oxide	34.0	34.0	29.6	29.6
Zinc oxide	3.4	3.4	3.0	3.0
Calcium carbonate	33.0	33.0	28.6	28.6
Additives	2.2	2.2	2.2	2.2
Calcium resinate	11.3	16.0	15.1	21.4
VYHD vinyl resin	11.3	8.0	15.1	10.7
42 % chlorinated paraffin	4.8	3.4	6.4	4.5

* Solvent mixture: cellosolve acetate/methyl isobutyl ketone/xylene, 60/10/30 ratio by weight. Initial viscosity, 8 poise; final adjusted viscosity, 2.5 poise.

** Series A, included in this Table, was formulated with calcium resinate (paints 1A to 4A); in series B, the calcium resinate was replaced by WW rosin (paints 1B to 4B).

TABLE VI
Fouling settlement

Time	Paint 1A	Paint 2A	Paint 3A	Paint 4A
13 months	0	0	0	0
	0	0	0	0
19 months	0-1	0	0	0
	1	0-1	0-1	0
24 months	2	0-1	1-2	0
	1-2	0-1	2	0
Time	Paint 1B	Paint 2B	Paint 3B	Paint 4B
13 months	0	0	0	0
	0	0	0	0
19 months	0-1	0	1	1
	1	0	1-2	0-1
24 months	2-3	1-2	3	4-5
	3	1-2	2-3	5

rate value for each sample tested showed a comparative value with copper included in the film formulation.

Bioactivity of the antifouling paints

The antifouling settlement values recorded on the panels placed on the experimental raft (80-90 μm dry film thickness) are shown in Table VI.

Some of the paints studied had a high antifouling effect in raft trials for 24 months immersion (fouling settlement less than 1, 80 % effectiveness). Experimental results of laboratory tests explain the biocidal behaviour; some paints showed good bioactivity with a copper leaching rate less than 10 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ corroborating conclusions reached for another authors.

The settlement values corresponding to a period of 24 months were statistically treated with a factorial design of the type 2x2x2 (8 samples); each sample included a duplicate (22, 23). There was founded to be a significant influence (positive Fisher test) of studied variables (type of resinous material, resinous material/vinyl resin ratio and binder content).

According to the analysis of the mean values resulting from statistical treatment, the antifouling paints with great bioactivity for 24 months immersion were those formulated with **calcium resinate**, with **2/1 resinous material/vinyl resin ratio** and with **27.4 % binder**.

However, owing to that the results of statistical treatment indicate a better behaviour of samples with 27.4 % binder (initial composition) and that it could be attributed to that sample 4B (WW rosin, 2/1 ratio, 36.6 % binder) was exhausted for the period considered, a separate statistical analysis for samples with calcium resinate was made.

The values obtained show that in paints including calcium resinate in their composition (paints 1A to 4A) **the best bioactivity was reached with the samples elaborated with 2/1 ratio and 36.6 % binder**, that is the paint that was formulated with **highest calcium resinate content** (settlement 0, 100 % efficiency).

SELF-POLISHING ANTIFOULING PAINTS BASED ON ORGANOTIN ACRYLIC COPOLYMERS

To obtain antifouling products showing long protection periods, several soluble binders and organic or inorganic pigments were studied by different authors [1-10].

With the same purpose, self-polishing antifouling paints based on toxic macromolecular binder are also considered [24, 25]. An adequate combination of these toxic binders and a pigmentation based on a medium content of cuprous oxide allows to obtain antifouling products with an efficient behaviour on experimental raft. Due to the particular mechanism of action of these self-polishing paints (combining the hydrolysis of the biocide chemically bonded to the polymer and its later replacement by hydroxyl and carboxyl groups which improves the film erosion by seawater flow), it is very important to consider the influence that binder composition exerts on bioactivity.

TABLE VII
Antifouling paints composition (wt. %)

Component	1	2	3	4	5	6
Cuprous oxide	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Zinc oxide	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Calcium carbonate	28.7	28.7	21.8	21.8	14.3	14.3
Acrylic copolymer	10.2	11.9	12.0	14.0	15.0	17.5
42 % chlorinated paraffin	6.8	5.1	8.0	6.0	10.0	7.5
Stabilizer agent	1.4	1.0	1.6	1.2	2.0	1.5
Rheological additive	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Solvents	24.5	24.9	28.2	28.6	30.3	30.8
Initial PVC	45.2	45.2	36.8	37.0	26.7	26.8

TABLE VIII
Real tin content in the paints (wt. %)

Paint	1	2	3	4	5	6
Copolymer A (1/1 molar TBTM/MMA ratio)	2.31	2.70	2.72	3.18	3.40	3.97
Copolymer B (1/2 molar TBTM/MMA ratio)	1.93	2.25	2.27	2.65	2.83	3.31
Copolymer C (1/3 molar TBTM/MMA ratio)	1.63	1.90	1.92	2.24	2.40	2.80
Copolymer D (1/4 molar TBTM/MMA ratio)	1.49	1.73	1.75	2.04	2.19	2.55

Copolymers synthesis

At present derivatives of the methacrylic acid (MMA) are chosen as raw material since these compounds bring good adhesion and hardness to the paint film. Other selected monomer is the methyl methacrylate (MMA) which gives both water resistance and good performance. So tributyltin methacrylate (TBTM) is synthesized from tributyl oxide and MMA according to Montermoso method [26]; then, this monomer is copolymerized in solution with the MMA.

This copolymerization is made under oxygen absence, which is previously dragged with pure nitrogen and retained in washing bottles with sodium sulfate. A special glass set is used for working at constant stirring and continuous flow of nitrogen, assuring the tightness of the bonds due to the high toxicity of reactivities employed. Solution copolymerization is made in toluene at 80 °C obtaining small samples of the mixture through a septum at predetermined intervals of time for their characterization.

For copolymer separation from the monomer-copolymer solution, 85 % methanol-water mixture is added and then centrifuged. Supernatant liquid is discarded, washing up to completely purification with 90 % methanol-water mixture. Finally, copolymer is placed in vacuum desiccator at room temperature and then stored in a dark glass bottle to protect it from UV light.

Samples composition and manufacture

Experimental paints composition and the real tin content are shown in Tables VII and VIII, respectively.

Different copolymers with decreasing content of TBTM were elaborated; TBTM/MMA selected molar ratios were: 1/1, 1/2, 1/3 and 1/4, copolymers A, B, C and D, respectively.

The above-mentioned copolymers were plasticized adding in all cases 42 % chlorinated paraffin. Two acrylic copolymers/plasticizer ratios were tested: 60/40 by weight in paints 1, 3 and 5 and 70/30 by weight in samples 2, 4 and 6.

Three different contents of acrylic copolymer/plasticizer were selected: 17.0 (paints 1 and 2), 20.0 (paints 3 and 4) and 25.0 % by weight (paints 5 and 6).

The vehicles were elaborated by solubilizing in the solvent mixture the acrylic copolymer, the plasticizer, and then the stabilizing agent (epoxidated soya oil). Pigment dispersion was made in a ball mill, with porcelain jars of 3.3 litres of total capacity, under operating conditions previously optimized [17]. Zinc oxide and natural calcium carbonate were dispersed during 20 hours while red cuprous oxide was dispersed only during 3 hours: the last one was added at the end of the dispersion process.

The hydrogenated castor oil, selected as rheological additive, was incorporated to the paints as a gel (15 % by weight).

Bioactivity of the antifouling paints

Immersion test of self-polishing antifouling paints was carried out on the experimental raft anchored at Puerto Belgrano. Dry film thickness ranged from 250

TABLE IX

Fouling settlement on raft

Paint	1	2	3	4	5	6
	Samples with copolymer A (1/1 M TBTM/MMA ratio)					
17 months immersion	0	0	0	0	1-2	1-2
25 months immersion	0	0	0	0	*	*
35 months immersion	0-1	0	0-1	0	*	*
	Samples with copolymer B (1/2 M TBTM/MMA ratio)					
17 months immersion	0-1	0	0	0	0	0
25 months immersion	1	0-1	0-1	0	0-1	0-1
35 months immersion	1	1	0-1	0	*	*
	Samples with copolymer C (1/3 M TBTM/MMA ratio)					
17 months immersion	1	1	1	0-1	0-1	0
25 months immersion	2	1-2	1-2	1	0-1	0-1
35 months immersion	2-3	3-4	3	1-2	1	0-1
	Samples with copolymer D (1/4 M TBTM/MMA ratio)					
17 months immersion	1	1	1	0-1	0-1	0-1
25 months immersion	3	2-3	2	1-2	1-2	1
35 months immersion	4-5	3-4	3-4	3	3	1

* Exhausted film attributable to high dissolution rate; settlement higher than 1

to 270 μm .

After **35 months immersion period** (Table IX) important settlement on the reference acrylic non toxic panels was observed, with epibiosis processes. Paints 1 to 4 elaborated with the copolymer A showed an adequate bioactivity (settlement 0 or 0-1). On the hand, samples 5 and 6 showed exhausted films due to high film dissolution rate.

Antifouling behaviour of paints 1 to 4 based on copolymer B (1/2 M TBTM/MMA ratio) must be outlined since they showed settlement 0, 0-1 or 1, while samples 5 and 6 including the same copolymer showed also clear signs of exhaustion.

Furthermore paints 1 to 4 formulated with copolymer C (1/3 M TBTM/MMA ratio) showed very limited bioactivity in this period (settlement 2-3, 3-4, 3 and 1-2, respectively) while samples 5 and 6 fulfil the test requirement (attachment 1 and 0-1, respectively). The unsuitable behaviour of samples 1 to 4 could be due to the low content and the slow seawater solubilization of acrylic copolymer C, which could not allow to attain the minimum toxicant concentration in the film-seawater interface so as to control the fouling fixation.

The above-mentioned behaviour was more remarkable in samples based on copolymer D (1/4 M TBTM/MMA ratio) since only paint 6 that includes the highest both copolymer and real tin content in the film had settlement 1, while the others exceeded that value.

It can be deduced that for a **35 months immersion period**, paints with **higher content of rich TBTM copolymer showed better bioactivity**; on the other hand, samples with **higher content of copolymer** in the paint (lesser initial PVC) **had also better behaviour on raft**.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to CIC (Comisión de Investigaciones Científicas), to CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) and also to Puerto Belgrano Naval Shipyard and Control Laboratory for the assistance given during painting and observations.

BIBLIOGRAPHY

- [1] Rascio V., Giúdice C.A., Benítez J.C., Presta M.- *J. Oil Col.Chem. Assoc.*, **61**, 10 (1978): p. 383.
- [2] Rascio V., Giúdice C.A., Benítez J.C., Presta M.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **62**, 8 (1979): p. 282.
- [3] Giúdice C.A., del Amo B., Rascio V., Sánchez R.- *J. Coat. Technol.*, **55**, 697 (1983): p. 23.
- [4] Giúdice C.A., del Amo B., Rascio V.- *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Mater. Sci. Engin. Prep.*, **545** (1987); idem, in L.-H. Lee (ed), *Adhesives, Sealants and Coatings for Space and Harsh Environments*, Xerox Corporation, New York, 1988, p. 371.

- [5] Giúdice C.A., del Amo B., Rascio V.- **Prog. Org. Coat.**, **16**, (1988): p. 165.
- [6] **Marine Fouling and its Prevention**, Woods Hole Oceanographic Institution, MA, 1952.
- [7] Devoluy R., Nowacki L.J., Fink F.W.- **Mar. Technology.**, **4**, 2 (1967): p.89.
- [8] de la Court F.J., Vries H.H.- **Prog. Org. Coat.**, **1**, (1978): p.375.
- [9] Partington A., Dunn P.F.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **44**, 12 (1961): p. 869.
- [10] Lorenz J.- 7th Int. Congress Marine Corros. Fouling, Valencia, Spain, Marine Biology (1988).
- [11] Fletcher R.L., **Bull. Liaison COIPM**, **8** (1980): p.5.
- [12] Bastida R.- Proc. 3rd Int. Congr. Marine Corros. Fouling, Gaithersburg, MD, 1972, p. 847.
- [13] Giúdice C.A., del Amo B., Rascio V.- Proc. 9th Int. Congr. Metal. Corros., Toronto, Canada, **2**, (1984): p. 510.
- [14] del Amo B., Giúdice C.A., Rascio V.- **J. Coat. Technol.**, **56**, 719 (1984): p. 63.
- [15] del Amo B., Giúdice C.A., Sindoni O.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **69**, 7 (1986): p. 178.
- [16] del Amo B., Giúdice C.A., Villoria G.- **Eur. Coat. Journal**, **1-2** (1990): p.8.
- [17] Giúdice C.A., Benítez J.C., Rascio V., Presta M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **63**, 4 (1980): p. 153.
- [18] Giúdice C.A., Benítez J.C., del Amo B.- Proc. 6th Int. Cong. Marine Corros. Fouling, Athens, Greece, (Marine Biology), **II**, (1984): p. 283.
- [19] Bastida R., Spivak E., L'Hoste S.G., Adabbo H.E.- **Corrosión y Protección**, **8**, 8-9 (1977): p. 11.
- [20] Bastida R., L'Hoste S.G., Spivak E., Adabbo H.E.- **Corrosión y Protección**, **8**, 8-9 (1977): p. 33.
- [21] Bastida R., Lichtschein V.- **Corrosión y Protección**, **10**, 3 (1979):p. 7.
- [22] Li J.C.R.- **Statistical Inference I**. Edwards Brothers, Michigan (1964).
- [23] Duckworth W.E.- **Statistical Techniques in Technological Research**, Mathuen & Co. Ltd., London (1968).
- [24] Montemarano J.A, Dyckman E.J.- **J. Paint Tech.**, **47**, 600 (1975): p. 59.
- [25] Dyckman E.J., Montemarano J.A., Fisher E.C.- **Naval Eng. J.**, **85**, 12 (1973): p. 33.
- [26] Montermoso J.C., Andrews T.M, Marinelli L.P.- **J. Pol. Sci.**, **32**, 125 (1958): p. 523.

Nota: Trabajo presentado en el NSF-CONICET Workshop "Biocorrosion & Biofouling" (Metal/Microbe Interactions), 2-4 Noviembre 1992, Mar del Plata, Argentina

CHEMICAL AND BIOCIDAL PROPERTIES OF THE CUPROUS THIOCYANATE USED AS ANTIFOULING PIGMENT

PROPIEDADES QUIMICAS Y BIOCIDAS DEL TIOCIANATO CUPROSO EMPLEADO COMO PIGMENTO ANTIINCRUSTANTE

V.F. Vetere, M.C. Pérez, R. Romagnoli* , M.E. Stupak

SUMMARY

Cuprous oxide antifouling pigment is one of the most commonly employed. However, its red colour limits further pigmentation of the paint. The purpose of this paper is to study the chemical and biocidal properties of cuprous thiocyanate antifouling pigment in comparison with those of cuprous oxide. Cuprous thiocyanate is a white pigment and it could allow film pigmentation in other colours.

Solubility, oxidability, particle size distribution and oil absorption were determined. Two ways of preparing the pigment are suggested. A solubilization mechanism for cuprous thiocyanate is also outlined.

Biological tests were carried out in the laboratory in order to evaluate cuprous thiocyanate biocidal properties.

Results obtained in raft trials indicate that cuprous thiocyanate can be successfully employed as an antifouling pigment.

Key words: *cuprous thiocyanate, cuprous oxide, physicochemical properties, biological tests.*

INTRODUCTION

After considering corrosion, fouling is the most important problem to take into account in ship hulls protection.

The benthic organisms are adapted to live in natural hard sea-beds. Due to the lack of such beds, they soon colonize not only the rocks but also any artificial surface submerged in the sea. In this way, complex communities are formed whose action brings about the alteration and even the destruction of materials. Due to its economical implications, this fact worries equally all the countries that seek to have an integral technological development. Furthermore, those organisms which have a calcareous shell contribute to the corrosion process as they affect the continuity of the protective organic film. For this reason, it is necessary the periodical entrance to dry dock for cleaning and painting, being necessary, in many cases, to replace some steel sheets.

* Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

Antifouling paints give protection against such attack. Toxicants are leached from the paint and avoid fouling settlement, generating a layer of high bioactivity by toxicant solubilization in the painted surface-sea water interface. Some degree of pollution as a consequence of these processes might be expected, specially in estuaries and harbours. These problems are avoided employing lethal substances for marine organisms but not harmful for humans. The effectiveness of these paints highly depends on the kind of toxicant present in the film and many other variables which were summarized in a previous research [1].

Cuprous oxide proved to be a very effective antifouling pigment [1-3]. It is one of the most commonly employed and it has bioactive properties over a wide spectrum of fouling organisms. However, its red colour limits further pigmentation of the paint. This represents a problem when the water line of pleasure vessels must be painted with a different colour other than red. To solve this question other antifouling pigments such as organotin compounds (TBTO, TBTF, TPTF) were employed, but they are being questioned progressively because of their high toxicity [4-6]. Organolead and mercurous compounds are not used due to the restrictive legislation [4]. Other white cuprous compounds such as cuprous bromide, cuprous iodide or cuprous cyanide could be employed too. However, cuprous bromide is very soluble and cuprous iodide is expensive. Cuprous cyanide is very insoluble and the cyanide anion is toxic [7].

The purpose of this paper is to study the chemical and biocidal properties of white cuprous thiocyanate antifouling pigment in comparison with those of cuprous oxide.

Two ways for preparing this pigment were suggested. Pigments physico-chemical properties such as solubility, oxidability, particle size distribution and oil absorption were studied. A mechanism for the solubilization of the toxic was outlined.

Biological tests were carried out in order to evaluate its biocidal properties. Barnacles were chosen to perform these tests because they constitute one of the most abundant species in the fouling community of the testing area and one of the most aggressive towards submerged painted steel structures. Moreover, they do resist the toxic action more than other species [8].

Cuprous thiocyanate and cuprous oxide toxicity on **Balanus amphitrite** larvae have been tested in these experiences using: III and IV nauplii stages and cyprids. Nauplii and cyprids were used in order to compare different sensitivities between free swimming stages and the stage close to settlement.

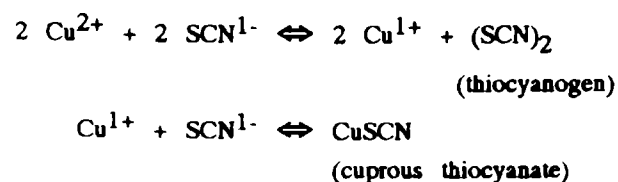
The toxicity of the thiocyanate anion was also considered.

EXPERIMENTAL

Elaboration and stabilization of cuprous thiocyanate

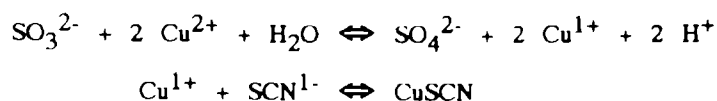
Two laboratory procedures are available to elaborate cuprous thiocyanate. Both were employed in the present paper.

First procedure. A cupric sulfate solution was reduced employing a sodium thiocyanate solution. The adequate temperature was 70-80 °C. The redox reactions that took place could be described by the following equations:



Thiocyanogen, $(\text{SCN})_2$ could be eliminated by boiling.

Second procedure. Cupric sulfate may be reduced with sodium sulfite at room temperature. Then, sodium thiocyanate was added. The following equations describe the processes that led to cuprous thiocyanate precipitation.



In both cases, cuprous thiocyanate precipitated was washed with distilled water, filtered, and dried at room temperature or at 60-70 °C. The superficial oxidation of cuprous thiocyanate particles could take place if temperature exceeded this value.

The final product was stable towards atmospheric oxidation. It was not necessary to employ preservative substances as it is necessary in the case of cuprous oxide [9].

The cuprous thiocyanate content was determined by means of a iodometric procedure, previously oxidizing the sample with nitric acid. Samples purity was higher than 99 % in all cases.

Solubility

The solubilities of cuprous thiocyanate and cuprous oxide were determined. Two different electrolytes were employed: artificial sea water (ASTM D-1141/75) and 0.5 M sodium chloride solution. The initial sea water pH value was 8.48 while a value of 7.00 was measured for the sodium chloride solution.

A 10 g sample of the corresponding pigment were placed in a 1 liter volumetric flask. The pigments were previously washed with distilled water. The flasks were filled with the electrolyte solutions, degased, sealed with parafin and maintained at 20 ± 1 °C during 10 days, shaking them periodically. After this period aliquots of the liquid were extracted, filtering them if necessary. Copper and thiocyanate content and pH were determined in each case. The copper content and thiocyanate content were determined by means of a colorimetric procedure [10]. The results are displayed in Table I.

Oxidability

0.5 M sodium chloride solution and sea water, were added to a 10 g pigment samples (cuprous thiocyanate or cuprous oxide). The liquid height on the pigment was 2 cm. It was measured the time for oxidation to begin. The appearance of a light blue film on the pigment surface due to the formation of cupric oxychloride evidenced the starting of pigments oxidation.

TABLE I
Solubility of the tested pigments

Medium	Pigment	[CuCl ₂ ¹⁻]	[SCN ¹⁻]	[OH ¹⁻]	final pH
Sea water pH = 8.48 (initial)	Cu ₂ O	5.0 x 10 ⁻⁵	---	3.2 x 10 ⁻⁶	8.50
	CuSCN	5.0 x 10 ⁻⁵	8.0 x 10 ⁻⁵	3.2 x 10 ⁻⁶	8.50
NaCl 0.5 M pH = 7.00 (initial)	Cu ₂ O	1.3 x 10 ⁻⁵	---	1.3 x 10 ⁻⁵	9.11
	CuSCN	6.3 x 10 ⁻⁵	6.3 x 10 ⁻⁵	1.00 x 10 ⁻⁷	7.00

TABLE II
Nauplii and cyprids Lt₅₀ ("fifty lethal" time) in a saturated pigment toxic solution at 20 °C

Organisms	Toxicant	
	CuSCN	Cu ₂ O
Nauplii	40-45 minutes	110-120 minutes
Cyprids	50 minutes	> 6 hours

TABLE III
Nauplii and cyprids Lt₁₀₀ ("one hundred lethal" time) in a saturated pigment toxic solution at 20 °C

Organisms	Toxicant	
	CuSCN	Cu ₂ O
Nauplii	100 minutes	300 minutes
Cyprids	6 hours	> 20 hours

Particle size distribution

The particle size distribution could be observed in Fig.1. The media of the distribution was found for a 6.4 μm diameter for cuprous thiocyanate and 2.4 μm for cuprous oxide. The analysis of the particle size distribution was made by means of a Sedigraph-5000 D MICROMETRICS analyzer. It was measured the settling rate and related with the particle size through Stokes's law.

Oil absorption

Oil absorption is defined as the quantity of oil which is absorbed by a determined amount of pigment under standard conditions. High oil absorption generates products giving a film very soluble and with high porosity.

It was determined according to a procedure described in ASTM D 1483-60 standard specification.

Biological tests

Balanus amphitrite nauplii and cyprids were obtained from Mar del Plata's harbour with a 60 μm mesh zooplankton net. These larvae were isolated with the aid of a stereomicroscope and conditioned in artificial sea water (ASTM Designation D-1141/75, pH 8.2, without adding heavy metals), natural light and 20 ± 1 °C.

The organisms were exposed to the pigment saturated toxicant solution checking the survival percentage and the phototactic response. In the case of cyprids limbs movility was also observed. The observations were made at 5 minutes intervals, by duplicate and employing a control. The naupliar survival curves were plotted for each case (Fig. 2). Lt_{50} , fifty lethal time or the time required to kill 50 % of the larval population for a given toxicant concentration, was specified for both pigments in Table II. The time required for a larval population to extinguish, Lt_{100} (one hundred lethal time) is specified in Table III.

Nauplii and cyprids larvae were submerged into a $8 \cdot 10^{-5}$ M potassium thiocyanate solution to check the influence of the anion. This concentration was the same obtained when cuprous thiocyanate dissolved in sea water (Table I).

Results and discussion

Elaboration and stabilization of cuprous thiocyanate

The two elaboration processes yielded a stable and high purity product. It is not necessary to employ preservative substances because cuprous thiocyanate is stable under atmospheric oxidation conditions.

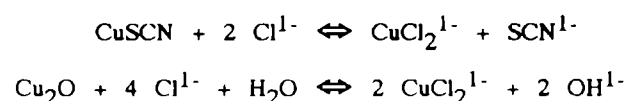
The second procedure is recommendable from an ecological point of view because it did not produce toxic thiocyanogen gas.

Solubility

The solubilities of cuprous oxide and cuprous thiocyanate in sea water are

equal (Table I). This fact means that it can be expected a similar behaviour of both toxic substances with respect to their biocidal properties.

The dissolution of these compounds in chloride containing media was interpreted as follows:



Cuprous compounds dissolves principally as CuCl_2^{1-} [11]. The equilibrium constants may be expressed as:

$$K_1 = \frac{[\text{CuCl}_2^{1-}][\text{SCN}^{1-}]}{[\text{Cl}^{1-}]^2}$$

$$K_2 = \frac{[\text{CuCl}_2^{1-}]^2[\text{OH}^{1-}]^2}{[\text{Cl}^{1-}]^4}$$

$$K'_2 = K_2^{1/2} = \frac{[\text{CuCl}_2^{1-}][\text{OH}^{1-}]}{[\text{Cl}^{1-}]^2}$$

From data in Table I K_1 and K_2 were calculated and found to be equal to:

$$\begin{aligned}K_1 &= 1.6 \times 10^{-8} \\ K_2 &= 6.6 \times 10^{-10}\end{aligned}$$

According to these constants cuprous thiocyanate is 24 times more soluble than cuprous oxide and the chemical equations predict that an increase in the pH value could be expected when cuprous oxide dissolved. This was confirmed from experimental data (Table I) for the sodium chloride solution but not for the sea water.

The solubilities of both pigments in sea water were found to be similar. The explanation of this fact may be encountered in the buffering capacity of sea water. Hydroxyl ion as well as chloride ion compete by cuprous ion in such a way that the following equilibrium may occur when cuprous compounds dissolved in sea water:



There is a certain pH value for which it may be obtained the same soluble CuCl_2^{1-} concentration, starting either from cuprous oxide or from cuprous thiocyanate. This value may be calculated from the expressions for K_1 and K'_2 :

$$\begin{aligned}[\text{CuCl}_2^{1-}] &= [\text{SCN}^{1-}] = (K_1[\text{Cl}^{1-}]^2)^{1/2} \\ [\text{OH}^{1-}] &= \frac{K'_2[\text{Cl}^{1-}]^2}{[\text{CuCl}_2^{1-}]}\end{aligned}$$

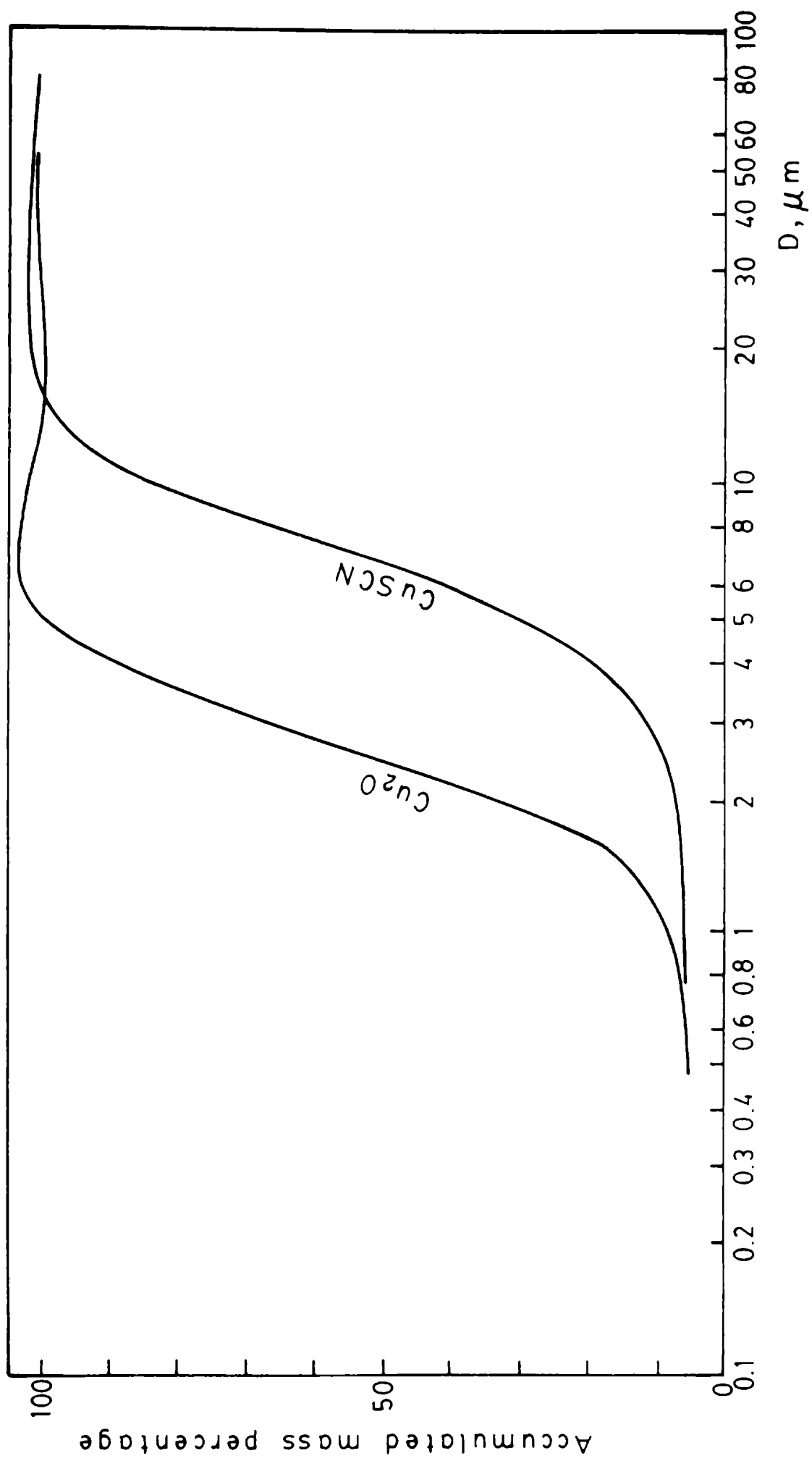


Fig. 1. Percentage of accumulated mass as a function of the logarithm of the equivalent spherical particle diameter

Combining these expressions:

$$[\text{OH}^{1-}] = K_2 K_1^{-1/2} [\text{Cl}^{1-}]$$

Introducing the expression for the water ionic product constant K_w :

$$K_w = [\text{OH}^{1-}][\text{H}^{1+}] = 1 \times 10^{-14} \text{ (25 } ^\circ\text{C)}$$

the hydrogen ion concentration may be obtained:

$$[\text{H}^{1+}] = K_w K_2^{-1} K_1^{1/2} [\text{Cl}^{1-}]$$

From this expression and employing the calculated values for K_1 and K_2 , the pH value for which the solubilities of both pigments are equal was obtained: 8.43, which practically is the same that the measured sea water pH (Table I). As the experimental and theoretical value practically coincided it may be concluded that the solubilities of both pigments in sea water are similar.

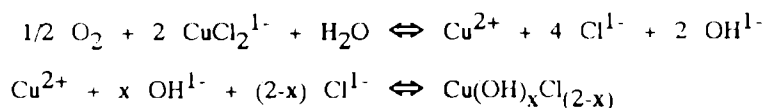
Oxidability

From this tests it could be seen that cuprous thiocyanate is less susceptible to oxidation than cuprous oxide. This is more noticeable in unbuffered solutions in which, after ten days exposure, cuprous thiocyanate did not show any sign of oxidation while cuprous oxide did, covering itself with a lighth blue film in less than a day.

Cuprous thiocyanate in non buffered aqueous media is less oxidable than cuprous oxide due to the lower pH value of its solutions (7.00). The pH of the system sodium chloride-cuprous oxide raised till 9.10 after the exposure period.

Cuprous oxide oxidized after one day exposure and cuprous thiocyanate after two days exposure in sea water solutions, giving a lighth blue film. The final pH of both solutions was 8.50.

Oxygen is able to oxidize cuprous compounds to cupric ones in chloride containing media to form basic cupric salts according to the following equations:



The solubility product constant for this compounds (K_{sp}) is expressed by:

$$K_{sp} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^{1-}]^x [\text{Cl}^{1-}]^{2-x} = 6.5 \times 10^{-17} \text{ [11]}$$

From this expression, and taking into account the sea water pH and chloride content, it may be calculated the soluble cupric ion concentration,

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.6 \times 10^{-8}$$

When cuprous compounds oxidizes the total copper concentration in sea water is lowered from 5×10^{-5} to $1.6 \times 10^{-8} \text{M}$. It diminished 3125 times.

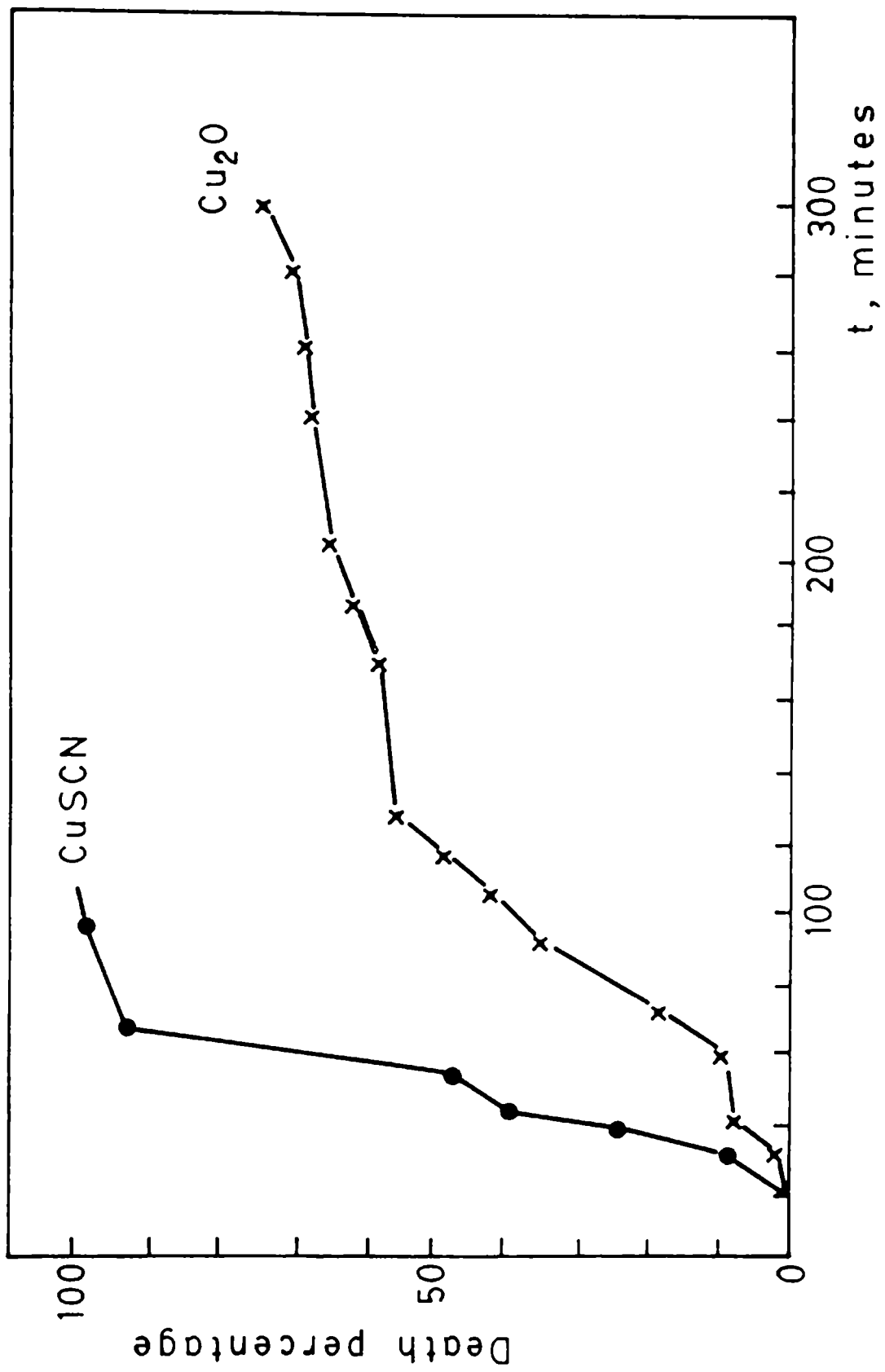


Fig. 2 Nauplii death percentage as a function of the contact time with toxicant solution

The foregoing discussion would indicate that cuprous thiocyanate is able to maintain the cuprous concentration level in sea water for a longer time. When cuprous compounds are oxidized not only the oxidation state of copper changes but also the total copper concentration diminishes, so $[\text{Cu}^{2+}]$ is 1.6×10^{-8} M. In this case, **Balanus amphitrite** cyprids settlement increases to 87 % [12].

Particle size distribution

The particle size distribution curve for cuprous thiocyanate is displaced with respect to cuprous oxide curve (Fig. 1). Cuprous thiocyanate particles are coarser. Dissolution rate decreases as average particle diameter increases. Particle size and shape also showed influence on bioactivity of paints based on binders of high dissolution rate. However, the differences are not so great and could be eliminated by an adequate grinding.

Oil absorption

The oil absorption percentage determined in the laboratory was 26 % for cuprous thiocyanate and 24 % for cuprous oxide. The value determined for cuprous oxide does not coincide with the value provided by the literature [13]. In this sense, no differences with cuprous oxide could be expected during paint preparation.

Biological Tests

a) **Cuprous thiocyanate trials.** Nauplii III and IV were always found to have a higher sensitivity than cyprids. It may be expected that the sensitivity to copper ions will be lower towards the time that cyprids larvae start settling. When cyprids larvae were dipped into the toxic solution, they quickly immobilized their limbs. Their higher resistance to the toxic solution could be explained by the hermetic seal of the two-valves chitinous shell to avoid the internal contact with cuprous ions.

Although Lt_{50} is similar for nauplii and cyprids (Table II), the Lt_{100} value showed that cyprids are more resistant to the toxic solution (Table III).

b) **Cuprous oxide trials.** Experiences performed in the laboratory revealed that cyprids showed a higher tolerance to cuprous oxide than to cuprous thiocyanate. (Lt_{50} and Lt_{100} values are shown in Tables II and III, respectively).

A 10 % fixation was found in these trials but with a high mortality in the metamorphosed young barnacles. Pyefinch and Mott [14] carried out experiments in which specimens in this stage were collected from natural substrates and subjected to copper solutions of different concentrations in the laboratory. It was found that even in extremely low copper concentration no shell was formed.

Experiments have also been carried out in which the thiocyanate anion effect has been tested. Nauplii and cyprids survived in potassium thiocyanate solutions. The results of this study has provided further information on the mode of action of this solution, proving that the lethal action is due to cuprous ion.

Thiocyanate anion is not harmful to human beings. It is a product formed when cyanide intoxications are treated with thiosulfate and is eliminated by urine [15]. Kevan and Dixon [16] reported that thiocyanate is aggressive to rainbow trout eggs, but they employed concentrations 200 times higher than those derived from the solubilization of cuprous thiocyanate.

CONCLUSIONS

White cuprous thiocyanate has, in many ways, similar properties to those of cuprous oxide. It has the same solubility in sea water, although it is slightly less oxidable. This could represent an advantage with respect to cuprous oxide and explain the apparent higher toxic action.

Biological test has showed that cuprous thiocyanate has a more lethal action than cuprous oxide. In both cases cyprids larvae were more resistant than nauplii ones. Moreover, the toxic effect to the metamorphosed young barnacle is lower than the free-swimming cyprids larvae.

The toxic action was due to the copper ion and not to the thiocyanate anion which is not harmful even for human beings.

Cuprous thiocyanate particles are slightly coarser than cuprous oxide particles. The oil absorption of cuprous thiocyanate is also higher than that of cuprous oxide. However, the differences are not significant.

Cuprous thiocyanate does not need to be preserved from the atmospheric oxygen as cuprous oxide does.

Raft trials led to similar results for both, cuprous thiocyanate and cuprous oxide. Paints employing a rosin WW plasticized with oleic acid binder and cuprous thiocyanate as antifouling pigment showed a similar behaviour to paints containing cuprous oxide when subjected to raft trials during 24 months [17].

The present results indicate that cuprous thiocyanate can be successfully employed as an antifouling pigment. This pigment not only shows biocidal effect but it also allows film pigmentation in different colours. However, further research must be carried out in two major fields: a) its lethal action on other marine fouling organisms than barnacles and b) the formulation variables must be thoroughly investigated as it was done with cuprous oxide in the past.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

BIBLIOGRAPHY

- [1] Rascio, V. J., Giúdice, C. A., del Amo, D. B.- **CIDEPINT-Anales**: 279-243 (1988).
- [2] Bird, R. J.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **60(7)**: 256-262 (1977).

- [3] de la Court, F. H., de Vries, H. J.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.** **56(8)**: 388-395 (1973).
- [4] Bleile H. R., Rodgers, S. D.- **Marine Coatings**. Federation Series on Coatings Technology. Ed. Federation of Societies for Coatings Technology, pp. 14, 22, U.S.A., 1989.
- [5] Simmonds, M.- **Oryx**, **20(4)**: 217-220 (1986).
- [6] Nielsen, E. B.- Proceedings of the 6th International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Marine Biology, pp. 307-324, Greece, 1984.
- [7] Smith, R. M., Martell, A. E.- **Critical Stability Constants. Vol. IV. Inorganic Complexes**. (2nd Printing). Plenum Press, N. Y., 1981.
- [8] Pyefinch K. A.- **J. Iron and Steel Institute** : 214-220 (1950)
- [9] Vetere, V. F., Romagnoli, R.- **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. & Dev.**, **23**: 656-658 (1984).
- [10] Snell, F. D., Snell, C. T.- **Colorimetric methods of Analysis. Vol. I. Inorganic**. pp 143-145, N. Y., 1941.
- [11] Romagnoli, R.- **Thesis N° 829**. Estudio Electroanalítico del sistema cobre-perclorato cúprico-cloruro de sodio-agua. Determinación de las constantes estequiométricas de equilibrio de los cloro complejos de cobre. Universidad Nacional de La Plata, 1987.
- [12] Pérez, M.- Personal Communication to C.I.C., Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Argentina, November, 1987.
- [13] Patton, T. C. (Editor).- **Pigment Handbook. Vol. 1**. pp 925-930, U.S.A., 1973.
- [14] Pyefinch, K. A., Mott, J. C.- **J. Exp. Biol.**, **25**: 276-298 (1948).
- [15] Klaasen, D. C., Amdur, M. O., Doull, J. (Editors).- **Casrett-Doull's Toxicology. The basic science of Poisons**. 3rd edition. MacMillan Publishing Company, pp 82, 880-881 and 888, U.S.A., 1986.
- [16] Kevan, S. D., Dixon, D. G.- **Aquatic Toxicology**, **19**: 113-122 (1991).
- [17] Giúdice, C. A., del Amo, B.- To be published.

INFLUENCE OF COATING THICKNESS ON THE BARRIER EFFECT OF MARINE PAINTS' BINDERS. AN ASSESSMENT USING IMPEDANCE MEASUREMENTS

*INFLUENCIA DEL ESPESOR DE LA PELICULA EN EL EFECTO
BARRERA DE LIGANTES DE PINTURAS MARINAS
USANDO MEDIDAS DE IMPEDANCIA*

A.R. Di Sarli* and C.I. Elsner**

SUMMARY

The influence of coating thickness on the barrier effect afforded for several paint binders, as a part of naval steel/organic coating/artificial sea water systems, by using electrochemical impedance spectroscopy and corrosion potential measurements was studied.

As a function of the immersion time, ionic resistance (R_m) and dielectric capacitance (C_m) for the membrane were determined employing non-linear fit routines on the experimental impedance spectra. Simultaneously corrosion potential values for the substrate were measured. These results showed that the most of the samples exhibited very good dielectric and barrier properties whilst they remained in contact with the electrolyte and that the corrosion potential changes were in agreement with the impedance spectra ones. The importance of reaching coatings with both a uniform chemical composition and thickness to avoid localized corrosion was emphasized.

Key words: *paint binders characterization, film resistance, corrosion protection, barrier effect, coating thickness, electrochemical impedance spectroscopy, binders in sea water.*

INTRODUCTION

As a general rule it is accepted that the ionic resistance (R_m) of an organic coating serves as a measure of the film corrosion protection properties. Bacon, Smith and Ragg [1] proved that conductive pathways in the film led to a faster substrate deterioration. It has also been accepted the fact that corrosion beneath the organic coatings might be significant when $R_m < 10^6 \Omega\text{cm}^2$ but negligible when $R_m \geq 10^7 \Omega\text{cm}^2$.

A well known fact is that thin films are susceptible to show defects or pores in their structure, which facilitate the arrival of the electrolyte to the metal/coating interface [2]. Low impedance values associated with these

* Miembro de la Carrera del Investigador de la CIC

** Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

discontinuities originate corrosion phenomena located in small areas of the metallic substrate, which are subject to preferential attack and have a large cathodic/anodic areas ratio.

Corrosion reactions may take place when the necessary reagents are available. The metal/organic coating system provides one of the best examples of separation between the anodic and cathodic partial reactions of corrosion process. When an unpigmented binder is applied as a coating, the small dark sites appearing on the metal are due to the anodic reactions (metal dissolution) and the slightly coloured areas around those sites indicate where the complementary cathodic reactions (generally the oxygen reduction reaction) take place, with the development of a strongly alkaline medium. This marked division between anodic and cathodic areas serves to confirm that corrosion control is possible by inhibiting one of the partial reactions.

From this viewpoint, Mills and Mayne [3] demonstrated that an increase in the organic coating thickness causes a reduced possibility of finding low resistance areas. Following this method it is generally considered that, after immersion, the time employed by water and oxygen in reaching the substrate/membrane interface depends on the organic coating thickness [4].

Taking into consideration the important role played by the membrane thickness in the protective performance of organic films, the aim of this paper is to contribute to increase the knowledge about the thickness (d) influence upon the coating's ionic resistance (R_m) and dielectric capacitance (C_m) evolution for naval steel sheets coated with different binders (used in anticorrosive paint formulations), immersed in artificial sea water for 210 days as maximum.

The evaluation of these parameters, together with the corrosion potential values for the substrates, is of interest because it provides a thorough knowledge of binder properties which allows for a better selection for service conditions similar to those experimented at the current paper.

EXPERIMENTAL DETAILS

SAE 1020 steel plates of 20x8x0.2cm were used as metallic substrate. The surface was sanded to a Sa 2_{1/2}-3 degree (SIS Standard 05 59 00/67).

The roughness profile of the surface was determined and graphically registered with a Hommel Tester P2-MZ. A value of 24±4µm was obtained.

The sanded plates were degreased with toluene and then, coated with the formulations and thicknesses shown in Table I. A Bird applicator was used in order to obtain the organic coatings.

Desired film thicknesses were attained through successive applications, with drying periods of 7 days between each coat. In order to avoid contamination with atmospheric dust, the test plates were kept within dessicators at room temperature.

Film thicknesses were measured with an electromagnetic gauge, using a bare sanded plate and standards of known thickness as reference.

On each plate three cylindrical tubes of transparent acrylic were fixed by using an epoxy adhesive in order to get good adhesion to the coated substrate. The geometrical area for impedance measurements at the corrosion potential of each cell

TABLE I
COATING CHARACTERISTICS

Chemical composition (g/100g)	Thickness (μm)	Sample
Chlorinated rubber 20 cP.....52	100	1
Chlorinated paraffin 42%.....22	180	2
Toluene.....26	190	3
Chlorinated rubber 20 cP.....52	70	4
Chlorinated paraffin 42%.....22	90	5
Toluene.....26	140	6
	250	7
Chlorinated rubber 20 cP.....52	75	8
Chlorinated paraffin 42%.....22	80	9
Toluene.....26	90	10
	95	11
Phenolic resin - tung oil varnish (2/1 ratio)79.9	55	12
Toluene.....20.1	110	13
	140	14
	150	15
Phenolic varnish (80% of solids)63.8	70	16
Chlorinated rubber 20 cP17.0	110	17
Chlorinated paraffin 42% 7.2	150	18
Toluene.....12.0	270	19
Phenolic varnish (80% of solids).....54.6	70	20
Chlorinated rubber 20 cP.....21.9	85	21
Chlorinated paraffin 42% 9.4	105	22
Toluene.....14.1	240	23
Phenolic varnish (80% of solids).....38.6	70	24
Chlorinated rubber 20 cP.....30.9	95	25
Chlorinated paraffin 42%13.3	120	26
Toluene.....17.2	180	27

was 20cm².

A graphite cylinder, axially placed, was used as counter-electrode while a saturated calomel electrode (SCE) was employed as reference. The electrolyte was artificial sea water prepared in accordance to the ASTM Standard D-1141/90; pH 8.2.

The corrosion potential was measured in each cell at different immersion times using a Keithley 177 microvoltmeter. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements in the frequency range $10^{-2} \leq f \leq 5 \times 10^4$ Hz were performed in the potentiostatic mode at the corrosion potential, as a function of the exposure time in the electrolyte using a frequency response analyzer and an electrochemical interface (Solartron, FRA 1250 and EI 1186, respectively). Data processing of the electrochemical measurements was carried out with an Olivetti PC and a set of programs developed in the CIDEPINT [5].

RESULTS

Corrosion potential and visual assessment

Results of corrosion potential measurements for each cell are shown in Table II. Some of them have been represented in Fig. 1 where the points on the abscissa correspond to unstable values. Considering the lack of stability of this thermodynamics parameter, the time at which the measurements could be performed varied significantly for each sample. There were cases, especially those samples with thick films (sample 7, Fig. 1 and samples 15, 18, 19, 23 and 27, Table II), in which such measurements were impossible all along the test (210 days) since the impedance of these samples was higher than that of the measuring instrument. Other samples (6, Fig. 1 and 1, 3, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 20, 21, 22, 24, 25 and 26, Table II) allowed for alternate corrosion potential (E_{corr}) measurements averaging, as a general rule, results above $-0.3V/SCE$.

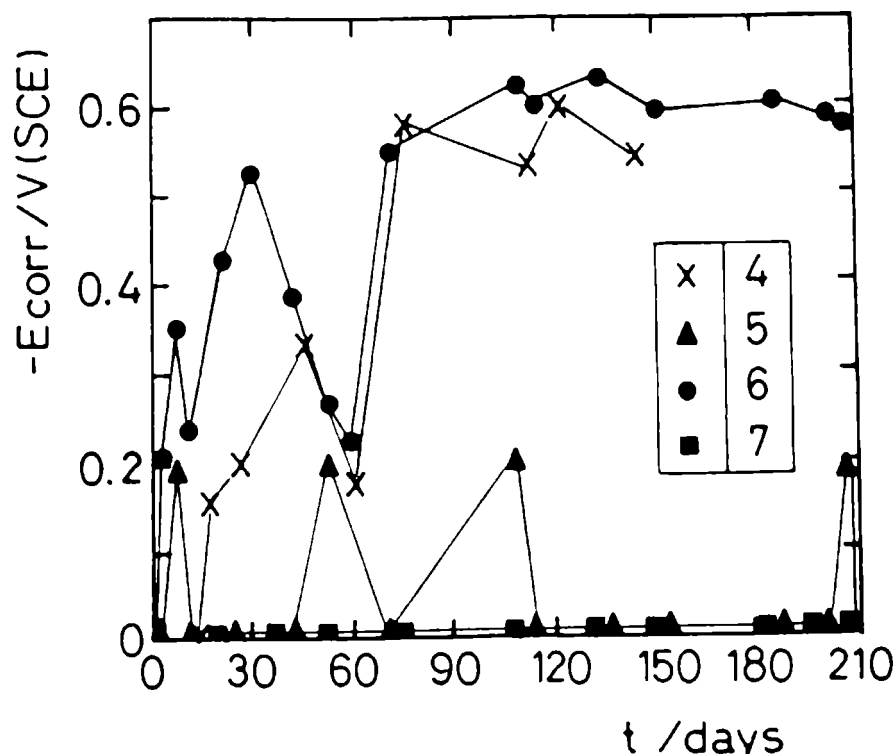


Fig. 1.- Corrosion potential (E_{corr}) vs Immersion time (t) for samples 4, 5, 6 and 7; electrolyte: artificial sea water; coating: chlorinated rubber-tricresyl phosphate; thicknesses: increasing from sample 4 to sample 7.

TABLE II

$-E_{corr}/SCE$ (V)

Time (days)	Sample																											
	1	2	3	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27					
0	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
1	17	---	---	19	---	---	150	---	28	27	---	118	113	---	---	---	---	---	---	---	40	---	---	---	---	---		
4	178	254	---	152	---	---	---	---	62	61	---	---	75	---	---	---	---	---	---	---	28	---	---	---	---	---	---	
8	122	300	---	82	---	---	199	---	111	25	43	---	163	117	---	---	---	---	---	---	23	---	---	---	---	---	---	
11	---	206	---	48	---	---	---	---	80	62	62	---	109	117	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
21	146	290	72	181	271	26	---	---	107	104	110	---	85	56	---	71	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
42	---	283	71	---	332	16	---	---	---	---	94	---	---	---	---	123	---	---	---	50	---	---	---	---	---	---	---	
53	---	279	45	---	401	31	---	---	---	136	60	---	---	---	---	95	---	---	---	132	---	166	---	---	---	---	---	
71	---	310	---	---	496	39	215	---	---	100	114	---	---	---	---	---	---	---	---	92	---	136	---	---	---	---	---	
109	---	208	---	---	577	---	540	---	124	189	152	---	---	---	---	---	---	---	---	---	165	---	---	---	---	---	---	
114	---	355	---	---	561	---	642	---	---	172	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
133	301	212	---	193	502	82	543	---	138	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
151	628	203	---	---	547	---	447	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
186	581	220	---	---	585	---	445	---	28	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	240	---	---	---	---	---	---	---
201	640	208	---	---	605	---	547	---	73	---	---	---	---	---	---	---	130	---	---	---	263	---	---	---	---	---	---	---
210	606	225	---	---	590	---	521	---	178	---	---	---	---	---	---	---	140	191	---	---	---	345	---	---	---	---	---	---

Except for **sample 4**, none of the plates above mentioned showed corrosion products after visual assessment. This did also apply to **sample 2** (Table II), whose E_{corr} ranged between -0.355V/SCE and -0.203V/SCE and the **sample 9** (Table II), in which the potential was unstable until 11 days after immersion; then it moved, although with oscillations, towards the negative side reaching -0.59V/SCE after 210 days immersion.

Only the most active samples (**4, 5 and 6** from (Fig. 1), and **sample 1** from (Table II)), whose corrosion potentials were more negative than the former, showed corrosion traces. For samples **4 and 5** the corroded areas were much larger than on the other two ones in which only localized spots were observed.

After finishing the electrochemical measurements, a visual assessment in every cell indicated points or extended areas in which the coating showed whitish traces. These were found in the presence as well as in the absence of corrosion products.

Besides, some films could be easily removed and then, a layer of aqueous solution, accumulated in the metal/coating interface, could be observed.

Impedance results

After the impedance measurements were performed in all the samples, so as to obtain the coating parameter values (R_m , C_m), the data were fitted using a mathematical algorithm based on the Marquardt one [5]. The relative error in each case was lesser than 8%. Data were plotted as Bode and Nyquist diagrams both for every sample and immersion time.

The ionic resistance (R_m) and dielectric capacitance (C_m) evolution as a function of immersion time was graphically represented for only two chemical compositions with different coating thicknesses, which were considered as representative of opposed behaviours, specially in cases with thinner films (**samples 4, 5, 6 and 7**, Fig. 2 (a) and (b)) and (**samples 20, 21, 22 and 23**, Fig. 3 (a) and (b)).

The results obtained for the remaining samples are shown in Table III. Such selection was necessary considering the high number of experimental values to be taken into account.

Regarding formulations with different chemical composition that cover the naval steel plates with a varied range of thicknesses, symbolized by the numbers **2, 3, 8, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 24, 25, 26, 27** (Table III), **6 and 7** (Fig. 2 (a) and (b)) and numbers **20, 21, 22, 23** (Fig. 3 (a) and (b)), a markedly capacitive behaviour was obtained along the 210 days immersion; such a behaviour approached that of an equivalent electrical circuit constituted by a capacitor in parallel with a resistor of very high but finite resistance. During the first days of exposure to the aqueous solution, some of the samples above mentioned (**numbers 2, 3, 12, 15, 19**) exhibited R_m values greater than $10^{10} \Omega\text{cm}^2$ and C_m which for these conditions did not exceed 21pFcm^{-2} . As the immersion time increased, the greater degree of film wetting was associated with a rather significant decrease in R_m (four or more orders of magnitude in **samples 2 and 15**, two or three orders in the remainder), although its value was never lower than $10^7 \Omega\text{cm}^2$. This evolution of R_m was followed by a more stable performance of the dielectric capacitance. Thus, with the exception of **sample 20** ($C_{m_{\text{max}}} = 87.8 \text{pFcm}^{-2}$) and **sample 24** ($C_{m_{\text{max}}} = 106.1 \text{pFcm}^{-2}$) at 186 days immersion and **sample 22** ($C_{m_{\text{max}}} = 90 \text{pFcm}^{-2}$) just after

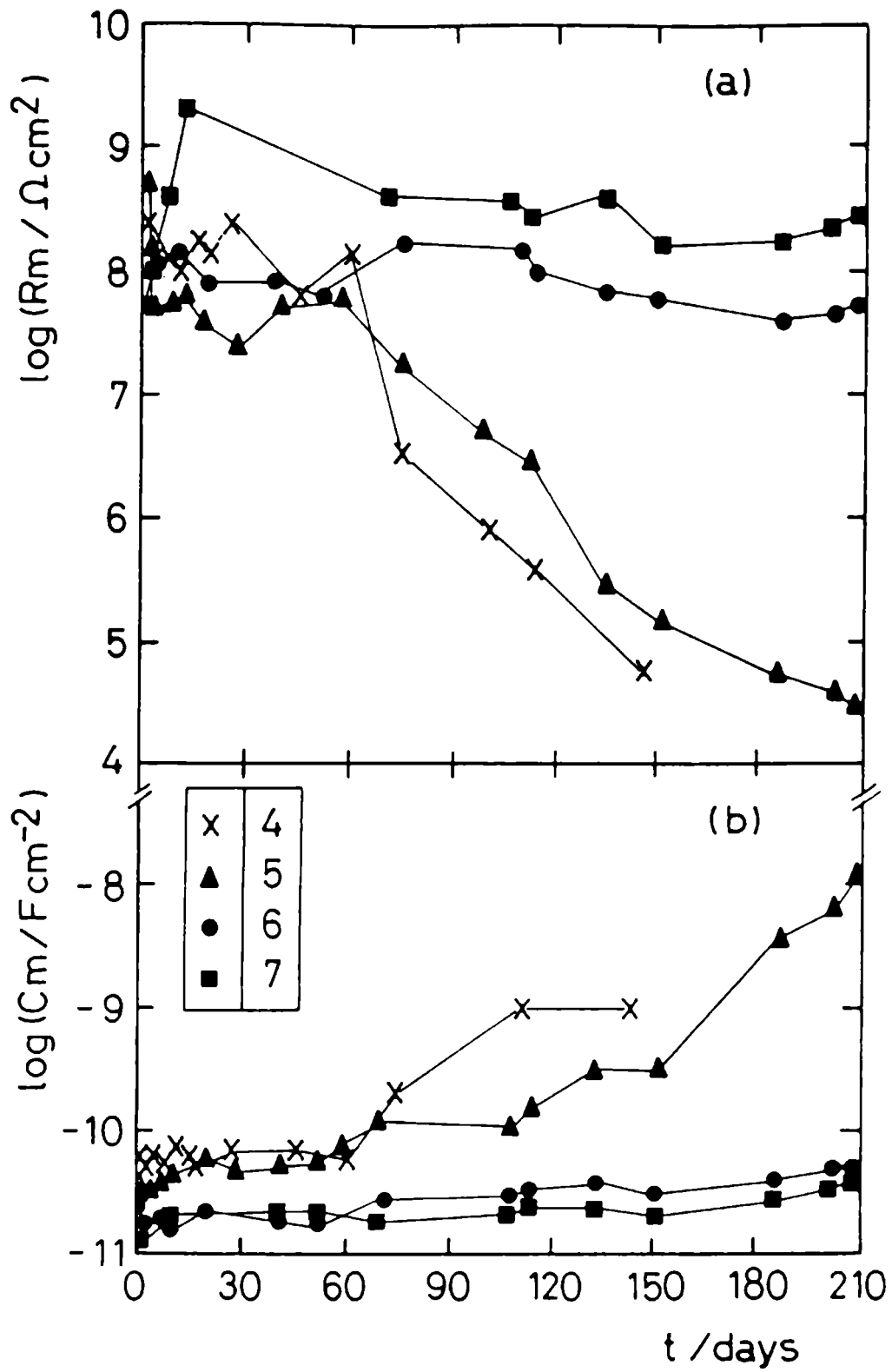


Fig. 2.- (a) Logarithm of R_m vs Immersion time (t) and (b) Logarithm of C_m vs Immersion time (t) for the same samples described in Fig. 1.

immersion, the C_m values for the rest of the above mentioned samples remained still, although fluctuating, generally under 70 pFcm^{-2} with minima of 12.2 pFcm^{-2} (**sample 7**) and 59.3 pFcm^{-2} (**sample 24**), measured mainly within the first hours after immersion.

The same type of capacitive response was found in **samples 1, 9, 11** (Table III) and **samples 4 and 5** (**Fig. 2 (a) and (b)**) during the first week of immersion. As the time increased, these samples showed a resistive-capacitive behaviour similar to that of an electrical equivalent circuit formed by a capacitive component shunted by a resistive one of relatively low value; the resistive-capacitive behaviour was strengthened as the exposure time increased. So, the pairs of R_m maximum and C_m minimum values for **samples 1, 4, 5 and 11** were reached between a few hours and 1 day of immersion, except in the case of **sample 4** whose corresponding C_m value was measured at 17 days.

Accordingly with the above paragraph, considering the time effect, the R_m minimum and C_m maximum values for these coatings were obtained at 143 days for **sample 4**, 162 days for **sample 1** and over 200 days for **samples 5, 9 and 11**. The set of R_m and C_m values between the mentioned extremes showed important displacements along the different immersion times. This instance was checked mainly in **sample 4** (**Fig. 2 (a) and (b)**) after 60 days, with a marked and continuous decrease in R_m (more than three orders of magnitude) and an increase of C_m up to 1070 pFcm^{-2} . The experiment was finished at 143 days because of organic coating damage and massive corrosion development over most of the coated metal. **Sample 5** (**Fig. 2 (a) and (b)**) also underwent a continuous decay from 60 days on, and it changed similarly to **sample 4**.

The remaining three **samples (1, 9 and 11, Table III)**, maintained their protective capacity during a longer period and their decay, shown through the R_m and C_m values, was somewhat less significant.

DISCUSSION

An optimum coating is one where there are no conductive pathways which may allow a contact between the electrolyte and the metallic substrate. The protective characteristic afforded by these unpigmented coatings is mainly due to their barrier properties. Therefore, the most important factor to be assessed is the resistance imposed for the organic film to the electrolyte penetration. One of the ways to perform this evaluation is through electrochemical tests, such as the measurements of the corrosion potential and corrosion rates of coated metals as well as the electrical properties of the coatings by means of impedance spectroscopy.

It may be supposed that as the number of coats increases and thus the coating thickness, the possibility of pores or failures in the coating decreases. Therefore, the diffusion processes of aqueous media through the organic film will be affected by the coating dielectric and barrier characteristics, delaying the water, oxygen and ions migration to the metallic surface and, as a consequence, preventing the development of corrosion processes.

In practice, an effective protection by means of such a mechanism is usually characterized by relatively high ionic resistance values ($R_m \geq 10^7$ to $10^8 \text{ } \Omega\text{cm}^2$), which are a measure of the insulating degree supported by the coating. The following equation (that is a rather arbitrary extension of the Ohm's law) simply

TABLE III

R_m (Ωcm^2) and C_m (μFcm^{-2})

Time (days)	Sample													
	1		2		3		8		9		10		11	
	R_m	C_m	R_m	C_m	R_m	C_m	R_m	C_m	R_m	C_m	R_m	C_m	R_m	C_m
0	3610	10^{-4}	$>10^4$	16	$>10^4$	16	153	26	138	34	116	32	166	23
1	359	49	323	13	$>10^4$	16	134	29	171	38	136	28	86	26
4	175	42	121	19	$>10^4$	17	103	35	116	36	121	28	129	36
8	284	50	150	23	$>10^4$	18	63	61	123	39	101	36	119	36
11	139	53	109	19	1816	18	169	24	145	44	166	25	124	41
21	129	40	130	23	$>10^4$	18	97	34	110	50	106	25	117	32
42	170	65	89	18	361	20	118	28	78	53	122	25	107	32
53	206	57	84	19	483	21	114	28	116	68	145	25	145	38
71	231	45	62	22	600	20	321	31	64	65	302	38	128	54
109	148	95	49	26	432	22	280	41	45	76	326	46	31	72
114	188	89	52	27	292	22	326	43	44	86	182	37	28	106
133	87	107	84	30	438	23	300	45	12	114	176	50	36	83
151	0.14	78	33	31	180	18	240	38	16	119	199	44	42	67
186	2.25	164	80	30	260	24	268	46	2.86	260	330	52	11	87
201	1.31	186	49	34	435	29	110	57	3.49	164	280	62	6.81	77
210	1.62	147	61	33	233	25	232	48	2.70	260	296	54	8.59	109

TABLE III (cont.)

R_m (Ωcm^2) and C_m (pFcm^{-2})

Time (days)	Sample											
	12		13		14		15		16		17	
	R_m	C_m	R_m	C_m	R_m	C_m	R_m	C_m	R_m	C_m	R_m	C_m
0	>10 ⁴	19	161	27	259	35	>10 ⁴	19	366	41	422	30
1	>10 ⁴	21	101	38	210	37	>10 ⁴	19	293	42	401	32
4	>10 ⁴	21	163	25	218	40	>10 ⁴	18	307	42	409	24
8	>10 ⁴	18	136	29	170	34	>10 ⁴	21	205	39	401	25
11	439	18	145	26	194	34	>10 ⁴	21	157	37	386	32
21	570	19	174	24	194	35	254	18	310	47	304	31
42	379	19	108	34	331	40	49	61	246	43	129	25
53	135	20	287	21	318	40	129	19	309	43	119	30
71	320	23	381	30	294	53	342	18	324	49	245	31
109	317	26	305	32	365	45	328	21	383	56	263	33
114	339	28	295	58	382	62	276	26	353	51	280	33
133	147	28	330	40	479	57	324	26	239	48	225	34
151	243	30	174	48	270	46	132	27	180	55	217	31
186	223	31	228	42	248	57	229	28	162	65	285	50
201	210	31	214	43	228	60	214	30	247	61	217	40
210	188	32	198	44	216	61	194	31	256	69	60	48

TABLE III (cont.)

R_m (Ωcm^2) and C_m (pFcm^{-2})

Time (days)	Sample											
	18		19		24		25		26		27	
	R_m	C_m	R_m	C_m	R_m	C_m	R_m	C_m	R_m	C_m	R_m	C_m
0	138	23	>10 ⁴	14	128	59	127	29	142	29	143	11
1	71	44	>10 ⁴	15	97	61	220	25	76	26	200	11
4	70	51	>10 ⁴	16	138	69	204	26	104	26	218	16
8	134	23	961	12	148	76	110	38	80	26	224	16
11	77	40	416	13	157	75	268	32	114	28	225	17
21	112	23	492	14	124	70	174	26	145	27	241	18
42	244	21	483	15	208	70	213	26	199	29	244	18
53	102	28	502	16	236	71	236	30	227	32	254	19
71	120	26	552	14	164	63	255	39	384	37	268	19
109	156	27	474	15	111	87	225	37	288	49	364	20
114	45	59	217	15	98	97	211	35	128	46	267	22
133	103	32	318	18	105	93	310	31	152	59	327	21
151	179	24	453	16	121	90	301	40	175	53	184	17
186	112	34	228	19	109	106	211	49	54	60	223	22
201	65	48	324	22	135	93	241	42	77	62	232	26
210	154	42	220	22	137	97	275	45	82	62	252	25

gives evidence that when the pore area is smaller and the film thicker, the higher R_m values are obtained:

$$R_m = \frac{1}{K} \frac{d}{A_p} \quad (1)$$

where:

R_m ionic resistance (Ω)

K conductivity of testing solution ($S\text{cm}^{-1}$)

d coating thickness (cm).

A_p area of direct contact between metal and electrolyte at the base of pores and failures (cm^2)

An increase in the paint film wetting degree with the electrolytic solution is shown by decreasing R_m values, which may mean the beginning of the corrosion processes and the loss of protection [6,7].

On the other hand, C_m values represent intrinsic dielectric properties of organic coatings at the start of the test and, in subsequent stages, its degree of penetration by the aqueous solution, since the reduction in the effective thickness of the non wetted fraction of coating modifies that value [8-10]. One of the ways to express the ratio between C_m and the degree of the electrolyte penetration is given by [11]:

$$d_1 = \frac{7.1685 S d (C_0 - C_m)}{(C_m C_0 d - 7.1685 C_m S)} \quad (2)$$

where:

d_1 thickness of wetted film (cm)

S apparent film area (cm^2)

d total film thickness (cm)

C_0 film capacitance at immersion time $t = 0$ (F)

C_m film capacitance at immersion time t (F)

Then, by means of a simple subtraction, the dry film thickness (d_2) is calculated for time t as:

$$d_2 = d - d_1 \quad (3)$$

A common feature of this coating type is the direct relationship between the protection against corrosion and the effective metal insulation. Therefore, both the loss of dielectric properties and the development of conductive pathways are usually coincident with the starting of corrosion processes on the metallic surface.

As soon as failures appear at the coating, its protective action shall be exerted by a partial blocking mechanism, with a decreasing electrochemical corrosion process on the metallic surface zone insulated of the electrolytic solution.

It is supposed that, at the base of pores and failures crossing through the coating up to the metal, as well as on the surrounding areas, the partial anodic and cathodic reactions occur according to the same kinetics and mechanisms as on the bare metal [12].

Systems based on polymeric materials applied as relatively thick coatings are mainly those for which the above describe interpretation may be suitable.

It is important to point out that some organic coatings based on petroleum-derived hydrocarbons behave similarly when applied as temporary protection (shop primers) because of their hydrophobic nature and dielectric properties [13].

The shape of the current E_{corr} /time plots are in agreement with those obtained by other authors for **samples (1, 2, 4, 5, 9, 11, 13, 14)** in which the potential reached enough stability as to be measured many times; the same may be assumed for **samples** where few data were acquired (**3, 8, 12, 24, 26, etc.**, Table II).

Thus while Kendig et al [8] found a displacement towards more positive values during the first days immersion until a maximum was reached followed by a decrease up to stabilization at about -0.6 V/SCE, Wormwell and Brasher [14] first found a peak in the negative displacement after three days immersion; later on, the corrosion potential moved towards positive values to finally reach stabilization again in approximately -0.6 V/SCE.

In the current case, the corrosion potential for the samples mentioned above evolved showing, alternatively, both types of displacement without becoming fixed at any time during immersion. These displacements of the E_{corr} values either in one sense or another are indicative of the typical partial blocking effect of the metallic surface by the corrosion products gathered at the less protected (anodic) zones and the development of other attacked areas [15,16].

The influence of coating thickness on the corrosion potential values is mainly shown in samples whose coating formulation had already been experimented with negative results [17]. Such is the case of binders formulated with chlorinated rubber plasticized with tricresyl phosphate which, in different tests failed after 60 days immersion in **samples 4** (70 μm) and **5** (90 μm) while maintaining its protective properties (by barrier effect uniquely) in **samples 6** (140 μm) and **7** (250 μm).

Except for **sample 1** (100 μm of chlorinated rubber plasticized with chlorinated paraffin), which showed an incipient corrosion point after 130 days, the remaining panels with different coating thicknesses but the same chemical composition performed similarly to those used when the effect of other variables was studied [17].

The oscillatory movement of the corrosion potential was in total agreement with the impedance fluctuations of the same system for a given immersion time. When the high impedance of the coated samples (higher than the input impedance of the digital multimeter) prevented the potential measurement, the impedance spectra showed a markedly capacitive behaviour, which may be assumed as equivalent to that of a capacitive component with losses by Debye or Maxwell-Wagner-Sillars effect produced by dipole relaxation and interspatial polarization, both characteristics in real polymers [18-20]. These losses, that are not ohmic, are translated in the lack of parallelism between the impedance response and the imaginary axis on Nyquist diagrams.

For longer immersion times, even for those samples in which the corrosion potential could not be measured, it was observed a linear to semicircle arc transition in the impedance spectra as the excitation frequency decreased and the immersion time increased. This indicates that the electrolyte diffusion into the

organic coating as well as its interaction with the polymer chains relaxing the intermolecular cohesive forces are taking place.

Such trend is revealed by both a decrease in the ionic resistance (R_m) and a small increase in the dielectric capacitance (C_m) (Table III, Fig. 2 (a) and (b) and Fig. 3 (a) and (b)), with kinetics controlled by the dielectric and barrier property characteristics of each formulation well as by the coating thickness. However, it should be mentioned that during a random sequence of immersion, impedance data obtained for several samples (3, 8, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 26, 27) showed a reversion towards the linear response associated with a non ideal capacitor (with leaks) shunted by a resistive component of very high but finite value.

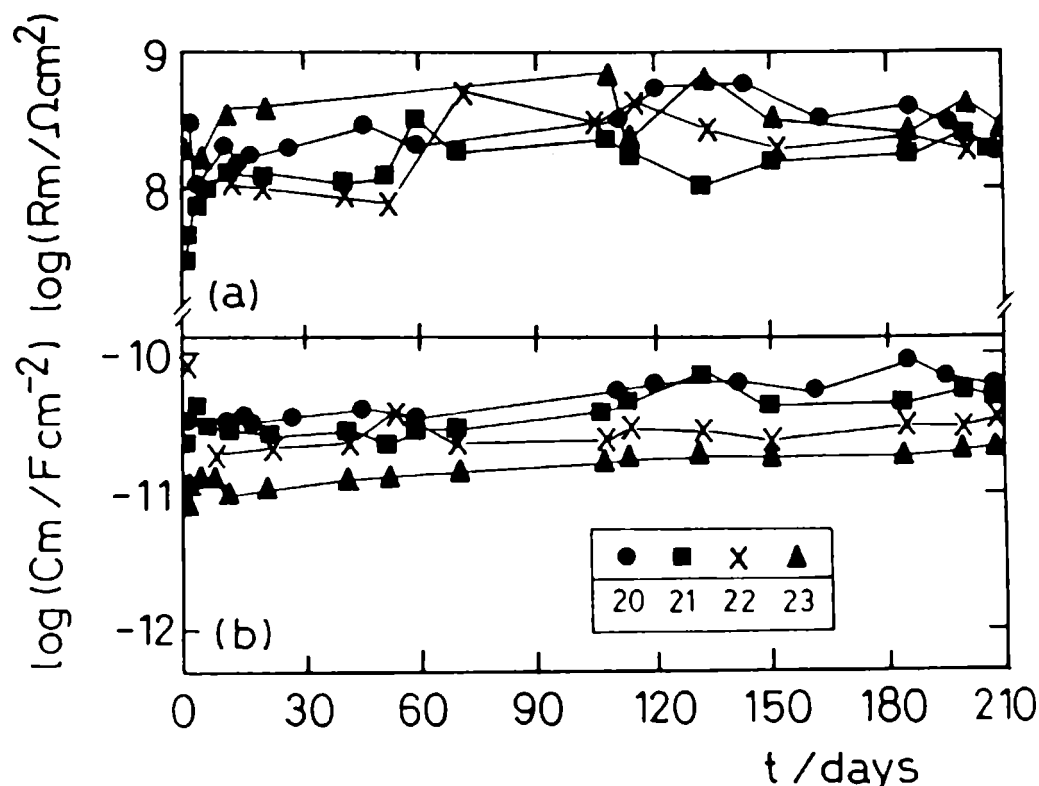


Fig. 3.- (a) Logarithm of R_m vs Immersion time (t) and (b) Logarithm of C_m vs Immersion time (t) for samples 20, 21, 22 and 23; electrolyte: artificial sea water; coating: phenolic varnish/chlorinated rubber plasticized with chlorinated paraffin (ratio 2.3/1 w/w); thicknesses increasing from sample 20 to sample 23.

On the other hand, differences between the relative magnitude of R_m and C_m for samples with similar average thicknesses (for example, samples 5, 10, 21, and 25) could be explained assuming that on such samples the same processes, although occupying different areas, take place. It must be taken into account that capacitive and resistive contributions vary, respectively, direct and inversely with the involved area. This type of behaviour is commonly found and has been mentioned by other authors [16,21,22].

Considering the overall results obtained during the experiments performed on a great number of samples using both electrochemical measurements and visual assessment, it has been concluded that a polymeric coating acts as a barrier for a given time which depends on the film dielectric properties, continuity and thickness, but when some of these features are lost due to the appearance of pores, fissures, dissolution by leaching and/or chemical reaction, etc., the membrane is rapidly penetrated by the aqueous solutions. This is equivalent to the disappearance of the protective effect, as often happens in coatings free of

corrosion inhibitors [23].

Finally, after having dismantled the cells and rinsing the samples with distilled water, a whitening of the films in contact with the electrolyte was detected. This fact was attributed to local differences in plasticizer density caused by a non-homogeneous distribution in the formulation, owing to diffusion during the drying process or more probably while it was exposed to the aqueous medium.

CONCLUSIONS

- From the results obtained, it is concluded that the organic coating acts, for a certain time, as a barrier. The delay in developing the contact between the metallic substrate and its medium is a function of the membrane dielectric properties, lack of failures and thickness. The used techniques provide valuable information on the subject.

- The corrosion potential of some samples could not be measured along the test due to the high impedance of the coating. In such cases, the low capacitance values associated with the highest ionic resistance make possible to assume that some coatings maintained their dielectric and barrier properties. When the measurements were carried out on the other samples, the corrosion potential oscillations were generally accompanied by compatible changes in the impedance spectra.

- A non linear relationship between ionic resistance and dielectric capacitance values with the coating thickness has been found; from this it is inferred that the membrane behaviour does not strictly follow the laws governing the passive elements response. However, in general, an increasing ionic resistance and decreasing dielectric capacitance are obtained as the coating thickness increases.

- It should be emphasized the importance of obtaining an organic coating with homogeneous chemical composition and uniform thickness in order to avoid point sites where localized corrosion may occur.

- The coatings formulated with chlorinated rubber plasticized with chlorinated paraffin 42 % or chlorinated biphenyl and mixtures of these with phenolic resin-tung oil binders in different ratios showed, in general, a barrier effect greater than those based on chlorinated rubber plasticized with tricresyl phosphate. Such difference in the protective performance was more noticeable as the coatings were of low thickness.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the sponsorship of the Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) and of the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

BIBLIOGRAPHY

- [1] Bacon, Ch., Smith, J. & Ragg, F.M.- **Eng. Chem.**, **40**(1) (1948), 161-167.
- [2] Callow, L.M. & Scantlebury, J.D.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **66** (1983), 93-96.

- [3] Mills, D.J. & Mayne, J.E.O.- **Proc. Conf. on Corrosion Control by Organic Coatings**, H. Leidheiser, Jr. Ed., NACE, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, (1980).
- [4] Leidheiser, H. (Jr).- **Prog. Org. Coatings**, **7** (1979), 79-104.
- [5] Ambrosi, V. & Di Sarli, A.R.- **CIDEPINT-Anales/92**, 81 (1992).
- [6] Leidheiser, H. (Jr.) & Kendig, M.W.- **Corrosion**, **32**(2) (1976), 69-76.
- [7] Menges, G.& Schneider, W.- **Kuntsofftechnik**, **12** (1973), 267; **12** (1973), 316; **12** (1973), 343.
- [8] Kendig, M.W. & Leidheiser, H. (Jr).- **J. Electrochem. Soc.**, **123** (1980), 982-989.
- [9] Touhsaent, R.E. & Leidheiser, H. (Jr).- **Corrosion**, **32** (1972), 435-439.
- [10] Tomashov, N.D., Mikhajlovskii, Y.N. & Leonov, V.V.- **Corrosion**, **20**(11) (1964), 119-123.
- [11] O'Brien, H.C.- **Ind. & Eng. Chem.**, **58**(6) (1966), 45.
- [12] Beaunier, L., Epelboin, I., Lestrade, J.C. & Takenouti, H.- **Surf. Technol.**, **4**(3) (1976), 237-254.
- [13] Carrol, B.- **Physical Methods in Macromolecular Chemistry**, Marcel Dekker Inc., New York, (1969) vol.1.
- [14] Wormwell, F. & Brasher, D.M.- **J. Iron & Steel Inst.**, **164** (1950), 141-148.
- [15] Callow, L.M. & Scantlebury, J.D.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **64** (1981), 119-123.
- [16] Wolstenholme, J.- **Corros. Sci.**, **13** (1973), 521-530.
- [17] Di Sarli, A.R., Schwiderke, E.E. & Podestá, J.J.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **73**(1) (1990), 18-23.
- [18] van Beek, L.H.K.- **Progr. Dielectr.**, **7** (1967), 69.
- [19] Beguin, U. & Gauman, T.- **Helv. Chem. Acta**, **41** (1958), 1951.
- [20] Curtis, A.J.- **Progress in Dielectrics**, Heywood, London, (1960).
- [21] Callow, L.M. & Scantlebury, J.D.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **64** (1981), 140-143.
- [22] Piens, M. & Verbist, M.- **Proc. 15th FATIPEC Congress**, Netherlands' Association of Coatings Technologists (NVVT) ed., Amsterdam, vol. III, 273-286 (1980).
- [23] Szauer, T.- **Prog. Org. Coatings**, **10** (1982), 171-183.

INHIBIDORES DE CORROSION EN FASE ACUOSA PARA UTILIZAR EN OPERACIONES DE HIDROARENADO

CORROSION INHIBITORS IN AQUEOUS PHASE TO BE USED IN WET SANDBLASTING OPERATIONS

J.J. Caprari* , O. Slutzky, M. Chiesa y R. Ingeniero

SUMMARY

In this paper is presented the study of the performance of 43 different compositions used to prevent the "flash rusting" in wet sandblasting operations. As a first selection, galvanostatic trials were made. The selected compositions were used in wet sandblasting of steel plates.

The inhibiting performance was studied by the exposition of the plates in laboratory atmosphere (65 ± 2 RH % and 20 ± 2 °C) in a 100 % RH chamber and in an accelerated corrosion apparatus in sulfur dioxide atmosphere.

Anticorrosive compounds used in the test include inorganic chemicals (chromates, phosphates, etc) and organic substances (quebracho and mimosa tannins, catechol and pirocatechol, etc).

Five of the used inhibiting compositions demonstrated an excellent behaviour for its use as preventive for the "flash rust" in wet sandblasting operations.

Palabras clave (Keywords): *Inhibidores de corrosión, hidroarenado, Corrosión instantánea, compuestos anticorrosivos, índice de inhibición (Corrosion inhibitors, wet sandblasting, flash rusting, anticorrosive compounds, inhibition index).*

INTRODUCCION

Una de las principales limitaciones que tiene el arenado seco es la gran dispersión de polvo en el medio ambiente lo que impide su utilización en las cercanías de talleres donde funcionen maquinarias de precisión, lugares de intensa circulación vehicular o de personas, etc., y su gran incidencia en el deterioro de la salud de los operarios [1].

Una alternativa es el arenado húmedo [2]. La eliminación del polvo por efecto de la presencia de agua, permite emplear este tipo de abrasivo, pero se produce **corrosión instantánea** ("flash rust") sobre la superficie de base [3], la que se evita o retarda incorporando sustancias inhibidoras en solución [4,5].

La selección de dichas sustancias se realiza teniendo en cuenta que la fina capa de agua con abrasivo que se deposita sobre el hierro tiene pH ligeramente

* Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

ácido o neutro y la búsqueda debe orientarse a encontrar aquéllas que produzcan pasivación por incremento del pH (llevándolo hacia la zona alcalina) o para alcanzar valores adecuados del potencial de corrosión estacionario. Generalmente suelen combinarse estos dos principios fundamentales (que también actúan individualmente) usando productos que actúan por oxidación o por hidrólisis para dar soluciones levemente alcalinas (nitratos, cromatos, carbonatos, etc), sustancias que se absorben al contacto con el metal formando compuestos resistentes (fosfatos, benzoatos, etc.) [6], o dosificando pequeñas cantidades de cromatos, polifosfatos, o silicatos que actúan reduciendo la acción galvánica por pasivación del metal o por la formación de una capa aislante sobre el ánodo, el cátodo o sobre ambos [2]. Su acción se complementa agregando sustancias que provean al sustrato de condiciones de adhesividad similares a las que se obtienen en el arenado seco, previo a la aplicación de una capa de pintura [5].

En el presente trabajo se desarrollaron y evaluaron formulaciones inhibidoras para emplear en el arenado húmedo, que proporcionan protección efectiva y por un lapso mínimo de 24 horas. Se emplearon tanto sustancias inorgánicas como compuestos complejantes orgánicos de acción probada en otros campos de la protección.

EXPERIMENTAL

Para realizar este estudio se utilizaron 43 formulaciones diferentes, cuya composición cualitativa puede observarse en la Tabla I [7 a 13].

Se realizó una preselección de las soluciones mediante un ensayo galvanostático, midiendo el pasaje de corriente a través de la solución de inhibidor entre un electrodo de trabajo (acero al carbono doble decapado, arenado de grado Sa 2 1/2 de la norma sueca SIS 05 59 00/67) y un electrodo de referencia (ECS) [14, 15]. La celda estaba constituida por una probeta de PVC de 40 mm de diámetro perfectamente adherida por sus bordes inferiores a la chapa de acero, evitando pérdida de solución (Fig. 1).

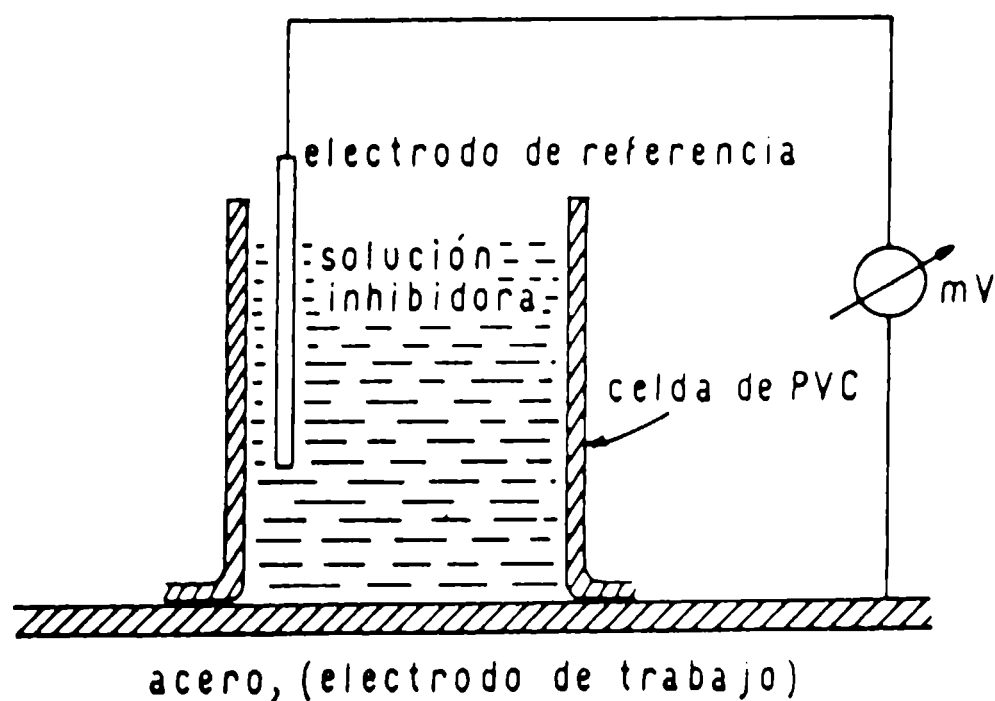


Fig. 1. Esquema de la celda para medición galvanostática.

TABLA I
Composición cualitativa de las soluciones utilizadas*

Solución N°	Componentes	Solución N°	Componentes	Solución N°	Componentes
2	Carbonato de sodio	16	Fosfato disódico	26	Fosfato monobásico de amonio
3	Cromato de sodio		Borato de sodio		Acido fosfórico 85 %
	Carbonato de sodio		Acetato de sodio		Oxido de zinc
	Cromato de sodio	17	Benzoato de sodio		Acido nítrico puro
	Silicato de sodio neutro		Acido fosfórico 85 %		Nitrato de sodio
4	Carbonato de sodio		Fosfato ferroso	27-28	Cromato de potasio
	Cromato de potasio		Sulfato de níquel	29-30	Dicromato de potasio
5	Nitrato de zinc		Tensioactivo	31-32	Acido crómico
	Acido fosfórico 85 %	18	Acido fosfórico 85 %	33-34	Dicloruro de estaño
	Acido Tetrafluobórico		Oxido de zinc	35	Benzoato de sodio
6	Carbonato de sodio		Alcohol isopropílico		Acido cítrico
	Dicromato de sodio		Tensioactivo	36	Nitrito de sodio
7	Acido crómico	19	Acido fosfórico 85 %		Acido cítrico
	Acido fosfórico 85 %		Sulfuro de hierro molido	37	Pirocatecol
8	Acido fosfórico 85 %		Carbonato de sodio	38	Dicromato de sodio
	Acido crómico	20	Acido fosfórico 85 %		Acido cítrico
	Fluoruro de potasio		Oxido de zinc	39	Dicromato de sodio
9	Acido crómico		Nitrito de sodio		Acido fosfórico 85 %
	Fluoruro de potasio	21	Acido fosfórico 85 %		Acido cítrico
10	Acido crómico		Nitrato de bario	40	Acido fosfórico 85 %
	Fluoruro de sodio		Fosfato de amonio monobásico		Oxido de zinc
	Dicromato de sodio		Sulfato de manganeso		Sulfato de cobre
11	Fosfato monobásico de amonio		Sulfato de cobre	41	Acido cítrico
	Difluoruro de amonio	22	Acido fosfórico 85 %		Clorato de potasio
	Dicromato de potasio		Oxido de zinc	42	Clorato de potasio
12	Almidón		Clorato de potasio		Tanino de mimosa
	Fosfato monobásico de amonio		Sulfato de manganeso		Acido fosfórico 85 %
	Fluoruro de potasio	23	Tensioactivo		Tensioactivo
	Nitrato de manganeso		Nitroguanidina	43	Tanino de quebracho colorado
	Fluosilicato de sodio		Acido fosfórico		Acido fosfórico 85 %
13	Acido crómico	24	Oxido de zinc		Tensioactivo
	Difluoruro de amonio		Fosfato monobásico de amonio		Mezcla agua/acetona 1: v/v
	Tetracloruro de estaño		Nitrato de sodio		
14	Oxido de zinc		Clorato de potasio		
	Acido fosfórico 85 %	25	Acido fosfórico 85 %		
	Acido crómico		Oxido de zinc		
	Tensioactivo		Acido nítrico puro		
15	Acido fosfórico 85 %		Clorato de potasio		
	Acido crómico				
	Difluoruro de amonio				
	Fosfato dibásico de amonio				

* **NOTA:** En todas las soluciones el diluyente utilizado es agua de red, único componente de la Muestra testigo N° 1

La medición se realizó con un ionizador digital ORION RESEARCH 701 A. Las soluciones se prepararon con agua de consumo, cuya diferencia de potencial es de -719,4 mV (promedio de 6 determinaciones).

Por tal motivo se asumió como criterio de selección, que todas aquellas soluciones que produjeran una diferencia de potencial mayor de 200 mV, brindarían poder protector, el que se incrementaría cuanto mayor fuera dicha diferencia de potencial.

Con las soluciones seleccionadas en esta etapa, se procedió a realizar una operación de arenado húmedo sobre un sustrato similar al mencionado precedentemente. Para esta operación se adaptó un equipo de arenado seco tipo succión existente, con un sistema de trabajo como el indicado en la Fig. 2.

El arenado se realizó con arena nacional seca y tamizada, cuya composición granulométrica se indica en la Tabla II.

TABLA II

Composición granulométrica de la arena empleada

Tamiz n°	Retenido %	Tamiz n°	Retenido %
18	0,69	70	14,84
20	0,41	80	4,86
35	12,07	120	0,66
40	27,96	fondo	14,00
60	24,51		

Las condiciones de arenado son las siguientes: boquilla de arenado, 12,8 mm de diámetro interno; caudal de solución inhibidora, 0,5 l.min⁻¹, distancia boquilla-sustrato, 80-100 mm; ángulo de incidencia sobre el sustrato (sistema chorro de arena-inhibidor), 90°.

Con cada una de las soluciones seleccionadas se realizó la limpieza de la superficie de 8 paneles de 20 x 150 x 1,5 mm. hasta alcanzar el grado Sa 2 1/2 de la norma sueca, SIS 05 59 00/1967.

Al finalizar cada operación, se secaron dos probetas inmediatamente con corriente de aire y al cabo de 30 minutos se observó el porcentaje de superficie atacada. Otras cuatro probetas se dispusieron en pares; dos probetas se colocaron de inmediato en diferentes ambientes, obteniéndose así los resultados de 30 días en condiciones de humedad y temperatura constante (65 % HR y 20 ± 2°C) y de 15 días en ambiente de 100 % de humedad relativa. Los dos paneles restantes se colocaron durante 20 horas en la cámara de corrosión por SO₂, desarrollada por Geld y D'Oria [16] y que se indica en la Fig. 3.

En el equipo, una corriente de aire regulado (150 ml.min⁻¹) burbujea en solución generante de dióxido de azufre. Esta solución está constituida por metabisulfito de sodio (100 g) y fosfato disódico (220 g) en un litro de agua destilada, ajustando el pH a 6,45 con una u otra sal. El pH se mantiene con una solución "buffer", formada por 50 ml de solución 0,1 M de fosfato diácido de

potasio y 12,8 ml de solución 0,1 molar de hidróxido de sodio.

Se colocan en el Erlenmeyer 1, 350 ml de solución generante de dióxido de azufre y 35 ml de solución "buffer" con el tubo de burbujeo de aire sumergido. En el Erlenmeyer 2, 50 ml de solución generante de dióxido de azufre y 5 ml de solución "buffer", con el tubo de entrada de gas 5 mm por encima de la solución. En el recipiente 3, 90 ml de la solución generante de dióxido de azufre y 9 ml de solución "buffer", con el tubo de entrada de gases 5 mm por encima de la solución, mientras que en los Erlenmeyer 4 y 5, 300 ml de solución de hidróxido sodio al 20% con el tubo de burbujeo pescando en la solución. Los Erlenmeyer son de 500 ml y el recipiente 3 de unos cinco litros de capacidad.

Por último las dos probetas restantes se mantuvieron durante 24 horas en condiciones normales de temperatura y humedad (65 % HR y $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$), evaluando el grado de corrosión alcanzado.

RESULTADOS Y DISCUSION

La primera selección se realizó mediante el ensayo galvanostático de las 43 soluciones inhibitoras preparadas, midiendo la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (acero) y el de referencia [14-15]. Como la diferencia de potencial del agua corriente utilizada para preparar las soluciones, es de -719,4 mV (promedio de 6 determinaciones), todas las soluciones que produzcan una diferencia de potencial mayor de 200 mV, proporcionarán teóricamente un grado mayor de protección cuanto mayor sea esta diferencia de potencial. En nuestro caso y ensayando una clasificación por esa diferencia de potencial se obtuvieron los resultados que se presentan en la Tabla III.

TABLA III

**Clasificación de la inhibición por diferencia de potencial
hierro-electrodo de referencia y observación directa de las probetas**

mV	Tipos de protección	Soluciones dentro del rango de mV	Probetas no corroídas (Observación directa)
-700 a -500	No inhibidos	5-8-9-10-11-13-14-15 17-18-19-22-23-35-37 40-44	18-35-37
-500 a -400	Inhibición dudosa	15-21-25-26-33-34-38 41-42-43	25-26-42-43
-400 a -300	Baja inhibición	31	---
-300 a -200	Inhibición	24	24
-200 a -100	Buena inhibición	3-16-39	---
-100 a +100	Muy buena inhibición	2-4-6-20-27-28-29-36	20-27-28-29-36
+300 a +900	Excelente inhibición	7-30-32	7-32

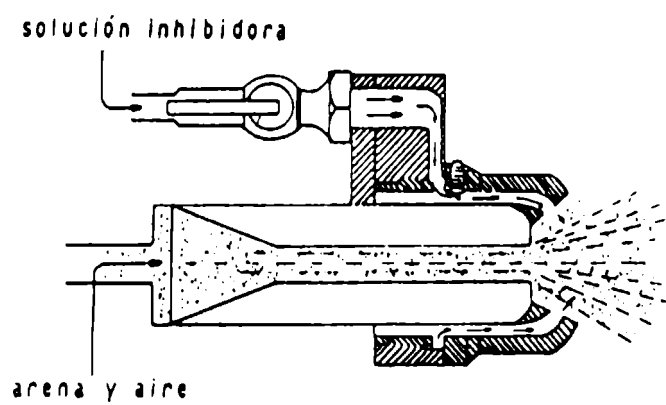
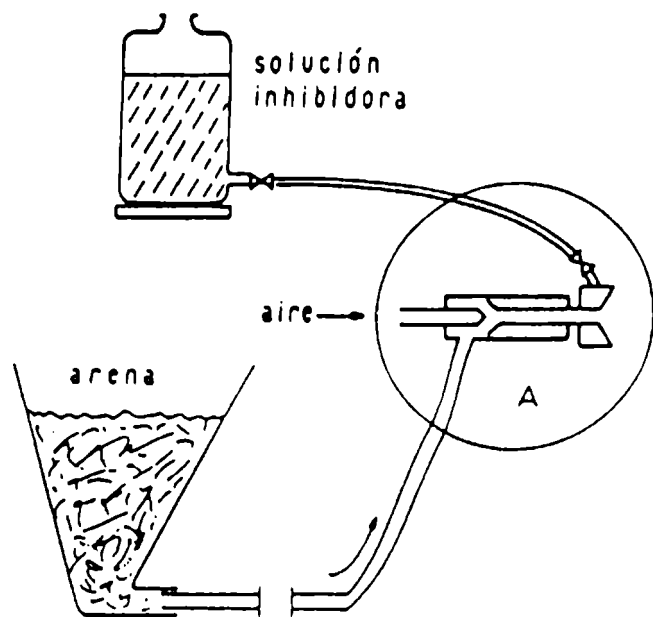


Fig. 2. Esquema del equipo para hidroarenado con detalle de boquilla.

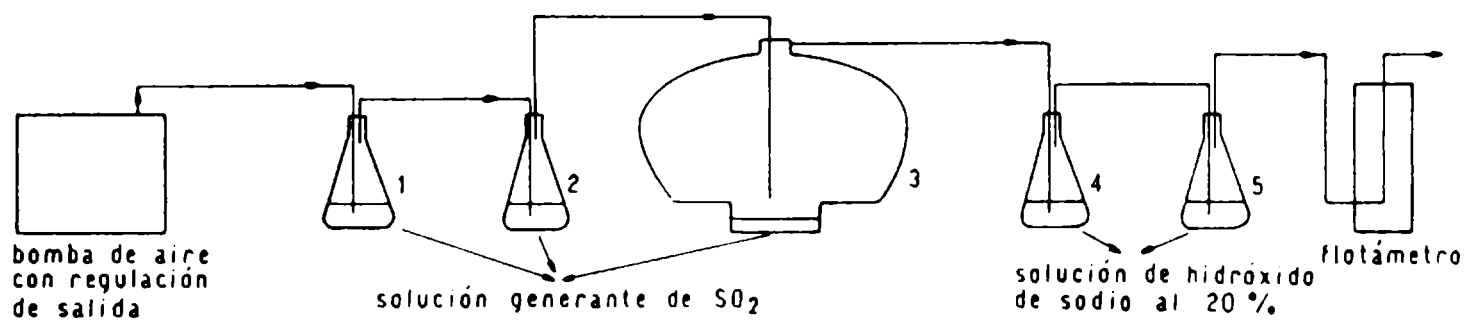


Fig. 3. Esquema del equipo para corrosión acelerada.

Esta clasificación teórica es orientativa, ya que luego de 216 horas (9 días) de contacto, se pueden observar que probetas que han presentado una gran diferencia de potencial positivo respecto del agua, presentan grados diversos de corrosión, que van desde pequeñas picaduras a grandes manchas, por lo que fueron descartadas (Fig. 4).

Un segundo criterio de selección fue de tipo sanitario, ya que muchas de estas soluciones están elaboradas con sales (cromatos, dicromatos, ácido crómico) o solventes volátiles que pueden afectar la salud de los operarios, por lo que también fueron descartadas, aún cuando presentaron grados de protección entre buena y excelente; solo han sido ensayadas a efectos comparativos.

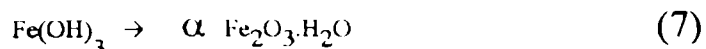
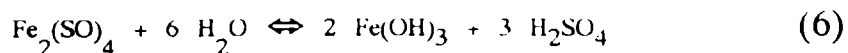
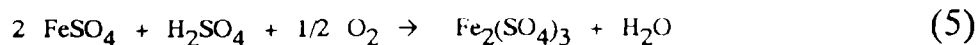
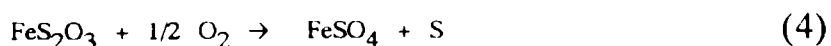
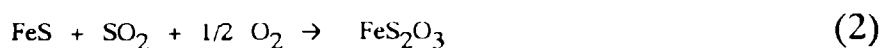
Luego de esta clasificación se ensayaron las soluciones n° 18, 20, 24, 25, 26, 36, 37 y 43 con la número 1 como referencia, cuyos resultados demostraron ser satisfactorios para evitar la corrosión del sustrato.

El arenado se realizó en las condiciones descriptas en la parte experimental, limpiando 450 cm² de superficie de acero en 5 minutos con un consumo total de 1,5 litros de arena por formulación (2,25 kg; densidad aparente 1,55 g.cm⁻³) por formulación, lo que establece un gasto de 50 kg.m⁻² de arena y 55 l.m⁻² de solución inhibidora.

Los paneles arenados con agua sin inhibidor (solución testigo n° 1) y con las soluciones 24, 25 y 26 cuya característica común es la de poseer sustancias oxidantes (ácido nítrico, nitrato de sodio y clorato de sodio) utilizadas como activantes o acelerantes de la inhibición, fueron las que produjeron corrosión instantánea ("flash rust") con un ataque de superficie mínimo del 55 % para las probetas ensayadas con las soluciones y 85 % para la muestra testigo, es decir que no proporcionaron inhibición alguna en las condiciones fijadas para el ensayo.

En los ensayos de mayor duración, aumenta el grado de corrosión de dichas probetas y se notan signos incipientes de ataque (10 % o menores) en el resto de los paneles (Tabla IV).

El ensayo de corrosión acelerada según Geld y D'Oria simula el ataque que sufre el hierro desnudo por parte del dióxido de azufre atmosférico, el que debería ser atenuado o eliminado por la fina capa protectora del inhibidor de corrosión. Las reacciones químicas secuenciales que ocurren son [16]:



Se interpreta que las ecuaciones (1) a (5) representan la reacción de formación de productos primarios, mientras que la (6) explica la aceleración de la corrosión con baja cantidad de dióxido de azufre como resultado de la formación de H₂SO₄.

TABLA IV

Resultado de los ensayos de evaluación del grado de corrosión alcanzado

Solución n°	Porcentaje estimado de superficie atacada*		
	secado inmediato	30 días**	15 días***
Testigo (1)	85	100	100
18	0	0	10
20	0	1	1
24	55	75	100
25	55	75	100
26	55	70	70
35	0	3	5
36	0	0	5
37	0	0	10
43	0	0	5

* Escala 0-100 %

** Humedad relativa y temperatura constantes

*** 100 % de humedad relativa

Con las 20 horas de ataque por el dióxido de azufre , las muestras adquieren una capa o zonas de una película fina y adherente de productos de corrosión, que puede ser pesada y que está en relación directa con la tendencia a la corrosión de la probeta, es decir en relación inversa al poder inhibitor de la solución con la que fué hidroarenada (Fig. 5).

Esta propiedad ha sido planteada adaptando la ecuación de Geld y D'Oria [9], desarrollada originalmente para inhibidores de corrosión empleados en la protección de hierro almacenado en áreas marinas previo a su empleo en construcción naval.

Se introduce así el concepto de índice de inhibición, que está dado por la expresión:

$$I_i = 1 - \frac{E}{C}$$

donde:

I_i , índice de inhibición

E, peso promedio de productos de corrosión en la probeta de ensayo

C, peso promedio de productos de corrosión en la probeta control

Se tomó como probeta patrón la hidroarenada sin inhibidor.

Los promedios del aumento de peso determinado sobre dos paneles tratados con cada tipo de solución inhibitora y el correspondiente porcentaje de inhibición respecto del patrón se presentan en la Tabla V.

En ella el término E/C establece la relación de aumento de peso entre la probeta en ensayo y la probeta control (testigo n° 1), hidroarenada con agua de red sin inhibidor. La ecuación establece así cuatro tipos de valores: índice de



Fig. 4. Corrosión observada luego del ensayo galvanostático de 20 soluciones.

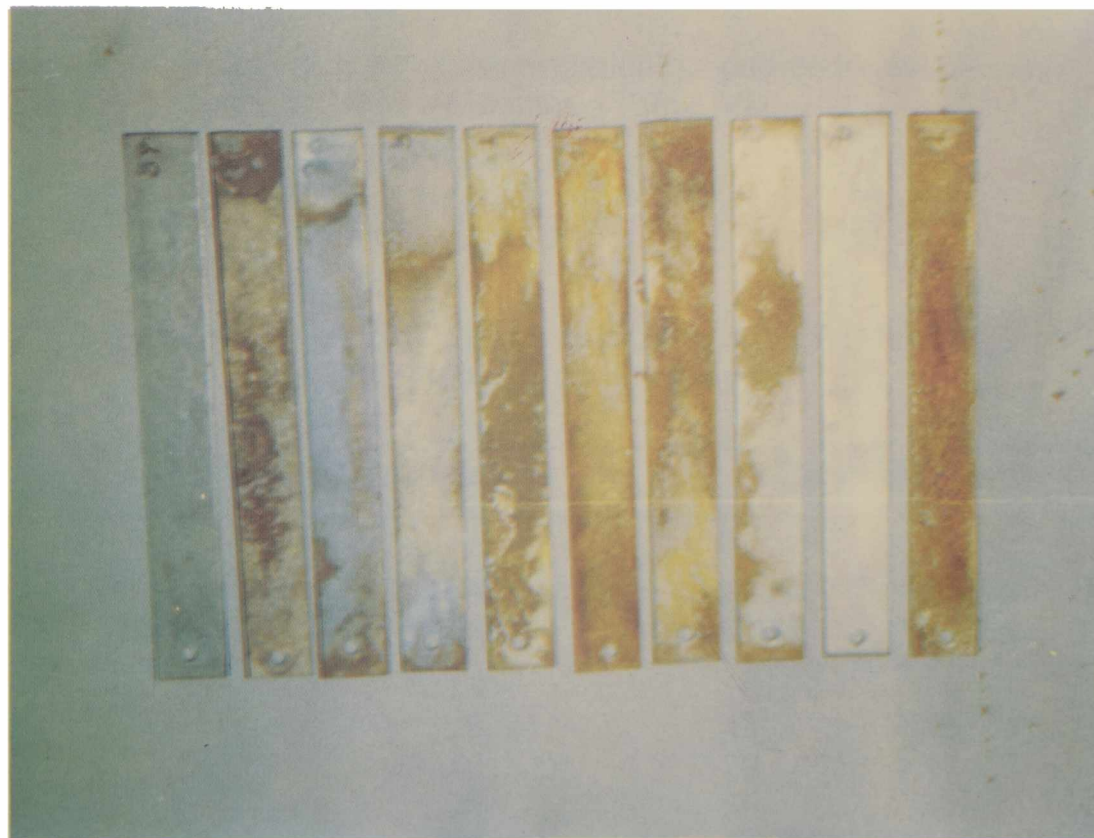


Fig. 5. Probetas expuestas a corriente de SO₂ en cámara de corrosión acelerada

inhibición cero, para aquellas cuyo comportamiento sea similar a la muestra testigo; índice de inhibición positivo y alto (muestras 18, 20 y 43); índice de inhibición positivo y medio (muestras 35, 36 y 37) e índice de inhibición negativo (muestras 24, 25 y 26) (Tabla V).

TABLA V

Aumento de peso por corrosión e índice de inhibición calculado para distintas soluciones empleadas en hidroarenado

Solución n°	Aumento de peso promedio mg	Índice de inhibición I_i
1 (Testigo)	10,80	0,00
18	0,00	1,00
20	3,35	0,69
24*	13,10	-0,21
25*	23,25	-1,15
26*	18,40	-0,70
35	4,50	0,57
36	4,40	0,59
37	4,70	0,56
43	0,40	0,97

* Probetas con corrosión mayor que la que presenta la muestra testigo

Este ensayo completa los de comportamiento, pudiendo establecerse un orden de mérito en función de los resultados obtenidos (Tabla VI).

TABLA VI

Orden de mérito de los inhibidores utilizados en función de cada ensayo

Ubicación	Ensayo galvanostático		Ensayo de Corrosión		
	Por lectura directa	Por observación directa	Corrosión acelerada	Ensayo 30 días	Ensayo 15 días
1	20	18	18	18	20
2	36	20	43	43	35
3	24	43	20	37	36
4	26	25	36	36	43
5	43	26	37	35	18
6	25	24	37	20	37
7	18	37	1	26	26
8	35	35	24	25	25
9	37	36	26	24	24
10	1	1	25	1	1

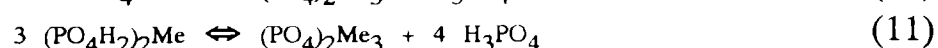
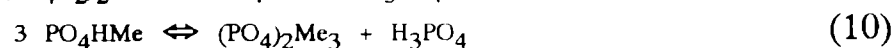
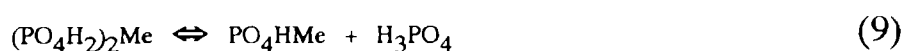
Se pueden observar diferencias en las experiencias realizadas. El estudio **conductimétrico no permite predecir el efecto inhibitor de las soluciones empleadas**, probablemente debido a que sea necesario emplear otra técnica o a que se hallen ausentes en el mismo dos factores importantes como son la gran cantidad de energía que aporta el choque de las partículas abrasivas contra la superficie y el no menos importante aporte de oxígeno proveniente de la corriente de aire que impulsa dicho abrasivo.

Una mejor conclusión se puede obtener por **observación directa de la superficie corroída**, que se corresponde con los resultados de corrosión acelerada y 30 días.

Analizando el **posible mecanismo de acción-inhibidora**, se puede comentar que las soluciones 18 y 20, basan su acción en la presencia de ácido fosfórico y óxido de zinc en su composición. La primera reacción que se produce en forma muy rápida al preparar la solución es la formación de fosfato diácido de zinc, acompañada con una pequeña cantidad de ácido libre, mientras que las reacciones principales que se producen con el acero [7] en el momento de la operación son las siguientes:



Siendo el fosfato formado soluble en la solución y actuando posteriormente de la siguiente manera, conjuntamente con el fosfato biácido de zinc que trae ya la solución para, facilitar designaremos al Fe y al Zn como Me.



La neutralización del ácido fosfórico de la ecuación (8) hace que se inicien las reacciones (9), (10) y (11), liberando el ácido, que vuelve a comenzar el ciclo. Al consumirse el ácido fosfórico el equilibrio de estas reacciones se desplaza hacia la derecha, cristalizando sobre la superficie del metal una película de fosfatos de poco espesor, debido a que se sobrepasa el producto de solubilidad de aquéllos, en la interfase líquido-metal.

La solución 43 **tiene como principio activo extracto de tanino de quebracho colorado**, el que fue elegido para los ensayos finales debido a que es un producto nacional de amplia difusión en nuestro país en la industria del cuero.

Los estudios realizados hasta el presente indican que se produce una reacción rápida entre los iones de hierro hidratado presentes en la herrumbre y los componentes de los taninos naturales, con formación de quelatos complejos que interfieren en la cinética de las reacciones de corrosión [13].

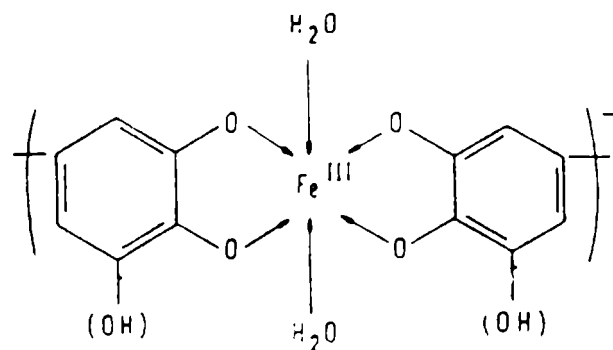
Químicamente los extractos se clasifican en dos categorías: taninos hidrolizables y taninos condensados, los que están relacionados sólo por contener ambos fenoles polihídricos en su estructura. Los primeros son rápidamente hidrolizados en azúcares o alcoholes polihídricos y ácidos carboxílicos. Los taninos condensados (entre los que se encuentra el de quebracho colorado) no hidrolizan y contienen solo una pequeña cantidad de carbohidratos.

Si bien no es todavía conocido en detalle el proceso de condensación y las estructuras de los variados productos que se forman, se ha podido determinar que el

tipo final de la estructura compleja obtenida es muy reactivo; hay gran cantidad de hidroxilos fenólicos alrededor de todas las moléculas lo que permite establecer fuertes enlaces de hidrógeno, los que son responsables de la reactividad con los compuestos que conforman la herrumbre hidratada y de una buena adhesión al sustrato.

La presencia de hidroxilos en determinadas zonas de la estructura, tienden a formar con gran facilidad complejos con cationes di y trivalentes entre los que se encuentra el hierro, a la vez que en estas condiciones, compuestos como el catecol y el pirogalol absorben fácilmente oxígeno, formándose ácidos policarboxílicos y/o lactonas.

Esta acción complejante ocurre sobre la superficie de acero herrumbrada con óxido fuertemente adherido, sobre la que se depositan capas de tanatos metálicos que poseen cierta actividad anticorrosiva. Sobre la superficie limpia por hidroarenado, se puede observar que las soluciones de tanino acidificadas con ácido fosfórico forma lentamente una capa de tanato férrico azul-negro, por efecto de la corrosión catódica y las irregularidades de la superficie. El quelato formado es de fórmula general:



Se ha comprobado en el presente trabajo que dicho complejo es capaz de proveer de protección temporaria al acero durante un mínimo de veinticuatro horas y hasta 30 días, en un ambiente de humedad relativa y temperatura constantes (65 % HR y 20 ± 2 °C).

En las formulaciones 35 y 36, el ácido cítrico reacciona instantáneamente con el hierro hidroarenado que comienza a oxidarse, actuando conjuntamente con los otros componentes de la fórmula para formar un quelato estable. De manera similar actúa el pirocatecol (formulación 37) a través de sus dos grupos hidroxilo.

Por último las formulaciones 24, 25 y 26, en las que se ha tratado de acelerar la acción del fosfato de cinc que se forma superficialmente durante la operación de hidroarenado empleando agentes oxidantes [7], los mismos han provocado el efecto inverso, oxidando rápidamente el sustrato, debido presumiblemente a que la reacción tiene lugar por el contacto líquido-metal durante un tiempo prolongado, mientras que se verifica un rápido secado de la superficie luego de la operación de hidroarenado.

CONCLUSIONES

1. Las experiencias realizadas permiten asegurar que el hidroarenado realizado con las soluciones inhibitoras de la corrosión que contienen **ácido fosfórico** y **óxido de zinc** con los aditivos indicados en las fórmulas 18 y 20, y la que contiene

tanino acidificado con ácido fosfórico (formulación 43), producen la inhibición temporaria del acero durante un mínimo de 24 horas y un máximo de 30 días en diferentes condiciones ambientales. El lapso durante el cual proveen de protección al sustrato depende del contenido de humedad del ambiente al que se exponga la probeta: 15 días en condiciones de 100 % de HR y 20 ± 2 °C y 30 días en ambiente de laboratorio (65 % HR y 20 ± 2 °C).

2. Las soluciones inhibidoras basadas en la acción del **ácido cítrico** o el **pirocatecol** como complejantes del hierro, actuando conjuntamente con los aditivos indicados en las formulaciones 35, 36 y 37, también tienen buena acción inhibidora, pero algo inferior al de las mencionadas precedentemente.
3. La utilización de **nitratos**, **ácido nítrico** o **cloratos**, no han producido en solución con ácido fosfórico y óxido de zinc la acción acelerante esperada, sino que por el contrario han producido la corrosión rápida de la superficie de base.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Sr. P.L. Pessi por la puesta a punto y determinaciones experimentales en las cámaras de HR y Temp. constantes y de corrosión acelerada y al Sr. C. Lasquibar por la realización de las operaciones de hidroarenado. A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la contribución económica que ha permitido el desarrollo de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Caprari, J.J.- **Manual Ecomar de preparación y pretratamiento de superficies metálicas para pintar**. SENID, Buenos Aires, Argentina; 46 (1982).
- [2] Bigos, J.- **Good Painting Practice**, Vol. I, John D. Keane Editor, 27-28 (1966).
- [3] James A. Murphy - Ed.- **Surface Preparation and Finishes for Metals**. Mc Graw Hill Book Company, N.Y., 98 (1971).
- [4] Spring, S.- **Preparation of metals for painting**, 68. Reinhold Publishing Comp., N.Y. (1965).
- [5] Woudson, J.P.- **Fundamentals of wet abrasive blasting, Coatings and Lining**, 31: 34, (1988).
- [6] Barton Karel.- **Protection against Atmospheric Corrosion**. John Wiley and Sons, London, 90 (1976).
- [7] Castellot Fernández A.- **La fosfatación**, Barcelona, Vol. I, Oriol Avila Montesó, 25 (1962).
- [8] Ness N.M. and Cooke A.B.- **JOCCA**, 61: 10-12, (1978).

- [9] Geld I. and D'Oria F.- **Materials Protection**, **6**: 42-44, (1967).
- [10] Pearlstein and Weightman R.F.- **Materials Protection**, **6**: 45-46, (1967).
- [11] Des Lauriers P.J.- **Materials Performance**, **26**: 35-40, (1987).
- [12] Roux D.G., Ferreira D. and Botha J.J.- **Agric. Food Chem.**, **28**: 216-222, (1980).
- [13] Seavell, A.J.- **JOCCA**, **61**: 439-462, (1978).
- [14] Vetere, V., Rozados E.- **Lemit-Anales**, (3), 201-231 (1971).
- [15] Rozados, E., Vetere, V., Carbonari, R. O.- **Lemit-Anales**, (3), 111-133 (1976).
- [16] Geld and D'Oria F.J.- **Materials Protection**, **5**: 16-19, (1966).

THE USE OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE MEASUREMENTS TO ASSESS THE PERFORMANCE OF ORGANIC COATING SYSTEMS ON NAVAL STEEL

MEDIDAS DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA PARA EVALUAR EL COMPORTAMIENTO DE RECUBRIMIENTOS ORGANICOS SOBRE ACERO NAVAL

E. Cavalcanti* , O. Ferraz* and A.R. Di Sarli**

SUMMARY

Electrochemical impedance and corrosion potential measurements were carried out on naval steel coated with various organic paints systems whilst immersed in 3 % NaCl solution.

These techniques have been used to determine the mechanisms involved in the corrosion process as well as to assess the protective power of paint systems commonly used in marine environments.

The paint systems studied consisted of a zinc rich ethyl-silicate primer (ZRP) with a chlorinated rubber or epoxy-polyamide top coat, combined in different thicknesses.

Prior to immersion the painted specimens were subjected to thickness and adhesion measurements. After immersion, impedance measurements were carried out periodically as well as the standard tests according to ASTM -D 610/68 and ASTM -D 714/87. The latter were undertaken in order to assess the degree of rusting and blistering of the painted steel surfaces, respectively, in an attempt to correlate the visual observations with the electrochemical data.

Complex plane plots of the resistive and reactive components of impedance, obtained over the frequency range from 65 KHz to 1 mHz were analyzed in accordance with resistive-capacitive equivalent electrical circuit models assumed to describe the painted metal/solution interfaces.

The experimental results suggest that both the type and the thickness of the topcoat paints could be of paramount importance in controlling the rate of action of the zinc rich primer and hence allowing an extension of its useful life. At the same time, the cathodic protection increases the tendency of cathodic reactions occurring on the coated steel and consequently increases the likelihood of delamination and blistering of the coating near a defect.

Keywords: *electrochemical impedance, standard tests, anticorrosive protection, zinc rich paint primer, organic topcoats, marine environment.*

* Investigador del Instituto Nacional de Tecnología (INT)
Av. Venezuela 82/610, Centro - CEP 20081 Río de Janeiro, Brasil

** Miembro de la Carrera del Investigador de la CIC

TABLE I

Composition of the paints (g/100 g)

COMPONENT	PRIMER	TOP PAINT
Ethyl-silicate	31.5	---
Zinc	68.5	---
Total solids	81.7	---
Zn content (%) in the dry paint film	83.8	---
Epoxy-polyamide	---	60
Aluminium	---	40
Chlorinated rubber	---	60
Aluminium	---	40

TABLE IICoating thicknesses (μm)

SAMPLE	THICKNESS		
	Zinc-Ethyl Silicate	Al Epoxy-Polyamide	Al-Chlorinated rubber
1A	50	--	--
2A	70	10	--
3A	80	20	--
4A	90	40	--
5A	90	70	--
6A	70	90	--
7A	13	80	--
1B	80	--	--
2B	50	--	25
3B	40	--	35
4B	45	--	45
5B	200	--	--
6B	200	--	50
7B	200	--	100

INTRODUCTION

The ability of a coating to protect a given metal against corrosion generally depends on: a) the quality of the coating; b) the characteristics of the metal; and c) the properties of the metal/coating interface.

No coating is totally impermeable and therefore ions, oxygen and water will diffuse towards the metal surface with a rate and to an extent determined by the coating and the environment.

For iron type metallic substrates exposed to industrial or saline atmospheres, zinc metal is one of the materials more used in corrosion protection coatings [1,2]. Two methods which can effectively prevent, or at least retard the corrosion of a steel substrate are the use of electrodeposited coatings of zinc alloyed with elements such as nickel or cobalt [3,4], and the application of paints containing a high percentage of zinc particles dispersed in organic or inorganic binders.

In the zinc based paints a high pigmentation level is required for electrical contact between adjacent zinc particles and between these particles and the steel substrate. Consequently, when the electrolyte solution reaches the steel/coating interface the dissolution reaction of the active fraction of the zinc provides cathodic protection to the steel during a certain time. Initially, the coating porosity is high and the aforementioned processes are rapid [5-9]. Accordingly, the substrate remains cathodically protected even where discontinuities in the coating are present, causing the partial exposure of bare steel.

The accumulation of zinc corrosion products, which have poor electrical conductivity, promotes the loss of electrical contact and diminishes the active surface area of the zinc pigment. Subsequently, the galvanic action becomes less effective. As the exposure time increases, the deposition of corrosion inhibiting zinc compounds at the base of the pores in the coating, followed by the sealing of the porous structure by the zinc corrosion products, must undoubtedly contribute to assuring long-term protection [7,10]. ZRP can be used as a single coat shop-primer for temporary protection or as a primer in a multilayer coating system for long-term protection.

The protective mechanism of single coat zinc rich primers has been previously studied for zinc rich epoxy-polyamide and zinc rich ethyl-silicate paints [11].

The objective of the present paper is to study the protective capacity of coatings using a zinc rich ethyl-silicate paint as primer and aluminium pigmented chlorinated rubber or epoxy-polyamide as top coat paint, combined in different thicknesses on steel. Time dependent changes in impedance and in open circuit potential measurements were determined at various exposure times on samples immersed in saline 3 % NaCl solution. The standardized test procedures ASTM D-610/68 and ASTM D-714/87 were also performed in order to assess visually both the rusting and the degree of blistering suffered by the coated steel surfaces.

EXPERIMENTAL

SAE 1020 steel plates (20 x 8 x 0.2 cm) were used as metallic substrate. The surface was sandblasted to Swedish Standard SIS 05 59 00/67 Sa 2 1/2 - 3. A roughness profile of $24 \pm 4 \mu\text{m}$ was obtained. The specimens were degreased with toluene and coated with the primer and top coats whose compositions and thicknesses are shown in **Table I** and **Table II**, respectively. A Bird applicator was used to

TABLE III
Corrosion Potentials (-E_{corr})/SCE (V)

Immersion time (days)	SAMPLE													
	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B
0	1.008	.998	1.010	1.001	1.011	1.025	.954	1.010	.988	.996	1.010	1.021	1.035	1.038
7	.991	.968	1.001	.987	.999	1.016	.945	.997	.970	.952	1.007	1.040	1.044	1.032
14	.998	.982	.963	.958	.966	.993	.897	1.006	.965	.944	.914	1.028	1.038	1.006
21	.944	.974	.964	.952	.940	.951	.812	.990	.903	.907	.805	.992	.996	.936
28	.945	.991	.980	.977	.985	.943	.761	.995	.964	.894	.767	.993	.934	.903
35	.947	.900	.941	.984	.996	.973	.809	1.004	.949	.900	.783	.984	.836	.900
42	.944	1.000	.990	.986	.965	.956	.788	1.008	.945	.887	.770	.986	.982	.890
49	.739	1.000	.968	.983	.966	.957	.734	1.005	.927	.871	.759	.983	.892	.929
56	.666	1.005	.989	1.000	.953	.959	.663	1.002	.917	.852	.763	.988	.823	.913

spread the organic coatings; the desired film thicknesses were achieved by successive applications, with drying periods of 7 days between each coat. In order to avoid contamination with atmospheric dust, the test plates were kept in dessicators at room temperature (20 ± 2 °C). Dry film thickness was measured with an electromagnetic gauge, using a bare sanded plate and standards of known thickness as reference.

On each plate two cylindrical tubes of transparent acrylic were fixed by using an epoxy adhesive in order to get good adhesion to the coated substrate. The geometrical area of each cell exposed for impedance measurements was 17 cm^2 . Within each cell the coating was scribed to the substrate in the form of a cross.

A large cylinder of graphite axially placed, was used as the counter-electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as reference. The electrolyte was 3 % NaCl solution, pH 8.2.

All impedance spectra in the frequency range $10^{-3} \leq f \leq 6.5 \times 10^4$ Hz were performed in the potentiostatic mode at the corrosion potential (E_{corr}), as a function of the exposure time in the electrolyte solution, using the 1255 Solartron Frequency Analyzer and the 1186 Solartron Electrochemical Interface. Data processing was carried out with an Olivetti PC and a set of programs developed by Boukamp [12].

After immersion, the coatings were assessed weekly with the ASTM Standards D-610/68 and D-714/87 in order to evaluate the degree of rusting and blistering respectively, of the painted steel surfaces, in an attempt to correlate visual observations with electrochemical data.

RESULTS AND DISCUSSION

Before exposure the zinc rich ethyl-silicate paint was examined using SEM and it was found that it comprise spherical particles with distributed radius values in the $0.5\text{-}5 \text{ }\mu\text{m}$ range.

One hour after immersion, the corrosion potential (E_{corr}) for all the steel/coating/3 % NaCl solution systems was about $-1.04\text{-}0.90 \text{ V/SCE}$, confirming that there was electrical contact between the steel substrate and zinc particles in the primer, **Table III**. These E_{corr} values remain practically unchanged with immersion time for samples type A (except samples 1A with primer alone and 7A with the thinnest coat of primer) while for samples type B (except samples 1B and 5B with primer alone) the corrosion potentials move gradually in a positive direction, approaching a value between those corresponding to E_{corr} for zinc and steel when exposed to environments with similar aggressiveness. In spite of this, the E_{corr} values reached by the samples 3B(-0.825 V/SCE), 4B(-0.763 V/SCE) and 6B(-0.823 V/SCE) indicate that the Zn particles in the primer were still in contact with the steel substrate and the electrolyte after more than 1200 hours immersion, and hence still cathodically protecting.

On the other hand, when the E_{corr} of samples 1A and 7A fluctuated randomly around $-0.60 \pm 0.06 \text{ V/SCE}$ after 50 days exposure, it suggests that there was no residual significant zinc galvanic action, probably due to the partial stabilization of the voluminous white corrosion products on the pigment surface, and that the systems have not yet reached a steady state. Under these circumstances attack of the substrate (reddish rust) was seen spots localized at

the cross scribes (**Fig. 1**).

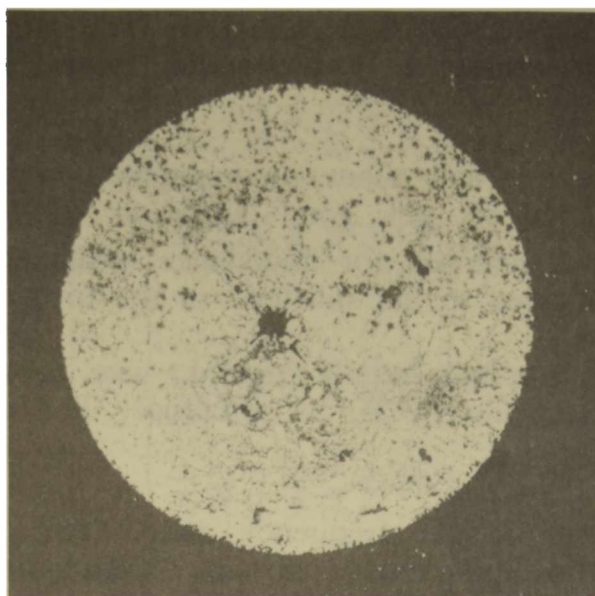


Fig. 1.- Photographic image of sample A surface after 56 days immersion.

From these corrosion potential results, it may be inferred that: a) Thicker ZRP primers provide longer galvanic protection and b) For thin ZRP such protection is better as thicker coats of topcoat paints are applied; this is more clearly shown by the chlorinated rubber top coat than by the epoxy polyamide and this unequal behaviour is attributed to the different oxygen permeability, and consequently the different polarization of the cathodic reaction, shown by the formulations [13].

The impedance spectra contain valuable information on the characteristic coating parameters as well as on the charge transfer kinetics of corrosion processes going on extensively within pores and cracks in the coatings. In the systems steel/ZRP/aqueous solution, the latter processes were found to be mainly associated with pigment dissolution reaction as can clearly be seen by the dependence of the corrosion potential on the immersion time [11].

In order to improve the barrier properties of these porous ZRP coatings, one or more coats of a topcoat paint are applied on the primer creating a second barrier between the steel and the environment which can limit the access of corrosive species to the primer and substrate. Such an increase in the isolating properties of the coating system can extend the useful life of coated metals exposed to aggressive media.

Typical impedance spectra obtained at increasing immersion times for the systems naval steel/zinc rich ethyl-silicate primer/pigmented epoxy or chlorinated rubber top paint/3 % NaCl solution, are shown in **Figs. 2-4**.

Due to the dynamic character of rust formation the impedance spectra of coated naval steel/3 % NaCl solution systems change throughout the immersion time. A fairly good description of the experimental impedance diagrams can be obtained in terms of a transfer function analysis using non-linear fit routines as developed by

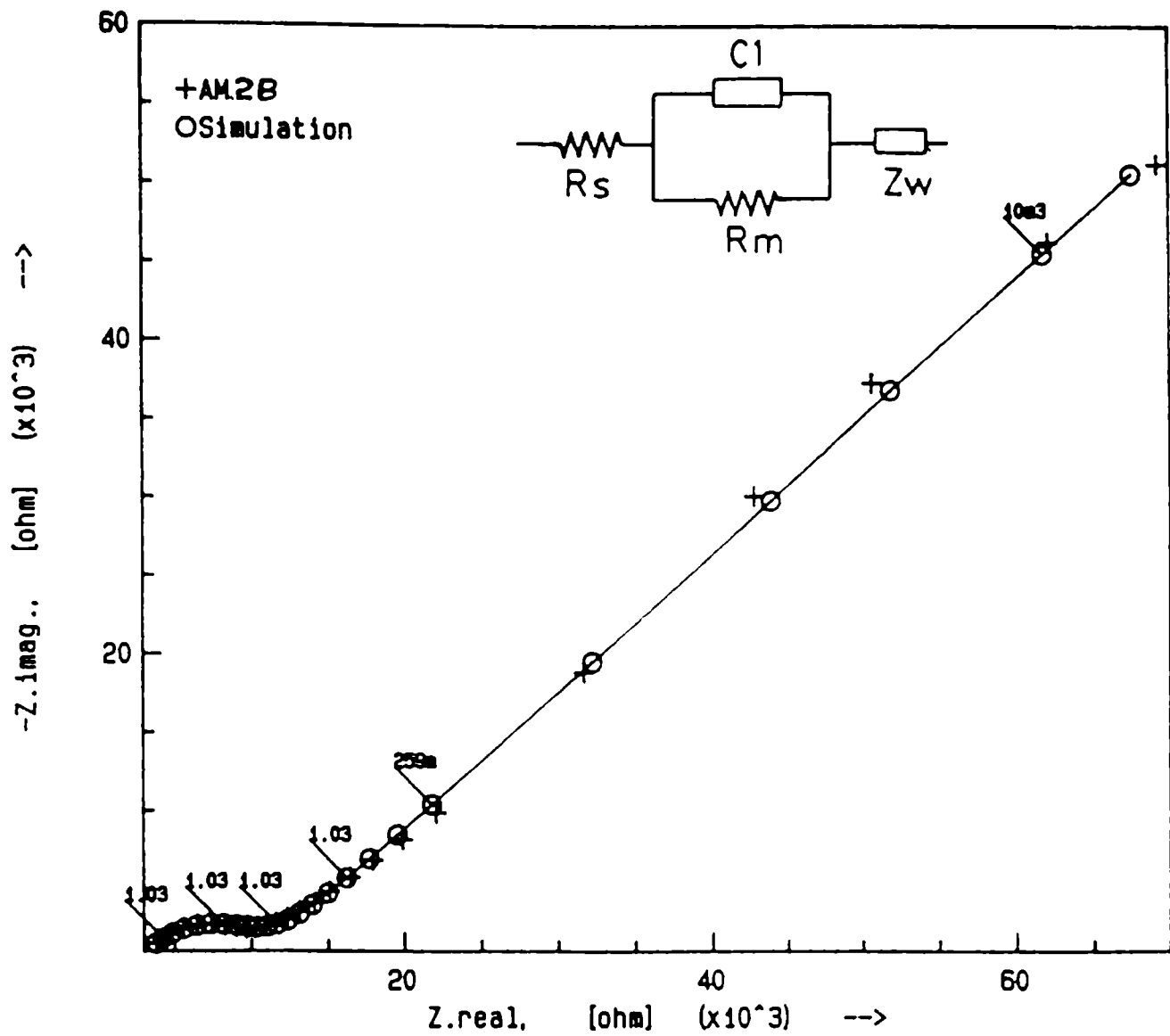


Fig. 2.- Complex plane plot (experimental and simulation) for sample 2B after one hour immersion in 3 % NaCl solution.

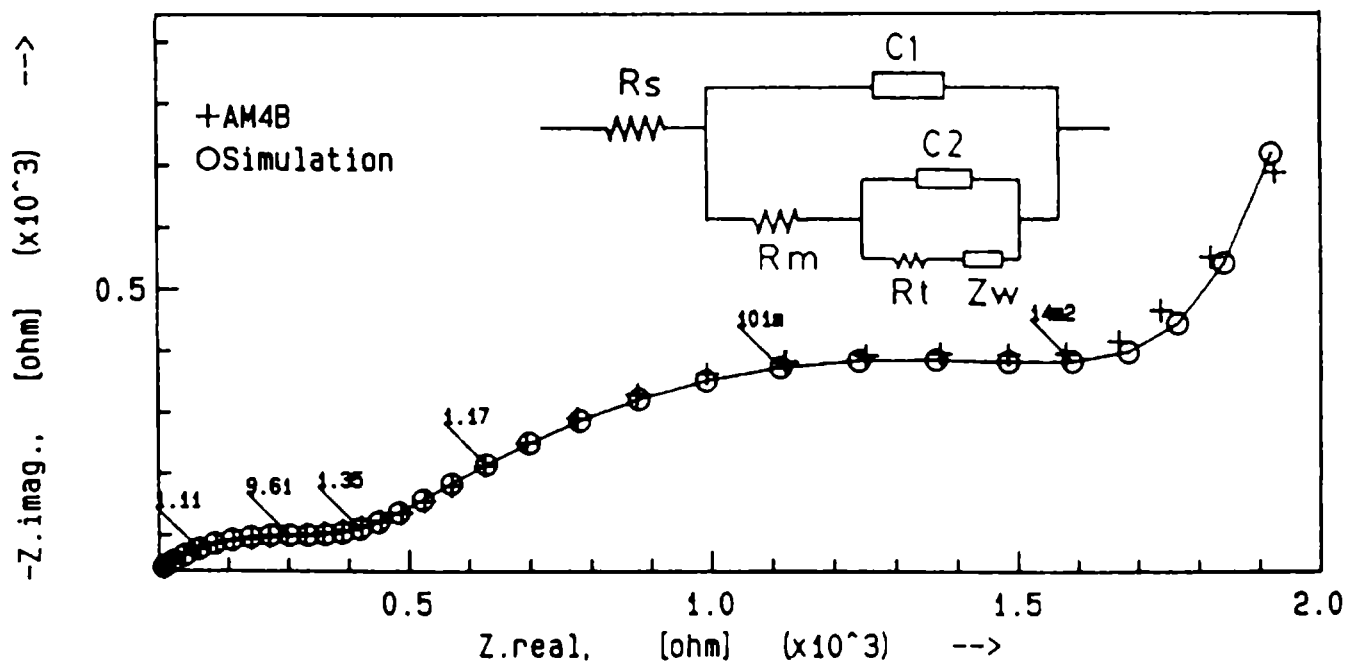


Fig. 3.- Complex plane plot (experimental and simulation) for sample 4B after the 14th immersion day in 3 % NaCl solution.

TABLE IV

SAMPLE	TIME (Days)											
	0	7	14	21	28	35	42	49	56			
	D-610	D-714	D-610	D-714	D-610	D-714	D-610	D-714	D-610	D-714	D-610	D-714
1A	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	medium dense, n. 6
2A	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	medium n. 6
3A	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	medium n. 6
4A	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	medium dense, n. 4
5A	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	medium dense, n. 4
6A	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	medium n. 2
7A	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	medium dense, n. 2
1B	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	medium dense, n. 4
2B	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	medium n. 6
3B	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	medium n. 6
4B	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	medium n. 4
5B	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	medium n. 6
6B	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	few n. 4
7B	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	few n. 2

D-610 - Standard ASTM D-610/68
D-714 - Standard ASTM D-714/87

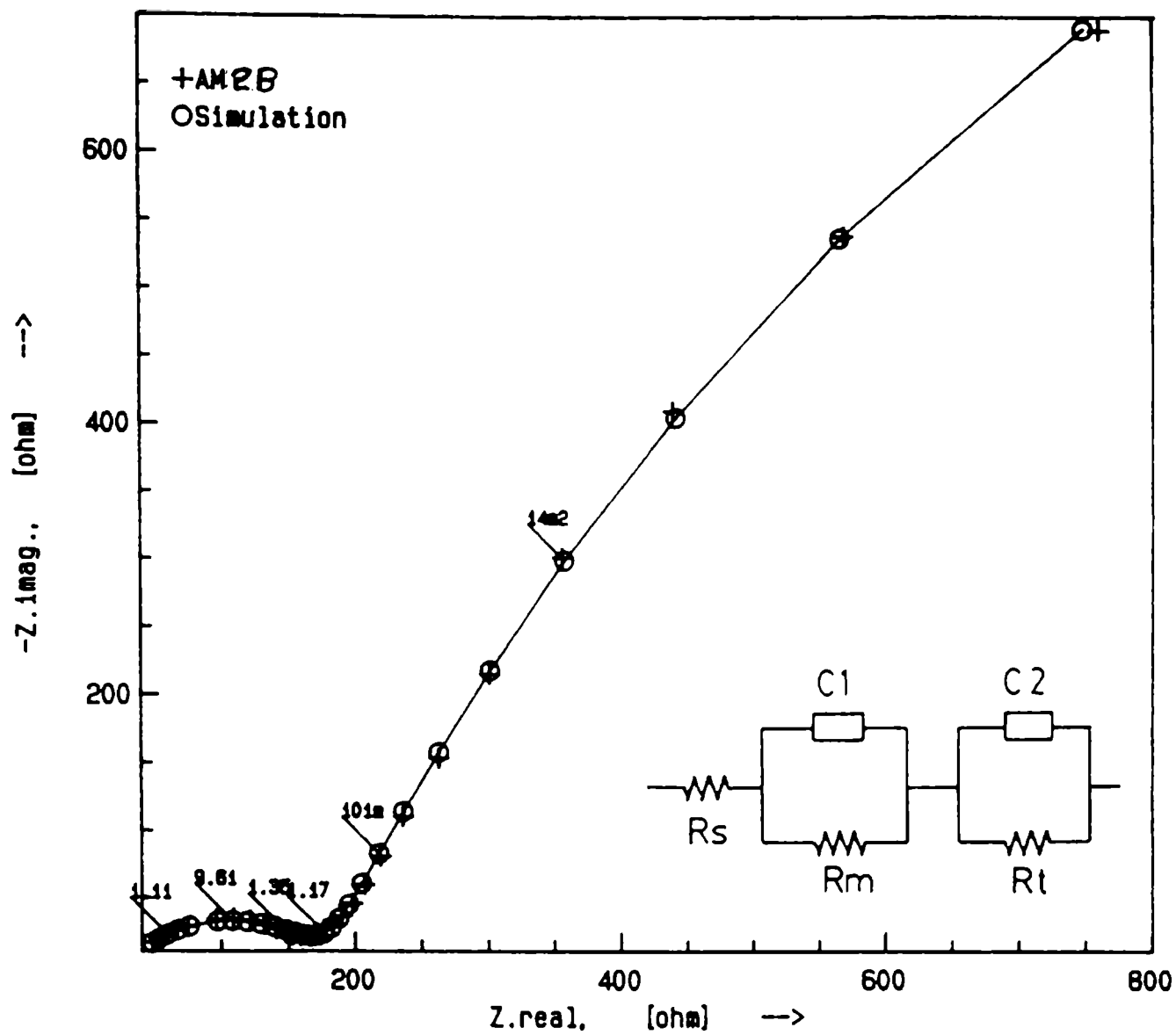


Fig. 4.- Complex plane plot (experimental and simulation) for sample 2B after the 42nd immersion day in 3 % NaCl solution.

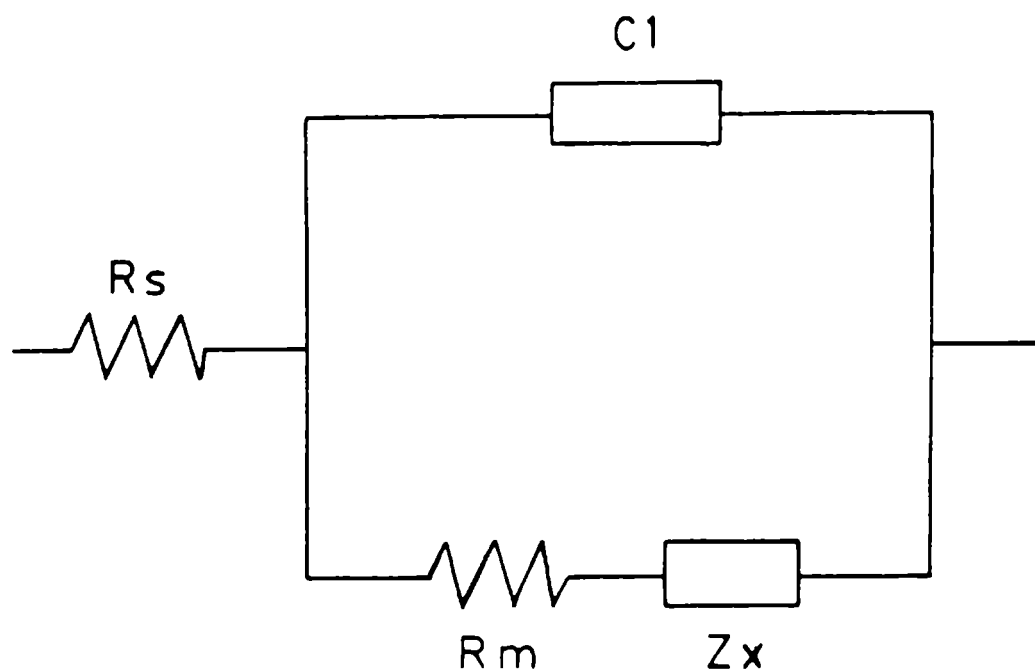


Fig. 5.- Generalized equivalent circuit.

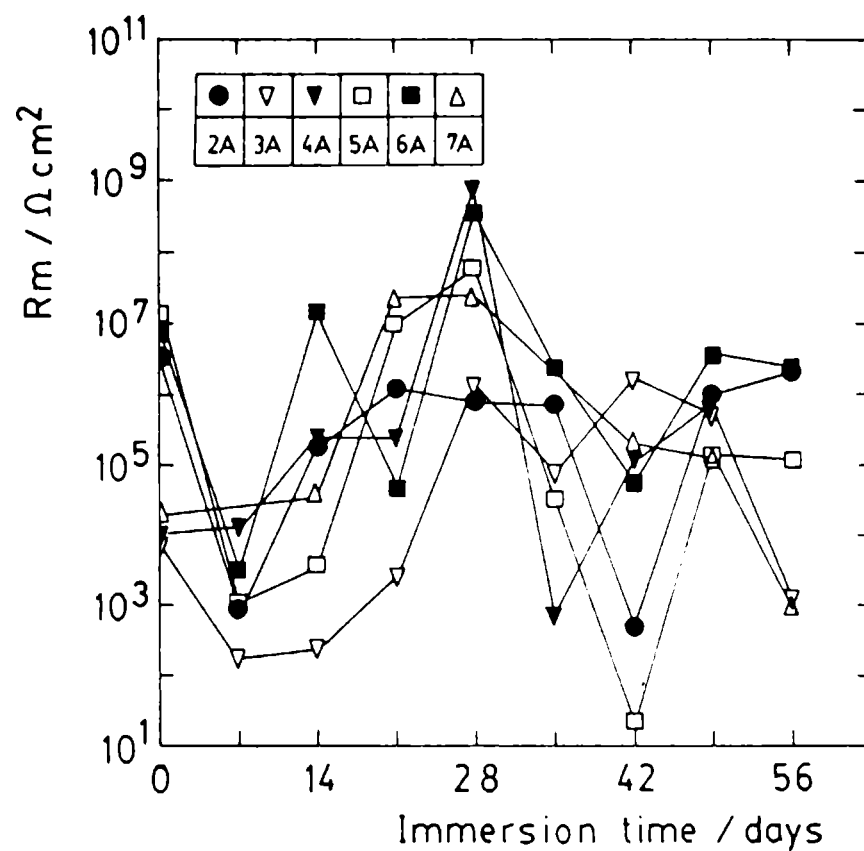


Fig. 6.- Dependence of R_m on exposure time for samples type A.

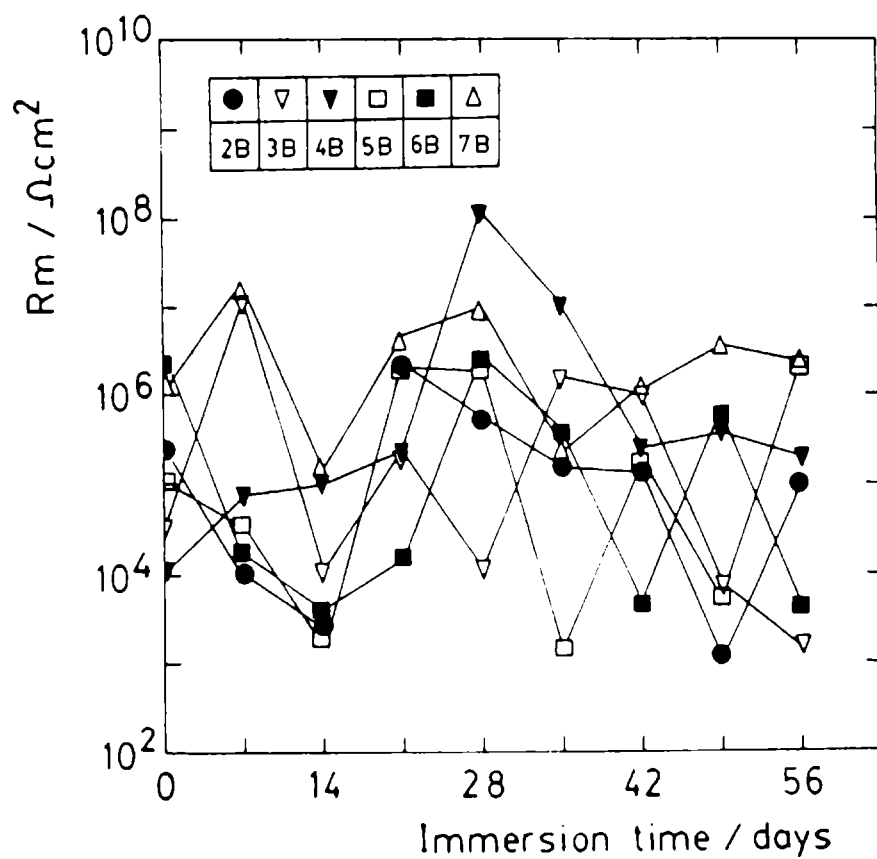


Fig. 7.- Dependence of R_m on exposure time for samples type B.

Boukamp [12].

Because of the complex nature of the processes taking place at a coated steel interface it is necessary to derive models that account for the impedance measured at such interfaces.

Three types of equivalent circuit models have been used to explain the impedance data. In principle, a general circuit model would consist of the electrolyte resistance, R_s , the coating capacitance, C_1 , the ionic resistance, R_m , resulting from the fact that penetration of electrolyte into the coating produces ionically conducting paths, and a general impedance element, Z_x , characterizing processes related to reactions at the metal/coating interface, **Fig. 5**. The contribution of Z_x , (representing a combination of passive electrical elements in the equivalent circuit), to the total impedance depends on both the system and the exposure time considered.

In some instances, for example after one hour's immersion, **Fig. 2**, the main feature of the Nyquist diagram involves at high frequencies a resistive-capacitive semicircle which contains information on the coating properties (R_m , C_1 values), followed by a straight line in the low frequencies part with a slope of approximately $-1/2$. The slight distortion in the resistive-capacitive contribution indicates a deviation from ideal RC behaviour in terms of a distribution of relaxation time constants, due to tangential penetration of the electrolyte at the metal/coating interface, surface inhomogeneities, roughness effects and/or diffusion processes in the pores, which must be considered in a dispersion formula for the corresponding transfer function [14,15]. Some or all these mechanisms are plausible in the coating systems treated in this paper; it is therefore difficult to provide an accurate physical description of the processes involved.

A first interpretation of the complex plane plot obtained at high frequencies establishes that it may be described by a transfer function corresponding to an equivalent circuit built up from a series combination of R_s with a parallel R_m -CPE element, where the constant phase element (CPE) is defined as: $CPE \cong C_1 = [C(j\omega)^n]^{-1}$; in turn, this circuit would be connected with a general Warburg-type element Z_w (where $Z_w = [K(j\omega)^n]$ which is obtained at low frequencies and it is related to the relaxation of a mass transport process linked with the oxygen reduction reaction [11]. In using the overall equivalent circuit, an optimum fit of the experimental results is obtained, **Fig. 2**. After a certain time of exposure has elapsed, eg. 14 days, **Fig. 3**, some impedance spectra show a second time constant which is associated with the corrosion process at the metal/coating interface. Its impedance, Z_x , is represented by a charge transfer resistance, R_i , (related as $1/R_i$ with the corrosion rate), in series with a general Warburg-type element Z_w and both in parallel with a constant phase element $CPE \cong C_2$ assumed to be representative of the double layer capacitance. So, the high frequency time constant would be the result of the coating capacitance (C_1) and ionic resistance (R_m) interaction while the low frequency relaxation time would be given by the charge transfer resistance (R_i) and the double layer capacitance (C_2). The equivalent circuit that models this impedance data is shown together with the fitted results in **Fig. 3**.

It must also be recognized that for thick coatings, immediately after immersion in an aqueous electrolyte, or after a longer period of exposure (eg. 42 days), when the coating defects are tightly sealed with corrosion products, an impedance spectra similar to that shown in **Fig. 4** can be obtained. In the current study, the experimental data are better fitted by using an equivalent circuit in

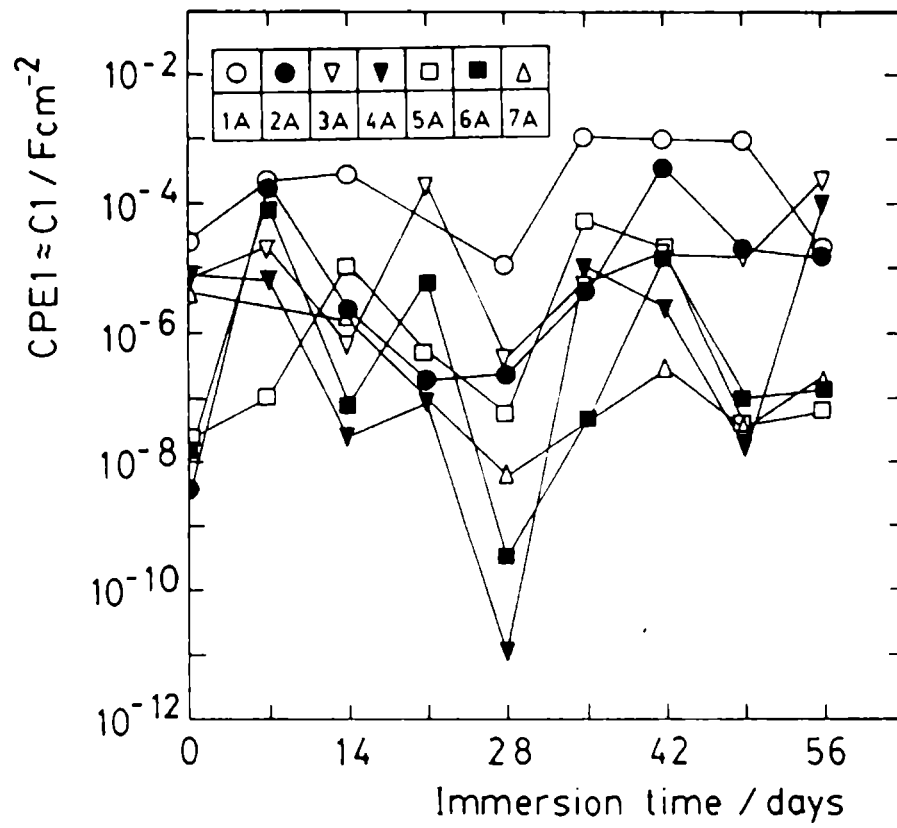


Fig. 8.- Dependence of C_1 on exposure time for samples type A.

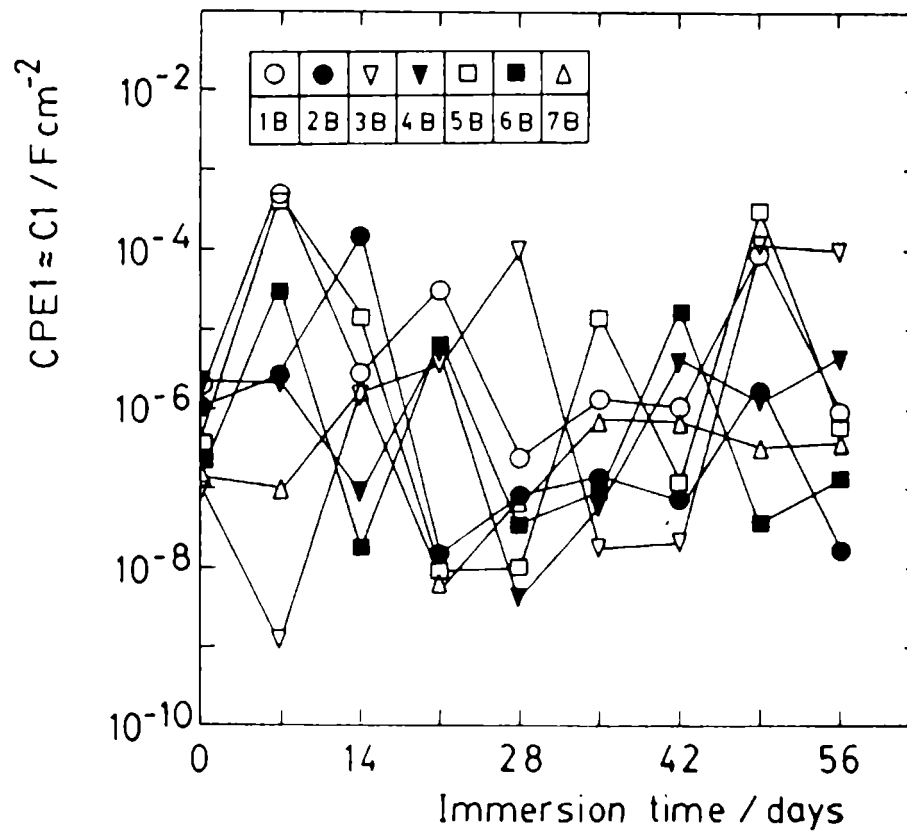


Fig. 9.- Dependence of C_1 on exposure time for samples type B.

which the coating and faradaic impedances are connected as a series combination, however if their time constants have a ratio ≤ 50 they overlap and little or no information can be deduced. In order to select the most appropriate model of equivalent circuit, the value of the standard deviation obtained from the fitting process was used as the final criterion.

Table IV and **Figs. 6-13** summarize the results of our experiments.

Adhesion tests performed according to ASTM Standard D-4545/81 showed a poor adhesion (5-8 Kgcm⁻²) between the primer and the steel substrate due to the high pigment content in the ZRP. However, the visual assessment of corrosion and blistering within the same cells used for impedance measurements showed very good anticorrosive properties since corrosion rating (ASTM Standard D-610/68) did not drop below a value of 8 (0.1 % coverage by steel corrosion products) after 56 days immersion, **Table IV**. It must be observed that when there was steel corrosion, eg. in samples 7A and 1B, the small amount of rust was localized only at the cross scribe.

Reproducible information derived from impedance data obtained of the two cells on each coated steel panel, suggests that almost independently of the coating thickness used in both the A and B type systems, the value of generalized ionic resistance R_m , which describes paths of lower resistance short circuiting the polymeric film, can fluctuate by about 4-5 orders of magnitude during the test, **Figs. 6-7**. This dynamic behaviour is attributed to the fact that as the zinc particles dissolve, their voluminous corrosion products seal the initial intrinsic and extrinsic coating discontinuities enhancing its barrier properties [16], as is shown by the increase of R_m values. However, the constant exposure to aqueous electrolyte gives rise to the appearance of other localized weak points in the coating matrix which causes that R_m , and consequently the barrier properties, decreases again.

The above mentioned effect of the corrosion products, added to the plasticizing action of water penetrating through the paint matrix towards the metallic substrate would explain the large fluctuations (5 or more orders of magnitude) exhibited by the coating capacitance (C_1) during the immersion time, **Figs. 8-9**.

Figs. 10-13 show the dependence of R_1 and C_2 on both the type and the thickness of the coatings used.

Initially, the R_1 values for samples of type A are markedly influenced by the top paint thickness, **Fig. 10**. It must be assumed that in the early stages, the organic topcoat paint has a high resistance therefore the electric pathways near the cross scribe are very short; zinc at the cross scribe dissolves as Zn^{+2} and the oxygen reduction reaction take place on the steel under the paint, forming hydroxyl ions. However, once electrolyte permeates into the coating, its resistance gradually decreases, and hence the R_1 values. This corresponds to an increasing Zn reactivity due to a gain in electrical conductivity between the zinc particles themselves and between them and the substrate. As the conducting pathways formed through the film increase, alkaline solution accumulates under the coating and the Zn dissolves in it [17-21]. Two consequences arise from these last processes: a) as a result of alkali attack a slow but continuous loss of adhesion occurs at the steel/coating interface, starting from the scribe, and is followed by a blistering due to water accumulating osmotically, **Table IV**; and b) as the blistering increases, new areas of zinc are exposed to the electrolyte increasing the

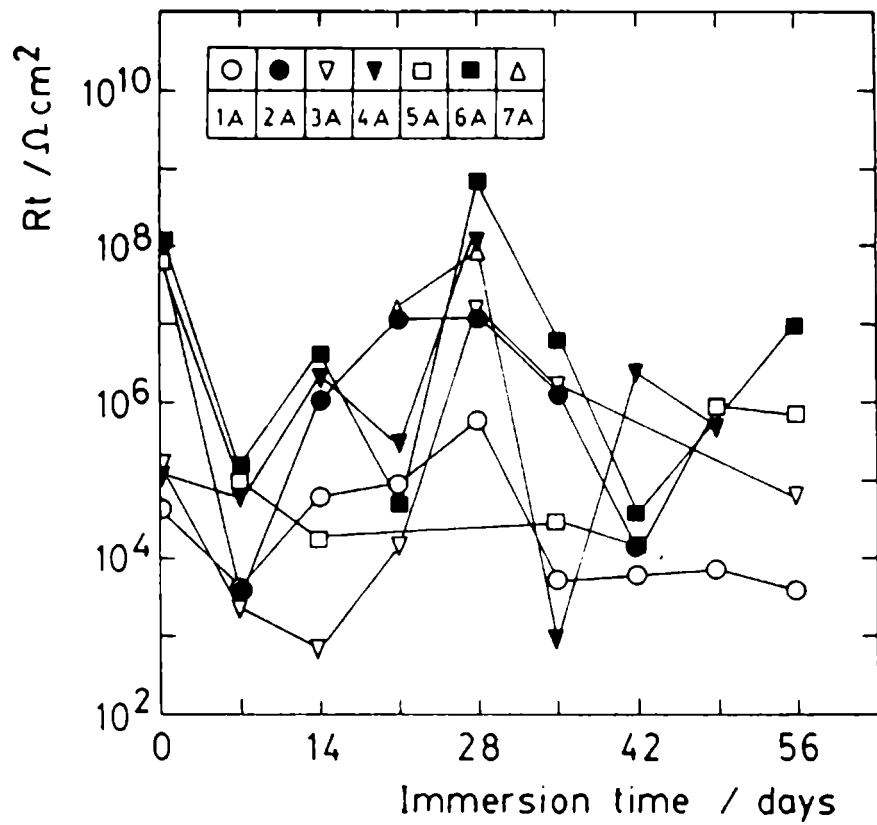


Fig. 10.- Dependence of R_t on exposure time for samples type A.

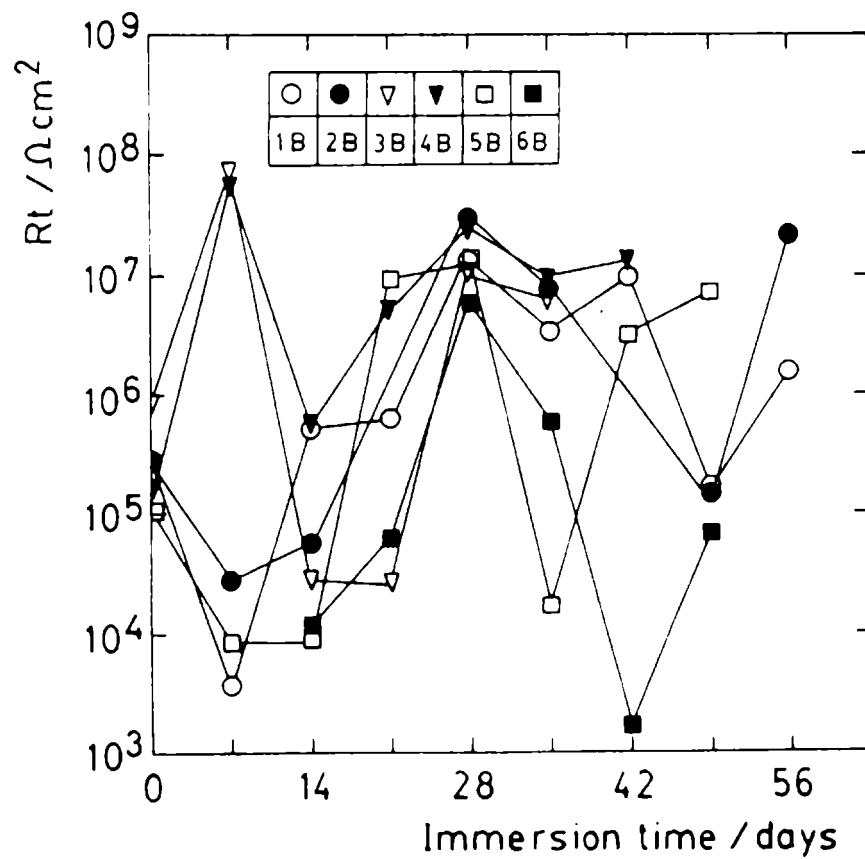


Fig. 11.- Dependence of R_t on exposure time for samples type B.

conductivity (lower R_t values). In addition, the accumulation of corrosion products forms a barrier layer which is responsible for temporarily slower corrosion rates (higher R_t values).

All samples of type B (with or without topcoat paint) show similar values of R_t one hour after immersion, **Fig. 11**; later, during the first 10 days immersion, the sample response depends on the top paint thickness. Whereas, in samples 1B and 5B (primer alone), the pigment reactivity increases i.e. R_t decreases when 32-45 μm of chlorinated rubber paint is added as top coat, the increasing R_t values suggest that the pigment reactivity is reduced probably due to the better barrier effect afforded by the overall coating. At intermediate times, the electrochemical response for samples of both type B and type A was similar, therefore, it is believed that both systems behave in the same way. At the end of the test, the R_t values for samples without chlorinated rubber topcoat or with only thin topcoats (poor barrier effect) were quite similar (except for sample 6B) and sufficient to ensure continued protection of the steel substrate.

It has been shown elsewhere [11] that as thinner the zinc rich ethyl-silicate anticorrosive primer is the electrochemically active surface area decrease faster with increasing exposure time. Such a decrease is related to the loss in electrical contact between the zinc particles, due to accumulation of corrosion products as confirmed by SEM. By comparing the R_t values published in ref. 11 with the ones obtained in the present work, it can be seen that the useful life of a ZRP may be extended by both, using a thicker anticorrosive primer or topcoat paint whose optimum thickness and formulation will depend on the aggressiveness of the environment.

The double layer capacitance (C_2) for samples of both type A and type B exhibit the same fluctuating characteristics as the other parameters, **Figs. 12-13**. Its instability may therefore also be attributed to the continuous changes occurring at the coating/substrate interface and the discontinuous galvanic action at the surface of the zinc particles.

Parameters derived from EIS data correlate well with the corrosion potential values over the period of the test. It must however be recognized that the equivalent circuit parameters were derived with reference to the geometric area of the samples which may be different at any one time to the effective electrochemically active area because of film porosity. A work is in progress to eliminate this uncertainty.

CONCLUSIONS

Results of the electrochemical techniques used to assess the protective performance of a paint system comprising a zinc rich ethyl-silicate primer with a pigmented chlorinated rubber or epoxy-polyamide topcoat, in a 3 % NaCl solution, correlate well with one another and with standardized visual observations. For example, when E_{corr} for samples 1A and 7A approaches the typical value for bare steel in such a solution, reddish corrosion products can be observed at localized zones at the damage site (cross scribe) on the coating. In all the samples voluminous white corrosion products were found on the coating surfaces.

Throughout the immersion time the impedance data can be interpreted in terms of transfer function models describing equivalent circuits for the coated steel and involving the contribution of one or two parallel R-CPE elements for the coating electrical properties (highest frequencies), the faradaic processes (intermediate

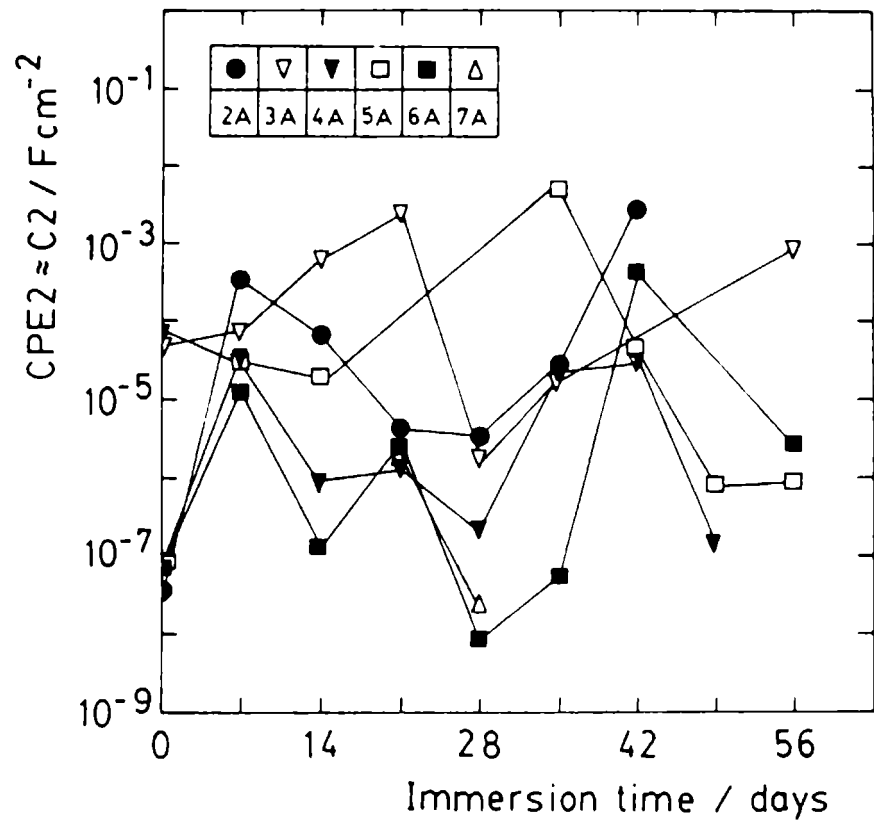


Fig. 12.- Dependence of C₂ on exposure time for samples type A.

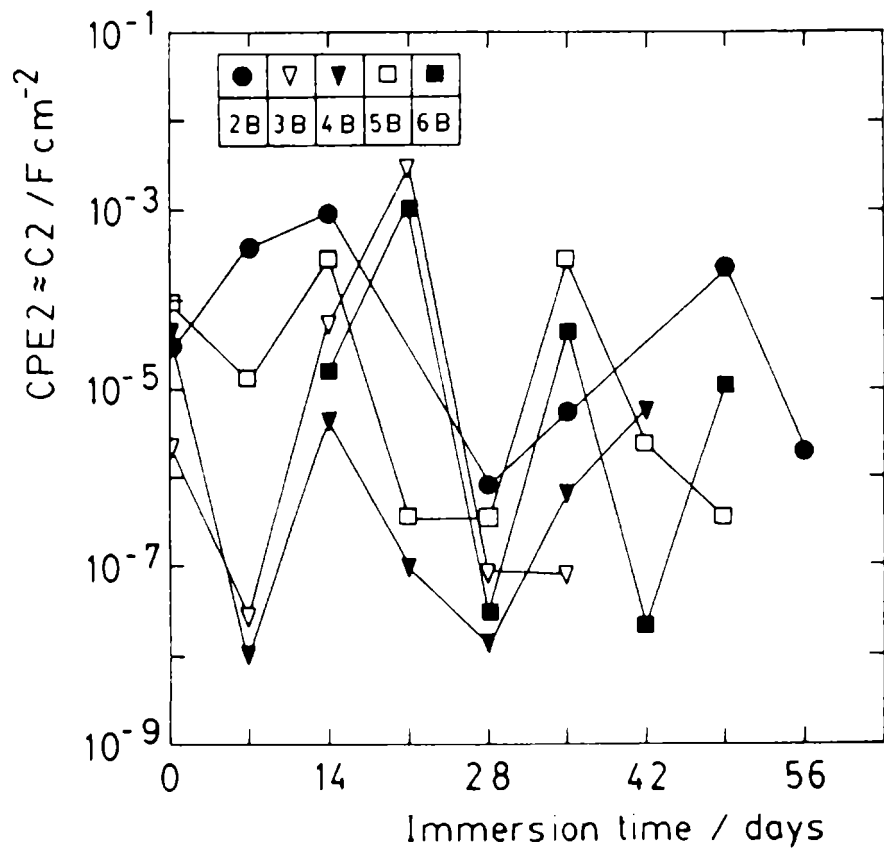


Fig. 13.- Dependence of C₂ on exposure time for samples type B.

frequencies) and a Warburg-type behaviour at the lowest frequencies. The relative influence of diffusion processes occurring through the overall paint film depends on the exposure time of the system in the aggressive medium.

Electrochemical impedance spectroscopy provides a predictive tool capable of detecting and evaluating the deterioration of the coating with time. However, it should be recognized that the value of such evaluation is specific to the coated metal/aqueous solution considered. The present study of the changes occurring with time, in the system steel substrate/ZRP/topcoat paint, immersed in NaCl electrolyte takes into consideration: coating defects, penetration of electrolyte through the coating, loss of adhesion, blistering and the corrosion of pigment and substrate. EIS data can be used to evaluate the degradation of such systems.

Results suggest that adequate selection of the type and thickness of the painting scheme (primer alone or with a topcoat paint) could be of paramount importance for controlling the rate of anticorrosive zinc rich paints action, and hence extend their useful life reducing, consequently, the maintenance costs. In order to improve the knowledge about this subject, further work is in progress to introduce models based on a transmission line equivalent circuits for other type of painting schemes.

The blistering of coated steel is attributed to the penetration of water through the coating by osmotic pressure, whose magnitude increases with the concentration of the salt solution beneath the coating. Cathodic protection of coated steel enhances the cathodic reactions occurring at the steel interface and, consequently, delamination and blistering of the coating near a defect is a likely mode of failure.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) of Argentina, the Instituto Nacional de Tecnología (INT) and the Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) of Brasil for their financial support of this research work.

REFERENCES

1. R.J. Brodd and V.E. Leger.- In A.J. Bard (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. 5, Marcel Dekker, New York, 1976, p. 35.
2. C.G. Munger.- In *Corrosion Prevention by Protective Coatings*, NACE, Houston, 1984.
3. G.F. Hsu.- *Plat. Surf. Finish.*, **71**, 52, 1984.
4. H. Leidheiser (Jr.) and I. Suzuki.- *Corrosion*, **36**, 701, 1986.
5. J.E.O. Mayne.- In T.C. Patton (Ed.) *Pigment Handbook*. J. Wiley & Sons, Vol. 3, New York, 1973.
6. R. Fernández Prini and S. Kapusta.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **62**, 92, 1979.
7. T.K. Ross and J. Wolstenholme.- *Corros. Sci.*, **17**, 341, 1977.

8. C.H. Hare, M.J. O'Leary and S.J. Wright.- *Modern Paint and Coatings*, **73** (6), 30, 1983.
9. J.E.O Mayne and U.R. Evans.- *J. Soc. Chem. Ind.*, **22**, 109, 1944.
10. T.K. Ross and J. Lingard.- *Trans. Inst. Metal Finish.*, **40**, 186, 1983.
11. R.A. Armas, S.G. Real, C. Gervasi, A.R. Di Sarli and J.R. Vilche.- *Corrosion (NACE)*, **48**, 379, 1992.
12. B.A. Boukamp.- Report CT88/265/128, CT89/214/128. University of Twente, Netherland, may 1989.
13. U. Steinsmo and E. Bardal.- In M.W. Kendig and H. Leidheiser (Jr.) (Ed.) *Proc. Symposium on Corrosion Protection by Organic Coatings*. The Electrochemical Society Inc., Vol. 87-2, Pennington, NJ, 87, 1987.
14. T. Szauer and A. Brandt.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **67**, 13, 1984.
15. D.J. Frydrych, G.C.Farrington and H.E. Townsend.- In M.W. Kendig and H. Leidheiser (Jr.) (Ed.), *Corrosion Protection by Organic Coatings*. The Electrochemical Society Inc., Vol. 87-2, Pennington, NJ, p. 247,1987.
16. C.G. Munger.- In J.D. Keane (Ed.), *Good Painting Practice. Steel Structures Painting Manual*, Vol. 1, 125 SSPC, Pittsburgh, 1982.
17. Y. Miyoshi, M. Kitayama, K. Nishimura and S. Naito.- *SAE Technical paper*, 850007, 1985.
18. H. Leidheiser (Jr.).- *Corrosion*, **39**, 189, 1983.
19. W.Funke.- In H. Leidheiser (Jr.) (Ed.), *Corrosion Control by Organic Coatings*, NACE, 97, 1981.
20. J.J. Ritter and J. Kruger.- *Ibid.*, 28, 1981.
21. R.T. Ruggeri and T.R. Beck.- *Corrosion*, **39**, 452, 1983.

COATINGS IN ARGENTINA: PRESENT AND FUTURE

LA INDUSTRIA DE LA PINTURA EN LA ARGENTINA: PRESENTE Y FUTURO

C.A. Giúdice*

SUMMARY

Nowadays the Argentinian coatings industry displays a low level of production and it is only about 55-60 per cent of installed capacity. However, the infrastructure available and technology used are very modernized, that is in agreement with the recent worldwide innovations. Besides, there are some technologic-scientific institutions of recognized international level which are working in paint field.

The high inflation, the recession and the traditional protectionism which did not permit to compete internationally seem to be behind. An unusual economic aperture and so the competition based on quality and price are now in Argentine.

The newest Mercosur (South American Common Market) in formation will cause surely a big effect. Mercosur would create a mighty trading bloc of some 300 million consumers. Export and import businesss will be a positive challenge.

Keywords: *Argentinian coatings industry, production and installed capacity, scientific and technological institutions, qualified and not qualified services, coatings exterior trading, standardization, new technologies, South American Common Market.*

INTRODUCTION

This article includes the information that the author has achieved on Argentinian paint industry. It is obvious that this article does not intend to be a complete report on the subject; the researcher viewpoint on the present situation of paint industry and its prospects for the next future is mentioned.

ARGENTINIAN PAINTS INDUSTRY: STRUCTURE AND PRODUCTION

From 1980 up to date, as regards the total production and also the demand of customers a low average level is observed. The same historical series shows 1979 as the best, since in the cited year paint production attained about 16 per cent more than annual average of 1980/1991 period.

* Miembro Carrera del Investigador del CONICET y Subdirector del CIDEPIINT

Estimated values per annum, distributed in accordance with the end uses, are shown in figure 1.

Two major companies manufacture about 55-60 per cent of total production; they employ 2000 people. Other four firms, of middle capacity, monopolize around 20-25 per cent of all paint trading with work-force of 800 people. Besides, there are approximately one hundred little firms making paints, many of which have re-structured themselves in the last years; this sector is statistically mysterious for quantifying its production and the type of paints it manufactures and as a consequence data available are incomplete.

In spite of the above mentioned concentration of paints production in a few companies, some little and middle firms work independently with easiness of movements and besides successfully in their own special field: highly developed paints.

Sometimes, paint companies make their own technological developments and in others they work with licences.

Actual production of paints in Argentine is about 55-60 per cent of installed capacity, which would be sufficient to give, from this viewpoint, full satisfaction to 33 million Argentinian consumers. The available infrastructure as for devices and equipments can be clearly defined as up dated and at moment oversized facing the demand. However, exports and imports in the next future would modify the cited situation.

Argentina, after all, has an interesting paint production when this is compared with those corresponding to some more industrially developed countries. However, consumption per person is low.

The main types of paints manufactured in Argentina are the following ones: water-borne, solvent-based and powder coatings. Figure 2 shows the estimated paints production in line with the cited types and end uses, for 1980/1991 period (annual average). The probable changes for the next three years according to the observed trends, are displayed in figure 3.

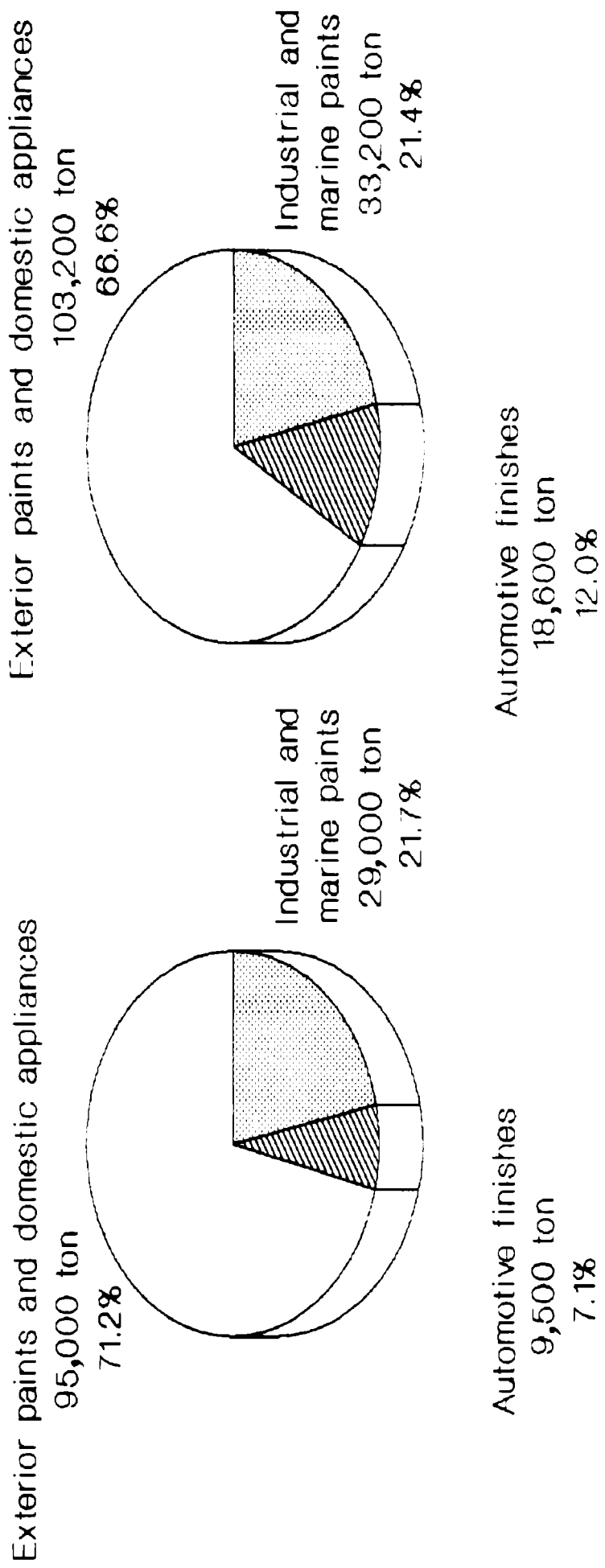
ARGENTINIAN INSTITUTIONS CONNECTED WITH PAINT INDUSTRY

Some recognized scientific and technologic institutions carry out studies in the field of metallic corrosion and protection by paints. Losses due to metallic corrosion have a significant economical influence on Gross National Product (about 4 %) and for this reason are included in this article.

Institutions studying topics concerning metallic corrosion are the following ones:

- *National Commission of Atomic Energy (Materials Department), Buenos Aires*
- *Institute for Theoretical and Applied Physical-Chemistry Researchs (Corrosion and Microbiological Corrosion Sections), La Plata*
- *Northwest University (Corrosion Laboratory), Misiones*

Figure 1.- Argentinian Production of paints



1. Annual average from 1980 up to date

2. Corresponding to 1979 (The best year)

- *Direction of Technical Advise, Rosario*
- *Institute for Materials Technology, Mar del Plata*
- *South National University (Laboratory of Electrochemical Engineering), Bahía Blanca*

Regarding institutions, which are working on paints and metallic corrosion, it is possible to mention the following ones:

- *Research and Development Center for Paint Technology, La Plata*
- *National Institute of Industrial Technology, Buenos Aires and Parque Tecnológico Migueletes*
- *Institute for Scientific and Technologic Research of Armed Forces (Corrosion Department), Villa Martelli*

Activity of scientific and technologic institutions connected with the paint industry and users can be classified in qualified and not qualified services. The main qualified services are the following ones:

- *Study and advise for resolving corrosion of materials in contact with aggressive media.*
- *Study and advise for protection of several materials by applying organic and inorganic coatings.*
- *Determination of aggressive media characteristics.*
- *Advise on structures design and materials selection.*
- *Design of protecting schemes according to different service conditions.*
- *Formulation of paints for surfaces and structures protection (metals, woods, concretes, plastics, etc.).*
- *Supply of information on technology for metallic and not metallic surfaces preparation.*
- *Study of processes and operations involved in paints manufacture.*
- *Study of electrochemical and microbiological corrosion processes.*
- *Manufacture of special paints at pilot plant scale by users requirement.*
- *Standardization of several paints according to service conditions.*
- *Formation and improvement of qualified scientific and professional staff.*
- *Knowledges transference to industries, universities, etc. by courses and conferences.*

The main not qualified services are:

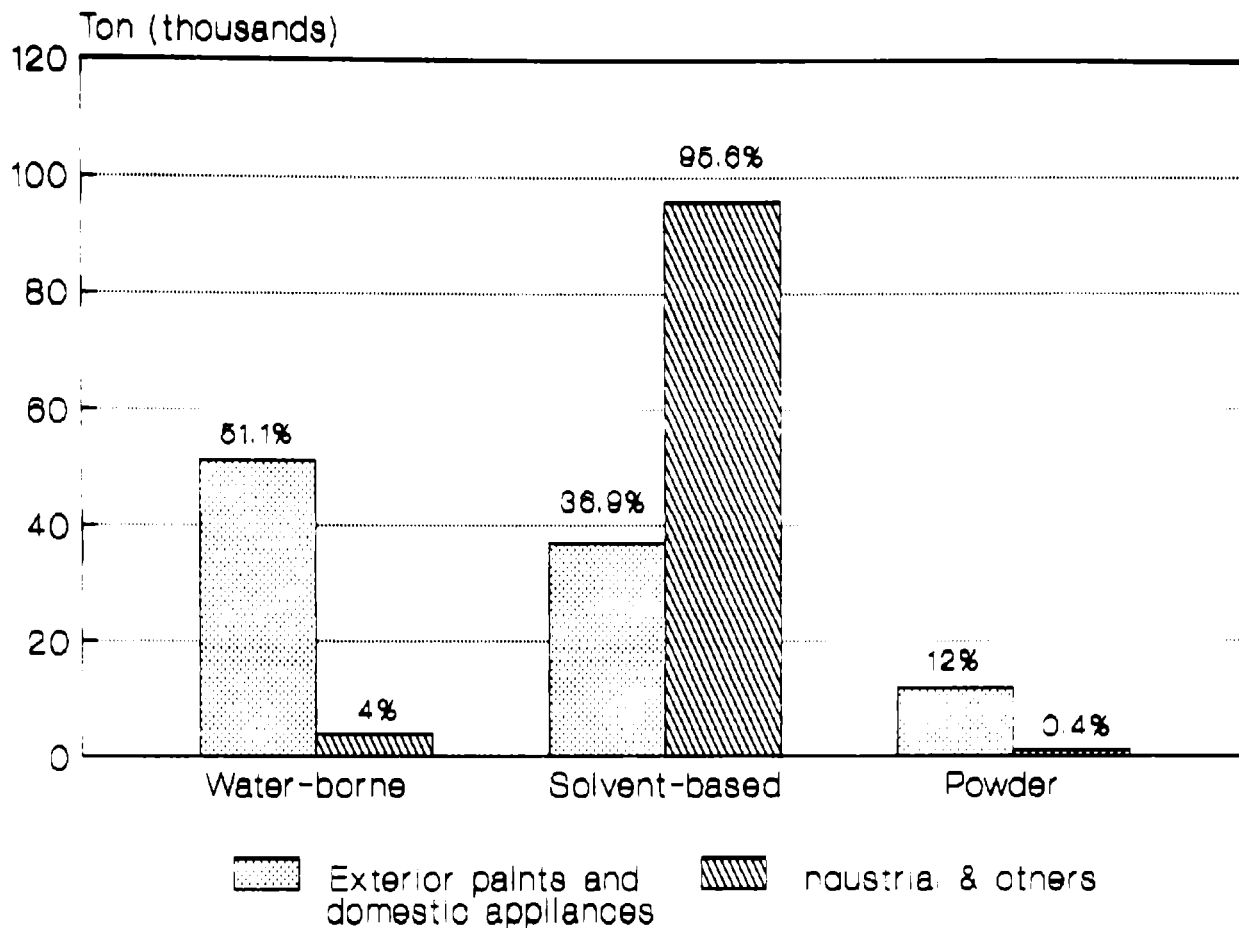


Figure 2.- Main types of paints manufactured in Argentina. Annual average, 1980/1991 period

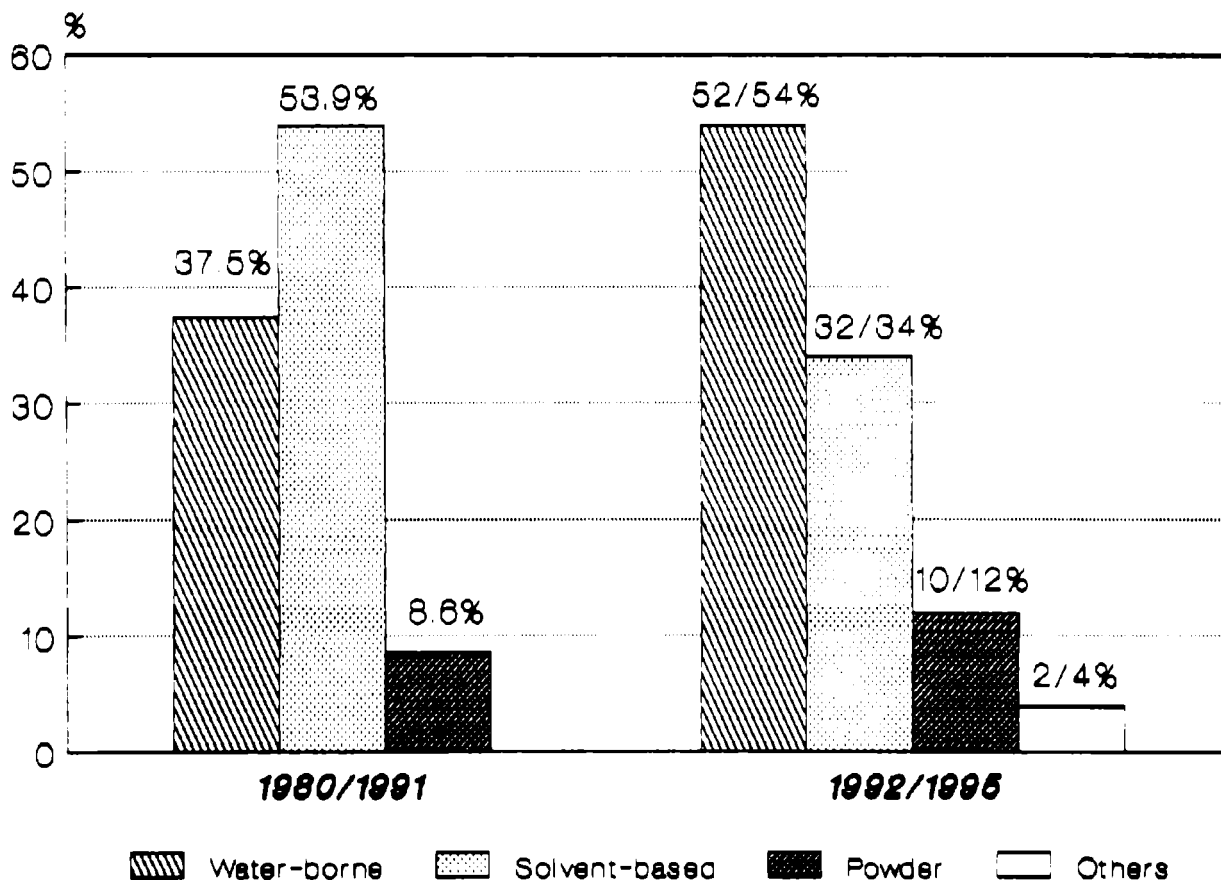


Figure 3.- Argentinian paint industry. Probable changes for 1992/1995 period

- *Quality control of raw materials (pigments, resins, additives, solvents, etc.) for paint industry.*
- *Quality control of paints, varnishes, etc. for manufactures or users requirement.*
- *Control of surfaces preparation and paints application in buildings, bridges, docks, industrial plants, etc.*
- *Corrosion resistance and weathering tests.*
- *Materials analysis.*
- *Bibliography supply.*

PAINT INDUSTRY/SCIENTIFIC-TECHNOLOGIC INSTITUTIONS INTERACTION

Degree of interaction between these two sectors can be considered as satisfactory. Little and middle companies often request qualified and not qualified services to research and development centers; sometimes projects are jointly carried out.

Now in Argentina it is understanding that the subject paints include manufacturers, appliers and users and that joining efforts it is possible to attain the desired objective: a better final quality to less cost feasible.

In agreement with the above mentioned, Paint Show 1991 was carried out successfully in Buenos Aires from 23rd to 29th September 1991. It was the most important exhibition for the Argentinian coatings industry at the present.

About 120 stands displayed several aspects concerning to recent technologic and scientific developments in the coatings industry, not only referring to the paints manufacturing industry but also to applying sector.

Figures 4 and 5 show CIDEPINT stand in the Paint Show 1991.

These Paints Shows must unquestionably continue and besides manufactures, appliers, users and scientific-technologic sector will have to work more closely among them in the next future.

EXTERIOR TRADING: Import and export

Paints exterior trading in Argentina, both import and export movements, are not significant. Nevertheless, it is possible to consider three options according to different operation forms.

Direct exports

Concerning finished paints, they are exported to some neighbour countries whose technological level is under the Argentinian one. In general, exports are



Figures 4 and 5 - General (top) and partial (bottom) views of CIDEPINT's stand in PAINT SHOW '91

highly developed products which are not manufactured in cited countries.

Interchange exports

Factories belonging to multinational firms installed in different countries import those products that the receptor country does not manufacture or if their relative prices are higher than in the original country. Usually, the import implies the export of other products or raw materials (interchange).

Export through patents

It is a system of international trading: the owners of the license assure to their customers that paints will be the same in all the world over; for instance, if a ship is in Brazil for maintenance and the Latin-American representative is in Argentina, paints corresponding to the original painting scheme are exported to that country.

STANDARDIZATION

Standardization institutes

This subject is responsibility of IRAM (Argentinian Institute for Rationalization of Materials). Technical Commissions are formed by manufacturers, applicators, users and representatives of Government institutions, which write in agreement the final document.

A critical aspect is that through these mechanisms too much time is required to attain the standards.

Other forms of standardization

Recent technological progress have promoted the launching of new products with the corresponding out of term of some actual specifications. In these conditions and in the cases not studied by IRAM, institutions like CIDEPINT collaborate in this field when great users need any requirement, producing standards for these special cases.

DEVELOPMENT, IMPORT AND ADAPTATION OF TECHNOLOGY

Some economical resources are assigned to import equipments, devices, instrumental for laboratory and bibliography (books and magazines of international diffusion) that allow development and improvement of local technologies.

Other quote of cited resources are used to buy and adapt exterior technologies, particularly when special information and international experience are required to introduce them to the potential users.

This methodology is generally applied to polymers, primers and industrial finishes of high technology where the necessities are qualitatively very exigent

Contracts of technology transference related to above mentioned aspects are discussed between firms and then approved and registered at INTI (National Institute of Industrial Technology), according to the Law n° 22426 prevailing on the matter.

INMEDIATE AND MEDIATE PERSPECTIVES

Research and development in the industry were always motivated by an eventual economical profit. A firm decide to start a program to develop a new product when studies of the market show that future benefits will be enough interesting to justify this economical effort and the consequent risk. The favourite modern instrument of nowadays commercial competence is the new product. Paint industry was not certainly out of this type of evolution and thus companies develop new coatings to maintain and if it is possible increase the favour of their clients.

Nevertheless, latest a new driven forces on research and development have acquired a prevailing importance. They are Government regulations which have as fundamental objective to reach an adequate protection for media, industry workers, users an in general people. A restrictive standard to use some substances is often the necessary force for the development and adoption of substitutes which are potential pollutants.

In Argentina, Government legislations have not yet the necessary regulatory intensity. However, firms often voluntary adopt those recent international standards thinking that later they will be official rules. Therefore, it is possible to suppose for the next years a strong presence of high solids products, water-borne paints, powder coatings and radiation curing paints (UV light and electron beam), figure 3. These coating types will demand new application methods (multicomponents spray, hot spray, vapour curing, etc.).

Nowadays, Argentinian industry (and of course paint companies) are now facing a problem: to compete based on quality. Buenos Aires Province is the biggest one, and has the highest industrial concentration and also some Technologic Research Centers which are in conditions to give their infraestructure and human resources to resolve favourably this challenge. Naturally, firms are doing a great economical effort, developing, adapting or/and buying new technologies; as a consequence, number of manufacturers have decreased.

The stage of high inflation and closed economy seem to be behind. An unusual economical aperture and so a free competition based on quality and price are present in Argentina.

Those changes will be also favoured by the newest MERCOSUR (South American Common Market): paint manufacturers and appliers will be soon more competitive. MERCOSUR would create a mighty trading bloc of some 300 million consumers (Argentina has now only 33 million inhabitants). Export and import business will be a positive challenge.

NOTA: Este artículo fue preparado a solicitud del editor de "European Coatings Journal" y publicado en el número 6, 377-384, 1992

THE INFLUENCE OF ZINC-ETHYL SILICATE PAINTS COMPOSITION ON ITS ELECTROCHEMICAL PROPERTIES.

INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DE PINTURAS DE CINC-SILICATO DE ETILO SOBRE SUS PROPIEDADES ELECTROQUIMICAS

R. Romagnoli* , V. F. Vetere, R. A. Armas

SUMMARY

The protection of steel by zinc-ethyl silicate primers is based on the general principle of cathodic protection by metallic zinc in contact with a ferrous substrate. The influence of the zinc content on the paint behaviour was studied largely, but little or none attention was put on the effect caused by the incorporation of additives, such as extender pigments, to the formulation.

The object of this paper is to study the influence of the whole composition of zinc ethyl silicate paints on their electrochemical properties. The second purpose of this paper is to establish the nature of the anticorrosive action of zinc-ethyl silicate paints, interpreting the measurements performed during this investigation.

Four commercial zinc-ethyl silicate paints were chosen to carry out this study. It was found that the incorporation of extender pigments modified the behaviour of the paints. The anticorrosive action is due to a short period of cathodic protection and, then, to the kinetic hindrance of the electrochemical reactions by corrosion products.

Keywords (Palabras clave): zinc-ethyl silicate paint, formulation, extenders, electrochemical properties, anticorrosive action (pintura de cinc-silicato de etilo, formulación, extendedores, propiedades electroquímicas, acción anticorrosiva).

INTRODUCTION

The protection of steel by zinc-ethyl silicate primers is based on the general principle of cathodic protection by metallic zinc in contact with a ferrous substrate. It is necessary that the zinc particles in the dry film be packed closely enough to maintain contact with one another and with the steel substrate. This allows the conduction of the electric current generated by the zinc-steel galvanic couple [1,2].

When formulating a zinc rich paint it is necessary to find the adequate zinc content to ensure maximum particle packing in the dry film. Several studies were carried out in order to elucidate the influence of the zinc content on the

* Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

electrochemical properties of these paints. Zinc content higher than 60 % is recommended to achieve good protection [2-4].

Additives were incorporated to paint formulations. Not much work has been done to this respect in order to clarify the influence of these additives on the electrochemical properties of the paint film and its anticorrosive action.

Barite and agamaltollite were employed as extender pigments [5]. It was found that the presence of these pigments did not impair the anticorrosive performance of the paints. When the zinc content was low the extender pigment could improve the behaviour of the paint.

The object of this paper is to study the influence of the whole composition of zinc ethyl silicate paints on their electrochemical properties. Four commercial zinc ethyl silicate paints with very different composition were selected. They were analyzed previously to specify the main components. Their electrochemical properties, corrosion potential, a.c. resistivity, polarization resistance, electrolytic zinc content and "effective zinc" content, were studied, taking into account, when necessary, the film thickness.

The second purpose of this paper was to establish the nature of the anticorrosive action of zinc-ethyl silicate paints, interpreting the measurements carried out during this research.

EXPERIMENTAL

Paints and panel preparation

The selected paints were two package products, one package containing the zinc powder and the other the vehicle and, in some cases, extender pigments. They were identified P 1, P 2, P 3 and P 4.

The analysis of the binder was done according to the following steps:

- a) Separation of the solid fraction by centrifugation to determine its percentage,
- b) Analysis of the solid fraction to determine its composition, solubility in organic solvents and the silica extractable by means of a hot (70 %) 5 % sodium hydroxide solution. The nature of the solids was determined by current analytical techniques [6] and by IR spectroscopy,
- c) Determination of silica content in the liquid fraction by a gravimetric technique [6],
- d) Evaluation of zinc content in the dry film by a complexometric procedure [6, 11]. Results are displayed in Table I.

Paints were prepared mixing zinc powder and binder, according to the manufactures' instructions.

Test plates were prepared employing SAE 1010 steel, sandblasted to a 2 1/2 degree (SIS 05 59 00 specification) and cleaned with toluene. Paints were applied by means of an adjustable film applicator. Final film thickness was measured by a magnetic gage. A $70 \pm 5 \mu\text{m}$ dry film thickness was determined

TABLE I
**Results of the chemical analysis performed on the binder containing
package of the four commercial zinc ethyl silicate paints
employed in the present research**

FORMULATION	SOLID FRACTION			LIQUID FRACTION	
	Proportion in the mixture	Silica	Extenders in the solid fraction	Proportion in the mixture	Dissolved silica
P1	40	3.1	Ferric oxide 16 % Metallic silicates 70 %	60	20
P2	44	8.5	Clay 90 %	56	11
P3	14	7.3	---	86	23
P4	14	7.5	---	86	22

NOTE: The results are expressed as % by weight.

Corrosion potential measurements

The cells to measure the corrosion potential across the paint film-steel substrate interface respect to the silver-silver chloride electrode, were constructed delimiting 2 cm² circular zones on the painted surface and masking the remaining surface with a chlorinated rubber water resistant paint. Then, an acrylic open tube with one flat end, 7 cm long and 4 cm diameter, was applied on the system to be evaluated. The measurements were carried out with a 701 A Model Orion voltmeter. The results are plotted in Fig. 1.

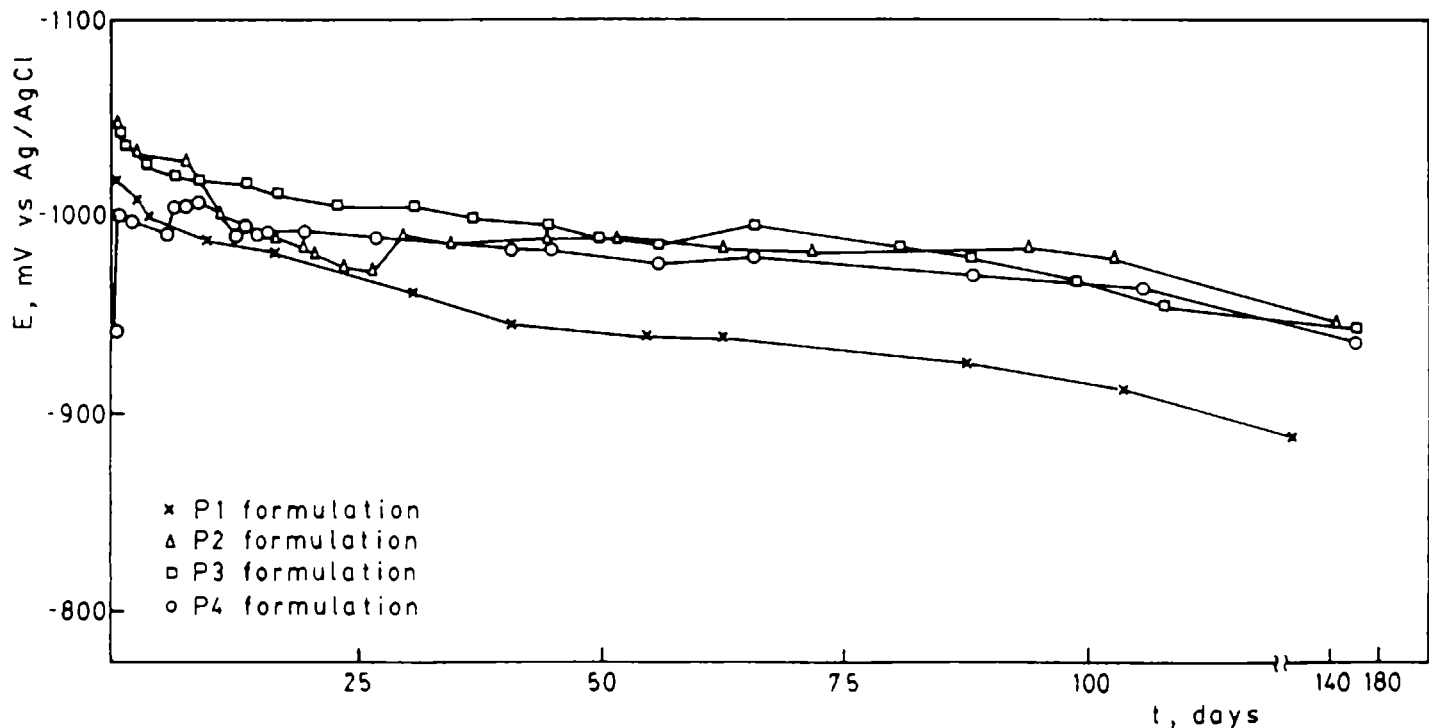


Fig. 1.- The corrosion potential variation as a function of time vs Ag/AgCl for the different formulations.

The electrolytes employed to carry out the measurements were 1 M sodium perchlorate solution and 3 % sodium chloride solution. Perchlorate ion is less aggressive than chloride ion.

a.c. resistance and polarization resistance measurements

It was also measured the **a.c. resistance** at a 1000 cps frequency between the steel substrate and a platinum electrode employing a Phillips bridge. The cells were similar to those employed for corrosion potential measurements. In Fig. 2 it was plotted the resistivity as a function of time. The same electrolytes were employed.

The **polarization resistance** for the four formulations was determined by a galvanostatic method according to the current procedures described in the

literature [7-10]. The working electrode was a 1 cm² area painted specimen. The reference electrode was the silver-silver chloride one and a platinum counterelectrode was chosen. Each painted specimen was polarized ± 50 mv starting from the corrosion potential. The R_p value was determined from the slope of the i vs E curve. The results are shown in Table II.

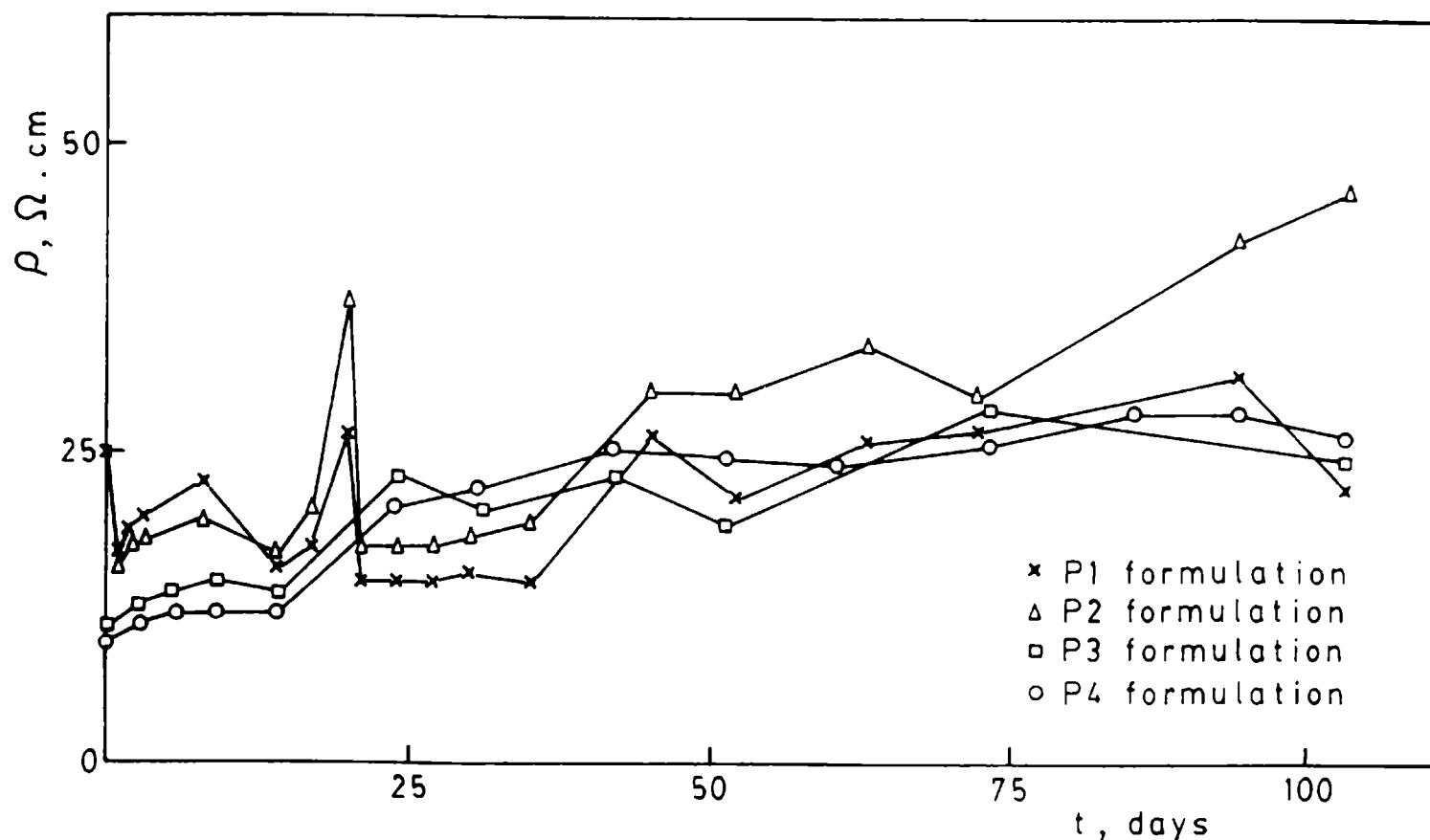


TABLA II

Polarization resistance of SAE 1010 painted specimens for the different formulations and the zinc electrode as a function of the immersion time in 1 M NaClO₄ solution

Paint formulation	Cathodic R_p (Ω)		Anodic R_p (Ω)	
	1 day	10 days	1 day	10 days
P1	214	179	128	143
P2	86	446	71	321
P3	256	1286	92	1071
P4	75	554	68	536
Zn	427	750	183	607

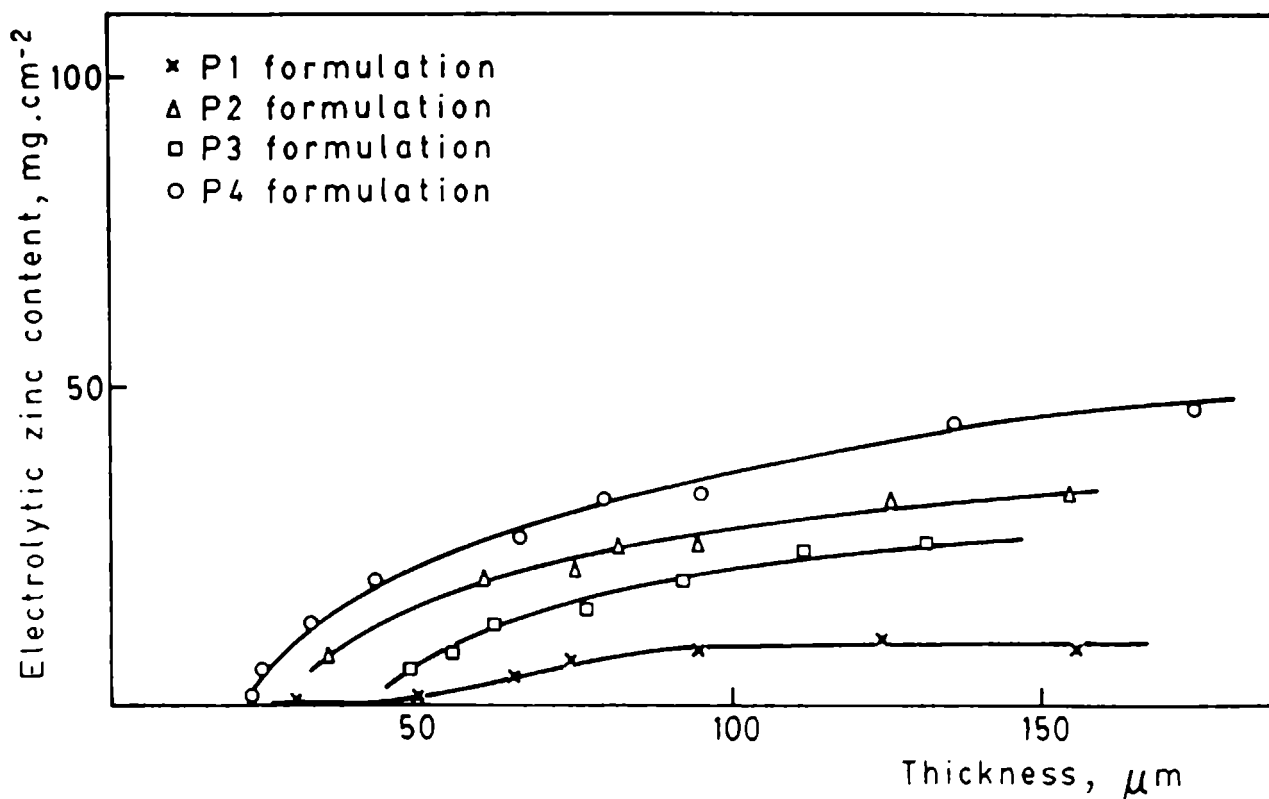


Fig. 3.- The electrolytic zinc content by unit area as a function of the film thickness for the different formulations

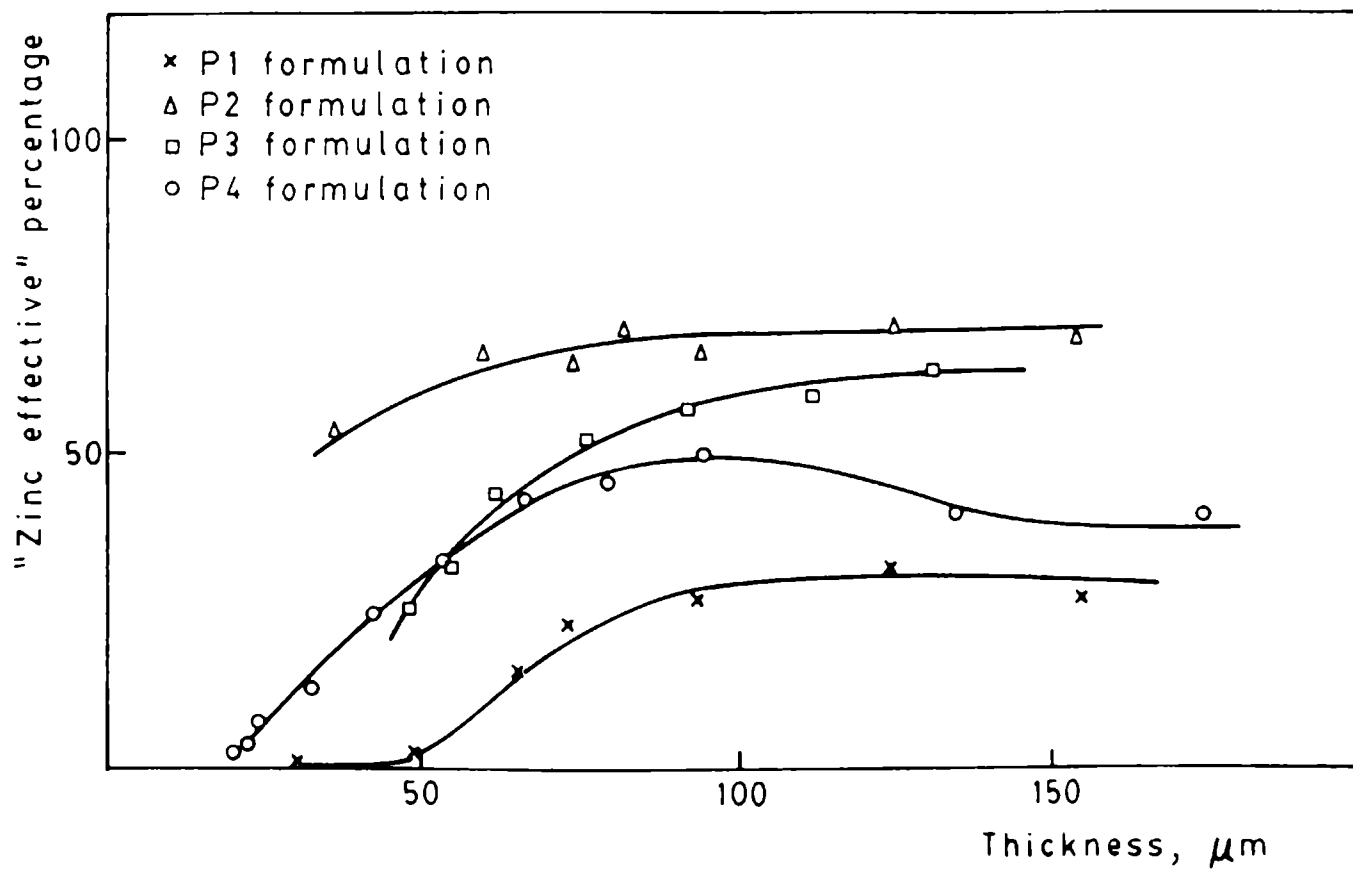


Fig. 4.- "Zinc effective" content percentage as a function of the film thickness for the different formulations.

The "effective zinc" content

The "effective zinc" content curve as a function of film thickness was obtained according to a previously outlined procedure [11]. A coulombimetric technique with a potentiometric end point detection was used to determine the electrolytic zinc content (Fig 3). The total amount of zinc in the paint film was determined by a complexometric procedure [6, 11]. From these experimental data the "effective zinc" percentage was determined (Fig. 4).

The "effective zinc" content decay curve as a function of the immersion time was obtained too (Fig. 5). The panels were submerged into a 3 % sodium chloride solution and the "effective zinc" content determined for different immersion periods according to the above mentioned procedure [11]. The 3 % sodium chloride solution was chosen because it is more aggressive than the sodium perchlorate solution.

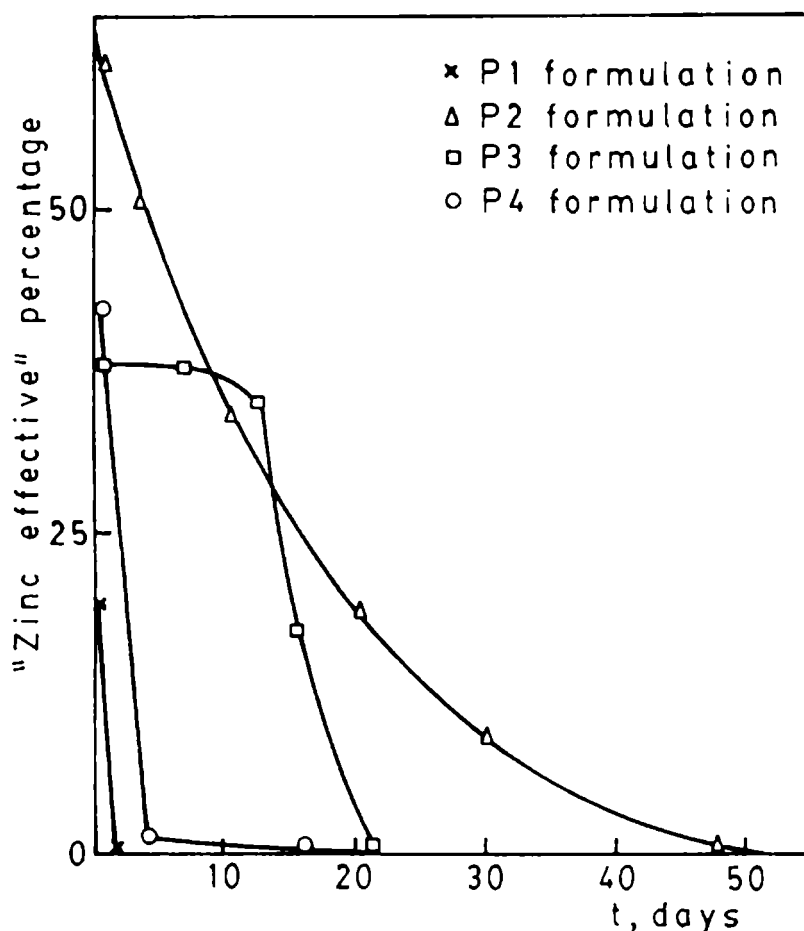


Fig. 5.- "Zinc effective" content variation as a function of the immersion time, for a given thickness, and for the different formulations.

RESULTS AND DISCUSSION

Paints composition

Paints P 1 and P 2 had vehicles with similar percentages of solids and liquid. However, the percentage of soluble silica in the liquid phase is higher for paint P 1. The composition of the solid fraction is quite different; P 1 incorporated ferric oxide and metal silicates (potassium aluminium silicate and talc) and P 2 a clay (china clay) as extender pigments.

The percentages of the solid and the liquid fraction in the vehicles P 3 and P 4 were similar. They did not incorporate extender pigments as P 1 and P 2. Silica content dissolved in the liquid fraction is quite similar too. The solubility of the solid fraction in toluene indicated the degree of hydrolysis of the binder. The higher the solubility the less the hydrolysis degree was. The P 3 vehicle is less hydrolyzed than P 4.

The zinc powder/vehicle relationship suggested for P 1, P 2 and P 3 was quite similar, 70/30 by weight, and 81/19 for P 4. This fact indicated a higher percentage of zinc powder in the dry film for P 4.

The tested paints may be divided into two groups. One of them incorporated extender pigments (P 1 and P 2) and the other did not (P 3 and P 4). The zinc content in the dry film was 85 % as an average, except for paint P 4 which was 95 %.

Painted specimens with formulation P 1, microscopically observed, showed a preferential settling of extenders with respect to zinc particles.

Painted specimens with formulation P 2 showed excellent leveling properties and good finishing.

Corrosion potential measurements

The experimental results (Fig.1) show that zinc-ethyl silicate paints do not fit the Wormwell and Brasher model. This is so because the initial compromise of the system steel substrate-zinc rich paint is governed by the pigment. According to this model, the corrosion potential vs time curve exhibits, due to the presence of an anticorrosive pigment, a rise towards more positive values during approximately 20 days [12-14]. This was not observed for these paints.

The behaviour of zinc-ethyl silicate paints with respect to the corrosion potential variations must be interpreted as a continuous transition from the zinc corrosion potential ($E = -940$ mV vs Ag/AgCl in 1 M NaClO₄ solution) to the iron corrosion potential ($E = -650$ mV vs Ag/AgCl in 1 M NaClO₄ solution). It was observed the appearance of red iron oxide spots on the painted surface at potential values near to -900 mV. It may be distinguished three zones in the corrosion potential vs time curve (Fig 1):

- a) an initial decay towards more positive values during the first days;
- b) a second zone where E remained almost constant with time during several months; and,
- c) a final declination of the corrosion potential which tends to match the iron corrosion potential in a relatively short time.

The behaviour of these systems was independent of the film thickness and it depended on the composition of the paints (zinc content, extender pigments, etc.) and on the presence of paint film defects [3].

Paints that showed the best performance had a more or less extended second zone and a relatively high (in terms of the absolute value) corrosion potential in this zone. This second zone is indicative of the paint quality. The more negative

the potential values and the more extended the period comprised by this zone, the best its anticorrosive properties would be. It would be pointed out that the cathodic protection mechanism could not explain the protection afforded by the paint during this period, as it was suggested by some authors [15].

The paints formulated with a high zinc content in the film and that with the clay as extender pigment showed the best behaviour. The incorporation of ferric oxide and metallic silicates to the paint proved to be detrimental. The behaviour in a 3 % NaCl solution was quite similar except that the second zone was 20 % shorter than in 1 M NaClO₄ solution.

The presence of extender pigments in the paint film influenced the behaviour of the paint with respect to the corrosion potential variations.

It must be noted that the electrode potential is more negative for the painted specimens than for metallic zinc. This means that metallic zinc in the paint was activated with respect to the zinc electrode alone.

a.c. resistance and polarization resistance measurements

The examination of the a.c. resistance vs time plots revealed that the a.c. resistance showed a final value which is generally slightly higher than the initial one. It was not observed substantial differences among the different formulations except for formulation P 2. The incorporation of a clay to the paint produced better results, increasing the resistance value twice with respect to other formulations.

The low resistance values observed for these formulations led to the conclusion that **the insulating and barrier protective model** by means of the corrosion products [1-3] **must be discarded** [16]. Values of about 10⁸Ω must be reached for a barrier protective model.

According to the following equation, the highest the contact area between metal and electrolyte (S_p), the lowest the resistance value (R_E).

$$R_E = \frac{d}{kS_p}$$

where:

k = specific conductivity

d = the coating thickness

The resistance values are low, but they are higher than the specific conductivity of the 1 M sodium perchlorate solution (15 Ω.cm). This fact suggested that a poor partial blocking of the metal surface could be expected [16].

Polarization resistance measurements.

Taking into account that R_p values regularly exceed those of R_E it must be stated that the kinetic hindering mechanism is responsible for the protection afforded by this paints when corrosion products appear on the painted surface [16].

The experimental values found for R_p (Table II) showed that after 1 day immersion the values are relatively low and the value encountered for zinc metal is higher than those found for the paints. After a 10 days period, when corrosion products appeared on the painted specimens, the R_p values for paints increased and in some cases highly exceeded the value corresponding to metallic zinc. **This fact shows that the corrosion products are responsible for the kinetic hindrance observed in these paints [16]. Although the cathodic protection has ceased, the electrochemical reactions are hindered by corrosion products formed on the metallic surfaces; the cathodic reaction being slightly more polarized than the anodic one.** The corrosion products were mainly zinc hydroxide with silica [17].

There is not a definite rule followed for most formulations; but it must be pointed out that the incorporation of ferric oxide and metallic silicates to the paint produced a detrimental effect lowering the polarization resistance. The paint prepared employing the vehicle P 3, which contained ethyl silicate with the lower hydrolysis degree showed the higher polarization resistance.

It was also noticed that the paints showed a higher electrochemical activity than metallic zinc, after 1 day immersion, as it was stated before. This was also observed through impedance measurements [5].

The "effective zinc" content.

Although the total amount of zinc in the paint film must increase linearly with film thickness, Fig.3 shows that the electrolytic zinc content does not increase in the same way. The formulation which contained clay showed the best performance and that with ferric oxide and metal silicates as extender pigment the worst. This caused the "effective zinc" content not to increase as the film thickness increased (Fig. 4). In this investigation, the paint with a high zinc content in the paint film did not show the highest "zinc effective" content.

The "effective zinc" content drastically decreased with the immersion time. From data plotted in Fig. 5 it may be seen that most formulations failed in keeping the electrical contact in the film except that containing china clay. **This indicated that the cathodic protection ceased in a very short time when the painted specimen was dipped into an electrolyte solution.** However, as the corrosion potential showed that the protection of the substrate lasted at least 4 months (Fig. 1), and considering that the electrochemical reactions are not completely inhibited (Table II), it must be thought that **zinc powder acted absorbing oxygen and avoiding its reduction on the substrate.** This was stated in a previous paper [17].

CONCLUSIONS

1. The **composition** does affect the anticorrosive behaviour of the paints. Not only the zinc powder content influences the electrochemical properties of the paint but also the presence of extender pigments and the nature of the binder.
2. The **increasing in the zinc content** did not imply a considerable advantage. The same results could be obtained by other ways such as incorporation of extenders or controlling the hydrolysis degree of the binder.

3. The major differences among the different formulations arose when the painted specimens were **dipped into an electrolyte solution**. When exposed to the **laboratory atmosphere** they did not show any significant differences with respect to the corrosion behaviour because the silica film deposited on the metal surfaces protected them.

4. The **corrosion potential vs time curve** gives information about the paint film quality and the duration of the protective action. The **electrolytic zinc content** (and the related value called the "**effective zinc**" content) proved to be useful a tool to evaluate the differences among the formulations. **Resistance measurements** are not very effective by themselves to characterize the quality of the different formulations. However, the polarization resistance measurements are useful to elucidate the anticorrosive mechanism.

5. The **protection mechanism** rests mainly on the fact that the cathodic (oxygen discharge) and the anodic (zinc oxidation) reactions are obstructed due to the products deposited on the metallic surfaces. The cathodic reaction is slightly more polarized than the anodic one. This finding explains the fact that the protection afforded by these paints lasts several months even when the cathodic protection has ceased, generally after a short period. The low resistance values clearly show that there is not a barrier effect but a very poor partial blocking of the surface must be expected.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

REFERENCES

- [1] Lindqvist, S. A., Mészáros, L., Svenson, L.- **J. Oil & Colour Chem. Assoc.**, **68**, 10-14 (1985).
- [2] Romagnoli, R., Vetere, V.- **Corrosion Reviews**, **10** (1), 1-25 (1991).
- [3] Fragata, F. de L., Sebrao, M. Z., Serra, E. T.- **Corrosão e Proteção de Materiais**, **5**(1), 12-21 (1987).
- [4] Barajas, R., Bastidas, J. M., Morcillo, M., Feliú, S.- **Rev. Iber. Corros. y Prot.**, **XVIII**(2-6), 254-256 (1989).
- [5] Fragata, F. de L., Mussoi, C.R.S., Margarit, I.C.P., Moulin, C., Mattos, O.R.- Technical report to be held at the 16 Congresso Brasileiro de Corrosão.
- [6] Wilson, C. L., Wilson, D. W.- **Comprehensive Analytical Chemistry. Classical Analysis**. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1960.
- [7] Stern, M., Geary, MA. L.- **J. Electrochem. Soc.**, **104**, 56 (1957).
- [8] Callow, L. M., Richardson, J. A., Dawson, J. L.- **Br. Corros. J.**, **11**, 123 (1976).

- [9] Mansfeld, F.- **Corrosion**, **32**, 143 (1976).
- [10] Heitz, E., Schwenk, W.- **Br. Corros. J.**, **11**, 74 (1976).
- [11] Vetere, V.F., Armas, R.A., Romagnoli, R.- **Rev. Iber. Corros. y Prot.**, **20(2)**, 85-90 (1989).
- [12] Wormwell, J., Brasher, A.- **J. Iron Steel Inst.**, **162**, 129 (1949).
- [13] Leidheiser Jr., H.- **Prog. Org. Coatings**, **7**, 79-104 (1979).
- [14] Wolstenholme, J.- **Corr. Sci.**, **13 (7)**, 521-530 (1973).
- [15] Rajagopalan, K. S., Guruviah, S., Sundaram, M., Chandrasekharan, V.- **J. Scient. Ind. Res.**, **34**, 482-486 (1975).
- [16] Szauer, T.- **Prog. Org. Coatings**, **10**, 157-170 (1982).
- [17] Romagnoli, R., Vetere, V.F.- **Anales del 4° Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección**, Mar del Plata (Argentina), Vol. II, 473 (1992).

CHARACTERIZATION OF ZINC RICH PRIMERS ON NAVAL STEEL BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

CARACTERIZACION DE "PRIMERS" DE ZINC APLICADOS
SOBRE ACERO NAVAL POR ESPECTROSCOPIA
DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

A.C. Elías^{*}, S.G. Real^{**}, J.R. Vilche^{**}
R.A. Armas, C.A. Gervasi^{***} and A.R. Di Sarli^{***}

SUMMARY

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was applied over a wide frequency range to characterize the corrosion protection behaviour of zinc rich epoxy-polyamide and zinc rich ethyl-silicate paints on naval steel. Information concerning the properties of zinc rich paint (ZRP) coatings has been evaluated from the changes of open circuit potential and impedance spectrum with exposure time in ASTM artificial seawater.

Characteristic coating parameters obtained from non-linear fit routines of impedance spectra at different exposure times correlate well with the gradual coating deterioration as the barrier-like properties of the ZRP coatings are changed progressively. Results can be interpreted in terms of corrosion processes going on extensively through pores and cracks in the ZRP coatings.

Keywords (Palabras clave): *Electrochemical impedance spectroscopy, corrosion protection, zinc rich paints, open circuit potential, coating deterioration, barrier-like properties (Espectroscopía de impedancia electroquímica, protección contra la corrosión, pinturas ricas en zinc, potencial a circuito abierto, deterioro del recubrimiento, propiedades de barrera).*

INTRODUCTION

Zinc represents the most common corrosion protection coating material for iron type metallic substrates [1,2]. In the zinc base paints a high pigmentation level is required for electrical contact between adjacent zinc particles and between these particles and the steel substrate. Consequently, when the electrolyte solution reaches the steel/coating interface the dissolution reaction of the active

^{*} Instituto de Matemática, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia
Universidad Nacional de Tucumán.

^{**} Miembros de la Carrera del Investigador del CONICET
Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA),
Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Suc. 4, C.C. 16, (1900) La Plata.

^{***} Miembros de la Carrera del Investigador de la CIC

fraction of zinc provides cathodic protection to the steel during a certain time. Initially, the porous coating permeability is high and the aforementioned processes are rapid [3-7]. Accordingly, the substrate remains cathodically protected even where gaps in the coating are present causing the partial exposure of bare steel.

The accumulation of zinc corrosion products which have poor electrical conductivity, promotes the loss of electrical contact and diminishes the active surface area of the pigment. Subsequently, the galvanic action becomes less effective. As the exposure time increases, the deposition of inhibiting zinc compounds at the base of the coating pores followed by the sealing of the porous structure by the zinc corrosion products must undoubtedly occur to assure long-term protection [5,8]. Zinc rich paints (ZRP) can be used as a single coat shop primer for temporary protection and as primer in a multilayer coating system for long-term protection.

The use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the evaluation of protective coatings on metals and their interaction with corrosive environments, has provided valuable information which can be correlated with data obtained using conventional dc techniques. Impedance measurements have been found very useful for the characterization of paint-coated metals as a function of coating properties and exposure time.

In the present work the protective mechanisms of single coat ZRP layers are examined. Coatings performance of two types of ZRP (zinc rich epoxy- polyamide and solvent-based inorganic zinc rich, the latter being of self-cure type with partially hydrolyzed ethyl-silicate as vehicle and zinc dust as pigment) on naval steel were studied from polarization curves data, impedance measurements, and open circuit potential changes with the exposure time when immersed in artificial seawater. Pigment volume concentration (PVC) and coating thickness were systematically varied in the painted specimens to determine the adequate values in order to improve the protective behaviour.

EXPERIMENTAL

SAE 1020 steel plates 20x8x0.2 cm were used as metallic substrate. The metal surface was sandblasted to SA 2 1/2 (SIS Standard 05 59 00/1967). The specimens were vapour degreased with toluene and coated with the ZRP whose compositions are shown in Table I. The coated plates were placed in a desiccator at controlled temperature (20 ± 2 °C) for 7 days to complete drying. Dry film thickness was measured with an electromagnetic gauge, using an uncoated plate as reference. The average thickness was 75 ± 5 μm for all zinc rich epoxy-polyamide samples while for the zinc rich ethyl-silicate, samples of type 4 and 5, the thickness was 150 ± 10 μm and 75 ± 5 μm , respectively.

On each panel a cylindrical polyvinyl chloride tube was placed by using an epoxy adhesive to obtain good adhesion to the coated plate. A conventional three compartment cell was kept at 20 °C. All potentials are referred to the saturated calomel electrode (SCE) which served as the reference electrode, contacting the solution through a Luggin capillary tip. The electrolyte was artificial seawater according to ASTM Standard D/1141-65, without incorporating heavy metals, pH 8.2.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements in the frequency range $1 \text{ mHz} \leq f \leq 50 \text{ kHz}$ were performed at the corrosion potential as a function of exposure time in the electrolyte solution using Solartron 1250 FRA and 1186 EI. Details on hardware arrangement and data processing for the electrochemical

measurements have been given elsewhere [9]. The geometrical area of the coated naval steel plates exposed for impedance measurements was 17 cm². For quasi-steady-state polarization curves obtained potentiodynamically at a low scan rate $v = 0.2$ mV/s, masked electrodes of 1 cm² geometrical area were employed. All painted samples exhibited for the cathodic process the characteristic concentration polarization of the oxygen reduction reaction whereas the profile of the anodic curve indicated that the zinc dissolution reaction occurs even at relatively low overpotentials on the zinc paints [10].

TABLE I

Composition of the paints (g/100 g)

Component	Type of ZRP samples			
	1	2	3	4-5
Epoxy-Polyamide	60.0	40.0	30.0	---
Ethyl-Silicate	---	---	---	31.5
Zinc	40.0	60.0	70.0	68.5
Total solids	67.1	77.5	81.9	81.7

RESULTS AND DISCUSSION

Zinc rich epoxy-polyamide paints

After immersion of the steel plates properly coated with zinc rich epoxy-polyamide paints in the electrolyte, the corrosion potential (E_{corr}) changes gradually (Fig. 1) from an initial potential value of about -1.07/-0.90 V (vs. SCE) to more positive values reaching a common level which lies intermediate between zinc and steel corrosion potentials in seawater. The stationary values of $E_{\text{corr}} \approx -0.60 \pm 0.06$ V attained after ca. 40-50 days of immersion correspond to a situation where the zinc galvanic action is probably suppressed due to the partial stabilization of corrosion products on the pigment surface. Under these circumstances attack of the substrate (red rust) can be visually observed at several localized spots on the epoxy-polyamide samples.

Typical impedance spectra carried out at different immersion times for zinc rich epoxy-polyamide coated steel are depicted in Fig. 2. The main features of these Nyquist diagrams involve a capacitive semicircle in the high-frequency region followed in the low frequency part by an approximately linear behaviour with a slope close to unity corresponding to a phase angle of 45° to the real axis. At short exposure times, the high-frequency locus is dominated by an apparent resistive-capacitive system which contains information on the coating properties and the charge transfer kinetics. The latter process can be mainly associated with the pigment dissolution reaction as suggested by the observed corrosion potential values being similar to that of metallic zinc electrodes in the same electrolyte [11]. The capacitive contribution merges as a slight distorted loop as a consequence of the porous nature of the electrode [12,13]. Deviation from the ideal

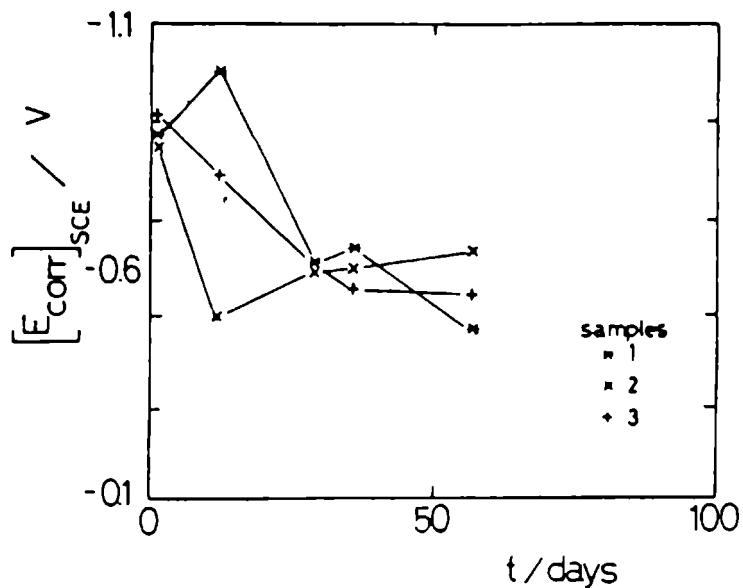


FIG. 1.- Dependence of E_{corr} on exposure time for epoxy-polyamide samples. Numerals indicate sample number.

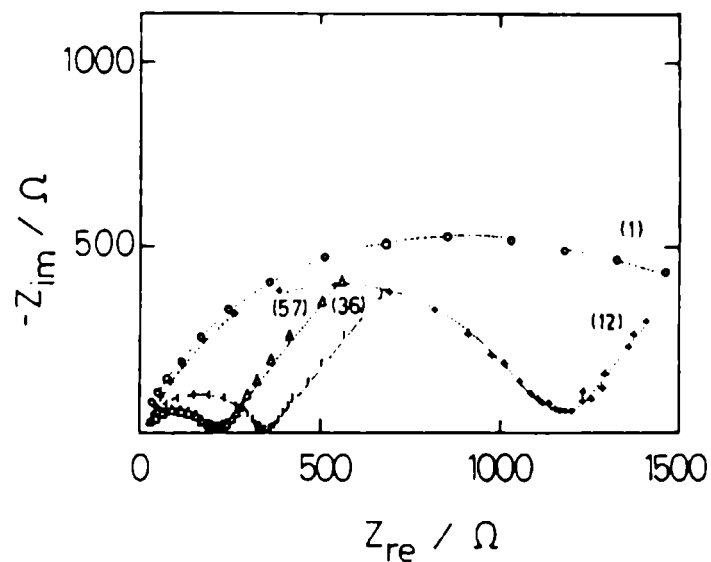


FIG. 2.- Nyquist plots of zinc rich epoxy-polyamide coated steel (samples of type 3) obtained in the $50 \text{ kHz} \leq f \leq 1 \text{ mHz}$ frequency range at different exposure times. Numerals indicate the immersion time in days.

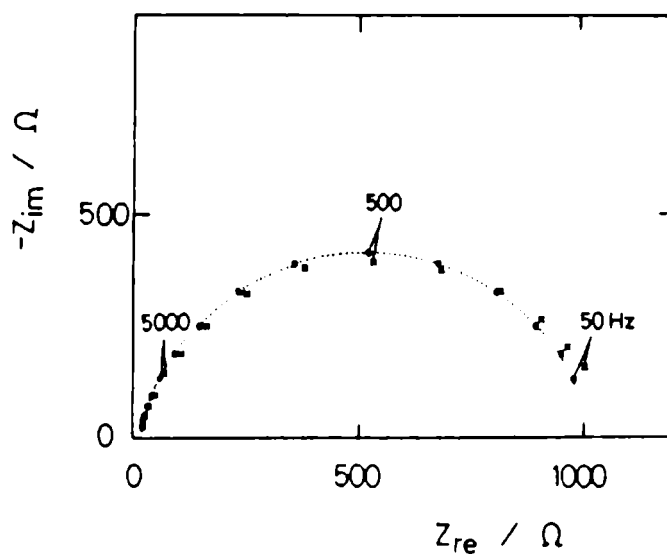


FIG. 3.- Simulation of the experimental impedance spectrum obtained at relatively high frequencies for zinc rich epoxy-polyamide coated steel (sample of type 2) after 12 days immersion time, using the transfer function corresponding to a parallel R_1 -CPE element.

Simulation parameters: $C = 0.322 \mu\text{F}$; $R_1 = 10^3 \Omega$; $\alpha = 0.87$ and $R_\Omega = 2.1 \Omega$

RC behaviour in terms of a distribution of time constants due to surface inhomogeneities, roughness effects, and variations in properties and composition of surface coatings can be considered in a dispersion formula for the corresponding transfer function [14].

It is worth noting that the impedance spectra recorded at increasing immersion times (Fig. 2) exhibit the same general characteristic features but the magnitude of the overall impedance gradually decreases. These results suggest that the electrolyte penetration of the coating is in progress. The shape of the impedance diagrams at low frequencies is clearly related to the relaxation of a mass transport process which can be attributed to the oxygen reduction reaction. It is interesting to note that as data obtained from comparable experiments carried out with coated rotating disc electrodes were practically unaffected by hydrodynamic conditions, the mass transfer controlled step takes place predominantly inside the pores of the film.

The impedance diagrams obtained at relatively high frequencies can be described, in principle, by a transfer function corresponding to an equivalent circuit consisting of a series combination of the uncompensated electrolyte resistance R_{Ω} and a parallel R_1 -CPE element, with the constant phase element defined as $CPE = (C s^{\alpha})^{-1}$ where $s = j\omega$ is the complex variable for a sinusoidal system perturbation with $\omega = 2\pi f$. Optimum fit results are shown in Fig. 3.

For the zinc rich epoxy-polyamide coatings, the dependences of R_1 and C on both the type of binder and the pigment (Fig. 4) reveal that samples of types 2 and 3, which were more heavily zinc loaded (60 % and 70 %, respectively) exhibit lower and more stable values of R_1 (Fig. 4a) than less pigmented samples of type 1 (40% Zn). The relatively small changes of R_1 and C values with the exposure time in the electrolyte for samples of types 2 and 3 can be ascribed to the fact that the binder retained its good barrier properties leading to a limited increase in the corrosion rate of the pigment. On the other hand, the best dielectric performance observed for samples 1, i.e. low C values (Fig. 4b), indicates that the coating with a higher content of binder (60 % w/w), while exhibiting higher R_1 values, behaves according to a lower water uptake. Thus, the coating composition delays water penetration which in turn is indeed necessary to complete the electrical circuit for the cathodic protection action and its associated faradaic process. At longer exposure times the drop in the values of R_1 is more pronounced for samples of type 1. This indicates an accelerated degradation of the barrier coating properties.

Zinc rich ethyl-silicate paints

The initial corrosion potential of naval-steel plates coated with zinc rich ethyl-silicate paints lies also close to that corresponding to metallic zinc in seawater. For samples of type 4, E_{corr} remains practically unchanged at a value of about -1.0 V/SCE even after 100 days immersion time, while for samples of type 5 E_{corr} moves gradually more positively, approaching a value between those corresponding to the zinc and steel corrosion potential (Fig. 5). These results point out the remarkable influence of the ZRP thickness on the corrosion protection performance during the exposure time.

Typical impedance spectra measured at different immersion times with zinc rich ethyl-silicate coated steel are depicted in Fig. 6 for samples of type 4 and in Fig. 7 for samples of type 5. These Nyquist diagrams, after ohmic drop correction, exhibit in the high-frequency region a constant phase angle of about 45°. This

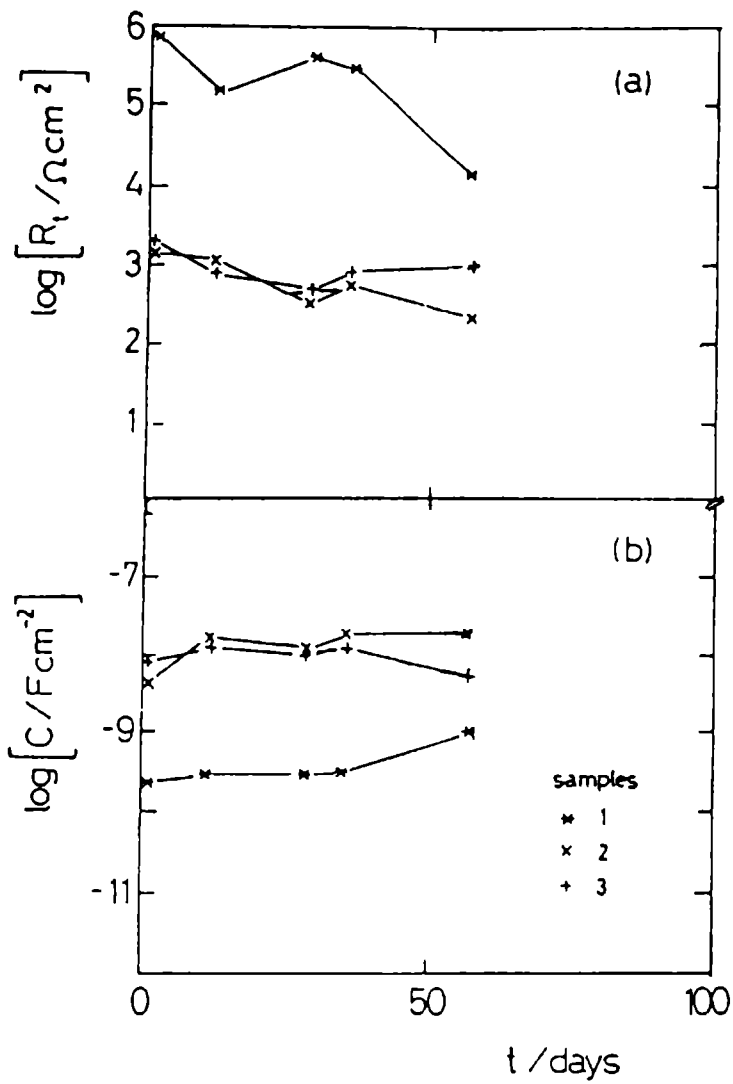


FIG. 4.- Dependence of R_t (a) and C (b) on the exposure time in artificial seawater for the zinc rich epoxy-polyamide samples whose composition are shown in Table I.

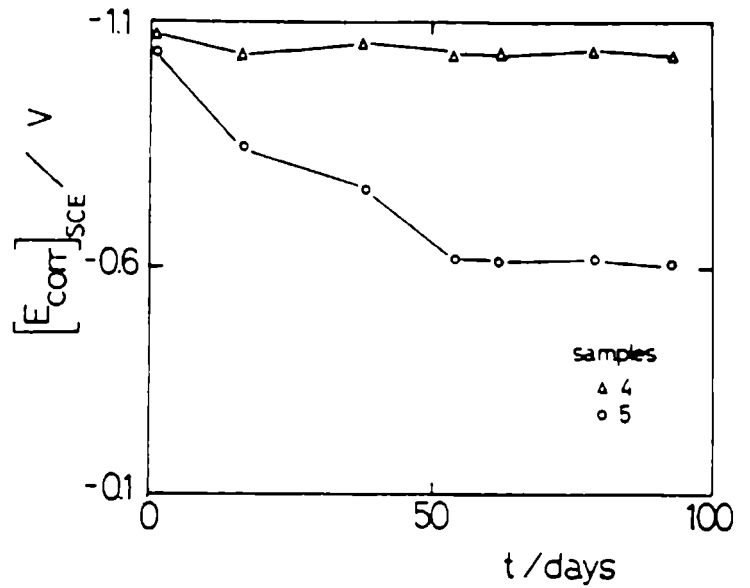


FIG. 5.- Dependence of E_{corr} on exposure time for zinc ethyl-silicate coated samples. Numerals indicate sample number.

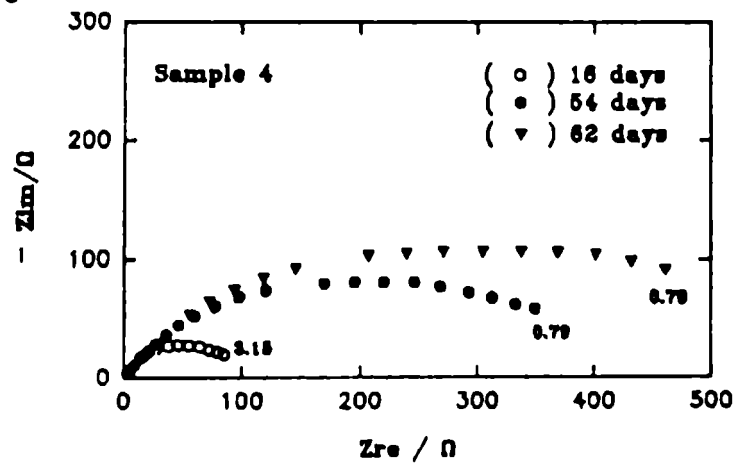


FIG. 6.- Nyquist plots of zinc ethyl-silicate coated steel (samples of type 4) obtained at different exposure times.

behaviour is typical for porous systems and it can be explained using the cylindrical-pore model [15,16]. At intermediate frequencies the shape of the impedance diagrams involves a depressed capacitive semicircle for samples of both types 4 and 5. In the low frequency range, the impedance spectra obtained with thin samples of type 5 clearly show the relaxation of a mass transport process which can be related to the oxygen reduction, however with samples of type 4 the spectrum was very noisy.

With increasing immersion time the impedance spectra exhibit the same general characteristic features but the magnitude of the overall impedance gradually increases for samples of type 4 (Fig. 6) being practically independent for samples of type 5 (Fig. 7). The results shown in Fig. 6 suggest that the coating deterioration is in progress. The charge transfer kinetics information contained in the impedance spectra can be mainly associated with the pigment dissolution reaction. Under these conditions voluminous corrosion products (white rust) were found on thin ethyl-silicate coatings.

The most accurate description of the experimental impedance spectra was obtained in terms of a transfer function based on a transmission line model [17-19] by assuming n cylindrical pores linked in parallel in the coating structure. Accordingly, let us consider a cylindrical pore characterized by a radius r_p , length ℓ , and number of units N . Each R_k , C_k , and $R_{t,k}$ element of the transmission line associated with a pore is given by:

$$R_k = R_0 / N$$

$$C_k = 2 \pi r_p \ell C_d N^{-1}$$

and

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

where $R_0 = \ell (\pi K r_p^2)^{-1}$ corresponds to the electrolyte resistance (Ω) of a pore between its aperture and the bottom, K is the electrolyte conductivity inside the pore, and C_d and R_t are the specific interfacial capacitance (F/cm^2) and the charge transfer resistance (Ωcm^2), respectively. The impedance contribution related to each pore for the $(k-1)$ th element of the transmission line can be expressed as:

$$Z_{k-1} = R_{k-1} + \frac{1}{j \omega C_{k-1} + (R_{p,k-1})^{-1} + (Z_k)^{-1}}$$

The good agreement between the calculated and experimental admittance data are shown in Fig. 8. Consequently, the transmission line model allows the simulation of admittance plots that exhibit frequency dispersions which are very similar to those experimentally observed. The pore parameters as well as interfacial parameters derived from the fitting procedure are included in caption of Fig. 8. The electrochemically active area of these porous coatings can be calculated as follows:

$$A = n 2 \pi r_p \ell$$

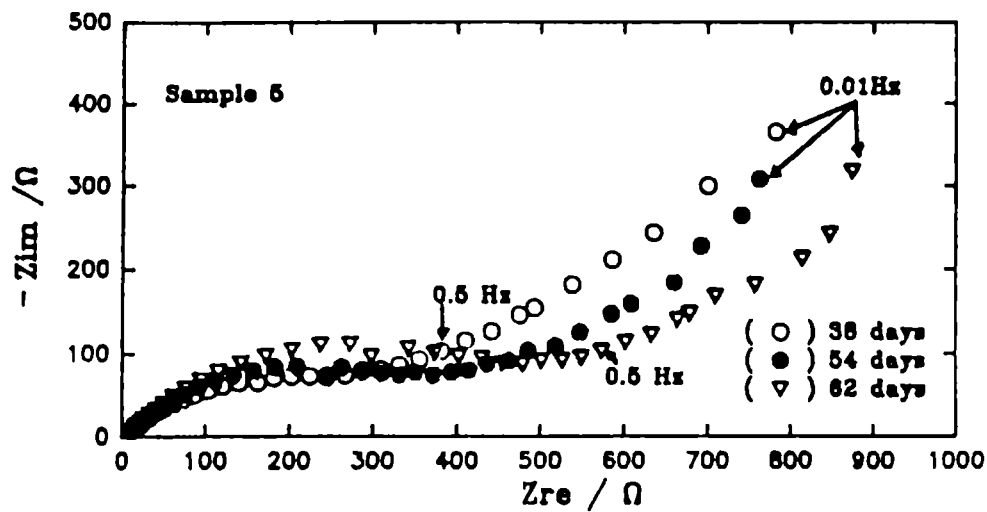


FIG. 7.- Nyquist plots of zinc ethyl-silicate coated steel (samples of type 5) obtained at different immersion times

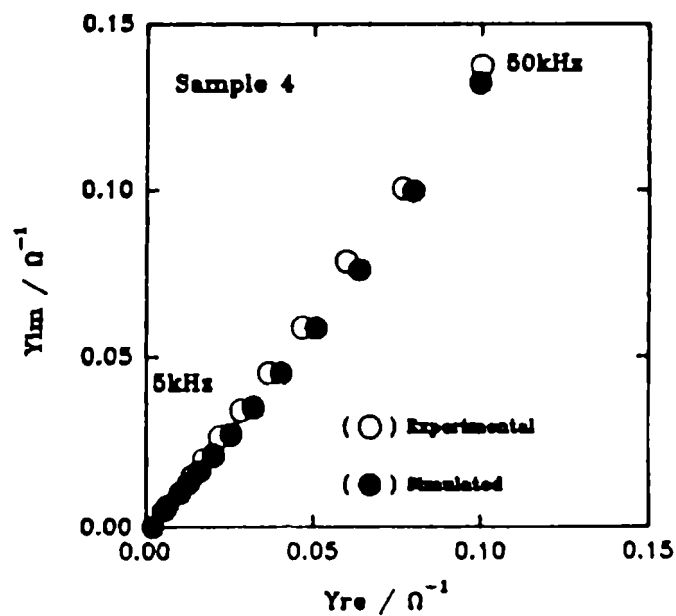


FIG. 8.- Calculated and experimental admittance plots obtained for zinc rich ethyl-silicate coated steel (samples of type 4) after 62 days immersion time using a transfer function based on a transmission line model.

Simulation parameters: $r_p = 1.59 \times 10^{-4}$ cm; $l = 1 \times 10^{-2}$ cm; $n = 6.5 \times 10^5$; $C_d = 28 \mu\text{F}/\text{cm}^2$; and $R_i = 440 \Omega\text{cm}^2$.

The parameters derived from the fitting procedure of EIS data reveal clearly that the electrochemically active area of the thick zinc rich ethyl-silicate paints decreases with increasing immersion time. This time dependence of the zinc active area corresponds to the decrease of the pore radius with immersion time. This fact can be related to a loss of electrical contact between the zinc particles themselves due to the accumulation of corrosion products.

CONCLUSIONS

The results of the electrochemical techniques used to assess the protective behaviour of two ZRP correlate well with one another and with visual observations. Accordingly, as E_{corr} approaches the typical value for naval steel in sea water, corrosion products can be observed at several localized points on the ZRP samples. Red rust spots on epoxy-polyamide samples and voluminous white rust corrosion products on thin ethyl-silicate coating were found. The good correlation between EIS data and ZRP coating performance during immersion in seawater demonstrates clearly the predictive capabilities which could be derived from monitoring of impedance spectrum parameters.

Impedance data for the epoxy-polyamide paints can be discussed in terms of a transfer function model corresponding to the equivalent circuit for the steel/ZRP coating system involving the contributions of a parallel R_1 -CPE element at high frequencies for the paint film electrical properties and a Warburg-like behaviour at low frequencies. The relative influence of diffusion processes through the paint film depends on exposure time of the ZRP in the aggressive media.

In the simple model considered for organic ZRP in the present work, flaws are mainly related to the porosity of the ZRP. Corrosion of ZRP coated steel involves defect formation, penetration of aggressive media, loss of adhesion, and attack of the substrate. EIS data can be used to detect and evaluate the early degradation of ZRP coatings on steel.

For ethyl-silicate paints the most accurate description of the experimental impedance spectra was obtained in terms of a transfer function based on a transmission line model assuming cylindrical pores in the coating structure.

The present results indicate that the type of binder used is of paramount importance in the relative duration of each period of protective action, i.e. an initial stage of cathodic protection and a final stage of barrier layer type protection. Results are encouraging for life prediction by proper impedance data evaluation.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

REFERENCES

- [1] Brodd R.J. and Leger V.E.- In **Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements**, Vol. 5 (Edited by A.J. Bard), p. 35, Marcel Dekker, New York, 1976.
- [2] Munger C.G.- **Corrosion Prevention by Protective Coatings**. Published by NACE, Houston, 1984.
- [3] Mayne J.E.O.- In **Pigment Handbook**, Vol. 3 (Edited by T.C. Patton), J. Wiley & Sons, New York, 1973.
- [4] Fernández Prini R. and Kapusta S.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **62**, 92, 1979.
- [5] Ross T.K. and Wolstenholme J.- **Corros. Sci.**, **17**, 341, 1977.
- [6] Hare C.H., O'Leary M.J. and Wright S.J.- **Modern Paint and Coatings**, **73**(6), 30, 1983.
- [7] Mayne J.E.O. and Evans U.R.- **J. Soc. Chem. Ind.**, **22**, 109, 1944.
- [8] Ross T.K. and Lingard J.- **Trans. Inst. Metal Finish.**, **40**, 186, 1983.
- [9] Castro E.B., Real S.G., Milocco R.H. and Vilche J.R.- **Electrochim. Acta**, **36**, 117, 1991.
- [10] Armas R.A., Gervasi C. A., Di Sarli A.R., Real S.G. and Vilche J.R.- **Corrosion (NACE)**, **48**, 379 (1992).
- [11] Díaz A., González S. and Arévalo A.- **Rev. Iberoam. Corros. y Prot.**, **19**, 15, 1988.
- [12] Szauer T. and Brandt A.- **J. Oil Col. Chem Assoc.**, **67**, 13, 1984.
- [13] Frydrych D.J., Farrington G.C. and Townsend H.E.- In **Corrosion Protection by Organic Coatings** (Edited by M. Kendig and H. Leidheiser), The Electrochemical Society Inc., Vol. 87-2, Pennigton, NJ, 1987.
- [14] Bohe A.E., Vilche J.R., Jüttner K., Lorenz W.J. and Paatsch W.- **Electrochim. Acta**, **34**, 1443, 1989.
- [15] de Levie R.- **Electrochim. Acta**, **10**, 113, 1965.
- [16] de Levie R.- In **Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering** (Edited by P. Delahay.), Vol. VI, p. 329, Interscience, New York, 1961.
- [17] Keiser H., Beccu K.D. and Gutjhar M.A.- **Electrochim. Acta**, **29**, 539, 1976.
- [18] Real S.G., Vilche J.R. and Arvia A.J.- **J. Electroanal. Chem.**, **341**, 181, 1992.
- [19] Real S.G., Gervasi C.A., Di Sarli A.R. and Vilche J.R., in preparation.

CHARACTERIZATION OF THE ATMOSPHERIC CORROSION PRODUCTS FORMED ON LOW CARBON STEEL, ALUMINUM, COPPER, AND ZINC SPECIMENS

CARACTERIZACION DE PRODUCTOS DE CORROSION ATMOSFERICA FORMADOS EN PROBETAS DE ACERO DE BAJO CONTENIDO EN CARBONO, ALUMINIO, COBRE Y CINC

S.L. Granese*, E.S. Ayllón*, B.M. Rosales* , F.E. Varela** ,
C.A. Gervasi*** and J.R. Vilche**

SUMMARY

In the frame of the cooperative CYTED-D program, different techniques were used in the project "Iberoamerican Map of Atmospheric Corrosion (MICAT)" to characterize the corrosion products formed on low carbon steel, Al, Cu, Zn, and galvanized steel. Results obtained using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization curves at low scan rate in 0.1 M Na₂SO₄ at 20 °C revealed the uneven passivating properties of the corrosion layers produced on the various metals tested after the first year of exposure in different environmental conditions at the outdoor stations. Electrochemical data were complemented with SEM observations and energy dispersive X-ray analysis of the specimens surfaces.

Keywords (Palabras clave): *Atmospheric corrosion, corrosion products, electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization curves, passivation properties (Corrosión atmosférica, productos de corrosión, espectroscopía de impedancia electroquímica, curvas de polarización potenciodinámica, propiedades pasivantes).*

INTRODUCTION

Atmospheric corrosion is a process of great practical and economic importance since the knowledge of corrosivity of the atmosphere can be used for the selection of materials and protective systems to reduce corrosion damage. The electrochemical nature of the atmospheric corrosion process [1] suggests the usefulness of its analysis throughout different dc and ac techniques. The protectiveness of the corrosion products formed on the exposed metals [2] depends on their chemical composition, conductivity, adherence, compactness, solubility, hygroscopicity and

* CITEFA-CONICET, Centro de Investigaciones en Corrosión (CEICOR),
Zufriategui 4380, (1603) Villa Martelli.

** Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA),
Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Suc. 4, C.C. 16, (1900) La Plata.

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

morphology. These properties are mainly determined by the composition and metallurgical history of the metal or alloy[2-4] as well as ambient variables, like atmospheric conditions, type and level of pollutants and wet-dry cycles[5]. They can be revealed using SEM, surface analysis, and both dc and ac electrochemical techniques[6-9].

For the development of the project denoted Iberoamerican Map of Atmospheric Corrosion (MICAT), the ISO methodology[10] was adopted to characterize corrosivity of atmospheres. In similar form to the ISOCORRAG project, the purpose is to employ a corrosion normalization procedure which could be undertaken by the R&D laboratories involved to compare the aggressiveness of atmospheres in the participating countries, estimated through weight-loss tests as well as the effect of ambient and common atmospheric variables for various metals.

Low carbon steel and pure zinc, copper, and aluminum were selected as testing materials. Outdoor exposure stations with well defined meteorological and environmental conditions in different countries allowed to obtain the necessary information to correlate both type of data. Taking into account those abundant results available, two main objectives will be fulfilled: (i) the evaluation of the initially proposed methodology in order to introduce, eventually, necessary modifications to improve the different norms; and (ii) having an appropriate relationship between weight-loss of metals and ambient parameters, it should be explore the possibility to enlarge the number of sites with well known atmosphere corrosiveness using the ordinary meteorological and pollution information of these sites to test metals during various years, avoiding the tedious weight-loss determinations.

For the MICAT Project, instead of using triplicate samples of each material as it is usually done, four replicated were exposed for each period in all the outdoor stations to better exploit the cooperative work. This 4th sample is being used to analyze different aspects which could contribute to elucidate the mechanisms of atmospheric corrosion for the metals under testing in the distinct environmental conditions of each region.

The aim of this paper is to discuss data obtained from the characterization of the corrosion products formed on various metals after the first year of exposure in different Test Stations of the Iberoamerican Network, by using complementary electrochemical and optical techniques. The methodology used to analyze the protective properties of corrosion products formed through different corrosion mechanisms of metals and alloys, was applied to samples weathered one year in randomly chosen sites. This fact will allow to select the most useful way to get mechanistic information of the atmospheric corrosion of the studied metals.

EXPERIMENTAL

Samples of low carbon steel, aluminum, copper, and zinc (Table I) were exposed for a period of one year at several locations in Iberoamerica covering rural, urban, marine, and industrial atmospheric conditions. The environmental factors prevailing in the outdoor test stations (Table II) were well monitored in order to study their influence on the atmospheric corrosion processes. The corrosion products thus formed were characterized by using electrochemical dc and ac measurements, SEM observations, and surface chemical analysis (EDAX).

The electrochemical experiments were performed in 0.1 M Na₂SO₄ at 20 °C. The

TABLE I**Chemical composition of the exposed metals (% w/w)**

Steel	C	0.076	S	0.010	Cu	0.03
	Mn	0.39	Cr	0.03	Sn	0.003
	Si	0.065	Ni	0.04	Al	0.057
	P	0.015	Mo	0.001	Ti	0.003
Copper	Pb	0.005	Ni	0.01	P	0.0067 (Sn vestiges)
Zinc	Pb	0.0063	Cu	0.0004	Sn	< 0.0005
	Cd	0.0009	Fe	0.0007	Al	< 0.0008
Aluminum	Si	0.06	Mn	0.002	Cr	0.002
	Fe	0.12	Mg	0.001	Zn	0.003
	Cu	0.003	Ti	0.007	B	0.001
	Pb	0.001				

TABLE II**Outdoor test stations**

Country	Station	Environment	Pollutant (mg m ⁻² day ⁻¹)	
			[Cl]	[SO ₂]
Argentina	Iguazú	Rural	---	---
Brasil	A. do Cabo	Marine	2000	---
Colombia	Isla Naval	Marine	70	48
Mexico	Potosí	Urban	---	30
Peru	Pucallpa	Rural	---	---
	San Borja	Urban	20	29
Portugal	Leixoes	Marine-Industrial	162	45

electrolyte solution was prepared from analytical grade (p.a. Merck) reagents and triply distilled water purified in a Milli-Q reagent grade system. A three-compartment electrolysis Pyrex cell was employed. Potentials were measured and referred to in the text, against a SCE reference electrode properly shielded. A large-area Pt plate was used as counter electrode.

The polarization curve measurements on pieces of 1 cm² apparent area of the different metals, were run at a low scan rate of 1 mV/min both in the presence and in the absence of air in the electrolyte, starting from the corresponding open circuit potential, using Tacussel potentiostats and Servovit 13 potential scanners. In the presence of air magnetic stirring was applied, whereas deoxygenation was performed by 99.99% N₂ bubbling.

For impedance measurements an activated platinum probe was coupled to the reference electrode through a 10 μF capacitor to reduce phase shift errors at high frequencies. A detailed description of both hardware arrangement and data processing have been given elsewhere[11-14]. Impedance spectra were obtained at the corrosion potential in the frequency range 10⁻³ Hz ≤ f ≤ 50 kHz using a frequency response analyser (Solartron FRA 1250) and an electrochemical interphase (Solartron EI 1186), which were integrated with both an Apple IIe computer and a PC compatible system. Geometrical area of the working electrodes was 1.13 cm².

The SEM observations were made using a Philips 515 microscope, which was coupled to a 9100 EDAX for the surface analysis. The test samples were metallized with Al previous to the SEM observation. After the SEM-EDAX analysis the corrosion products were eliminated to determine the morphology of the respective metal attack. Accordingly, data obtained from SEM and EDAX were used to characterize the morphology and chemical heterogeneities of the corrosion products and underlying attacks.

RESULTS AND DISCUSSION

Comparing the polarization curves in the absence and in the presence of oxygen it can be concluded that the main cathodic reaction is the reduction of the corrosion products. Then it was not necessary to perform them under the conditions of both mentioned media. The results on plain C steel samples informed in Fig. 1 have been obtained in oxygen-containing solution. The corresponding cyclic polarization curves are shown in Fig. 2, including also data obtained for non-exposed steel as blank. For the sake of comparison Fig. 3 exhibits the polarization curves of Zn samples in 4 outdoor sites. These results reveal that the different behaviours are related to the distinct ambient conditions prevailing in the corresponding exposure stations. SEM and EDAX analysis performed on the tested metals evidenced very uneven behaviour and corrosion products distribution for the different metals and environments (Figs. 4-10).

The cyclic polarizations gave more information than the single anodic and cathodic ones, about the protectiveness of the rusts formed on steel in the distinct sites. The film formed on the bare steel (last curve of Figs. 1 and 2) after the first anodic cycle provokes a passivity current of the same order of magnitude than those observed for steel exposed in the distinct sites during the first anodic polarization. The main difference observed among the rusts formed at various outdoor sites arises from their open circuit potentials. On the other hand, Zn specimens exhibit considerable differences in the polarization curves and in the behaviour of the corrosion films, which are strongly affected by the ambient

conditions prevailing in the outdoor test stations (Fig. 3).

In respect to the morphology and EDAX analysis, the main result to be considered is the uneven distribution of the attack, specially in the case of Al specimens due to its localized character, and also for steel where the thickness of the rust varies remarkably even in a same sample. Those differences could influence the results of analysis performed depending on the selected area. In fact, EDAX analysis revealed great differences in composition for corrosion products of similar aspect on the same sample of 1 cm².

Furthermore, the EDAX determinations revealed uneven pollutants distribution, depending on the magnification considered and area selected. For Zn typical aspect and compositions are shown in Fig. 4, where the presence of S, low Cl and other solid pollutants coming from the ground, appeared on the sample exposed at the San Borja test station. Increasing amounts of Cl and SO₂ produced corrosion product films which are less compact and inhomogeneous in thickness, as it can be seen in Figs. 5 and 6 for samples exposed at Isla Naval and A. do Cabo marine stations.

Analogous results can be observed on Cu samples by comparing data depicted in Figs. 7, 8, and 9 for San Borja, Isla Naval, and Leixoes stations, respectively. EDAX on these samples revealed high peaks corresponding to Cl and S with contaminants like Si, Al, Ca, Mg, Fe, and K coming from the soil.

Al samples showed big areas free of attack, as well as surface regions which exhibits pitting of different deepness, corrosion products and dust in various proportions, depending on the exposure site. A typical micrograph of a sample from Leixoes is shown in Fig. 10. The EDAX spectrum was obtained on the pit while on the unattacked areas around it the only element detected was Al.

Impedance spectra for the different tested electrode materials are depicted in Fig. 11 to 14. Data analysis through non-linear complex fit routines were performed in order to obtain the polarization resistance (R_p) values defined by:

$$R_p = \lim_{s \rightarrow 0} Z(s)$$

where $Z(s)$ is the electrode impedance corrected for the ohmic resistance contribution and s the complex variable ($s = j\omega$) for a sinusoidal small signal perturbation.

Impedance measurements in the low-frequency region required special precautions to obtain reliable data since even at frequencies in the vicinity of 10⁻³ Hz, some experimental spectra displayed a reactive impedance. In those cases where considerable extrapolation is required to estimate the value of R_p , the corresponding data are no informed in this paper. However, computer analysis of impedance spectra with multiple time-constants can be performed to derive R_p even if less than a full semicircle in the low frequency range is determined and/or the semicircle is depressed with its center below the real axis.

It is interesting to note that this simple analysis of the corrosion behaviour, based on R_p values represents an initial approach to determine whether impedance techniques can prove useful to compare the relative corrosiveness of different atmospheric conditions. Further work is required for deriving mechanistic and kinetic information for processes occurring at the corroding interface.

The corrosion rates of metals determined from weight-loss measurements are

TABLE III

Weight losses of plain C steel, Zn, Cu and Al in the outdoor test sites after the first year of exposition

Test station	Steel	Zn (g/dm ² year)	Cu	Al	max. pit deepness (μ)
Iguazú	0.45	0.17	0.09	0.0008	---
A. do Cabo	9.81	0.69	0.29	0.68	5
Isla Naval	1.24	0.39	0.38	0.10	12
Potosí	2.93	0.11	0.05	0.07	---
Pucallpa	1.23	0.07	0.05	0.0004	10
San Borja	2.16	0.11	0.09	0.02	180
Leixoes	6.22	0.20	0.37	0.03	100

TABLE IV

Corrosion rates (in μA/cm²) estimated from polarization curves

Test station	Steel	Zn
Iguazú	90	---
A. do Cabo	---	40
Isla Naval	60	---
Potosí	25	---
Pucallpa	90	2
San Borja	---	17
Leixoes	15	5
(Blank)	315	

TABLE V

Polarization resistance data calculated from impedance spectra (R_p/MΩ)

Test station	Al	Cu	Zn
A. do Cabo	0.89	0.12	0.01
Isla Naval	0.44	0.08	0.01
Potosí	8.20	---	---
Pucallpa	1.30	0.71	0.02
San Borja	4.80	0.62	0.004
Leixoes	0.13	0.06	---

presented in Table III, whereas data obtained from dc and ac electrochemical techniques are summarized in Tables IV and V. Comparing the corrosion rates shown in Table III, in terms of weight-loss of metals, the best correlation with electrochemical results was achieved for Cu using EIS measurements. According to the R_p values, the corrosiveness of the different environments for the tested aluminium alloys, can be sequentially ordered as follows: urban < rural < marine < marine-industrial. Taking into account the two urban atmospheres, the one with higher pollutant levels, higher average temperature, and higher HR and TDH induces the lower R_p . It is worth noting that a change of about two orders of magnitude results in the R_p values from the most aggressive condition to the mildest one, i.e. $8 \times 10^6 \Omega \geq R_p \geq 0.1 \times 10^6 \Omega$. Likewise, copper presents clearly an onefold drop in R_p from the largest value ($7 \times 10^5 \Omega$) to the smallest value ($0.6 \times 10^5 \Omega$).

Taking into consideration the whole set of values, the smallest R_p (in the order of $10^4 \Omega$) corresponds, as expected, to the zinc samples. However, in this case there is little variation in the corrosion rates for the different atmospheric-exposure sites. As it is evident from the above presented results, EIS measurements result fairly sensitive to detect significant environmental differences between the exposure outdoor sites and hence it has proved suitable to monitor atmospheric corrosion rates, at least in a qualitative fashion.

Further works to introduce system models based on theoretical transfer function to simulate impedance spectra as well as the use of IR, X-ray, and Mössbauer spectroscopies to determine the chemical composition of corrosion products are in progress.

REFERENCES

- [1] Evans U.R.- *Nature*, 206-280, 1965.
- [2] Stratmann M., Bohnenkamp K. and Engell W.J.- *Corros. Sci.*, **23**, 969-985, 1983.
- [3] Copson H.R.- *Proceedings of the ASTM*, **45**, 2-38, 1945.
- [4] Suzuky I., Hisamatsu Y. and Masuko N.- *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2211-2215, 1980.
- [5] Pourbaix M.- Une Méthode Electrochimique Rapide de Prédétermination de la Corrosion Atmosphérique. *Rapports Techniques CEBELCOR*, **109**, 1-13, 1969.
- [6] Rosales B.M. and Ayllon E.S.- In *Atmospheric Corrosion* (Edited by W.H. Ailor), John Wiley & Sons Inc., New York, 501-508, 1982.
- [7] Ayllon E.S., Granese S.L. and Rosales B.M.- *Proceedings 3rd Iberoamerican Congress on Corrosion and Protection*, Brazil, 427-438, 1989.
- [8] Moroishi T. and Satake J.- *Transactions ISIJ*, Tokio, **11**, 397-401, 1971.
- [9] Ito S., Kihira H. and Murata T.- *ASTM STP 965* (Edited by S.W. Dean and T.S. Lee), ASTM, Philadelphia, 366-373, 1988.
- [10] ISO/DP 9223 Corrosion of Metals and Alloys. Classification of Corrosivity Categories of Atmospheres. ISO/DP 9224. Guiding Values for the Corrosivity Categories of Atmospheres. ISO/DP 9225. Aggressivity of Atmospheres. Methods

of Measurements of Pollution Data. ISO/DP 9226. Methods of Determination of Corrosion Rate of Standard Specimens for the Evaluation of Corrosivity.

- [11] Castro E.B., Real S.G., Saidman S.B., Vilche J.R. and Milocco R.H.- **Materials Science Forum**, **44/45**, 417-432, 1989.
- [12] Milocco R.H., Castro E.B., Real S.G. and Vilche J.R.- In **Transient Techniques in Corrosion Science and Engineering** (Edited by W.H. Smyrl, D.D. Macdonald and W.J. Lorenz). The Electrochemical Society Inc., Pennington, 88-101, 1989.
- [13] Castro E.B., Real S.G., Milocco R.H. and Vilche J.R.- **Electrochim. Acta**, **36**, 117-126, 1991.
- [14] Castro E.B. and Vilche J.R.- **J. Electroanal. Chem.**, **323**, 231-246, 1992.

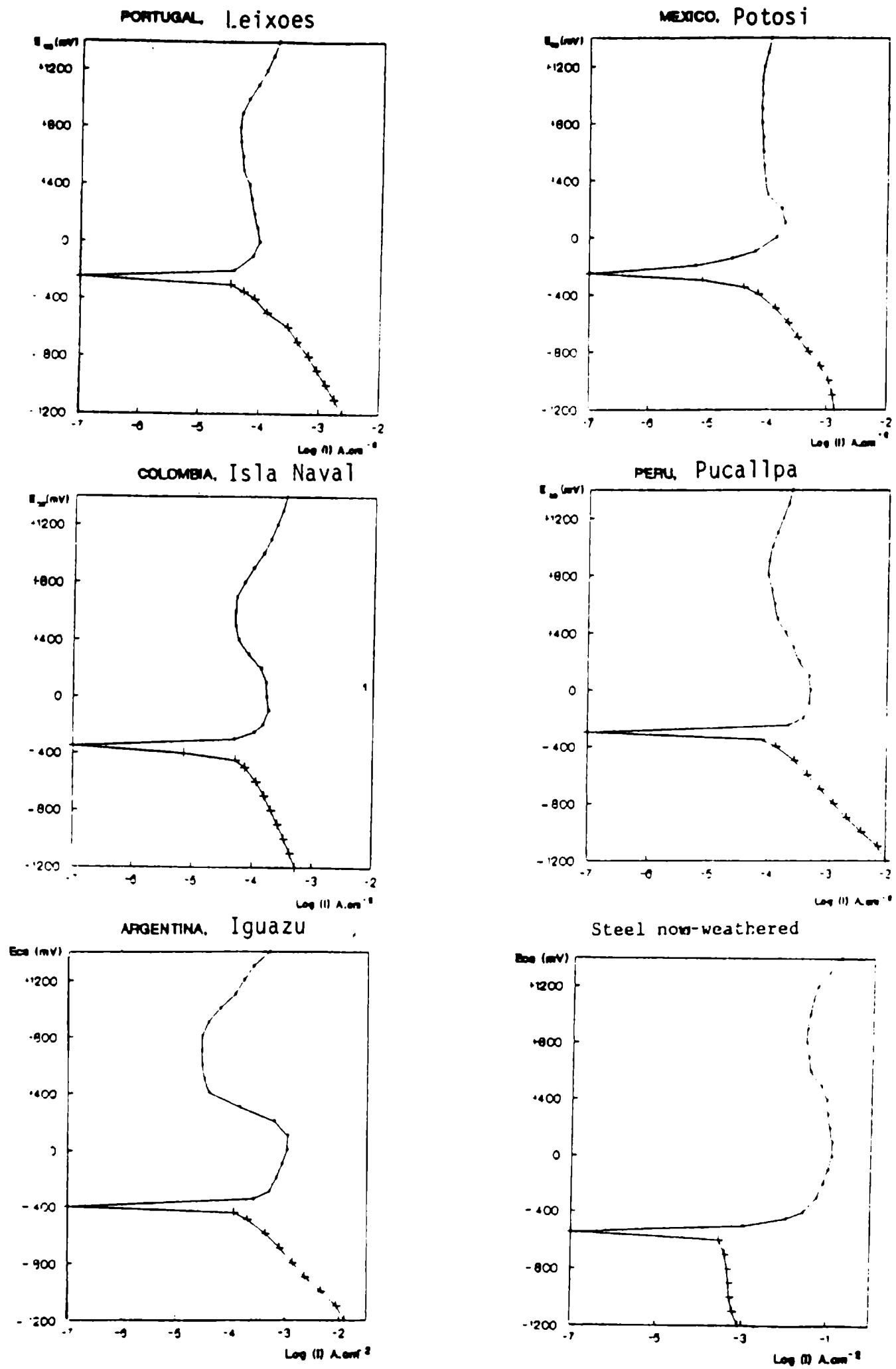


FIG. 1.- Polarization of plain C steel weathered during 1 year in the outdoor test sites. Electrolyte 0.1 M Na_2SO_4 .

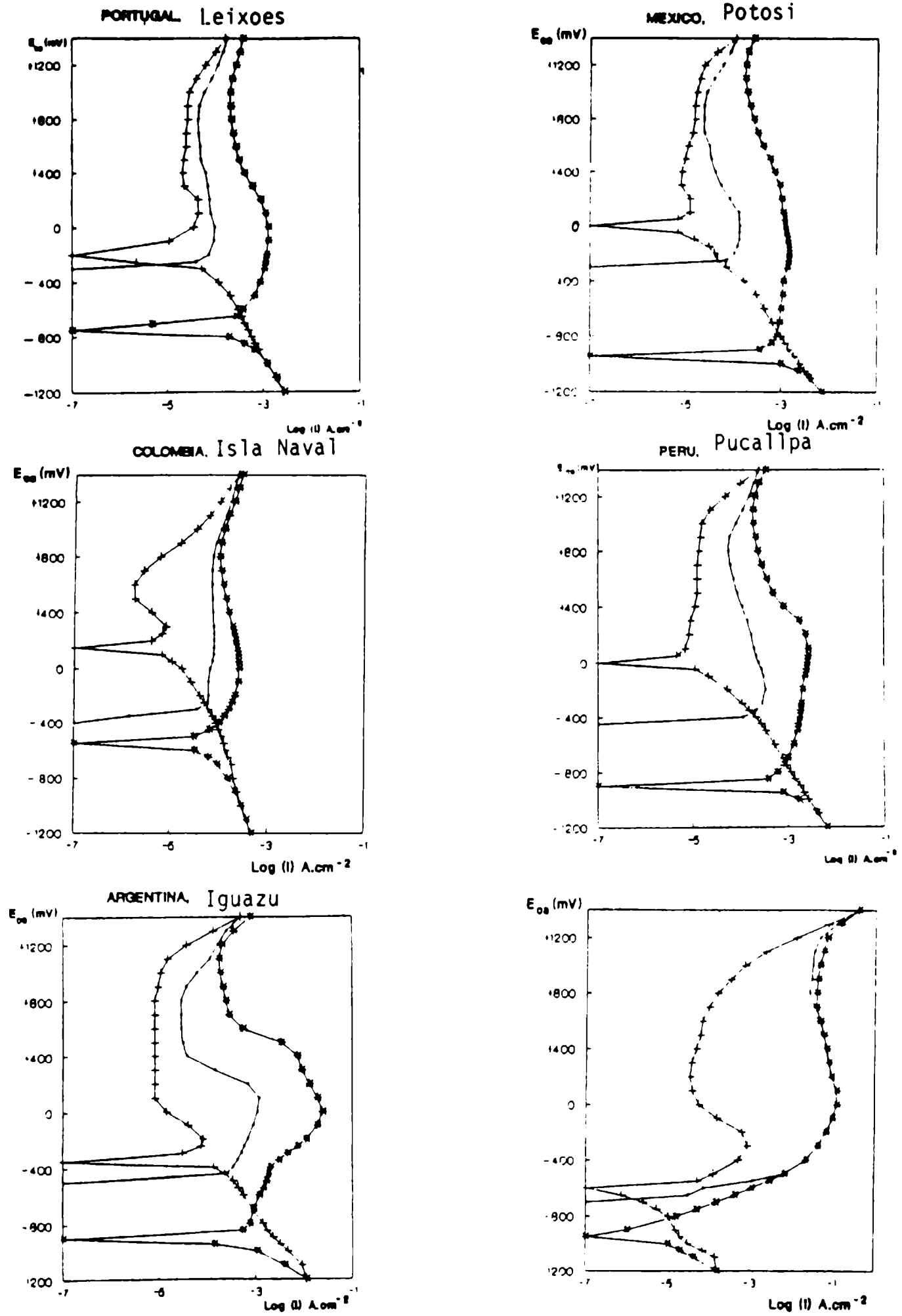


FIG. 2.- Cyclic polarization of plain C steel in 0.1 M Na₂SO₄ after 1 year in the outdoor test sites.

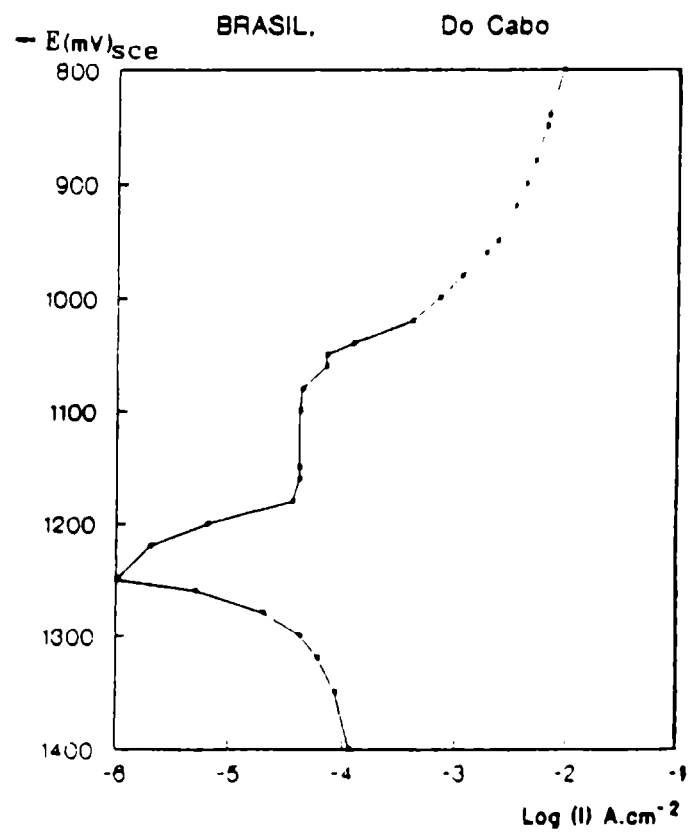
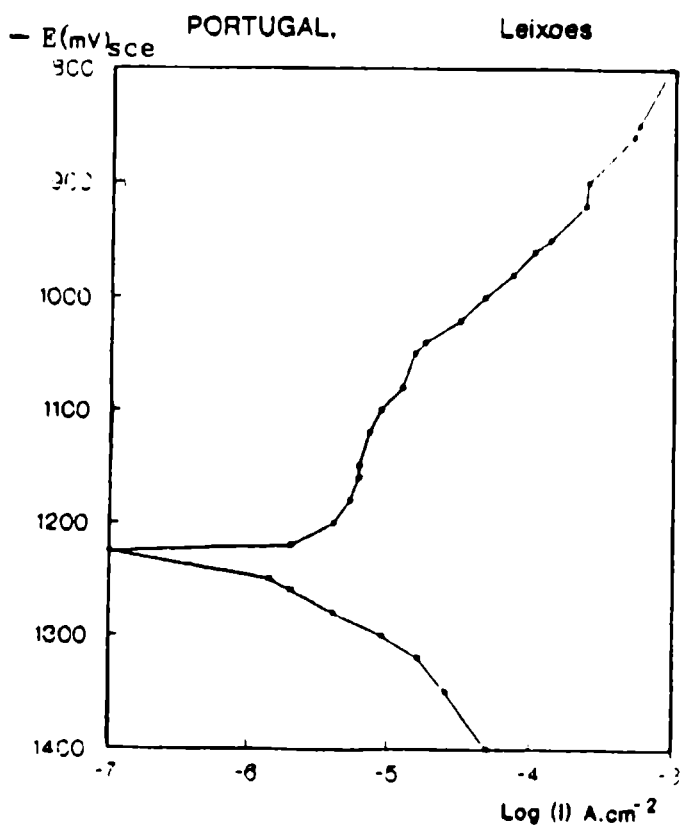
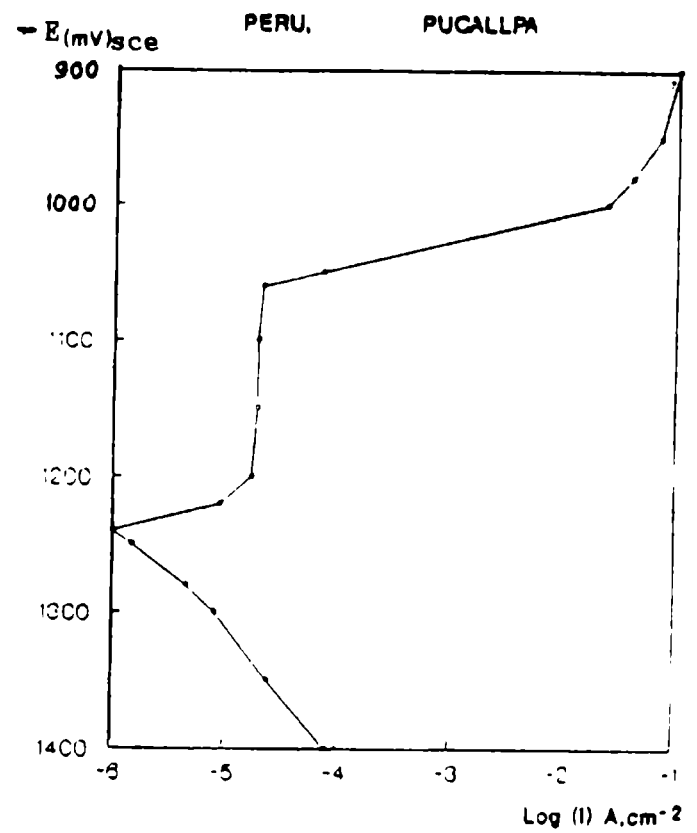
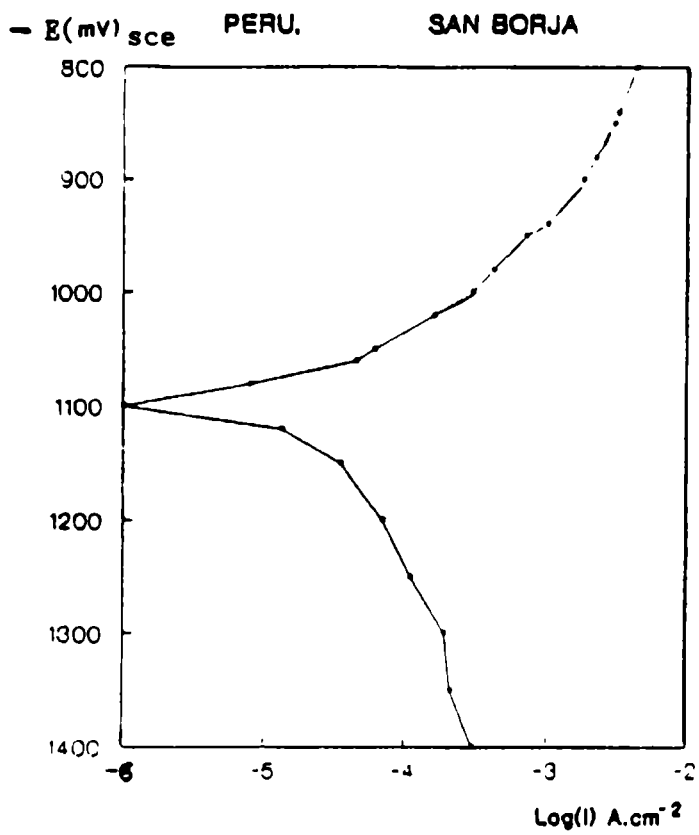
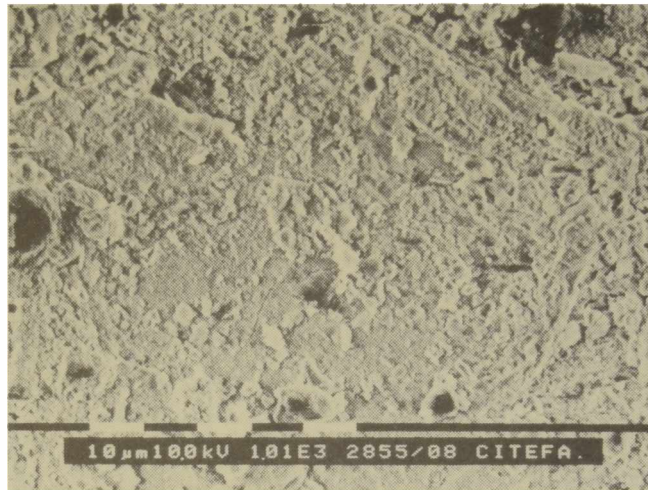


FIG. 3.- Polarization of Zn in 0.1 M Na_2SO_4 after 1 year in the outdoor test sites.

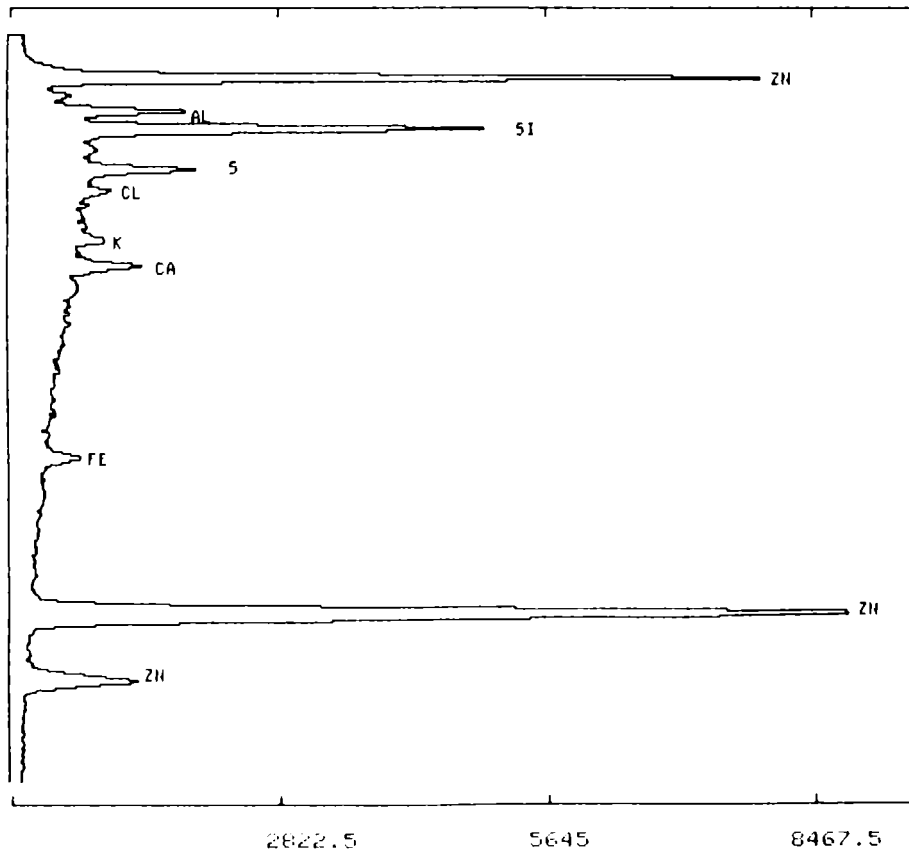


(a)



MUESTRA: SAN BORJA (10) ZN - X2500 -

EL SIGUIENTE GRAFICO ES DEL CANAL 40 AL 1102
 ESCALA VERTICAL = 11290 FACTOR DE COMPRESION= 3



(b)

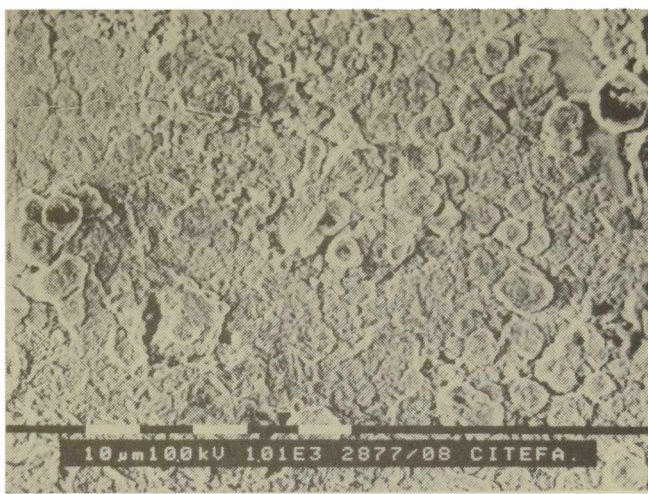
FIG. 4.- Corrosion products formed during 1 year on Zn at San Borja.
 a) SEM aspect b) EDAX



FIG. 5.- Corrosion products formed during 1 year on Zn at Isla Naval. (SEM aspect)

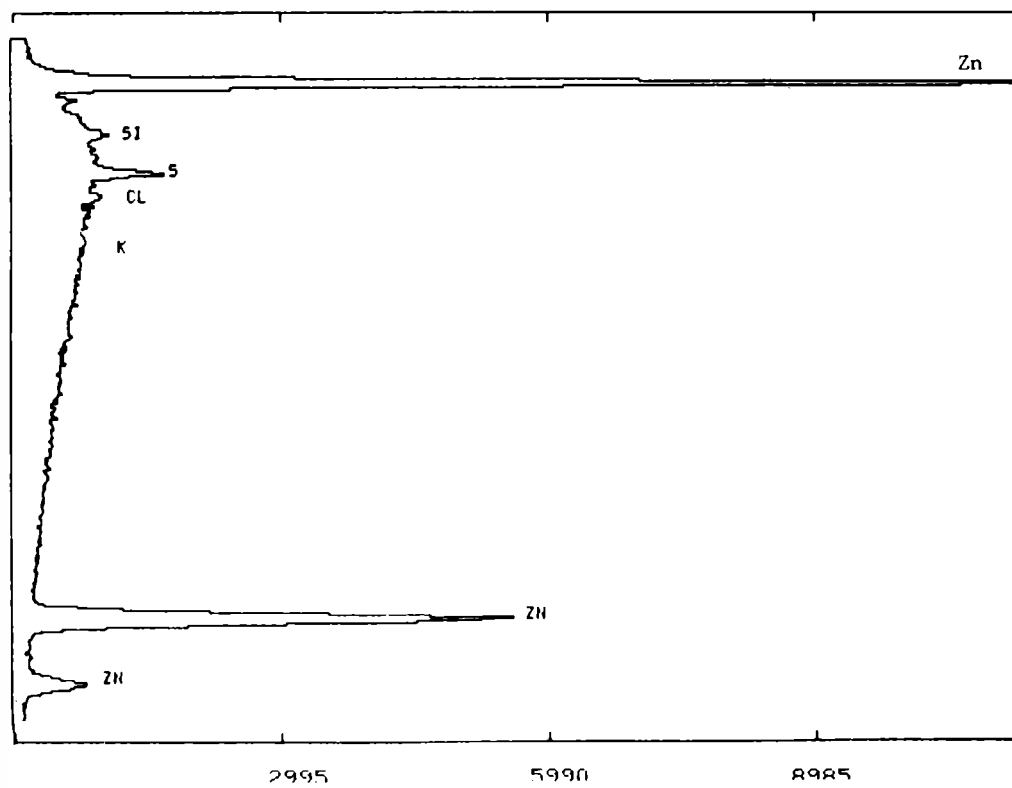


(a)



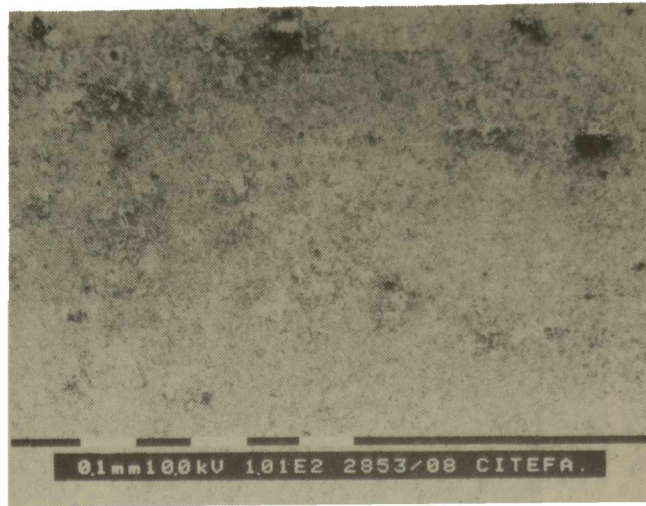
MUESTRA: DO CABO (13) ZN - X2500 -

EL SIGUIENTE GRAFICO ES DEL CANAL 40 AL 1012
 ESCALA VERTICAL = 11980 FACTOR DE COMPRESION= 3

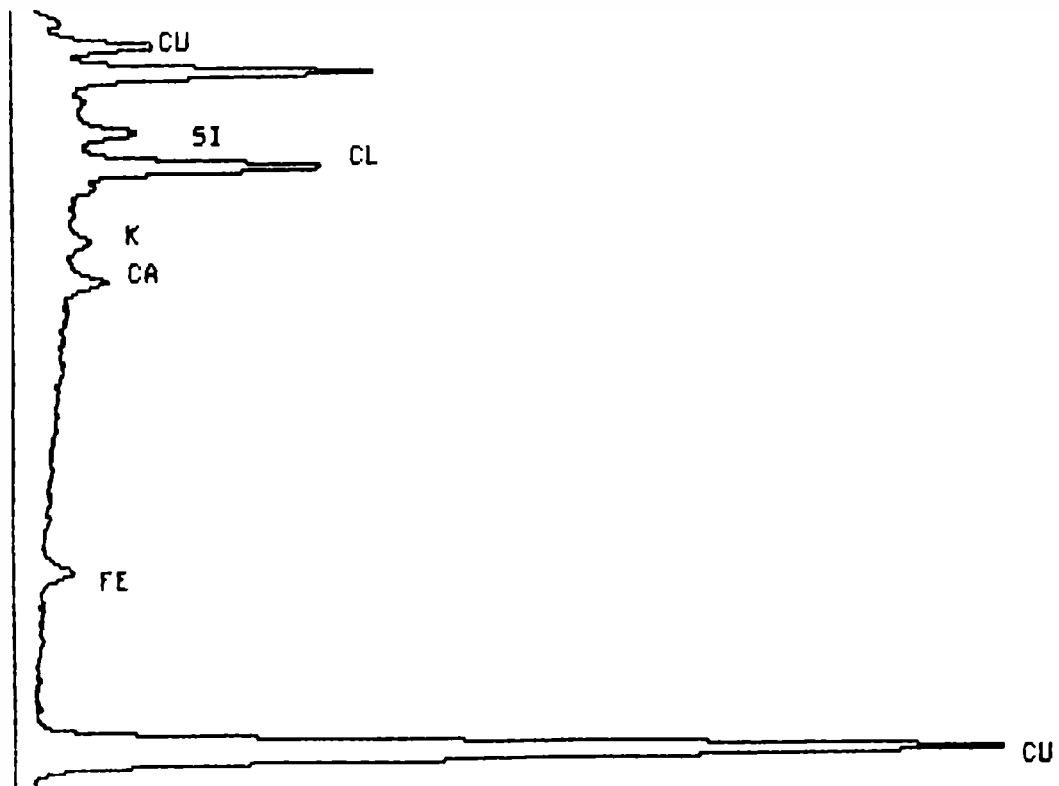
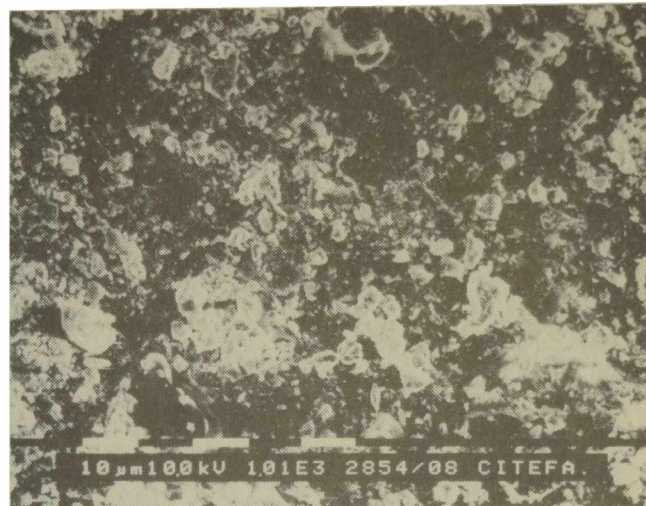


(b)

FIG. 6.- Corrosion products formed during 1 year on Zn at A. do Cabo.
 a) SEM aspect b) EDAX



(a)



(b)

FIG. 7.- Corrosion products formed during 1 year on Cu at San Borja.
a) SEM aspect b) EDAX

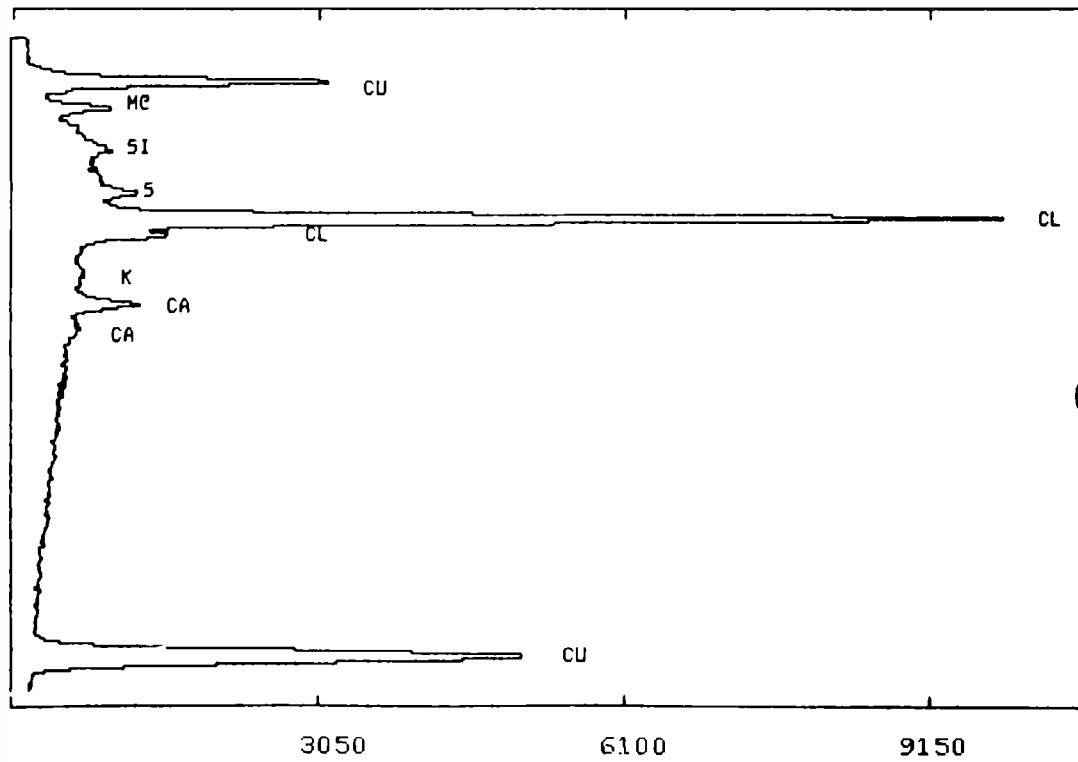


(a)



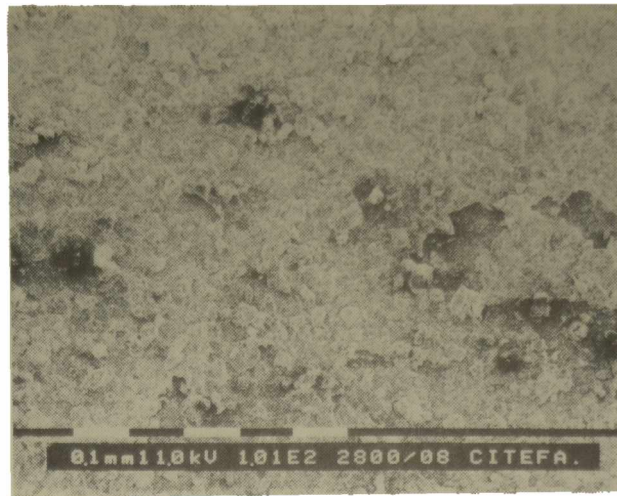
MUESTRA: ISLA NAVAL (5) CU - X2500 -

EL SIGUIENTE GRAFICO ES DEL CANAL 40 AL 1012
 ESCALA VERTICAL = 12200 FACTOR DE COMPRESION= 3



(b)

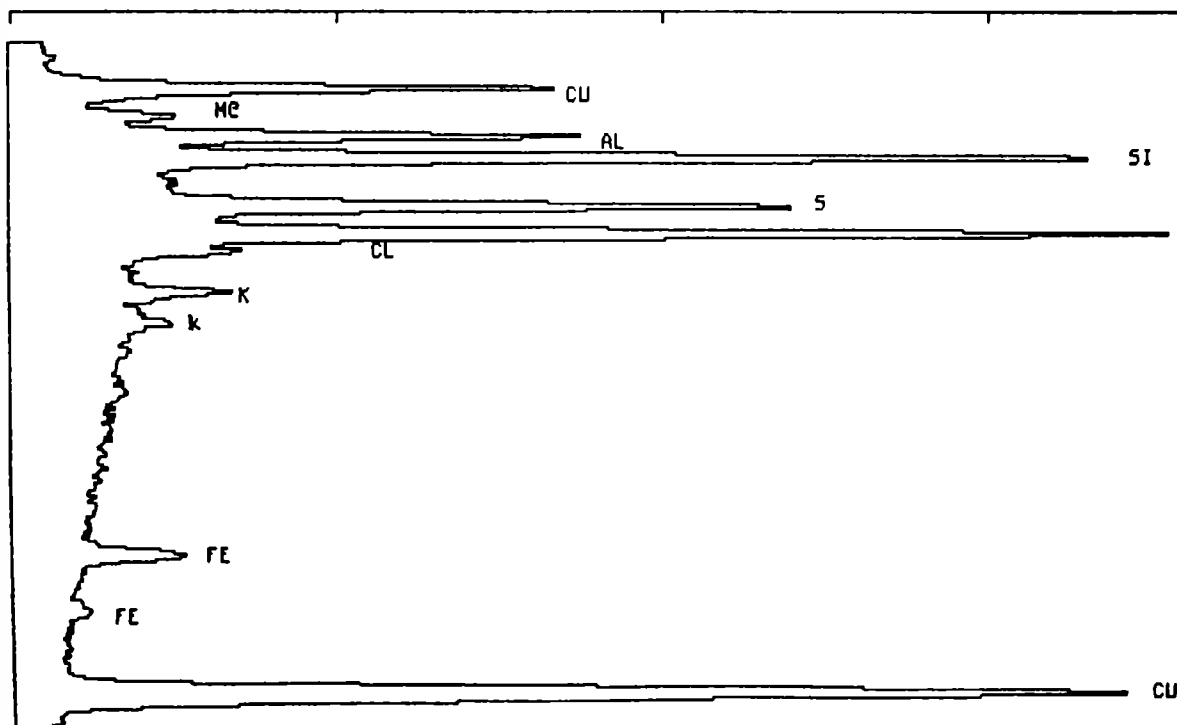
FIG. 8.- Corrosion products formed during 1 year on Cu at Isla Naval.
 a) SEM aspect b) EDAX



(a)

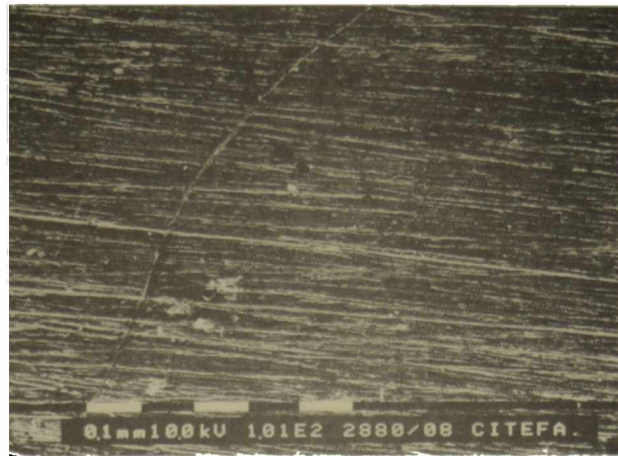


EL SIGUIENTE GRAFICO ES DEL CANAL 40 AL 1012
 ESCALA VERTICAL = 7800 FACTOR DE COMPRESION= 3



(b)

FIG. 9.- Corrosion products formed during 1 year on Cu at Leixoes.
 a) SEM aspect b) EDAX



(a)



EL SIGUIENTE GRAFICO ES DEL CANAL 40 AL 412
 ESCALA VERTICAL = 4800 FACTOR DE COMPRESION= 2



(b)

FIG. 10.- Corrosion products formed during 1 year on Al at Leixoes.
 a) SEM aspect b) EDAX

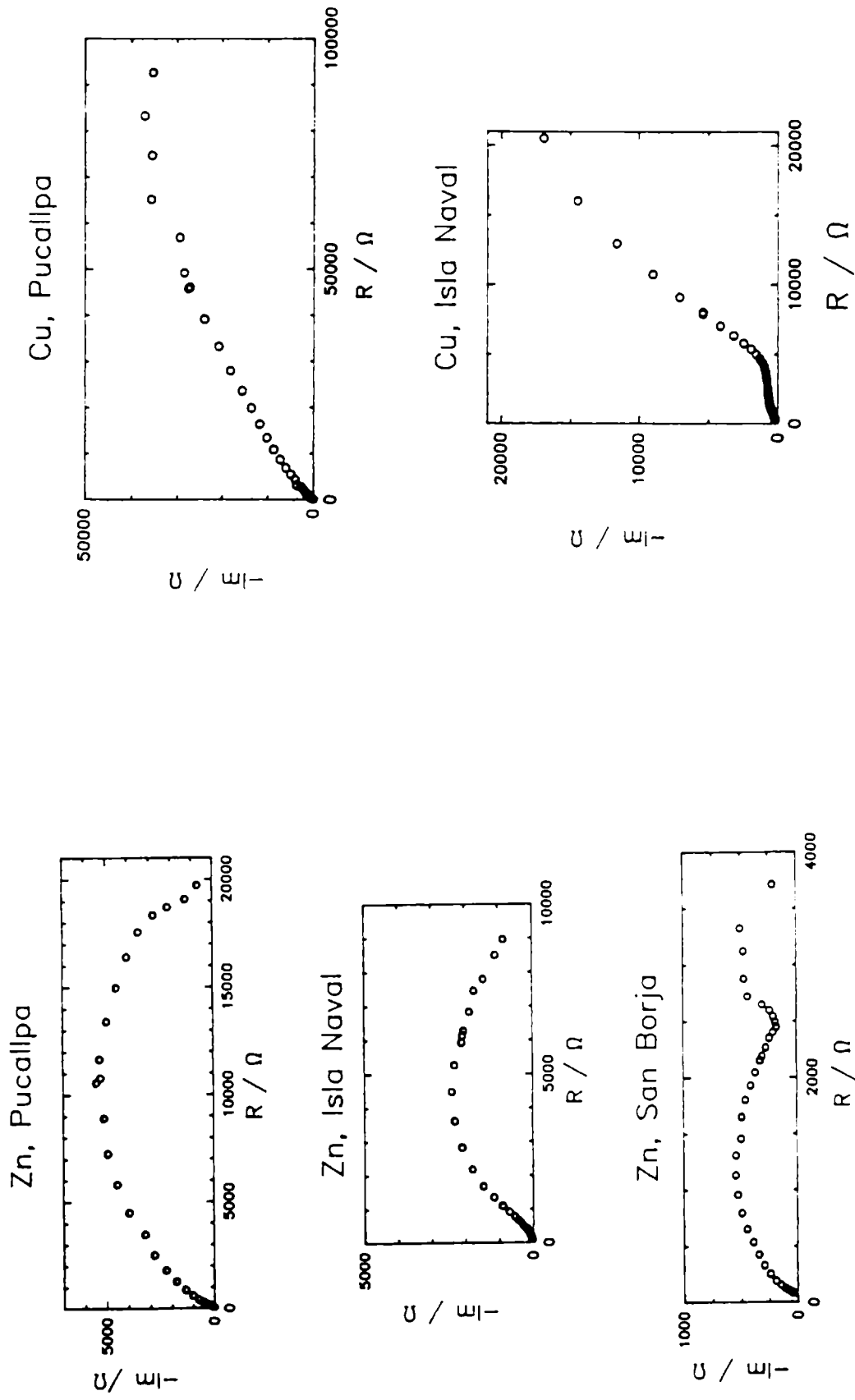


FIG. 11.- Impedance spectra of Zn samples.

FIG. 12. Impedance spectra of Cu samples.

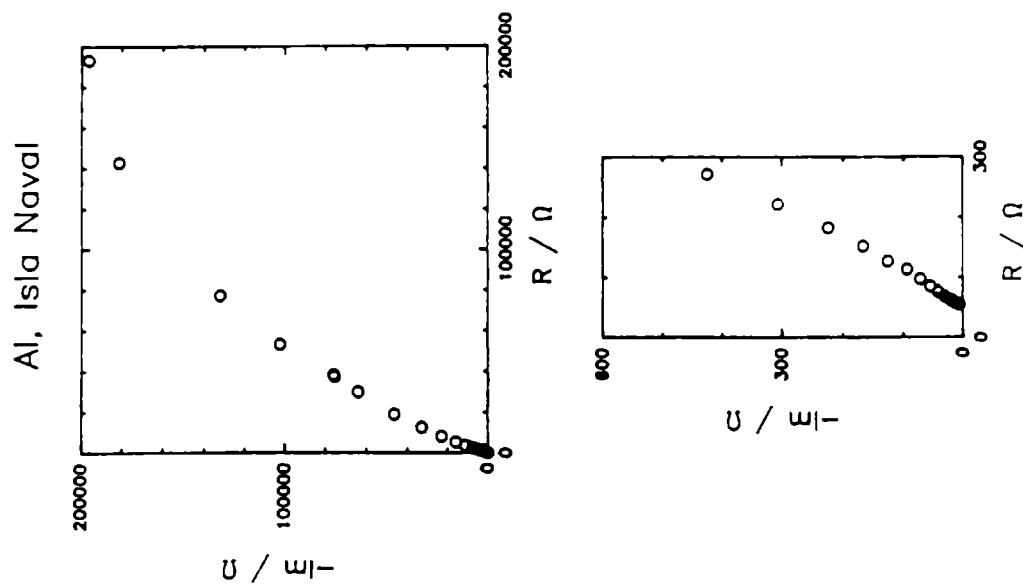


FIG. 14.- Impedance spectra of Al samples.

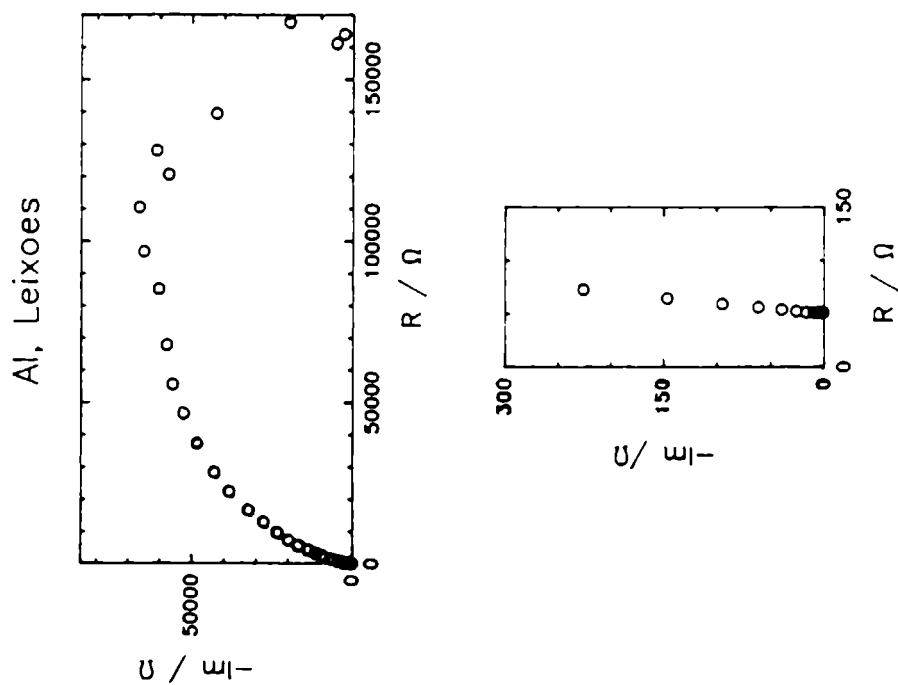


FIG. 13.- Impedance spectra of Al samples.

REVISION ACTUALIZADA DE LOS EFECTOS DEL OZONO EN SISTEMAS INDUSTRIALES DE ENFRIAMIENTO. ENSAYOS PRELIMINARES DE LABORATORIO

UPDATED REVIEW ON THE EFFECTS OF OZONE IN INDUSTRIAL COOLING WATER SYSTEMS. PRELIMINARY LABORATORY EXPERIMENTS

Marisa Viera*, Patricia S. Guiamet*, Mónica F.L. de Mele* y Héctor A. Videla*

SUMMARY

A review on some of the fundamental aspects of biocidal efficacy of ozone treatments for biofouling and corrosion control in cooling systems is presented. The article is focused on the effect of different ozone concentrations on the corrosion behavior of steels. The efficacy of ozone to kill sessile bacteria in biofilms formed on these steels, and its ability to detach biological deposits is studied in preliminary laboratory studies. A bench scale reactor, where ozone is generated through corona discharge has been used to assess ozone effects on corrosion and biofouling.

Key words (Palabras clave): *ozone, biofouling control, microbiologically influenced corrosion, sessile bacteria, stainless steel, carbon steel, cooling water systems (ozono, control de biofouling, corrosión microbiológica, bacterias sesiles, aceros inoxidable, acero al carbono, sistemas de enfriamiento).*

INTRODUCCION

El ozono (O₃), forma alotrópica del oxígeno, es producido a partir de este último mediante la adición de energía:



Esta energía generalmente es provista por la radiación ultravioleta (UV) o por descarga eléctrica. Su uso, desde hace años, para la desinfección del agua potable y en ambientes hospitalarios, ha sido extendido más recientemente a los sistemas de enfriamiento industriales, como una muy promisoriosa solución para los problemas debidos a los depósitos inorgánicos, el biofouling y la corrosión. Estos usos, son derivados de la alta capacidad oxidante del ozono, que sólo es superada por el fluor, como puede verse en la Tabla I. Esta característica hace del ozono: a) uno de los mas poderosos biocidas, viricidas, algicidas y fungicidas; b) un eficiente destructor de cualquier vestigio de olor, sabor y color; c) un excelente microfloculante [1].

* Sección Bioelectroquímica, INIFTA, Universidad Nacional de La Plata

TABLA I

Poder oxidante relativo de diversas especies oxidantes

Especies	Potencial de oxidación (Volts)	Poder oxidante relativo*
Fluor	3,08	2,24
Radical hidroxilo	2,80	2,05
Oxígeno atómico	2,42	1,78
Ozono	2,07	1,52
Perox.hidrógeno	1,77	1,30
Radical perhidroxi	1,70	1,25
Ac. clorhídrico	1,49	1,10
Cloro	1,36	1,00

* Basado en el cloro como referencia = 1,00

Su utilización en el agua de intercambiadores de calor industriales, exige un mejor conocimiento de sus características fisicoquímicas (efectos de la temperatura, pH y niveles de compuestos orgánicos presentes en el agua), demanda propia de cada sistema, evaluación de costos y economías de su utilización, etc.

En el presente trabajo se hará una breve revisión de los aspectos fundamentales del uso del ozono en sistemas de enfriamiento industriales, cubriendo los siguientes aspectos: características fisicoquímicas, sistemas de producción, beneficios y desventajas de su aplicación, de acuerdo al estado actual del conocimiento. Finalmente, se mencionarán los resultados de ensayos preliminares de laboratorio, desarrollados para evaluar su efecto sobre el comportamiento electroquímico del acero inoxidable.

CARACTERISTICAS FISICOQUIMICAS DEL OZONO

El ozono es sólo ligeramente soluble en agua [2], y su concentración efectiva depende principalmente de: a) la concentración de ozono en el gas proveniente del generador; b) la temperatura del agua; c) la demanda de ozono en el agua y d) la eficiencia del contactador usado en el sistema. El primer factor está vinculado directamente con la ley de Henry, que establece que en condiciones de equilibrio, la concentración de un gas en agua está relacionada directamente con su presión de vapor de la forma: $y = H \cdot x$, donde y es la concentración del gas en el agua, H la constante de Henry, y x la fracción molar de ozono en el gas. El segundo factor afecta notoriamente la concentración de ozono efectiva en el caso de sistemas de enfriamiento, dado que la solubilidad en agua es inversamente proporcional a la temperatura (Tabla II). Considerando que la concentración de ozono más alta que puede ser generada en la práctica es de 2 % en aire seco, el límite práctico de solubilidad para las temperaturas de sistemas de enfriamiento sería menor a 1 ppm (0,5 % promedio). El tercer factor está relacionado con las sustancias que están presentes en el agua y pueden ser oxidadas por el ozono. A mayor concentración de estas sustancias que consumen ozono, menor será la concentración efectiva del gas en el sistema. Dentro de los materiales presentes en sistemas de enfriamiento que consumen ozono, están los biofilms microbianos, hierro y manganeso solubles, bromuros, nitritos, cianuros y material orgánico [2]. Por el contrario, diversos materiales orgánicos tales como policarbonatos, compuestos orgánicos halogenados, diversos ácidos húmicos y pesticidas no son fácilmente oxidados por el ozono. El

dato más importante desde el punto de vista práctico, está relacionado con la concentración de ozono en el gas que sale del generador más que a la velocidad de producción del gas ozonizado en sí. La concentración de ozono en el gas se relaciona a su vez con el porcentaje de ozono disuelto, que se aproximará tanto más a los valores de equilibrio de la Tabla II cuanto mejor sea el diseño del contactador (factor d, eficiencia del contactador) y menor la demanda de ozono por parte de la solución. El tipo de contactador utilizado dependerá de la dimensión del sistema de aplicación del ozono (plantas de tratamiento de agua municipal o de efluentes o sistemas de enfriamiento industrial).

TABLA II

Solubilidad de ozono en agua (en mg/l) cuando es generado por radiación UV y por descarga corona (DC)

Temp °C	O ₃ en gas (% peso)	0,001 % UV 254 nm	0,1 % UV 186 nm	1 % DC	1,5 % DC	2 % DC	3 % DC
	5		0,007	0,74	7,39	11,09	14,79
25		0,004	0,35	3,53	5,29	7,05	10,58
30		0,003	0,27	2,70	4,04	5,39	8,09

Bajos niveles de ozono, del orden de 0,2 ppm o menos, pueden ser eficaces en la limpieza de intercambiadores de calor aunque insuficientes en torres de enfriamiento, que muestran acumulación de biomasa [3]. Esto puede ser debido a: i) la corta vida media del ozono en el agua (20 minutos o menos), que provoca su agotamiento antes de entrar a la torre; ii) a su baja solubilidad en agua y su fácil remoción de la fase líquida durante su pasaje por la torre; iii) a una elevada demanda del sistema debida a la reacción del ozono con material orgánico u oxidable (madera o plásticos), lo cual causa el agotamiento del ozono residual.

Otro de los usos atribuidos al ozono en sistemas de enfriamiento, es prevenir la formación de depósitos de carbonato de calcio y remover depósitos pre-existentes llegando incluso a eliminar el uso de tratamientos antiincrustantes en el sistema. En este aspecto no existe una base científica sólida para justificar esta acción [4]. Se ha establecido [3] que concentraciones por encima de 0,3 ppm serían capaces de transformar el bicarbonato de calcio en carbonato de calcio a través de la reacción con el dióxido de carbono proveniente de la oxidación de material orgánico. Sin embargo, al destruir compuestos orgánicos como los taninos y la lignina (que inhiben al menos parcialmente las incrustaciones), el ozono estaría facilitando la precipitación de carbonato de calcio en algunos sistemas. Se ha reportado que el ozono modifica la forma bajo la cual precipita el carbonato de calcio [4]. Por el contrario, resultados recientes [5] obtenidos en un completo estudio comparativo efectuado en escala de laboratorio, de planta piloto y en campo, indican que el ozono no tiene un efecto directo sobre la formación de depósitos inorgánicos, ni tampoco afecta la morfología cristalina de los mismos.

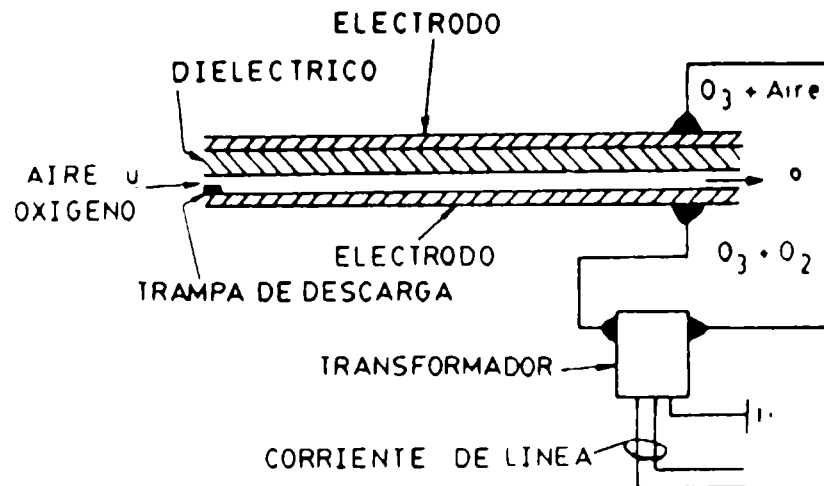
El ozono puede utilizarse también como microfloculante, pues modifica las cargas superficiales de partículas en suspensión facilitando su aglomeración y más fácil remoción por los sistemas filtrantes [1].

PRODUCCION DEL OZONO

Los dos métodos de producción de ozono más generalmente utilizados son: a) radiación UV y b) descarga eléctrica por efecto corona. Ambos producen ozono molecular pero existen marcadas diferencias en la pureza y la concentración del ozono obtenido en cada caso [6].

a) Pequeñas cantidades de ozono de baja concentración pueden ser producidas por efecto de la radiación UV (las lámparas comerciales operan generalmente a 254 nm o 186 nm) sobre el aire ambiente.

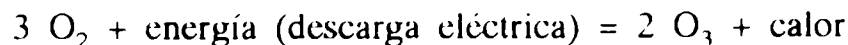
b) Este es el método más comúnmente utilizado para los sistemas industriales. Consiste en someter una corriente de oxígeno o aire seco a una descarga eléctrica de alto voltaje y alta corriente, entre dos electrodos separados por un material dieléctrico apropiado (Fig. 1). Los elementos más importantes de un generador de ozono de este tipo son: i) una fuente de electricidad; ii) una trampa de descarga conteniendo el gas de alimentación; iii) un material dieléctrico que previene cortocircuitos; iv) un sistema de enfriamiento para disipar el calor producido en el generador.



GENERADOR DE OZONO TIPO PLACA

Fig. 1

El ozono es producido según la reacción:



donde puede verse la importancia que tiene la remoción del calor producido en la reacción, para evitar la reacción inversa de descomposición del ozono en oxígeno.

Por este método se pueden producir concentraciones de ozono de hasta 3,5 % en peso, que pueden incluso alcanzar valores de hasta 6 a 12 % en caso de usarse oxígeno como gas de alimentación, siendo estas concentraciones dos órdenes de magnitud mayores que las obtenidas mediante el uso de radiación UV (254 nm).

Recientemente, se ha señalado [1] que las diez variables que controlan la producción de ozono son: 1) concentración de oxígeno del gas de alimentación y

velocidad de flujo por el generador; 2) características del dieléctrico empleado (el vidrio Pyrex^{MR} es efectivo a pesar de su baja constante dieléctrica); 3) espesor del dieléctrico (cuanto más delgado, más eficiente); 4) dimensiones de la trampa de aire (a mayor tamaño, mayor producción, pero menor concentración); 5) voltaje de la descarga (a mayor voltaje, mayor producción y concentración para un flujo de gas constante); 6) el valor de la frecuencia de la corriente (a mayor ciclaje, mayor producción); 7) bajo contenido de humedad en el gas de alimentación (además de catalizar la descomposición del ozono, la humedad en el gas de alimentación puede favorecer la formación de óxidos de nitrógeno y ácido nítrico de marcada acción corrosiva); 8) baja temperatura de los electrodos; 9) buena disipación de la temperatura en la celda del generador; 10) buen mantenimiento del sistema.

Un sistema ozonizador industrial generalmente consta de los siguientes elementos:

a) Sistema de alimentación de aire (generalmente un compresor), con un sistema de secado, filtros y regulador de presión; b) el generador de ozono con la fuente de energía, electrodos y sistema de control; c) sistema inyector de ozono que puede ser de distintos tipos (mezclador estático, difusor cerámico, bomba mezcladora, etc.). El uso de oxígeno como gas de alimentación, puede evitar la necesidad del sistema de preparación del aire o el compresor. Un microprocesador con un modem completa el sistema en lo que respecta a dispositivos de control. En la Fig. 2 se muestra un esquema de un sistema de ozonización típico aplicado a una torre de enfriamiento industrial.

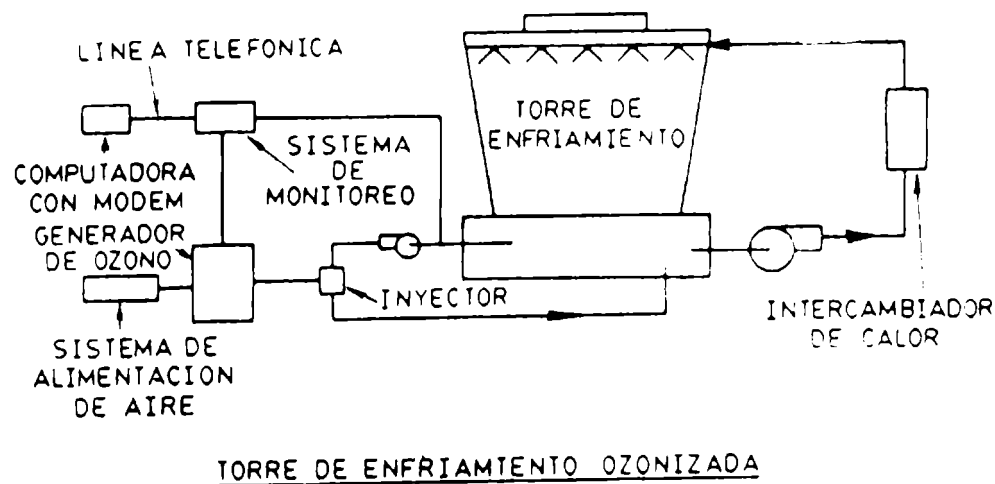


Fig. 2

BENEFICIOS Y DESVENTAJAS DE LA APLICACION DEL OZONO EN SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO INDUSTRIALES

Para evaluar adecuadamente las ventajas y desventajas del uso del ozono en sistemas de enfriamiento industriales, debemos considerar distintos aspectos de su utilización:

a) Efectividad como biocida en reemplazo del cloro

Comparando con los derivados del cloro y bromo, el ozono provoca una muerte más rápida y eficaz de las células bacterianas con completa destrucción de la materia orgánica (ver capacidad oxidante en Tabla I). Por ello, las torres de

enfriamiento ozonizadas presentan por lo general agua más limpia en la pileta y, si se asegura una concentración de ozono residual en el agua de retorno, ausencia de biofouling en la estructura de la torre.

A pesar de su menor capacidad oxidante, el bromo tiene una capacidad mayor de penetración que el ozono y el cloro en los biofilms, mientras que éstos ejercen una mayor acción oxidante sobre los estratos superficiales del biofouling. El riesgo de esta acción biocida superficial es la reincidencia del crecimiento bacteriano a posteriori. En síntesis, el ozono es efectivo como biocida en aquellos sistemas donde hay poca o casi nula contaminación orgánica proveniente del aire, del agua de reposición o debida a pérdidas del proceso, como es frecuente en refinerías o plantas químicas.

En base a una revisión de la literatura reciente sobre el control del biofouling mediante ozono, surge que la presencia de concentraciones estables entre 0,01 a 0,05 mg/l de ozono en el agua de enfriamiento es capaz de asegurar la ausencia de biofilms. Para tuberías contaminadas con biofouling, concentraciones de ozono disuelto entre 0,2 a 1,0 mg/l permiten lograr un rápido desprendimiento de los biofilms. Agregados intermitentes de ozono (0,4-0,6 mg/l durante 2 hs. por día) permiten controlar la formación de biofouling [2].

b) Efecto sobre el comportamiento electroquímico de los componentes metálicos del sistema

En el agua ozonizada de una torre de enfriamiento el pH permanece por lo general entre 8,5 y 9,0. En este intervalo de valores la influencia del pH sobre la corrosión del hierro, cobre y aleaciones es mínima [1]. En lo que respecta al efecto del ozono sobre la corrosión metálica, se considera que niveles superiores a 0,2 ppm pueden causar ataque por picado del acero al carbono y latón almirantazgo. Niveles entre 0,05 y 0,10 ppm son de escasa corrosividad y en presencia de mezclas de nitratos y nitritos (generalmente presentes cuando se usa aire como gas de alimentación en el generador) se logra inhibir la corrosión. Conviene tener presente que concentraciones de ozono disuelto en el agua, superiores a 0,2 ppm deben ser usados con mucho cuidado [3].

c) Efectividad como reemplazo de sistemas convencionales de tratamiento de agua

La efectividad del ozono como reemplazante de tratamientos de agua de enfriamiento convencionales, está limitada por ciertas restricciones operacionales derivadas de la alta capacidad oxidante de este gas. El ozono puede atacar la madera, que aún utilizan algunas torres de enfriamiento, así como partes no metálicas (juntas, sellos en sistemas de bombeo, etc.) y la mayoría de los reactivos usados como inhibidores de corrosión o antiincrustantes en los programas de tratamiento de aguas. No existen actualmente componentes de esos tratamientos que no reaccionen con el ozono disuelto y en ello radica una de las limitaciones más grandes a resolver para el uso generalizado del ozono en sistemas de enfriamiento industriales [4]. Un estudio reciente [7] establece la conducta a adoptar para el tratamiento químico del agua de recirculación de sistemas de enfriamiento en presencia de ozono. En general se aconseja usar compuestos inhibidores inorgánicos (polifosfatos en particular) para el acero al carbono, tolitriazol para el cobre y aleaciones, mientras que se desaconseja el uso de fosfatos complejos (ésteres, etc.) o fosfonatos (en especial en ausencia de zinc). Como regla general los autores establecen que "los tratamientos químicos aplicados en presencia de cloro pueden también usarse en presencia de ozono en el sistema"

La acción que desarrolla el grupo de tareas T-7A-17, de la National Association of Corrosion Engineers (NACE), dedicado al estudio de los usos del ozono en sistemas de aguas de enfriamiento, está en gran parte abocada a dar respuestas a estos problemas.

d) Costo y economías de su utilización

La decisión económica del uso de ozono en un sistema industrial se tomará en función del resultado del balance entre a) la inversión que demandará la adquisición e instalación del equipo y el costo de funcionamiento y b) las economías que deriven de su uso. Dentro de a) debemos considerar el costo de compra o alquiler del equipo productor, costos de la energía eléctrica que demandará su funcionamiento, costos de reparación y mantenimiento y el costo de reposición de materiales. Dentro de b) se considerará la reducción o eliminación de gastos debidos a tratamientos químicos, ahorro de agua de reposición por la operación a mayor número de ciclos y eliminación de venteos, costos menores de bombeo al operar con sistemas limpios, funcionamiento más eficiente del sistema y menores gastos de mantenimiento. En la Tabla III se comparan los costos anuales de operación y mantenimiento de un tratamiento químico convencional y la ozonización correspondientes al Kennedy Space Center en Estados Unidos, según información de la literatura reciente [1].

TABLA III
Costos de operación y mantenimiento/año del tratamiento químico vs. tratamiento con ozono

Item	Tratamiento químico	Tratamiento con ozono
Tratamiento químico	U\$ 2.860	U\$ 0
Consumo de agua	U\$ 1.260	U\$ 0
Costos electricidad	U\$ 0	U\$ 265
Mantenimiento	U\$ 1.680	U\$ 675
Monitoreo campo	U\$ 2.860	U\$ 1.575
Monitoreo laboratorio	U\$ 525	U\$ 1.575
Aditivos químicos	U\$ 2.860	U\$ 0
Total anual	U\$ 12.045	U\$ 3.656

Costos del sistema de ozono instalado: US 16.057

Como comentario final respecto al ítem d), debe enfatizarse que en la actualidad, el criterio que más influye en la utilización del ozono para tratamientos de agua industrial, es la preservación del medio ambiente de los productos residuales de la cloración y otros tratamientos químicos convencionales.

ALGUNOS RESULTADOS PRELIMINARES DE LA ACCION DEL OZONO SOBRE EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL ACERO INOXIDABLE

El equipo experimental usado en los ensayos preliminares de laboratorio

consistió en un generador de ozono basado en una lámpara de radiación UV que se alimentaba con un flujo continuo de oxígeno de alta pureza. Con este dispositivo se obtuvieron concentraciones máximas de 1 ppm de ozono en solución. El electrolito utilizado para los ensayos electroquímicos fue una solución de cloruro de sodio 0,5 M de pH 7.0.

Los resultados experimentales revelaron un ligero desplazamiento anódico del potencial de corrosión vs. tiempo para el acero inoxidable de tipo AISI 304 en solución saturada con mezcla de ozono/oxígeno respecto a los valores de potencial obtenidos con solución saturada en oxígeno solamente. Los valores del potencial de ruptura de la pasividad obtenidos a través de ensayos de polarización potenciodinámicos fueron en ambas soluciones similares, observándose no obstante, potenciales de repasivación más catódicos para las muestras expuestas a la solución saturada con mezcla ozono/oxígeno. La alta dispersión de datos que afecta a la determinación experimental de los potenciales de ruptura para los aceros inoxidables, dificulta la interpretación inicial de los resultados experimentales. No obstante, los datos obtenidos hasta el momento sugerirían que existe una mayor susceptibilidad a la corrosión por "crevice" del acero ensayado, en coincidencia con resultados publicados recientemente en la literatura [8] para soluciones de menor valor de pH. La investigación actualmente en desarrollo se extiende al estudio del comportamiento electroquímico del acero al carbono y a evaluar la efectividad biocida del ozono sobre biofilms bacterianos mixtos conteniendo bacterias sulfato-reductoras, obtenidos a través de cultivos de laboratorio.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al Ing. J.F. Wilkes por su aporte en la discusión de aspectos técnicos de este trabajo y al Ing. Armando Cimenti de DINAVOX SRL por el suministro desinteresado de dispositivos para la generación de ozono.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Banks Edwards, H.- Ozone Systems and Equipment; Paper No. 210, **Corrosion/91**, NACE, Houston, Texas (1991).
- [2] Rice, R.G., Wilkes, J.F.- Fundamental Aspects of Ozone Chemistry in Recirculating Cooling Water Systems; Paper No. 205, **Corrosion/91**, NACE, Houston, Texas (1991).
- [3] Maxey Brooke, J., Puckorius, P.R.- Ozone for Cooling Tower Systems. Is it a Panacea?; Paper No. 212, **Corrosion/91**, NACE, Houston, Texas (1991).
- [4] Freedman, A.J.- O Ozonio em Aguas de Resfriamento. Um Relatório do Estágio Atual; **Boletín Técnico Aquatec**, Mar/Abr - No. 02 (1991).
- [5] Strittmatter, R.J., Yang, B., Johnson, D.A.- Application of Ozone in Cooling Water Systems; Paper No. 347, **Corrosion/92**, NACE, Houston, Texas (1992).
- [6] Dimitriou, M.A. (ed.).- Design Guidance Manual for Ozone Systems, International Ozone Association, Pan American Committee, Norwalk, 160 pps (1990).

- [7] Hollingshad, S.L., Sasfi, J.L., McGrane, W.K.- The Effect of Ozone on Traditional Cooling Water Treatment Chemicals; Paper No. 348, **Corrosion/92**, NACE, Houston, Texas (1992).
- [8] Lu, H.H., Duquette, D.J.- The Effect of Dissolved Ozone on the Corrosion Behavior of Cu-30Ni and Type 304 L Stainless Steel in 0.5 N NaCl Solutions. **Corrosion**, **46** (10), 843, (1990).

BIOCORROSION EN IBEROAMERICA: PASADO, PRESENTE Y FUTURO

BICORROSION IN IBERO AMERICA: PAST, PRESENT AND FUTURE

D.A. Moreno Gómez* y H.A. Videla**

SUMMARY

Biocorrosion has been focusing increasing attention in the last two decades, as an answer to the demand of a wide variety of industrial activities. Considerable effort has been made through a complementary research between specialists from different disciplines like microbiology, electrochemistry and metallurgy, to reach a considerable improvement in the understanding of biocorrosion. The research developed in different Latin American countries, Spain and Portugal is summarized in this article including an extensive list of more than 100 updated references in the field.

Key words (Palabras clave): *biocorrosion, biofilms, biofouling, microbially induced corrosion (biocorrosión, biofilms, biofouling, corrosión inducida microbiológicamente).*

INTRODUCCION

La presencia de una activa y diversificada flora microbiana en los ambientes acuáticos naturales e industriales hace que la biocorrosión sea una de las formas más frecuentes e importantes de biodeterioro de los metales y aleaciones utilizados en numerosas actividades productivas. Durante muchos años, la biocorrosión ha recibido escaso interés de parte de los investigadores, reuniones especializadas y publicaciones dedicadas a la corrosión, posiblemente como consecuencia de una falta de concientización sobre la gravedad y vastedad de los problemas que ocasiona, y que generalmente eran identificados como casos de corrosión inorgánica.

La participación de los microorganismos en el biodeterioro de los metales fue ya mencionada en 1891 por Garret [1], quien publicó una comunicación referida a la acción corrosiva del agua sobre el plomo en presencia de amoníaco, nitratos y nitritos producidos por el metabolismo bacteriano. A pesar de ello, salvo algunas comunicaciones aisladas que se registran en la bibliografía especializada, recién en 1934 se publica la que sería una de las contribuciones más significativas en la materia: la teoría de despolarización catódica del hierro por bacterias sulfato-reductoras [2], que constituye el primer intento de interpretación de la acción microbiana en la corrosión metálica, según un criterio electroquímico [3]. Con excepción de los trabajos pioneros de Starkey e Iverson en los Estados Unidos, durante las décadas del 40 y 60 respectivamente, y las relevantes publicaciones de Booth y Tiller durante la década del 60 en el Reino Unido, recién se comienza a brindar a la biocorrosión y el biofouling la atención que realmente merecen, a

* Cátedra de Metalurgia, E.T.S.I.I., Universidad Politécnica de Madrid (España)

** Sección Bioelectroquímica, INIFTA, Universidad Nacional de La Plata

partir de las últimas dos décadas. Ahora, en el inicio de la década del 90, puede afirmarse sin ninguna duda, que la biocorrosión es el campo especializado que más atención merece y más esfuerzos de investigación concentra en el área de la corrosión. En forma similar a lo ocurrido en los países antes mencionados, la biocorrosión y los problemas relacionados a la misma, han sido sólo esporádicamente reportados en los países de Iberoamérica hasta el inicio de la década del 80, en que se registra un activo desarrollo de estudios sobre biocorrosión, tanto en el campo académico como industrial.

El objetivo de este artículo, que ha sido parcialmente extractado de una publicación reciente en el *Biodeterioration Abstracts* [4], es brindar un suscinto pero completo panorama de los esfuerzos realizados y en progreso en el campo de la biocorrosión, en los países latinoamericanos y en la península Ibérica. Para ello se incluye una extensa lista de publicaciones, congresos, cursos especializados y programas de investigación en desarrollo. Dado la extensión de la información disponible, parte de la misma no ha podido ser mencionada en este artículo por limitaciones de índole editorial, pero podrá ser requerida por los interesados a cualquiera de los autores.

BIOCORROSION EN LATINOAMERICA

Se hará a continuación una breve reseña del desarrollo alcanzado en el campo de la biocorrosión por los países latinoamericanos que realizan investigaciones académicas o aplicadas en el área, siguiéndose para ello un estricto ordenamiento alfabético por país, pasándose luego a realizar una descripción similar para España y Portugal, respectivamente.

Argentina

La primera comunicación presentada en el área de la biocorrosión fue efectuada en la 4ta Reunión Argentina de Electroquímica, organizada por INIFTA, La Plata, en 1975 [5]. Dos años más tarde, se presentaron tres comunicaciones: en el VII Congreso Latinoamericano de Microbiología, Buenos Aires, abril de 1977; en la Reunión sobre Ciencia y Tecnología del Mar, Mar del Plata, noviembre de 1977, y en la Reunión sobre Ciencia y Tecnología del Aluminio, Avellaneda, diciembre de 1977, ambas organizadas por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires. La primera referencia bibliográfica sobre biocorrosión [6], publicada en *Anales de la Asociación Química Argentina*, data de 1978, habiéndose presentado en el mismo año dos comunicaciones [7, 8] al 7o Congreso Internacional de Corrosión organizado por la Asociación Brasileña de Corrosión en Río de Janeiro, Brasil, en octubre de 1978. Las primeras publicaciones internacionales son realizadas un año después en el *International Biodeterioration Bulletin* [9, 10]. En este mismo año, se realiza una mesa redonda sobre Biocorrosión en la 2da. Reunión Argentina sobre Microbiología en Buenos Aires y el Dr. Harold Rossmore, de la Wayne State University, presenta una conferencia plenaria sobre biocorrosión por contaminantes microbianos del petróleo en las 1ras. Jornadas Nacionales de Corrosión organizadas por la Asociación Argentina de Corrosión en Rosario, provincia de Santa Fe, noviembre de 1978. A partir de 1980 comienzan a publicarse periódicamente diversos trabajos de biocorrosión en revistas internacionales y en los anales de congresos especializados sobre aspectos tales como la biocorrosión del aluminio y aleaciones en sistemas agua-combustible por hongos y bacterias contaminantes de turbocombustibles, sobre corrosión anaeróbica del hierro y aleaciones en medio marino, etc. La investigación es desarrollada principalmente en tres centros: i) en la Sección Bioelectroquímica del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas,

Teóricas y Aplicadas (INIFTA) de la Universidad Nacional de La Plata, dirigida por el Dr. Héctor A. Videla; ii) en el Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), dirigido por el Dr. Vicente J. D. Rascio y iii) en el Centro de Investigaciones en Corrosión (CEICOR) de CITEFA-CONICET en Villa Martelli, dirigido por la Dra. Blanca Rosales.

Diversos cursos de postgrado relacionados a problemas de biocorrosión y biofouling en la industria son organizados por el Instituto Argentino del Petróleo (1980-83) en Buenos Aires, en la Asociación Química Argentina, como uno de los tópicos de sus cursos sobre Corrosión y Protección Metálicas, a partir de 1978, por la Comisión de Investigaciones de la Provincia de Buenos Aires a partir de 1981 y por la Asociación Argentina de Corrosión a partir de 1984.

Se han presentado diversas comunicaciones sobre biocorrosión en las Jornadas Nacionales de Corrosión, organizadas periódicamente por la Asociación Argentina de Corrosión, en las Reuniones Latinoamericanas de Electroquímica y Corrosión y en las Reuniones de la Sociedad Argentina de Fisicoquímica. En el orden internacional se han enviado comunicaciones a los congresos organizados por la National Association of Corrosion Engineers de Estados Unidos, la Asociación Brasileña de Corrosión (ABRACO) y a los diversos Congresos Iberoamericanos de Corrosión y Protección (AICOP), así como en congresos y reuniones de trabajo (workshops) celebradas por la International Biodeterioration Society y otras entidades internacionales.

Un libro sobre biocorrosión [11], "Introducción a la Corrosión Microbiológica" por H. Videla y R. Salvarezza, conteniendo los principales aspectos microbiológicos y electroquímicos introductorios al tema, ha sido publicado en 1984 por Editorial Agropecuaria, en Buenos Aires. Los Anales de la Reunión de Trabajo Argentino-Estadounidense sobre Biodeterioro de Materiales (CONICET-NSF) organizada en INIFTA, La Plata, abril de 1985, han sido publicados [12] por Aquatec Química S.A. de San Pablo, Brasil en idiomas inglés y castellano. Las contribuciones de 7 relevantes especialistas de los Estados Unidos y 8 especialistas argentinos están contenidas en esta publicación que cubre un amplio temario de aspectos del biodeterioro de materiales con especial énfasis en biocorrosión. Una reunión de características similares (CONICET-NSF Workshop on Biocorrosion and Biofouling: Metal-Microbe Interactions), se realizó a continuación del 1st Pan American Congress on Corrosion and Protection (AAC-NACE) y del IV Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección (AAC-NACE) en Mar del Plata, del 2 al 4 de noviembre de 1992.

Dentro del campo aplicado, el estudio de los problemas de biocorrosión y biofouling en medio marino y aquéllos relacionados con la recuperación secundaria del petróleo ocupan un lugar preponderante. Respecto al primero, varias de las comunicaciones presentadas en la 1ra. Reunión de Trabajo Argentino-Italiana (CONICET-CNR) realizada en el Instituto de Investigación y Desarrollo Pesquero (INIDEP) en Mar del Plata en julio de 1991 han sido publicadas en Anales del CIDEPINT [13] mientras que los aspectos relacionados a la actividad extractiva del petróleo han sido motivo de una conferencia plenaria, varias comunicaciones técnicas y una mesa redonda en el 1er. Congreso Argentino de Corrosión y Protección en Yacimientos de Gas y Petróleo organizado por el Instituto Argentino del Petróleo, en Mendoza, noviembre de 1990 y posteriormente publicado en los Anales de dicha reunión [14].

Una lista parcial de las publicaciones y comunicaciones argentinas a congresos, en el campo de la biocorrosión dentro del período 1978-1992, se cita al final de este artículo [4-50].

Dentro de otras actividades relacionadas, la Asociación Argentina de

Corrosión, ha editado un módulo sobre Biocorrosión (duración 180 minutos, VHS, sistemas PAL N y NTSC) como parte de su Curso de Corrosión en Video. La Biocorrosión ha sido también incluida como uno de los tópicos de estudio del Programa de Lucha Contra la Corrosión auspiciado por la Organización de los Estados Americanos (OEA). En los aspectos aplicados de la biocorrosión y de transferencia al sector productivo, se desarrollan actividades de asesoramiento a las industrias afectadas en diversos centros del país como el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), la Sección Bioelectroquímica de INIFTA, el CIDEPINT, el CEICOR, etc. La cátedra de Microbiología de la Universidad Nacional de la Patagonia, a cargo del Dr. Oscar H. Pucci desarrolla una activa tarea de investigación y asesoramiento sobre bacterias sulfato-reductoras y problemas relacionados a la industria extractiva del petróleo local.

Dentro de las tesis de doctorado realizadas en Argentina sobre biocorrosión pueden mencionarse: "Corrosión microbiológica del aluminio y aleaciones por *Cladosporium resinae*, en sistemas agua-combustible", R.C. Salvarezza, Universidad de Buenos Aires, 1980, "Corrosión microbiológica de metales y aleaciones en medio marino", S. Gómez de Saravia, "Biodeterioro de metales y aleaciones por contaminantes microbianos de combustibles derivados del petróleo", P.S. Guiamet, Universidad Nacional de La Plata, 1991 y 1992, respectivamente, así como otros trabajos en realización en diversas universidades del país.

Dentro de los aspectos de la biocorrosión actualmente en desarrollo en la Sección Bioelectroquímica de INIFTA, pueden mencionarse dentro de los más relevantes: i) biocorrosión de acero al carbono en ambientes industriales por bacterias sulfato-reductoras y consorcios mixtos bacterianos; ii) problemas de biocorrosión y biofouling en sistemas de refrigeración industrial alimentados con agua de mar; iii) problemas de biocorrosión en sistemas de aguas de inyección en la recuperación secundaria del petróleo; iv) biocorrosión debida a contaminantes microbianos de turbocombustibles y otros derivados del petróleo; v) relación entre biofouling y productos de corrosión sobre diversos metales y aleaciones; vi) efectos de biocidas específicos sobre biofilms bacterianos; vii) protección contra la biocorrosión por medio de cubiertas protectoras (en conjunto con el CIDEPINT), etc.

Brasil

La primera publicación [51] sobre problemas relacionados a biocorrosión estuvo referida a la contaminación microbiana de turbocombustibles y fue presentada en el 1er Congreso de Fermentaciones organizado por la Asociación Química Brasileña en Sao Paulo, 1964. Cuatro años más tarde fueron presentadas dos comunicaciones [52, 53] al 5to. Seminario de Corrosión auspiciado por el Instituto Brasileño del Petróleo en Río de Janeiro (1968). Una de estas comunicaciones estaba relacionada a problemas de biocorrosión en tanques integrales de aviones a retropropulsión y otra a problemas microbiológicos en aguas de inyección.

La primera conferencia plenaria dedicada a este tema fue pronunciada por el Dr. Héctor Videla en el V Encuentro de Corrosión y Electroquímica organizado por la Asociación Brasileña de Corrosión en Porto Alegre, 1976. A partir de ese entonces varias comunicaciones de éste y otros autores han sido presentadas periódicamente [54-58] en los Seminarios Nacionales de Corrosión (SENACOR) auspiciados por ABRACO, en el período de 1984 a 1990. Un libro sobre Corrosión Microbiológica, fue publicado en el año 1981 por Edgard Blucher Editora, de Sao Paulo, como parte de su serie de libros sobre Biotecnología.

La investigación sobre biocorrosión, biofouling y problemas relacionados ha sido desarrollada principalmente en el ámbito industrial por dos empresas: Petrobras en su Centro de Investigación y Desarrollo (CENPES) y por Aquatec Química S.A. La primera ha participado en varios trabajos de desarrollo sobre problemas referentes a la contaminación microbiana de turbocombustibles y a aguas de inyección en sistemas de recuperación secundaria en tierra y off-shore. Ambas empresas han organizado diversos cursos de especialización y seminarios dedicados a la biocorrosión [12,59,60]. Aquatec Química S.A. ha presentado numerosas comunicaciones [61-65] en congresos nacionales e internacionales sobre problemas de biocorrosión en diversas industrias (petróleo, papel y celulosa, petroquímica, torres de enfriamiento, etc.) y ha auspiciado y publicado los Anales correspondientes a dos reuniones sobre biocorrosión y biofouling realizadas en 1987 y 1988 en Salvador y Sao Paulo, respectivamente.

Merecen destacarse las conferencias plenarias y comunicaciones [66-70] presentadas en la sesión sobre biocorrosión en la industria del petróleo correspondiente al 1er. Encuentro Bi-Nacional Argentino-Brasileño de Corrosión y Protección, organizado por ABRACO y la Asociación Argentina de Corrosión en Foz de Iguazú, octubre de 1988.

La primera tesis doctoral sobre biocorrosión ("Corrosion microbiológica de aluminio y aleaciones por contaminantes fúngicos de combustibles del tipo kerosene") fue presentada por Soelly M. Dovalle a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Río Grande do Sul, en abril de 1991.

Diversas instituciones y empresas han organizado o auspiciado cursos de especialización en biocorrosión, biofouling y biocidas. Merecen destacarse en orden cronológico: Universidad de Sao Paulo, Departamento de Química (1983); Petrobras (1986, 1988); Aquatec Química S.A. (1988, 1989); ABRACO (1989); Fundacao Tropical de Pesquisas e Tecnologia "Andre Tosello" (1991); Laboratorio de Solos, Universidad Federal de Río Grande do Sul (1991).

La investigación y desarrollo en biocorrosión está concentrada principalmente en los siguientes centros: Laboratorio de Solos, UFRGS (Dra. Christine C. Gaylarde, profesor visitante) y Laboratorio de Corrosión del Departamento de Metalurgia (Dra. Gelsa Englert), ambos de la Universidad Federal de Rio Grande do Sul, en la Escuela de Química de la Universidad Federal de Río de Janeiro (Prof. M.C. Finamore) e industrias: Aquatec Química S.A. (Centro de Pesquisas Aquatec) y Petrobras (CENPES).

Como una muestra del interés despertado en Brasil por la biocorrosión y problemas de biodeterioro relacionados, se organizó en agosto de 1992, el 1st LABS (Latin American Biodeterioration Symposium) con el auspicio de la International Biodeterioration Society, en Campos do Jordao, estado de Sao Paulo, cubriendo un amplio espectro de aspectos del biodeterioro de materiales con especial énfasis en biocorrosión y biofouling.

Las referencias bibliográficas más relevantes de las contribuciones en biocorrosión realizadas en Brasil han sido resumidas al final de este artículo [51-75].

Colombia, Chile, México y Venezuela

Salvo publicaciones aisladas, la investigación sobre biocorrosión se encuentra en una etapa incipiente en estos países, donde en diversos centros de investigación

e industrias se ha iniciado el desarrollo de proyectos.

En Colombia las contribuciones han estado principalmente relacionadas a problemas de biocorrosión por contaminación microbiana de aguas de inyección (monitoreo y control) en la industria extractiva del petróleo. Un ejemplo de este tipo de desarrollo es el trabajo de Camargo [76] presentado al III Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección en Río de Janeiro, Brasil, junio de 1989.

En Chile existe un gran interés por procesos microbianos relacionados a la biorecuperación de minerales (biolixiviación) debido a la importancia que los minerales revisten para la economía de ese país. Algunas de las comunicaciones aisladas efectuadas en la materia han sido realizadas en el Instituto de Química de la Universidad Católica de Valparaíso [77].

La investigación en el área de biocorrosión en México se ha iniciado recientemente en dos centros: Departamento de Corrosión Microbiana del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) sobre problemas de biocorrosión en sedimentos y su relación con protección catódica (Dr. Rafael García Esquivel) y Universidad Autónoma de Guadalajara juntamente con el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) en Mexicali, Baja California, sobre problemas de biocorrosión que afectan a centrales geotérmicas (Dr. Benjamín Valdez). Si bien han sido desarrollados en el exterior, los trabajos del Dr. Guillermo Hernández [78-80] y su tesis de doctorado sobre biocorrosión realizada en la Universidad de Compiegne, Francia (1989) son ejemplos del potencial desarrollo en el área de este importante país latinoamericano.

Como sucede en Colombia, el desarrollo de los estudios de biocorrosión en Venezuela están en gran parte relacionados a problemas que afectan a la industria extractiva del petróleo, de gran incidencia en la economía de este país. Estas contribuciones pueden ejemplificarse con comunicaciones enviadas a este congreso [81] y a estudios efectuados por empresas privadas como Aquatec Venezuela S.A., Lagoven, INTEVEP, etc.

Un curso de especialización sobre "Aspectos de biocorrosión y biofouling en la industria del petróleo", fue organizado recientemente por PEDEVESA en Maracaibo, agosto de 1991.

Consideraciones generales

Aunque las condiciones económicas derivadas de la deuda externa, que afecta a la totalidad de los países latinoamericanos, ha limitado en parte las inversiones necesarias para proyectos de investigación de envergadura, el desarrollo realizado en la década del 80 en los países antes mencionados, ilustra sobre la concientización creciente de la importancia que reviste la biocorrosión para el sector productivo. Es posible entonces, que la investigación en la presente década esté focalizada al estudio de los aspectos más relevantes que derivan de las características económicas de cada país y de las necesidades emergentes de sus principales actividades industriales. Por consiguiente, la investigación en áreas relacionadas a la industria del petróleo, petroquímica, papel y celulosa, y energética han de recibir preferente atención. Hasta el presente, las contribuciones más numerosas y trascendentes en la materia han provenido de dos de los países con mayor desarrollo industrial de la región (Argentina y Brasil), lo cual corrobora las consideraciones generales antes mencionadas.

PENINSULA IBERICA

España

Los estudios en el área de biocorrosión y biofouling, salvo escasas excepciones, como los realizados por el Laboratorio Central de Iberdrola S.A. en Madrid [82-84], a cargo de los Ingenieros J.L. Pintado y F. Montero y los trabajos de Ferramon Torrabadela y Pou Serra [85] en el Centro de Estudios, Investigación y Aplicaciones del Agua en Barcelona, recién comienzan a desarrollarse hacia fines de la década del 80.

Merece destacarse en primer lugar la Cátedra de Metalurgia de la Escuela Superior de Ingenieros Industriales, perteneciente a la Universidad Politécnica de Madrid. Este grupo de investigación, dirigido por el catedrático Carlos Ranninger, tiene como principal responsable del área de biocorrosión al Dr. Diego A. Moreno Gómez, quien ha sido el primer especialista doctorado con un tema de biocorrosión en España, con la tesis doctoral "Análisis de la susceptibilidad a la corrosión microbiana de los aceros inoxidable en diversos estados microestructurales" dirigida por el profesor Fernando Laborda (Universidad de Alcalá de Henares, 1990). Las actividades de este grupo cubren tareas docentes de post-grado a través de la organización de cursos y seminarios especializados como los realizados en los años 1988 (profesor invitado: W.G. Characklis) y 1989 (profesor invitado: H.A. Videla); conferencias y coloquios; participación en la organización de sesiones y congresos (Sesión sobre Biodeterioro, XII Congreso Nacional de Microbiología, Pamplona, 1989; 1er. Simposio Internacional sobre Biodeterioro, Madrid, 1991); proyectos de investigación conjuntos con la industria (Iberdrola S.A., CAMPSA, OCIDE) y con centros de investigación nacionales (Centro de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS); o del exterior (Sección Bioelectroquímica de INIFTA, UNLP, Argentina). El grupo de investigación cuenta aproximadamente con 30 publicaciones internacionales, y 20 comunicaciones a congresos de la especialidad que son volcados en forma parcial en la lista de referencias al final de este artículo [86-106]. Las líneas de investigación más relevantes de la Cátedra de Metalurgia en biocorrosión son: i) aspectos relacionados a la biocorrosión de aceros inoxidable y la influencia de diferentes estados microestructurales; ii) biocorrosión de aceros inoxidable austeníticos por bacterias sulfato-reductoras; iii) elaboración de banco de datos en biocorrosión; iv) estudios sobre efectividad de biocidas sobre biofilms microbianos mixtos; v) estudios de biocorrosión en suelos y su incidencia en oleoductos; vi) análisis de biofilms microbianos por microscopía electrónica de barrido; vii) biocorrosión de obras de arte.

Dentro de los proyectos de investigación en biocorrosión desarrollados por la industria en España, pueden mencionarse por su relevancia los de Iberdrola S.A.: "Corrosión bacteriana en aceros inoxidable" (1988-91); "Corrosión biológica y química en cables subterráneos de media tensión" (1991-94) y "Comportamiento de materiales para tubos de condensadores" (1992-93) y los de CAMPSA a cargo de Joaquín Plaza: "Contaminación microbiana de productos petrolíferos" (1986); "Calidad de combustibles" (1987); "Viruses in oil products" (1988); "Corrosión microbiana de productos petrolíferos" (1989); "Influencia del nivel de inclusiones en la velocidad de corrosión de los materiales de los oleoductos" (1990) y "Estudio de la agresividad de los suelos frente al material de los oleoductos" (1990).

Dos grupos de investigación han desarrollado estudios relacionados a la biocorrosión en San Sebastián, País Vasco: i) Laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Química (Dr. T.F. Otero); ii) INASMET (Centro de Investigación y Asesoramiento Metalúrgico, Dra. E. Erauzkin). En el primero se han realizado dos proyectos de investigación, varias comunicaciones a congresos y publicaciones,

entre otras las referidas en la bibliografía [107-110] y en el segundo se ha desarrollado un proyecto durante los años 1985-87 con el auspicio de la Diputación Foral de Guipuzcoa que permitió realizar varias publicaciones y comunicaciones a congresos [111-114], así como un activo intercambio nacional e internacional.

Otros dos grupos que han iniciado recientemente estudios en el área de biocorrosión pertenecen a la Universidad de La Laguna, en las Islas Canarias (Departamento de Química y Física) y algunas de sus publicaciones y comunicaciones son referidas posteriormente [115, 116].

Se ha realizado un curso de post-grado en el centro de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) de Madrid a cargo del Dr. Héctor Videla (1986) y se ha publicado un capítulo sobre Corrosión Microbiológica (Dr. H. Videla) en el libro sobre "Corrosión y Protección Metálicas", de la colección Nuevas Tendencias, (CSIC, Madrid), editado por S. Feliu y M.C. Andrade.

La Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección, editada por el Instituto Español de Corrosión y Protección (Director, Dr. Miguel A. Guillen Rodrigo) ha editado un volumen especial (vol. XVII, No. 5, 1986) dedicado a Corrosión Microbiológica, que contiene tres notas editoriales y 6 artículos especializados.

Portugal

El grupo de investigación del Laboratorio de Electroquímica dirigido por el Dr. C.A. Sequeira, del Instituto Superior Técnico (Universidad Técnica de Lisboa), ha organizado dos trascendentes reuniones internacionales sobre biocorrosión con el auspicio de la Federación Europea de Corrosión en colaboración con A.K. Tiller (National Corrosion Service, Teddington, Reino Unido) en Sintra (1988) y Sesimbra (1991). Los anales de esas reuniones han sido publicados por Elsevier Applied Science en 1988 y 1991 [117, 118]. Algunas de las contribuciones de Sequeira al campo de la biocorrosión pueden encontrarse en esas publicaciones [119, 120].

Consideraciones Finales

Al notable desarrollo de los estudios sobre biocorrosión que registra la literatura especializada a partir de la década del 80 no ha quedado ajeno el esfuerzo desarrollado en los países latinoamericanos y de la Península Ibérica. A este respecto el apoyo directo o indirecto de las entidades coordinadoras de la actividad científica de cada uno de los países incluidos en esta revisión, las universidades y las principales empresas industriales interesadas, han permitido en el transcurso de esta última década, la publicación de varios centenares de artículos especializados e igual número de comunicaciones a congresos internacionales. Merece destacarse que dentro de Europa y con la sola excepción de Gran Bretaña (país pionero en los estudios de biocorrosión), los países de la Península Ibérica ocupan un lugar de vanguardia en la investigación y desarrollo efectuados en biocorrosión. El presente artículo procura brindar así un panorama actualizado de estos estudios en Iberoamérica y ofrece a los potenciales interesados una amplia lista de referencias especializadas.

Agradecimientos

D.A.M. agradece a Felipe Montero, Joaquín Plaza, Toribio Fernández Otero, Estibalitz Erauzkin y Pedro Esparza por la información suministrada sobre las

actividades de sus respectivos grupos de investigación. H.A.V. agradece a Dennis Allsopp (CAB International Mycological Institute, Gran Bretaña) por haber estimulado la idea de preparar la parte de este relevamiento correspondiente a Latinoamérica y a Guillermo Hernández por la información suministrada sobre los estudios de biocorrosión en México.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Garret, J.H. - *The Action of Water on Lead*. Lewis, H.K., London (1891).
- [2] Kuhr, G.A.H. von W., Vlugt, L.R. van der - De grafiteering van gietijzer als electrobiochemisch proces in anaerobe gronden. *Water (den Haag)*, 18, p. 147 (1934)(Translation in *Corrosion* 17, p. 293, 1961).
- [3] Videla, H.A. - *Electrochemical Interpretation of the Role of Microorganisms in Corrosion*, en *Biodegradation 7* Elsevier Applied Science, Barking, Essex, p. 359 (1988).
- [4] Videla, H.A. - *Biological corrosion research in Latin America. Past, present and future*. *Biodegradation Abstracts*, 4(1), p. 1 (1990).
- [5] Oliva, E., Videla, H.A. - *Aspectos de la corrosión microbiológica de metales*. *Proceedings of the 4th Argentine Meeting on Electrochemistry*, La Plata (1975).
- [6] Salvarezza, R.C., Videla, H.A. - *Biological and electrochemical factors involved in microbial corrosion of aluminium*. *Anales de la Asociación Química Argentina*, 66, p. 317 (1978).
- [7] Videla, H.A., Salvarezza, R.C. - *Corrosion of aluminium and its alloys by microbial contaminants of jet-fuels*. *Proceedings of the 7th International Congress on Metallic Corrosion*, Río de Janeiro, 3, p. 1389 (1978).
- [8] Rosales, B, Schiapparelli, E.R. - *Microbiological corrosion prevention in jet fuel tanks*. *Proceedings of the 7th International Congress on Metallic Corrosion*, Río de Janeiro, 3, p. 1424 (1978).
- [9] Mele, M.F.L. de, Salvarezza, R.C., Videla, H.A. - *Microbial contaminants influencing the electrochemical behaviour of aluminium and its alloys in fuel/water systems*. *International Biodegradation Bulletin*, 15(2), p. 39 (1979)
- [10] Salvarezza, R.C., Mele, M.F.L. de, Videla, H.A. - *The use of pitting potential to study the microbial corrosion of 2024 aluminium alloy*. *International Biodegradation Bulletin*, 15(4), p. 125 (1979)
- [11] Videla, H.A., Salvarezza, R.C. - *Introducción a la Corrosión Microbiológica*, Biblioteca Mosaico, Editorial Agropecuaria, Buenos Aires, 127 pp. (1984).
- [12] Videla, H.A. (ed.) *Proceedings of the Argentine-USA Workshop on Biodegradation (CONICET-NSF)*, 278 pp. Aquatec Química S.A., Sao Paulo, Brazil (1986).
- [13] Mollica, A., Videla, H.A., Mele, M.F.L. de, Brankevich, G., Geraci, S. - *Varios trabajos correspondientes a la 1a Reunión Argentino-Italiana sobre Biocorrosión y Biofouling en agua de mar (CONICET-CNR)*, *CIDEPINT Anales*, p. 215 (1992)
- [14] Instituto Argentino del Petróleo (IAP). *Anales 1er Congreso de Corrosión y Protección en Yacimientos de Gas y Petróleo*, 2 vol., 886 pp. (1990).
- [15] Salvarezza, R.C., Videla, H.A. - *Passivity breakdown of mild steel in seawater in the presence of sulphate-reducing bacteria*. *Corrosion* 36(10), p. 550 (1980).
- [16] Salvarezza, R.C., de Mele, M.F.L., Videla, H.A. - *Redox potential and the microbiological corrosion of aluminium and its alloys in fuel/water systems*. *Br. Corros. J.* 16(3), p. 162 (1981).
- [17] Salvarezza, R.C., de Mele, M.F.L., Videla, H.A. - *Mechanisms of the microbial corrosion of aluminium alloys*. *Corrosion* 39(1), p. 25, (1983).
- [18] Videla, H.A. - *Corrosión microbiológica: un analisis crítico*. *An. Asoc. Quím. Argent.* 73, p. 337 (1985).
- [19] Videla, H.A., do Valle, Soelly M. - *Corrosão microbiológica e sua incidencia na industria*. *Boletim técnico e Informativo da ABRACO*, Vol. V(3), p.3 (1985).
- [20] Salvarezza, R.C., Videla, H.A. - *Electrochemical behaviour of aluminium in *Cladosporium resinae* cultures*. *Biodegradation* 6 (S. Barry, D.R. Houghton, G.C. Llewellyn, C.E. O'Rear, eds.), p. 212, CAB International UK (1986).
- [21] Videla, H.A. - *Mechanisms of MIC*. *Proceedings of the Argentine-USA Workshop on Biodegradation*, (H.A. Videla, ed.) Aquatec Química S.A., Sao Paulo, Brazil, p. 42 (1986).
- [22] Videla, H.A. - *Corrosion of mild steel induced by sulphate-reducing bacteria. A study of passivity breakdown by biogenic sulfides*. *Biologically Induced Corrosion* (S.C. Dexter, ed.), NACE-8, International Corrosion Conference Series, Houston, Tx, p. 162 (1986).
- [23] Videla, H.A. - *The action of *Cladosporium resinae* growth on the electrochemical behavior of aluminium*. *Biologically Induced Corrosion* (S.C. Dexter, ed.), NACE-8, International Corrosion Conference Series, Houston, Tx, p. 215 (1986).
- [24] Brankevich, G., de Mele, M.F.L., Videla, H.A. - *Bioensuciamiento de diversas superficies metálicas expuestas al agua de refrigeración de una central termoeléctrica*. *Corrosión y Protección XVII(5)*, p. 335 (1986).
- [25] Videla, H.A. - *Corrosión microbiológica: retrospectiva histórica y perspectiva futura*. *Corrosión y Protección XVII(5)*, p. 329 (1986).
- [26] Videla, H.A., de Mele, M.F.L., Brankevich, G. - *Microfouling of several metal surfaces in polluted sea water and its relation with corrosion*. *Corrosion* 87, paper No. 365, San Francisco, CA, NACE, Houston, Tx. (1987)

- [27] Guimet, P.S., Videla, H.A. - *Protective action of Serratia marcescens in relation to the corrosion of aluminum and its alloys*. *Biodegradation Research I* (G.C. Llewellyn, C.E. O'Rear, eds.), p. 275, Plenum Press, New York (1987).
- [28] Gaylarde, C., Videla, H.A. - *Localized corrosion induced by a marine Vibrio*. *International Biodegradation* 23(2), p. 91 (1987).
- [29] Videla, H.A., de Mele, M.F.L., Brankevich, G. - *Assessment of corrosion and microfouling of several metals in polluted seawater*. *Corrosion* 44(7), p. 423 (1988).
- [30] Videla, H.A., Guimet, P.S., do Valle, S.M., Reinoso, E.H. - *Effects of fungal and bacterial contaminants of kerosene fuels on the corrosion of storage and distribution systems*. *Corrosion* 88, paper No. 91, St. Louis, Mo, NACE, Houston, Tx. (1988).
- [31] Videla, H.A. - *Biological corrosion and biofouling effects on metal biodegradation*. *Biodegradation Research II* (G.C. Llewellyn, C.E. O'Rear, eds.), p. 39, Plenum Press, New York (1989).
- [32] Videla, H.A., de Mele, M.F.L., Brankevich, G. - *Biofouling and corrosion of stainless steel and 70/30 copper-nickel samples after several weeks of immersion in seawater*. *Corrosion* 89, paper No. 291, New Orleans, Louisiana, NACE, Houston, Tx. (1989).
- [33] Videla, H.A., de Mele, M.F.L., Gómez de Saravia, S.G. - *Relationship between biofilms and inorganic passive layers in the corrosion of copper-nickel alloys in chloride environments*. *Corrosion* 89, paper No. 185, New Orleans, Louisiana, NACE, Houston, Tx. (1989).
- [34] Videla, H.A. - *Metal dissolution/redox in biofilms*. *Structure and Function of Biofilms* (W.G. Characklis, P.A. Wilderer, eds.), p. 301, John Wiley & Sons Ltd. (1989).
- [35] Ortiz, C., Guimet, P.S., Videla, H.A. - *Relationship between biofilms and corrosion of steel by microbial contaminants of cutting-oil emulsions*. *International Biodegradation* 26(5), p. 315 (1990).
- [36] Videla, H.A., Gómez de Saravia, S.G., Mele, M.F.L. de, Guimet, P.A. - *Bioelectrochemical assessment of biofilm effects on MIC of two different steels of industrial interest*. *Corrosion/90*, paper No. 123, Las Vegas, Nevada, NACE, Houston, Tx. (1990).
- [37] Videla, H.A. - *Sulphate-reducing bacteria and anaerobic corrosion*. *Corrosion Reviews*, 9(1-2), p. 103 (1990).
- [38] Brankevich, G.J., Mele, M.F.L. de, Videla, H.A. - *Biofouling and corrosion in coastal power plant cooling water systems*. *Marine Technology Society Journal*, 24(3), p. 18 (1990).
- [39] Videla, H.A. - *Una visión actualizada sobre los problemas de corrosión microbiológica y biofouling en la industria extractiva del petróleo*. *Anales 1er Congreso de Corrosión y Protección en Yacimientos de Gas y Petróleo (IAP)*, Vol. 1, p. 1 (1990).
- [40] Videla, H.A., Guimet, P.S., Gómez de Saravia, S.G., Sautu, A., Mele, M.F.L. de - *Impact of glutaraldehyde on biofouling and microbiologically influenced corrosion of different steels: A laboratory assessment*. *Corrosion* 91, Paper No. 105, Cincinnati, Ohio, NACE, Houston, Tx. (1991).
- [41] Videla, H.A. - *Interpretación bioelectroquímica de la ruptura de la pasividad del acero al carbono por bacterias sulfato-reductoras*. *Corrosión y Protección*, XXII(1), p. 11 (1991).
- [42] Edyvean, R.G.L., Videla, H.A. - *Biological corrosion*. *Interdisciplinary Science Review* 16(3), p. 267 (1991).
- [43] S.G. Gómez de Saravia, M.F.L. de Mele and H.A. Videla - *Biofilms effects and MIC of carbon steel in electrolyte media contaminated with microbial strains isolated from cutting-oil emulsions*. *Corrosion* 47(9), p. 687 (1991).
- [44] H.A. Videla - *Microbially induced corrosion: an updated overview*. *Biodegradation and Biodegradation* 8 (H.W. Rossmore, ed.), Elsevier Applied Science, London, p. 63 (1991).
- [45] H.A. Videla, S. Gómez de Saravia and M.L.F. de Mele - *MIC of heat exchanger materials in marine media contaminated with sulphate-reducing bacteria*. *Corrosion* 92, Paper No. 189, Nashville, Tennessee, NACE, Houston, Tx. (1992).
- [46] Alanis, I., Berardo, L., Cristofaro, N. de, Moína, C., Valentini, C. - *A Case of Localized Corrosion in Underground Brass Pipes*. In: *Biologically Induced Corrosion* (S.C. Dexter, ed.) p. 102. Houston: NACE (1986).
- [47] Schiapparelli, E.R., Rosales, B. - *The role of dodecanoic acid in the microbiological corrosion of jet aircraft integral fuel tanks*. *International Biodegradation Bulletin* 16(3), p. 61 (1980).
- [48] Schiapparelli, E.R., Rosales, B. - *Mechanism of microbiological corrosion - In Marine Biology. Proceedings of the 5th International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Barcelona*, p. 1 (1980).
- [49] Pucci, O.H., Esteveo Belchior, S.G., Gonzalo, S.A. - *Relevamiento de grupos metabólicos de bacterias sulfato-reductoras*. *Anales 1er. Congreso de Corrosión y Protección en Yacimientos de Gas y Petróleo*, vol. 1, p. 105 (1990).
- [50] Biscione, O.A., Caraia, M.A., Rosales, B.M. - *Microbiological Corrosion of a Sn Base Alloy*. *International Biodegradation*, 23(3), p. 159 (1987).
- [51] Gutheil, N.C. - *Ocorrência de Cladosporium resinæ (Lindau) De Vries em querosene de aviação no Brasil e técnica de sua pesquisa*. *Proceedings of the 1st Fermentation Symposium, Sao Paulo*, p. 171 (1964).
- [52] Oliveira, M.V., Ferreira, M.J.P. - *Corrosão nos tanques de combustível dos aviões a jato e turbo-hélices*. *Proceedings of the 5th Seminar on Corrosion, Brazilian Institute of Petroleum, Rio de Janeiro*, p. 243 (1968).
- [53] Vieira Nunes, N. - *Corrosão bacteriana*. *Proceedings of the 5th Seminar on Corrosion, Brazilian Institute of Petroleum, Rio de Janeiro*, p. 191 (1968).
- [54] Salvarezza, R.C., Mele, M.F.L. de, Videla, H.A. - *Corrosión microbiológica de la aleación 2024 en sistemas*

- agua combustible. Efecto de la composición del electrolito. Anales 11º SENACOR (ABRACO), p. 218 (1984).*
- [55] Salvarezza, R.C., Videla, H.A. - *Importancia de los procesos de adherencia microbiana en la corrosión microbiológica. Anales 12º SENACOR (ABRACO), p. 36 (1985).*
- [56] do Valle, S.M., Guiamet, P.S., Videla, H.A., Gariboglio, M. - *Efecto de las bacterias sulfato-reductoras en la ruptura de la pasividad de diversos aceros. Anales 13º SENACOR (ABRACO), p. 69 (1986).*
- [57] Gaylarde, C.C., Videla, H.A. - *Corrosión localizada del acero al carbono inducida por bacterias. Anales 14º SENACOR (ABRACO), vol 2, p. 657 (1987).*
- [58] Silva, R.A., Videla, H.A. - *Monitoração de biofilmes e corrosão microbiológica em circuitos de água industrial. Um enfoque pratico. Anales II Seminario de Utilização de Água na Indústria, p. 99 (1991).*
- [59] Aquatec Química S.A. - Conferencistas: H.A. Videla, W.G. Characklis, R.G. Herkenhoff, F. Bianchi, M.C. Amaral - *Fouling: causas e efeitos em circuitos de resfriamento. Anales 1er Workshop Internacional sobre Aguas Industriais. Salvador, Bahia, Diciembre 1987 (Anales publicados por Aquatec Química, F. Bianchi editor, Sao Paulo) (1989).*
- [60] Aquatec Química S.A. - Conferencistas: H.A. Videla, R.G. Edyvean, C.C. Gaylarde, S.O. Pisani, M.C. Amaral - *Corrosão microbiológica e biofouling em águas de resfriamento. Anales 2do Workshop Internacional sobre Aguas Industriais. Salvador, Bahia, Abril 1988 (Anales publicados por Aquatec Química, F. Bianchi editor, Sao Paulo) (1989).*
- [61] Silva, A.J.N., Tanis, J.N., Silva, J.O., Silva, R.A. - *Alcohol industry biofilms and their effect on corrosion of 304 stainless steel. In: Biologically Induced Corrosion. (Dexter, S.C. ed.) Vol. 8, p. 76, Houston, Tx., NACE (1985).*
- [62] Freitas, M.M.S., Araujo, M.R., Silva, R.A., Videla, H.A. - *Corrosion and biofouling studies in Brazilian offshore seawater injection systems. Corrosion 89, paper No. 191, New Orleans, Louisiana, NACE, Houston, Tx. (1989).*
- [63] Videla, H.A., Melo, M.F.L. de, Silva, R.A., Bianchi, F., González Canales, C. - *A practical approach to the study of the interaction between biofouling and passive layers on mild steel and stainless steel in cooling water. Corrosion 90, paper No. 124, Las Vegas, Nevada, NACE, Houston, Tx. (1990).*
- [64] Videla, H.A., Guiamet, P.S., Pardini, O.R., Freitas, M.M.S., Echarte, E., Trujillo, D. - *Monitoring biofilms and microbiologically influenced corrosion in an oilfield water system. Corrosion 91, paper No. 103, Cincinnati, Ohio, NACE, Houston, Tx. (1991).*
- [65] Amaral, M.C., Silva, R.A., Canales, C.G., Videla, H.A. - *Field and laboratory evaluation of a new multipurpose sampling device for monitoring microbially induced corrosion and biofilms in recirculating cooling water systems. Biodeterioration und Biodegradation 8 (H.W. Rossmore, ed.), Elsevier Applied Science, London, p. 592 (1991).*
- [66] Characklis, W.G. - *Biofilms and their effect on local chemistry. Anales Primer Encuentro de Corrosión y Protección Argentino-Brasileño (AAC-ABRACO), Foz do Iguaçu, p. 17 (1988).*
- [67] Videla, H.A. - *Causas y efectos de los contaminantes microbianos en la distribución y almacenamiento de combustibles derivados del petróleo. Anales Primer Encuentro de Corrosión y Protección Argentino-Brasileño (AAC-ABRACO), Foz do Iguaçu, p. 47 (1988).*
- [68] Meirelles de Souza Freitas, M., Araujo, M.R. - *Problemas asociados a presencia microbiana em sistemas de injeção de água do mar. Descrição de caso pratico. Anales Primer Encuentro de Corrosión y Protección Argentino-Brasileño (AAC-ABRACO), Foz do Iguaçu, p. 67 (1988).*
- [69] Muñoz de Andrade, C., Caselli Moni, R., Walter, M.J.F., Lima de Almeida, M.H. - *Técnicas de monitoramento de sistemas de injeção de água em plataformas de petróleo "offshore". Anales Primer Encuentro de Corrosión y Protección Argentino-Brasileño (AAC-ABRACO), Foz do Iguaçu, p. 115 (1988).*
- [70] Pucci, O.H. - *Bacteriología del agua de recuperación secundaria recuperada de petróleo. Anales Primer Encuentro de Corrosión y Protección Argentino-Brasileño (AAC-ABRACO), Foz do Iguaçu, p. 87 (1988).*
- [71] Silva, J.O., Amaral, M.C., Bianchi, F. - *Aguas corrosivas e suas implicações em circuitos de águas de resfriamento. Exemplo real. Refinaria de petróleo. Anales del 14º SENACOR (ABRACO) Sao Paulo, vol. 2, p. 617 (1987).*
- [72] Silva, A.J.N., Tanis, J.M., Silva, J.O., Silva, R.A. - *Biofilmes e a corrosão de aços inoxidáveis na indústria alcooleira. Corrosión y Protección, 17(5), p. 355 (1986).*
- [73] Silva, R.A., Videla, H.A. - *A corrosão microbiológica e sua relação com a presença de biofilmes em metais e ligas de uso industrial. Anales 3er Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, Vol. III, p. 1580 (1989).*
- [74] do Valle, S.M., de Paula, C.R., De Pieri Mirica, C., Muller, I.L., Videla, H.A. - *Importancia dos contaminantes fungicos na biodeterioração de revestimentos protetores e do metal. Anales 3er Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, Vol. III, p. 1606 (1989).*
- [75] Letichevsky, S., Hasselmann, L.B., Rocha, N.A. - *Monitoração e controle de corrosão em sistemas de resfriamento de usinas hidroelétricas. Anales II Seminario de Utilização de Água na Indústria (ABRACO), p. 51 (1991).*
- [76] Camargo, A. - *Monitoreo de corrosión en un campo petrolero. Anales 3er Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, Vol. III, p. 1556 (1989).*
- [77] Gardiazabal, J.I., Luttges, P. - *Comportamiento de acero 1020 en aguas provenientes de pozos de petróleo conteniendo bacterias. Anales del 14º SENACOR (ABRACO), Sao Paulo, vol. 2, p. 679 (1987).*

- [78] Hernández, G., Lemaitre, C., Guezennec, J.P., Audouard, J.P., Beranger, G. - *Étude de l'influence d'éléments "poisons" sur la corrosion bactérienne d'aciers inoxydables*. 7th International Congress on Marine Corrosion and Fouling. Valencia. (1988).
- [79] Hernández, G., Lemaitre, C., Beranger, G. - *Biocorrosión de aceros tipo 316L modificados por elementos de aleación tóxicos para aplicaciones en construcciones marinas*. Anales 3er Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, Vol. III, p. 1620 (1989).
- [80] Hernández, G., Kucera, V., Thierry, D., Pedersen, A. - *Corrosion inhibition of steel by specific bacteria in seawater*. Corrosion 92, Paper No. 182, NACE, Houston, TX (1992).
- [81] Díaz, D. - *Control de bacterias sulfato-reductoras en agua de inyección de instalaciones del Lago Maracaibo*. Anales del IV Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección (AAC-AICOP), este volumen (1992).
- [82] Pintado, J.L., Montero, F. - *Corrosión microbiológica en centrales hidroeléctricas*. Corrosión y Protección, XIV(5), p. 361 (1986).
- [83] Pintado, J.L., Montero, F. - *Biocorrosión de cables subterráneos para transporte de energía eléctrica*. Primer Simposio Internacional sobre Biodegradación (resúmenes), p. 43 (1991).
- [84] Pintado, J.L., Montero, F. - *Biocorrosión de aleaciones férricas sumergidas*. Primer Simposio Internacional sobre Biodegradación (resúmenes), p. 47 (1991).
- [85] Ferramón Torradadella, J., Pou Serra, R. - *Actividad bacteriana en el interior de las redes de distribución de agua y su relación con los fenómenos de incrustación y corrosión*. Docencia e Investigación Hidrológica, 13, p. 111 (1972).
- [86] Juanas, F., de la Cruz, M., Ranninger, C. - *Corrosión por bacterias de acero inoxidable AISI 304L*. Corrosión y Protección, 19(2), p. 84 (1988).
- [87] Ibars, J.R., Moreno, D.A., Ranninger, C. - *Electroquímica aplicada a la corrosión*. Actas de la X Reunión del Grupo de Electroquímica (1987).
- [88] Moreno, D.A., Ibars, J.R., Ranninger, C. - *Influencia de la microestructura en el comportamiento electroquímico del acero inoxidable AISI 304 en medios microbiológicos*. Actas de la X Reunión del Grupo de Electroquímica (1987).
- [89] Moreno, D.A., Laborda, F. - *Sulphate and sulphide-reducing bacteria symbiosis in microbial corrosion*. Microbial Corrosion 1 (C.A.C. Sequeira and A.K. Tiller, eds.) Elsevier Applied Science, p. 84 (1988).
- [90] Ibars, J.R., Moreno, D.A., Lloret, M., Ranninger, C. - *Microstructural effects on the electrochemical behaviour of AISI 410 in microbiological media*. Microbial Corrosion 1. (C.A.C. Sequeira and A.K. Tiller, eds.) Elsevier Applied Science, p. 287 (1988).
- [91] Moreno, D.A., García, A., Ranninger, C. - *Microbial corrosion database. Design and development*. Microbial Corrosion 1. (C.A.C. Sequeira and A.K. Tiller, eds.) Elsevier Applied Science, p. 328 (1988).
- [92] Lloret, M., Moreno, D.A., Aparicio, M.L., Ranninger, C. - *Stainless steel corrosion analysis in semicontinuous culture of sulphate-reducing bacteria*. Microbial Corrosion 1. (C.A.C. Sequeira and A.K. Tiller, eds.) Elsevier Applied Science, p. 335 (1988).
- [93] Moreno, D.A., Mele, M.F.L. de, Ibars, J.R., Videla, H.A. - *Influence of microstructure on the electrochemical behavior of type 410 stainless steel in chloride media with inorganic and biogenic sulfide*. Corrosion, 47(1), p. 2 (1991).
- [94] Mele, M.F.L. de, Moreno, D.A., Ibars, J.R., Videla, H.A. - *Effect of inorganic and biogenic sulfide on localized corrosion of heat-treated type 304 stainless steel*. Corrosion, 47(1), p. 24 (1991).
- [95] Moreno, D.A., Ibars, J.R., Ranninger, C. - *Effects of biocides on pure and mixed cultures of *Desulfovibrio* and *Pseudomonas* in the presence of mild steel coupons*. Microbially Influenced Corrosion and Biodegradation (N.J. Dowling, N.W. Mittleman, J.C. Danko, eds.) The University of Tennessee, 8-39 (1990).
- [96] Moreno, D.A. - *Evaluación en laboratorio de la actividad de biocidas sobre biopelículas en materiales metálicos*. Actas del XII Congreso Nacional de Microbiología (Pamplona), Vol. 1, p. 313 (1989).
- [97] Ranninger, C. - *Corrosión microbiológica de aceros inoxidables. Revisión y análisis de casos prácticos*. Actas del XII Congreso Nacional de Microbiología (Pamplona), Vol. 1, p. 315 (1989).
- [98] Moreno, D.A., Ibars, J.R., Ranninger, C., Plaza, J. - *Estudio de la agresividad de los suelos frente al material de los oleoductos*. Anales del 1er. Congreso de Corrosión y Protección en Yacimientos de Gas y Petróleo, Mendoza, vol. 2, p. 709 (1990).
- [99] Videla, H.A., Mele, M.F.L. de, Moreno, D.A., Ibars, J., Ranninger, C. - *Influence on microstructure on the corrosion behavior of different stainless steels*. Corrosion 91, paper No. 104, Cincinnati, Ohio, NACE, Houston, Tx. (1991).
- [100] Moreno, D.A., Ibars, J.R., Ranninger, C., Videla, H.A. - *Use of potentiodynamic polarization to assess pitting of stainless steel by sulphate-reducing bacteria*. Corrosion (en prensa).
- [101] Beech, I.B., Moreno, D.A., Ranninger, C. - *A simple scanning electron microscopy method for preliminary assessment of the biocide treatment on removal of SRB-biofilms*. Microbial Corrosion 2 (C.A.C. Sequeira and A.K. Tiller, eds.) Elsevier Applied Science, London (en prensa).
- [102] Moreno, D.A., Ibars, J.R., Ranninger, C., Mele, M.F.L. de, Videla, H.A. - *Evaluation of stainless steel susceptibility to microbiologically influenced corrosion. An updated review*. Biotoxins, Biodegradation, Biodegradation Research 4 (G.C. Llewellyn, C.E.O'Rear, eds.), Plenum Press, New York (en prensa).
- [103] Ibars, J.R., Moreno, D.A., Ranninger, C. - *MIC of stainless steels. A technical review on the influence of microstructure*. International Biodegradation, 29 (en prensa).
- [104] Sánchez del Junco, A., Moreno, D.A., Ranninger, C., Ortega-Calvo, J.J., Saiz-Jiménez, C. - *Microbial*

- induced corrosion of metallic antiquities and works of art: a critical review. International Biodeterioration*, 29 (en prensa).
- [105] Moreno, D.A., Ibars, J.R., Ranninger, C., Videla, H.A. - *Potentiodynamic polarization measurements for assessing stainless steel susceptibility to MIC. ASTM Symposium on Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) Testing*, Miami (en prensa) (1992).
- [106] Ibars, J.R., Moreno, D.A., Ranninger, C. - *Análisis de las corrosiones interiores en una esfera de almacenamiento de biogas. Anales del IV Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección (AAC-AICOP)*, este volumen (1992).
- [107] Otero, T.F., Achucarro, M.C. - *Simulación electroquímica de biocorrosión por bacterias reductoras de sulfatos. Estudio potenciodinámico de un acero dulce en presencia de sulfuros. Studia Chemica*, 13, p. 129 (1988).
- [108] Otero, T.F., Achucarro, M.C. - *Simulación electroquímica de procesos de biocorrosión originados por bacterias reductoras de sulfatos. VII Reunión Latinoamericana de Electroquímica y Corrosión*, Córdoba, Argentina (1988).
- [109] Otero, T.F., Achucarro, M.C. - *Control de aceros en presencia de sulfuro de sodio inorgánico o metabolitos de bacterias reductoras de sulfatos. II Asamblea Técnica de la Asociación Vasca de Corrosión y Protección*, San Sebastián, País Vasco (1990).
- [110] Otero, T.F., Achucarro, M.C. - *Influencia de la concentración, temperatura y otras variables en el comportamiento de un acero dulce en disoluciones de sulfuro de sodio. Anales 3er Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección*, Vol. I, p. 173 (1989).
- [111] Erauzkin, E., Santamaría, A., Otero, T.F. - *Biocorrosión metálica. Anales Primera Reunión de Biotecnología*, p. 181 (1986).
- [112] Erauzkin, E. - *Introducción a la corrosión microbiológica. Primera Asamblea Técnica de la AVCYP*, Bilbao, País Vasco (1987).
- [113] Erauzkin, E. - *Corrosión microbiológica. Seminario sobre Corrosión. Colegio de Ingenieros Industriales*, San Sebastián, País Vasco (1986).
- [114] Erauzkin, E. - *Biocorrosion of AISI stainless steel by sulphate-reducing bacteria. Microbial Corrosion 1* (C.A.C. Sequeira and A.K. Tiller, eds.), p. 412, Elsevier Applied Science, London (1988).
- [115] Esparza, P., Morales, J. - *Influence of *Pseudomonas aeruginosa* on the pitting corrosion of a 18/8 stainless steel in phosphate borate in the presence of NaCl (I) Chloride anion action. Portuguese Electrochimica Acta*, 9, p. 35 (1991).
- [116] Esparza, P., Morales, J. - *Influence of *Pseudomonas aeruginosa* on the pitting corrosion of a 18/8 stainless steel in phosphate borate in the presence of NaCl (II) Microbiologically Influenced Corrosion. Portuguese Electrochimica Acta*, 9, p. 39 (1991).
- [117] Sequeira, C.A.C., Tiller, A.K. (eds.) - *Microbial Corrosion 1*, 461 pp., Elsevier Applied Science, London (1988).
- [118] Sequeira, C.A.C., Tiller, A.K. (eds.) - *Microbial Corrosion 2*, Elsevier Applied Science, London (en prensa) (1992).
- [119] Sequeira, C.A.C. - *Electrochemical techniques for studying microbial corrosion. Microbial Corrosion 1* (C.A.C. Sequeira and A.K. Tiller, eds.), p. 99, Elsevier Applied Science, London (1988).
- [120] Sequeira, C.A.C., Carrasquinho, P.M.N.A., Cebola, C.M. - *Control of microbial corrosion in cooling water systems by the use of biocides. Microbial Corrosion 1* (C.A.C. Sequeira and A.K. Tiller, eds.), p. 240, Elsevier Applied Science, London (1988).

USO DE TECNICAS MICROSCOPICAS PARA EL ESTUDIO DE ADHERENCIA MICROBIANA SOBRE DIVERSAS SUPERFICIES METALICAS

USE OF MICROSCOPIC TECHNIQUES TO STUDY METAL SURFACES EXPOSED TO MICROBIAL ADHERENCE

S.G. Gómez de Saravia*, P.S. Guiamet* y H.A. Videla*

SUMMARY

The goal of this paper will be to present a comparative overview on different microscopic techniques used for the observation of metal surfaces exposed to microbial adherence. Several previous treatments made to the samples for their subsequent observation through scanning electron microscopy (SEM) are commented jointly with new microscopic technologies such as environmental scanning electron microscopy (ESM); scanning tunneling microscopy (STM) and atomic force microscopy (AFM). Several pictures of microbial adherence on different metal surfaces obtained through the use of the previously mentioned technologies are presented.

Key words (Palabras clave): *microbial adherence, biofilms, scanning electron microscopy, environmental scanning electron microscopy, scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy (adherencia microbiana, biofilms, microscopía electrónica de barrido, microscopía de barrido ambiental, microscopía electrónica de efecto túnel, microscopía de fuerza atómica).*

INTRODUCCION

La formación de biopelículas sobre metales está estrechamente relacionada con la corrosión inducida por microorganismos. Por este motivo, la observación microscópica de la adherencia microbiana constituye una herramienta muy importante en su estudio.

Las técnicas utilizadas para la observación de microorganismos han evolucionado notablemente con el transcurso del tiempo. Las primeras observaciones fueron realizadas con un simple microscopio en 1677, por Antony Van Leeuwenhoek, quien utilizaba pequeñas lentes de gran aumento (probablemente superiores a 300 X) [1].

El microscopio óptico, recién comenzó a ser utilizado a principios del siglo XIX y desde entonces se han desarrollado distintos tipos de microscopía, entre ellas: microscopía de fondo oscuro, microscopía de contraste de fase, ultramicroscopía, microscopía de luz ultravioleta, microscopía de fluorescencia, microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía de barrido de electrones (MEB) y muy recientemente, se usan los microscopios de barrido ambiental (MEBA), de efecto túnel (MBT) y de fuerza atómica (MFA).

El objetivo de este trabajo es estudiar comparativamente diferentes técnicas

* Sección Bioelectroquímica, INIFTA. Universidad Nacional de La Plata

microscópicas utilizadas en la observación de la adherencia microbiana a sustratos metálicos. Se evalúan especialmente observaciones realizadas con microscopía óptica y de barrido de electrones y se comentan los últimos avances de la tecnología.

USOS Y LIMITACIONES DE LAS DISTINTAS TECNICAS DE OBSERVACION

La utilización de la lupa estereoscópica y el microscopio óptico es de gran importancia para una primera observación de las muestras, permitiendo obtener una descripción general de las mismas, y en muchos casos determinar los organismos presentes.

La observación de la adherencia fúngica puede también realizarse in vivo en la lupa estereoscópica o en el microscopio óptico a muy bajos aumentos.

El material biológico adherido a una superficie metálica puede también observarse a través del microscopio de epifluorescencia. Los organismos pueden ser detectado y enumerados directamente [2] luego de la tinción de la muestra con un colorante fluorescente [3] que refleja la luz proveniente de una fuente de epiluminación mediante el uso de filtros apropiados. Dentro de la variedad de colorantes utilizados, el naranja de acridina (en solución de concentración 5-10 mg/l) permite visualizar los microorganismos luego de sólo 2-5 minutos de tinción [4]. Esta es una técnica simple, rápida y de bajo costo. Su mayor limitación es que no es posible identificar células viables de células muertas, por lo cual un refinamiento de esta técnica es la utilización de colorantes como el diacetato de fluoresceína que permite el conteo selectivo de células viables [5].

La MEB, es desarrollada comercialmente en el año 1965 y desde entonces ha sido de gran utilidad en los estudios biológicos. Estos microscopios presentan una serie de características sumamente importantes [6]:

- a) Pueden ser operados en una escala amplia de aumentos. Esta escala se extiende así, desde el aumento de una lupa manual (10 X), hasta 10.000 X o 20.000 X de acuerdo al modelo.
- b) Tiene una gran profundidad de foco, por ejemplo, en un aumento o ampliación de 1.000 X la profundidad de foco puede llegar a 10 μm .
- c) Las operaciones son relativamente simples.

El inconveniente que presenta este tipo de observación es que la muestra debe en general someterse al vacío en una cámara especial siendo necesario que el material esté libre de agua o cualquier sustancia volátil. El tratamiento efectuado sobre una muestra consiste básicamente en: a) fijación; b) deshidratación; c) secado y d) metalizado.

Para la etapa a) suele usarse una solución neutra de glutaraldehído al 2-4 % tamponada de fosfatos o cacodilato. El glutaraldehído puede ser reemplazado por el tetróxido de osmio en solución. La etapa b) se realiza por lo general a través de una serie de soluciones de concentración creciente de etanol o acetona hasta llegar al 100 % de cada uno de estos solventes. La etapa c) puede llevarse a cabo mediante la técnica de punto crítico, por congelación con nitrógeno líquido o mediante soluciones fluorocarbonadas comerciales del tipo Peltri. La última etapa se efectúa en un metalizador al vacío de tipo "sputtering" empleándose oro, oro/paladio o carbono (adecuado para el análisis por energía de dispersión de rayos X, EDAX)

según el tipo de estudio posterior a efectuar con la muestra.

Las críticas más frecuentes efectuadas a la MEB para la observación de la adherencia microbiana y su relación con la corrosión son: i) deformación de morfologías celulares por una imperfecta aplicación de la metodología de secado (Fig. 1); ii) efectos artificiales ("artefactos") causados por la deshidratación de la muestra. Esto es especialmente notable en los biofilms bacterianos constituidos principalmente por material polimérico extracelular con un alto grado de hidratación (80-90 %), como puede apreciarse en la Fig. 1. No obstante, un manejo experimental adecuado permite en muchos casos obtener excelentes imágenes, aún en muestras biológicas que no han sido sometidas a técnicas de deshidratación específicas (Fig. 2); iii) el uso de cubiertas de metalización puede distorsionar resultados de análisis elemental por la técnica de EDAX; iv) células bacterianas o parte del material polimérico constituyente del biofilm puede perderse durante la deshidratación o ser alterada su distribución espacial sobre el sustrato.

La utilización de barridos horizontales para remarcar los relieves o depresiones de una muestra, permite en la microscopía MEB la obtención de imágenes topográficas, que son particularmente útiles para apreciar el grado de ataque al sustrato metálico bajo biofilms bacterianos (Fig. 3 y 4).

Otro método ampliamente utilizado es la MET. Esta microscopía tiene una amplia resolución y permite realizar estudios de la composición celular, así como de la estructura de la película biológica adherida a una superficie a través de cortes finos. De este modo se ha podido demostrar la presencia de consorcios microbianos [7] en los biofilms o determinar la distribución celular en forma estratificada y entremezclada con los productos de corrosión en el caso de aleaciones de cobre-níquel [8].

Algunas limitaciones del MET están referidas a: a) el examen de objetos tridimensionales requiere la reconstrucción de imágenes de 2 dimensiones; b) se requiere que la muestra sea colocada en una cámara en la que se realiza vacío; c) en el caso de muestras biológicas, relativamente transparentes a los haces de electrones, se necesitan altas dosis de electrones que pueden dañar las muestras. Para evitar estos efectos se usan agentes químicos que previenen la deshidratación por vacío, dando un mayor contraste durante la observación.

NUEVAS TECNOLOGIAS PARA LA OBSERVACION MICROSCOPICA DE LA ADHERENCIA MICROBIANA Y LA CORROSION

El MEBA ha sido enfatizado recientemente como una herramienta de gran utilidad para el estudio de la adherencia microbiana a superficies metálicas en la corrosión microbiológica [9]. En esta referencia se presentan dos casos prácticos relacionados a: i) la disolución metálica de aleaciones de cobre-níquel en presencia de cultivos mixtos conteniendo bacterias sulfato-reductoras y ii) efecto del dealado de la aleación de cobre-níquel 70/30 por biofilms marinos.

La ventaja más notable de este tipo de microscopía es el manejo de muestras húmedas sin necesidad de aplicar metodologías de fijación o deshidratación que induzcan efectos artificiales. Los análisis por EDAX son también efectuados sin mayores interferencias.

El MBT desarrollado recientemente, evita varios de los inconvenientes del MEB desarrollando imágenes tridimensionales con una resolución del orden de 10^{-3}

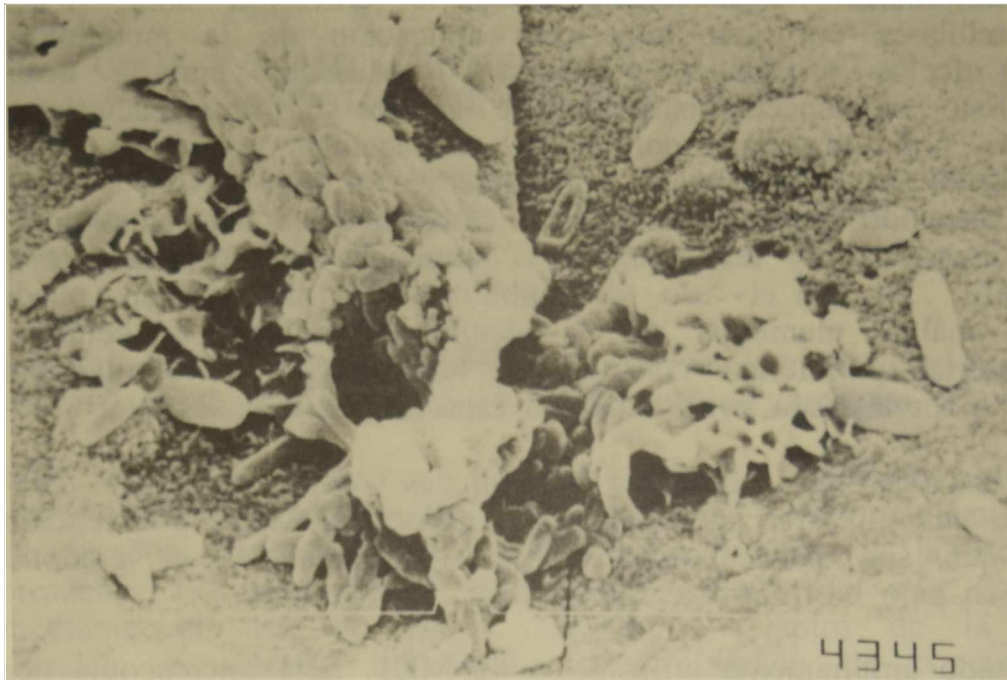


Fig. 1.- Microfotografía MEB (5.000 X) de la superficie de aleación cobre-níquel 90/10 expuesta durante 48 hs. a un cultivo de V. alginolyticus en medio de Postgate C modificado.

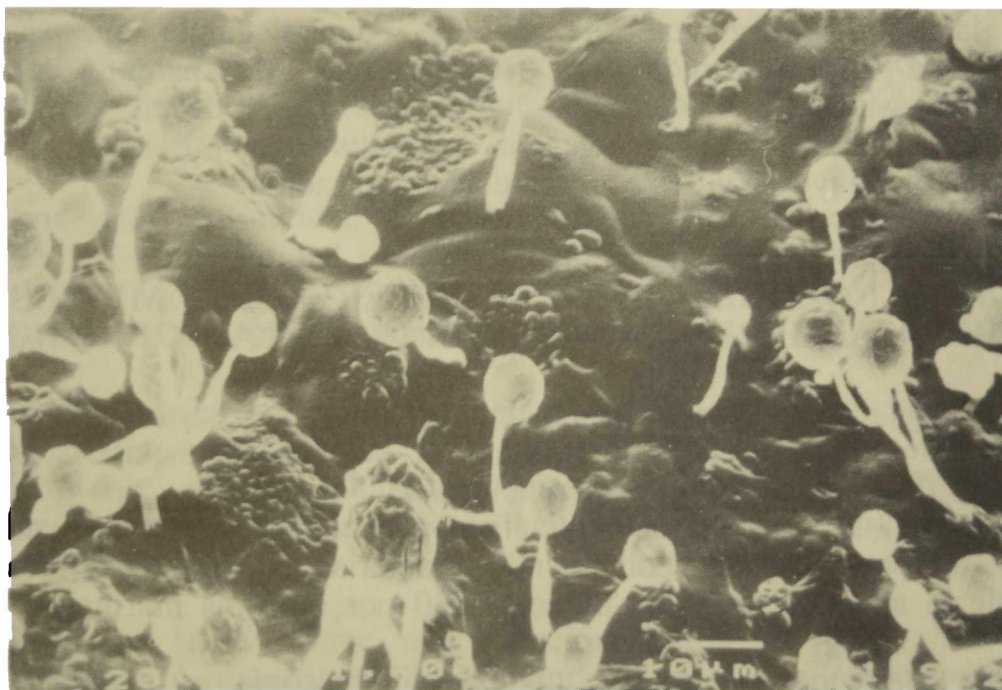


Fig. 2.- Microfotografía MEB (1.000 X) de conidióforos de Mucor sp. emergiendo de la película de bitumen correspondiente a la aislación de un cable de alta tensión. Esta muestra no fue sometida a tratamiento de secado por punto crítico. (por cortesía de J.L. Pintado y F. Montero, Iberdrola S.A., Madrid, España)

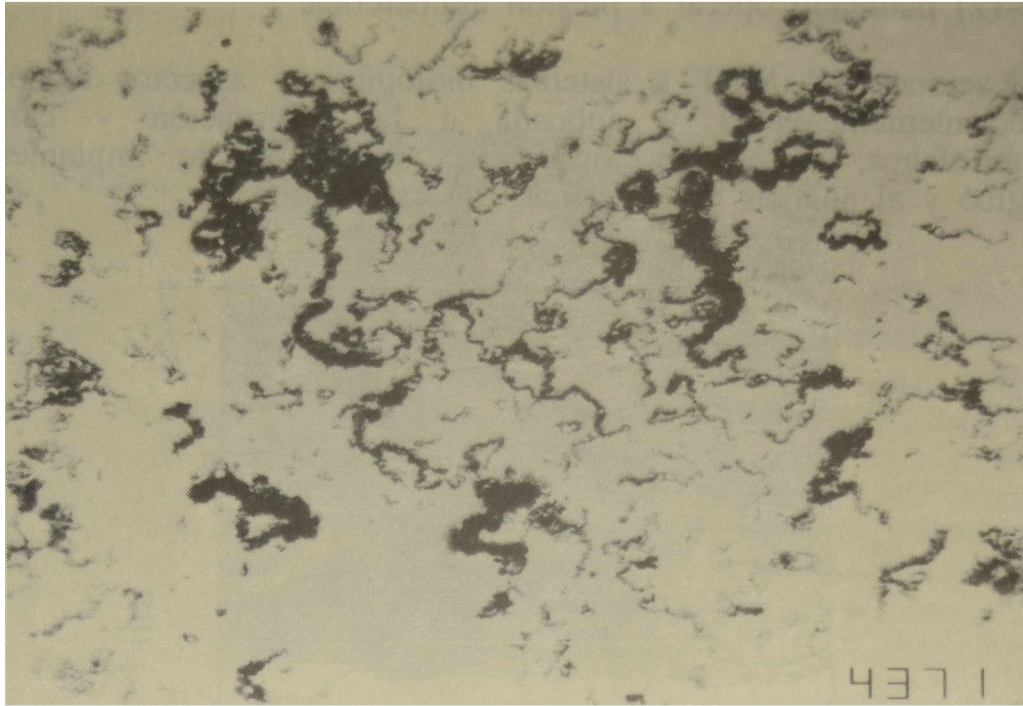


Fig. 3.- Microfotografía MEB (1.000 X) de la superficie de acero N-80 expuesto durante 5 días al agua de inyección de un sistema de recuperación de petróleo. Los depósitos biológicos e inorgánicos fueron removidos previamente de la superficie.

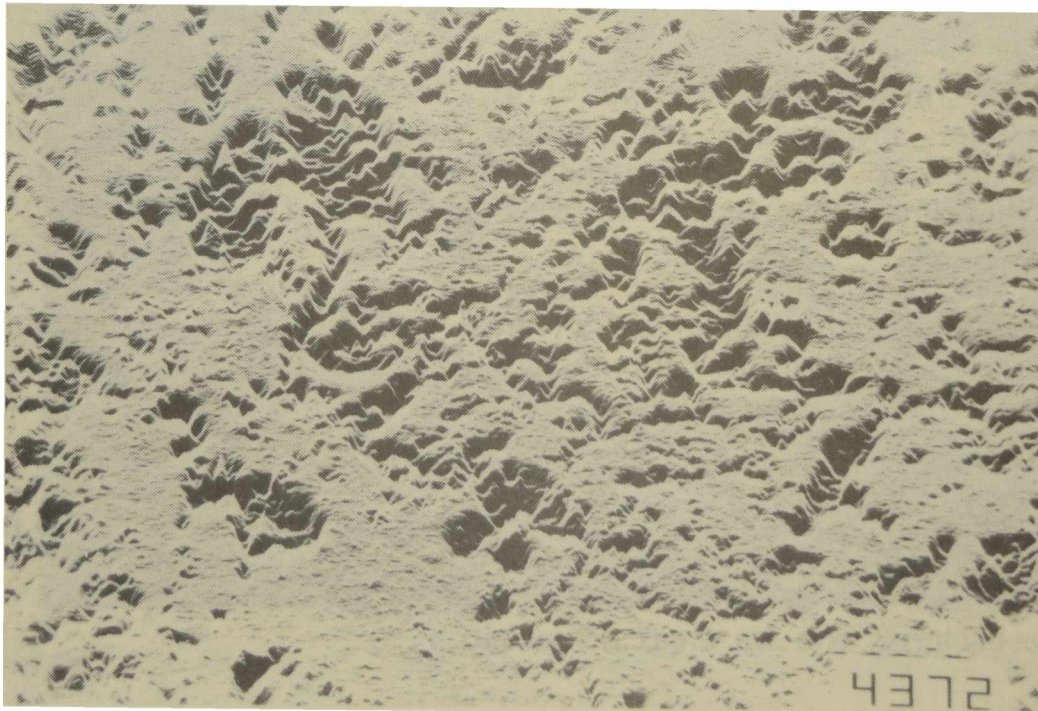


Fig. 4.- Imagen topográfica (1.000 X) de la microfotografía de Fig. 3.

micrones (Fig. 5). Además, ha demostrado ser un poderoso complemento del MEB en el campo de la biología molecular, tratamientos superficiales, y en especial de la corrosión [10-12] pudiendo operar a presión atmosférica.

Las aplicaciones del MBT a sistemas biológicos y aspectos tecnológicos ha sido enfatizada recientemente [13] y aplicada a la observación y caracterización de virus y bacteriofagos, al estudio topográfico superficial de implantes metálicos de uso odontológico y al análisis de superficies de catalizadores.

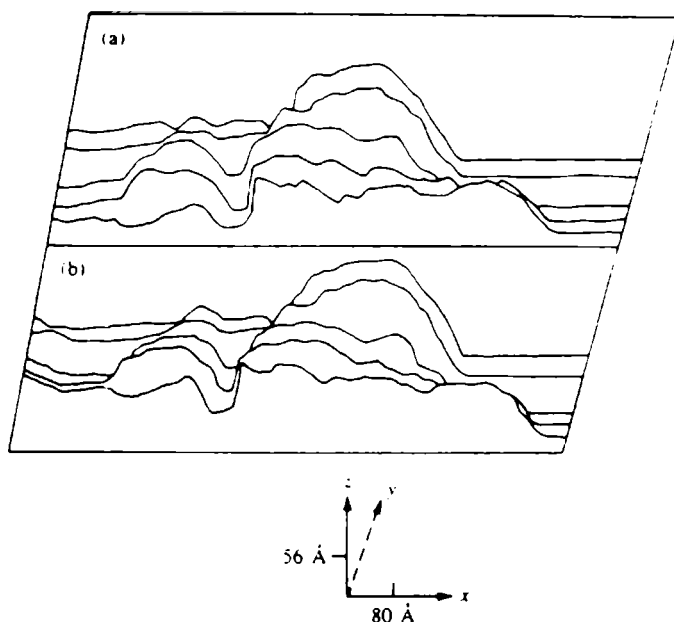


Fig. 5.- Imagen de MBT de un bacteriofago $\sigma 29$ conteniendo DNA. Los barridos han sido realizados en el sentido del eje longitudinal de la partícula cuya altura es de 200 Å (de referencia 13).

Se ha informado recientemente [14], la gran utilidad de la MBT en la determinación del mecanismo del ataque localizado sobre superficies de titanio cubiertas por óxidos, tema de indudable interés en relación al ya reportado [15] efecto de los biofilms bacterianos sobre estas superficies (Fig. 6).

El uso de la microscopía de fuerza atómica (MFA) ha sido, a pesar de su reciente desarrollo, aplicado en diversas publicaciones relacionadas con la corrosión [16] y los biofilms microbianos [17,18]. En una de estas publicaciones [18] se han publicado las imágenes de MFA de un biofilm formado sobre una superficie de cobre (Fig. 7) en condiciones naturales de hidratación. La punta de registro del MFA permite recorrer las coordenadas x, y, z de una muestra en el orden de fracciones de nanometro. A través de esas imágenes se ha podido observar un biofilm distribuido heterogéneamente sobre la superficie metálica tanto en lo referente al número de bacterias como a su espesor. Se ha podido constatar así la asociación de bacterias con las áreas de picado.

CONCLUSIONES

1. Las técnicas de microscopía óptica resultan de gran utilidad en la observación preliminar de las muestras de campo o en la identificación inicial de laboratorio. El uso de la microscopía de epifluorescencia permite una rápida

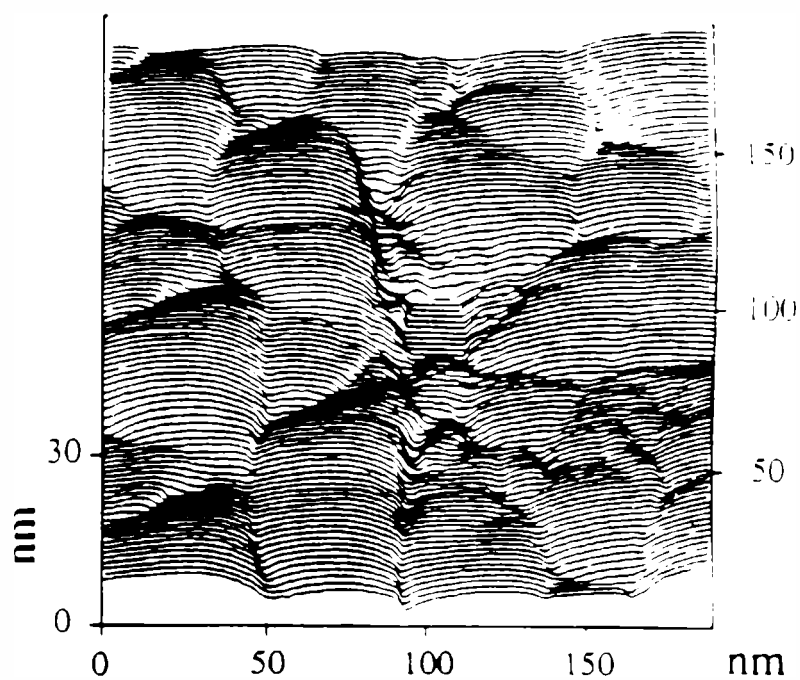


Fig. 6.- Imagen de MBT de un pit de 5 nm de radio producido sobre una superficie de platino/TiO₂ (de referencia 14).

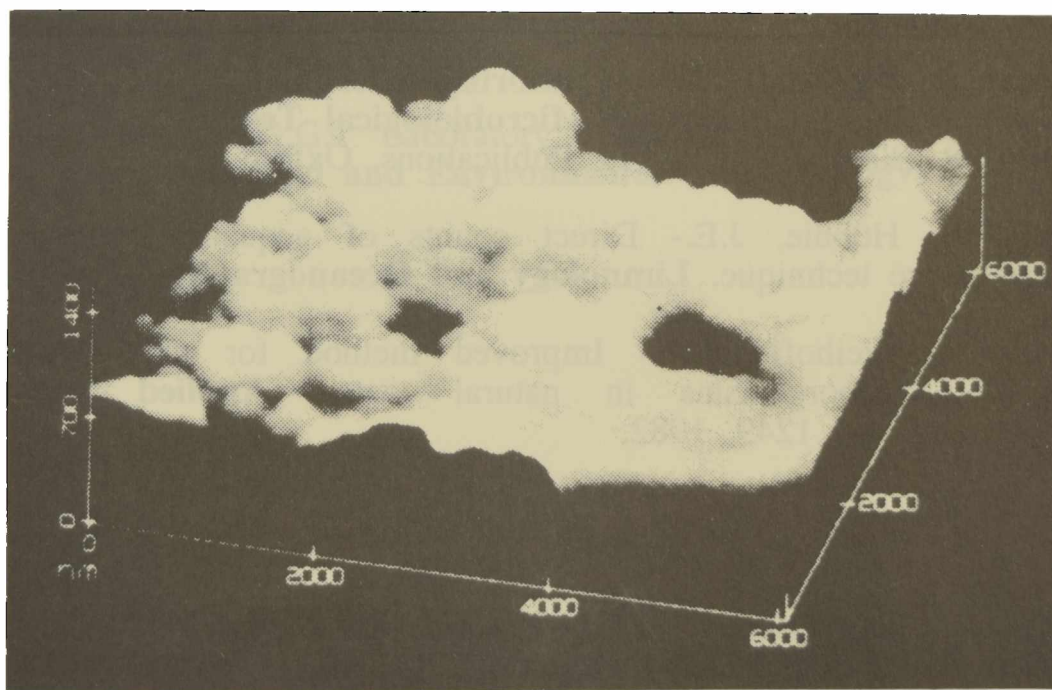


Fig. 7.- Imagen de MFA de un biofilm sobre la superficie de una muestra de cobre sin pulir. Pueden observarse los pits (círculos negros) sobre la superficie del metal. La muestra es observada en condiciones de hidratación normal (de referencia 17).

enumeración de bacterias y su caracterización morfológica preliminar.

2. La MEB ha sido una de las armas fundamentales para establecer la importancia de la asociación entre la adherencia microbiana a las superficies metálicas y el ataque al sustrato. Sus limitaciones han sido en parte mitigadas por la diversidad de sus aplicaciones. El MEBA surge actualmente como una herramienta instrumental de similares características pero sin las desventajas atribuidas al MEB.

3. Los desarrollos recientes de nuevas tecnologías de observación microscópica ya han sido aplicados al estudio de la corrosión y formación de películas pasivas de óxidos con gran éxito (MBT) así como a la caracterización topográfica de biofilms microbianos sobre sustratos metálicos y su relación con la corrosión (MFA).

4. La revisión de las técnicas de observación microscópica realizada en el presente trabajo permite concluir que, con las limitaciones de cada caso, cada una de estas técnicas puede ser aplicada con éxito en la caracterización de la adherencia microbiana y su relación con la corrosión del metal base.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Davis, B.D., Dulbecco, R., Eisen, H.N., Ginsberg, H.S.- **Tratado de Microbiología**, 3ra. Edición, Capítulo 1 Evolución de la Microbiología y de los Microbios, p. 1 (1985).
- [2] Pettipher, G.L., Monsell, R., Mc Kinnon, C.H., Cousens, C.M.- Rapid membrane filtration epifluorescent microscopy technique for direct enumeration of bacteria in raw milk. **Applied and Environmental Microbiology**, **39**, 423, 1980.
- [3] Gilbert, P.D., Herbert, B.N.- **Monitoring Microbial Fouling in Flowing Systems using Coupons**. En **Industrial Microbiological Testing** (J.W. Hopton, E.C. Hill, eds.), p. 79, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1987.
- [4] Daley, R.J., Hobbie, J.E.- Direct counts of aquatic bacteria by a modified epifluorescence technique. **Limnology and Oceanography**, **20**, 875, 1975.
- [5] Tabor, P.S., Neihoff, R.A.- Improved method for determination of respiring individual microorganisms in natural water. **Applied and Environmental Microbiology**, **43**, 1249, 1982.
- [6] Hearle, J.W.S., Sparrow, J.T., Cross, P.M.- **The Use of the Scanning Electron Microscope**. Pergamon, Oxford (1972).
- [7] Costerton, J.W., Geesey, G.G., Cheng, K.J.- How bacteria stick. **Scientific American**, **238**, 86, 1978.
- [8] Blunn, G.- Biological Fouling of Copper and Copper Alloys. En **Biodeterioration 6** (S. Barry, D.R. Houghton, G.C. Llewellyn, C.E. O'Rear, eds.), p. 567. CAB International, Slough, UK (1987).
- [9] Wagner, P.A., Little, B.J., Ray, R.I., Jones-Meehan, J.- Investigations of microbiologically influenced corrosion using environmental scanning electron microscopy. **Corrosion/92**, paper N° 185, NACE, Houston (1992).

- [10] Moffat, T.P., Fan, F.R., Bard, A.J.- An STM study of chromium. **Corrosion/92**, Corrosion Research in Progress Symposium (Extended Abstracts), p. 5, NACE, Houston (1992).
- [11] Chen, J.S., Devine, T.M., Salmeron, M.- STM and SCC of Cu-Au alloys. **Corrosion/92**, Corrosion Research in Progress Symposium (Extended Abstracts), p. 3, NACE, Houston (1992).
- [12] Wu, Y.C., Pickering, H.W.- In situ STM studies on corrosion and inhibition of copper in sulfuric acid. **Corrosion/92**, Corrosion Research in Progress Symposium (Extended Abstracts), p. 4, NACE, Houston (1992).
- [13] Baro, A.M., Miranda, R., Carrascosa, J.L.- Application to biology and technology of the scanning tunneling microscope operated in air at ambient pressure. **IBM Journal of Research and Development**, **30**, 380, 1986.
- [14] Casillas, N., Smith, C.P., Smyrl, W.H., White, H.S.- Tunneling spectroscopy of TiO₂ thin films. **Corrosion/92**, Corrosion Research in Progress Symposium (Extended Abstracts), p. 6, NACE, Houston (1992).
- [15] Little, B.J., Wagner, P.A., Ray, R.I.- An experimental evaluation of titanium's resistance to microbiologically influenced corrosion. **Corrosion/92**, paper N° 173, NACE, Houston (1992).
- [16] Gewirth, A.A.- In situ atomic force microscopy of deposition and stripping processes. **Corrosion/92**, Corrosion Research in Progress Symposium (Extended Abstracts), p. 1, NACE, Houston (1992).
- [17] Bremer, P.J., Geesey, G.G., Drake, B.- Atomic force microscopy examination of the topography of a hydrated bacterial biofilm on a copper surface. **Current Microbiology**, **24**, 1471, 1992.
- [18] Bremer, P.J., Geesey, G.G.- Laboratory based model of microbially induced corrosion of copper. **Applied and Environmental Microbiology**, **57**, 1956, 1991.

4° CONGRESO IBEROAMERICANO DE CORROSION Y PROTECCION
4° CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CORROSÃO E PROTEÇÃO
1st PAN AMERICAN CONGRESS ON CORROSION AND PROTECTION

CORROSION Y PROTECCION: Encuentro de dos Mundos

V. Rascio*

Summary.-

The IV Ibero-American Congress on Corrosion and Protection and the 1st Pan American Congress on the same subject (Mar del Plata, Argentina, 25-30 October 1992) were organized by the Argentinian Corrosion Association, the Iberoamerican Corrosion and Protection Association and the National Association of Corrosion Engineers and sponsored by different Scientific and Technical Institution of Argentina and by the CYTED-D Corrosion and Protection Program.

131 scientific and technical papers were presented in regular and special sessions covering the most relevant aspects of corrosion and protection: corrosion basics, atmospheric corrosion, high temperature corrosion, corrosion in reinforced prestressed concrete structures, corrosion in the oil and gas industry, microbiological influenced corrosion, coatings, paints, surface treatments, anodic and cathodic protection and inhibitors. 200 researchers and industries of North, Central and South America, Iberic Peninsula and some European countries take part in this event.

Four volumes of Proceedings were edited and Expocorr'92, an industrial exhibition, presented advanced products and instrumentation to be employed in different fields of corrosion and protection technology.

Entre el 25 y el 30 de octubre de 1992 se realizaron en Mar del Plata los Congresos citados en el título de este artículo. La organización estuvo a cargo de la Asociación Argentina de Corrosión (AAC) y de la Asociación Iberoamericana de Corrosión y Protección (AICOP), con el apoyo de la National Association of Corrosion Engineers (NACE).

Los objetivos de estos congresos incluían la divulgación de los conocimientos más recientes relacionados con los problemas de corrosión y la forma de combatirlos, así como fomentar el intercambio de ideas, prácticas y experiencias entre los investigadores, profesionales y técnicos que actúan en los diferentes países participantes.

* Director del CIDEPINT

Investigador Invitado de la CIC

Ex Investigador Superior CONICET y CIC

Presidente Honorario de la Asociación Argentina de Corrosión

La Comisión Organizadora Ejecutiva fue presidida por el autor de este artículo y estuvo constituida por:

a) **IV Congreso Iberoamericano:** Presidente Honorario, Dr. Miguel Angel Guillén Rodrigo (AICOP, España); Coordinador General, Ing. Gerardo López (AAC, Argentina); Representante Ejecutivo para Latinoamérica, Dr. Leonardo Uller (ABRACO, Brasil) y Representante Ejecutivo para la Península Ibérica, Dr. Manuel Morcillo Linares (CENIM, España).

b) **Ier Congreso Panamericano:** Coordinador General, Dr. Héctor A. Videla (INIFTA, Argentina); Representante de NACE en la Argentina, Sr. Walter Muller; Representante de NACE, Ing. John Trim; Representante Latinoamericana de Asociaciones Afiliadas a NACE, Dr. Oladis T. de Rincón (Universidad del Zulia, Venezuela) y Enlace NACE-AAC, Ing. Jim Williams.

El CIDEPINT colaboró intensamente en la organización de estos Congresos, aportando su infraestructura, y tuvo a su cargo la edición de los Anales del IV Iberoamericano (2 tomos, 77 trabajos, 833 páginas) y de los Proceedings del 1st Pan American (2 tomos, 54 trabajos, 726 páginas).

El temario incluyó los siguientes aspectos:

- a) Corrosión, temas generales.
- b) Corrosión atmosférica.
- c) Corrosión en la industria de procesos.
- d) Corrosión a alta temperatura.
- e) Corrosión de estructuras de hormigón.
- f) Corrosión microbiológica.
- g) Cubiertas protectoras, pinturas, preparación de superficies.
- h) Protección anódica y catódica.
- i) Inhibidores.
- j) Tratamiento de aguas.

Los Congresos fueron patrocinados por el Gobierno de la Provincia de Buenos Aries; CYTED-D, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo; SECYT, Secretaría de Ciencia y Técnica; CONICET, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas; CIC, Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aries; Universidad Nacional de La Plata; EMTUR, Ente Municipal de Turismo de Mar del Plata; y CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIC-CONICET).

El aporte de Empresas del Sector Productivo, en forma de avisos, permitió financiar los Anales del IV Iberoamericano, y el del CONICET los Proceedings del Panamericano.

En el acto inaugural el Ing. Gerardo López, presidente de la Asociación Argentina de Corrosión, se refirió a los objetivos específicos de estas reuniones científicas, destacando que se incluyeron exposiciones en castellano, portugués e inglés en el entendimiento de que ello permitiría integrar a la totalidad de los participantes del evento. La convocatoria incluyó, además de Latinoamericanos, a investigadores de Estados Unidos de América, Canadá, Gran Bretaña, Italia, España y Portugal.

El Dr. Miguel Angel Guillén Rodrigo se refirió a la inserción de estos Congresos en el marco de los actos conmemorativos del 5° Centenario del Descubrimiento de América, lo que les da trascendencia no sólo científica sino

también histórica. Enumeró diferentes aspectos del desarrollo de los conocimientos en esta especialidad y citó a algunos de los investigadores que se destacaron en este proceso. También se refirió a los tres Congresos anteriores, celebrados en Madrid (España), Maracaibo (Venezuela) y Río de Janeiro (Brasil), y al hecho de que, en el caso del de Mar del Plata, se contó con el auspicio del Programa de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo del V Centenario (CYTED-D).

El Dr. Vicente J. D. Rascio se refirió en particular a la relación entre corrosión, protección y economía, poniendo énfasis en el hecho de que el monto anual de los daños causados por la corrosión en los países industrializados es del orden del 4 % del producto bruto interno, lo que incluye no sólo las pérdidas directas e indirectas sino también las relacionadas con el empleo de medios y procedimientos para su control. Una idea de la magnitud del problema en cuanto a lo económico permite diseñar un espectro que va desde un costo de 40.000 millones de dólares en el caso de EE.UU. hasta 10.000 millones de dólares en países de menor grado de industrialización. Puso énfasis además en el hecho de que esta temática debe encararse con criterio interdisciplinario, apuntando a que el proyectista o constructor de una determinada obra encuentre respuestas correctas a las siguientes preguntas: a) ¿existe peligro de corrosión?; ¿cómo puede evitarse dicho proceso?; y ¿cuánto costará una protección adecuada? Deberá tener en cuenta que en diferentes materiales metálicos los procesos de corrosión difieren significativamente.

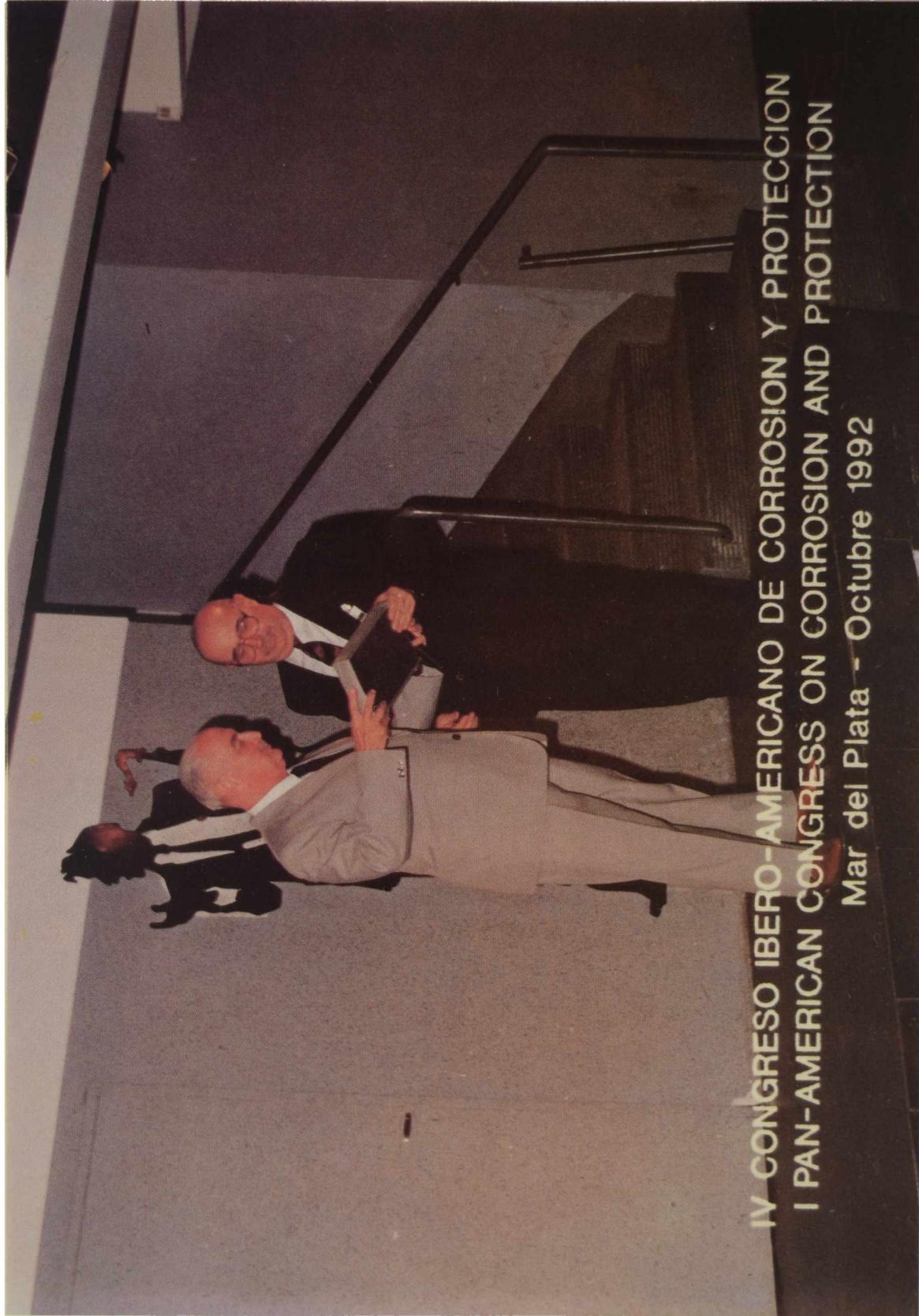
Teniendo en cuenta la complejidad del problema es imprescindible la integración entre el sector científico-tecnológico (generando, adaptando y divulgando conocimientos), la industria y los usuarios, a fin de lograr una real economía controlando los procesos de corrosión. Actualmente el conocimiento vale más que las materias primas, por lo que el apoyo al desenvolvimiento de la ciencia debe ser el centro de las preocupaciones a nivel gubernamental. La industria nacional deberá asumir que si bien hasta ahora ha hecho falta el conocimiento para producir, en el futuro no se podrá producir sin un conocimiento profundo de la problemática involucrada.

Dentro del marco de los Congresos se realizaron sesiones especiales de la NACE, del CYTED-D y de la AICOP y Expocorr'92, una exposición industrial donde se presentaron productos de avanzada e instrumental cubriendo los diferentes campos de la tecnología de la corrosión y la protección.

Distintos eventos sociales contribuyeron a forjar nuevas relaciones entre los participantes o a ratificar las ya existentes.



Aspecto de la mesa directiva durante el acto de apertura del Congreso.



El Dr. V. Rascio, Presidente del Congreso, entrega una plaqueta conmemorativa al Presidente Honorario del IV Iberoamericano, Dr. Miguel Angel Guillén Rodrigo.



Presidentes de los cuatro congresos realizados hasta el presente.

De izquierda a derecha, Dr. V. Rascio (Argentina),

Dr. L. Uller (Brasil), Dra. Oladis T. de Rincón (Venezuela)

y Dr. Miguel Angel Guillén Rodrigo (España).

**ESTE EJEMPLAR SE TERMINO
DE IMPRIMIR EL DIA 30
DE ABRIL DE 1993**

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.