

SERIE III - MANUALES CIENTIFICOS - N° 1

PROTECCION DE SUPERFICIES METALICAS

Dr. Vicente J. D. Rascio
Dr. Walter O. Bruzzoni
Lic. Ricardo Bastida
Dr. Epifanio Rozados

CIDEPINT

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO EN
TECNOLOGIA DE PINTURAS (LEMIT - CONICET - CIC)

SERIE III - MANUALES CIENTIFICOS - N° 1

PROTECCION DE SUPERFICIES METALICAS

Dr. Vicente J. D. Rascio *

Dr. Walter O. Bruzzoni **

Lic. Ricardo Bastida ***

Dr. Epifanio Rozados ****

CIDEPINT

**CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO EN
TECNOLOGIA DE PINTURAS (LEMIT - CONICET - CIC)**

- * Sub-Director Ejecutivo del LEMIT; Director del Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), auspiciado por LEMIT, CONICET y CIC; Miembro del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM); Miembro del Comité Argentino de Ingeniería de los Recursos Oceánicos (CAIRO).
- ** Sub-Jefe de Departamento del LEMIT; Responsable del Area "Estudios físico-químicos de películas de pinturas" del CIDEPINT.
- *** Jefe de Sección Estudios Biológicos del LEMIT; Responsable del Area "Estudios sobre Incrustaciones Biológicas y Biodeterioro en Medio Marino" del CIDEPINT; Miembro del Comité Argentino de Oceanografía (CADO).
- **** Jefe de División del LEMIT; Presidente del CEARCOR (Centro Argentino de Estudios de la Corrosión).

I N D I C E G E N E R A L

Capítulo I

<u>PROPIEDADES GENERALES DE LAS PINTURAS</u> , por el Dr. Walter O. Bruzzoni		Pág.	1
1.	Definición de pintura		5
2.	Composición química. Componentes		5
3.	Materiales formadores de película		5
4.	Formación de la película		5
5.	Factores fundamentales en la formación de película	"	7
5.1	Composición química		7
5.2	Funcionalidad		8
5.3	Polimerización		10
5.3.1	Polimerización autooxidativa	"	13
5.3.2	Polimerización por condensación	"	16
5.3.3	Polimerización por adición	"	17
6.	Plastificantes	"	20
7.	Secantes	"	24
7.1	Adsorción de los secantes		25
7.2	Seeding	"	26
7.3	Mecanismo de acción		26
8.	Disolventes (solventes)	"	26
8.1	Polaridad relativa y tamaño molecular		27
8.2	Efectos de los disolventes volátiles sobre la película	"	28
8.3	Fluidez, nivelación y brillo de la película		29
8.4	Características de los disolventes		29
9.	Aditivos		51
10.	Efectos del pigmento en la formación de la película		51
11.	Envejecimiento y deterioro de la película		54

Capítulo II

<u>ACEITES Y RESINAS FORMADORAS DE PELICULA</u> , por el Dr. Vicente J. D. Rascio		Pág.	44
1.	Aceites		45
2.	Resinas alquídicas (alkyd)		52
3.	Resinas fenólicas		55
4.	Caucho clorado		57
5.	Resinas vinílicas		61
6.	Resinas epoxídicas (epoxy)		67
7.	Resinas de poliuretano	"	72

8. Resinas y silicona	Pág.	74
9. Colofonia y derivados	"	76

Capítulo III

<u>PINTURAS ANTICORROSIVAS</u> , por el Dr. Vicente J. D. Rascio	Pág.	79
1. Pigmentos para pinturas anticorrosivas	"	81
1.1 Pigmentos básicos	"	82
1.2 Pigmentos solubles	"	84
1.3 Pigmentos metálicos	"	88
1.4 Pigmentos inertes	"	90
1.5 Fosfato de cinc	"	91
2. Evaluación del poder inhibidor de pigmentos por técnicas electroquímicas; comparación con resultados obtenidos al exterior	"	91
3. Mecanismos de acción de las pinturas anticorrosivas	"	107
3.1 La corrosión electroquímica del acero	"	107
3.2 Protección por pinturas	"	112
3.3 Inhibición de la reacción catódica	"	114
3.4 Inhibición de la reacción anódica	"	115
3.5 Inhibición por resistencia	"	117
4. Formulación de pinturas anticorrosivas	"	118
4.1 Concentración de pigmento	"	118
4.2 Selección de los aditivos	"	121
4.2.1 Agentes humectantes	"	121
4.2.2 Agentes antisedimentantes	"	124
4.2.3 Modificadores de viscosidad; agentes tixotrópicos		126
4.2.4 Agentes antipiel	"	128
4.2.5 Agentes mateantes	"	129
4.2.6 Absorbedores de ultravioleta	"	129
5. Elaboración de pinturas anticorrosivas	"	130
5.1 Aspectos generales	"	130
5.2 Molinos de bolas	"	135
5.3 Molinos de tres rodillos	"	137
5.4 Molinos de alta velocidad	"	139
5.5 Equipos de dispersión, molienda y desintegración simultáneos	"	143
5.6 Dispersores de alta velocidad	"	145
6. Preparación de vehículos	"	147

Capítulo IV

<u>CARACTERISTICAS DE LA SUPERFICIE METALICA. METODOS DE PREPARACION Y TRATAMIENTO. CONTROL DE LOS RECUBRIMIENTOS EN SERVICIO</u> , por el Dr. Vicente J. D. Rascio	Pág.	149
---	------	-----

1. Introducción	Pág. 151
2. Impurezas del acero	" 151
3. Preparación de las superficies metálicas	" 155
3.1 Limpieza con disolventes	" 157
3.2 Limpieza con álcalis o detergentes	" 157
3.3 Limpieza con ácidos ("pickling")	" 159
3.4 Acción de la llama	" 162
3.5 Por medios mecánicos	" 163
4. Tratamientos de superficies	" 169
4.1 Lavado con ácido fosfórico	" 170
4.2 Fosfatación o fosfatizado	" 170
4.3 Imprimitaciones de pretratamiento	" 171
4.4 Shop-primers	" 172
5. Influencia del diseño sobre los resultados	" 174
6. Influencia del método de limpieza o pretratamiento sobre la durabilidad de las pinturas	" 177
7. Influencia de las condiciones ambientales	" 178
8. Aplicación de la pintura	" 181
8.1 Condiciones ambientales	" 182
8.2 Homogeneización del material	" 183
8.3 Procedimientos de aplicación	" 184
8.4 Espesor de película	" 185
9. Control del comportamiento de la pintura en servicio	" 191

Capítulo V

<u>LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS ("FOULING")</u> , por el Lic. Ricardo Bastida	Pág. 203
1. Influencia de las condiciones ambientales	" 205
1.1 Temperatura	" 207
1.2 Salinidad	" 212
1.3 Luz	" 214
1.4 Sustrato	" 215
1.5 Turbulencia	" 217
1.6 Oxígeno	" 217
1.7 pH del medio	" 221
1.8 Contaminación	" 221
1.9 Estudios sobre características de puertos	" 223
2. Principales organismos que constituyen las incrustaciones biológicas	" 225
2.1 Bacterias	" 226
2.2 Hongos	" 226
2.3 Diatomeas	226
2.4 Algas superiores	228

2.4.1 Cianofíceas o Algas Azules.....	Pág.	228
2.4.2 Clorofíceas o Algas Verdes	"	230
2.4.3 Rodofíceas o Algas Rojas	"	232
2.4.4 Feofíceas o Algas Pardas	"	234
2.5 Protozoos	"	236
2.6 Poríferos		236
2.7 Celenterados	"	238
2.8 Organismos Vermiformes	"	240
2.9 Anélidos		240
2.10 Moluscos	"	242
2.11 Crustáceos	"	245
2.12 Briozoos	"	248
2.13 Equinodermos	"	250
2.14 Tunicados	"	251
5. Fenómenos de epibiosis y factores que condicionan los procesos de epibiosis	"	252

Capítulo VI

<u>PROTECCION ANTIINCRUSTANTE DE CASCOS DE BARCOS</u> , por el Dr. Vicente J. D. Rascio	Pág.	263
1. El problema de la protección antifouling en carenas de barcos		265
2. Mecanismo de acción de las pinturas antifouling		272
3. Formulación de pinturas antifouling	"	278
4. Pinturas antifouling eficaces		285
5. Tóxicos conteniendo grupos o radicales orgánicos		308
6. Juzgamiento del poder antiincrustante de las pinturas		315
7. Tendencias actuales en la formulación de pinturas antifouling	"	317

Capítulo VII

<u>CONTROL DE CALIDAD DE PINTURAS</u> , por el Dr. Walter O. Bruzzoni		319
1. Introducción		321
2. Aspecto decorativo	"	321
2.1 Opacidad		321
2.2 Color		324
2.3 Brillo	"	335
2.4 Uniformidad de película		339
3. Aspecto protector		340

3.1 Durabilidad de películas de pintura medida por medio de ensayos de envejecimiento	Pág. 341
3.1.1 Exposición a la intemperie	" 342
3.1.2 Envejecimiento acelerado	" 348
3.2 Protección contra la corrosión	" 352
3.2.1 Cámara de niebla salina	" 352
3.2.2 Cámara de temperatura y humedad	" 352
3.3 Resistencia a la abrasión	" 354
3.4 Resistencia a la luz, calor, agua y agentes químicos	" 356
3.5 Dureza	" 358
3.6 Flexibilidad	" 360
3.7 Adhesión	" 362
3.8 Resistencia al impacto	" 364

Capítulo VIII

<u>PROTECCION CATODICA EN MEDIO MARINO</u> , por el Dr. Epifanio Rozados	Pág. 367
1. La corrosión metálica en medios acuosos. Sus causas. Consideraciones termodinámicas y cinéticas (resumen)	" 369
1.1 Aspectos generales	" 369
1.2 El interés del estudio de la corrosión para el científico y desde el punto de vista práctico ..	" 372
1.3 El factor económico: la anticorrosión	" 374
1.4 Formas de la prevención contra la corrosión	" 376
2. Protección catódica en medios marinos	" 389
2.1 Introducción	" 389
2.2 Fundamentos	" 390
2.3 Tipos de protección catódica	" 394
2.4 Aspecto económico	" 394
2.5 Compatibilidad de la protección catódica con los revestimientos de pintura	" 395
2.6 La protección catódica en medios marinos	" 396
2.7 Aplicación de la protección catódica en el área marítima argentina. Normas	" 400
2.8 Aprobación	" 401
2.9 Evaluación del estado actual de la protección catódica en medios marinos en la Argentina	" 403
2.10 Una propuesta para la aplicación integral de la protección catódica en barcos y estructuras navales en nuestro país	" 404

2.11 Tipo de barco o estructura	Pág.	414
3. La protección mediante revestimientos metálicos	"	415
3.1 Introducción	"	415
3.2 Mecanismos de protección contra la corrosión	"	417
3.3 Revestimientos anódicos	"	418
3.4 Revestimientos catódicos	"	419
3.5 La protección contra la corrosión	"	420
3.6 Uso de los revestimientos metálicos	"	423
3.7 Criterio de aplicación de revestimientos metálicos	"	427
4. La corrosión de los metales y aleaciones en agua de mar	"	428
4.1 Introducción	"	428
4.2 Hierro y aceros	"	430
4.3 Cobre y aleaciones de cobre	"	431
4.4 Níquel y sus aleaciones	"	432
4.5 Aluminio y magnesio y sus aleaciones	"	433
4.6 Aceros inoxidables	"	433
4.7 Efectos galvánicos en agua de mar	"	434

CAPITULO I

PROPIEDADES GENERALES DE LAS PINTURAS

por el Dr. Walter O. Bruzzoni

1. DEFINICION DE PINTURA

Una pintura, considerada desde el punto de vista físico-químico, es un sistema disperso. Está constituido por la dispersión de un sólido o de una mezcla de sólidos (pigmento), finalmente divididos, en un medio fluido, denominado vehículo.

Cuando este material se aplica en forma de capas delgadas, por medios adecuados, se obtiene por secado una película sólida.

La correcta selección de los componentes para cada formulación permite variar dentro de un amplio rango las características y propiedades de las pinturas, y, como consecuencia de ello, lograr la obtención de productos con propiedades preestablecidas para satisfacer las condiciones que determina un sustrato o el medio en el que va a desarrollar su vida útil.

2. COMPOSICION QUIMICA. COMPONENTES

Son los que se indican en la tabla I.

Siendo el vehículo la parte de la pintura que involucra los materiales formadores de la película, y debido a que de sus características dependerán, fundamentalmente, las del "film", consideraremos en primer término aquellos aspectos concurrentes a la explicación de la formación de dicha película.

3. MATERIALES FORMADORES DE PELICULA

Para la obtención de películas transparentes o pigmentadas se puede utilizar una amplia variedad de materiales, que incluye desde los aceites secantes, los barnices y las resinas naturales y sintéticas, hasta materiales altamente polimerizados (polímeros vinílicos, celulósicos, etc.).

Generalmente, el material formador de la película es disuelto en di-

T A B L A I

Pigmento	a) opacos $\eta > 1,6$	dióxido de titanio, óxido de cinc, sulfuro de cinc, sulfato básico de plomo, titanato de plomo, óxido de antimonio, etc.
	b) extendedores $\eta = 1,5 - 1,6$	talco (silicato de magnesio), mica (silicoaluminato), barita (sulfato de bario), lencina (sulfato de calcio), tiza (carbonato de calcio), carbonato de magnesio, etc.
Vehículo	a) materia no volátil	aceites (índice de refracción aproximad. 1,48), resinas (índice de refracción aproximad. 1,55) o altos polímeros (como formadores de película) y aditivos diversos (plastificantes, secantes, etc.)
	b) volátiles	disolventes y diluyentes.

solventes volátiles, para dar una correcta consistencia de aplicación, y se le adicionan secantes, para acelerar el secado. Eventualmente se emplean otros aditivos, a fin de lograr ciertas características particulares. Las películas opacas requieren además la incorporación de pigmentos opacos. Los componentes deben ser seleccionados según se requiera un efecto decorativo, un efecto protector, o ambos simultáneamente.

4. FORMACION DE LA PELICULA

Hay tres mecanismos por los cuales el material formador de la película pasa del estado líquido al estado sólido: por evaporación del disolvente, por oxidación y por polimerización.

El primer caso, es decir por evaporación del disolvente, puede ejemplificarse por el secado de los barnices al alcohol (goma laca). Aplicados en forma de capa fina, secan por simple evaporación del alcohol, dejando una capa continua de resina. Por el mismo procedimiento se produce el secado de las lacas nitrocelulósicas, vehículos polivinílicos, caucho clorado, etc.

La oxidación corresponde, p. ej. al secado del aceite de lino. Cuando este aceite se extiende en forma de fina película, absorbe oxígeno del aire y cambia del estado líquido a un "film" sólido de linoxina. Este concepto también es aplicable al secado de los barnices oleoresinosos, resinas alquídicas oxidables (modificadas con aceites secantes) y muchos otros formadores de película.

Como resultado de la oxidación de estos materiales, se forman enlaces entre dos o más moléculas, lo que conduce a una estructura polimérica de características diferentes según las materias primas involucradas. Este proceso se conoce como polimerización autooxidativa.

El tercer mecanismo se denomina de polimerización. Un caso de polimerización es el citado precedentemente. Otros dos tipos son la polimerización por condensación y la polimerización por adición.

Se entiende por polímero un compuesto estructuralmente constituido por asociación de un número relativamente grande de unidades moleculares denominadas monómeros.

La condensación se produce cuando películas que contienen resinas urea-formaldehído, melamina-formaldehído, resinas fenólicas reactivas,

T A B L A II

PROPIEDADES GENERALES DE RECUBRIMIENTOS PIGMENTADOS *

CARACTERISTICAS DE LOS PIGMENTOS

Color
Poder cubritivo
Tamaño y forma de partícula
Capacidad de humectación
Absorción de aceite
Bulking value (peso por volumen)
Resistencia a la luz, calor,
agua, productos químicos, etc.

CARACTERISTICAS DE LOS VEHICULOS

Contenido y tipo de sólidos
Materias volátiles
Viscosidad
Indice de acidez
Capacidad de humectación
Retención de color
Durabilidad
Resistencia a la luz, agua,
productos químicos, etc.

CONSIDERACIONES PARA LA FORMULACION

Tipo de pigmento, tipo de vehículo, relación pigmento/vehículo (en peso y en volumen), tipo y cantidad de disolventes, secantes, catalizadores, aditivos diversos.

CONSIDERACIONES PARA LA PREPARACION

Premezclado, dispersión, molienda, ajuste de viscosidad, ajuste de color, filtración o centrifugado, envasado, etc.

METODOS DE APLICACION

Pincel, soplete con y sin aire comprimido, inmersión, rodillo, electrostático, electroforesis, etc.

CARACTERISTICAS DE LA PELICULA

Color, brillo, facilidad de aplicación, tiempo de secado, dureza, flexibilidad, adhesividad, estabilidad del color, resistencia al envejecimiento, etc.

CONDICIONES DE SECADO

Al aire, al horno, por radiación ultravioleta, por bombardeo electrónico, por acción de productos químicos (catalizadores), etc.

* Payre, H. F. - Tecnología de Pinturas. II. Blume, 1973.

etc., secan por horneado. En este proceso se elimina agua o alguna otra pequeña molécula entre dos moléculas del formador de película, produciéndose una unión química entre ellas.

La polimerización por adición ocurre cuando moléculas no saturadas (estireno, cloruro de vinilo, etc.) son activadas por un adecuado catalizador; luego las mismas se agregan unas a otras formando moléculas grandes.

5. FACTORES FUNDAMENTALES EN LA FORMACION DE LA PELICULA

El particular proceso de formación de una película depende de tres factores fundamentales: composición química de la sustancia formadora de la película, funcionalidad y tipo y grado de polimerización de dicha sustancia.

Estos factores están interrelacionados, ya que el grado de funcionalidad depende del número de ciertos grupos reactivos en la composición química del formador de la película, y la capacidad de polimerizarse está vinculada con el tipo y distribución de esos grupos reactivos. Cada factor tiene, sin embargo, su propia significación.

5.1 Composición química

Por el hecho de que la mayor parte de las sustancias formadoras de película son compuestos orgánicos, los mismos están constituidos por carbono e hidrógeno, pudiendo contener también átomos de oxígeno, nitrógeno y cloro; el tipo y distribución de estos elementos determinan la función química (hidrocarburo, éster, éter, amina, amida, hidrocarburo clorado, etc.).

Es necesario conocer las propiedades de estos compuestos cuando se desea emplearlos como sustancias formadoras de película. Estas propiedades incluyen grado de reactividad química, sensibilidad al agua y a los álcalis, tipo de disolvente requerido, etc.

Como ejemplo de resistencia a los álcalis podemos citar los siguientes casos:

Películas de hidrocarburos (poli-
etileno) Resisten a los álcalis
Películas de ésteres (aceite de

lino)	No resisten a los álcalis
Películas de resinas alquídicas.	No resisten a los álcalis
Películas de resinas alquid-fe- nólicas	Resisten a los álcalis
Películas de caucho clorado	Resisten a los álcalis

También la solubilidad de la sustancia formadora de película está relacionada con su composición química. Los formadores de tipo hidrocarburo son solubles en solventes alifáticos y aromáticos, los de tipo éster son solubles en ésteres, etc.

5.2 Funcionalidad

La funcionalidad del formador de película indica si éste puede o no polimerizarse.

Este concepto es esencial cuando se planea la arquitectura de la estructura molecular del polímero. La funcionalidad de las moléculas determina el tipo de estructura que puede ser construida. En consecuencia, para obtener una estructura específica, deben ser seleccionadas moléculas de definida funcionalidad.

Se ha establecido que la funcionalidad de una molécula es el número de grupos reactivos que ella contiene, y a través de los cuales puede reaccionar con otras moléculas. La figura 1 ilustra el desarrollo de esta idea, empleando el ácido linoleico y una variedad de alcoholes en diferentes reacciones.

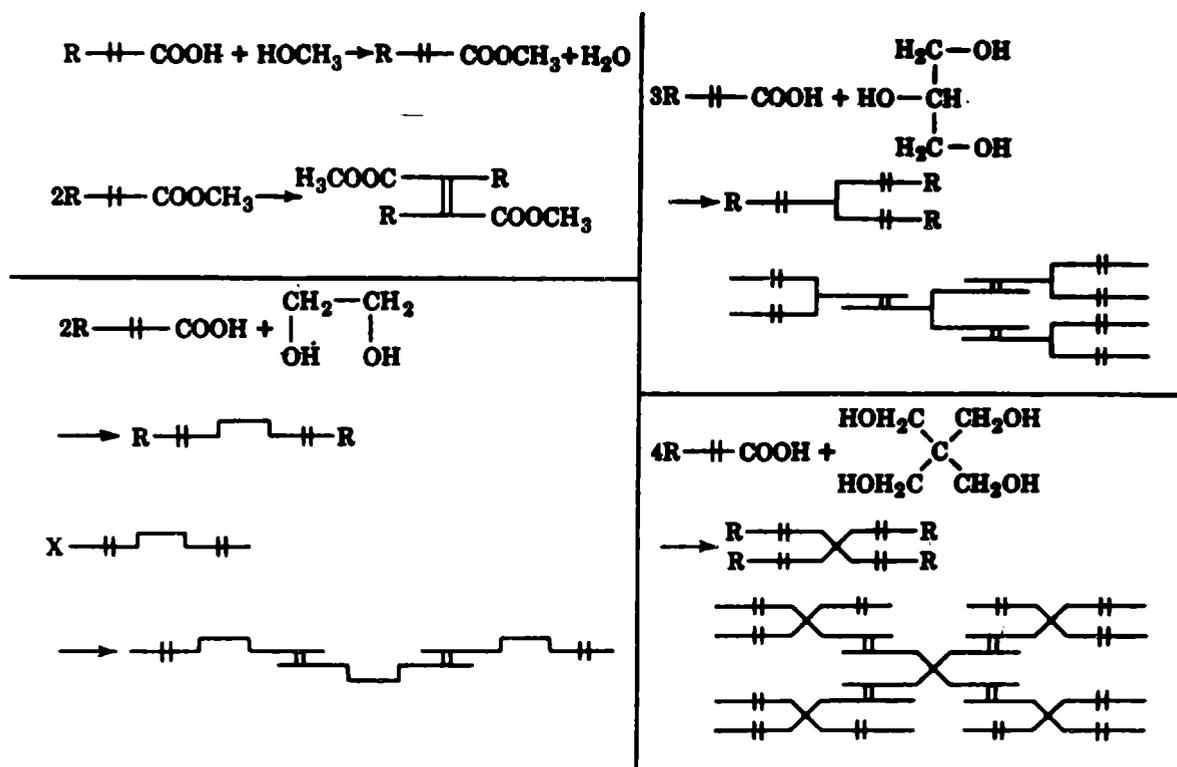
El ácido linoleico, de fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$, es un ácido monobásico con dos dobles ligaduras no conjugadas. Esta molécula tiene una funcionalidad 2 a pesar de que tiene un carboxilo y dos grupos etilénicos (no saturados), es decir en total 3 grupos funcionales potencialmente reactivos. Bradkey ha mostrado que a este tipo de insaturación (denominada insaturación no terminal) debe asignársele funcionalidad 1, independientemente de que el sistema no saturado contenga 1, 2 o 3 dobles enlaces.

Las cuatro funciones alcohol (-OH) indicadas en la figura 1 tienen funcionalidad 1, 2, 3 y 4, respectivamente, establecida por el número de -OH presentes.

La primera reacción, ácido linoleico + metanol, es una reacción 1:1, ya que actúa una función de cada molécula (la doble ligadura no interviene en la esterificación. Si se polimeriza el linoleato formado por acción del calor, por intermedio de la doble ligadura, se produce un dímero del linoleato. Esta es también una reacción 1:1 porque el metil-linoleato es

Reacción 1: ácido linoleico, $f=2$ con alcohol metílico, $f=1$; formación de metil-linoleato, $f=1$, y luego un dímero del metil linoleato, $f=0$

Reacción 3: formación de linoleato de glicerol, $f=3$ y un 3:3 polímero, con funcionalidad $f=6$



Reacción 2: ácido linoleico + glicol con formación de linoleato de glicol, $f=2$, y luego un polímero 2:2, $f=2$

Reacción 4: ácido linoleico + pentaeritritol; formación de linoleato de pentaeritritol, $f=4$, y polímero 4:4, $f=12$

Fig. 1.- El concepto de funcionalidad

monofuncional.-La funcionalidad del dímero es, desde luego, $f=0$, ya que no hay más grupos funcionales a través de los cuales pueda realizarse reacción. En consecuencia, mediante este tipo de reacción, no puede obtenerse más de un dímero. Las reacciones 1:1 producen sólo una molécula simple o como máximo un dímero. Si se hubieran realizado las dos reacciones simultáneamente, como en este caso el ácido tiene $f=2$, también podemos asegurar que una reacción 2:1 (1 compuesto difuncional + 1 compuesto mono-

funcional) da también, como en el caso anterior (1:1), como máximo un dímero.

Si se considera una reacción 2:2 (ácido linoleico + glicol), en la segunda reacción de la figura 1 (2 de ácido linoleico + 1 glicol, para dar linoleato de glicol) se trata sólo de una reacción 2:1, porque del radical linoleato no interviene la doble ligadura. Sin embargo, si se polimeriza el linoleato de glicol con intervención de la doble ligadura, se completará la reacción 2:2. El polímero tiene funcionalidad 2, y, en consecuencia, su polimerización puede continuar. De esto se deduce que en las reacciones 2:2 se producen polímeros lineales.

Considerando la tercera reacción de la figura 1, ácido linoleico + glicerol para formar linoleato de glicerilo, se trata de una reacción 1:3 (no reacciona la doble ligadura), pero el linoleato de glicerilo tiene funcionalidad $f=3$ debido a las tres dobles ligaduras. Si se polimeriza este tipo de molécula, la reacción es 3:3, y como lo indica la figura, el polímero tiene las uniones cruzadas propias de las películas convertibles o termoestables (thermosetting) (fig. 2).

Finalmente, cuando se usa pentaeritritol, existe mayor oportunidad de obtener uniones cruzadas, y las propiedades del polímero serán diferentes de las obtenidas con el glicerol; la factibilidad de gelación es también mayor. Por eso en algunas formulaciones se emplean mezclas de glicerol y pentaeritritol para regular el proceso, y prevenir de esa manera gelaciones prematuras durante el tratamiento térmico que conduce a la elaboración de las resinas.

Generalizando, se puede decir que el aumento de la funcionalidad aumenta la dureza de las resinas, debido al tipo de estructura desarrollada. La dureza es mayor cuanto más elevado es el número de uniones cruzadas. A su vez, la solubilidad en disolventes resulta menor cuanto más grande es la complejidad molecular.

En la figura 2 se muestran en forma esquemática los principales tipos de polímeros.

5.3 Polimerización

La polimerización es también un factor importante en la formación de película, ya que el tipo y grado de polimerización afectan las propiedades físicas de la misma.

Algunos monómeros usuales en la obtención de polímeros empleados en pinturas se indican en la figura 3.

Se conocen tres tipos de polimerización: autooxidativa, condensación, y

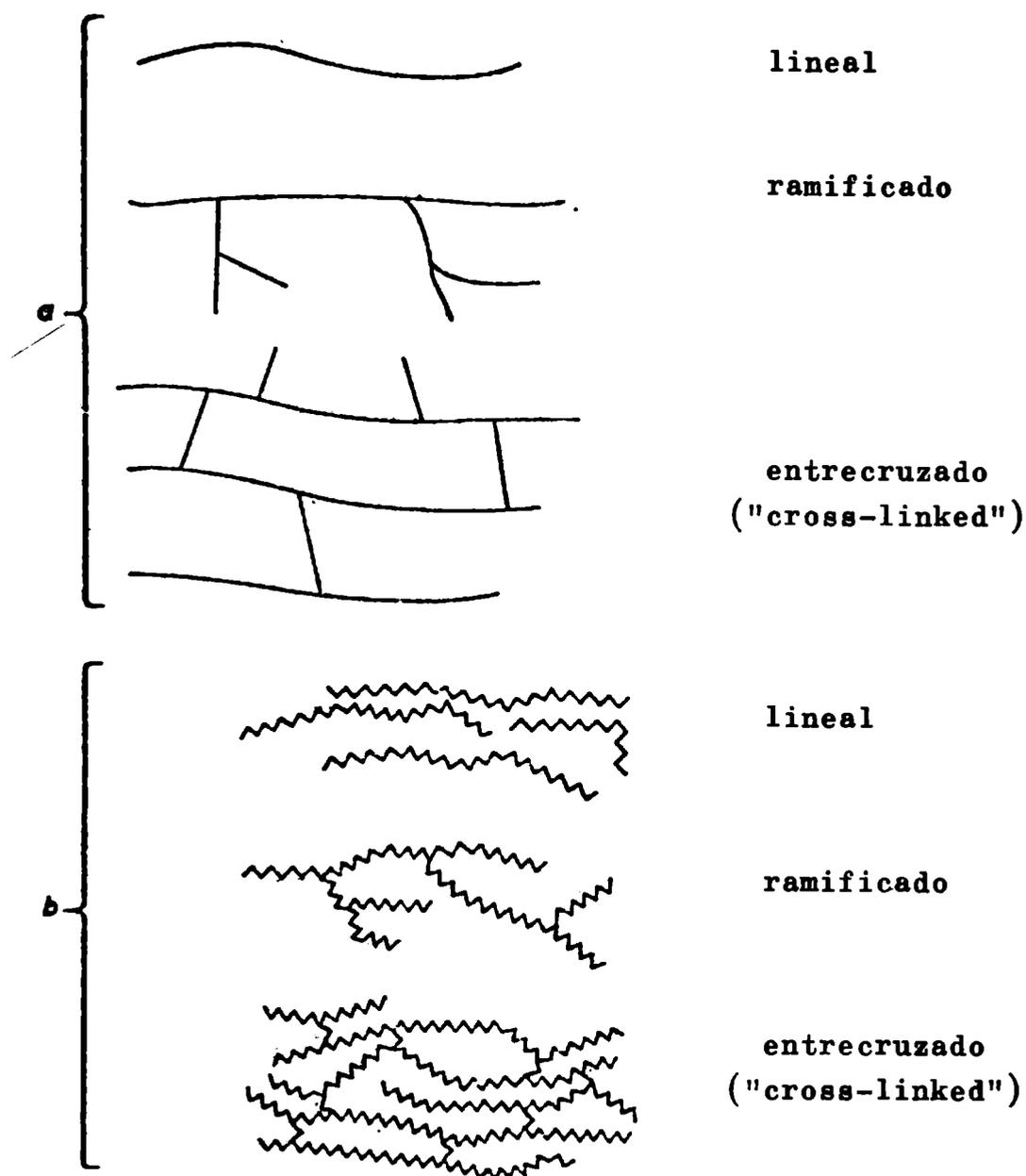


Fig. 2.- Representación esquemática de la estructura de los tres tipos principales de polímeros

Polímeros lineales: son aquellos en que los monómeros se unen por los extremos de las cadenas.

Polímeros ramificados: poseen uniones entre monómeros en forma de cadena ramificada; estas cadenas laterales pueden ser a su vez puntos de crecimiento del polímero.

Polímeros entrecruzados: se producen por reacción de las cadenas entre sí; si los ángulos entre los átomos de las cadenas son de alrededor de 110 grados y estas cadenas tienen cierta libertad de movimiento, el polímero no tiene la configuración rectilínea indicada en (a) sino la de zig-zag que se representa en (b); las configuraciones que involucran uniones o enlaces cruzados son tridimensionales.

<u>Monómero</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Resina obtenida</u>
Etileno	$\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$	Poli-etileno
Cloruro de vinilo	$\text{--CH}_2\text{--CH--}$ Cl	Cloruro de polivinilo
Acetato de vinilo	$\text{--CH}_2\text{--CH--}$ O-C-CH ₃ O	Acetato de polivinilo
Alcohol vinílico	$\text{--CH}_2\text{--CH--}$ OH	Alcohol polivinílico
Cloruro de vinilideno	$\text{--CH}_2\text{--C--}$ Cl	Cloruro de polivinilideno
Tetrafluoretileno	$\text{--CF}_2\text{--CF}_2\text{--}$	Politetrafluoretileno
Clorotrifluoretileno	--C--C-- F F F Cl	Policlorotrifluoretileno
Eteres vinílicos	$\text{--CH}_2\text{--CH--}$ O-R	Poliéteres vinílicos
Acetales vinílicos	$\text{--CH}_2\text{--CH--CH}_2\text{--CH--}$ O O C O H R	Acetales polivinílicos
Vinilbenceno o estireno	$\text{--CH}_2\text{--CH--}$ 	Poliestireno
Acrilonitrilo	$\text{--CH}_2\text{--CH--}$ CN	Poliacrilonitrilo
Esteres acrílicos	$\text{--CH}_2\text{--CH--}$ O-C-O-R O	Poliacrilatos
Esteres metacrílicos	$\text{--CH}_2\text{--C--}$ CH ₃ O-C-O-R O	Polimetacrilatos
Divinilo (butadieno)	$\text{--CH}_2\text{--CH=CH--CH}_2\text{--}$	Caucho sintético
Isopreno	$\text{--CH}_2\text{--C=CH--CH}_2\text{--}$ CH ₃	Caucho natural

Fig. 3.- Etilenos sustituidos

adición, comprendiendo esta última la copolimerización y la heteropolimerización.

Se van a considerar los tres tipos en detalle, por su aplicación al estudio de las características de los aceites y de las resinas utilizadas en la industria de la pintura.

Aunque algunos monómeros son muy reactivos, en la mayoría de las reacciones de polimerización se emplean catalizadores (calor, luz, peróxidos y compuestos órgano-metálicos), con el objeto de acelerar la reacción, influir sobre el tamaño del polímero y hacer la reacción de polimerización

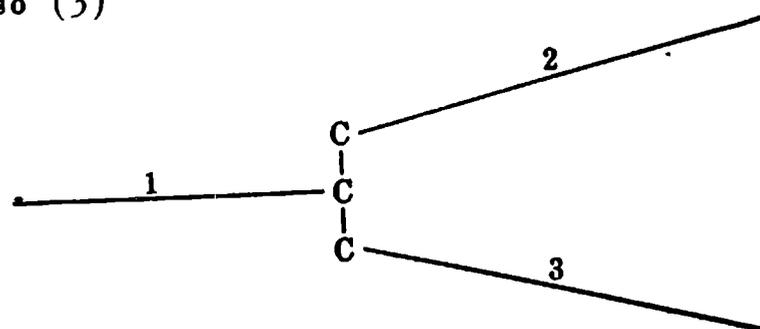
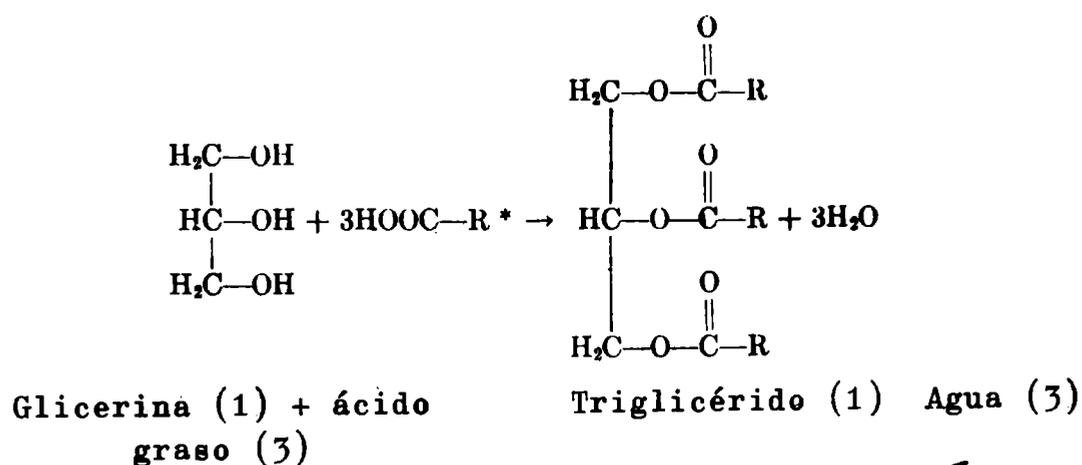
lo más completa posible.

5.3.1 Polimerización autooxidativa

Este tipo de polimerización ocurre cuando los polímeros se forman a partir de monómeros no saturados, por absorción de oxígeno, y la consecuente obtención de uniones cruzadas entre los monómeros. Un ejemplo típico es el secado del aceite de linaza (lino), constituido por una mezcla de triglicéridos, en su mayoría de ácidos grasos no saturados. En la figura 4 se muestra la estructura de un triglicérido.

Los aceites se clasifican en secantes, semi-secantes y no secantes. El grado de secatividad está relacionado con el tipo y cantidad de insaturación existente en el radical ácido graso de la molécula del triglicérido.

La acción secante de un aceite se acelera catalíticamente por la adición de secantes, que son sustancias de naturaleza organometálica.



Si 1 está en el plano del papel, 2 se encuentra hacia atrás y 3 hacia el lector; las líneas rectas representan los radicales ácidos grasos -R.

Fig. 4.- Fórmula química y estructura formal de un triglicérido

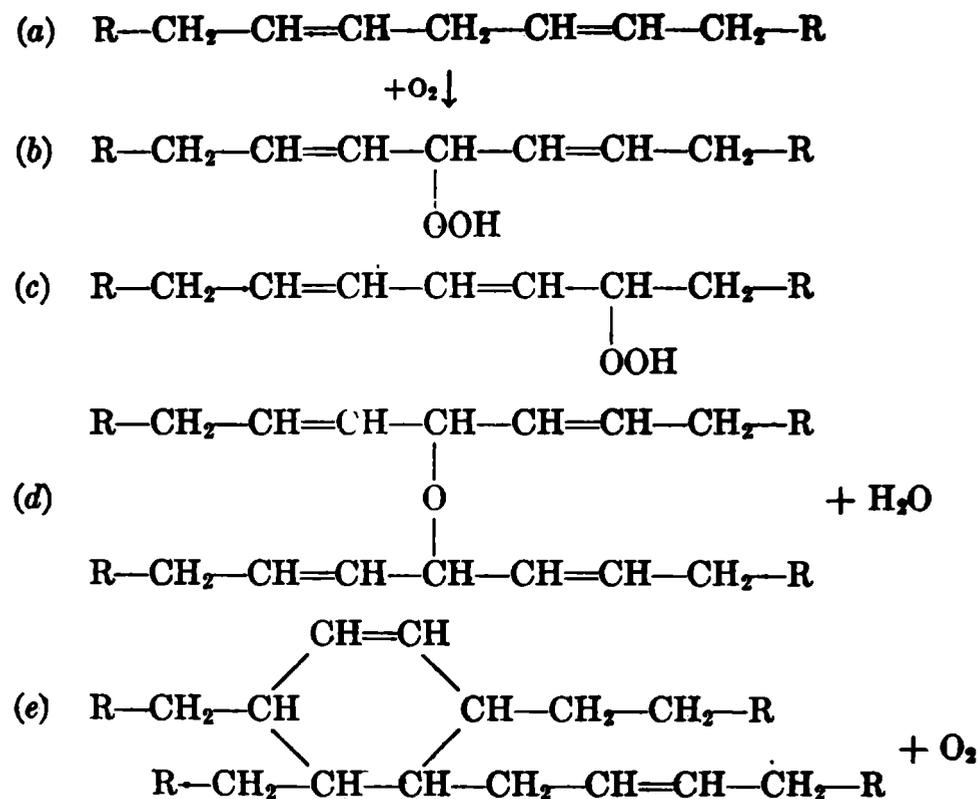


Fig. 5.- Polimerización autooxidativa

Hay una diferencia entre la posición de la insaturación en aceites y aquéllas encontradas en monómeros reactivos como el cloruro de vinilo y el estireno. En los primeros está en la parte central del radical ácido, y se llama insaturación no terminal y en los segundos es terminal.

La polimerización autooxidativa está generalmente asociada con la insaturación no terminal, y la adición con la insaturación terminal. Sin embargo, la polimerización por adición puede tener lugar entre moléculas con insaturación no terminal, dando estructuras anilladas, mientras que las estructuras lineales se producen cuando la polimerización por adición tiene lugar entre moléculas con insaturación terminal.

Algunas de las reacciones involucradas en la polimerización autooxidativa se indican en la figura 5, en la que se utiliza la insaturación no terminal del radical del ácido linoleico como ejemplo.

Puede observarse que cuando el oxígeno es absorbido por una insaturación no terminal se forma un hidroperóxido en el átomo de carbono adyacente a la doble ligadura (a) y (b). También se muestra que tiene lugar una isomerización con reacomodación de las dobles ligaduras en posición conjugada, y transferencia del hidroperóxido a otro átomo de carbono (c).

La etapa siguiente de este proceso no ha sido dilucidada completamente, a pesar de los esfuerzos de los especialistas. Se han deducido varias posibilidades sobre la base de ensayos realizados durante el proceso de secado. Una de esas posibilidades es la formación de la unión tipo éter entre dos moléculas, como se indica en (d); otra es la estructura en forma de anillo, conectando dos moléculas, que se ven en (e). Consideraremos estas dos posibilidades separadamente.

El contenido de peróxido de un aceite, mientras se desarrolla el secado, está indicado por la determinación del valor peróxido. Se ha observado que el valor peróxido aumenta hasta un cierto máximo, luego decrece, pero no llega a cero. Cuando se alcanza el máximo citado, la película de aceite pasa de líquido a sólido blando; el decrecimiento del valor peróxido que se observa a continuación indica conexión entre la descomposición del hidroperóxido y la formación del "film" sólido.

Los hidroperóxidos son compuestos no muy estables, y se descomponen fácilmente. Se ha postulado que la unión éter indicada en (d) puede ser formada entre dos moléculas, por descomposición del hidroperóxido, con eliminación de una molécula de agua. Este postulado está fortalecido por el hecho de que el agua es uno de los productos de la polimerización autooxidativa, y que los grupos éteres, está demostrado, existen en la película de aceites polimerizados.

Es conocido el hecho de que la película seca obtenida con un aceite es más resistente a la saponificación que el propio aceite que le dio origen. Esto se debe a que la unión éter del polímero es más resistente que la función éster de la molécula de aceite.

La formación de estructuras anilladas (e) requerirá una reacción entre (a) y (c), con eliminación de una molécula de oxígeno.

Lo expuesto precedentemente implicaría la descomposición del hidroperóxido (probablemente por acción del secante), y la absorción de oxígeno, también por el secante. La subsiguiente adición entre las dobles ligaduras conjugadas en (c) y el doble enlace en (a) ha sido demostrada como posible, aunque generalmente asociada con la polimerización térmica. Es concebible, sin embargo, que la remoción del oxígeno por el secante pueda catalizar esa reacción, y por lo tanto ocurrir a temperatura normal. Esto puede explicar el hecho de que las películas de aceite contengan menos oxígeno cuando secan al aire en presencia de secante, que cuando secan en ausencia de éstos. Además, como la estructura anillada se compone de uniones -C-C- exclusivamente, es de esperar una alta resistencia a los álcalis (esto explicaría la mayor resistencia de la película a la saponificación que la que tiene el aceite que le dió origen).

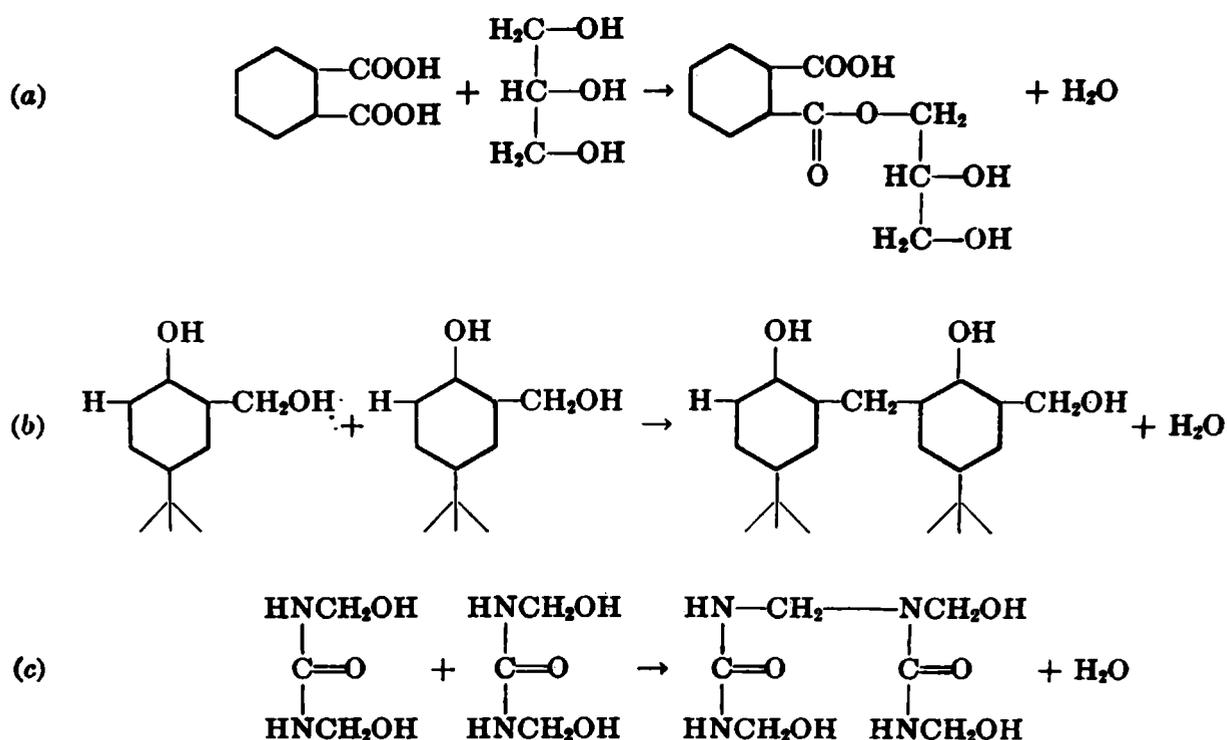


Fig. 6.- Polimerización por condensación

5.3.2 Polimerización por condensación

Se ha establecido anteriormente que en la polimerización por condensación se libera agua u otra pequeña molécula. En consecuencia, la esterificación de ácidos polibásicos con polialcoholes, para formar polímeros resinosos, es una forma de polimerización por condensación. La fig. 6 nos muestra este tipo de polimerización, aplicado, en (a), a la reacción parcial entre el anhídrido ftálico y el glicerol.

En la discusión de la funcionalidad, se puso de manifiesto que esa reacción produciría polímeros con alto número de uniones cruzadas. Los materiales citados constituyen la base para la elaboración de las denominadas resinas alquídicas, muy utilizadas en la industria de pinturas, y cuyas propiedades y estructuras se considerarán más adelante. Generalmente en la reacción entre el glicerol y el anhídrido ftálico se hace intervenir también ácidos grasos, a fin de obtener resinas alquídicas modificadas.

Las reacciones (b) y (c) muestran otro tipo de polimerización, con eliminación de agua. El metilolfenol (b) condensa por acción térmica y en presencia de catalizadores, para formar una resina fenólica, también

aplicable a la industria de pinturas. La condensación parcial de metilolurea, que se indica en (c) es la reacción que conduce a la formación de resinas y plásticos de urea-formaldehído (la formación de dimetilolurea es una adición previa a la formación del polímero).

Los fabricantes de resinas generalmente conducen la condensación hasta el punto en que la resina es aún soluble en aceites o en disolventes. En el caso de ciertas resinas fenólicas se continúa la condensación durante la cocción con aceites, para la obtención de barnices. En las resinas fenólicas de secado al horno, la condensación se eleva a un grado mucho mayor durante el horneado de la película. En este caso no se efectúa la modificación con aceites.

Una comparación de las tres reacciones indicadas en la fig. 6 muestra que la primera contiene uniones éster, mientras que las otras dos contienen uniones metilénicas entre las unidades monoméricas.

La primera (resina alquídica) es bastante polar debido a la presencia de grupos éster; las otras dos son menos polares debido a las uniones $-CH_2-$ (grupos metileno). En consecuencia, se debe esperar una mayor sensibilidad al agua y a los álcalis por parte de la resina alquídica, con respecto a la fenólica y ureica. Esto se confirma en el uso.

También se comprende, de lo expuesto, el por qué las películas obtenidas con materiales horneables serán más resistentes que las obtenidas por simple secado al aire (polimerización autooxidativa), debido al bajo grado de polaridad que muestran.

5.3.3 Polimerización por adición

Es la que se realiza por simple adición de un monómero a otro. Desde el momento que en este tipo de reacción no hay eliminación de sustancias, la composición del polímero será idéntica a la del monómero, con la sola diferencia del peso molecular. Sin embargo, los dos grupos finales de un polímero lineal pueden no ser idénticos a los del monómero, aunque esto no tiene gran significación ya que constituyen un pequeño porcentaje en el alto polímero.

Ejemplos específicos de este tipo de reacción se dan en la fig. 7. En la misma, (a) muestra el monómero de estireno, en sus formas normal y activada, y el poliestireno que se forma por adición de un número X de monómeros.

En (b) puede apreciarse una molécula de butadieno, inactivo y activado, y parte de un copolímero estireno-butadieno, muy utilizado en la obtención de caucho sintético y de resinas de caucho. Este tipo de insaturación es de tipo terminal y produce polímeros lineales de cadena larga.

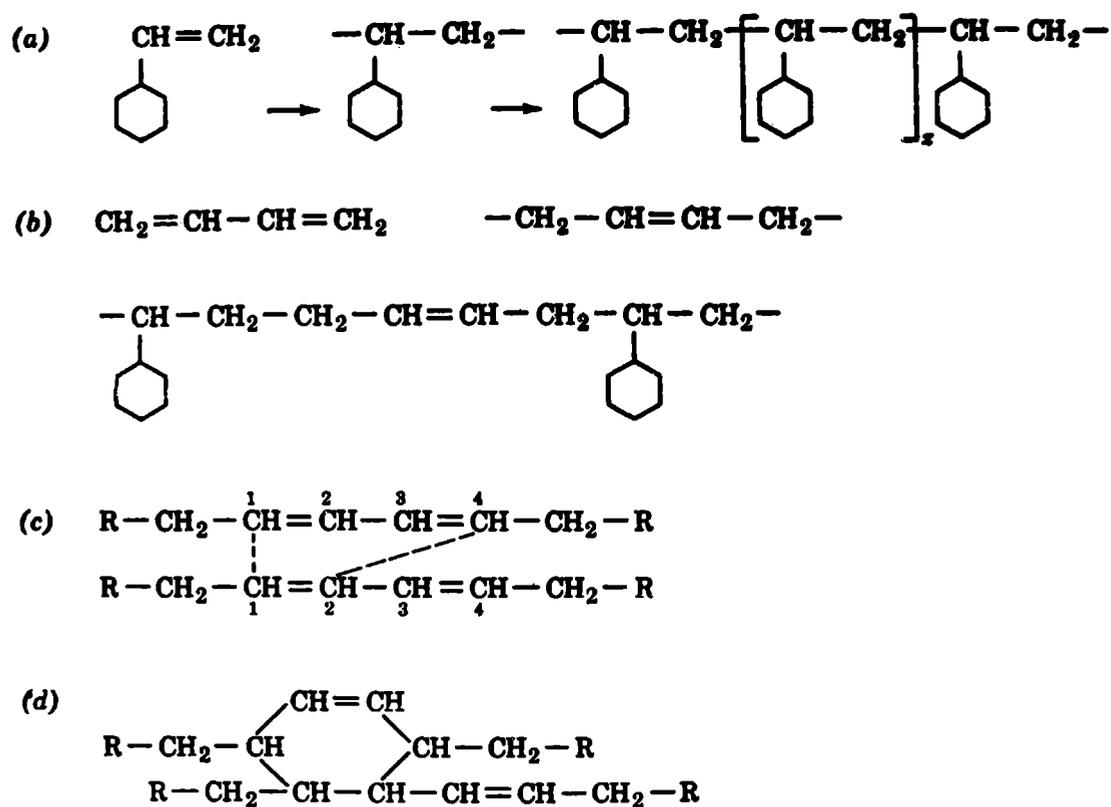


Fig. 7.- Polimerización por adición

En (c) se indica una polimerización por adición entre dos monómeros que poseen insaturación no terminal, pero un examen detenido revela apreciable diferencia con la reacción mostrada anteriormente en la fig. 5, (e). En 7 (c) ambos monómeros tienen dobles ligaduras conjugadas, mientras que en 5 (e) una es conjugada y la otra no. La fig. 7 (c) ilustra la clásica reacción de Diels-Adler. Si los átomos de carbono en la insaturación diénica son numerados como se indica, la adición tiene lugar entre los carbonos 1-4 en una molécula, y en los 1-2 en la otra. Se produce simultáneamente un reordenamiento de la doble ligadura en posición 2-3 (originalmente 1-4), como se indica en 7 (d). Esta reacción se aplica a la obtención de aceites secantes polimerizados y de ciertas resinas sintéticas.

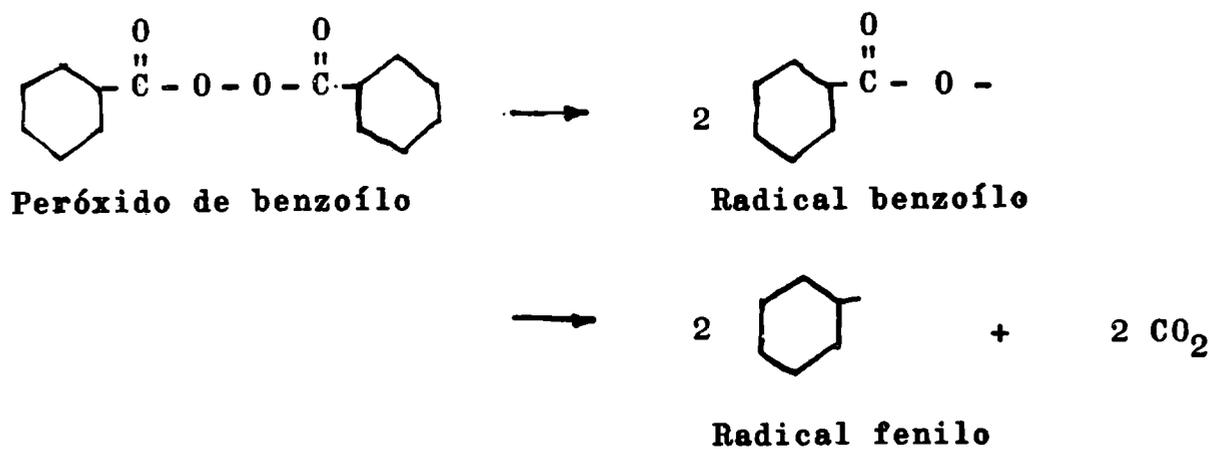
Desde el punto de vista de los mecanismos de adición, Mark ha mostrado que la polimerización por adición tiene lugar en tres etapas: iniciación, propagación y terminación.

La polimerización se inicia cuando el monómero es activado (por el calor, la luz o catalizadores); el polímero crece y se propaga por sucesivas adiciones de monómeros. La velocidad de crecimiento depende de las condiciones de polimerización, tipo de catalizador y tipo de monómero.

La polimerización finaliza por colisión entre extremos activados de

dos cadenas en crecimiento, o por la adición de un terminador (por ej. radicales libres del catalizador o del solvente), o por un mecanismo de transferencia de cadena.

Los peróxidos son frecuentemente usados como catalizadores. Son relativamente inestables y pueden descomponerse produciendo radicales libres. Estos radicales poseen la energía necesaria para activar el monómero, iniciando la polimerización. El peróxido de benzoflona es muy utilizado con ese fin, y su descomposición en radicales fenilo y dióxido de carbono se indica a continuación:



La activación del etileno por un radical fenilo se indica en la ecuación siguiente:



Radical fenilo etileno

y la cadena crece por sucesivas adiciones de etileno, hasta la terminación de la reacción. Cuando la polimerización se inicia y se termina en un radical fenilo, la reacción puede indicarse así:



El tamaño del polímero es determinado en gran medida por las condiciones en que se realiza la polimerización.

Hay cuatro métodos generales de polimerización por adición: masiva, en solución, en emulsión y por dispersión.

La reacción puede ser muy rápida por el primer método, y difícil de regular o de controlar. Un mejor control se logra en solución. El control es excelente cuando se realiza en emulsión con un agente que forme emulsión aceite/agua antes de la polimerización. Por este método, cuando la polimerización ha alcanzado el grado deseado, el producto puede usarse como látex; en caso contrario se rompe la emulsión, el polímero coagula, se lava y seca.

Buen control se obtiene por el método de dispersión, en el que el monómero se dispersa en un líquido no solvente, generalmente agua. El polímero se obtiene en forma de pequeñas bolitas, que no están contaminadas por el agente emulsivo.

6. PLASTIFICANTES

Se aplica este término a aquellos materiales que se agregan a los altos polímeros formadores de película, a fin de aumentar la flexibilidad de la misma. Como materiales plastificantes se conocen tres tipos generales: aceites vegetales de tipo no secante, especies químicas (monómeros) de alto punto de ebullición y polímeros resinosos.

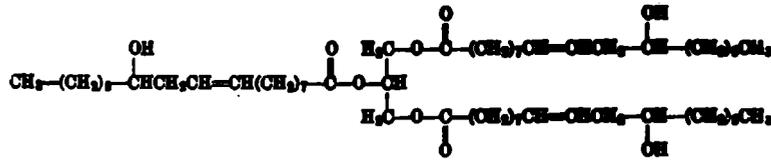
Dentro de los aceites no secantes, el más utilizado es el de ricino (castor oil); se emplean también alquil-ricinoleatos y aceite de ricino soplado (oxidado y polimerizado).

Los plastificantes monoméricos incluyen un amplio rango de materiales de baja tensión de vapor y buena estabilidad química. Un grupo importante lo constituyen los ésteres alquilarílicos de ácidos dibásicos, tales como ftálico y sebácico. Otros muy usados son los ésteres fosfóricos y ricinoleicos. Ver fig. 8.

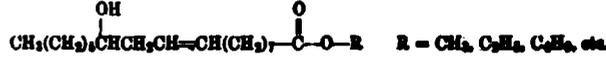
Los plastificantes tipo polímeros resinosos son polímeros no secantes de bajo peso molecular; se usan principalmente resinas alquídicas. Estos poliésteres pueden ser usados tal como se presentan o modificados con ácidos grasos de aceites no secantes.

Una gran cantidad de plastificantes se emplean con resinas vinílicas, caucho clorado, polímeros celulósicos, resinas amínicas, etc. La proporción que se emplea varía considerablemente con el tipo de polímero y las propiedades que se desean obtener en la película (que dependen de su uso).

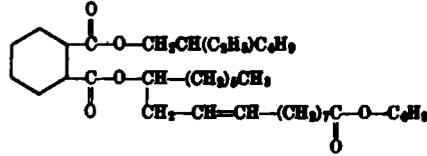
Los aceites usados en la preparación de barnices oleoresinosos y alquídicos modificados, deben ser considerados como plastificantes internos.



aceite de ricino
(castor oil)

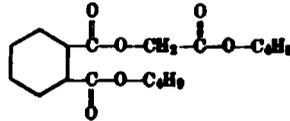
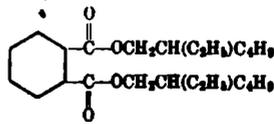


Ricinoleatos al-
quílicos



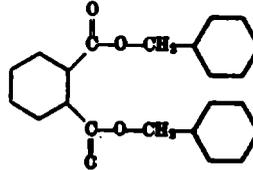
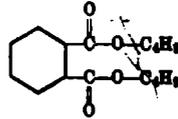
Ricinoleato de de-
rivado ftálico

Ftalato



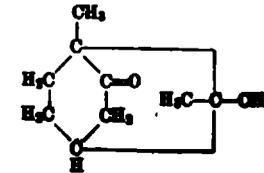
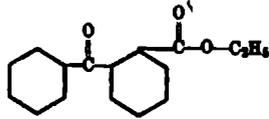
Glicolato

Ftalato de
dibutilo



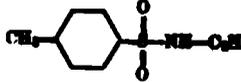
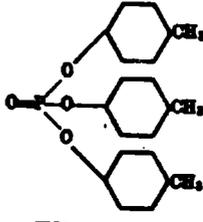
Ftalato de
dibenzilo

Benzoato de
til-benzoílo

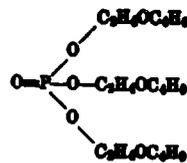


Alcanfor

Fosfato de
tricresilo

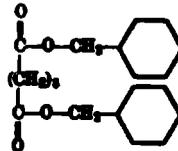
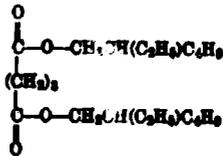


N-etil-p-tolueno
sulfonamida



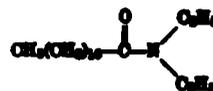
Fosfato de
tributoxi-etilo

Sebacato de
dioctilo



Sebacato de
dibencilo

Butoxi-etil
estearato



Dietilesteramida

Fig. 8.- Estructura de diferentes plastificantes

Sin embargo, el término plastificante debe reservarse para designar a aquellos materiales que son agregados a los formadores de película para dar flexibilidad al "film".

Si bien los plastificantes aumentan la flexibilidad de la película, como se indica precedentemente, también reducen la resistencia a la tracción de la misma. Son en general más sensibles que los polímeros a la acción del agua, álcalis, ácidos, disolventes, etc., lo cual debe tenerse en cuenta en las formulaciones de vehículos.

Las características deseables de un plastificante son las siguientes:

- Compatibilidad con el formador de película
- Ligera acción disolvente sobre el polímero
- Baja tensión de vapor o baja volatilidad desde la película, que permita su retención en el "film".
- Resistencia a la degradación por el calor
- Resistencia a las radiaciones ultravioleta (UV)
- Resistencia a la extracción con agua, disolventes, aceite caliente, etc.
- Resistencia a los cambios químicos por acción de álcalis, ácidos u otros reactivos.
- Retención de flexibilidad a baja temperatura
- Mínimo cambio de viscosidad en un rango relativamente amplio de temperatura
- Débil color y buena retención del mismo por envejecimiento o calor
- Olor no pronunciado o desagradable
- No ser tóxico ni irritante
- Bajo grado de combustibilidad o retardante del fuego
- Buenas propiedades eléctricas (para su utilización en aislantes eléctricos)

No todas estas propiedades se presentan en un solo plastificante. Por lo tanto, en cada caso será necesario seleccionar aquel que tenga la propiedad o el grupo de propiedades que satisfagan una aplicación particular. En muchos casos puede ser necesario el empleo de más de un plastificante.

Con respecto al efecto del plastificante sobre la resistencia a la tracción y porcentaje de elongación del "film", el mismo depende del tipo de plastificante.

Desde el punto de vista del mecanismo de plastificación, corresponde establecer previamente que las moléculas de altos polímeros se mantienen unidas entre sí en la película por efecto de fuerzas de valencia secundarias, que son más débiles que las valencias primarias o enlaces químicos, y que pueden ser bloqueadas fácilmente. Las moléculas relativamente pequeñas del plastificante, distribuidas entre las macromoléculas del polí-

mero, neutralizan muchas de las fuerzas de unión debidas a valencias secundarias; esto permite gran libertad de movimiento entre las moléculas del polímero, con el correspondiente aumento de la flexibilidad. Simultáneamente, las fuerzas cohesivas entre las moléculas del polímero descienden, con la correspondiente disminución de la resistencia a la tracción.

Lo expuesto hace que se prefieran los plastificantes de tipo solvente, que tienen afinidad por las moléculas del polímero y por lo tanto permanecerán más firmemente unidas a él en el "film" seco.

El plastificante tipo no solvente escurre debido a la preeminencia de las fuerzas de cohesión entre las macromoléculas, y sólo un pequeño porcentaje quedará retenido mecánicamente en la película. El aumento de temperatura favorecerá esta exudación.

El tamaño de la molécula también juega su papel. Las moléculas pequeñas exudarán más fácilmente que las grandes. Sin embargo, si las grandes son de tipo no solvente, éste diluirá el verdadero formador de película, de tal manera que debilitará el "film" en forma considerable.

Inversamente, si la molécula relativamente grande del plastificante resinoso es del tipo solvente, impartirá la requerida flexibilidad con la menor reducción de la resistencia a la tracción.

La eficiencia de un plastificante se expresa generalmente en términos de tensión-elongación específica y se refiere a la concentración de plastificante necesaria para producir una elongación específica de la película, es decir una elongación dada por unidad de longitud (se expresa en por ciento), cuando se la somete a una carga determinada.

Aparentemente el plastificante tipo solvente es más efectivo que el tipo no solvente, queda retenido en el "film" más firmemente y muestra menor exudación durante el envejecimiento. En general, el plastificante de molécula chica es más efectivo ablandador que el de molécula grande, pero también reduce mucho la resistencia a la tracción de la película.

Citaremos algunos de los tipos de plastificantes más usuales:

a) Plastificantes basados en aceites de ricino. Los mismos varían en su solubilidad hacia la nitrocelulosa. El aceite de ricino refinado pertenece al tipo no solvente. El aceite de ricino procesado y los ésteres alquílicos del ácido ricinoleico son buenos solventes para la nitrocelulosa, y para lacas. El aceite de ricino tiende a exudar. El producto "soplado" es muy usado por su alta viscosidad, peso molecular y por sus propiedades solventes; imparte tenacidad y es un plastificante permanente. Los ricinoleatos alquílicos tienen bajo peso molecular y baja viscosidad, pero por su buena acción disolvente y extremadamente baja tensión de vapor queda asegurada su retención en la película. Imparte buena flexibilidad a ba-

ja temperatura.

b) Plastificantes resinosos

Se trata de resinas poliéster de tipo no secante, con estructura lineal extensa, y que se obtienen por reacción de ácidos dibásicos con glicoles o glicerina, a veces modificados por aceites no secantes. Se emplean con polímeros vinílicos y celulósicos, tienen alta viscosidad y buenas propiedades solventes, y buena retención en condiciones severas (por ej. extracción con aceite caliente o en aceites aislantes). Puede emplearse en algunos casos en la obtención de productos a base de urea formol o melamina-formol para ser horneados. Estos plastificantes tienen buenas propiedades humectantes del pigmento, y favorecen la molienda. Tienen además buenas propiedades constructivas del film, similar a la de los aceites, y superiores a las de los plastificantes químicos.

c) Plastificantes químicos

Resulta prácticamente imposible enumerar la enorme cantidad de plastificantes químicos disponibles en la industria. Los más importantes pertenecen al grupo de los ftalatos, sebacatos y fosfatos. Sus pesos moleculares varían entre 200 y 400, bajo con respecto al de los aceites y resinas; el de un aceite es del orden de 880, muchas resinas varían entre 1000 y 2000, pero los altos polímeros van de 10 000 a 100 000 en sus valores de peso molecular. En general son líquidos y algunos sólidos.

7. SECANTES

Se usan en algunos tipos de cubiertas orgánicas a fin de acelerar la conversión de película líquida a sólida. Se utilizan particularmente en las pinturas que secan por oxidación al aire, pero también se emplean en productos horneables.

Desde el punto de vista de su composición química, son sales de metales pesados de ácidos orgánicos de distinta naturaleza.

Los primeros secantes empleados fueron jabones de cobalto, manganeso y plomo de ácidos grasos obtenidos del aceite de linaza y de colofonia (linoleatos y resinatos). Actualmente hay una gran variedad de ácidos orgánicos que se emplea en la fabricación de estas sales, y también otros metales, como calcio y cinc. En particular pueden señalarse los naftenatos y

octoatos de plomo, cobalto, manganeso, cinc, calcio, etc.

Los linoleatos y los resinatos tienen tendencia a modificar sus propiedades durante el envejecimiento, debido a su no saturación; los naftenatos, formados por ácidos saturados, son más estables. Los octoatos, derivados del ácido etil-2-hexanoico, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{COOH}$ son muy estables e inodoros.

Una propiedad importante en los secantes es que tengan buena solubilidad, tanto directamente en los disolventes como en los vehículos a los cuales son incorporados.

En relación al uso de los secantes, en las formulaciones, normalmente se expresa la cantidad de metal a utilizar, % con respecto al peso de aceite o de barniz; en algunos casos, como en las resinas alquídicas y silicatos, se expresa en por ciento de metal con respecto a la resina sólida. Expresiones corrientes son, por ejemplo:

0,6 % Pb; 0,04 % Co; 0,004 % Mn; como metal, sobre aceite

0,3 % Pb; 0,03 % Co; como metal, sobre resina

La cantidad de secante a utilizar debe ser la mínima para lograr un determinado tiempo de secado. Un exceso aumenta la tendencia del "film" a decolorar y al envejecimiento por horneado, y disminuye además la flexibilidad de la película durante el envejecimiento normal.

Un exceso de metal (Co, Mn) puede provocar corrugado tanto en las películas de secado al aire como en las horneables, especialmente cuando se aplican en capas gruesas, ya que se trata, en los casos citados, de secantes de superficie, y un aumento de su concentración provoca acelerada fijación de oxígeno superficial, con modificación de volumen. El plomo actúa en cambio como secante interno.

No todos los metales pesados aceleran el secado. El cobre y el níquel lo aceleran, pero no se conocen metales que lo retarden.

El calcio, separadamente, no tiene mucho poder secante, pero es efectivo asociado o en presencia de cobalto.

Se conocen también modernos secantes de circonio y naftenatos de tierras raras.

7.1 Adsorción de los secantes

Algunos pigmentos, como el negro de humo y el dióxido de titanio, producen una adsorción grande de secante durante el almacenamiento de la pintura preparada, restándolo del vehículo y retardando en consecuencia el

él secado de la película cuando la pintura es aplicada. Este hecho se subsana agregando durante la molienda compuestos que son adsorbidos selectivamente por los pigmentos, impidiendo la fijación posterior del secante.

7.2 Seeding

Este término inglés (derivado de semilla) hace referencia a las granulaciones que se producen en la película por floculación de los agentes secantes, debido a incompatibilidad con el vehículo o a imperfecta solubilidad en el mismo.

7.3 Mecanismo de acción

El mecanismo de acción de los secantes no está demostrado concluyentemente. Se ha observado que la velocidad de absorción de oxígeno por un aceite se incrementa en presencia del secante, lo que sería debido a que el secante acelera la activación de los grupos alfa metileno por el oxígeno.

También se ha observado que el total de oxígeno absorbido por un "film" de aceite durante el secado, es menor cuando el secante está presente. Esto sugiere que el secante aceleraría la descomposición de los hidroperóxidos (como ya se estudió en el caso de la polimerización autooxidativa) formados por absorción de oxígeno, con lo cual se incrementan los enlaces cruzados y se favorece la formación de la película.

8. DISOLVENTES (SOLVENTES)

Una solución de una sustancia en otra puede ser considerada como una mezcla íntima de las moléculas de ambas. Esta disolución se logrará más fácilmente cuando las características químicas y el tamaño y forma de las moléculas de las sustancias involucradas son prácticamente idénticas. En cambio cuando las moléculas varían mucho en sus características físicas y químicas, su capacidad para mezclarse íntimamente y formar una solución se hace menor.

Veamos algunos ejemplos aclaratorios.

Si se agitan dos líquidos no miscibles, tales como querosene y agua, los mismos se separan inmediatamente cuando se deja la mezcla en reposo. La atracción de las moléculas polares del agua entre sí y de las no pola-

res del querosene entre sí es la que previene la mezcla de ambos líquidos, en condiciones normales. Si se modifica el grado de polaridad de ambas sustancias, por modificación de su constitución química, las posibilidades de obtener una mezcla estable aumentan. El mismo principio se aplica cuando sólidos orgánicos son disueltos en líquidos orgánicos, que es el caso que nos interesa particularmente desde el punto de vista de la preparación de pinturas.

Es común que al referirse a la mezcla íntima de los compuestos que constituyen una película orgánica, se lo haga en términos de compatibilidad y no de solubilidad. Esto se debe al hecho de que la magnitud molecular de las sustancias orgánicas puede ser tan grande que impida visualizar una completa solubilidad o mezcla íntima, pero sí en cambio una adecuada tolerancia de un material por otro, debida a sus similitudes físicas y químicas. Esta tolerancia o compatibilidad aparece a menudo limitada en la práctica por las proporciones específicas de un material en otro.

Puede ocurrir que la introducción de un tercer material, tal como un disolvente volátil, aumente la compatibilidad de la mezcla al punto de formar una solución líquida, pero esta solución no puede mantenerse después de la evaporación del solvente.

Como definición puede aceptarse la siguiente: una verdadera solución debe ser considerada una dispersión molecular.

Las características de los diferentes tipos de dispersión figuran en la tabla III.

T A B L A III
DISPERSIONES

Rango de tamaño	Tipo
Molecular	Solución
0,005-0,2 micrones	Coloides
0,2-1,0 micrones	Pigmentos en esmaltes
0,5-3,0 micrones	Pigmentos en pinturas mate
Groseras	Concreto

8.1 Polaridad relativa y tamaño molecular

El siguiente sistema, polar, puede explicar este efecto:

Agua → Glucosa → Carboximetilcelulosa → Celulosa

La pequeña molécula de glucosa es soluble en agua, pero la celulosa, de gran tamaño molecular, formada por unión de moléculas de glucosa, es insoluble. Sin embargo, si la celulosa se hace polar, como ocurre en la carboximetilcelulosa se logra considerable solubilidad en agua, aún cuando la magnitud molecular es grande.

Considerando un sistema no polar, como el siguiente:

Aguarrás mineral → Aceite mineral → Parafina sólida → Polietileno

La molécula de aceite mineral, relativamente pequeña, es soluble en aguarrás mineral; la solubilidad va decreciendo hacia la parafina, y el polietileno es insoluble. Sin embargo si en el polietileno se sustituyen hidrógenos en carbonos alternados por funciones alcohólicas (-OH) para dar un alcohol polivinílico, el compuesto obtenido es altamente polar y el grado de solubilidad en agua es apreciable.

8.2 Efectos de los disolventes volátiles sobre la película

Cuando una película orgánica es aplicada como solución en un disolvente volátil, las propiedades del "film" seco pueden ser afectadas considerablemente por las propiedades del disolvente.

Esto es particularmente aplicable en el caso de las películas que secan por evaporación del disolvente (lacas nitrocelulósicas, pinturas vinílicas, caucho clorado, etc.), y en menor grado a las películas que cambian química o físicamente durante el secado (caso de la oxidación al aire o de la polimerización por acción térmica), ya que el proceso de secado comienza con la evaporación de los disolventes y diluyentes.

La velocidad de cambio de la consistencia durante el secado es función de la velocidad de evaporación del disolvente y de su poder disolvente. Si éste evapora muy rápidamente se establece una diferencia de concentración del mismo entre la parte superior (más externa) y la inferior del "film". Esto puede ser suficiente para producir un efecto de ampollado cuando el disolvente retenido en el interior evapora. Este fenómeno puede ocasionar también tensiones en la película con su consiguiente debilitamiento, ya que las grandes moléculas del formador del "film" no tendrán oportunidad de alinearse por sí mismas en la posición más favorable para lograr la máxima resistencia.

Los formadores de películas de lacas, por ejemplo, son mezclas de altos polímeros, resinas y plastificantes, y su porción volátil está constituida por una mezcla de disolventes verdaderos, de disolventes latentes y de diluyentes. La composición de la mezcla volátil cambia durante el se-

cado de la película, debido a la mayor evaporación de los componentes más volátiles, que se eliminan primero. Si la materia volátil residual no es solvente para el polímero, éste puede precipitar, y si no es solvente para la resina puede ocasionar turbidez.

8.3 Fluidez, nivelación y brillo de la película

La capacidad de la película de fluir o de nivelar, dando una superficie lisa, depende de las propiedades de fluencia del vehículo, del carácter del disolvente utilizado y de la concentración de pigmento.

Las pinturas preparadas con aceites no tratados (no espesados) no fluyen bien, y la película presenta marcas de pincel muy evidentes. Los esmaltes y las lacas elaborados con vehículos resinosos y con baja concentración de pigmento fluyen adecuadamente, produciendo una película nivelada; si la proporción de pigmento es elevada, la tendencia a una buena nivelación se reduce.

Cuando se emplean disolventes muy volátiles y las lacas o esmaltes son aplicadas a soplete, se puede producir un secado de características tales que la película tenga poco brillo. Esto se evita con un adecuado balance de disolventes, de tal manera de lograr adecuado grado de evaporación y buenas propiedades disolventes.

8.4 Características de los disolventes

Las propiedades de los disolventes que determinan su utilidad para la preparación de cubiertas orgánicas son las siguientes:

- Poder de disolución
- Punto de ebullición o rango de destilación
- Velocidad de evaporación
- Punto de inflamación
- Estabilidad química
- Color
- Olor
- Toxicidad
- Corrosión

El poder de disolución es la capacidad que tiene un disolvente para dispersar un soluto. Se considera que el poder de disolución es mayor cuando dispersa más completamente el soluto, en un amplio rango de concentración.

El punto de ebullición, como en el caso de todos los líquidos, es la temperatura a la cual la presión de vapor del disolvente iguala la atmosférica. Aun cuando es de utilidad para el control de la calidad o de la pureza de un disolvente, el punto de ebullición no resulta un criterio exacto para la determinación de la velocidad de evaporación.

Cuando el punto de ebullición de una mezcla de dos disolventes es mayor o menor que el de cualquiera de sus componentes, se forman mezclas azeotrópicas. Cuando el punto de ebullición de esta mezcla es menor que el de los componentes, esto significa que su tensión es mayor, y por lo tanto su velocidad de evaporación será mayor.

Los disolventes compuestos, mezclas de compuestos químicos de naturaleza similar (aguarrás, xileno, etc.) tienen un rango de destilación (es decir no destilan a una temperatura fija), definido por el punto en que se inicia la destilación ($^{\circ}\text{C}$), por la temperatura a la que destila el 10, 20, 30, etc. por ciento, y por el punto final o punto seco.

La velocidad o grado de evaporación: la tensión de vapor de los líquidos varía con la temperatura del medio ambiente que los circunda; los líquidos volátiles tienen una mayor tensión de vapor, y por lo tanto evaporan más rápidamente. El grado de evaporación es un índice de la velocidad con que las moléculas de un líquido abandonan su superficie. En general, las moléculas pequeñas evaporan más rápidamente que las grandes. En los líquidos no polares (hidrocarburos) las moléculas existen en forma individual, pero en muchos líquidos polares están asociados a favor de valencias secundarias, aumentan efectivamente su tamaño, y retardan la evaporación.

Como consecuencia de lo expuesto precedentemente, dos líquidos pueden tener el mismo punto de ebullición, pero si uno es polar y el otro no, sus grados y velocidad de evaporación, a temperaturas ambiente normales, serán diferentes.

El punto de inflamación es un índice de la facilidad de ignición. Se prefiere en general que un disolvente sea lo menos inflamable posible, es decir que su punto de inflamación sea alto.

Es importante que un disolvente sea estable químicamente, ya que si se modifica su composición con el tiempo, durante el almacenamiento de una pintura podría producirse precipitación de los pigmentos, coagulación de los vehículos, etc.

En cuanto al color, el mismo deberá ser lo más pálido posible para evitar que incida sobre el color de la pintura. Su olor no deberá ser muy pronunciado, de manera que no influya, especialmente desde el punto de vista psicológico, sobre las personas que intervienen en la elaboración y/o uso de la pintura. El olor está a menudo producido por impurezas difíci-

les de remover, pero en general es una propiedad inherente del disolvente.

En cuanto a la toxicidad es también un aspecto importante. Algunos producen dermatitis (afecciones cutáneas), narcosis (los derivados clorados) o un estado de inconsciencia, según el individuo. Otros afectan partes vitales del organismo (acción tóxica del benceno sobre la sangre). Son fundamentalmente tóxicos el benceno, el disulfuro de carbono, el ciclohexano, el dioxano y el tetracloroetano. Son moderadamente tóxicos el metanol, el cloruro de metileno y el tricloroetano.

Los disolventes deberán estar libres de acidez y de sustancias corrosivas por ejemplo de compuestos de azufre, que corroen los metales o reaccionan con ciertos pigmentos o resinas, provocando cambios de color en los primeros y coagulación en las segundas. En pinturas se emplean hidrocarburos (alifáticos, aromáticos y nafténicos), disolventes oxigenados (alcoholes, etonas, ésteres, éteres) y compuestos clorados (cloruro de metileno, tricloroetileno, etc.).

9. ADITIVOS

Los diferentes aditivos utilizados en la industria de pinturas (agentes espesantes o tixotrópicos, antiespuma, anticapa, etc.) serán considerados en el capítulo II, al estudiar las propiedades de las resinas y los procesos de fabricación de las pinturas.

10. EFECTOS DEL PIGMENTO EN LA FORMACION DE LA PELICULA

Los pigmentos tienen como función primordial, la de impartir opacidad y color a la película, pero, además afectan otras propiedades de la misma.

Los pigmentos varían ampliamente en tamaño y forma de partícula, mojabilidad o humectabilidad por los aceites y las resinas, reactividad química, efectos sobre la velocidad de secado de la película, absorción ultravioleta, etc. Por lo tanto su efecto sobre las propiedades de la película varían también considerablemente.

La relación pigmento a vehículo sólido, en peso o en volumen, varía

ampliamente según el tipo de pigmento y el tipo de pintura o película que desea obtenerse (para interiores o exteriores, anticorrosivas o de terminación, brillantes o mates, etc.). En general contribuyen a impartir dureza y resistencia al "film" al cual se incorporan.

En las pinturas brillantes, el pigmento reduce la permeabilidad a la humedad; si el contenido de pigmento se eleva (pinturas mate para interiores), la película puede llegar a hacerse más permeable que la no pigmentada.

Los pigmentos laminares, como la mica y el aluminio en polvo reducen la permeabilidad; los pigmentos voluminosos, como la diatomea silícea, tienden a producir una película porosa y permeable.

Muchos pigmentos son nodulares; otros tienen forma acicular (de aguja). Estos últimos tienden a reforzar la estructura de la película.

Algunos pigmentos son organofílicos, y por lo tanto fácilmente "humectables" o "mojables" por los aceites y resinas, mientras que otros son organofóbicos, y su "mojabilidad" es dificultosa. Si el pigmento es mal "mojado" por el agente formador de la película, ésta será menos compacta, presentará puntos de ataque y será en consecuencia más permeable o menos resistente.

Muchos formadores de película contienen un pequeño porcentaje de ácidos grasos libres, y además otros ácidos pueden formarse como resultado de los procesos oxidativos que ocurren durante el secado. Algunos pigmentos son inertes con respecto a la acción de dichos ácidos, pero los pigmentos básicos, como el óxido de cinc, el carbonato de plomo básico, el minio, etc., reaccionan con estos ácidos con formación de jabones metálicos. Los jabones de cinc tienden a dar películas duras, mientras que los de plomo la ablandan; ambos aumentan ligeramente la resistencia al agua.

Los pigmentos de índice de refracción elevado imparten opacidad a la película (pigmentos activos o cubrientes) mientras que los de índice de refracción más bajos dan películas transparentes. Cuanto más grande es la diferencia entre el índice de refracción de los pigmentos utilizados y la de la sustancia orgánica formadora de la película, mayor es la opacidad del "film". Este concepto es sumamente importante y debe ser considerado por el formulador.

En la fig. 9 se ha esquematizado la trayectoria de un rayo de luz que incide sobre una película transparente, no pigmentada (parte superior) que recubre una base. Se observa que parte de la luz incidente se refleja especularmente, y parte es refractada. Debido a que el índice de refracción del "film" transparente es bajo ($n = 1,55$) el rayo incidente

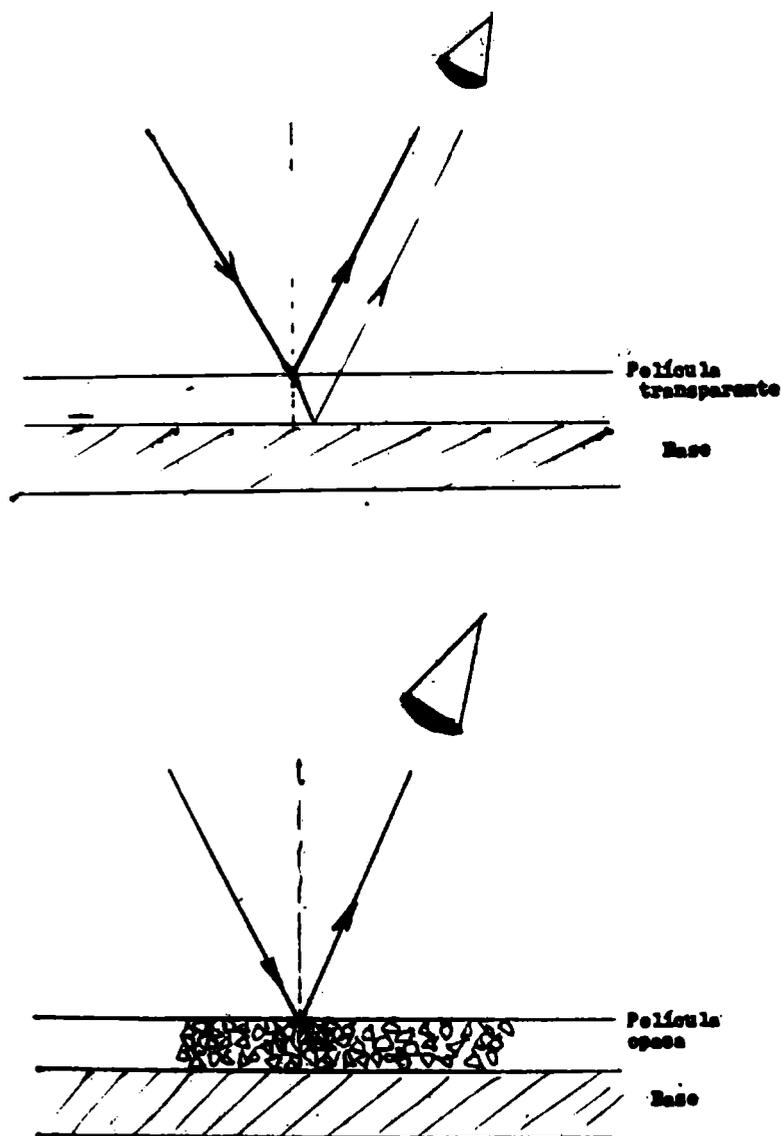


Fig. 9.- El concepto de opacidad

erá muy poco desviado, alcanzará la superficie de base y será reflejado por ésta, entrando dentro del campo visual del observador. Este percibirá las características de la base soporte. Un efecto similar se obtiene si la película contiene pigmentos extendedores cuyos índices de refracción $n = 1,5 - 1,6$) son similares a los del vehículo orgánico.

En la parte inferior de la figura 9 se esquematiza un rayo similar al anterior que incide sobre una película pigmentada con pigmentos opacos, cuyos índices de refracción son mucho mayores que los que corresponden al vehículo ($n > 1,6$); en este caso el rayo refractado no alcanza la base soporte debido a múltiples reflexiones en la superficie del pigmento y sucesivas refracciones que hacen que la energía luminosa se extinga en el interior de la película. De esta manera el ojo del observador no podrá

apreciar la base.

Desde el punto de vista de la resistencia al exterior, es importante destacar que el agente destructivo más importante es la radiación ultravioleta (UV), componente de la luz solar. La misma acelera la descomposición por oxidación de los aceites secantes, y degrada ciertos polímeros (por ej. la nitrocelulosa). Las películas no pigmentadas son muy sensibles a la acción del UV. La incorporación de pigmentos, tales como el óxido de cinc, que absorben dicha radiación, protege de la degradación al compuesto orgánico formador de la película.

La importancia del pigmento en las propiedades de la película de pintura será considerada con más detalle en el capítulo II, y en particular cuando se traten los aspectos relativos a tecnología de fabricación.

11. ENVEJECIMIENTO Y DETERIORO DE LA PELICULA

Las condiciones bajo las cuales una película sufre envejecimiento tienen un marcado efecto sobre el comportamiento de la misma.

Bajo condiciones normales, en un ambiente interior, con luz difusa, una película de aceite de linaza endurece lentamente, muestra algún amarillamiento, pero un deterioro relativamente pequeño. En presencia de luz ultravioleta, en cambio, endurece rápidamente, con considerable deterioro superficial.

Expuesta en condiciones normales al exterior, la misma película ve acelerado su deterioro, por los rayos ultravioleta de la luz solar. Las películas pigmentadas son más durables que las constituidas sólo por aceite. Ya se indicó anteriormente la acción ejercida por los pigmentos básicos en particular, y además el comportamiento general de los pigmentos con respecto a la absorción de radiaciones ultravioleta.

Cuanto mayor es la capacidad del pigmento para absorber las radiaciones UV, mayor será la durabilidad del "film".

Desde el momento que la vida útil de una pintura depende de la velocidad de deterioro del formador de la película, es importante estudiar los procesos que conducen a la alteración del "film". La complejidad y el número de reacciones involucradas hace dificultoso un análisis exacto, pero se puede dar una idea lo suficientemente útil considerando la oxidación y descomposición de los aceites secantes.

La mala resistencia a los álcalis que presentan las películas de aceites secantes se debe en primer término al hecho de que las uniones ésteres de los triglicéridos son fácilmente saponificables; la resistencia a los álcalis puede decrecer aún más debido a que los productos de descomposición que se forman son de naturaleza ácida.

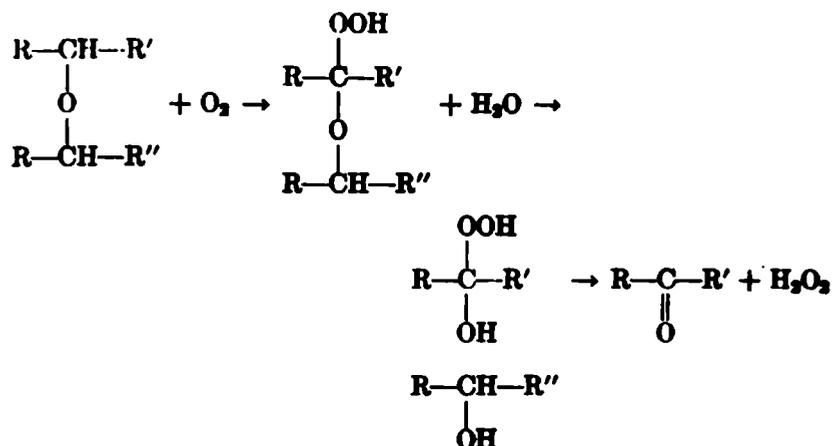
La resistencia al agua de una película de aceite es mayor en una horneada que en una secada al aire, debido a que en el curado de la primera se produce menor cantidad de productos de descomposición por oxidación. Muchos de esos productos son polares, y por lo tanto muy solubles en agua.

El amarillamiento que ocurre durante el envejecimiento del "film" de aceite secado al aire es generalmente mayor que cuando se cura por horneado, y es mucho mayor cuando el secado se produce en ausencia de la luz.

La película seca de aceite, desde el punto de vista químico, tiene una estructura tridimensional, y por envejecimiento normal continúa endureciendo. Esto puede ser debido a una contracción de la estructura del gel, y también a la lenta absorción de oxígeno en la insaturación residual, seguida de una polimerización autooxidativa.

El proceso de envejecimiento así interpretado no explica el severo deterioro que ocurre cuando se lo expone al exterior. Parecería que ese deterioro del film sería causado por la rotura de algunos de los enlaces primarios, producidos durante la formación.

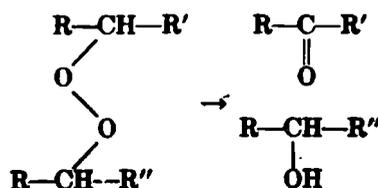
Se cree que la unión éter está sujeta a autooxidación, con formación de hidroperóxidos. La descomposición de estos peróxidos puede iniciar la rotura de las uniones éter, y formar hidroxilos alcohólicos, cetonas y peróxido de hidrógeno, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Esta reacción guía la desintegración del "film" debido a la rotura de las uniones cruzadas (uniones éter). La reacción produce peróxido de hidrógeno y grupos OH⁻ y cetona, que han sido encontrados en películas secas de

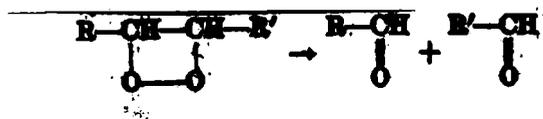
aceite.

La unión peróxido también puede ser considerada como escindible, particularmente por exposición a la luz solar, produciendo grupos hidroxilo y funciones cetona:



Es improbable que la unión C-C pueda romperse durante la destrucción autooxidativa de la película de aceite, ya que esta unión es muy estable.

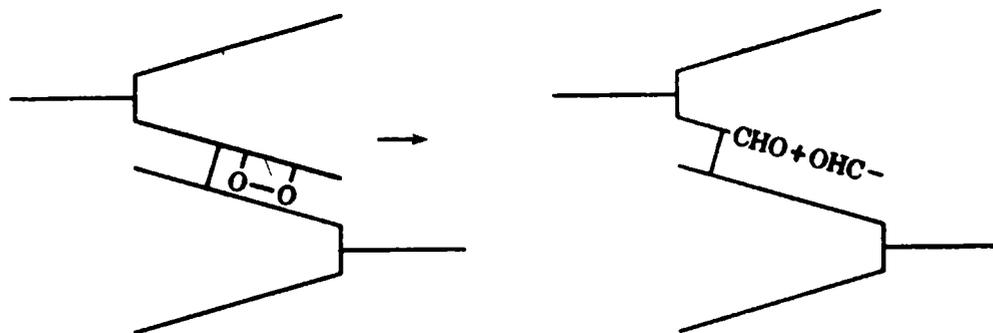
Los peróxidos cíclicos pueden romperse, formando dos moléculas de aldehído, como se indica a continuación:



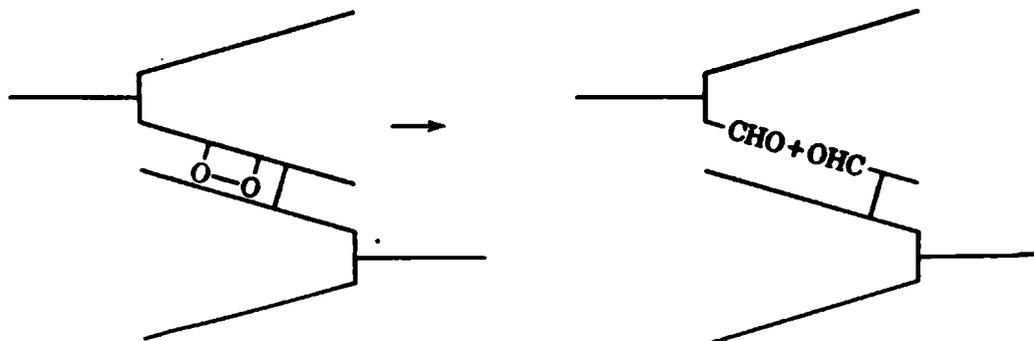
Algunos investigadores han registrado la presencia de aldehídos durante la descomposición oxidativa de películas de aceite. La rotura de las uniones primarias en estos casos difiere de la de los ejemplos anteriores en que se rompe la unión que no conecta dos moléculas diferentes de aceite. Sin embargo la posición de los peróxidos cíclicos en el radical del ácido graso es lo que determina si se produce la rotura de la película, o si en esa reacción de escisión se produce un radical de cadena corta.

La reacción indicada puede representarse de la siguiente manera:

a) reacción de escisión, sin rotura del "film", pero con formación de aldehído de cadena corta, que puede oxidarse y formar un ácido de cadena corta (caprílico o caproico):



b) reacción de escisión con rotura del "film": dos moléculas son separadas por la rotura de una unión de valencia primaria, en el lugar de la doble ligadura original:

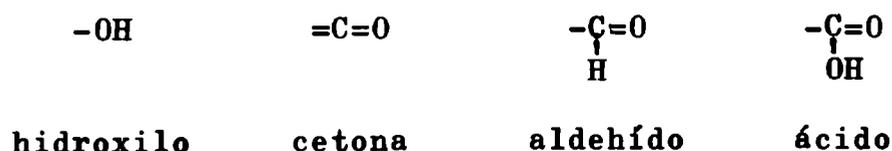


La rotura de uniones de valencia primarias, como se indica en los ejemplos expuestos, puede dar como resultado un pronunciado deterioro de la película, el que puede manifestarse en un cuarteado seguido por agrietado, o simplemente traducirse en tizado y erosión.

Además de las reacciones de envejecimiento que producen rotura de uniones de valencia primarias, hay otras reacciones que dan lugar a cambios químicos en la película. Esto es posible porque el "film" seco tiene aún considerable insaturación y algunos hidroperóxidos, y es permeable al oxígeno, a la luz y al agua.

En esas condiciones una doble ligadura puede ser oxidada hasta producir dos grupos hidroxilo (como en la moderada oxidación del ácido oleico para dar ácido dihidroxisteárico); también el oxígeno puede adicionarse a un grupo activo metilénico adyacente a una doble ligadura, y producir hidroperóxido. El hidroperóxido puede cambiar a grupo cetona por pérdida de una molécula de agua, o a grupo hidroxilo por pérdida de oxígeno; puede también ocurrir isomerización de una insaturación no conjugada a otra conjugada.

Se observará que todas las reacciones ocurridas durante el envejecimiento producen en la película cuatro tipos de grupos químicos:



Estas agrupaciones no producirían serio deterioro de la estructura del "film", pero podrían facilitar la permeabilidad al agua debido a su alta polaridad. El grupo carboxilo provoca disminución de la resistencia a los álcalis, y los ácidos grasos de cadena corta pueden ejercer una acción de ablandamiento sobre la estructura de gel del "film". Los grupos

cetona estarían relacionados con el amarillamiento de la película de aceite (esta acción es importante en relación con el amarillamiento que se produce en las pinturas blancas en su uso en interiores).

Se han llevado a cabo numerosos estudios a fin de establecer las causas que provocan el amarillamiento del "film". Si bien el problema no ha sido completamente dilucidado, algunos aspectos están claramente establecidos, incluyendo el efecto de la luz, de la cantidad y tipo de insaturación y el efecto de los grupos cetónicos.

Se ha observado que no se produce amarillamiento o éste es muy débil cuando la película es expuesta directamente a la luz solar o una fuentes de luz ultravioleta. Mediano amarillamiento ocurre cuando la luz es difusa, como la que se tiene en interiores. Un marcado amarillamiento ocurre en ausencia de luz.

El amarillamiento es acelerado por temperaturas superiores a la normal y por una humedad relativa muy alta. Esto sugiere que las reacciones promovidas o catalizadas por la luz solar (que son las que gobiernan la rotura de las valencias primarias) previenen la formación de los grupos cromóforos responsables del color.

Evidencia relacionada con la producción de grupos cromóforos puede ser obtenida del tipo de insaturación requerido para producir máximo amarillamiento. Es bien conocido el hecho de que el "film" de aceite de soja amarillea sólo ligeramente mientras que el aceite de lino lo hace marcadamente: el contenido de ácido linolénico en ambos es, respectivamente, 2,3 y 45 %.

Se ha establecido también que la película de aceite de tung amarillea menos que la de lino. Ambos aceites tienen ácidos grasos con triple insaturación, pero mientras que la del tung es conjugada, la del lino no lo es. De acuerdo con esto, parece muy probable que algunas modificaciones del ácido linolénico sean los responsables del fenómeno de amarillamiento.

De acuerdo con la teoría de Witt sobre formación de color, una molécula coloreada debe contener uno o más grupos cromóforos ($=C=C=$, $=C=O$, etc.); el color es luego desarrollado si se forma un sistema conjugado con posibilidad de resonancia. La posibilidad de que esos sistemas puedan formarse por oxidación de la insaturación del ácido linolénico se indica en la página siguiente.

La atención debe centrarse en la formación del hidroperóxido y de las subsiguientes ligaduras o uniones cruzadas. Sin embargo, debido al alto porcentaje de radical de ácido linolénico en el aceite de linaza, es improbable que todas las moléculas se transformen en uniones peróxido o éter. Las moléculas, en la película seca, comenzarán a inmovilizarse como consecuencia de la estructura del gel que se ha formado antes de que todas ellas

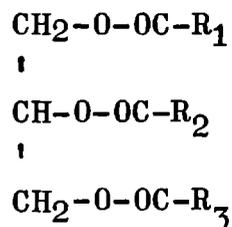
CAPITULO II

ACEITES Y RESINAS FORMADORAS DE PELICULA

por el Dr. Vicente J. D. Rascio

1. ACEITES

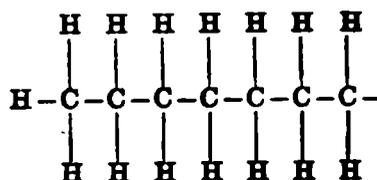
Los aceites utilizados en la industria de pinturas son ésteres naturales de ácidos grasos no saturados con la glicerina (triglicéridos), de fórmula:



El triglicérido es simple si los tres radicales ácido graso son iguales, y compuesto, si son diferentes.

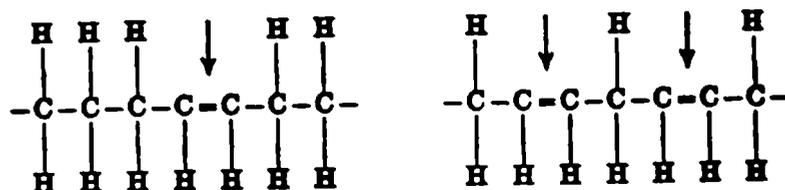
Los ácidos grasos presentes son los que determinan las características del triglicérido. Si bien la unión éster es siempre similar (unión del carboxilo ácido con la función alcohólica de la glicerina), varían la longitud de la cadena, los radicales sustituyentes en la misma, el grado de saturación y la isomería.

Los ácidos grasos saturados no contienen dobles ligaduras, y la cadena saturada tiene la estructura



Los ácidos grasos saturados más frecuentes en los aceites vegetales son el butírico, láurico, mirístico, esteárico, palmítico, etc., todos de fórmula empírica $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$. Los dos últimos contienen 18 átomos de carbono.

Los ácidos grasos no saturados contienen dobles ligaduras. La estructura de estas cadenas, con uno o dos dobles ligaduras, puede ser representada



Si bien este ácido es no secante, por eliminación de una molécula de agua, se puede transformar en un aceite secante, dando un producto que se denomina aceite de ricino deshidratado.

El aceite de linaza o de lino, está constituido por un éster de la glicérida con ácidos linoleico, linolénico y oleico, y tiene buenas características de secatividad; el aceite de madera china o de tung, con ácido eleosteárico en su molécula (dobles enlaces conjugados) es de reactividad y secatividad mucho mayor.

Las características de composición (% de ácidos grasos) de los aceites más corrientemente usados por la industria, se indican en la tabla II.

Dos casos especiales a citar son los siguientes. El ácido licánico, tiene una función cetona (tabla I) en la cadena, y además tres dobles ligaduras que lo asemejan al eleosteárico. Los aceites conteniendo este ácido (oiticica, p. ej.) secan rápidamente, en forma similar a lo que ocurre con el aceite de tung. El ácido isámico tiene enlaces triples conjugados (aceite de isano).

El porcentaje de ácidos con cadena hidrocarbonada de menos de 18 átomos es mínimo en los aceites vegetales. Ácidos con cadena hidrocarbonada mayor aparecen en los aceites de pescado (20, 22 y 24 átomos de carbono, con 5 dobles enlaces), los que también son secantes.

Es importante hacer, aunque sea breve, una referencia al fenómeno de isomería:

Existen varios ácidos grasos con la misma composición pero diferente configuración molecular, es decir isómeros. Hay casos de isomería de cadena, posicional, cis-trans, y también isomería óptica.

Isómeros de cadena pueden ser ejemplificados con el ácido butírico

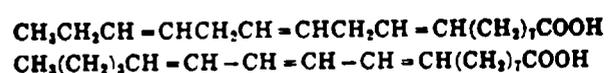


Acido butírico normal



Acido iso-butírico

La isomería de posición ocurre cuando las dobles ligaduras ocupan diferentes posiciones en la cadena, como en el caso ya citado de los ácidos linolénico y eleosteárico.



Acido linolénico
Acido eleosteárico

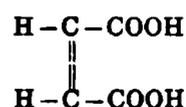
TABLA I.- ACIDOS GRASOS DE LOS CONSTITUYENTES DE LOS ACEITES SECANTES MAS IMPORTANTES

Acido	Estructura	Características de secatividad
Oleico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	No secante
Linoleico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Semisecante
Linolénico	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Secante
Eleosteárico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Secante (rápido)
Ricinoleico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	No secante
Licánico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Secante (rápido)
Isámico	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Secante

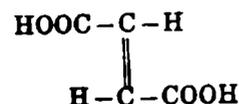
TABLA II.- COMPOSICION APROXIMADA DE ACIDOS GRASOS EN ACEITES VEGETALES

Aceite	Indice de iodo	Tipo	Acidos grasos, %					Eleos-teárico
			Saturad.	Oleico	Ricinol.	Linoleico	Linolénico	
Coco	10	No sec.	90	8	-	2	-	-
Oliva	85	No sec	12	85	-	5	-	-
Ricino	88	No sec	5	7	88	2	-	-
Soja	152	Semisec	15	27	-	54	6	-
Linaza	180	Secante	-	19	-	25	47	-
Tung	165	Secante	4	6	-	2	-	88

Isomería geométrica o cis-trans resulta de la restricción a la libre rotación impuesta por la doble ligadura, como en el caso de los ácidos maleico y fumárico:

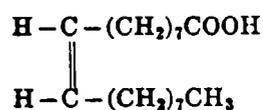


Acido maleico
(forma cis)
P.F. 150°C

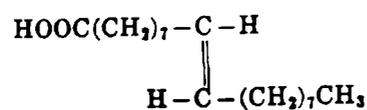


Acido fumárico
(forma trans)
P.F. 287°C

o el caso del ácido oleico:



Acido cis-oleico
P.F. 13,4°C



Acido trans-oleico
(o elaídico)
P.F. 45,7°C

La estereoisomería resulta de la existencia de isómeros ópticos, que provocan la rotación de la luz polarizada en sentidos opuestos.

Aceites tratados

Además de los aceites naturales ya mencionados (linaza, tung, ricino, etc.), la industria emplea los denominados acites tratados. Este tratamiento se efectúa a fin de reducir su acidez (contenido de ácidos grasos libres), su color (blanqueo o decoloración) o tiende a modificar su composición, como ocurre en los aceites polimerizados o espesados (standoils).

La polimerización se realiza por vía térmica, en ausencia de oxígeno, para lograr por este procedimiento, un aumento del peso molecular, por reacción entre cadenas, como ya se estableció en el capítulo anterior.

Los aceites polimerizados (térmicamente) o standoils producen vehículos de mayor resistencia y de mejores características de brillo y nivelación que los aceites "crudos". El tratamiento térmico se hace a temperaturas que varían entre 240-520°C, de acuerdo con la reactividad (por la presencia de dobles ligaduras simples o conjugadas) del aceite. El proceso de espesamiento se efectúa en atmósfera inerte (CO₂, N₂) para evitar reacción con el oxígeno del aire y los fenómenos de oxidación conexos. Muchas veces la corriente gaseosa se aprovecha para arrastrar productos de craqueo tér-

mico, y acelerar así la polimerización.

Los aceites pueden ser sometidos a tratamiento en presencia de ciertas resinas, dando así lugar a la formación de barnices, como se verá más adelante. Los barnices fenólicos muchas veces empleados en la formulación de vehículos para pinturas anticorrosivas marinas son el resultado del procesamiento de una resina fenólica de características apropiadas en aceite de tung o en un standoil de lino. Los métodos de procesamiento pueden ser consultados en la bibliografía especializada.

El procesamiento de los aceites puede conducir, como en el caso del aceite de ricino (88 % de ácido ricinoleico, tabla II) a modificar la estructura del ácido graso, lo que lo transforma de aceite no secante en otro secante de características parecidas a las del aceite de tung. La reacción se efectúa por efecto térmico, en presencia de catalizadores, y al eliminarse agua entre el -OH y un hidrógeno se forman dobles enlaces conjugados o no conjugados.

Una diferencia muy particular que existe entre el tratamiento térmico del aceite de ricino y el de otros aceites, es que en las primeras etapas de la misma la viscosidad decrece. A 21° tiene un valor 7 poises, y éste baja a 3-3,5 poises luego de tres horas de calentamiento a 270°C como se ve en la figura 1.

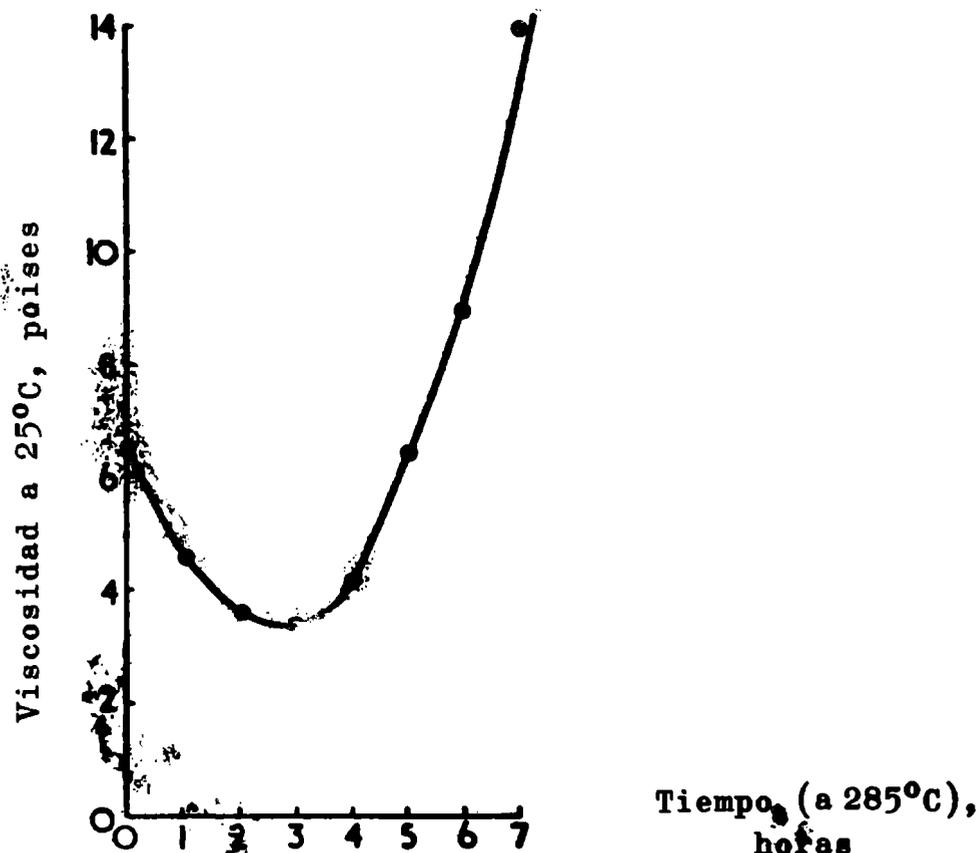
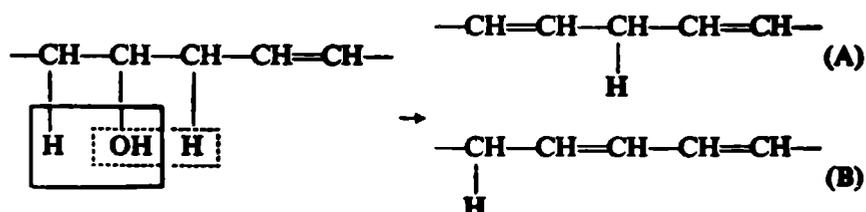


Fig. 1.- Variación de la viscosidad durante la deshidratación del aceite de ricino

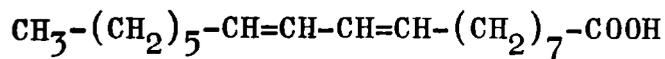
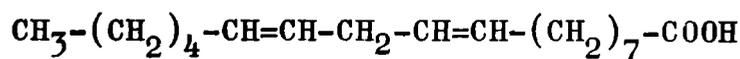
A partir de allí ocurre un rápido incremento. Esa característica debe ser asociada con el cambio estructural que tiene lugar (pérdida de agua) con intervención de la función alcohólica, aparición de la doble ligadura, que actúa en la polimerización.

La presencia del grupo -OH en el ácido ricinoléico es el responsable de la solubilidad del aceite de ricino en alcohol y de su viscosidad, mayor que la de otros aceites vegetales.

La deshidratación (dehidroxilación) conduce a dos formas, A o no conjugada (75 %) y B, o conjugada (25 %), según la ecuación:



y los ácidos formados tienen la fórmula:



Otro caso de polimerización particularmente interesante es el del aceite de tung, debido a la existencia de las dobles ligaduras conjugadas del ácido eleosteárico. El calentamiento de este ácido a temperaturas por encima de 250° conduce a su rápida gelificación como se representa en la figura 2.

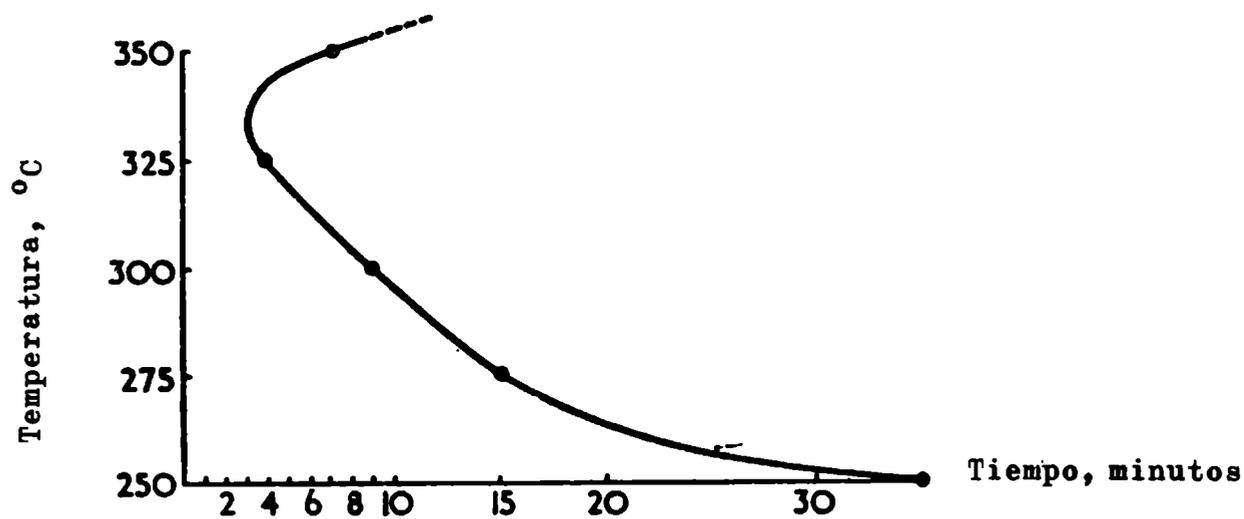
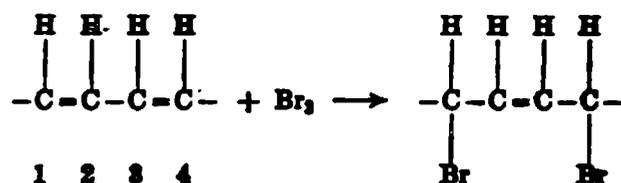


Fig. 2.- Tiempo de gelificación del aceite de tung en función de la temperatura

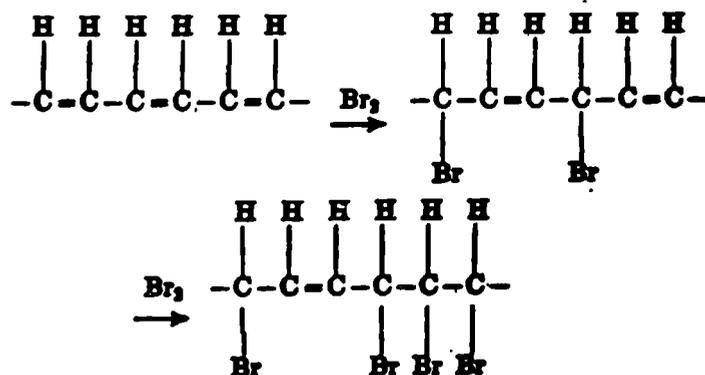
El gel así formado es infusible e insoluble en los solventes comunes; y por supuesto, no son aptos para la elaboración de vehículos. El control de la temperatura y tiempo de polimerización, o la introducción de otras sustancias (por ejemplo otros aceites o resinas) durante este proceso son imprescindibles en el tratamiento del aceite de tung.

La caracterización del grado de no saturación de estos aceites secantes a través del índice de iodo (tabla II), muestra en el caso del aceite de tung una característica particular. Las dobles ligaduras se caracterizan por fijar halógenos libres en forma estequiométrica, lo que se aprovecha para la determinación de dicho índice, y la reacción ocurre por etapas, interviniendo primero una doble ligadura, luego otra, y así sucesivamente.

Las uniones conjugadas adicionan halógenos en forma incompleta, siendo la primera etapa aparentemente la reacción 1-4 según la ecuación:



El índice de iodo del aceite de tung tiene un valor de aproximadamente 2/3 del teórico. Esto se explicaría por el hecho de que una de las dobles ligaduras no reaccionaría, o de que la nueva doble ligadura 1-4 no reacciona:



Los aceites pueden sufrir también otros tratamientos, como por ejemplo con anhídrido maleico, a fin de mejorar sus propiedades (polimerización, secado, resistencia a la decoloración, etc.); pueden ser copolimerizados con monómeros de viniltolueno, para obtener películas de buena dureza, resistencia al agua y a los álcalis o con copolímeros del dicitolueno, con el mismo objeto.

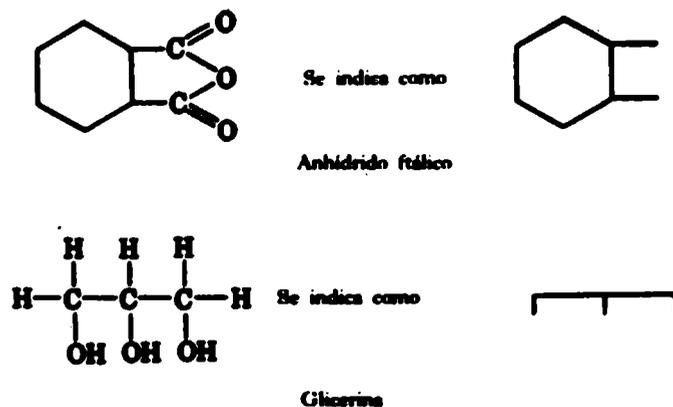
2. RESINAS ALQUIDICAS ("ALKYD")

Son las más importantes por el porcentaje que se emplea en la industria de pinturas, y por las extraordinarias propiedades de retención de brillo y resistencia a la intemperie de los productos (esmaltes) que se elaboran con las mismas.

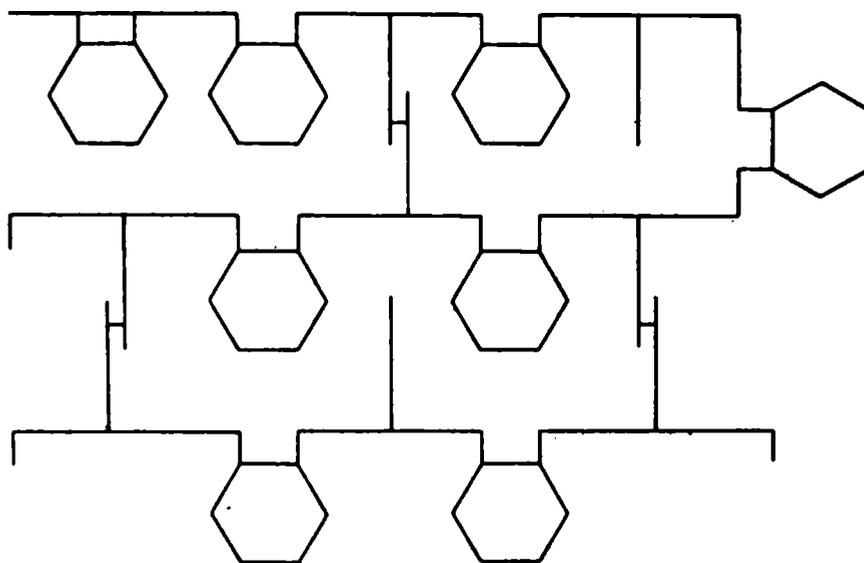
Son poliésteres de alcoholes polihidroxílicos (p. ej. glicerina) con ácidos policarboxílicos (p. ej. ácido ftálico), combinados químicamente con aceites secantes, semisecantes y no secantes, en diferentes proporciones, a fin de modificar sus propiedades. Los ácidos del aceite se combinan químicamente con las resinas y se convierten en parte integrante del polímero.

La parte resina o poliéster de la molécula es la que le confiere a la película las características de dureza y de resistencia; la parte aceite regula la flexibilidad, adhesividad y solubilidad en disolventes de bajo costo.

Las ecuaciones que siguen muestran las características de las moléculas de anhídrido ftálico y de glicerina, y su representación esquemática, que permite comprender mejor la estructura del polímero:



El encadenamiento sucesivo de moléculas de anhídrido ftálico y de glicerina (reacción de condensación con pérdida de n moléculas de agua) conduce a un polímero del tipo siguiente:



Estructura de una resina alquídica

En las etapas iniciales de la reacción el producto tiene estructura lineal. Si la esterificación continúa se produce entrecruzamiento ("cross-linking") entre cadenas, como lo muestra la figura que ilustra esta página. La longitud de la cadena y la magnitud molecular dependen de como se conduzca el proceso de condensación. La solubilidad del producto final disminuye al aumentar el peso molecular.

Las propiedades difieren cuando se emplean en la esterificación ácidos grasos de aceites vegetales o los mismos aceites vegetales con cadenas de ácidos grasos (acidez libre); en la tabla III se establece la influencia del aceite empleado sobre las propiedades de las resinas alquídicas: la dureza, el tiempo de secado, la resistencia al agua y a la intemperie pueden variar ampliamente.

En particular las propiedades más remarcables que se logran con diferentes aceites son las siguientes:

Linaza..... Buen color, con cierta tendencia al amarillamiento; secado, resistencia al agua y durabilidad al exterior, buenas.

Linaza-tung.... Aumenta la tendencia al amarillamiento, seca más rápidamente que el anterior, y es muy buena la resistencia al agua y al exterior.

TABLA III
CARACTERISTICAS RELATIVAS DE COMPORTAMIENTO DE RESINAS ALQUIDICAS (FTALATO DE GLICERILO) MODIFICADAS CON DIFERENTES ACEITES SECANTES AL 50 POR CIENTO (PESO)

Aceites empleados	Velocidad de endurecimiento		Conservación del color		Resistencia al agua		Duración al exterior	
	1	2	4	5	1	2	Conservac. de brillo	Resistencia al tizado
Tung.....	1	2	4	5	1	2	5	5
Oitica.....	2	4	3	3	4	4	6	6
Linaza.....	3	5	2	2	3	3	3	3
Ricino deshidratado.....	4	6	1	1	5	5	4	4
Soja.....	5	6	6	6	6	6	6	6
Pescado.....	6							

Notas.- Velocidad de endurecimiento es el tiempo relativo de secado al horno para alcanzar una cierta dureza Sward.

- Retención de color de un blanco pigmentado con TiO₂ y expuesto al exterior.
- Resistencia al agua se refiere a la impermeabilidad del film para una misma dureza.
- Retención de brillo se refiere a un blanco con TiO₂ expuesto a la intemperie.
- Resistencia al tizado corresponde al tizado relativo para una pigmentación con rojo de toluidina, que falla por exposición a la intemperie en poco tiempo.

En todos los casos 1 indica la mayor resistencia y 6 la menor.

- Soja Muy buen color (claro), no amarillea; el secado es más lento y el film más blanco; resistencia al agua y al exterior, regular.
- Ricino deshidr.. Buen color (claro), no amarillea; el secado es similar a lino-tung; puede arrugar durante el secado. Muy buena resistencia al agua y al exterior.
- Linaza-ricino Buen color (claro), no amarillea; buen secado (cuarteo en ambiente de gases); buena resistencia al agua; durabilidad muy buena.

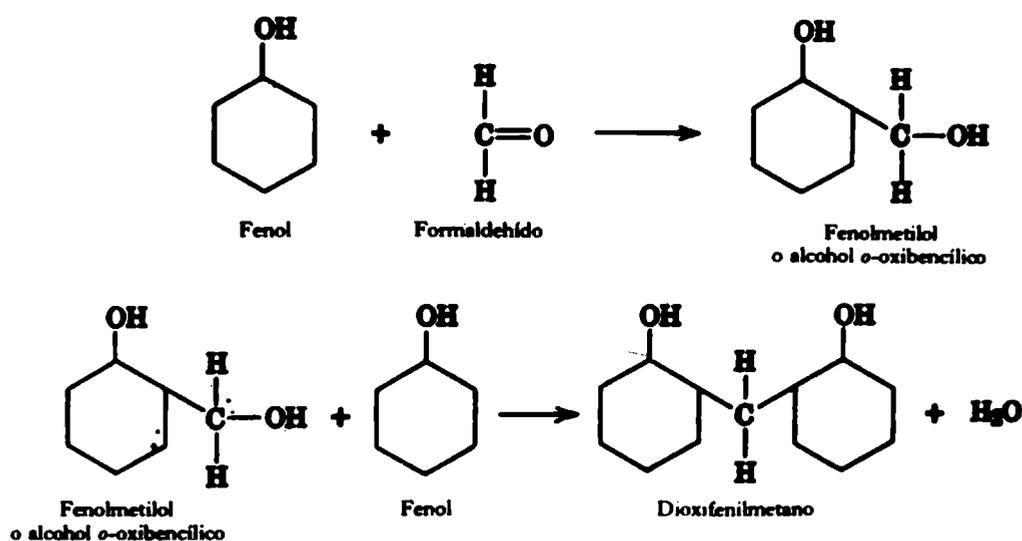
Los productos del tipo citado se denominan resinas alquídicas puras, y de acuerdo con el porcentaje de aceite se denominan cortas (20-45% de ácidos grasos), medias (45-60%) y largas (60-80%). Como criterio general, puede establecerse que el aumento en el contenido de aceite (independientemente del aceite empleado) aumenta la flexibilidad, la solubilidad en hidrocarburos (alifáticos y aromáticos), aumenta el tiempo de secado (se requieren secantes, que catalicen la reacción), reducen la dureza de la película, aumentan la resistencia al exterior y la durabilidad, que es máxima para las de mediano contenido de aceite.

Las denominadas resinas modificadas lo son por reacción con otras (derivados de la colofonia, fenólicas, vinílicas, siliconas, etc.), a fin de lograr determinadas propiedades.

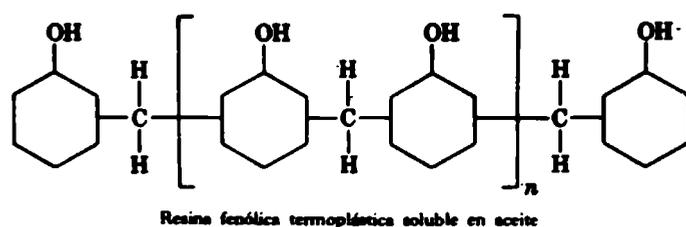
Las resinas alquídicas son insustituibles en la industria de pinturas, por calidad y economía, para lograr esmaltes de excelentes propiedades decorativas y protectoras (esmaltes sintéticos). En medio marino sólo pueden emplearse para superestructuras, en forma de resinas puras o modificadas (alquid-fenólicas o alquid-vinílicas, por ej.), tanto para pinturas de terminación como para fondos anticorrosivos. No son aptas en cambio para pinturas anticorrosivas para carena, que deben estar en contacto permanente con el agua o soluciones de electrolitos, ya que son sensibles aun a soluciones diluídas de álcalis y/o ácidos.

3. RESINAS FENOLICAS

Se obtienen a partir del fenol o de fenoles para-sustituídos, y de formaldehído, que conducen en una primera etapa a la formación de dioxidifenilmetano:



Una cantidad limitada de formaldehído produce polímeros lineales de peso molecular relativamente bajo, condición fundamental para mantener la termoplaticidad y la solubilidad en aceites y en disolventes derivados de hidrocarburos; la estructura lineal indicada es la siguiente:



Esta reacción es similar a la que conduce a la formación de Bakelita con la diferencia de que en el caso de este plástico se continúa para favorecer el entrecruzamiento ("cross-linking").

La solubilidad en disolventes de poco costo se logra también procesadas en presencia de aceites (standoils de lino o aceite de tung), con lo que se obtienen barnices o vehículos para pinturas de excelente dureza y resistencia al agua, compatibles con otras resinas, y que proporcionan buena protección a estructuras continuas o intermitentemente sumergidas durante lapsos prolongados. Por ello son aptas para la formulación de pinturas para carena, anticorrosivas, antiincrustantes y de línea de flotación.

Estas resinas proporcionan películas cuya resistencia a la intemperie, resistencia al tizado, retención de color y de brillo, etc., son inferiores a las de las resinas alquídicas, pero estas propiedades son de menor importancia en una estructura permanentemente en contacto con un medio acuoso,

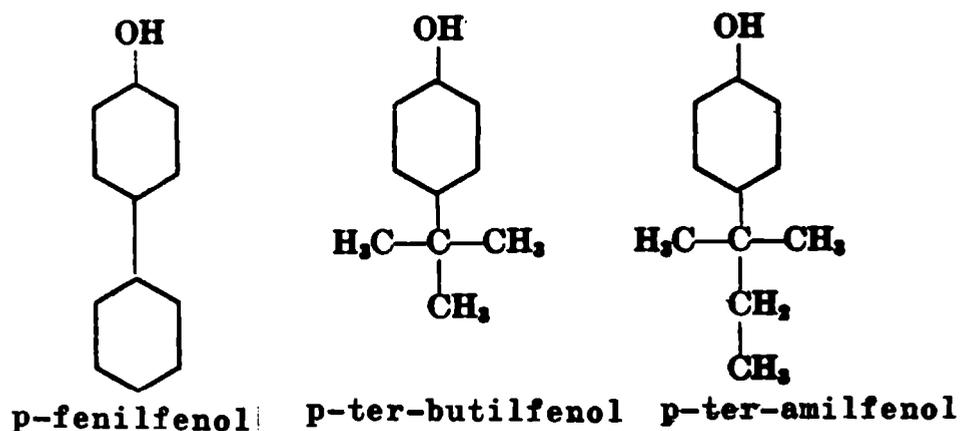
como es el caso de las carenas ya mencionado.

Además, la incorporación de aceites (resinas modificadas) es lo que permite el secado al aire; las resinas puras, sin aceite, son de curado por acción térmica.

Pueden usarse, por su compatibilidad, para mejorar las características de resistencia al agua de barnices o de esmaltes alquídicos, cuando las circunstancias así lo aconsejan.

Desde el punto de vista de la protección de estructuras en ambientes agresivos (pinturas anticorrosivas), es aconsejable el empleo en los vehículos de barnices de resinas fenólicas puras, por sus mejores características de resistencia al agua, su facilidad de aplicación y su rápido secado al aire, con adición de secantes (numerosas experiencias con este tipo de pinturas se han efectuado dentro del programa LEMIT-SENID, 1970/73). Las resinas fenólicas modificadas, es decir las tratadas con otras resinas (por ej. colofonia) son de resistencia al agua menor, pero resultan útiles para la formulación de vehículos para pinturas antiincrustantes, donde el material ligante debe atacarse o disolverse lentamente por acción del agua de mar para poner en libertad el tóxico destinado a prevenir la fijación de incrustaciones biológicas (fouling).

Otras resinas pueden obtenerse a partir de fenoles tales como el p-terfenil-fenol, el p-terbutil-fenol y el p-teramil-fenol:



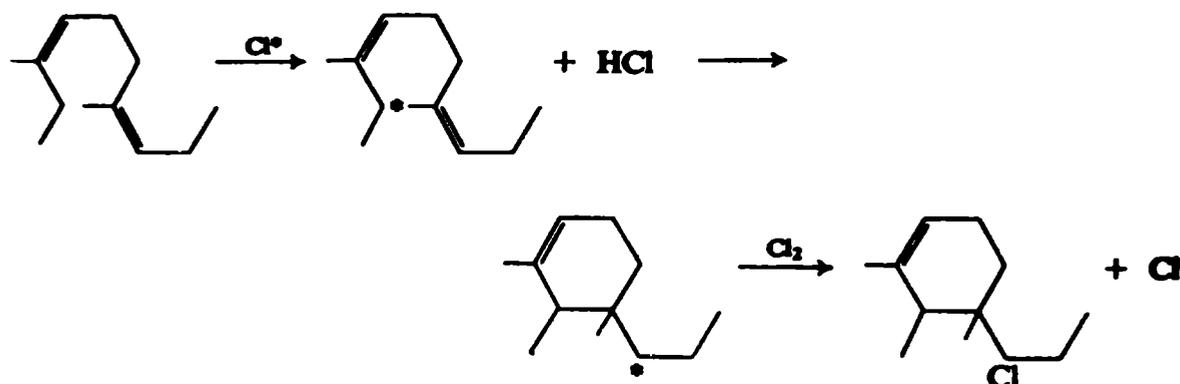
4. CAUCHO CLORADO

Las resinas de caucho son empleadas en la industria de pinturas en di-

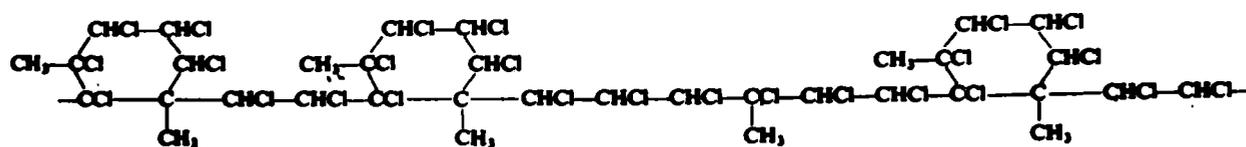
ferentes formas: caucho clorado, isomerizado, ciclado, copolímeros de estireno-butadieno, butadieno-acrilonitrilo, etc. El caucho clorado, con diferentes denominaciones comerciales (Alloprene, ICI; Parlon, Hércules Powder Co.; Pergut, Badische) y viscosidades (10, 20, 40, 90, 125 cP) es muy utilizado para formulaciones con un rango muy amplio de aplicaciones. Además, por su compatibilidad con otras resinas (por ej. fenólicas) puede ser usado en productos donde es exigible una alta resistencia al agua de mar (caso de pinturas marinas).

La modificación del caucho natural o sintético por medio de reacciones químicas tiene por objetivo fundamental lograr resinas que, además de alta resistencia química (por las características de alto polímero de la materia prima original), posean una mayor solubilidad en disolventes orgánicos. Las películas logradas con esta resina se caracterizan por su rápido secado (por evaporación de los disolventes), elevada dureza, baja permeabilidad y gran resistencia a agentes químicos.

En el caso particular de la reacción con cloro, la estructura no saturada del polímero, caracterizada por la presencia de dobles ligaduras (-CH=CH-) se modifica por reacciones de adición y de sustitución, que conducen a derivados clorados de complejidad variable:



La estructura final puede ser del tipo:



Se presentan en forma de un polvo blanco amarillento, finamente dividido; las viscosidades indicadas más arriba, que sirven para diferenciar los productos comerciales, se refieren a viscosidades de soluciones de un determinado contenido de sólidos, en tolueno, y a 25°C.

Las propiedades de la película de caucho clorado se indican en la tabla IV. La resistencia a ácidos, álcalis y agentes químicos diversos es, como puede verse, muy grande; su único inconveniente reside en el hecho de que son removidas fácilmente por los disolventes de la pintura. El caucho clorado puede emplearse como modificante de otras resinas, en las formulaciones (p. ej. alquídicas; fenólicas), contribuyendo a reducir el tiempo de secado y a aumentar la dureza de la película. En el gráfico de la figura 3 se indica la modificación de dichas propiedades cuando un parlon de viscosidad 10 cP se agrega a un esmalte alquídico pigmentado con dióxido de titanio.

Para obtener películas flexibles y de buena adhesividad, es imprescindible un correcto plastificado (en caso contrario el "film" es quebradizo y se desprende con facilidad. Parafinas y difenilos clorados son plastificantes inertes aconsejables cuando se desean productos de alta resistencia a reactivos químicos; si tal característica no se requiere puede ser empleado fosfato de tricresilo.

Por sus características, las resinas de caucho clorado pueden ser utilizadas indistintamente en formulaciones de terminación o de fondo; dentro de estas últimas se emplea tanto para pinturas anticorrosivas propiamente dichas como para productos de protección temporaria (p. ej. shop-primers).

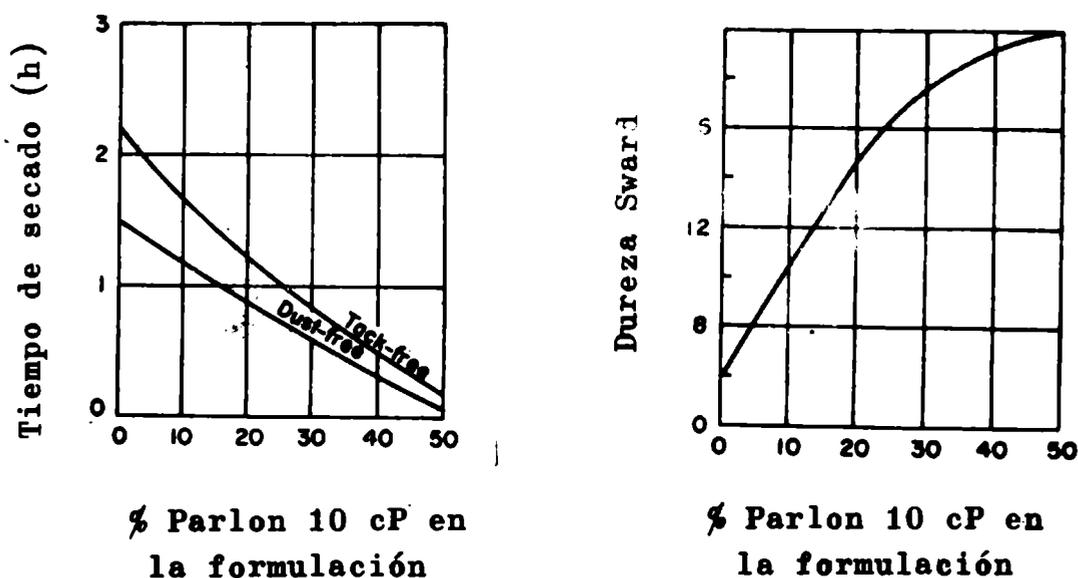


Fig. 3.- Efecto del agregado de caucho clorado (Parlon 10 cP) en acabados alquídicos de secado al aire

T A B L A IV

RESISTENCIA DE PELICULAS DE CAUCHO CLORADO FRENTE A AGENTES QUIMICOS

Reactivos	Resistencia del "fil m "
<u>ALCALIS:</u>	
Hidróxido de sodio, potasio o amonio en cualquier concentración	Muy buena
<u>ACIDOS MINERALES DILUIDOS:</u>	
Sulfúrico, clorhídrico o nítrico	Muy buena
<u>ACIDOS ORGANICOS:</u>	
Fórmico, láctico, tartárico	Muy buena
Acético, acético-láctico	Mala
Oleico y ácidos grasos animales y ve getales	Mala
<u>AGENTES QUIMICOS DIVERSOS:</u>	
Permanganato de potasio, dicromato de potasio (oxidantes)	Muy buena
Sales, bicarbonatos, carbonatos	Muy buena
Halógenos	Muy buena
<u>DISOLVENTES:</u>	
Aromáticos (benceno, tolueno, xile- no)	Soluble
Alifáticos (naftas, kerosene, agua- rrás mineral)	Insoluble
Derivados clorados (tricloroetano, tricloroetileno)	Soluble
Acetatos (de etilo, butilo, amilo).	Soluble
Alcoholes (metílico, etílico)	Insoluble
Ester etílico, acetona, metil-etil- cetona (MEK), metil-isobutil-cetona (MIBK), metil-isoamil-cetona (MIAK)	Ablanda o remueve
Glicerina, glicoles	Insoluble

De acuerdo al caucho elegido, las formulaciones pueden ser de aplicación a pincel o a soplete; dentro de estas últimas, y con el empleo de determinados aditivos (agentes tixotrópicos) pueden ciertas pinturas ser aplicadas mediante sopletes sin aire comprimido ("Airless spray") en espesores elevados. Este aspecto se verá cuando se trate el problema de las formulaciones.

5. RESINAS VINILICAS

Se forman a partir de monómeros con dobles enlaces, como se indica en la fig. 2. Estos monómeros (cloruro de vinilo, acetato de vinilo, mezclas de ambos, cloruro de vinilideno) polimerizan por adición y por acción térmica, en forma de compuestos con largas cadenas hidrocarbonadas, en las que aparecen grupos polares. El límite de la polimerización, para su uso en pinturas, está dado por la solubilidad en mezclas de cetonas con disolventes aromáticos.

Las resinas comerciales (tabla V) pueden ser homopolímeros (cloruro de polivinilo, por ej.) o heteropolímeros (cloruro-acetato de polivinilo), dependiendo de los grupos presentes las propiedades del producto final. Como el caucho clorado, se comercializan en forma de un polvo fino, blanco-amarillento, siendo las más conocidas los productos de Union Carbide (XYHL, para "wash-primers", VAGH o VAGD para pinturas anticorrosivas, VYHH o VYHD para formulaciones antiincrustantes o de terminación).

Los polímeros y copolímeros patentados tienen longitudes de cadena entre 100 y 10 000 átomos de carbono. La solubilidad, como en el caso de resinas ya tratadas, depende del tipo y fundamentalmente del tamaño del polímero, reduciéndose dicha solubilidad al aumentar el peso molecular. Aun las de peso molecular bajo dan soluciones de baja concentración (se requiere cantidad elevada de disolvente) y, en consecuencia, proporcionan por secado espesores de película reducidos. Estudios realizados recientemente tienden a solucionar este problema, mediante resinas con modificaciones estructurales y peso molecular menor (p. ej. las VAGD Y VYHD ya citadas, aptas para sistemas tipo "high-build"), y que tienen mayor solubilidad.

Ciertas resinas vinílicas se pueden combinar con otras, como por ej. alquídicas, dando resinas alquid-vinílicas, que combinan las excelentes propiedades de resistencia a la interperie de las resinas alquídicas, con la buena resistencia al agua de los copolímeros vinílicos.



CLORURO DE VINILO



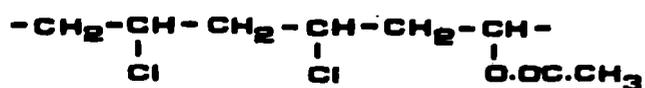
CLORURO DE POLIVINILO



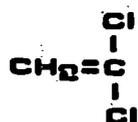
ACETATO DE VINILO



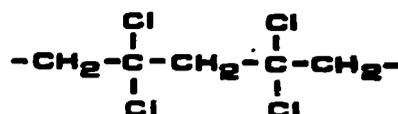
ACETATO DE POLIVINILO



COPOLIMERO DE CLORURO-ACETATO DE POLIVINILO



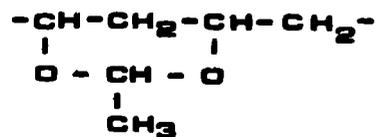
CLORURO DE VINILIDENO



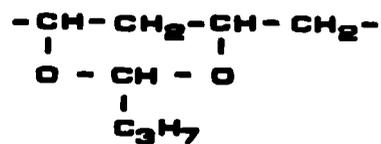
CLORURO DE POLIVINILIDENO



ALCOHOL POLIVINILICO



ACETAL POLIVINILICO



BUTIRAL POLIVINILICO

Estructura química de monómeros y polímeros vinílicos

TABLA V

COMPOSICION QUIMICA Y PROPIEDADES DE ALGUNAS RESINAS VINILICAS (1)

Producto	Composición química aproximada (% en peso)			Viscosidad intrínseca a 20°C (2)	Peso específico	Características de solubilidad			Observaciones
	Cloruro vinilo	Acetato vinilo	Otros			Solventes usuales	Concentraciones normales		
							% en peso	Relación de solventes	
VYHH	87	13	—	0,53	1,36	Cetonas y ésteres; tolera hidrocarburos	20	1/1 cetona tolueno	Para obtener films flexibles y resistentes (ind. química, marina, etc.)
VMCH	86	13	1	0,53	1,35	Cetonas y ésteres; tolera hidrocarburos	20	1/1 cetona tolueno	Para usar sola o con otras resinas, reactivo con pigmentos básicos.
VAGH	91	3	2,3	0,53	1,39	Cetonas y ésteres; tolera hidroc. aromáticos y alcoholes.	20	1/1 cetona tolueno	Compatible con otros materiales (resinas alquídicas, urea, melamina y acrílicos); buena adhesión sobre wash-primer.
XYHL (3)	—	—	7	0,81	1,12	Alcoholes cetonas y ésteres; tolera hidroc. aromát.	15	Etanol	Para uso en wash-primers; compatible con resinas fenólicas

Nota: (1) Unión Carbide. (2) En ciclohexanona. (3) Resina de polivinilbutiral.

TABLA VI

RESISTENCIA QUIMICA DE LOS COPOLIMEROS VINILICOS

Acidos minerales:	
diluidos	Muy buena; no hay ataque
concentrados	Muy buena
Acidos orgánicos:	
fórmico, acético, propiónico	Generalmente pobre; ablandamiento de la película
Alcalis:	
Hidróxidos de sodio o potasio, en todas las concentraciones	Muy buena
Hidróxido de amonio	Buena; oscurecimiento del film
Agentes químicos varios:	
Fenoles	Mala; ablandamiento
Agua de cloro, bromo, etc.	Muy buena
Permanganato o dicromato de potasio	Muy buena
Nitrato de Plata	Muy buena
Peróxido de hidrógeno	Muy buena
Acido tánico y taninos	Muy buena
Disolventes y diluyentes:	
Alcoholes	Muy buena
Cetonas	Disuelven
Aldehídos y ésteres	Disuelven o ablandan
Eteres	Disuelven, ablandan o hinchan
Disulfuro de carbono	Hinchamiento
Tetracloruro de carbono	Buena
Hidrocarburos clorados (dicloroetileno, monoclorobenceno, etc.)	Disuelven o hinchan
Hidrocarburos aromáticos	Disuelven o hinchan
Hidrocarburo alifáticos	Muy buena
Aceites, grasas, ceras (minerales, animales o vegetales)	Muy buena

TABLA VII

FORMULACIONES DE "WASH-PRIMERS" (7)

	MIL-P-15328			
	WP-1	XE-5220	XE-5298	XE-5300
<i>Base pigmentada:</i>				
Resina Vinyli ^t e XYHL	7,2	9,0	9,0	9,0
Fosfato de cromo	—	—	9,0	4,5
Cromato básico de cinc	6,9	—	—	4,5
Cromato de plomo	—	8,6	—	—
Talco (Asbestine 3 X)	1,1	1,4	1,4	1,4
Etanol (o Synasol anhidro)	—	—	54,5	54,5
Negro de humo	trazas	—	—	—
Isopropanol 99% o etanol	48,7	53,0	—	—
Alcohol butílico	16,1	—	—	—
Metil-isobutil-cetona	—	13,0	16,1	16,1
	80,0	85,0	90,0	90,0
<i>Diluyente ácido:</i>				
Acido fosfórico 85%	3,6	2,9	1,8	1,8
Agua	3,2	2,9	1,8	1,8
Isopropanol 99% o etanol	13,2	9,2	—	—
Etanol (o Synasol anhidro)	—	—	6,4	6,4
	20,0	15,0	10,0	10,0

Notas: WP-1 tiene una vida efectiva de 8 horas después de mezclados ambos componentes, produciéndose después una merma de propiedades sin cambios visibles en el aspecto.

XE-5220 tiene mayor estabilidad que el anterior, lo que permite su uso en un solo envase hasta 1 año después de mezclados los dos componentes; se recomienda solo para acero y tarda más en desarrollar su adhesión que WP-1.

XE-5298 y 5300 se comercializan en un solo envase y son recomendables para aluminio y superficies galvanizadas.

TABLA VIII

PINTURAS PARA CASCOS DE EMBARCACIONES, A BASE DE RESINAS VINILICAS

Tipo de pintura	Pigmento	Vehículo	Disolventes y diluyentes
Línea de flotación	Negro de humo	Resina VYHH	MIBK
	Asbestine 3 X	Fosfato de tricresilo	Tolueno
	Oxido férrico	Resina VYHH Fosfato de tricresilo	MIBK Tolueno Ciclohexanona
Anticorrosiva	Aluminio alto "leafing"	Resina VYHH Fosfato de tricresilo	MIBK Tolueno
	Minio	Resina VAGH Fosfato de tricresilo	MIBK Tolueno
	Aluminio alto "leafing"	Resina VAGH Fosfato de tricresilo	MIBK Tolueno
	Tetroxicromato de cinc	Resina VAGH Fosfato de tricresilo	MIBK Tolueno
Antifouling	Oxido cuproso (con o sin agregado de otros tóxicos)	Resina VYHH Colofonia Fosfato de tricresilo	MIBK Tolueno
Wash-primer	Base A: Tetroxicromato de cinc Negro de humo Asbestine 3 X	Resina XYHL (o contra-tipo Mowital B-60H)	Isopropanol 99% Butanol
	Diluyente B: —	—	Acido fosfórico 85% Isopropanol 99% Agua

T A B L A IX

TRATAMIENTO VINILICO RECOMENDADO PARA CARENADO DE BARCOS

Preparación de la superficie	Arenado o "pickling"
Tratamiento de la superficie	Wash-primer fórmula 117 (MIL-P-15328 A), 1 mano ó 0,5 mils (10 micrones)
Tipo de pintura, número de manos y espesor de película	Anticorrosiva fórmula 119 (MIL-P-15929 B), 4 manos o 5 mils (125 micrones); antifouling fórmula 121 (MIL-P-15931 A), 1 mano o 1,5-2 mils (35-50 micrones)
Tiempo mínimo de secado por mano	Wash-primer 10 minutos Anticorrosiva 20 minutos Antifouling 30 minutos
Procedimiento de repintado	Eliminar aceites; limpiar por arenado las zonas deterioradas; eliminar la arena de dichas zonas; retocar con 1 mano de wash-primer; aplicar localmente 4 manos de pintura anticorrosiva y 1 mano de antifouling; aplicar sobre toda la carena 1 mano de antifouling cada dos años.
Equipo de aplicación, límites de temperatura y compatibilidad	Aplicar a soplete, aún cuando en áreas de pequeñas dimensiones puede usarse pincel o rodillo. Temperatura de aplicación, hasta 40°C. No se deben aplicar sobre pinturas de otro tipo, por el peligro de ablandamiento o remoción por la acción de los disolventes.

Las funciones polares en la cadena son importantes cuando se formulan productos de fondo (aun cuando una excesiva polaridad reduce la resistencia del "film").

La resina VAGH, p. ej., copolímero de cloruro-acetato (tabla V) con-, tiene un pequeño porcentaje de funciones alcohólicas que no sólo aumentan su polaridad y aptitud de "anclaje" (adhesividad) sobre el acero, sino que la hacen compatible con otras resinas.

Los derivados de cloruro y cloruro-acetato de polivinilo dan películas duras, tenaces, de excelente resistencia al agua, ácidos, álcalis y agentes atmosféricos (tabla VI). Los derivados del acetato son más solubles en cetonas, éteres, etc., por lo que el contenido de acetato en los copolímeros se emplea para regular esta propiedad. Los vehículos vinílicos se formulan con un contenido de 20-40 % de sólidos, usando cetonas como disolventes (MEK, MIBK, MIAK) e hidrocarburos aromáticos como diluyentes (tolueno, xileno). Estos últimos, aunque no son solventes por sí mismos, pueden ser incorporados a las mezclas solventes hasta en relación de 1:1 con las cetonas, sin que se produzca precipitación o insolubilización del polímero.

Las resinas de polaridad más alta se utilizan en la formulación de "wash-primers", las de polaridad media en fondos anticorrosivos, y las de

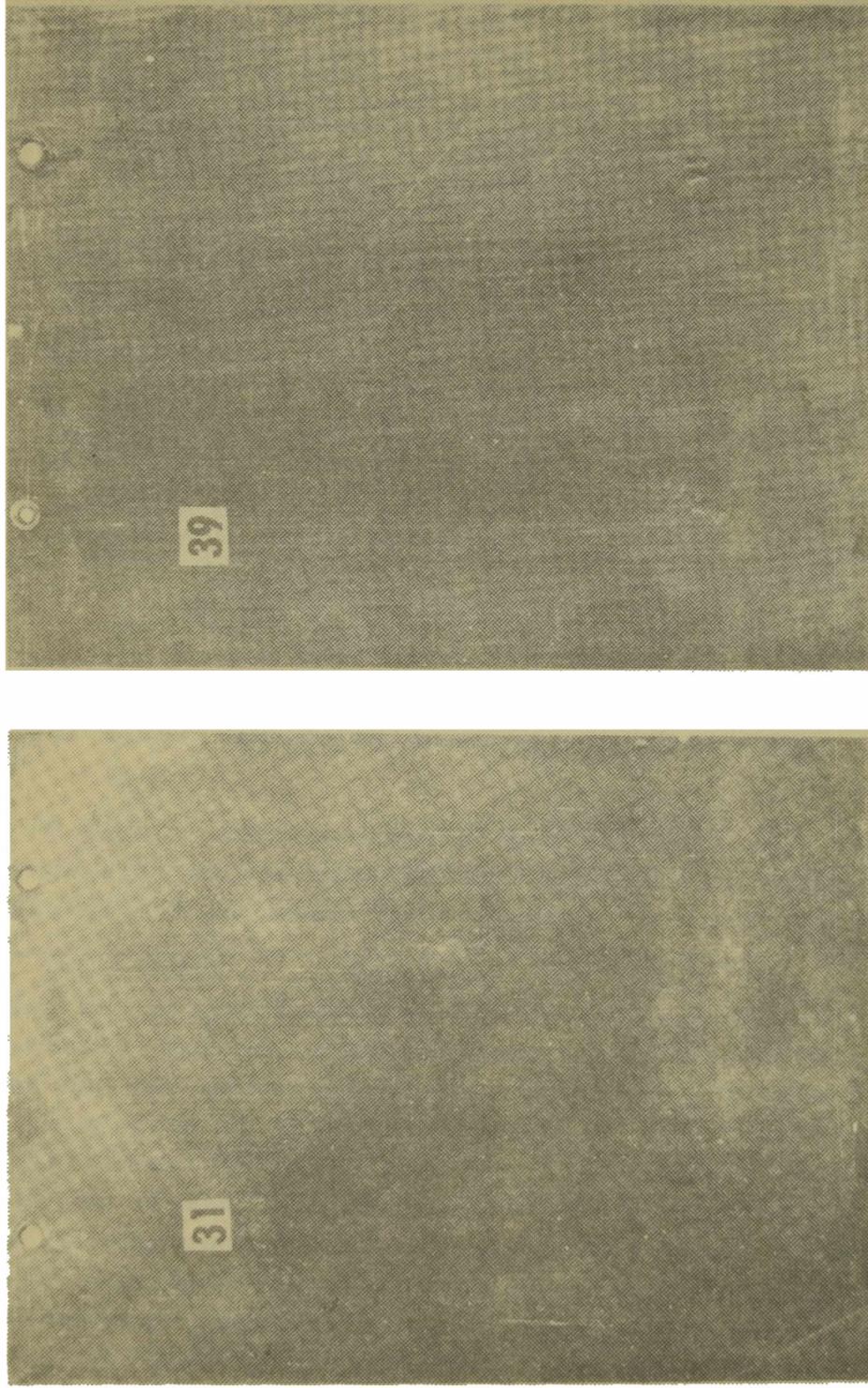


Fig. 4.- Aspecto de la superficie metálica (se ha eliminado el film con disolventes) en paneles ensayados 36 y 22 meses en balsa en Mar del Plata; el esquema protector incluyó "wash-primer" vinílico, tres manos de pintura anticorrosiva a base de tetroxicromato de cinc y dos manos de pintura antifouling según fig. 3

baja polaridad en cubiertas de terminación.

Todas secan exclusivamente por evaporación de los disolventes, sin que se produzcan reacciones entre cadenas; en consecuencia, la película puede ser redisuelta por los solventes de la pintura (esto dificulta la aplicación a pincel).

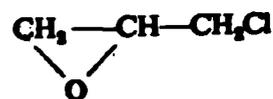
En la tabla VI se indican las características de resistencia química de los polímeros vinílicos; en la VII algunas formulaciones para "wash-primers" (protección temporaria o base de esquema vinílico); en la VIII los componentes de pinturas vinílicas para cascos (experiencias realizadas en el país por investigadores del LEMIT) y, finalmente, en la tabla IX, un tratamiento vinílico recomendado para el pintado de carenas de embarcaciones.

Paneles correspondientes al ensayo en balsa de formulaciones vinílicas anticorrosivas se indican en la fig. 4.

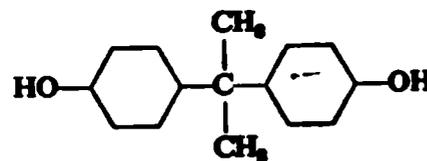
6. RESINAS EPOXIDICAS (O "EPOXY")

Estas resinas se caracterizan por su aptitud para la formulación de recubrimientos que, con un "curado" adecuado, poseen elevada resistencia mecánica (excepcional adherencia, flexibilidad, dureza y resistencia a la abrasión) y química (a álcalis, ácidos, disolventes, etc.). Su grado de polimerización es bajo, por lo que permite la obtención de soluciones de concentración elevada. La macromolécula se forma por reacción química, reacción en la que se produce entrecruzamiento para lograr las propiedades enunciadas precedentemente.

Las resinas epoxídicas se forman a partir del bisfenol A (difenilolpropano), por reacción con epiclorhidrina, dando una molécula con grupos funcionales óxido de etileno en los extremos, y grupos hidroxilo (que confieren polaridad y posibilidad de "cross linking") en la cadena:

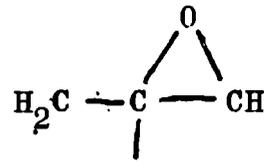


Epicloridrina

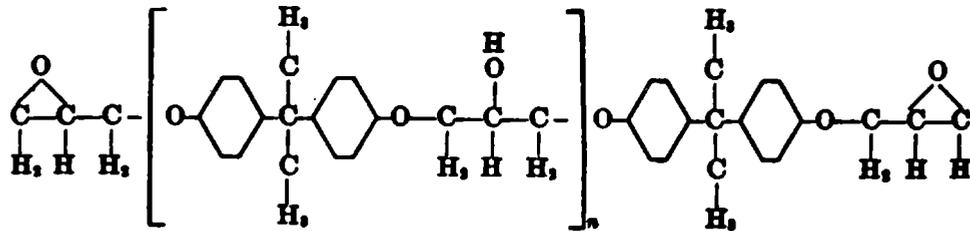


Difenilol-propano

Los grupos epoxídicos

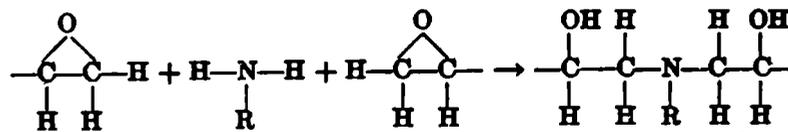


ubicados en los extremos de la cadena

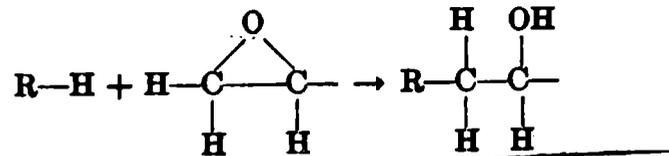


Resina epoxídica

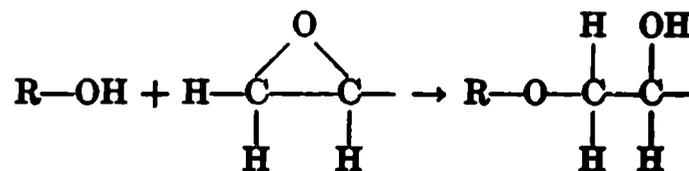
son extraordinariamente reactivos con átomos de hidrógeno de aminas,



de amidas,

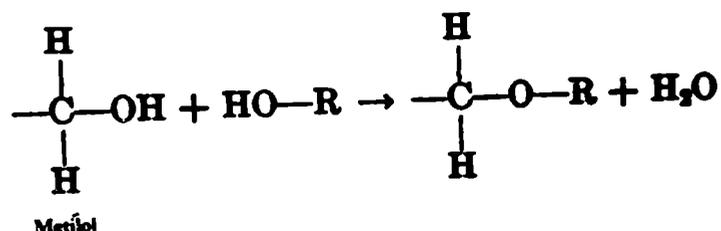


y con hidroxilos de resinas fenólicas (por ej. cuando se secan al horno para producir una polimerización de enlaces cruzados,



lo que conduce a la formación de un polímero lineal. Estos reactivos se denominan agentes de curado. La reacción se hace más compleja cuando en la misma intervienen los grupos -OH, frente a catalizadores o resinas reticulantes, como pueden serlo las resinas fenólicas, por intermedio de sus

grupos metilol:



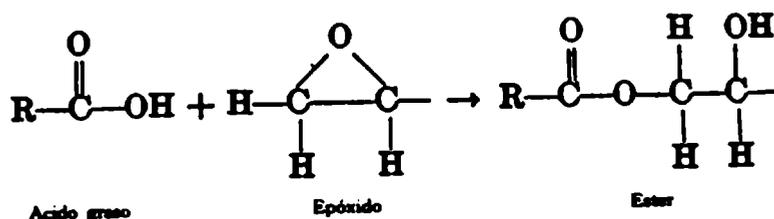
Normalmente, en cada molécula de resina obtenida a partir del bisfenol A y epiclorhidrina, se tienen 2 grupos epóxidos; como en las moléculas mayores siempre hay grupos epóxido (2), las resinas de peso molecular más bajo aparecen como de mayor reactividad que las de peso molecular elevado; sin embargo, como estas últimas tienen mayor cantidad de -OH, su poder reticulante es también mayor.

El factor fundamental, en relación con las propiedades físicas y químicas de estos productos, es el agente catalizador o de curado, ya citado, pues las resinas no polimerizan por sí mismas.

Las características de una resina epoxídica están definidas por el peso por epóxido (weigh per epoxide o WPE), es decir los gramos de resina por grupo epóxido (WPE 300 significa un grupo epóxido por 300 g de resina, es decir 43 partes de epóxido por 300 de resina, o sea 14,3 %) y por el peso por hidroxilo (weigh per hidroxile) o gramos de resina por grupo hidroxilo (WPH 150 es 1 hidroxilo en 150 g de resina, es decir 17 partes por 150 partes, o 11,3 %).

Como en otros materiales formadores de película, el peso molecular más elevado está asociado a una mayor dureza, a una mayor resistencia a la abrasión, al ataque químico y a la humedad, pero con una menor solubilidad (soluciones de menor concentración o disolventes de mayor precio, pues se requiere el empleo de cetonas, éteres o ésteres en lugar de hidrocarburos, por ej. aromáticos).

Una alternativa moderna muy interesante, en relación con el uso de las resinas epoxídicas, es la obtención de ésteres epoxídicos, o ésteres epoxy, lo que se logra por reacción de los grupos epóxido con hidroxilos de ácidos grasos de aceites secantes (de linaza, de soja, de ricino deshidratado, etc.). Se forma un enlace éster, con un grupo epóxido abierto, quedando un hidroxilo en uno de los átomos de carbono:

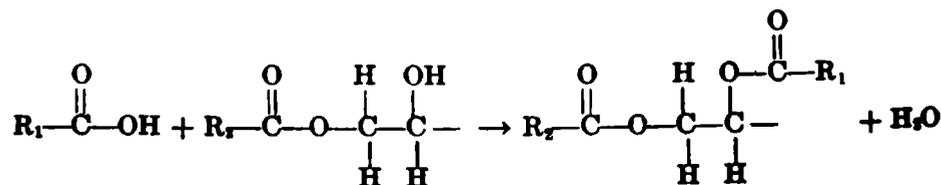


RESISTENCIA COMPARATIVA DE LOS REVESTIMIENTOS EPOXIDICOS Y EPOXIBITUMINOSOS
FRENTE A AGENTES QUIMICOS

Reactivo	Esmaltes epoxídicos	Pinturas epoxibituminosas
Agua corriente.....	Regular	Buena
Soluciones salinas	Buena	Buena
Soluciones de álcalis		
a) Hidróxido de sodio diluido	Buena	Buena
b) Hidróxido de sodio concentrado	*	Buena
c) Hipoclorito de sodio.....	Buena	Buena
d) Detergentes	Regular	Buena
Soluciones ácidas:		
a) Acido clorhídrico diluido	Regular	Buena
b) Acido clorhídrico concentrado	*	Buena
c) Acido sulfúrico diluido	Regular	Buena
d) Acido sulfúrico concentrado	*	Buena
Disolventes:		
a) Alcohol etílico	Buena	Buena **
b) Hidrocarburos alifáticos (kerosene, naftas, aguarrás mineral, etc.)	Buena	Buena **
c) Hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, xileno)	Buena	Buena **
d) Cetonas, acetatos	Regular	Regular
Aceites y grasas vegetales o minerales	Buena	Buena **

* No aconsejable; ** El líquido colorea en su contacto.

Este hidroxilo, y los otros hidroxilo de la resina epoxídica, pueden reaccionar también con los ácidos grasos, uniéndose a la molécula (hay pérdida de agua):



Los ésteres epoxídicos son solubles en hidrocarburos aromáticos y alifáticos, secan al aire por oxidación de los ácidos grasos (por las dobles ligaduras) con adición de secantes, y son menos costosos que las resinas epoxídicas. Por supuesto, la resistencia a agentes químicos es menor (la tabla X indica la resistencia a agentes químicos de esmaltes epoxídicos y de pinturas epoxibituminosas), pero permiten la obtención de buenas pinturas para uso en exteriores y para fondos anticorrosivos.

El contenido de ácidos grasos, a medida que aumenta, influye de la siguiente manera en las propiedades del éster:

Solubilidad en alifáticos	Aumenta
Viscosidad en alifáticos	Disminuye
Dureza	Disminuye
Pintabilidad (facilidad de aplicación)	Aumenta
Facilidad de dispersión de los pigmentos	Aumenta

Además de lo expuesto precedentemente, el brillo inicial se reduce; la velocidad de secado resulta máxima con 40-50 % de ácido graso.

Las propiedades de las resinas epoxídicas dependen en gran parte, como ya se inició, de los agentes de curado, que son los que van a determinar, en última instancia las características de la película. Por ello haremos alguna referencia particular a los mismos.

Estos agentes de curado deben tener varios grupos funcionales por molécula, capaces de reaccionar con los grupos epóxido o hidroxilo. Son los responsables de la polimerización con formación de enlaces cruzados entre cadenas del polímero. El aumento de temperatura acelera el curado, e incluso hay productos que no reaccionan a la temperatura ambiente.

Como la reacción transcurre rápidamente después de producida la mezcla, ello obliga a que las resinas epoxídicas deban ser formuladas con dos

componentes, envasados separadamente (base y agente de curado), que se mezclan en el momento de uso pues tienen un tiempo limitado de vida útil. El fabricante indica las proporciones, la temperatura de curado (cuando se hornea) o los días que deben transcurrir, después de aplicada la película, antes de exponer la misma a agentes agresivos.

Las aminas en pequeñas proporciones actúan como agentes de curado, siendo las más comunes la etilendiamina, la dietilentriamina, la trietilentetramina; la selección se hace teniendo en cuenta la funcionalidad y la reacción que se desea producir. La cantidad de amina a utilizar debe ser cuidadosamente controlada, a fin de regular el alcance de la reacción.

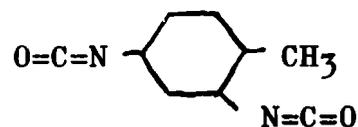
Las poliamidas también se utilizan para polimerizar o "curar" las resinas epoxídicas. El tiempo de utilización de las mezclas epoxi-poliamida es más largo que el de aquellas en que se utilizan aminas, y la velocidad de curado es más lenta. Tienen mayor dureza y flexibilidad, mejor resistencia al agua, y son particularmente aptas en fondos epoxídicos (por ej. a base de minio) para uso marino.

La posibilidad de uso de grupos metilo de resinas fenólicas para el "curado" de resinas epoxídicas, ya fue considerado anteriormente en este punto.

7. RESINAS DE POLIURETANO

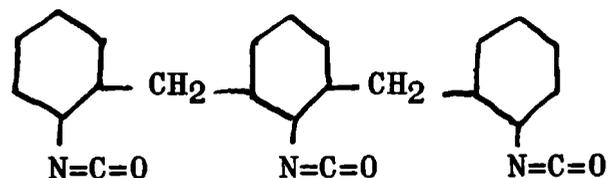
Se caracterizan, en forma de película, por proporcionar pinturas de gran dureza y resistentes a agentes atmosféricos y químicos, a la abrasión, a la acción de sustancias corrosivas, etc. Se pueden formular desde productos de gran flexibilidad (para caucho, plásticos o cuero) hasta acabados de gran resistencia para protección de metales o de mampostería.

Se elaboran a partir de isocianatos, principalmente de di-isocianato de tolueno (DIT), isómero 2-4:



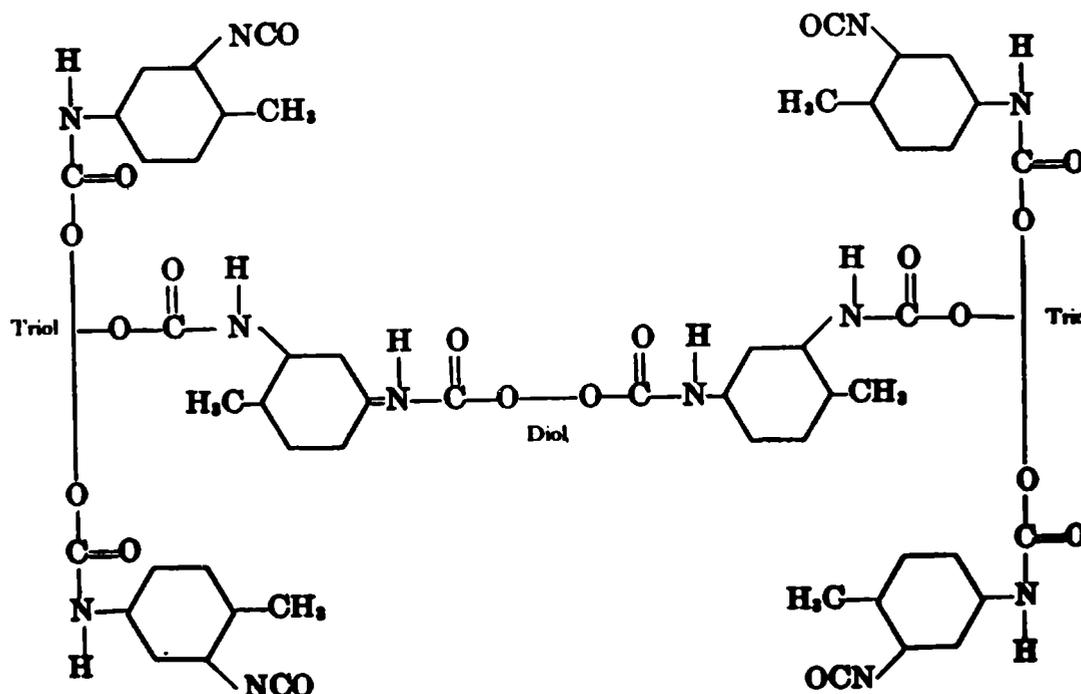
El grupo $-N=C=O$ en posición para, es 10 veces más reactivo que en posiciones orto o meta, a temperatura ambiente, a temperatura mayor (95-100°C), el orden de la reacción es prácticamente similar.

La continuación de la reacción citada conduce a la formación de un polímero, cuya estructura es:



El grupo isocianato entra en reacciones de adición, por su carácter de no saturación, con compuestos químicos que contienen hidrógeno reactivo (agua, alcoholes, ácidos, aminas). Los isocianatos con más de un grupo funcional en la molécula forman enlaces cruzados.

Las reacciones de isocianatos con dioles, polioles o compuestos con grupos hidroxilo, produce resinas para recubrimientos, de alta resistencia, denominadas resinas de poliuretano (como reactivo de partida se usa el citado DIT), con la siguiente estructura:



Lo que antecede es un prepolímero; la estructura final se logra mediante agentes de "curado", como en las resinas epoxídicas. Un agente de curado puede ser la acción de la humedad sobre el prepolímero citado, o tam-

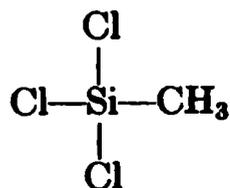
bién polioles o combinaciones de polioles, cuyos -OH van a reaccionar con los grupos isocianato. Los productos obtenidos tienen elevada resistencia.

Una alternativa de costo menor es la introducción de enlaces de uretano en la molécula de un aceite secante, con lo que se aumenta la dureza y resistencia de la película del aceite; los productos obtenidos se denominan aceites de uretano, solubles en hidrocarburos, que secan por oxidación o por calor, formando enlaces cruzados en las dobles ligaduras de los ácidos grasos. Esta reacción se cataliza con secantes.

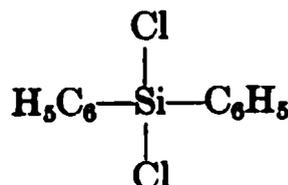
8. RESINAS DE SILICONA

Se trata de polímeros de peso molecular moderado, cuya cadena está formada por átomos de oxígeno y de silicio, alternados, a los que se unen radicales orgánicos, de los que dependen las propiedades y la solubilidad de las resinas en disolventes orgánicos.

Se obtienen a partir de silanos, monómeros en los que el silicio está combinado a radicales orgánicos y a átomos de cloro, como en el caso del metiltriclorosilano y del difenildiclorosilano, que se ejemplifica a continuación:



Metiltriclorosilano

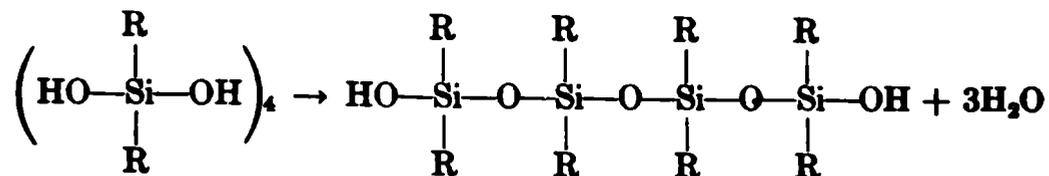


Difenildiclorosilano

Estos silanos pueden contener cadenas alquílicas, vinílicas, etc., u otras más cortas.

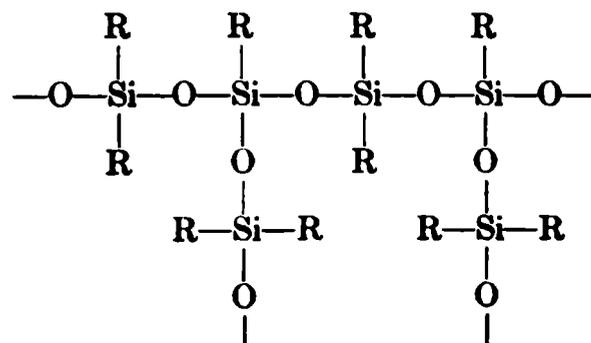
Por reacción con agua se transforman en silanoles (con -OH); los hidroxilos libres favorecen la polimerización dando cadenas, y los polímeros formados se denominan aceites de siliconas cuando son líquidos y de peso molecular relativamente bajo.

Los aceites de silicona, que generalmente se utilizan como aditivos, responden a la fórmula siguiente:



Aceite de silicona

Los polímeros de peso molecular más elevado, con entrecruzamiento entre cadenas, se obtienen a partir de silanoles con tres grupos funcionales -OH; éstas son las resinas de silicona, donde aparecen enlaces cruzados, y que tienen la siguiente estructura:



Parte de la molécula de resina de silicona

La funcionalidad del silanol (1, 2 o 3 grupos -OH) es, en consecuencia, lo que regula la reacción, y por consiguiente el peso molecular y las propiedades del producto final.

Las resinas de silicona dan revestimientos de alta resistencia, aunque se emplean poco en pinturas marinas. Una de sus características particulares es la aptitud para formular productos para alta temperatura (por arriba de 500°C la porción orgánica de la molécula se elimina, pero el complejo oxígeno-silicio continúa actuando como ligante, y la película no pierde adhesividad). Tienen alta resistencia dieléctrica y buena resistencia a la acción de descargas eléctricas, por lo que se emplean en productos de recubrimiento de equipos eléctricos.

Las resinas de silicona modificadas, es decir combinadas con otras resinas (alquídicas, vínicas) son también empleadas en la industria de la pintura.

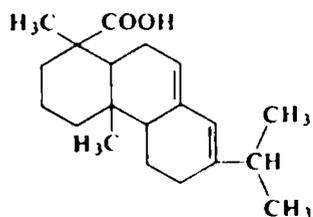
Son fundamentalmente repelentes del agua, propiedad que asignan a las resinas modificadas, y que se manifiesta también cuando se las aplica sobre materiales porosos, a los que protegen sin cambiar su textura o su aspecto.

9. COLOFONIA Y DERIVADOS

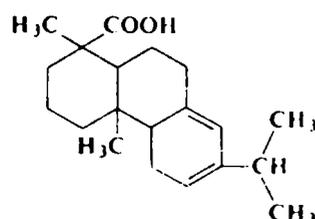
La colofonia es una resina de gran importancia en la industria de los recubrimientos protectores, ya sea cuando se usa sola (pinturas antiincrustantes) como cuando se la emplea para modificar las propiedades de otras resinas.

Se trata de una resina natural, que se clasifica comercialmente de acuerdo con el color. Los tipos WG y WW son los de color más claro. Es fácilmente oxidable al aire por lo que debe ser preservada de su contacto; el producto oxidado es menos soluble en disolventes alifáticos.

Químicamente contiene 85 % de ácidos resínicos, de los cuales los más importantes son el ácido abiético y el ácido levopimárico, de fórmula:



Acido abiético



Acido levopimárico

El grupo carboxilo le confiere carácter ácido y es el responsable de las reacciones que produce esta resina con diferentes sustancias. Intervienen también en dichas reacciones los dobles enlaces conjugados del anillo.

La gran reactividad se traduce en un índice de acidez, alto (165). Es muy reactiva frente a pigmentos básicos y poco resistente al agua. Esta reactividad y solubilidad pueden ser modificadas por mezcla con otras resinas.

Puede ser empleada como modificante a fin de evitar gelificación en vehículos con aceite de tung.

Con sustancias básicas forma resinatos (de calcio, cinc, bario, etc.). Los de plomo, cobalto y manganeso son secantes; los de cobre y de mercurio se forman durante la fabricación de pinturas antiincrustantes.

Puede ser esterificada con otras resinas comerciales; con glicerina produce la goma éster o éster-gum.

CAPITULO III

PINTURAS ANTICORROSIVAS

por el Dr. Vicente J. D. Rascio

1. PIGMENTOS PARA PINTURAS ANTICORROSIVAS

Los pigmentos empleados en la elaboración de pinturas anticorrosivas tienen, en primer término, las propiedades generales de los pigmentos, y además otras particulares, relacionadas con su uso específico. Muchas veces en las formulaciones es necesario emplear más de un pigmento, e interrelacionar sus propiedades con las de los vehículos utilizados.

Dentro de las propiedades importantes indicaremos en primer término el índice de refracción. Los pigmentos de índice de refracción elevado (mayor de 1,50) se comportan como opacos; los de índice de refracción bajo, llamados también inertes o extendedores, no tienen poder cubritivo, y sólo intervienen en la película como materias de carga. Los efectos de la interacción de la luz con partículas translúcidas y opacas, respectivamente, se esquematiza en la figura 1.

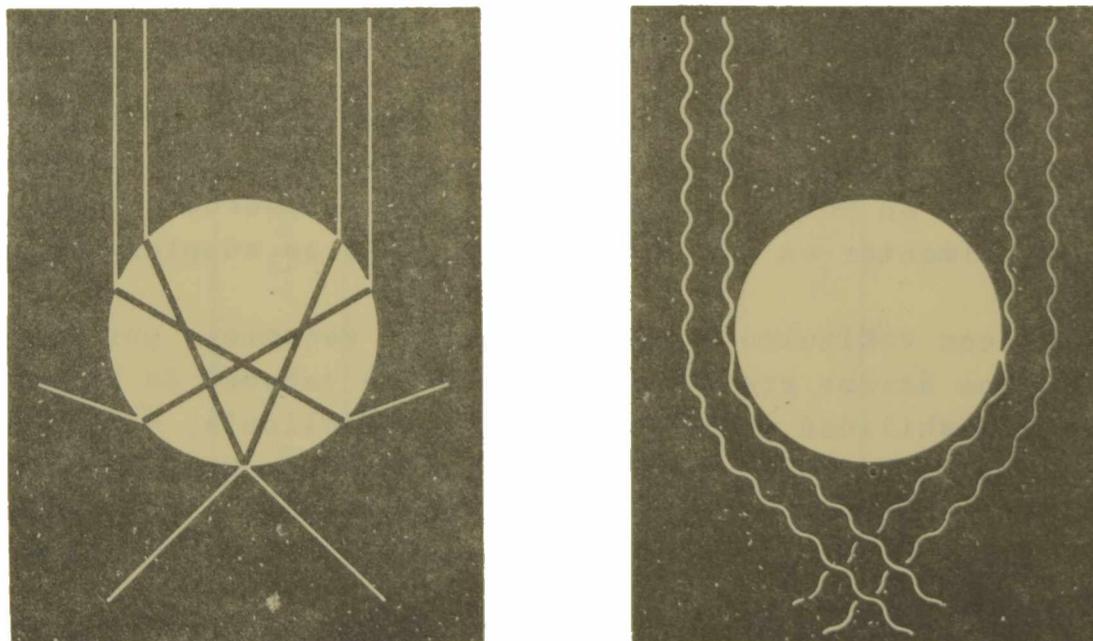


Fig. 1.- Efecto de la interacción de la luz con la materia en partículas translúcidas (izquierda) y opacas (derecha)

El peso específico no debe ser muy elevado, a fin de evitar la sedimentación en el envase (como ocurre p. ej. con la barita o el minio) y para permitir introducir un volumen grande de pigmento para reforzar la película.

El tamaño, distribución y forma de partícula son también propiedades importantes; en cuanto a tamaño, las partículas oscilan entre 44μ (tamiz nº 325) y $0,04 \mu$, y una adecuada distribución de tamaños contribuye a lograr un empaquetamiento que se traduce en una película firme y resistente. La forma puede ser esférica, acicular, fibrosa, laminar, etc. Esta última por ej. contribuye a la obtención de revestimientos de baja permeabilidad.

La absorción de aceite (cantidad de aceite, en gramos, para humectar una determinada cantidad de pigmento) tiene relación con la viscosidad del producto final.

Los pigmentos anticorrosivos, además, se caracterizan por su actividad química, que les permite intervenir química o físico-químicamente en las reacciones que ocurren durante el proceso de corrosión que tiene lugar cuando un electrolito se pone en contacto con el acero. Si los pigmentos son inertes no intervienen en dichas reacciones, pero pueden contribuir de diferentes maneras a la formación de una película de menor permeabilidad.

Estos pigmentos pueden clasificarse, además, en básicos, solubles o catódicos.

1.1 Pigmentos básicos (tabla I)

El minio (óxido de plomo salino u ortoplumbato plúmbico) es un pigmento de color anaranjado, poco empleado en pinturas marinas. Su poder cubritivo es bajo y su peso específico muy alto (alrededor de 9), por lo que tiende a sedimentar en los recipientes si no se adoptan precauciones especiales.

Usado con vehículos a base de aceites secantes, por ser básico reacciona con los ácidos grasos libres formando jabones de plomo, lo que aumenta la impermeabilidad y flexibilidad de la película; y la adhesión de la misma al sustrato. Estos jabones de plomo, o sus productos de degradación, según algunos autores, tienen poder inhibitor. La ligera alcalinidad o basicidad también tiene importancia en su acción como pigmento inhibitor.

Con vehículos muy ácidos (alquídicos o fenólicos) es excesivamente reactivo, lo que se traduce en aumento de viscosidad (espesamiento) y/o gelificación. La gelificación es un proceso irreversible, mientras que el aumento de viscosidad puede ser corregido mediante el empleo de disolventes apropiados.

En formulaciones modernas (epoxídicas, caucho clorado) se lo emplea como pigmento de refuerzo de la película, generalmente asociado a óxido férrico (pigmento inerte) con el objeto de mejorar el poder cubritivo y alcanzar los volúmenes mínimos de pigmento necesarios para obtener un "film" de buena resistencia.

TABLA I.- PIGMENTOS BASICOS

	Minio	Albayalde	Sulfato de plomo básico	Silicato de plomo básico	Oxido de cinc
Composición	Pb_3O_4	$PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	$2 PbSO_4 \cdot PbO$	$2 PbO \cdot SiO_2$	ZnO
Color	Rojo anaranjado	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco
Exigencias de especificación	PbO_2 mín. 32,5 %	$PbCO_3$, 62-75 %	-	PbO , 47,0 % SiO_2 , 47,0 %	ZnO, 88-98 %
Peso específico	8,76	6,3-6,7	6,3-6,4	4,0	5,5-5,6
Absorción de aceite	5-9 %	7-16 %	10-14 %	15 %	12-20 %

Sulfato básico de plomo

Se trata de un pigmento blanco, menos reactivo que el minio, al que se asigna la fórmula $2 \text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$. Funciona como aceptor de ácidos y proporciona vehículos de buena adherencia, resistencia y adhesividad. En nuestras experiencias ha proporcionado muy buenos resultados en pinturas marinas, en formulaciones con óxido férrico y con aluminio del tipo de baja flotabilidad (no "leafing").

Silicato básico de plomo

Es un pigmento muy reciente, obtenido por un procedimiento en el cual se provoca la formación de un revestimiento ("cored" pigments) de silicato de plomo y sulfato de plomo monobásico sobre partículas de sílice. Funciona sobre la base de los mismos principios que los anteriores.

Oxido de cinc

También reacciona con ácidos, dando jabones, pero mientras que los de plomo confieren resistencia al agua, impermeabilidad y flexibilidad a la película, y películas en general blandas y con buena retención de propiedades mecánicas, los jabones, de cinc, si bien favorecen la retención de brillo, reducen la resistencia al agua y aumentan la tendencia al cuarteado de la película. Su uso en pinturas anticorrosivas marinas está limitado a actuar como complemento de otros, como por ej. los cromatos de cinc, a fin de ajustar la basicidad de la mezcla de pigmentos. En anticorrosivos de fondo para exterior su empleo no presenta problemas y su poder inhibidor es elevado.

Todos estos pigmentos de alta reactividad, durante los procesos de dispersión en el molino, presentan características de "humectabilidad" satisfactorias, favoreciendo el contacto con los vehículos. Es necesario prestar especial atención a todas aquellas formulaciones con vehículos de acidez relativamente alta, a la proporción de estos pigmentos, pues los jabones formados, como ya se dijo, aumentan la viscosidad, y en esas condiciones dificultan la molienda cuando se emplean molinos a bolas y tiempos de molienda altos.

1.2 Pigmentos solubles (tabla II)

Amarillos de cinc

Existen bajo dos formas diferentes: los compuestos de fórmula $4 \text{CrO}_3 \cdot 4 \text{ZnO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, y el tetroxicromato (tetraoxocromato o tetrahidroxocromato), $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Este último es menos soluble que el primero y de las características de solubilidad de ambos deriva su empleo: el amarillo de cinc en fondos para exterior, el tetroxicromato en pinturas de fondo para carena, y también para la formulación de "wash-primers" (tabla III).

TABLA II.- PIGMENTOS SOLUBLES

	Amarillo de cinc	Tetroxicromato de cinc	Cromato de estroncio	Sílico cromato básico de plomo
Composición.....	4 CrO ₃ .4 ZnO.K ₂ O. 3 H ₂ O	ZnCrO ₄ .4 Zn(OH) ₂ . H ₂ O	SrCrO ₄	2PbO.2SiO ₂ .CrO ₃
Color.....	Amarillo claro	Amarillo	Amarillo	Anaranjado
Exigencias de especificación	CrO ₃ , mín. 41 % ZnO, máx. 40 % Sales solubles, 9-13 %	CrO ₃ , mín. 18 % ZnO, máx. 70 % agua, máx. 12 %		PbO, mín. 47,0 % SiO ₂ , máx. 47,6 % CrO ₃ , mín. 5,4 %
Peso específico	3,41	3,67-4,0		4,1
Absorción de aceite	22-24 %			13-15 %

T A B L A III

SOLUBILIDAD EN AGUA DE CROMATOS

Pigmento	g/litro
Cromato de calcio	17,0
Cromato básico de cinc (amarillo de cinc)	1,1
Cromato de estroncio	0,6
Tetroxicromato de cinc	0,02
Cromato de bario	0,001
Cromato de plomo	0,0005

Estos cromatos son solubilizados por acción del agua que atraviesa la película (en mayor o menor cantidad según las características y espesor del esquema protector), dando soluciones de anión cromato, en contacto con el metal; estas soluciones tienen efecto inhibitor sobre los procesos de corrosión. El componente óxido de cinc le da al pigmento carácter básico, y fortalece su efecto inhibitor al alcalinizar el medio; por reacción con los ácidos forma jabones de cinc que endurece el "film".

Además el contenido de óxido de cinc puede aumentarse por agregado de este pigmento.

El poder cubritivo de los amarillos de cinc es bajo, por lo que las formulaciones se complementan con otros pigmentos, por ej. óxido férrico. Aun siendo básicos, son mucho menos reactivos que los pigmentos de plomo, por lo que se pueden usar en vehículos sintéticos (alquídicos, fenólicos) sin problemas. Son razonablemente resistentes a la intemperie.

Cromato de estroncio

Es intermedio en solubilidad entre los dos cromatos citados precedentemente (menos soluble que el amarillo de cinc y más soluble que el tetroxicromato). No los reemplaza por su precio elevado, pero presenta la particularidad de que puede agregarse a las pinturas de aluminio, para aumentar su poder inhibitor, sin modificar el "leafing" del pigmento metálico.

Sílicocromato básico de plomo

Lo ubicamos dentro de los pigmentos solubles, pero es también básico.

T A B L A IV

SOLUBILIDAD DE COMPUESTOS DE CINC

	Solubilidad en agua, a 15°C, % en peso
Cinc (Zn)	0,00016
Oxido de cinc (ZnO)	0,0007
Carbonato de cinc (ZnCO ₃)	0,001
Sulfato de cinc (ZnSO ₄)	86,5
Cloruro de cinc (ZnCl ₂)	432,0

T A B L A V

PROPIEDADES DE CINC (POLVO)

Composición química	96-99 % de cinc
Color	Gris oscuro
Especificación	ZnO máx. 4 %
Peso específico	7

Es de color anaranjado, de peso específico muy bajo (comparable a los cromatos de cinc), y de buen poder cubritivo. Se encuentra también dentro del grupo de pigmentos con partículas de tipo "cored" (revestidas) ya citados, formadas por un núcleo de sílice con una cubierta de cromato de plomo. Tiene características de basicidad, como los de plomo, y de solubilidad, como los amarillos de cinc, según se consignó más arriba.

Su costo es menor que el de los cromatos de plomo puros. Son utilizables conjuntamente con otros pigmentos. Existe información de buen comportamiento para anticorrosivos al exterior; en el LEMIT se han realizado experiencias en balsas experimentales, en formulaciones para carena, sin que los resultados obtenidos hasta el presente puedan ser considerados como categó-

icos en cuanto a su efectividad.

1.3 Pigmentos metálicos para protección catódica

El cinc actúa, en contacto con el hierro, como ánodo sacrificable, confiriendo a aquél protección catódica. Se utilizan pinturas formuladas con muy bajo contenido de vehículo (92-93 % de cinc, sobre película seca), denominadas "zinc-rich primers", lo que permite el máximo contacto entre ambos metales (hierro y cinc) desde el punto de vista eléctrico. La película obtenida, confiere al acero protección catódica, por lo menos en la etapa inicial (cuando el film es más poroso, y especialmente en primers de protección temporaria, con poco espesor de película) y en medios no excesivamente contaminados. Posteriormente los productos de reacción del cinc con el dióxido de carbono y con el oxígeno del aire (que son óxidos y carbonatos), van obturando los poros de la película y aumentando la impermeabilidad. Además este pigmento tiene también la particularidad de funcionar como aceptor de ácidos.

No es tan efectivo en atmósferas industriales muy contaminadas (con dióxido de azufre, con trióxido de azufre, especialmente en condiciones de alta humedad), en ambiente salino, y, en particular, cuando se lo sumerge en agua de mar, por formación de sulfatos (en el primer caso) o de cloruros (en los dos últimos), muy solubles, lo que conduce a un deterioro gradual de la película. En la tabla IV se indican las solubilidades de los productos de corrosión del cinc, y en la tabla V las características de un polvo de cinc para pinturas.

En las formulaciones debe prestarse especial atención al alto peso específico, que provoca sedimentación en el envase, por lo cual se deben emplear antisedimentantes adecuados.

El polvo de cinc que se emplea en la elaboración de primers debe estar en lo posible exento de impurezas, ya que las mismas actúan en detrimento del carácter protector de la pintura.

Un contenido elevado de óxido de cinc afecta la capacidad anticorrosiva, estimándose que el máximo tolerable es del orden del 5 por ciento. Esta impureza puede producir también la gelificación prematura de pinturas con vehículos orgánicos, y una disgregación a corto plazo de la película de productos elaborados a base de silicatos. Un cierto tenor de óxido de cinc es sin embargo inevitable, debido al proceso de fabricación. Dentro de los límites citados su presencia puede resultar favorable en ciertos aspectos. La fina capa de óxido de cinc que recubre los granos impediría, por una parte, la aglomeración indeseable de los mismos, y por otra favorecería la humectación por vehículos orgánicos. Contenidos bajos de óxido de cinc actúan tam-

bién reduciendo la tendencia a la sedimentación del pigmento en el seno de la pintura.

El tenor de plomo en el cinc no deberá sobrepasar un máximo de 0,15 por ciento, ya que en este caso se reduce apreciablemente el carácter protector del cinc. También debe controlarse el contenido de cadmio y arsénico, que no deben sobrepasar tenores del 0,15 y 0,20 por ciento, respectivamente.

En lo concerniente al tamaño de partícula, en pinturas a base de polvo de cinc de grano esférico, el efecto protector es mayor cuanto más fino es el polvo (diámetro medio 2-3 micrones). La granulometría deberá ser lo más estrecha posible y no deberá contener granos de sobremedida. Partículas grandes configuran puntos débiles en el film, porque afectan la regularidad de la superficie.

Una de las propiedades más importantes de las pinturas a base de polvo de cinc, el efecto de protección a distancia en zonas de metal expuesto (caso de rayaduras o deterioro mecánico de cualquier índole), aumenta al disminuir el tamaño del grano. La tendencia de los primers a sedimentar se reduce mucho cuando son preparados con polvos finamente divididos. Con granos de tamaño inferior a 3,5 micrones no se produce sedimentación dura en el envase.

En la actualidad se dispone también de polvos de cinc de estructura laminar. Este pigmento presenta ventajas con respecto al tipo señalado anteriormente, por su mayor capacidad antisedimentante. El agregado de un polvo de cinc laminar a un polvo de cinc esférico, en pequeñas proporciones, mejora las propiedades de la pintura de cinc tanto desde el punto de vista de su capacidad protectora contra la corrosión como disminuyendo en forma apreciable la tendencia al ampollado del film y reduciendo la sedimentación del pigmento. Un agregado de aluminio laminar en la proporción de 5-10 por ciento aumenta también el poder protector de la película de primer.

El aluminio en polvo (partículas laminares o esféricas) no actúan como pigmento de protección catódica, pero se lo debe comentar en este punto, ya que puede ser utilizado para incrementar la impermeabilidad de fondos anticorrosivos, por sus características laminares.

Si bien su uso como pigmento único para fondos no es aconsejable, por lo expuesto más arriba, sí resulta muy adecuado para películas de pintura intermedias, es decir aquellas que se aplican sobre el anticorrosivo y antes de la pintura de terminación. Según sus propiedades de flotabilidad se denominan de alto o mediano "leafing", o no "leafing" para aquellos casos en que las partículas, por sus características, quedan retenidas en el interior de la película.

Durante la molienda para la preparación del pigmento se agrega un lubri-

cante, generalmente ácido esteárico; la reacción entre éste y el aluminio formaría una película de estearato de aluminio fuertemente adherida sobre la superficie de la lámina metálica, y este recubrimiento haría posible la flotación de la lámina de metal en la película de pintura, llegándose así a la obtención de un "film" con aspecto metálico brillante. Pueden emplearse otros estabilizantes del "leafing".

Como este recubrimiento puede romperse por acción de solventes o de ácidos del vehículo, es conveniente el mezclado de la pasta con el vehículo en el momento del uso.

Pueden ser empleados solos o mezclados con otros pigmentos. P. ej. con sulfato de plomo dibásico da un excelente revestimiento anticorrosivo para uso marino.

Tienen gran poder cubritivo, especialmente los productos de alto "leafing"; las pinturas son opacas al ultravioleta, por lo cual estos pigmentos preservan al vehículo de la degradación provocada por esta radiación, lo que confiere gran durabilidad al exterior a este tipo de películas. Las pinturas de aluminio son resistentes a ácidos y gases corrosivos, por lo que se usan en zonas de elevada contaminación; además resisten condiciones de moderada alcalinidad, pero no la acción de álcalis concentrados.

Los polvos y pastas de plomo se emplean en pinturas de alta resistencia química. El plomo no protege electroquímicamente, pero tiene alta inercia química (en vehículos adecuados, como por ej. caucho clorado) y confiere a la película elevada resistencia mecánica e impermeabilidad. El alto peso específico representa un problema de formulación, que puede obviarse mediante el empleo de agentes tixotrópicos orgánicos ("castor oil") o inorgánicos (Bentone).

1.4 Pigmentos inertes

Se utilizan como refuerzo y para completar las propiedades de otros, con vistas a dar mejor poder cubritivo (caso del óxido férrico), mejor capacidad de sustentación en el envase (caso del talco) o para reducir la permeabilidad del "film" (caso del óxido de hierro micáceo).

Los pigmentos de óxido de hierro, de color rojo, están entre los más empleados como inertes, en particular los ferrites artificiales, con alto contenido de óxido férrico (90-92 %). Se debe tener en cuenta el pH de sus soluciones acuosas (no debe ser ácido) y el tamaño de partícula (debe ser pequeño).

En las formulaciones anticorrosivas pueden emplearse otros extendedores, tales como barita ($BaSO_4$), tiza ($CaCO_3$), lencina ($CaSO_4$), pero su acción de refuerzo es inferior a la del óxido férrico. También reducen el costo de

las pinturas.

Como criterio general a tener en cuenta en las formulaciones, indicaremos que se debe evitar el uso de inertes de difícil molienda o que por su alto peso específico favorezcan la sedimentación en el envase.

1.5 Fosfato de cinc

Se trata de un pigmento anticorrosivo cuyo uso es relativamente reciente. Es un polvo blanco microcristalino, de fórmula $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, con un tenor de cinc entre 45 y 47 %, y tamaño de partícula 2-4 μ ; su densidad es 1 g/cm³ y la absorción de aceite 18 %.

Existen diferentes explicaciones para el mecanismo de inhibición del fosfato de cinc. Por un lado reduciría la velocidad de difusión de los iones amonio a través del film de pintura; por otra parte fosfata lentamente la superficie metálica, pasivándola, pudiendo formar además complejos entre el fosfato de cinc y el vehículo de la pintura, lo que daría lugar a una película de gran estabilidad.

Se caracteriza por su buena adhesión al sustrato y por su ausencia de toxicidad en el uso; esto último permite su empleo en "shop-primers" destinados a proteger chapas de acero que deben ser soldadas.

Contrariamente al minio o al óxido de cinc, que son muy reactivos, el fosfato de cinc puede ser empleado con aceites y resinas de cierta acidez, sin problemas. Puede ser asociado en formulaciones a otros pigmentos, por ej. el minio.

2. EVALUACION DEL PODER INHIBIDOR DE PIGMENTOS POR TECNICAS ELECTROQUIMICAS. COMPARACION CON RESULTADOS OBTENIDOS AL EXTERIOR

Uno de los problemas con que se tropieza desde el punto de vista experimental, reside en la dificultad de medir, con rapidez y precisión, las propiedades anticorrosivas de un pigmento. Un procedimiento moderno, que ha probado ser muy eficiente en el caso de los pigmentos inhibidores, ha sido desarrollado recientemente por Vetere, Rozados y Eugeni mediante el empleo de celdas de PVC (figura 2) en forma de cilindro achatado en uno de

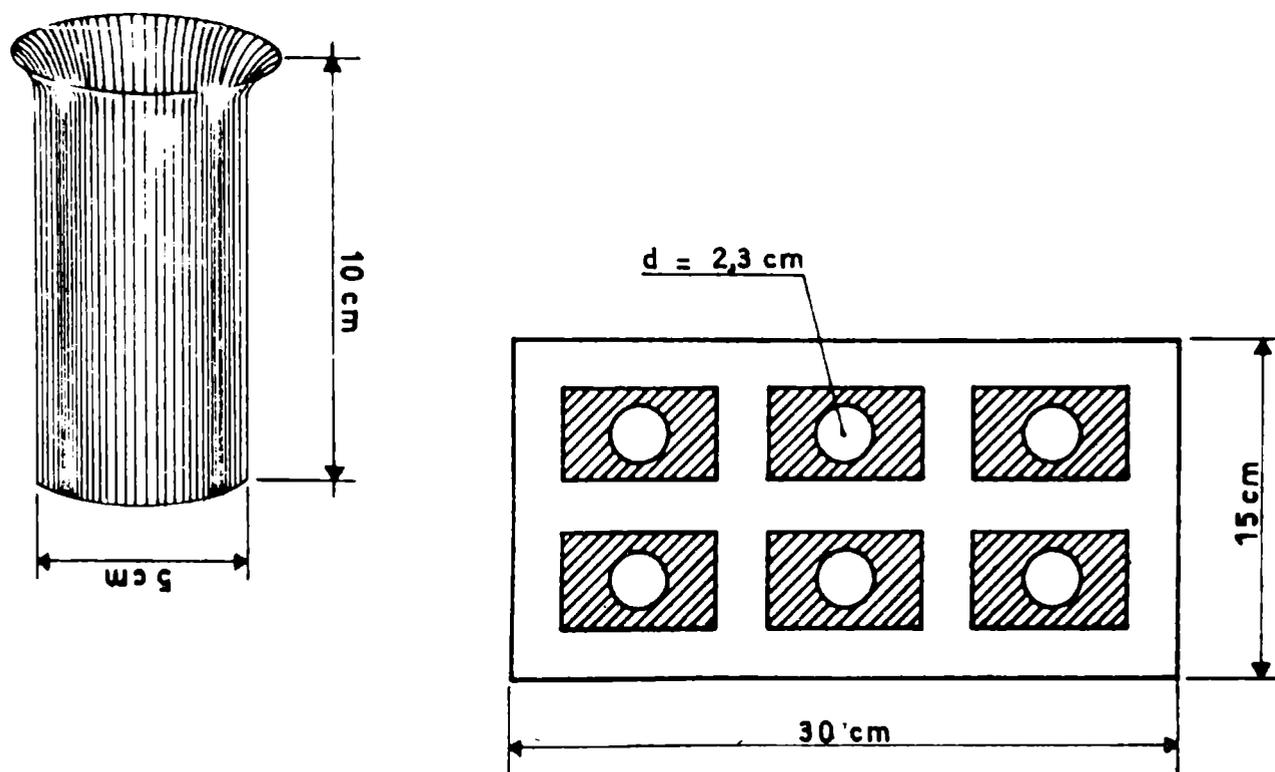


Figura 2.- Celdas de PVC para la medida del poder inhibidor de pigmentos por técnicas electroquímicas

sus bordes. Este cilindro se asienta por su extremo achatado sobre una chapa de hierro no aleado (0,1 % en C), perfectamente pulida y limpia. En la superficie de la chapa se definen, mediante papel plástico adherente e inerte adosado a ella, círculos de metal, cada uno de los cuales constituye un electrodo de trabajo. En la figura 2 se presenta la vista en planta de una chapa de hierro. Cada tubo de PVC se asienta directamente sobre la chapa metálica recubierta por el papel plástico, sellándose el cierre con una mezcla de parafina y vaselina sólida (relación 1/2) para asegurar total estanqueidad. Mediante este dispositivo se puede operar con un conjunto de seis celdas. El sistema electroquímico se completa con un electrodo de referencia de calomel saturado y un contraelectrodo constituido por una malla de platino.

El aparato de medida es un Electroscan 30 de Beckman, que consiste esencialmente en un registrador potenciométrico de alta impedancia y alta velocidad, con un módulo de electrólisis que incorpora un amplificador operacional de alta ganancia, con circuitos para corriente o voltaje controlados, de modo que el instrumento puede actuar como potenciostato o galvanostato. En la operación potencioestática, compara el potencial entre los elec-

trodos de trabajo y de referencia con un seleccionador de potencial. El circuito de realimentación negativa, compuesto por el amplificador operacional, las resistencias y los electrodos de trabajo y de referencia, acciona para llevar a cero a esa diferencia de potenciales. La caída IR a través de una o de varias resistencias de precisión en serie con el electrodo auxiliar, es medida y desarrollada por el registrador.

Para la operación galvanostática, el instrumento compara la caída IR a través de una resistencia en serie con los electrodos auxiliar y de trabajo, mediante el seleccionador de voltaje. El potencial del electrodo de trabajo respecto al de referencia es medido y registrado, pudiendo optarse por cinco rangos distintos, cada uno de los cuales es ajustable de modo continuo dentro de subrangos de 0-10 microamperios, 0-100 microamperios, 0-1 miliamperios y 0-100 miliamperios, siendo reversible en todos los rangos la polaridad de la corriente.

Las celdas se llenan con suspensión de los pigmentos a ensayar. Se deja la suspensión en contacto con el metal, se mide el potencial de reposo y luego se practica la corrida potenciométrica o las medidas galvanostáticas.

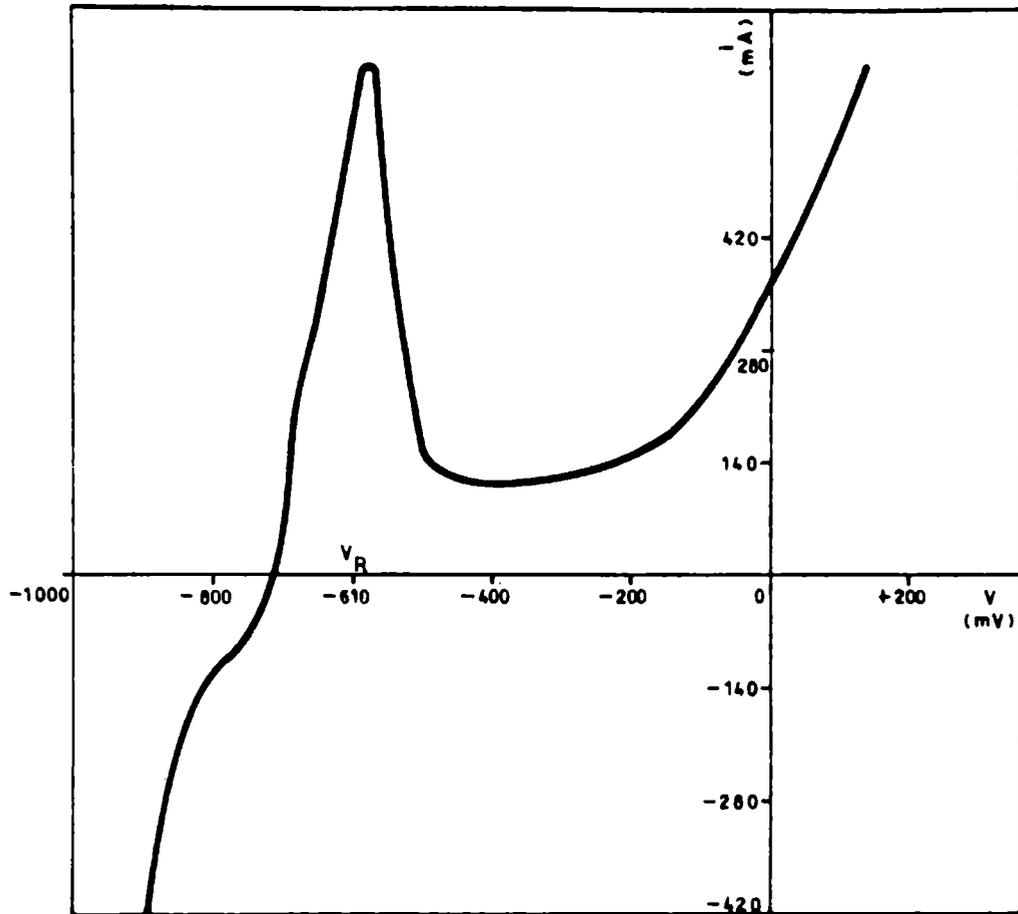
El trazado de la curva de polarización por vía potenciocinética se efectúa desde -1 000 milivoltios hasta 1 000 milivoltios, respecto al electrodo de referencia de calomel saturado, con una velocidad de barrido del potencial de 0,5 mm/seg.

Las curvas de polarización que se obtienen para el cromato y tetroxicromato de cinc (figura 3), muestran zonas de pasividad de aproximadamente 600 milivoltios para el primero, en tanto que el tetroxicromato exhibe una zona de pasividad más extensa, de alrededor de 1 400 mV (desde - 700 hasta + 700 mV).

El minio (fig. 4) exhibe un comportamiento particular. La curva presenta al comienzo un alto pico activo, y luego la corriente desciende abruptamente hasta una zona de relativa pasividad, para volver luego a ascender.

Pigmentos tales como la tiza o el óxido férrico (figura 5) no muestran zonas de pasividad, lo que indica su inercia química. Iguales resultados se obtienen con pigmentos que no aportan a la solución iones inhibidores (óxido de cinc, sulfato de plomo, etc.).

Los resultados indicados se corresponden con los que han obtenido Ras-cio y colaboradores, ensayando al exterior durante 16 años pinturas anticorrosivas con diferente pigmentación. Empleando como vehículo aceite de lino polimerizado, se prepararon muestras con diferentes pigmentos anticorrosivos e inertes, y con la siguiente composición general:



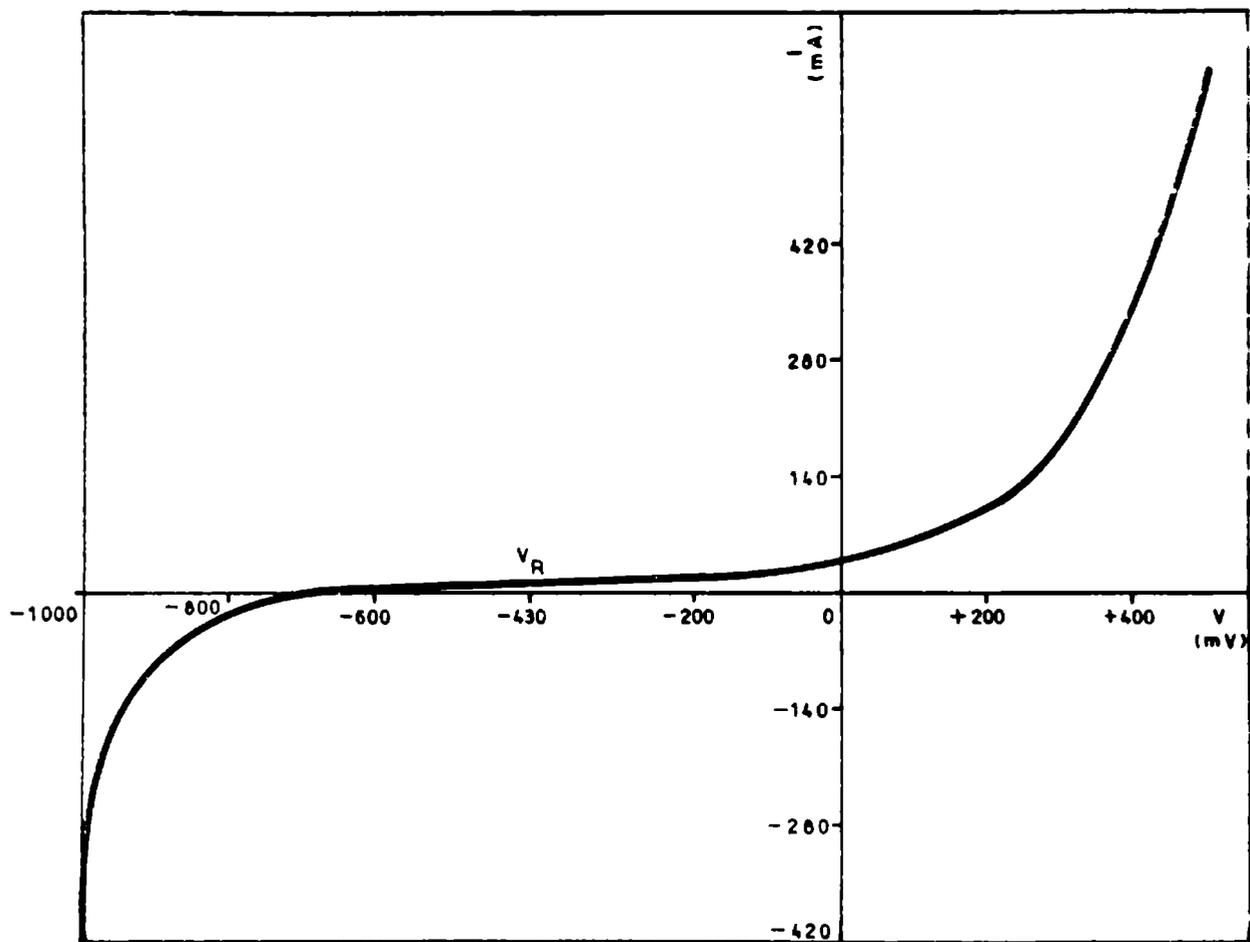
Minio

Figura 4

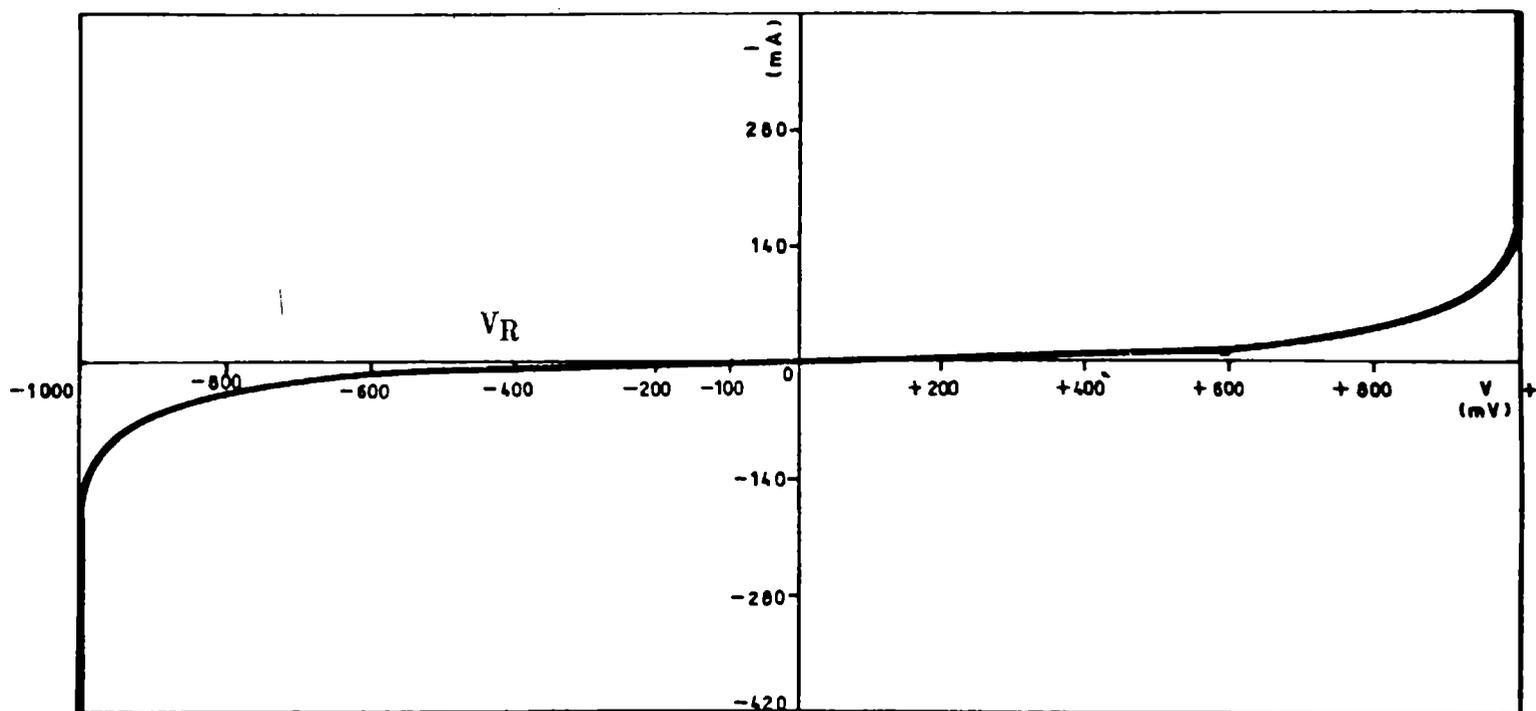
Pigmento	50 %
Vehículo (standoil lino)	25 %
Disolventes	25 %

Las pinturas fueron aplicadas con un espesor de 50 micrones (2 manos), sobre chapas de acero doble decapado, y con terminación de pintura aluminio, y se expusieron a la intemperie en La Plata.

Se constató, al cabo del lapso citado más arriba (16 años), el excelente poder inhibidor del cromato básico de cinc, ya sea que se empleó solo (con agregado de inertes) como se observa en las fig. 6 y 10, o reforzado con óxido de cinc (fig. 7 y 11); pigmentos sin poder inhibidor, como amarillo cromo (fig. 12 y 13) y el verde de cromo (fig. 13) funcionan correctamente asociados al óxido de cinc.

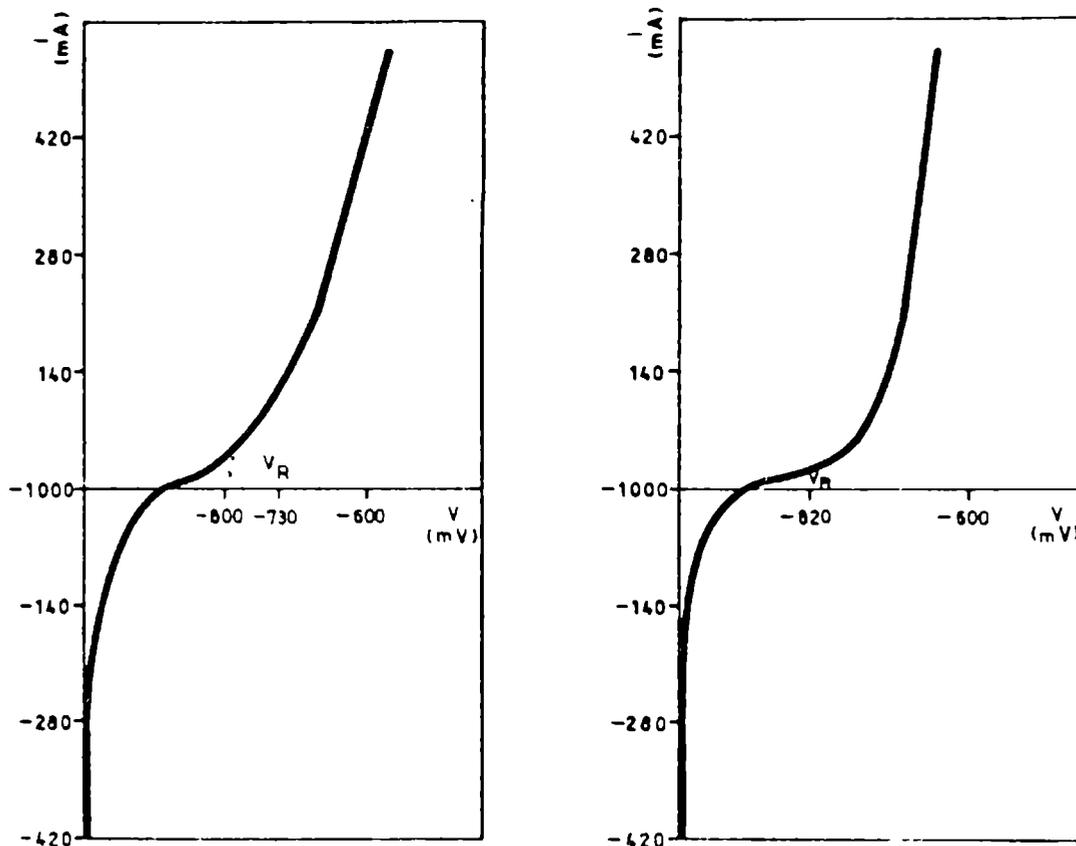


Cromato básico de cinc



Tetroxicromato de cinc

Figura 3



Tiza

Oxido de hierro

Fig. 5.- Curvas de polarización de pigmentos inertes

El minio (fig. 9 y 12) proporciona resultados inferiores a los cromatos citados, y el albayalde no tiene propiedades anticorrosivas.

Paneles de pinturas formuladas exclusivamente con óxido férrico y otros inertes, se oxidan rápidamente y están totalmente atacados al cabo de los 16 años de duración de la experiencia mencionada; tal es el caso de los que se presentan en las figuras 6 y 9, donde el ataque de la superficie metálica es total, lo mismo el deterioro de la película de pintura.

En experiencias realizadas con otros vehículos, los resultados obtenidos son concordantes con los de las descritas precedentemente.

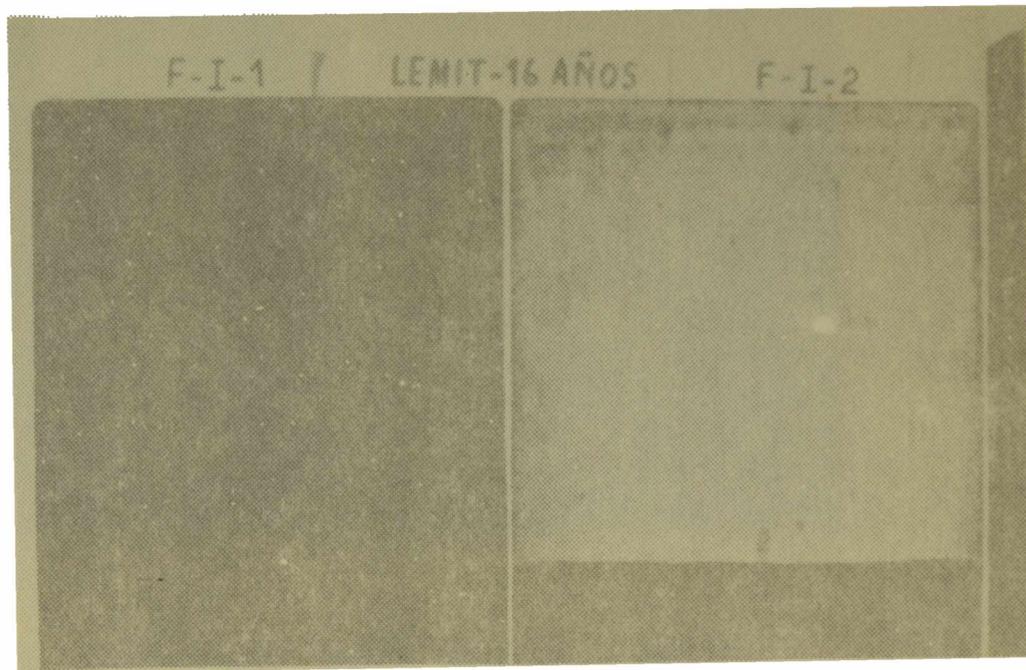


Figura 6.- Izquierda, pintura con óxido férrico y otros inertes, panel totalmente oxidado; a la derecha se observa el efecto de incorporar al pigmento 50 de cromato de cinc

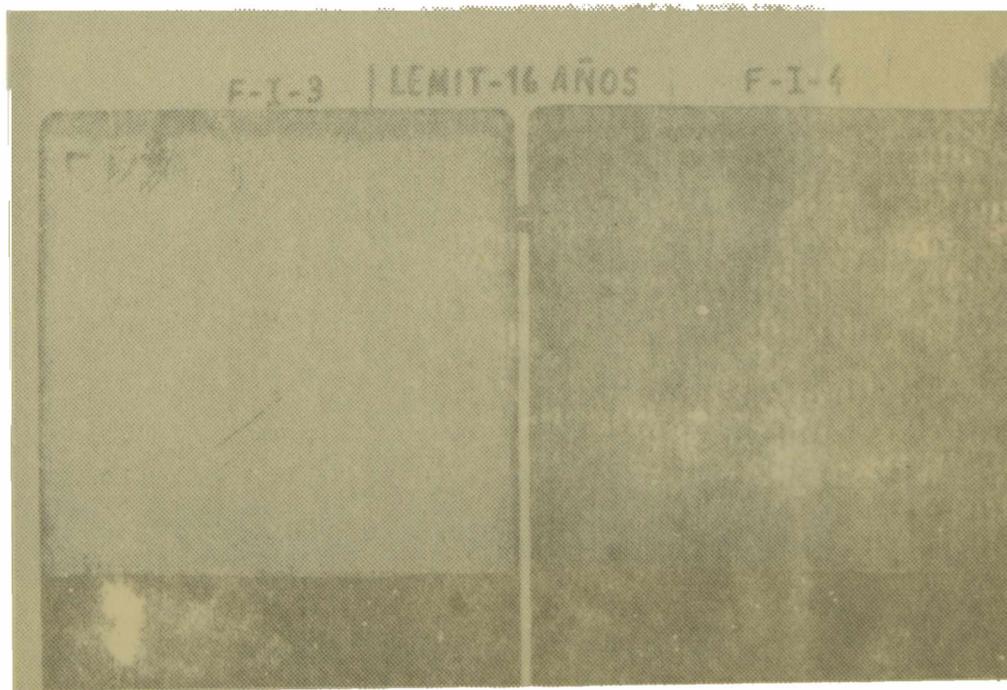


Figura 7.- Izquierda, óxido férrico y cromato de cinc; derecha, óxido férrico y albayalde

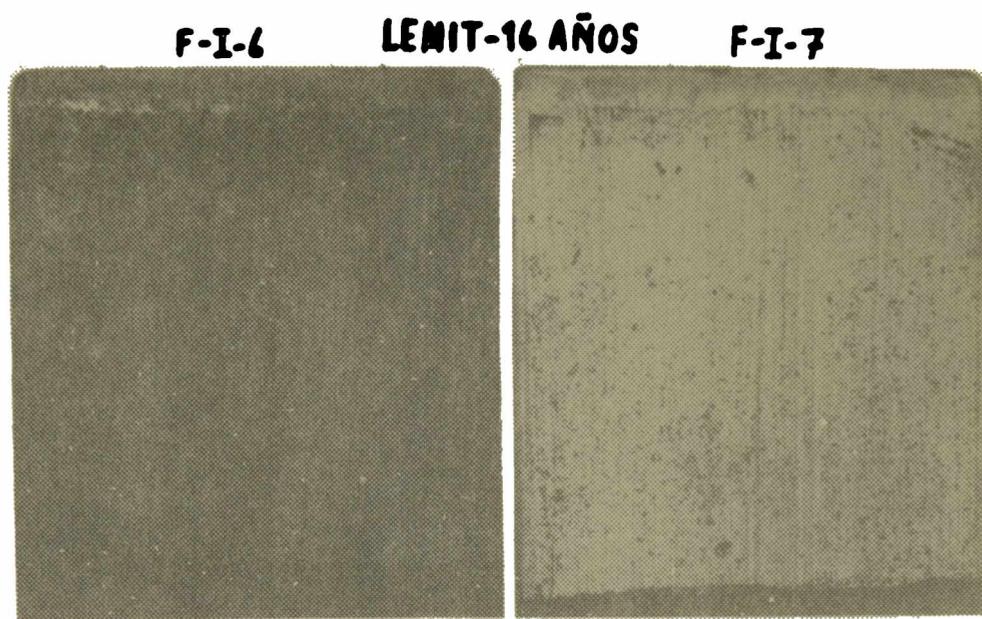


Figura 8.- Izquierda, óxido férrico y amarillo cromo; derecha, óxido férrico con amarillo cromo y óxido de cinc (30 % de cada uno).

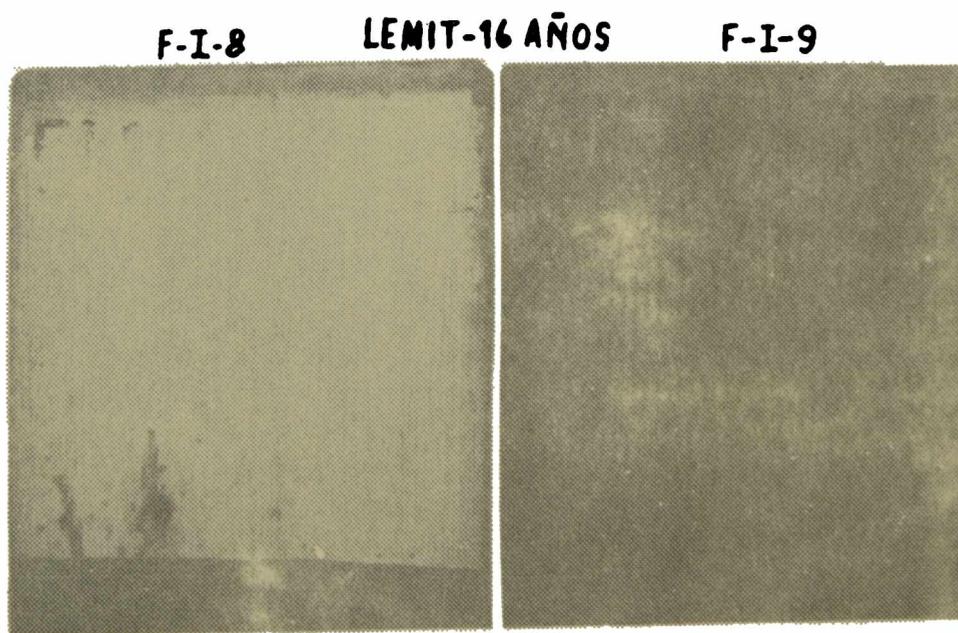


Fig. 9.- Izquierda, óxido férrico y minio; derecha, óxido férrico con lencina y talco

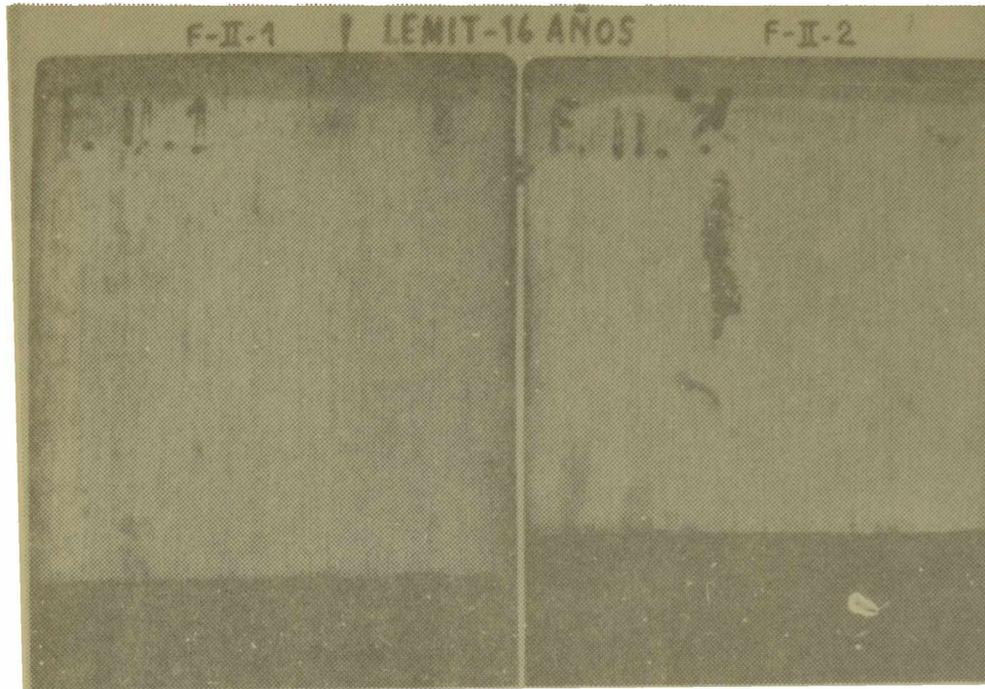


Figura 10.- Izquierda, cromato básico de cinc (30 % en el pigmento) e inertes; derecha, el mismo pigmento en la proporción de 50 %

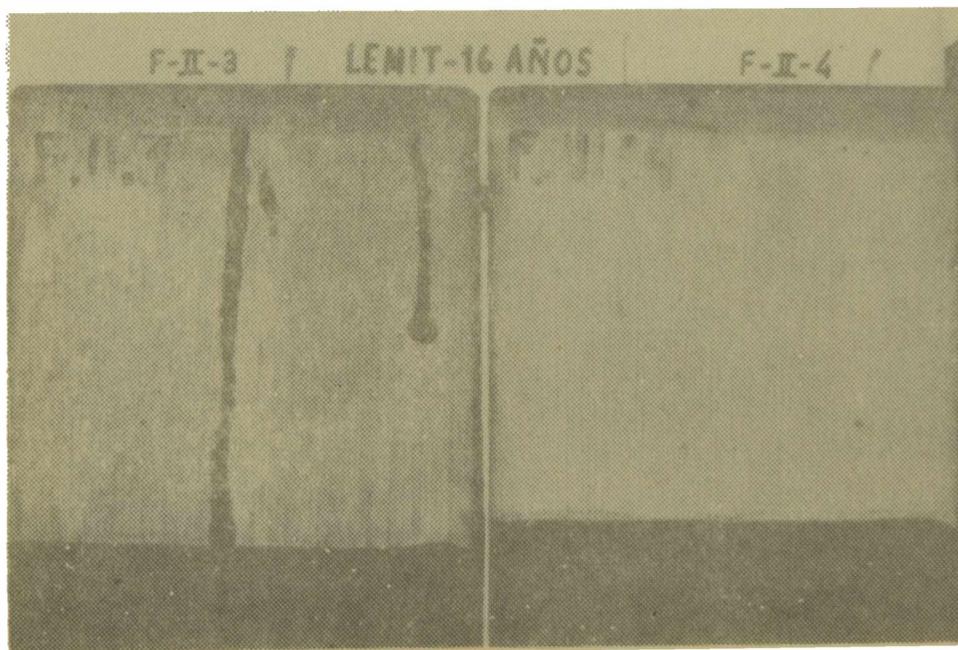


Figura 11.- Izquierda, cromato básico de cinc (50 %) con dióxido de titanio rutilo e inertes; derecha, cromato de cinc y óxido de cinc (50 y 30 %)

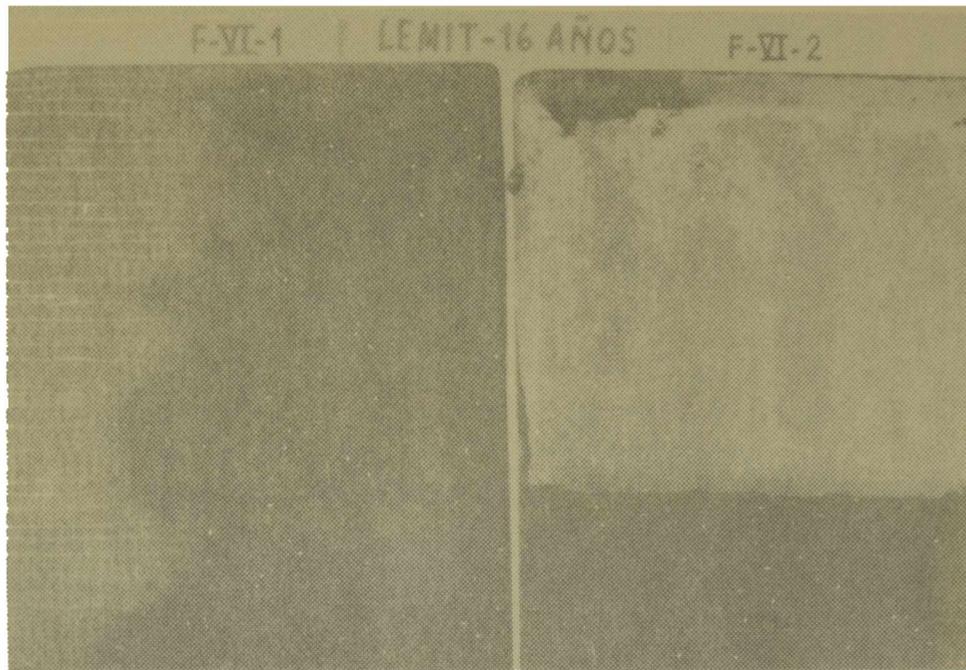


Figura 12.- Izquierda, amarillo cromo (cromato de plomo) e inertes; derecha, resultado obtenido incorporando óxido de cinc al pigmento.

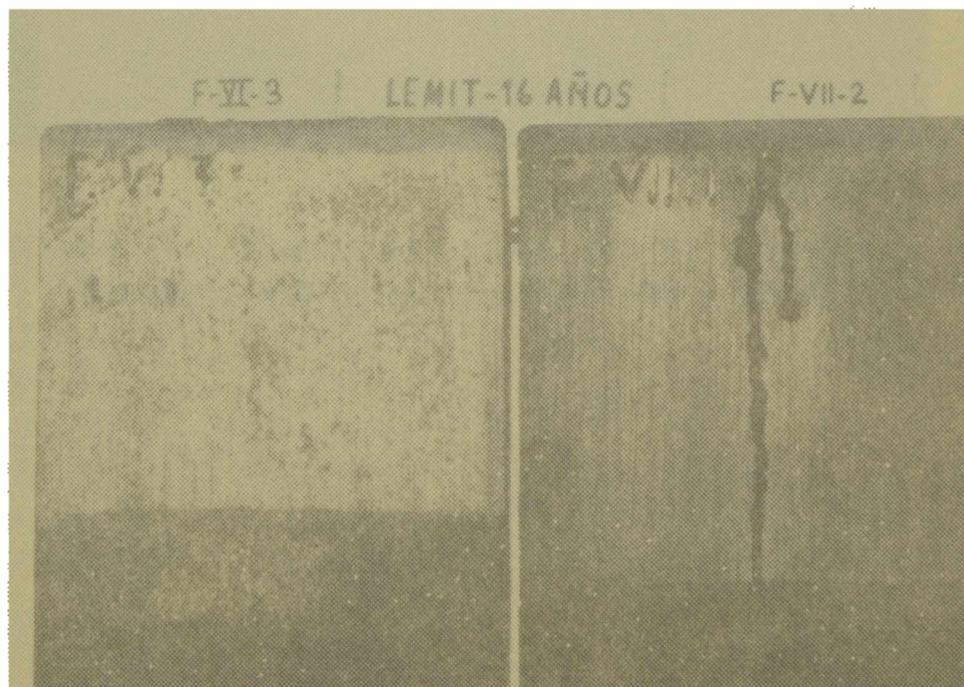
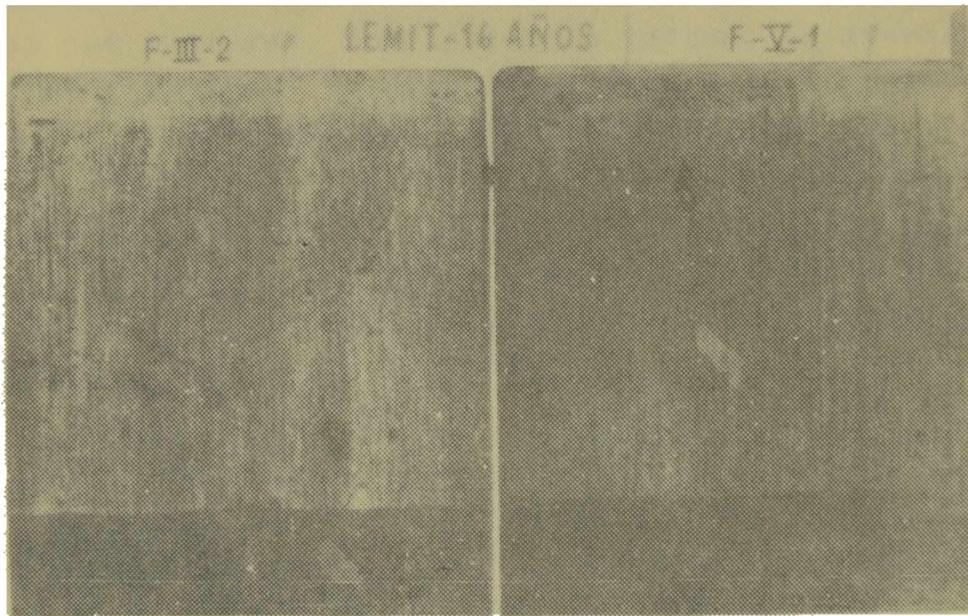


Figura 13.- Izquierda, amarillo cromo y óxido de cinc (50 y 50 %, respectivamente); derecha, verde de cromo e inertes



**Figura 14.- Izquierda, minio (40 %) e inertes;
derecha, albayalde y talco (90 y 10 %)**

3. MECANISMOS DE ACCION DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS

3.1 La corrosión electroquímica del acero.

La reacción de oxidación del hierro o del acero es fundamentalmente de naturaleza electroquímica y muy compleja. Tiene lugar no sólo en las superficies metálicas desnudas sino también en aquellas aparentemente protegidas por pinturas. En rigor a la verdad, la función de la cubierta protectora (pintura) es sólo la de retardar el fenómeno, y cuanto más eficiente sea la pintura mejor será su comportamiento como protectora de un sustrato dado.

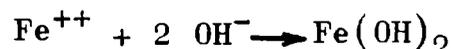
El proceso de corrosión mencionado depende fundamentalmente, de la composición química del metal y en especial de la presencia de impurezas en el mismo que provocan la aparición en su superficie de puntos o zonas de potencial eléctrico diferente.

Esas zonas, en contacto con agua conteniendo disuelto un electrolito cualquiera, o simplemente en presencia de aire húmedo, dan lugar a la formación de pilas, con ánodos y cátodos, distribuidos al azar en la superficie metálica. Cuanto mayor sea la corriente generada (es decir cuanto mayor sea la diferencia de potencial), tanto más activo será el proceso: sobre el metal aparecerán manchas, picaduras, e incluso podrían producirse perforaciones.

En los ánodos el hierro se disuelve (fig. 15) pasando a la solución en forma iónica:



y la reacción anódica involucra la destrucción del metal en dicha zona. Como complemento se produce la reacción química de los iones Fe^{++} con los OH^{-} presentes en el medio (agua) para formar hidróxido ferroso:



compuesto de color pardo verdoso.

Esta reacción consume iones hidroxilo del agua y produce la acidificación del medio en contacto con el metal (pH aproximadamente 4). Además, en el caso de la corrosión atmosférica, el oxígeno del aire transforma el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en herrumbre, es decir $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Generalmente este óxido hidratado aparece recubriendo al $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

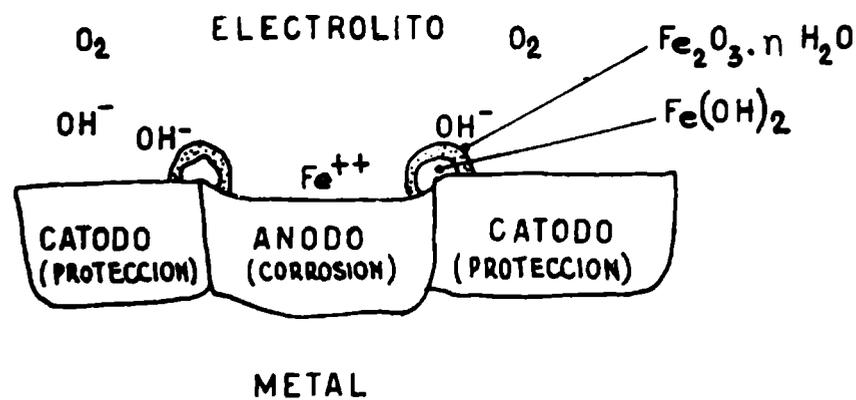


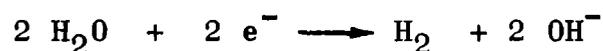
Fig. 15.- Reacción de corrosión del metal (acero) desnudo, en contacto con un electrolito

El que estos productos de la reacción, en la zona anódica, queden o no adheridos al metal, tiene influencia sobre el desarrollo posterior de la reacción. Si quedan adheridos, como ocurre cuando el metal está expuesto a la intemperie, la reacción se retarda (el óxido actúa como polarizante anódico). Si se desprende (metal en contacto directo o sumergido en agua), la corrosión se acelera.

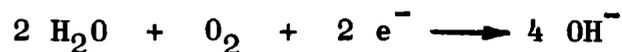
Un ejemplo de esto último se observa en la fig. 16. En la carena de las embarcaciones y particularmente en la zona de línea de flotación (aireación diferencial) los fenómenos de oxidación se aceleran por el desprendimiento continuo de los productos de reacción.

En la zona de popa (fig. 17) el ataque es mucho más marcado, por la formación de pilas con otros metales (por ej. con el bronce de las hélices).

La reacción catódica puede interpretarse de acuerdo con la ecuación:



en el caso en que no hay acceso de oxígeno, y como



cuando se produce acceso de oxígeno al sistema (aireación diferencial).

Estas ecuaciones explican la presencia de iones hidroxilo (OH⁻) en la zona catódica, con la consiguiente alcalinización del medio.

Los iones hidroxilo mencionados, por difusión, entran en reacción con los iones ferrosos producidos en la reacción anódica, formando los óxidos hidratados que se indican en la figura 15.

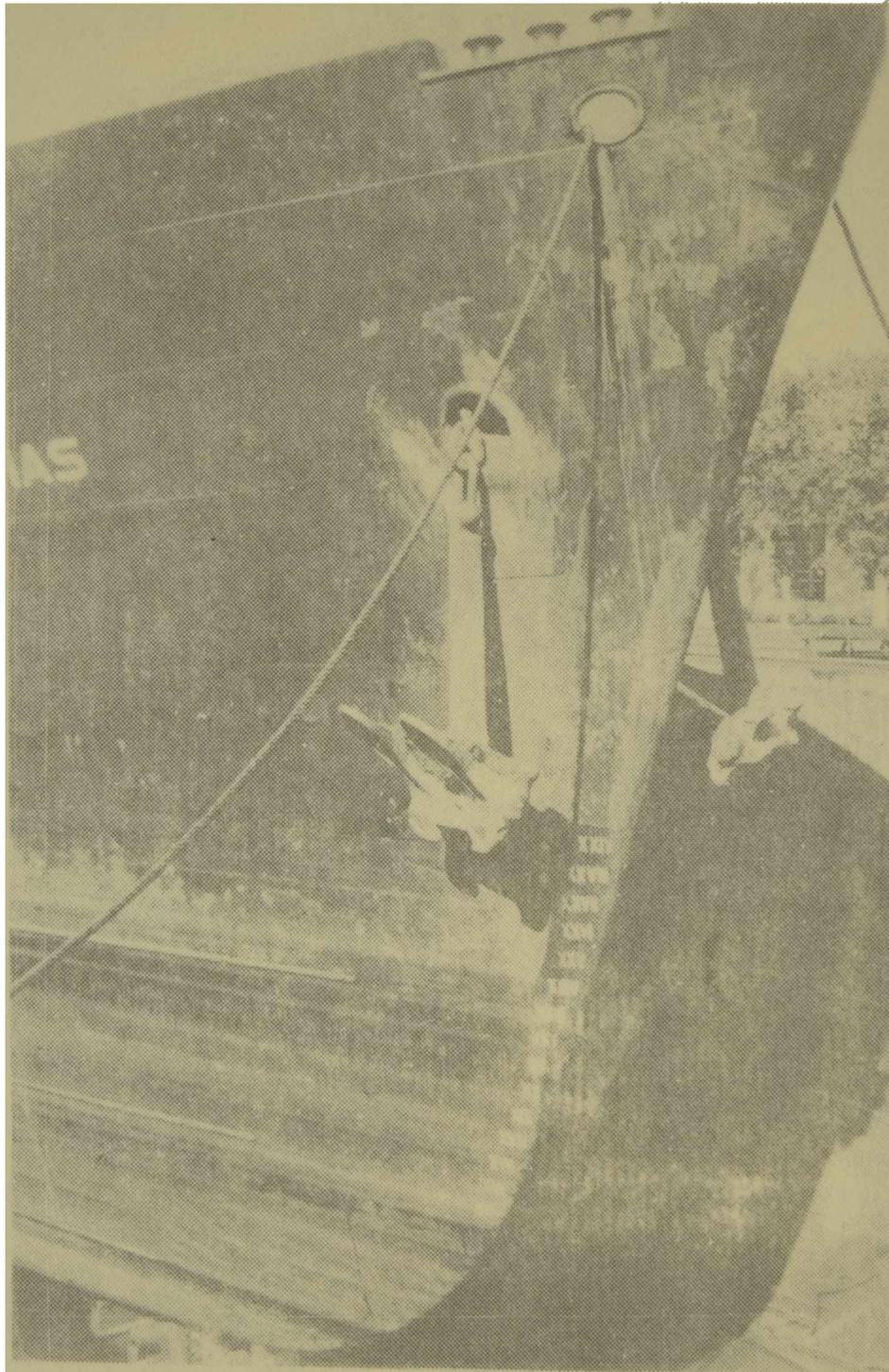


Fig. 16.- Estado de la carena, línea de flotación y parte emergida del casco de una embarcación mercante en el momento de su entrada a dique seco

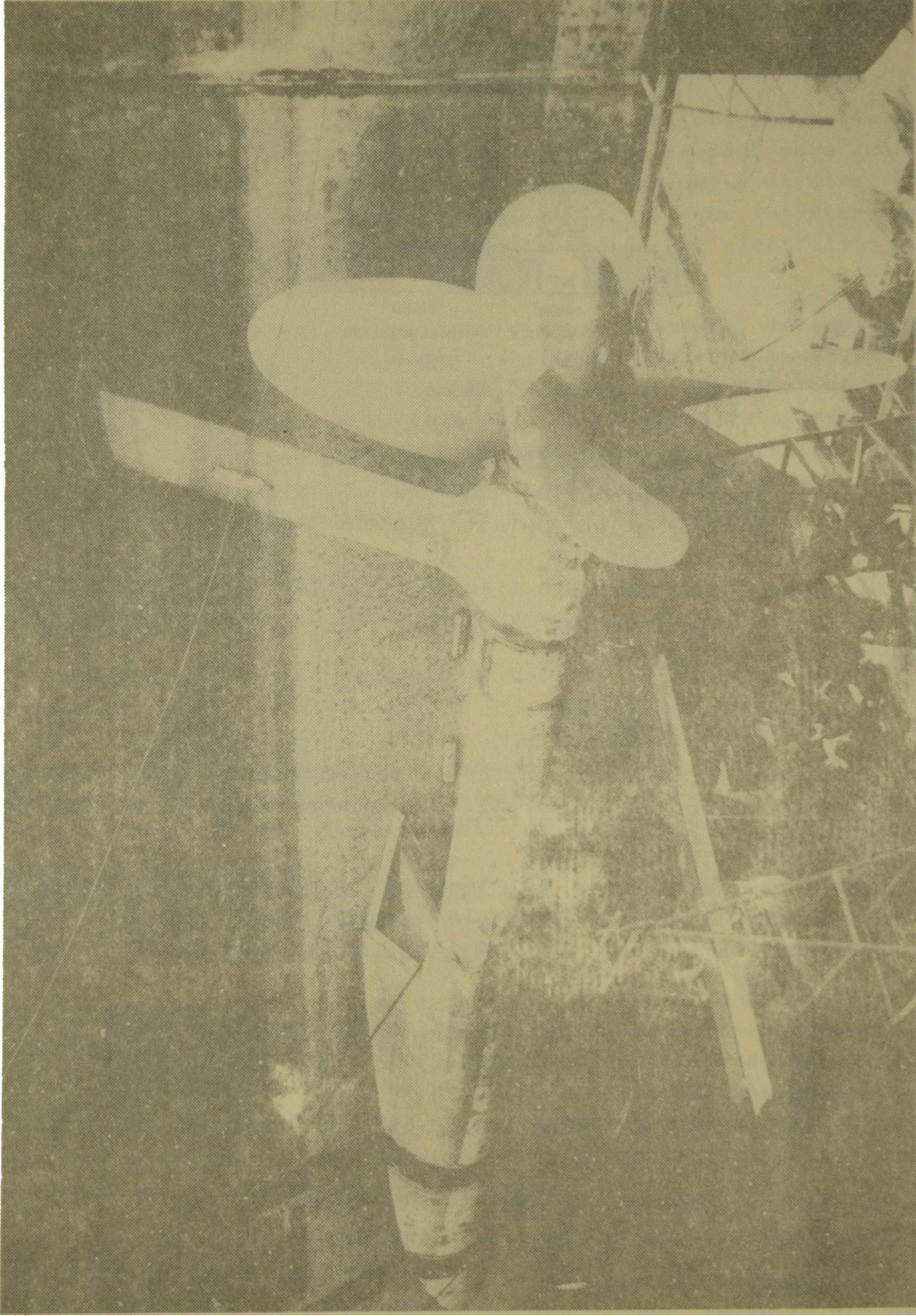


Fig. 17.- Estado de la zona de popa de un petrolero en el momento de su entrada a dique seco para la realización de reparaciones y tareas de pintado

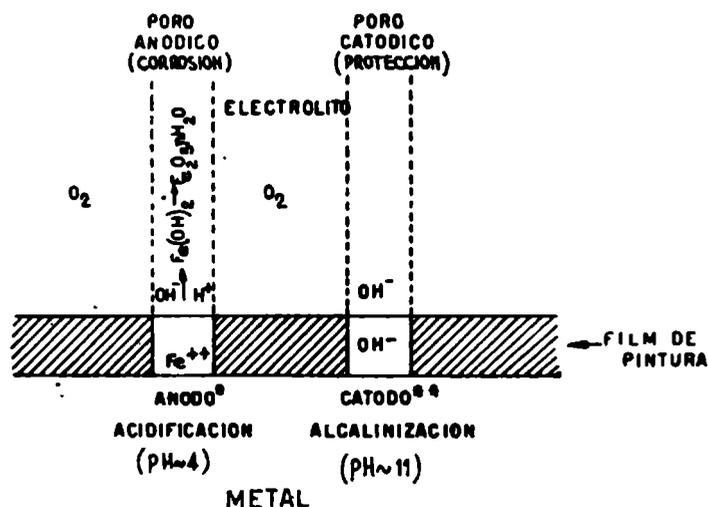


Fig. 18.- Reacción de corrosión del metal (acero) protegido por una película de pintura y en contacto con un electrolito

Los iones hidroxilo formados tienden a difundir hacia las zonas anódicas reaccionando con los iones Fe^{++} , y de ahí la acumulación de $Fe(OH)_2$ en el límite de ánodos y cátodos.

3.2 Protección por pinturas

Los fenómenos mencionados ocurren no sólo cuando el metal desnudo está expuesto a la acción del electrolito, sino también en casos en que está protegido por películas de pintura.

En este último caso (fig. 18) el ataque puede ocurrir por permeabilidad de la membrana, o por la existencia de poros en la misma (producidos durante la evaporación de los disolventes) que permiten el acceso del electrolito al contacto con el metal.

Estos conceptos nos están indicando que la corrosión puede ser retardada aumentando la resistencia al pasaje del electrolito, disminuyendo la diferencia de potencial entre electrodos de polaridad opuesta o combinando ambos procedimientos. La polarización de uno cualquiera de los electrodos frena también la reacción.

La cubierta protectora, en consecuencia, podrá actuar de las siguientes formas:

a) Como barrera, impidiendo el acceso del agua o del electrolito al contacto con el metal, con lo que la corrosión no tendría lugar. Un film

de este tipo debería reunir no sólo condiciones de elevada impermeabilidad inicial, sino que además no debería ser atacado por el electrolito o por los agentes atmosféricos, a fin de que la permeabilidad no se modifique con el uso. Esta condición de impermeabilidad, como ya se demostrará, no se cumple nunca en forma completa. Las pinturas de mejores propiedades para este fin, son las elaboradas con resinas vinílicas, epoxídicas, caucho clorado, etc.

b) Como retardante del fenómeno, con una resistencia a los agentes químicos inferior a la del tipo anterior y cuya acción, para que sea eficiente la protección, debe ser complementada por medio de otras sustancias (fosfatizantes, pigmentos inhibidores, etc.), las que intervendrán en la reacción fundamentalmente modificando la acción del electrolito que atraviesa el film.

El primer caso implicaría, teóricamente al menos, la supresión del fenómeno de corrosión (en la práctica ello no ocurre); el segundo caso sólo el retardo del mismo. Por razones de costo de las materias primas, para la protección corriente se emplean sólo los materiales citados en b), mientras que el caso a) corresponde a la protección de estructuras que estarán en contacto directo con electrolitos o reactivos muy agresivos (carenas de barcos, tanques de almacenamiento de productos químicos, etc.).

Los poros mencionados precedentemente, pueden reducirse aplicando esquemas multicapa, de tal manera que los de cada capa queden bloqueados por las siguientes. Así se logra reducir la permeabilidad del sistema.

La formación de las regiones anódicas y catódicas antes mencionadas conducen también a acciones locales del electrolito sobre el "film" de pintura. En la zona alcalina se produce saponificación de los aceites constituyentes del vehículo, formándose jabones, solubles, que contribuyen a la desintegración de la película en contacto con los cátodos. En la zona ácida, el ácido formado actúa sobre la película de pintura, gelificándola y disminuyendo la adhesividad. A ello hay que sumar la formación de ampollas como consecuencia de los óxidos producidos, y el eventual desprendimiento del film. Dicha zona anódica puede, como consecuencia de esto, sufrir una corrosión más profunda como consecuencia de la falta de protección.

Por razones de costo, el único procedimiento económico para la protección contra la corrosión de grandes estructuras o construcciones de acero, es el que emplea pinturas. Los sistemas que se utilizan deben constar siempre de varias capas o manos, de las cuales dos como mínimo deben ser de pintura anticorrosiva. Una pintura de este tipo, destinada a proteger al acero del medio corrosivo, debe tener un pigmento y un vehículo seleccionados entre los estudiados precedentemente.

Dentro de las pinturas anticorrosivas se pueden considerar los produc-

tos de base o imprimación y las de terminación.

Las primeras (imprimación) deben ser formuladas con el máximo poder inhibidor, para lo cual deben contener una proporción considerable de un pigmento anticorrosivo, o mezcla de varios de ellos, y debe estar protegida por una o más manos de pintura de terminación. En general no poseen resistencia a la intemperie y constituyen sólo una de las manos del sistema de protección. Esta pintura, que por los pigmentos que contiene es químicamente activa, tiene una acción orientada hacia la superficie a proteger.

La pintura de fondo, cualquiera sea el medio agresivo, debe estar siempre recubierta por una o más manos de pintura de terminación. Esta debe ser elegida adecuadamente, y su rol está orientado hacia el exterior. Debe resistir al agua, a la luz UV o a los agentes contaminantes o químicos presentes, según el caso.

Teniendo en cuenta que el proceso de oxidación o corrosión atmosférica en ambiente húmedo es fundamentalmente de naturaleza electroquímica, con formación de pilas o pares galvánicos, se llega a la conclusión de que, para inhibir la corrosión será necesario detener el flujo de corriente generado por las mismas. Esto puede ser realizado suprimiendo la reacción anódica o la catódica, o insertando en el circuito una resistencia que impida el movimiento de los iones, o por lo menos lo retarde. Estas tres formas de inhibición se denominan respectivamente anódica, catódica o inhibición por resistencia.

3.3 Inhibición de la reacción catódica

Para detener la reacción catódica sería necesario impedir la reacción entre electrones, agua y oxígeno. Esto únicamente puede lograrse con película de alta impermeabilidad al agua y al oxígeno. Esta posibilidad debe ser examinada a la luz de los conocimientos actuales sobre permeabilidad de película. Los trabajos de Mayne y colaboradores han demostrado que aún los más resistentes son altamente permeables y no pueden funcionar de esta manera.

El grado promedio de corrosión de una probeta de acero no pintada expuesta al exterior en ambientes de tipo industrial es de 0,070 g Fe/cm²/año (Hudson et al, BISRA, Gran Bretaña), y valores bastante similares se registran luego de inmersión en agua de mar. Las cantidades de oxígeno y de agua, consumidas por la conversión de 0,070 g de hierro en los diferentes óxidos hidratados se da en la tabla VI, y es de 0,011 g de H₂O y 0,030 g de O₂ para la formación de la herrumbre (óxido férrico hidratado, Fe₂O₃ · nH₂O).

La difusión de agua a través del film de pintura ha sido estudiada por

T A B L A VI

CANTIDADES DE AGUA Y DE OXIGENO CONSUMIDAS EN LA TRANSFORMACION DEL HIERRO EN DIFERENTES OXIDOS

Oxido formado	g H ₂ O/cm ² /año	g O ₂ /cm ² /año
Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O	0,011	0,030
Fe ₃ O ₄ ·nH ₂ O	0,008	0,027
FeO·H ₂ O	0,023	0,020

diferentes investigadores, habiéndose establecido que para películas de 100 micrones de espesor (0,100 mm), a 25°C y 95 % de humedad relativa, son las que figuran en la tabla VII.

Las cantidades de agua son, en todos los casos, superiores a los 0,011 g de agua citados más arriba. Si consideramos además, según Gay, que en condiciones atmosféricas normales de zonas costeras, una película de pintura puede mantenerse húmeda alrededor del 50 por ciento del tiempo de exposición, podrían reducirse los valores citados en la tabla a la mitad.

En lo referente a la difusión de oxígeno, valores obtenidos sobre películas de plástico (difusión a través de 1 cm², 0,1 mm de espesor, por año), oscilan entre 0,004 y 0,058 g O₂/cm²/año, es decir varían desde una fracción del consumido por una muestra sin pintar hasta otros que igualan o casi duplican esa cantidad.

En consecuencia, y como conclusión general, se deduce que las películas de pintura son permeables al agua y al oxígeno, y no pueden en consecuencia detener un proceso de corrosión inhibiendo la reacción catódica, (esto es, impidiendo simultáneamente el acceso de oxígeno y de agua al contacto con el metal).

3.4 Inhibición de la reacción anódica

Esta reacción, como ya se puntualizó, consiste esencialmente en el pasaje de iones de la red metálica a la solución, con liberación de electrones, los que a su vez intervienen en la reacción catódica (reacción con el agua y con el oxígeno). Las películas no pigmentadas o conteniendo pigmentos inertes no afectan esta reacción. La reacción anódica sólo puede ser modifi-

T A B L A VII

PASAJE DE AGUA A TRAVES DE PELICULAS ORGANICAS

(100 micrones, a 25° y 95 % H.R.)

Vehículo	Pigmento	g H ₂ O/cm ² /año
Poliestireno	-	0,485
Asfalto	-	0,190
Barniz alquídico	-	0,825
Barniz fenólico;.....	-	0,718
Barniz alquídico	Aluminio	0,200
Barniz fenólico	Aluminio	0,191
Aceite de linaza	Lipotón	1,125
Barniz éster gum	Albayalde-ZnO	1,122

T A B L A VIII

PASAJE DE OXIGENO A TRAVES DE PELICULAS ORGANICAS

(100 micrones, a 25°, 1 cm²)

Vehículo	g O ₂ /cm ² /año
Asfalto	0,053
Asfalto + inerte (talco)	0,039
Acetato celulosa	0,004-0,009
Etil-celulosa	0,051-0,058
Poliestireno	0,013
Polivinilbutiral	0,027

cada si el pigmento es metálico, soluble o suficientemente básico como para reaccionar con el vehículo.

En el caso de un pigmento metálico, si se usa otro metal más electropositivo (como el polvo de cinc), el hierro pasa a ser el cátodo de la pila formada, con lo que los iones Fe^{++} no abandonarán la red metálica; hay protección catódica. Las limitaciones de este tipo de protección ya se consideraron anteriormente al hablar de los pigmentos de cinc.

En el segundo caso ocurre que el hierro queda recubierto por una película protectora: hay pasivación (como ocurre con pigmentos solubles, como el cromato y el tetroxicromato de cinc, que en presencia de agua dan soluciones de iones cromato).

En el último caso, los pigmentos básicos actúan como aceptores de ácidos, modificando el pH del medio, forman jabones metálicos que endurecen y disminuye la permeabilidad de la película, lo que ya fue considerado al hablar del minio, sulfato de plomo, óxido de cinc, etc.

3.5 Inhibición por resistencia

Existen algunos tipos de cubiertas protectoras que inhiben la corrosión sin tener pigmentos inhibidores, actuando como consecuencia de una elevada resistencia electrolítica: impiden o retardan, de esa manera, el movimiento de los iones, con lo que se reducen las corrientes que provocan corrosión, a valores mínimos. Ya se estableció que algunos iones, especialmente los iones cloruro (Cl^{-}) aceleran los procesos de corrosión pues dan productos de corrosión solubles, los que se separan de la superficie metálica, anulando así la posibilidad de que la reacción anódica sea polarizada. Además, si los iones se desplazan a través del "film" de pintura disminuye la acción protectora del mismo, ya que cuando dichos iones entran en contacto con el metal, la corrosión se acelera.

Estudios realizados por investigadores americanos han establecido que la difusión del ión cloruro a través de películas de pintura es por lo menos, 1000 veces menor que la del agua y 100 veces menor que la del oxígeno.

Esta relativa impermeabilidad del film de pintura a los iones, se debería a que dicho film sumergido en agua o en soluciones diluidas de electrolitos, adquiriría una carga que reduciría el pasaje de iones cuya carga es de signo similar.

Mayne, Kittelberger y Elm han proporcionado suficiente evidencia, con sus investigaciones, acerca de la existencia de dicha carga, que estiman similar a la que se produce en sistemas coloidales, y que se podrían originar en la adsorción de iones de la solución.

Como consecuencia de lo expuesto precedentemente, se infiere que una película orgánica puede también producir inhibición por resistencia, actuando como barrera u obstáculo y reduciendo de esta manera a un mínimo la migración de iones de la interfase película/sustrato.

Este tipo de acción ocurre, por ej., en el caso de las pinturas epoxi-bituminosas y de los esmaltes epoxídicos, y requiere suficiente espesor de película. Este espesor estará en función directa de la agresividad del medio en contacto con la superficie.

4. FORMULACION DE PINTURAS ANTICORROSIVAS

Las propiedades de una película de pintura anticorrosiva y su comportamiento en servicio dependen de los siguientes factores:

- a) Formulación: características y proporción de los componentes elegidos.
- b) Elaboración: elección de un método adecuado para obtener un producto de características determinadas.
- c) Aplicación: obtención de una película uniforme y de espesor conveniente.
- d) Secado y envejecimiento: deben secar dentro de lapsos variables según los requerimientos del servicio y tener adecuadas propiedades de resistencia.

Los dos primeros aspectos son los únicos que gobierna el fabricante del producto. Sin embargo los dos restantes son importantes y más aún, decisivos, en cuanto al resultado final, ya que una incorrecta aplicación, un inadecuado secado o la mala elección de un producto para un determinado fin pueden anular todo el esfuerzo tecnológico realizado.

La formulación se debe realizar teniendo en cuenta cuáles son los requerimientos o especificaciones para el producto. Puede efectuarse de tal manera de obtener una amplia gama de propiedades físicas y químicas. Los aspectos más importantes a tener en cuenta en el caso de las pinturas anticorrosivas son la elección adecuada del pigmento y del vehículo, ya considerados en los capítulos I y II, la concentración de pigmento, la selección de los aditivos y el empleo de un método de dispersión adecuado.

4.1 Concentración de pigmento

Partiendo del supuesto de que se ha realizado una adecuada selección de

las materias primas, las características de performance de estos materiales están reguladas fundamentalmente por la relación pigmento/vehículo, y específicamente por sus respectivos volúmenes. Esta relación determina las características de brillo, secado, pintabilidad, flujo, viscosidad y otras propiedades.

Esta relación se denomina concentración de pigmento en volumen (PVC, pigment volume concentration). Es un porcentaje, y representa el volumen de pigmento, dividido por la suma de vehículo y pigmento, y multiplicado por 100:

$$\text{PVC} = \frac{\text{volumen de pigmento}}{\text{volumen de pigmento} + \text{volumen de vehículo}} \times 100$$

Esta misma relación puede expresarse como relación pigmento/vehículo (P/V), en cuyo caso el volumen de pigmento es 1 y el del vehículo se calcula por la relación:

$$\text{P/V} = \frac{\text{volumen de pigmento}}{\text{volumen de vehículo}} = \frac{1}{x}$$

Eventualmente en las formulaciones, y por razones de facilidad de cálculo, P/V puede expresarse en peso, debiéndose hacer mención explícita de esto.

Los valores expresados se calculan siempre sobre la base de los componentes no volátiles, que son los que permanecen en la película después del secado de la pintura.

Otro concepto importante es la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC, critical pigment volume concentration), definida por Asbeck y Van Loo, (Ind. Eng. Chem., 41, 1470, 1949), y que es la concentración para la cual todos los huecos existentes entre las partículas de pigmento son llenados por ligante; es decir la demanda de vehículo por parte del pigmento es exactamente satisfecha. Esta concentración se denomina crítica porque por arriba de la misma las propiedades de la película cambian drásticamente.

En el gráfico de la figura 19 queda claramente evidenciado como disminuye el brillo y la tendencia al ampollado al aumentar la concentración de pigmento; por arriba de ciertos valores (entre 35 y 55 % según los diferentes autores) aumenta la permeabilidad del film y en consecuencia la posibilidad de oxidación del sustrato.

En el mismo gráfico se representa, en su parte superior, el aspecto

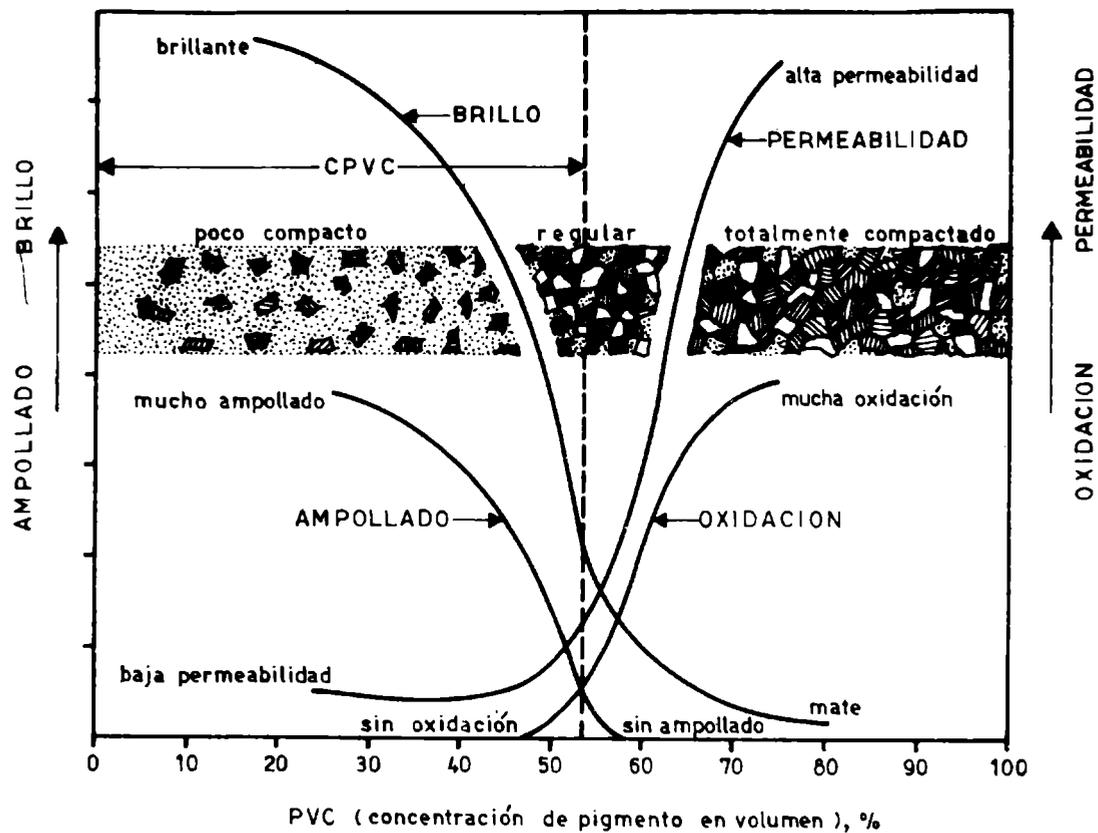


Fig. 19.- Efecto de la concentración de pigmento en volumen sobre las propiedades de una pintura

que tiene la película de pintura a medida que aumenta el volumen de pigmento. Es importante remarcar además que esta propiedad es relativamente independiente de la naturaleza química del vehículo; esto se cumple para todos los tipos de pintura anticorrosiva, aunque los valores numéricos difieran en cada caso particular.

De acuerdo con lo representado en la fig. 20, lo que varía fundamentalmente es el grado de empaquetamiento del pigmento, y éste incide especialmente sobre la permeabilidad de la película.

Con concentraciones de pigmento por arriba de las mencionadas, pueden quedar partículas del mismo no revestidas con ligante.

Permeabilidad y resistencia del "film" están en consecuencia asociados en esta característica. En la bibliografía hay numerosas citas al respecto que pueden resumirse así: existe un cambio gradual en las propiedades de la película a medida que aumenta la concentración del pigmento, hasta que se alcanza una "concentración crítica" a partir de la cual algunas propiedades (en especial resistencia al agua, a la tracción y permeabilidad) se modifican en forma marcada; con concentraciones de pigmento muy altas puede aparecer discontinuidad, pérdida de flexibilidad, adhesión, etc.

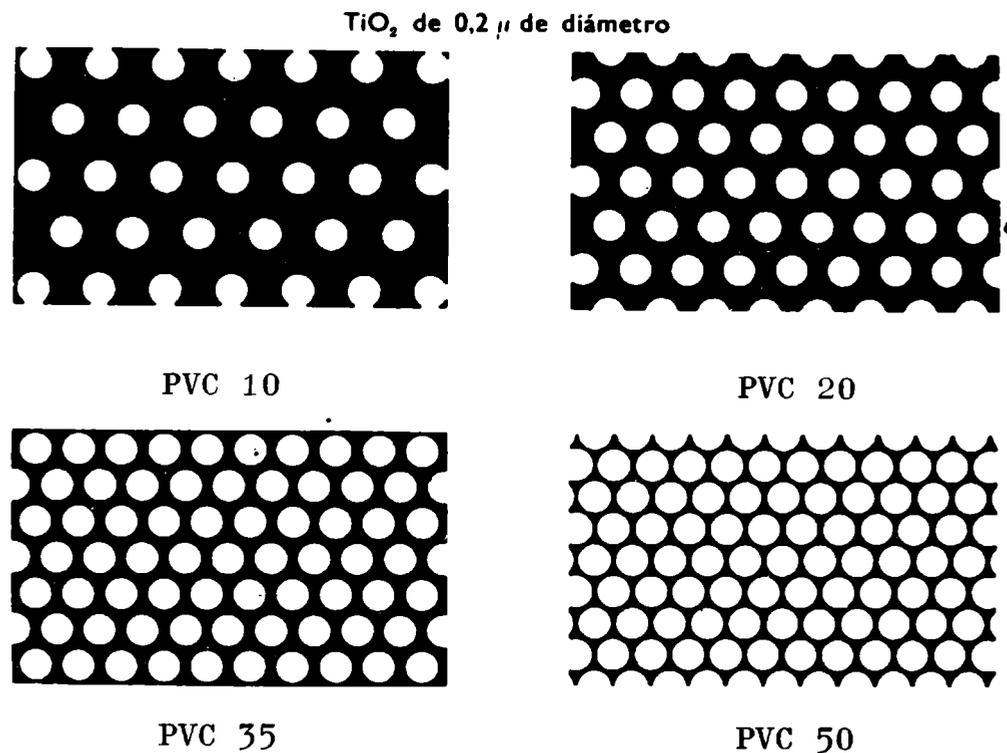


Fig. 20.- Representación de la separación entre partículas para diversas concentraciones de pigmento (PVC 10, 20, 35 y 50 respectivamente)

Los valores de PVC pueden establecerse a partir de los "bulking values" de los pigmentos utilizados, o por cálculo (Patton, Paint flow and pigment dispersion, 192/195).

4.2 Selección de los aditivos

Este aspecto es particularmente significativo por la importancia que tienen los aditivos en el proceso de dispersión, permitiendo modificar propiedades de las materias primas empleadas.

Los aditivos que emplea la industria de pinturas son muy variados. Un aditivo además puede tener diferente efectividad según el tipo de pintura en que se emplee o la proporción o la forma en que es agregado.

Consideraremos los casos más importantes.

4.2.1 Agentes humectantes

La dispersión de un pigmento en un vehículo es una operación que requiere conocer las propiedades de ambos, para elegir el método más adecuado y

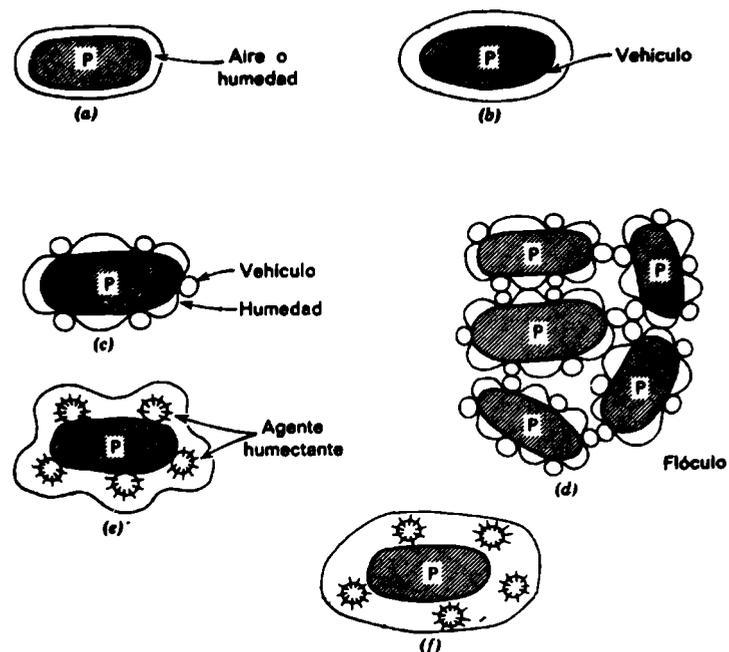


Fig. 21.- Algunos aspectos de la humectación de las partículas de pigmentos

- (a) Partícula de pigmento con aire o humedad adherida sobre su superficie.
- (b) Partícula humectada completamente por el vehículo.
- (c) Partícula humectada parcialmente y reteniendo una cantidad de humedad o aire sobre su superficie.
- (d) Flóculo formado por partículas (c).
- (e) La adición de agentes humectantes permite una humectación completa por el vehículo a pesar de la presencia de humedad.
- (f) La presencia de un agente humectante desplaza la humedad de la superficie del pigmento y la partícula se dispersa en el vehículo.

económico. Posiblemente uno de los aspectos más significativos, luego de seleccionadas las materias primas, es el grado de humectabilidad del pigmento por el vehículo.

Los pigmentos son sólidos (orgánicos o inorgánicos), finamente divididos, variando en ellos la forma de las partículas, la distribución de tamaño de las mismas y las fuerzas de cohesión que tienden a aglomerar dichas partículas en otras mayores.

Las partículas de pigmento tienen generalmente humedad en su superficie, lo que se representa en la figura 21, a; dicha humedad debe ser reemplazada, durante la dispersión, por el vehículo (b), eliminando el aire y la humedad superficial (c). Se debe evitar la presencia de agregados del tipo indicado en (d) o en la figura 22, a fin de que el pigmento quede adecuadamente dispersado u orientado en el seno de la pintura.

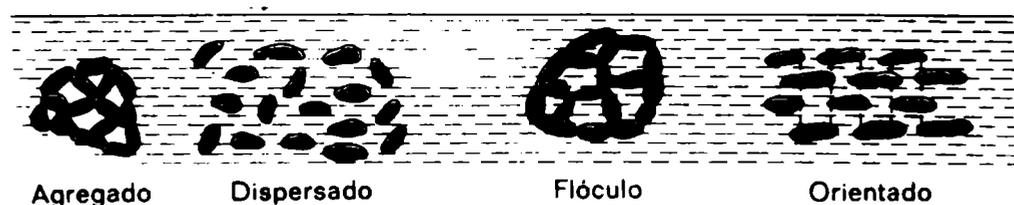


Fig. 22.- Situaciones del pigmento en el seno de la pintura

La propiedad que regula este reemplazo se denomina "humectabilidad" o "mojabilidad" del pigmento, y varía mucho de uno a otro material. Se los puede clasificar, desde este punto de vista, en hidrófilos o hidrofílicos neutros o hidrófobos.

Los pigmentos hidrófilos se mojan más fácilmente por el agua que por los vehículos orgánicos. La mayor parte de los pigmentos inorgánicos se encuentran dentro de este tipo, mientras que los colorantes orgánicos son hidrófobos, por lo que se requiere el uso de aditivos con grupos polares que faciliten esta operación, especialmente teniendo en cuenta que también los vehículos varían mucho en su capacidad para "mojar" y dispersar los pigmentos.

La tensión interfacial es la fuerza que retarda la "mojabilidad" de los pigmentos durante la molienda. Esa tensión interfacial se puede reducir mediante el uso de aditivos que actúan como agentes tensioactivos, surfactantes o humectantes, los que favorecen el contacto entre líquidos y sólidos por la orientación de sus grupos polares (el hidrófilo hacia el pigmento, el hidrocarbonado hacia el vehículo), como se muestra en la figura 23.

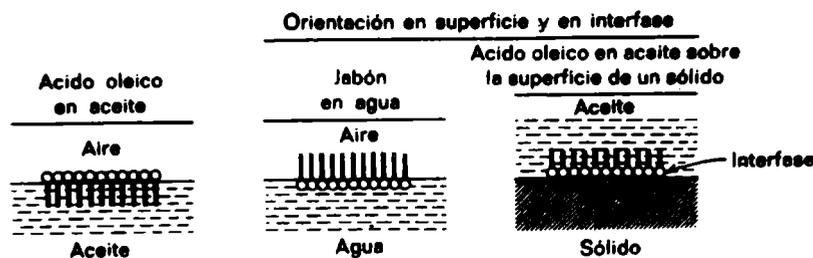


Fig. 23

El efecto de la disminución de la tensión superficial permite al vehículo o ligante penetrar en los aglomerados de las partículas de pigmento cohesionadas, desalojar el aire (fig.21), separar las partículas y rodear a cada una con el vehículo.

Generalmente se agregan en proporciones del orden del 0,5-1,0 %; en proporciones mayores pueden afectar las características de resistencia del film. Generalmente se incorporan disueltos en los disolventes durante la molienda, o disueltos en disolventes en una etapa previa a la dispersión, de tal manera de empastarlos con los pigmentos. Alcoholes, fenoles, ácidos grasos, aminas, éteres, ésteres, jabones metálicos y compuestos sulfatados y sulfonados cumplen adecuadamente esta función.

La relación entre la tensión superficial del líquido (pintura) y el sustrato, aspecto que influye en la facilidad de aplicación del film y en la obtención de una película bien adherida, se representa en la figura 24. En ella (a) indica ángulo de contacto 0° , es decir mojabilidad perfecta; la tensión interfacial es muy pequeña. En (b) se tiene un ángulo de contacto menor de 90° , lo que indica buena humectabilidad; si el ángulo es superior a 90° la humectabilidad es mala (c) y si es de 180° no hay humectabilidad. Este aspecto es también de mucha importancia para el formulador.

Los agentes humectantes se pueden incorporar directamente a los pigmentos, disueltos en un disolvente volátil; evaporado éste queda el pigmento revestido por el surfactante. Esta operación la hace generalmente el fabricante del pigmento.

En caso contrario, el fabricante de pintura agrega el agente tensioactivo al vehículo antes de incorporar el pigmento.

4.2.2 Agentes antisedimentantes

Una propiedad importante en las pinturas es la estabilidad en el enva-

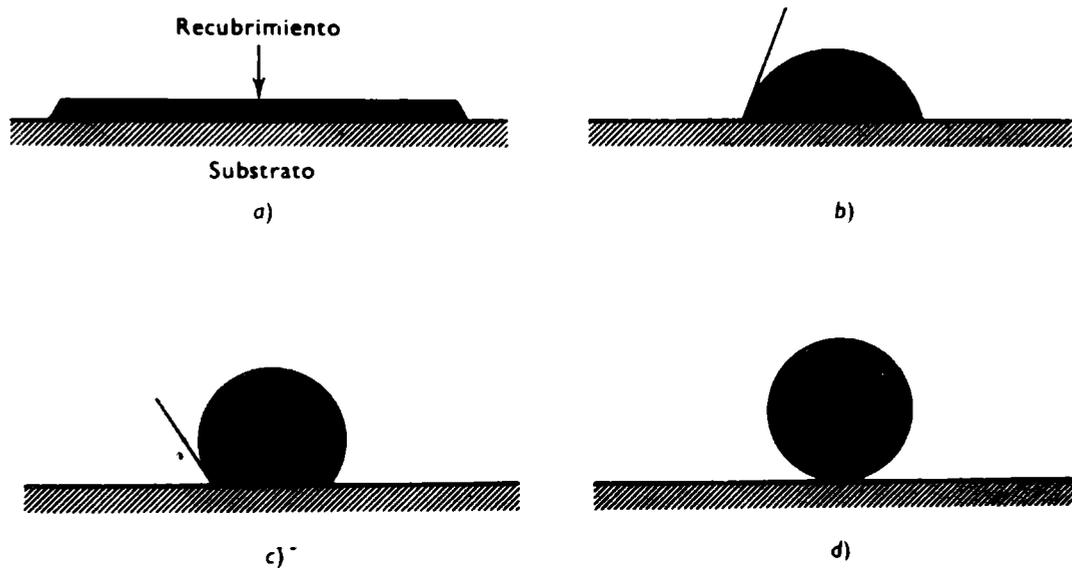
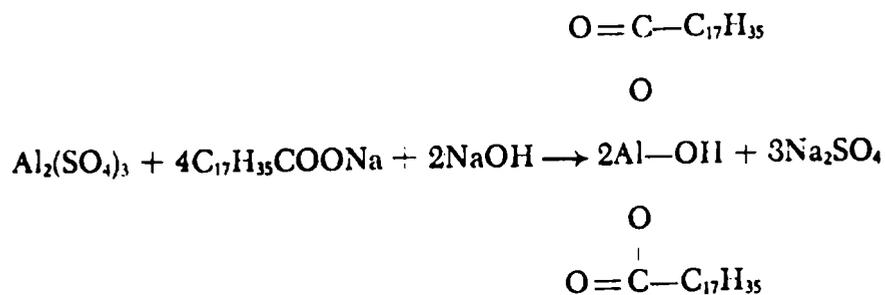


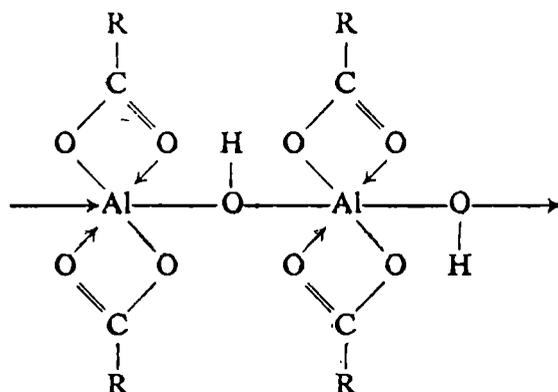
Fig. 24.- a) Angulo de contacto 0° , mojabilidad perfecta. Tensión entre fases pequeña. b) Angulo de contacto menor de 90° , buena mojabilidad. c) Angulo de contacto superior a 90° , mala mojabilidad. d) Angulo de contacto igual a 180° , no hay mojabilidad. Tensión interfacial alta.

se durante un tiempo prolongado; el fabricante debe evitar que se produzcan depósitos duros o difícilmente reincorporables, que pueden provocar una mala aplicación, al quedar pigmento en el fondo de los recipientes.

En general la viscosidad del vehículo es un factor importante, y cuanto mayor es la viscosidad menor es la tendencia del pigmento a depositarse. En el caso en que se usan pigmentos de elevado peso específico, se pueden emplear ciertos jabones metálicos, como el estearato de aluminio, cuya estructura exacta no se conoce; su formación puede presentarse de acuerdo con la siguiente ecuación:



En esta estructura aparecen seis enlaces coordinados, y las moléculas están unidas a través de átomos de Al y O en forma tetraédrica, con las cadenas de ácidos grasos extendidas lateralmente. Mediante estudios de las características de las soluciones y por microscopía electrónica, se ha deducido que complejos del tipo



forman agregados o micelas en hidrocarburos que se comportan como geles y actúan como espesante. La temperatura y la velocidad de molienda son factores importantes para lograr el efecto deseado.

El estearato de aluminio también tiene efecto mateante sobre la película. Este efecto se produce porque las partículas pequeñas y medianas del aditivo se distribuyen en la superficie de la película, reduciendo la reflectancia especular de la luz en la misma.

4.2.3 Modificadores de la viscosidad. Agentes tixotrópicos.

El incremento de los sólidos del vehículo, del pigmento o de ambos, produce pinturas de viscosidad real más alta.

Sin embargo, actualmente se emplean aditivos que producen falsa consistencia o tixotropía. La tixotropía es la propiedad de reducir temporariamente la viscosidad bajo la influencia de las fuerzas de corte que se producen al agitar el líquido, aplicar a pincel, etc., volviéndose a la viscosidad original cuando termina dicho efecto. Esta es una propiedad que permite la aplicación de revestimientos en altos espesores ("high-build paints") sin que se produzcan chorreaduras o corrimientos.

En el caso de los líquidos, se denominan de comportamiento newtoniano aquellos en los que el flujo es directamente proporcional a la fuerza aplicada para deformarlos (agua, glicerina, aceites), y la representación grá-

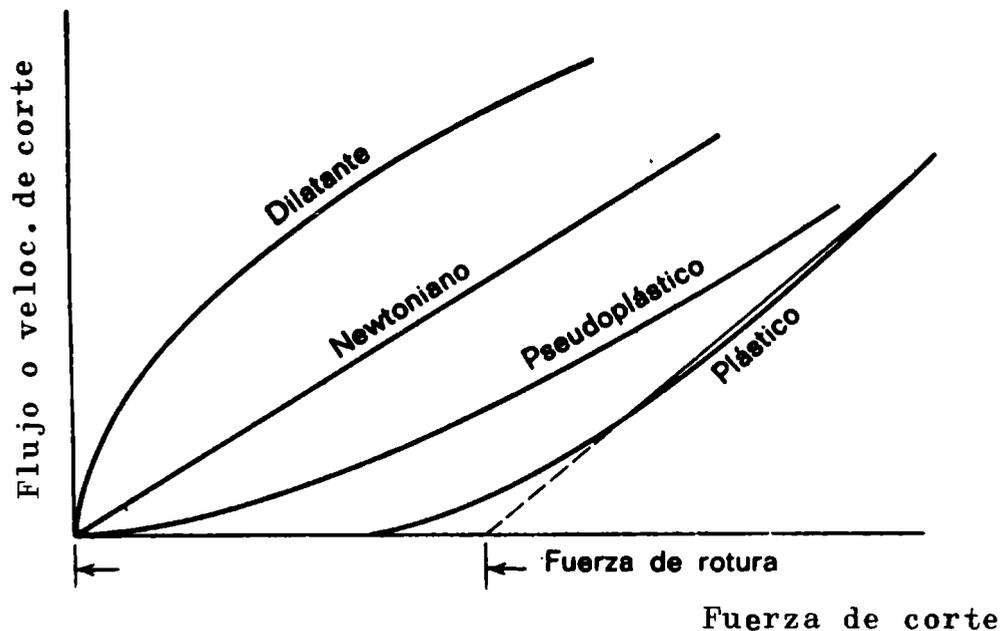


Fig. 25.- Curvas generales de viscosidad

fica de los datos obtenidos da lugar a una línea recta con la ordenada en el origen igual a cero.

Las dispersiones de sólidos en líquidos presentan diferentes tipos de flujo, de acuerdo con el comportamiento particular del sistema en cada caso.

Es importante que el flujo se mantenga después de la aplicación, porque es lo que permite la eliminación de marcas de pincel en la película final.

Algunas pinturas tienen una alta viscosidad aparente, que se pierde por agitación. Son pinturas de consistencia plástica (fig. 25) y que requieren una cierta fuerza mínima inicial ("yield value").

Si las pinturas fluyen tan pronto como se las somete a agitación, se dice que presentan viscosidad pseudoplástica. Finalmente, otro caso, no frecuente en pinturas, es el de la viscosidad dilatante, que corresponde a los productos cuya viscosidad aumenta por agitación.

Los cuatro tipos de curvas se representan en la figura 25.

Las pinturas tixotrópicas requieren un cierto esfuerzo inicial para reducir la viscosidad, y luego la fluidez se mantiene, dentro de ciertos límites, aunque la fuerza inicial citada disminuya.

Este tipo de viscosidad se determina mediante el uso de viscosímetros rotacionales con los que se obtienen valores que, graficados, nos indican diferencias entre los que se obtienen al ir aumentando la velocidad del viscosímetro (curva inferior de la fig. 26) y los que se logran, luego del má-

ximo (A), cuando se va disminuyendo esta. La diferencia entre ambos valores es una medida de la tixotropía del líquido.

Viscosímetros para este tipo de medidas en planta son los denominados Rotothinners (figura 27), que pueden seleccionarse, según las necesidades,

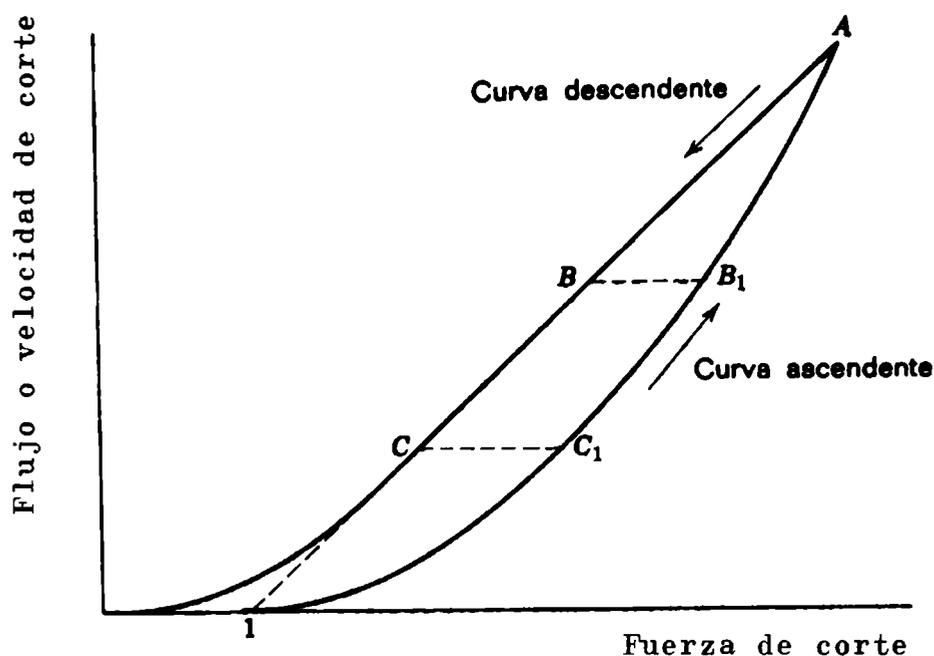


Fig. 26.- Curva de flujo tixotrópico

para viscosidades de hasta 0,5 poise (divisiones al 0,1 poise), 0 a 15 poise (divisiones al 0,1), 0-65 poise y 0-340 poise (divisiones 1 poise).

La distancia entre las curvas o el área indicada en la figura como B-B₁-C₁-C, da una medida arbitraria o convencional que permite cuantificar en forma aproximada la tixotropía de una pintura. Si no hay tixotropía las curvas son coincidentes.

Agentes tixotrópicos orgánicos ("castor oil") o inorgánicos (Bentone 34 o 38, que son arcillas tratadas con aminas), incorporados en forma de geles preparados en condiciones determinadas de agitación y temperatura y mediante el empleo de solventes adecuados, producen los efectos mencionados más arriba. Dichos geles son estables y se incorporan previamente a la adición de los pigmentos o al final del proceso, según lo aconseje el tipo de formulación.

4.2.4 Agentes antipiel ("antiskinning")

La película o "piel" que se forma en la superficie de la pintura, en el interior del recipiente, es una condición perjudicial, ya que por una parte se elimina vehículo (y se modifican parcialmente las propiedades de la pin-

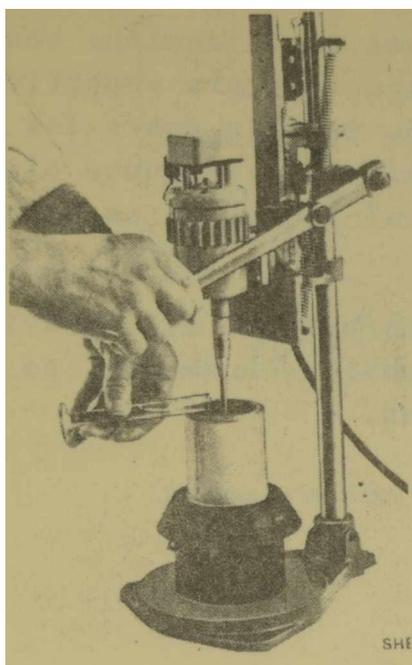


Fig. 27.- Rotothinner

en su mayor parte, en las pinturas y esmaltes que secan al aire por oxidación, por las causas apuntadas más arriba.

Para evitar este defecto se utilizan aditivos antioxidantes, que son volátiles para no interferir en el secado de la película, pero con una tensión de vapor adecuada para que no se eliminen de la masa líquida en el recipiente. Algunas oximas, tales como la metil-cetoxima (0,2 % en peso sobre la pintura), butiraldoxima, fenoles (guayacol), etc., son muy eficaces.

4.2.5 Agentes mateantes

La relación pigmento/vehículo es la variable fundamental en lo que respecta a regular el brillo de un film. Una película no pigmentada tiene un brillo muy alto; el agregado de pigmento, hasta un 20 %, no lo afecta sensiblemente, pero valores más altos van produciendo un decrecimiento gradual, pudiéndose llegar a productos semi-mates o mates. Esta es una condición deseable en los productos de fondo (imprimaciones) pues favorecen, por mayor rugosidad, la adhesión de las capas de terminación. Los agentes mateantes, tales como el estearato de aluminio ya citado, los de calcio o de cinc, las sílices coloidales, etc., permiten ajustar el brillo a lo requerido por las especificaciones.

4.2.6 Absorbedores de ultravioleta

Normalmente la resistencia a la luz de una película de pintura está vinculada con la adecuada selección del pigmento y del vehículo, y a una correcta relación entre ambos, especialmente en los productos para exterior.

tura, al cambiar la relación pigmento/vehículo) y, en segundo lugar, porque dicha película puede romperse por agitación o por simple movimiento del recipiente, introduciéndose en la pintura impurezas que obligan a su filtrado posterior.

El fenómeno que conduce a la formación de este gel primero, y de una capa dura posteriormente, es bastante similar al que tiene lugar durante el secado de la pintura. El problema pasa a ser sumamente grave si el proceso continúa hasta llegarse a la gelificación total de la pintura.

Se reduce apreciablemente en los envases totalmente llenos, y se agrava en los parcialmente llenos, por el aire presente.

La formación de película tiene lugar,

La fracción ultravioleta de la luz solar es el principal agente destructor de la película, ya que acelera los procesos de oxidación, endurece el film y puede llegarse al cuarteado o agrietado (rotura superficial o en profundidad, respectivamente) del mismo. Actúa también sobre los pigmentos, modificando su color (decoloración). El tizado de algunos pigmentos blancos (que está asociado a la degradación del vehículo) es otra manifestación de esta acción.

En las formulaciones pueden incorporarse absorbedores de ultravioleta, lo cual es aconsejable particularmente en aquellos productos (no pigmentados) que no tienen pigmentos que los protejan.

5. ELABORACION DE PINTURAS ANTICORROSIVAS

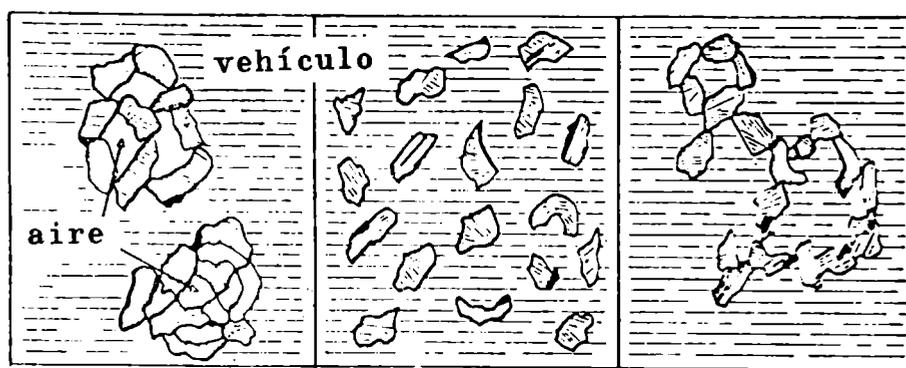
5.1 Aspectos generales

Los aspectos fundamentales dentro del proceso de fabricación de una pintura son, en primer término, la preparación del vehículo, ya considerado, y luego la dispersión del sólido (pigmento) en dicho líquido, hasta alcanzar un grado de fineza determinado. No se trata de una verdadera molienda, como normalmente se denomina la operación, puesto que el pigmento tiene ya el tamaño de partícula requerido (como mínimo los pigmentos pasan el tamiz nº 325 o 44 μ).

Si bien los pigmentos pueden estar aglomerados, como se indica en el primer cuadro de la figura 28 y como ya se consideró en el punto 4.2, pueden ser fácilmente dispersados en el seno del líquido por agitación. En este proceso hay en primer término una humectación de la partícula (desplazamiento de aire, de gases o de agua y reemplazo por vehículo), luego una acción mecánica para desaglomerar, y finalmente ocurre la dispersión propiamente dicha, a fin de lograr que la separación adquiera carácter permanente.

Patton representa gráficamente (fig. 29) los grados de dispersión correspondientes a diferentes tipos de pigmento, indica las características de la película en función de los valores obtenidos en la cuña Hegman, y finalmente el tipo de dispersión que corresponde a cada tamaño de partícula y el medio de detección (ojo humano, microscopio o microscopio electrónico) necesario para apreciarla.

Con la dispersión lograda, o con el empleo de aditivos tixotrópicos



Aglomeración Dispersión o defloculación Floculación

Figura 28

para modificar la viscosidad y suspensión de los pigmentos, están relacionadas también las características de estabilidad del producto terminado. Estas pueden variar muy significativamente, como se lo representa en la figura 30. Recordemos, que la viscosidad del vehículo es también un factor determinante en este sentido.

El control de la fineza lograda luego de la dispersión de los pigmentos se realiza mediante la denominada cuña (Hegman, ASTM D 1210-54, o IRAM 1109). En un bloque de acero duro se tiene una cavidad central de profundidad decreciente: en la profundidad mayor se coloca la pintura y se extiende hacia el otro extremo con un dispositivo adecuado (figura 31). El grado de dispersión se aprecia a ojo desnudo, observando la superficie a 45 grados, lo que permite establecer dónde aparecen las partículas de pigmento.

En la fig. 32 (cuña Hegman) se representan valores de molienda 2, 3, 4, 5, 6 y 7 respectivamente. Este último corresponde a un producto tipo esmalte; una pintura anticorrosiva puede tener valor 4-5. En la cuña IRAM los valores citados están invertidos, y la mayor dispersión (menor tamaño de partícula) corresponde a 0-1.

La relación entre estas escalas y la dispersión se indica también en el gráfico de Patton (fig. 29).

Resumiendo lo expuesto precedentemente, diremos que un alto grado de dispersión influye de la siguiente manera en las propiedades de una pintura:

- a) Aumentan el brillo y la textura de la película.

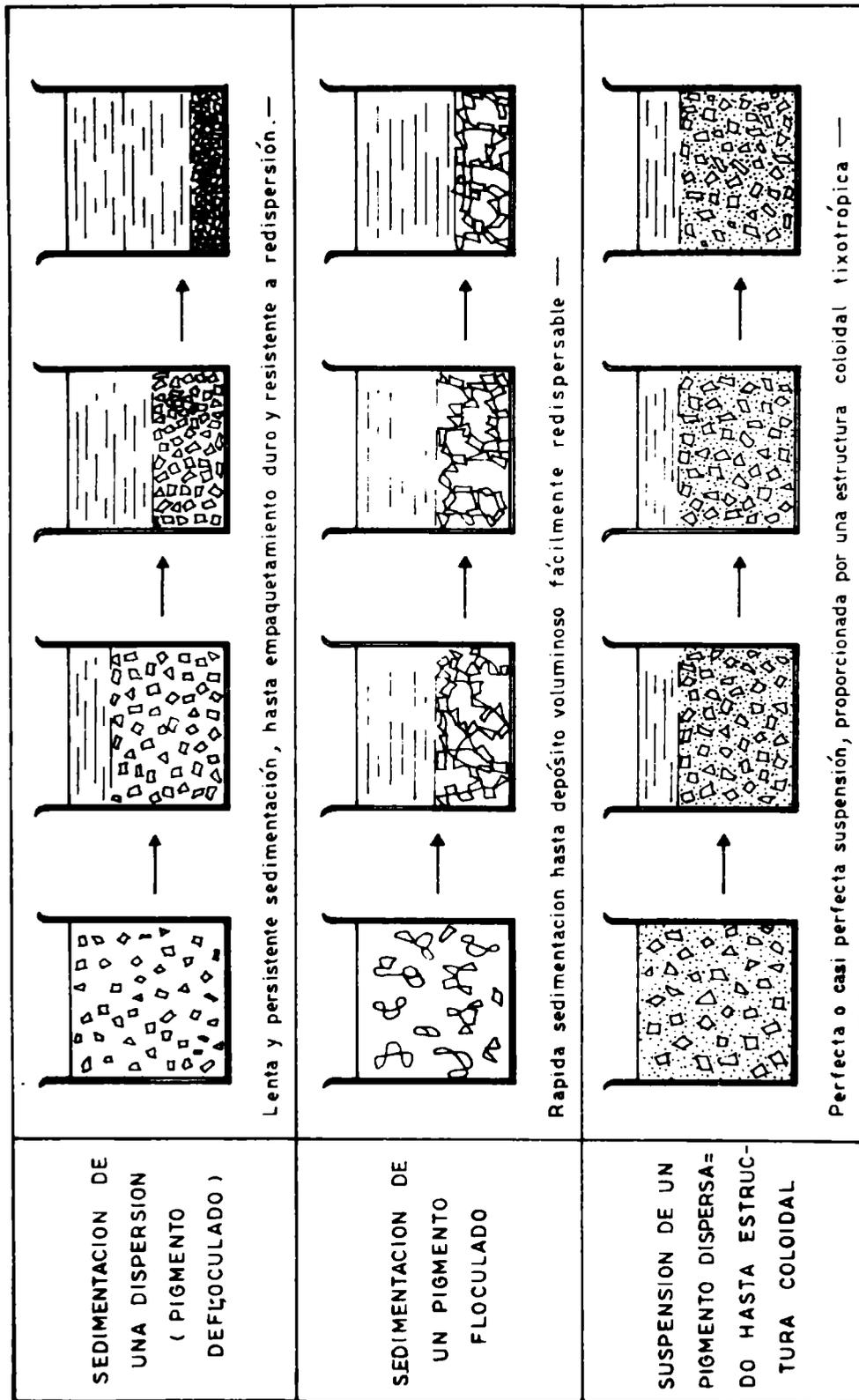


Figura 29

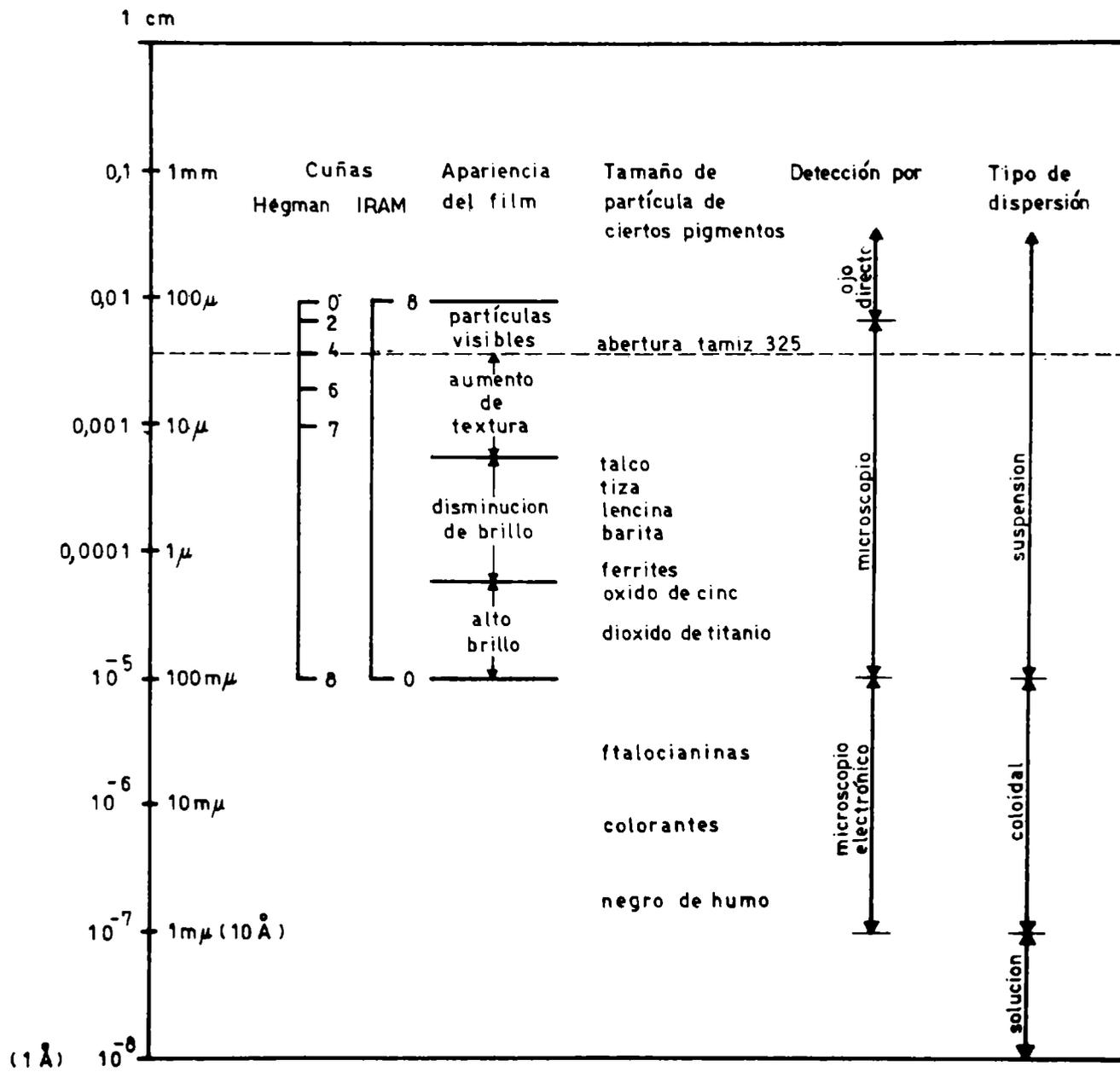


Figura 30

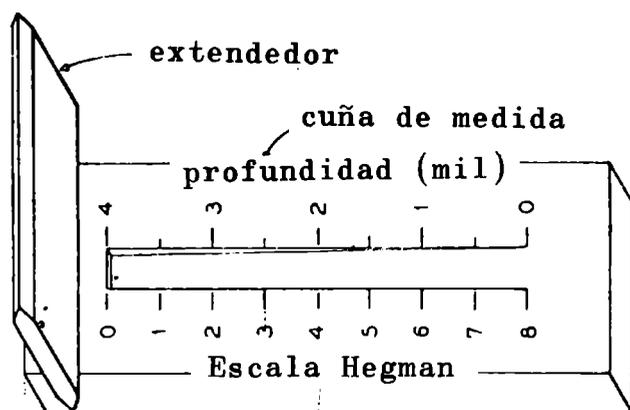


Fig. 31.- Cuña y dispositivo de aplicación

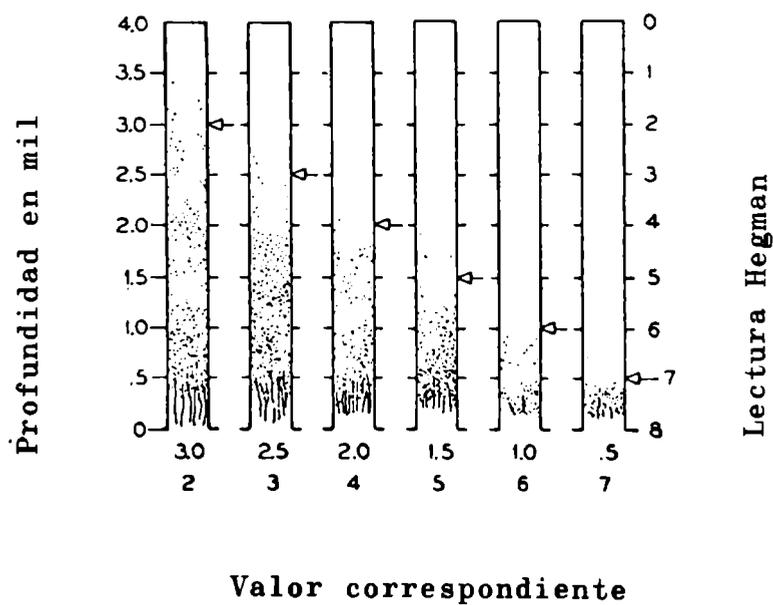


Fig. 32.- Representación de diferentes grados de dispersión (cuña Hegman)

- b) Aumenta el poder cubritivo (opacidad) de los pigmentos blancos y mejora la capacidad de teñido de los colores.
- c) Mejora la flotación de la partícula, disminuye la tendencia a la sedimentación y la tendencia al escurrimiento (sagging) del film.
- d) Influye sobre la durabilidad de la película (p. ej. en el caso de las pinturas antiincrustantes, una excesiva molienda del óxido cuproso produce resultados inferiores en cuanto a bioactividad, mientras que en una pintura anticorrosiva con diferentes pigmentos contribuye a mejorar su eficacia).

5.2 Molinos de bolas

Son recipientes cilíndricos, de acero o de porcelana, que normalmente se cargan con la totalidad de los componentes de la pintura (pigmento, vehículo y disolventes), se incorporan las bolas correspondientes (del mismo material que el molino) y se hacen rotar durante el tiempo necesario para llegar a un determinado valor de molienda.

Durante el proceso las bolas ruedan, deslizan o caen (efecto de cascada) en el interior de la masa. Esta acción se esquematiza en la fig. 33.

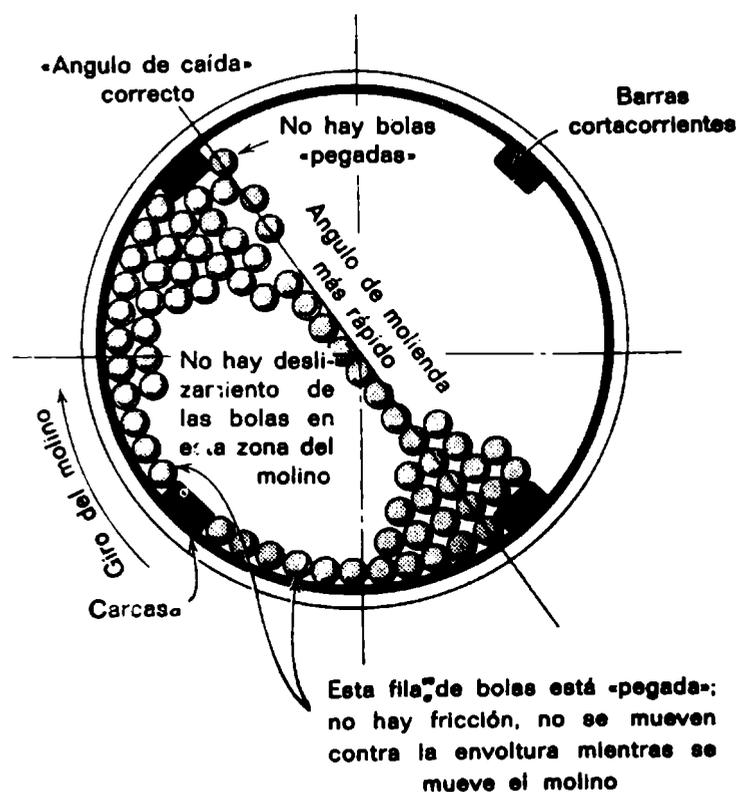


Fig. 33.- Representación esquemática de un molino de bolas para pinturas

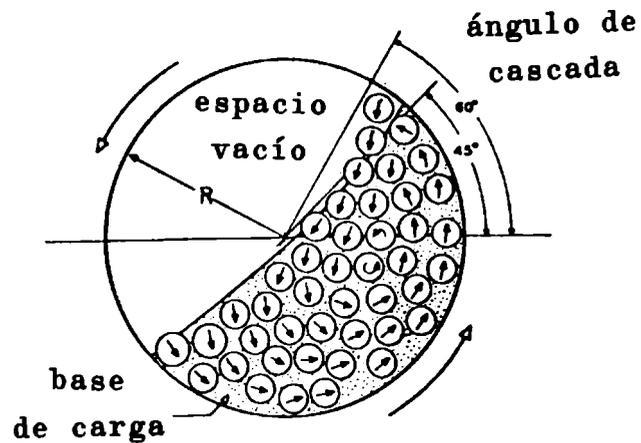


Fig. 34.- Acción de cascada en el interior de un molino de bolas

La dispersión se logra fundamentalmente por efecto de cascada (guías o placas de desviación en el interior de la olla favorecen este efecto); las partículas de pigmento son sometidas a impacto y esfuerzo de corte entre las bolas, como se ve en la fig. 34.

Para que una molienda sea efectiva se requiere un correcto ajuste de la velocidad de giro; se debe evitar que por excesiva velocidad las bolas queden adheridas al recipiente (por la fuerza centrífuga generada), sin deslizar o tener efecto de catarata, lo que disminuye la eficiencia del equipo.

Los tres tipos de acción se representan en la figura 35, donde se indica también, en forma repetitiva, el ya citado efecto de cascada.

El número de r.p.m. debe ser tal que el ángulo de caída oscile entre 45 y 50° con respecto a la horizontal.

Las ventajas de este tipo de equipos están dadas fundamentalmente por el hecho de que se reúne todo el proceso en una sola operación (se cargan todos los componentes); no hay prácticamente pérdidas por evaporación de los disolventes, ya que se trabaja en un sistema cerrado, y disminuyen los riesgos operativos; las posibilidades de contaminación (polvo o humedad ambiental) se reducen a los momentos de carga y descarga; la supervisión y mano de obra son mínimas y los costos de mantenimiento de los equipos muy bajos; finalmente, son aplicables a casi todos los tipos de pinturas, excepto las pastas y los productos de alta viscosidad.

El inconveniente mayor está dado por el hecho de que se necesitan tiempos altos (12 o 24 horas, por ej.) para lograr la dispersión deseada, y por el hecho del escaso aprovechamiento de la capacidad del molino, lo que reduce su rendimiento. En la fig. 36 se observa que normalmente la

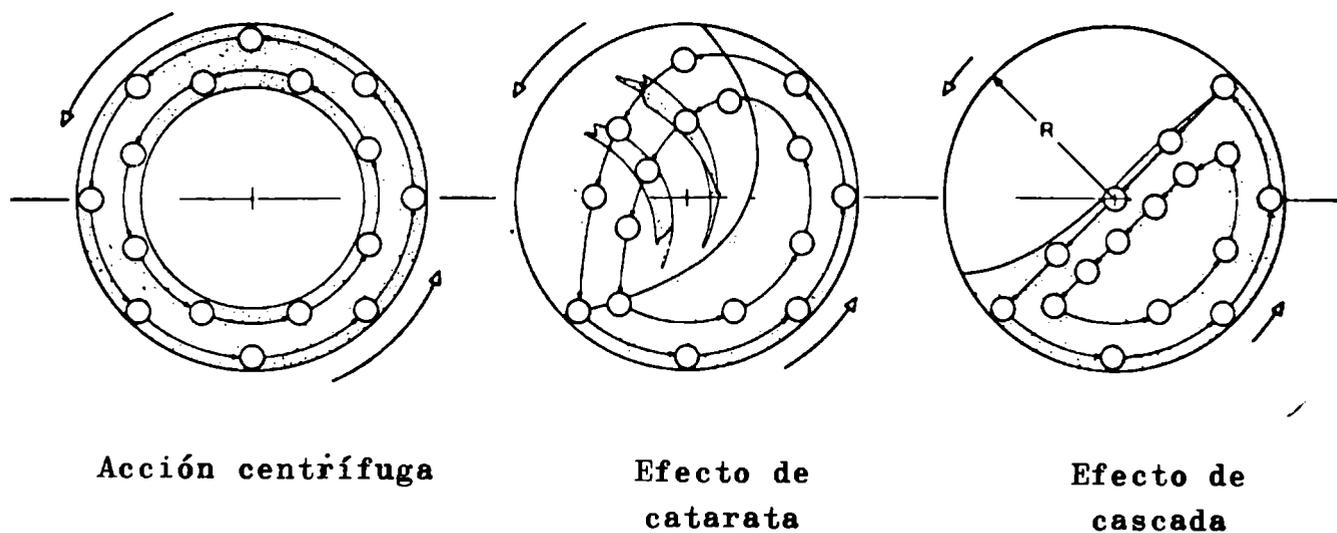


Fig. 35.- Representación del funcionamiento de un molino a bolas en función de la velocidad

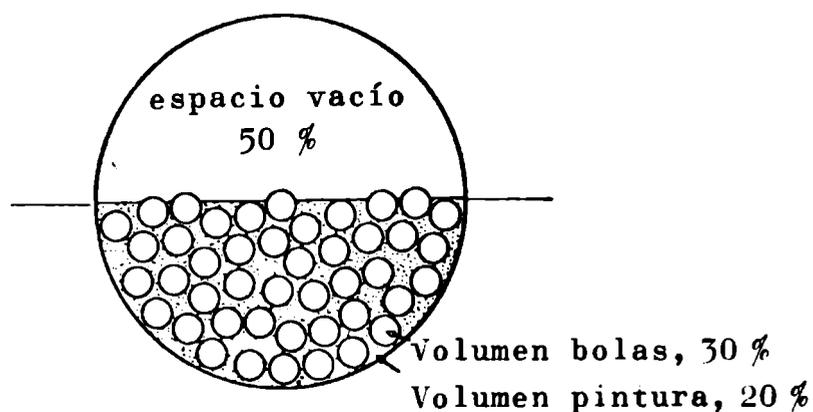


Fig. 36.- Relaciones de carga en un molino de bolas

cantidad de pintura nunca excede el 20 al 25 % del volumen de la olla, a lo que hay que agregar el material que queda retenido entre las bolas al descargar el recipiente (éste se reduce cuando la olla se emplea reiteradamente para una misma formulación).

El proceso debe ser ajustado en particular para cada tipo de pintura, y la viscosidad del ligante es un aspecto decisivo para el logro de una correcta dispersión.

5.3 Molinos de tres rodillos

Los molinos de rodillos tienen las características generales estable-

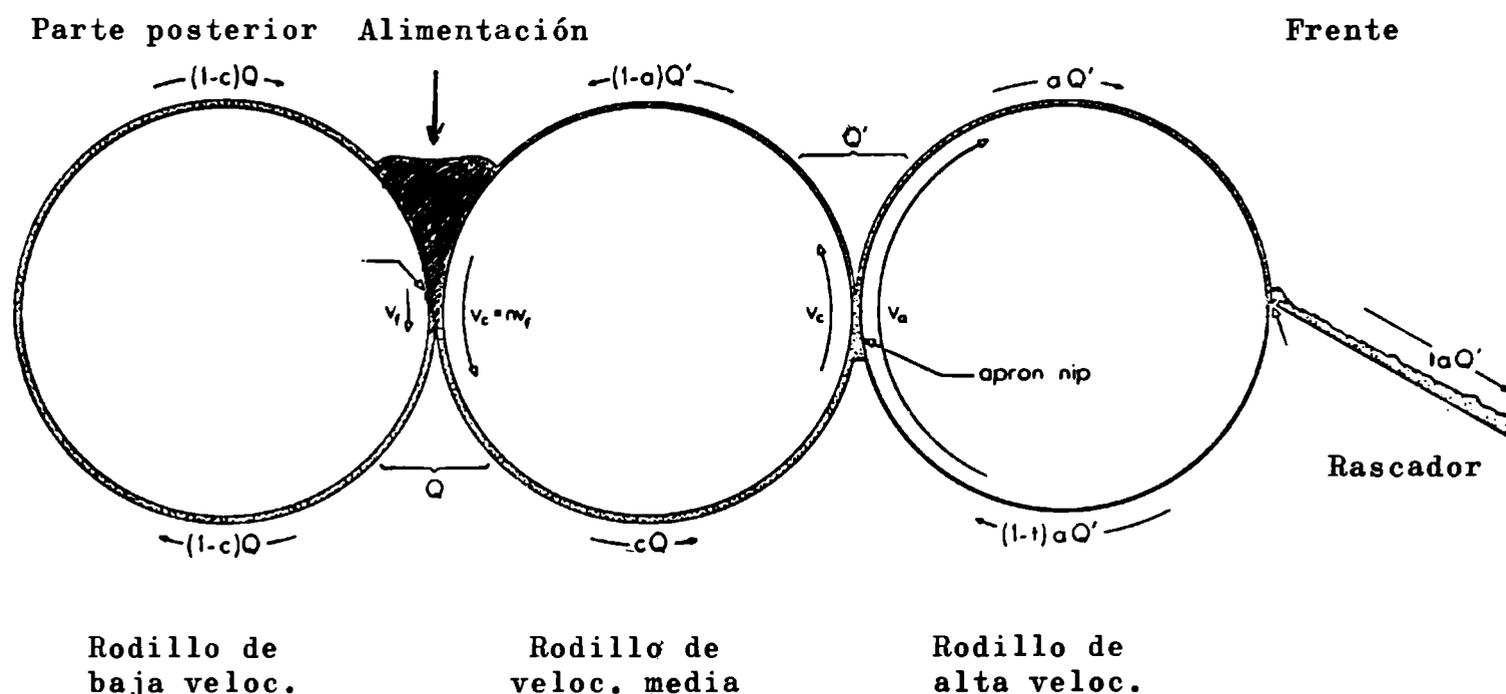


Fig. 37 - Esquema de un molino de tres rodillos indicando la entrada, salida y forma de circulación de la pasta

cidas en el esquema de la fig. 37, siendo de uso normal los de tres rodillos.

La acción de dispersión exige la preparación previa de la pasta con alta viscosidad (pigmento, y parte del vehículo); la misma se carga en la zona indicada como de alimentación, es decir entre el primero y el segundo rodillo (de izquierda a derecha); dispositivos adecuados evitan que la pasta fluya hacia los laterales, y un sistema de refrigeración permite la circulación de agua por el interior de los mismos.

Al funcionar los rodillos con diferente velocidad (relación 2:1 o 3:1) se favorece la dispersión, pues aumenta el esfuerzo de corte, a lo que se suma el efecto de compresión en la zona de contacto entre los rodillos (luz regulable). En general el primer rodillo gira a 40-45 r.p.m., el central a 120-130 y el de descarga a 350-400 r.p.m. El material se recircula entre los tres rodillos, siguiendo el sentido que marcan las flechas, durante el tiempo requerido, y finalmente se lo descarga mediante un rascador que se aplica al último rodillo.

En la figura 38 se observa, graficado, el efecto de compresión y el esfuerzo de corte sobre las partículas de pigmento entre el primero y segundo rodillo; dichas partículas son forzadas de tal manera que al emer-

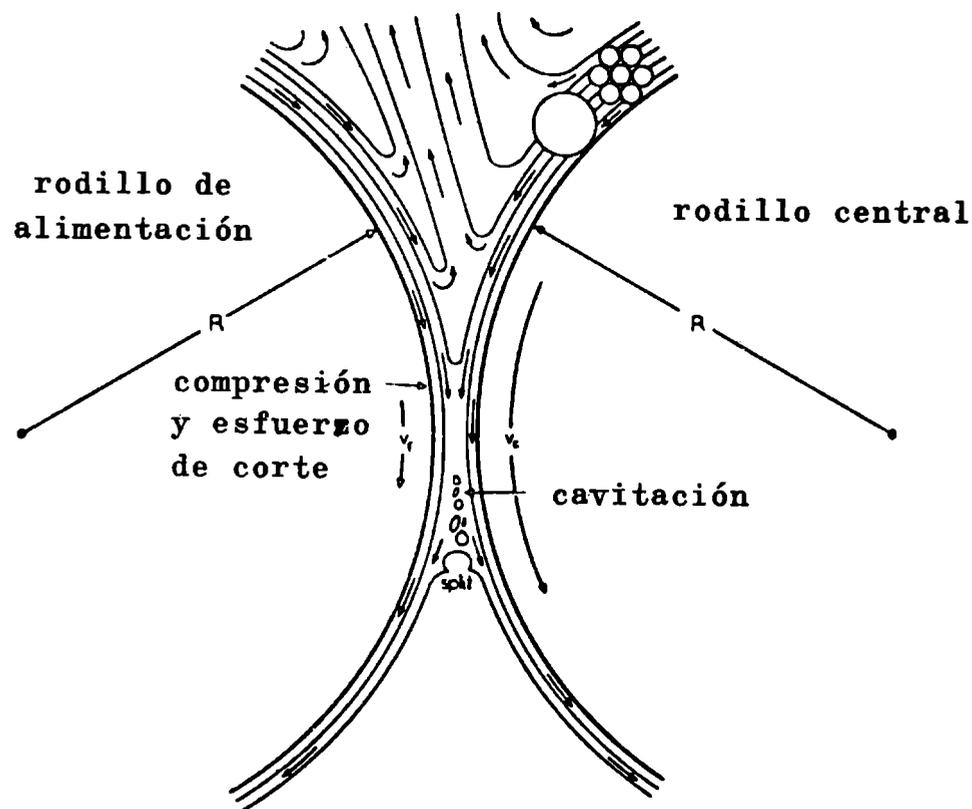


Fig. 38.- Detalle del trabajo efectuado entre el primero y el segundo rodillo del molino

ger por la parte inferior aparecen rotas y desagregados los aglomerados.

Las desventajas de este tipo de equipos radican, principalmente, en la baja capacidad de producción, la gran atención que requieren por parte del operador, y la elevada pérdida de volátiles por evaporación. Son especialmente apropiados para dispersar correctamente pigmentos con tamaño de partícula grande, que no pueden ser procesados en los molinos de bolas.

En la figura 39 se observa el aspecto general de un molino de rodillos de tipo industrial.

Como dato final, indicaremos que los productos obtenidos mediante este tipo de molinos deben ser adelgazados, en una etapa posterior, mediante el agregado de disolventes.

5.4 Molinos de alta velocidad

Se trata de equipos que trabajan corrientemente en dos etapas: una inicial, de dispersión del pigmento en el vehículo, y una segunda, de mo-

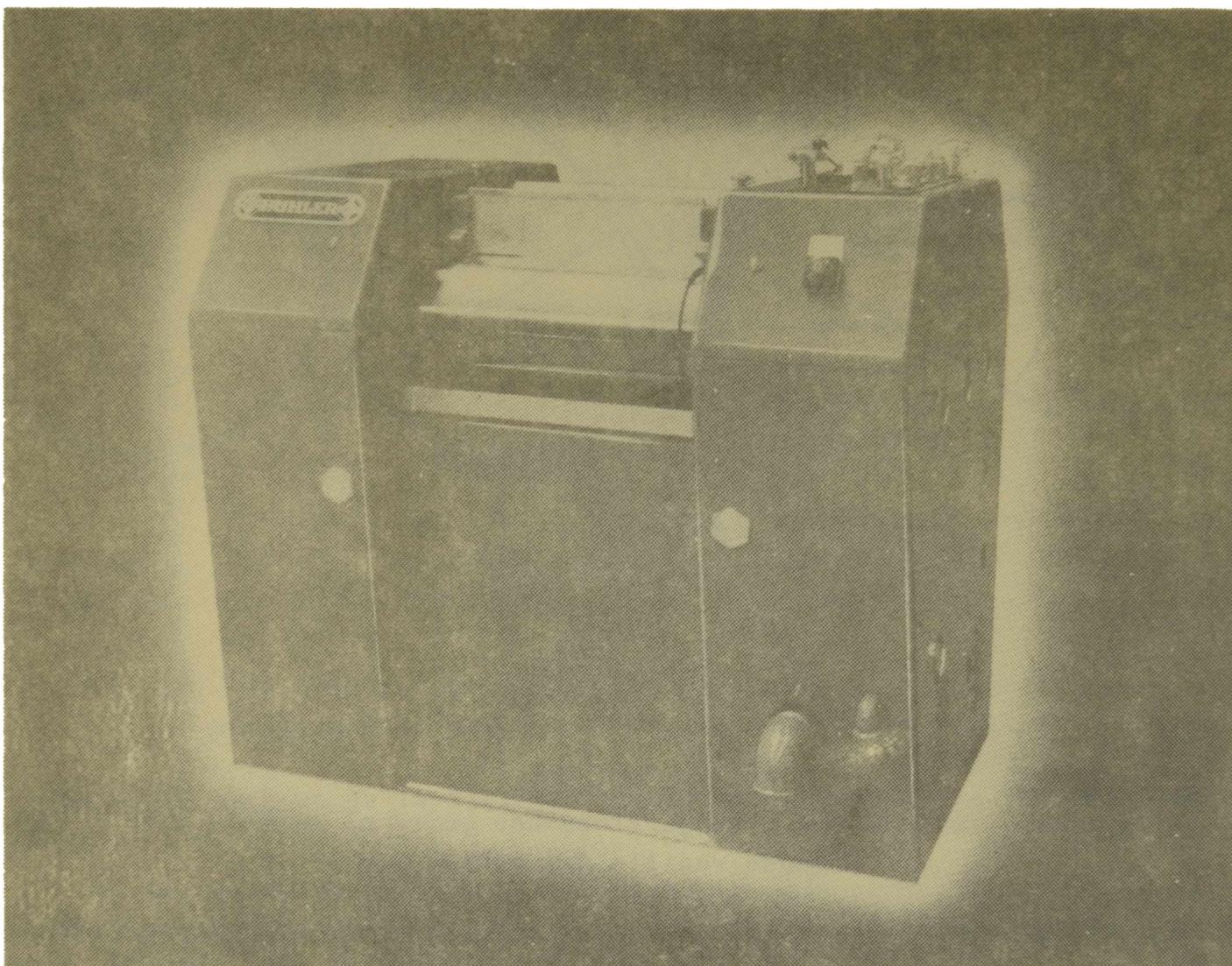


Fig. 39.- Molino de rodillos industrial

lienda, donde se acelera el proceso por la incorporación de bolillas de sílico-cuarcita. Se denominan también corrientemente como molinos de arena.

El mecanismo de agitación, en el primer caso, está constituido por una placa, con los bordes estriados, colocada en la parte inferior del eje; para la molienda se reemplaza ese agitador por una serie de placas paralelas, separadas entre sí por espaciadores adecuados, y que son las que contribuyen a producir el flujo dentro del recipiente. Este es una cuba de doble pared, por la que se hace circular agua, cuya temperatura puede ser regulada (fig. 40 y 41).

La velocidad es regulable.

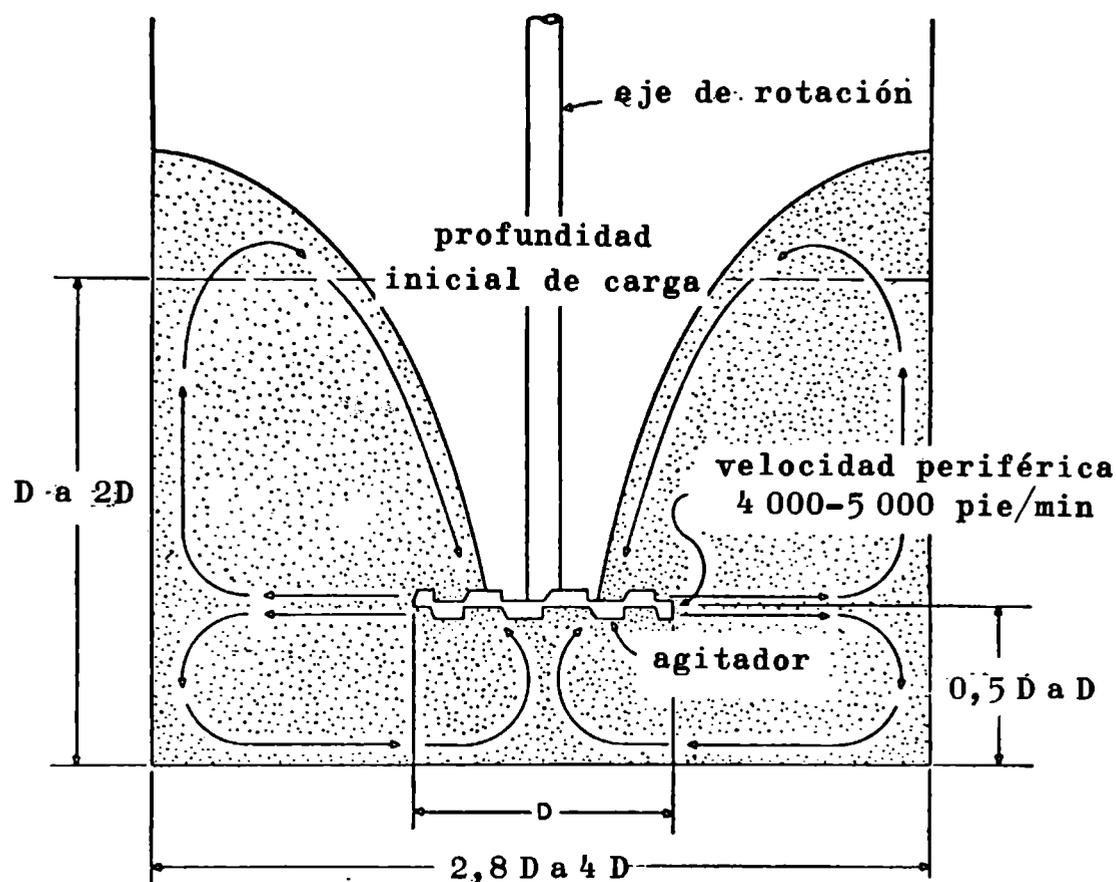


Fig. 40.- Agitación en un molino de arena, durante la primera etapa (dispersión)

La acción de molienda queda ejemplificada en la figura 42, donde las esferas mayores representan las bolillas, y las partículas de pigmento aparecen dibujadas en negro.

Estos equipos sirven para pinturas de todo tipo, y particularmente para las tixotrópicas o de alta viscosidad. De acuerdo con el tiempo de operación se pueden llevar los pigmentos hasta el grado de finura adecuado.

Los equipos industriales son en general de funcionamiento continuo, como se ve en la fig. 43 (vista panorámica), o en la fig. 44, donde se aprecia el esquema de circulación del producto. Exigen atención técnica especializada, pero tienen la ventaja de que se procesan en pocos minutos cantidades grandes de pintura, que requieren horas en otros equipos (por ejemplo en un molino de bolas).

El esfuerzo de corte es la acción principal que provoca la dispersión en este tipo de molinos. Las fuerzas se generan por el movimiento de las partículas en el interior de la cuba, en capas adyacentes, provocando

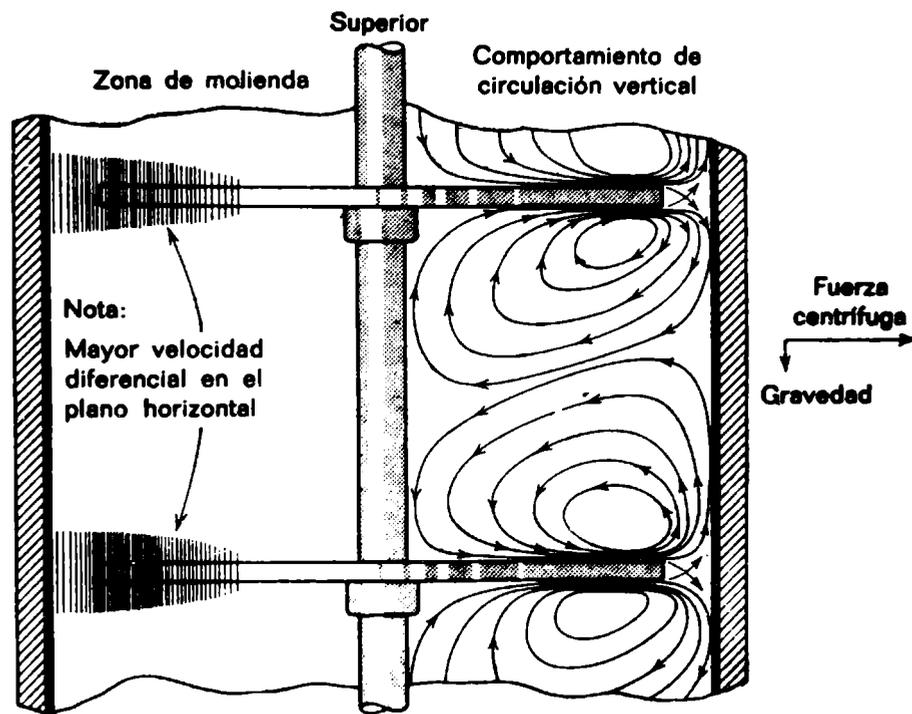


Fig. 41.- Representación esquemática de un molino de arena

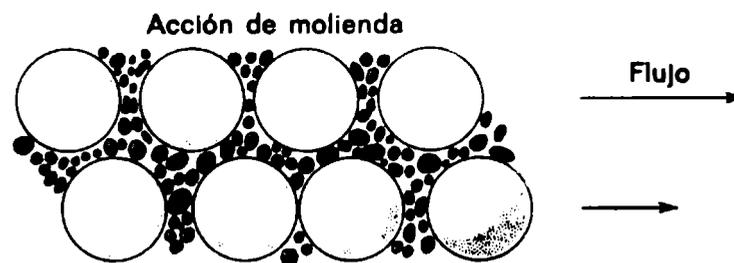


Fig. 42.- Acción de molienda desarrollada en un molino de arena

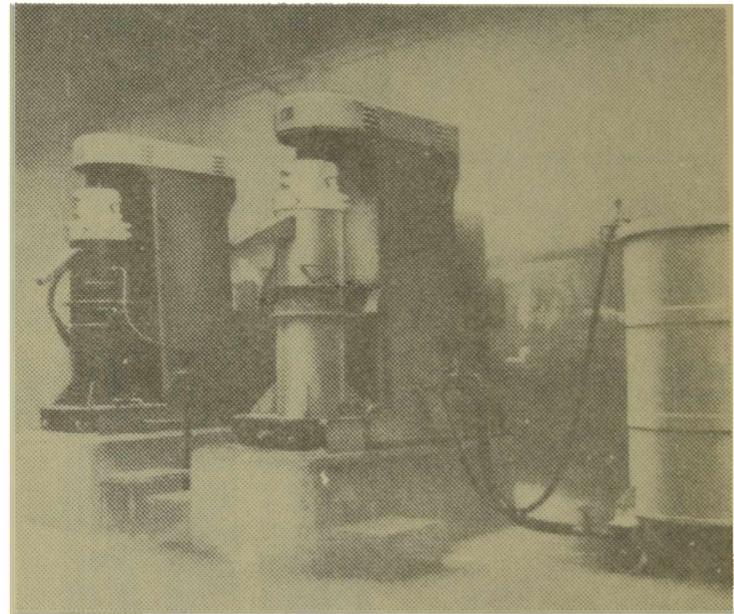
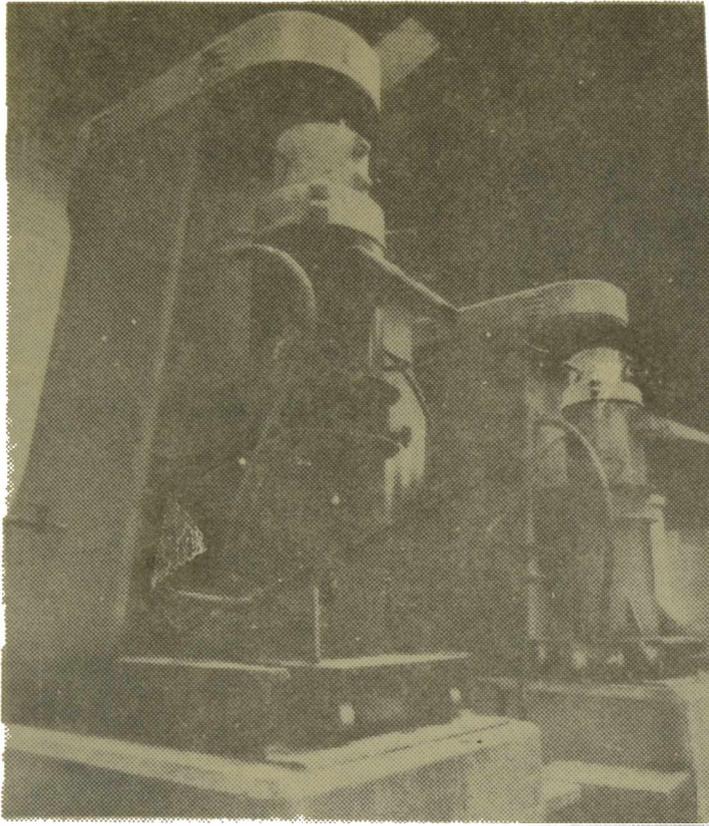


Fig. 43.- Dos vistas de molinos de alta velocidad para producción continua de pinturas

el desagregado de las mismas en forma similar a lo que ocurre en un molino de bolas, pero actuando más aceleradamente.

Son particularmente útiles para la preparación de pinturas con adición de geles destinados a lograr falso cuerpo. Estos geles se incorporan junto con los pigmentos y vehículo o al final del proceso, según la técnica elegida. Las operaciones se inician con la carga del vehículo, se hace funcionar el motor, y luego se va incorporando el pigmento gradualmente. Las relaciones de carga deben estar perfectamente ajustadas para lograr un producto de la viscosidad deseada y correctamente dispersado. Un filtrado final separa las bolas de la pintura.

5.5. Equipos de dispersión, molienda y desintegración simultáneos

Estos equipos cumplen las tres funciones simultáneamente, por lo que

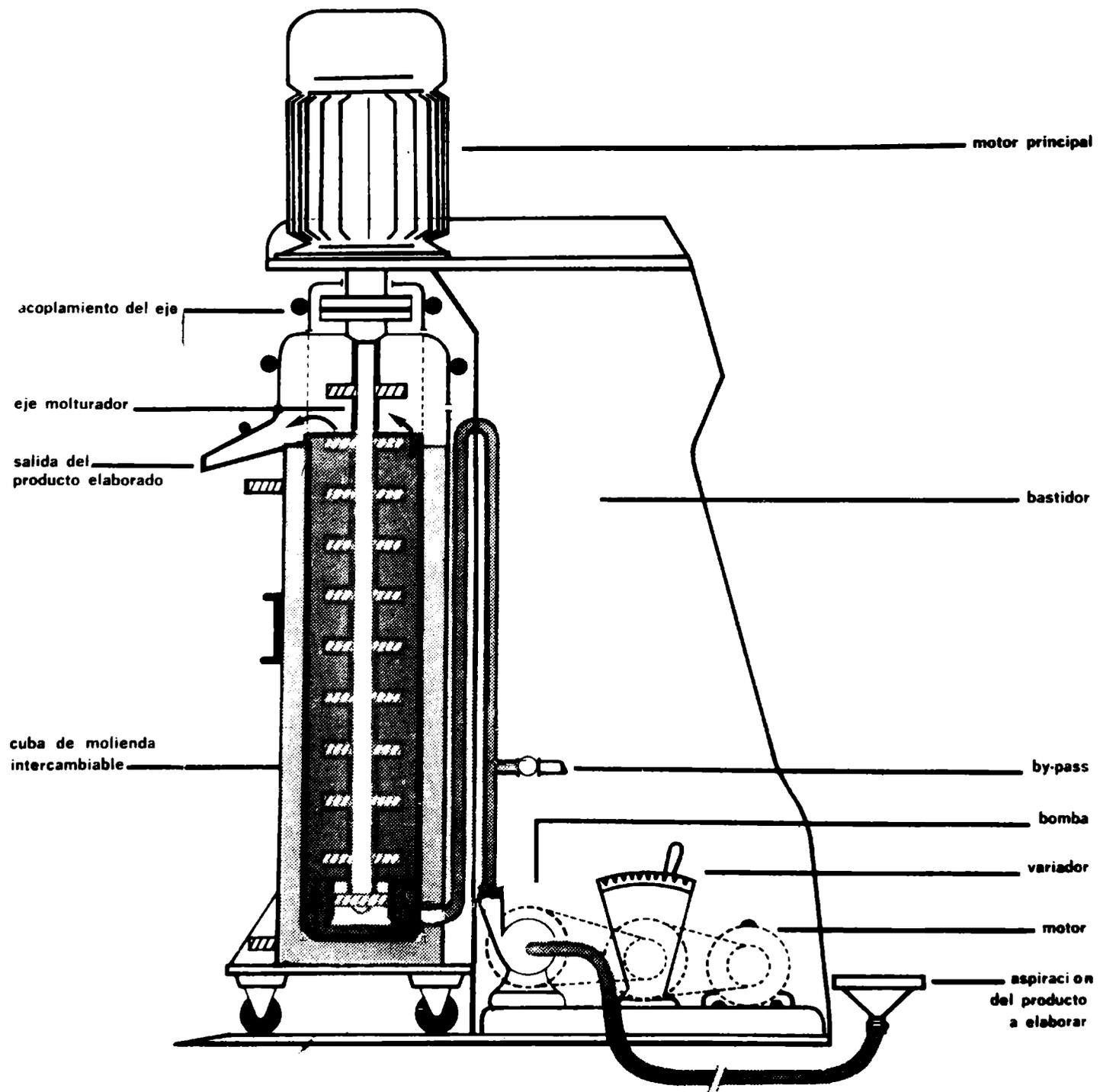


Fig. 44.- Corte esquemático de un molino de alta velocidad

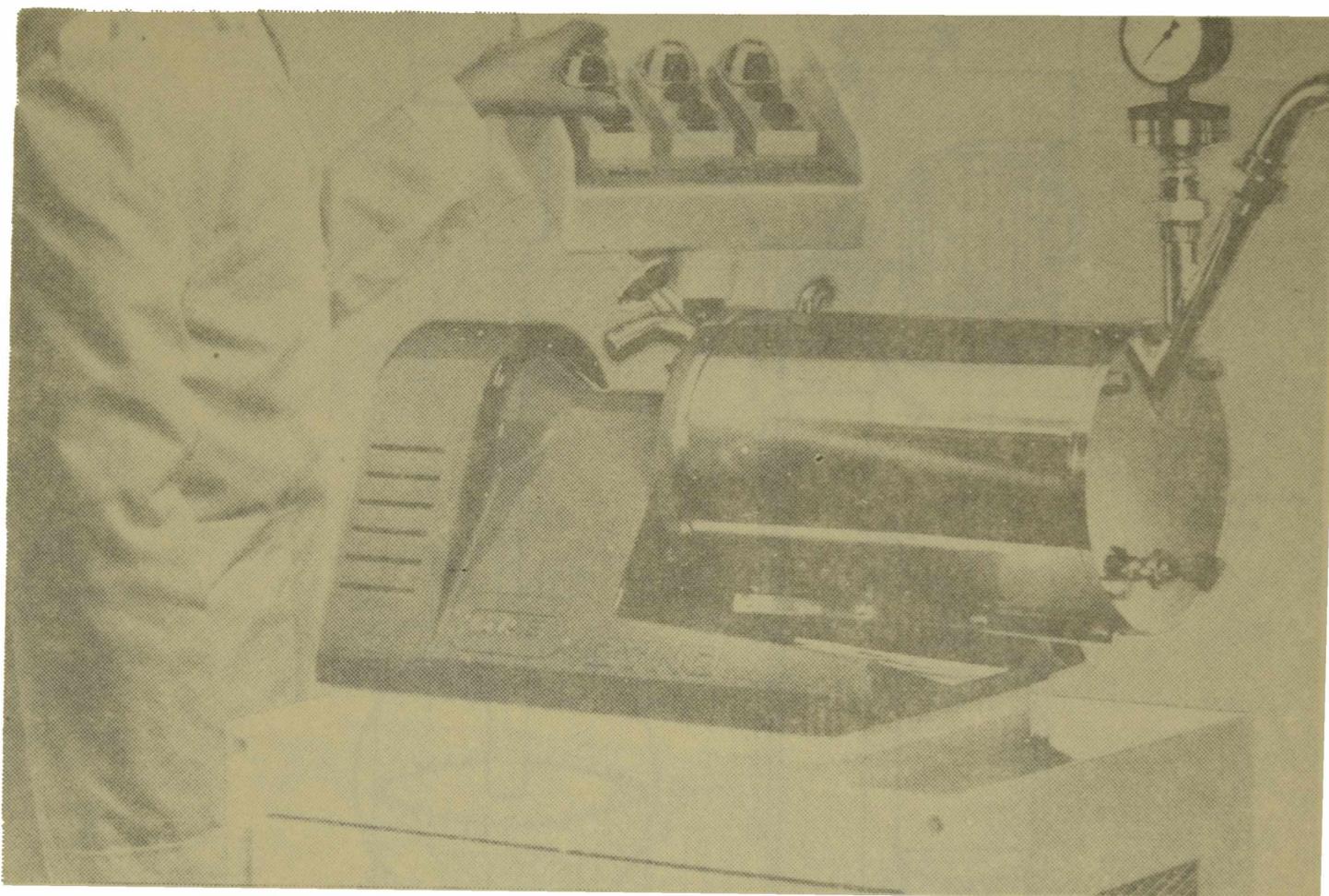


Fig. 45.- Vista general de un Dymo-

no exigen una perfecta selección de los pigmentos en cuanto a tamaño de partícula.

El recipiente está colocado en forma horizontal (Dymo-Mill), lo mismo que el eje agitador, y los discos en forma vertical. Posee camisa para circulación de agua y una bomba para recircular el líquido en tratamiento.

Las fuerzas de corte se desarrollan entre los discos y agitador, y la carcasa. La separación entre ambos es regulable, y se adapta a los requerimientos de molienda de cada producto.

Los elementos de molienda (bolillas) son similares a los descritos en el punto 5.4. Pueden ser de acero, vidrio, sílico-cuarcita, porcelana, etc. Se utiliza hasta una capacidad del 80-85% del recipiente, por lo que el rendimiento es alto.

5.6 Dispersores de alta velocidad

Son equipos que se emplean generalmente en el premezclado de las materias primas. Están constituidos por un cabezal motriz giratorio (fig.

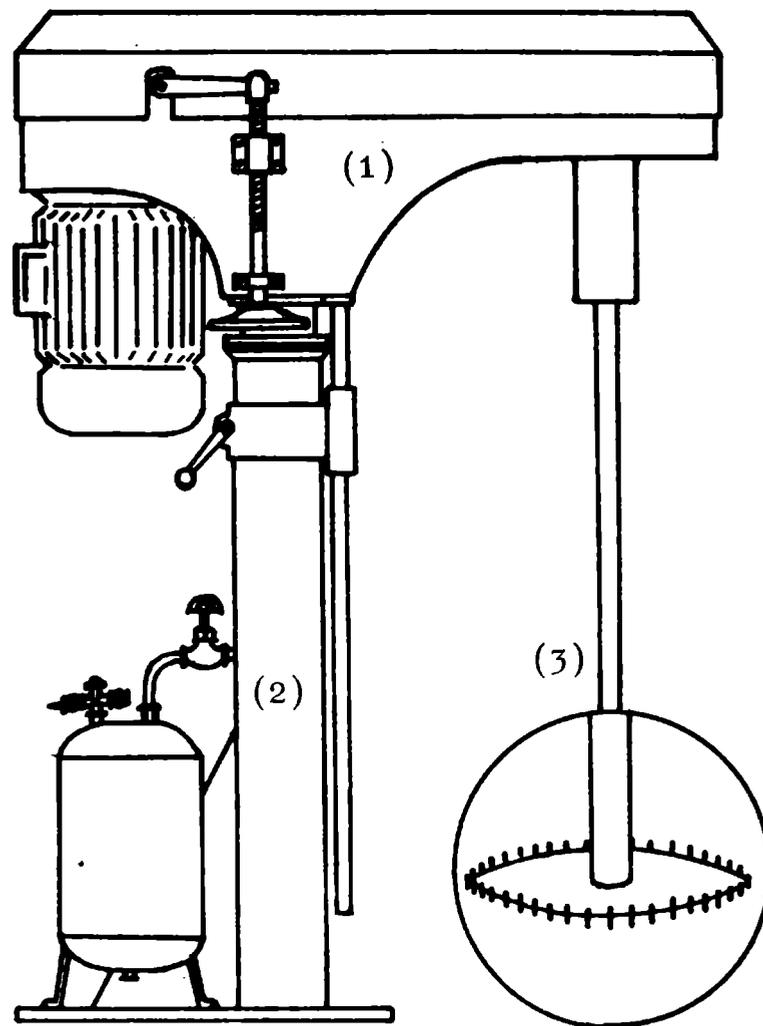


Fig. 46.- Equipo de alta velocidad para dispersión

46, 1), con un sistema de variación de velocidad, un cilindro hidráulico (2) que permite su desplazamiento en sentido vertical, y un eje (3) con agitador ("impeller") de alta velocidad en su parte inferior.

El motor transmite su potencia a un variador de velocidad y éste al eje principal, a la velocidad más conveniente según el producto a procesar; el "impeller", de forma achatada y uniforme, permite que el eje gire alcanzando velocidades periféricas del orden de 2000 m/min (desde 400 a 1000 r.p.m. en los equipos más grandes, de 40-50 HP hasta 1500 a 4500 en los de 1 HP); de esta manera, una enorme potencia, bajo la forma de energía cinética, es entregada al "batch" y en consecuencia al proceso, permitiendo así trabajar hasta veinte veces más rápidamente que los equipos convencionales.

En la industria este equipo se usa generalmente para preparar las pastas que entran al molino de arena, con lo que aumenta más aún el rendimiento de este último.

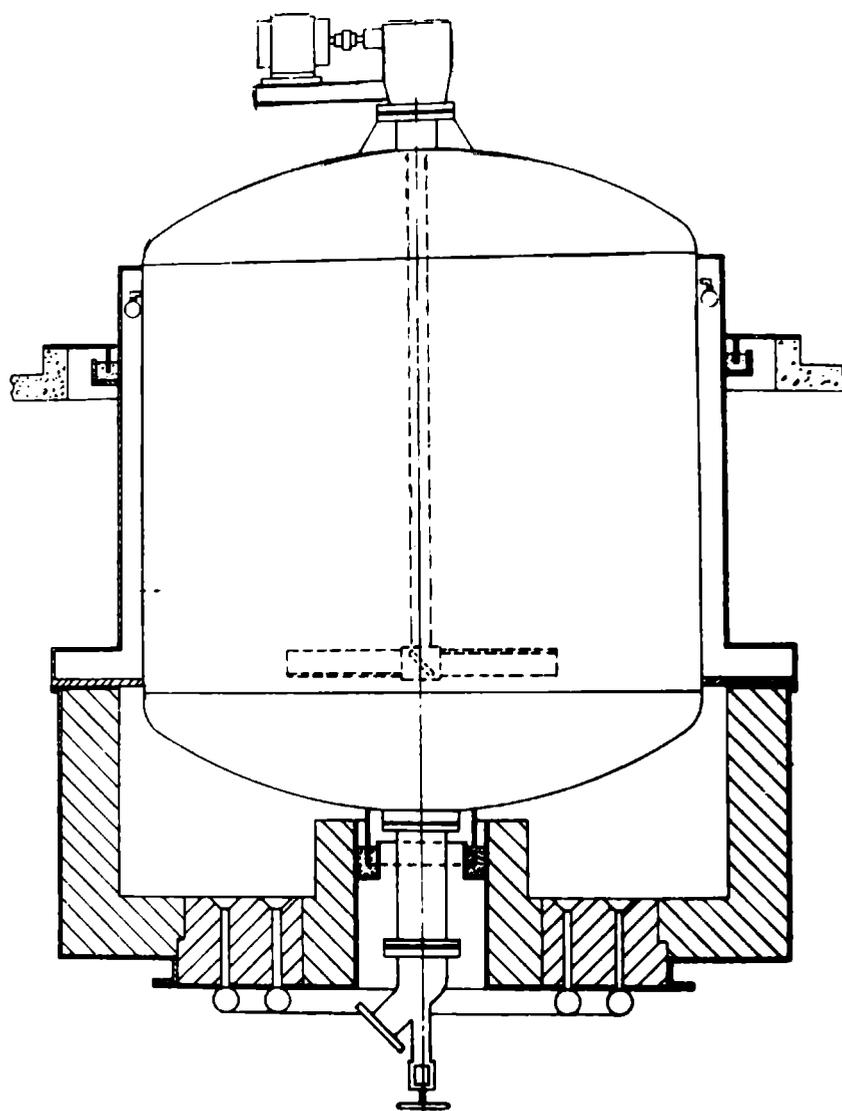


Fig. 47.- Reactor de tipo calentamiento directo

6. PREPARACION DE LOS VEHICULOS

De acuerdo con las técnicas ya descritas, los vehículos se preparan, en laboratorio, en reactores de calentamiento directo (figura 47), discontinuos, mientras que en la industria se emplean los de calentamiento indirecto.

La descripción de estos equipos escapa al alcance de este texto.

Los mismos deben ser adaptados al tipo de operación a realizar, ya que son aplicables a diferentes tipos de reacciones: polimerización o es-

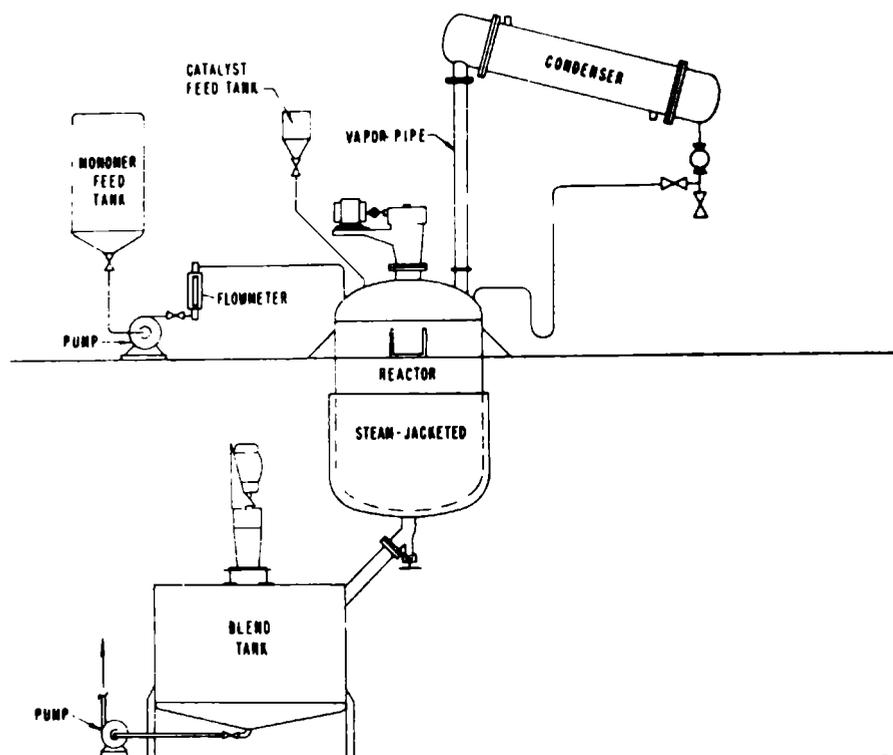


Fig. 48.- Tipo de reactor para preparación de vehículos a baja temperatura

pesamiento de aceites, isomerización de aceites por efecto térmico, esterificación (por ej. para preparación de resinas alquídicas), polimerización de monómeros en emulsión o en solución, etc.

En general todos los reactores están provistos de doble camisa para calefacción o enfriamiento (excepto los de calefacción directa), condensador, agitador, controles de temperatura, y de presión, etc. El método de calefacción indirecta más usado es el que emplea "Dowtherm" (marca registrada de The Dow Chemical Co.), que es una mezcla eutéctica de difenilo (26,5 %) y óxido de difenilo (73,5 %), con PE 258⁰C a la presión atmosférica y 554⁰C a 80 psi. Se usa como líquido o en fase vapor, y preferentemente en esta última forma porque se requieren sólo presiones moderadas para alcanzar elevadas temperaturas. Puede usarse también en la etapa de enfriamiento. El control es automático.

CAPITULO IV

**CARACTERISTICAS DE LA SUPERFICIE METALICA
METODOS DE PREPARACION Y TRATAMIENTO
CONTROL DE LOS RECUBRIMIENTOS EN SERVICIO**

por el Dr. Vicente J. D. Rascio

1. INTRODUCCION

Los criterios de selección de componentes, formulación y preparación de vehículos y pinturas ya expuestos, conducen a la obtención de materiales aptos para proteger en variadas condiciones de exposición.

Sin embargo, si bien los resultados que se obtienen en la práctica dependen en gran parte de las pinturas utilizadas, existe una serie de factores adicionales cuya influencia puede condenar al fracaso, productos de características tecnológicas satisfactorias y que cumplan las exigencias y requisitos de las especificaciones.

Es evidente que la existencia de impurezas, sobre la superficie metálica (óxidos, sales, materias grasas, etc.) dificultará la adhesión de la película aplicada, pudiendo incluso afectar las características de secado, dureza, etc. de la pintura.

Desde el punto de vista del balance final de resultados, es fundamental lograr una correcta aplicación de los materiales elegidos sobre superficies adecuadamente preparadas.

2. IMPUREZAS DEL ACERO

Las chapas y perfiles de acero utilizados en la construcción tanto de edificios como industrial y naval, se obtienen por laminado de lingotes a la temperatura de 1150 - 1200°C. El acero, calentado en esas condiciones, se oxida rápidamente en contacto con el aire, distinguiéndose corrientemente tres capas: FeO (óxido ferroso), en contacto con el metal, Fe₃O₄ (magnetita) como capa intermedia, y Fe₂O₃ (óxido férrico) como capa exterior. Es decir que el contenido de oxígeno de los óxidos aumenta a medida que nos alejamos de la superficie de la chapa.

En el caso del laminado en frío (temperaturas del orden de 550°C), no se forma óxido ferroso.

La capa de óxido tiene un espesor que varía entre 5 y 50 micrones, y su composición aproximada es la siguiente:

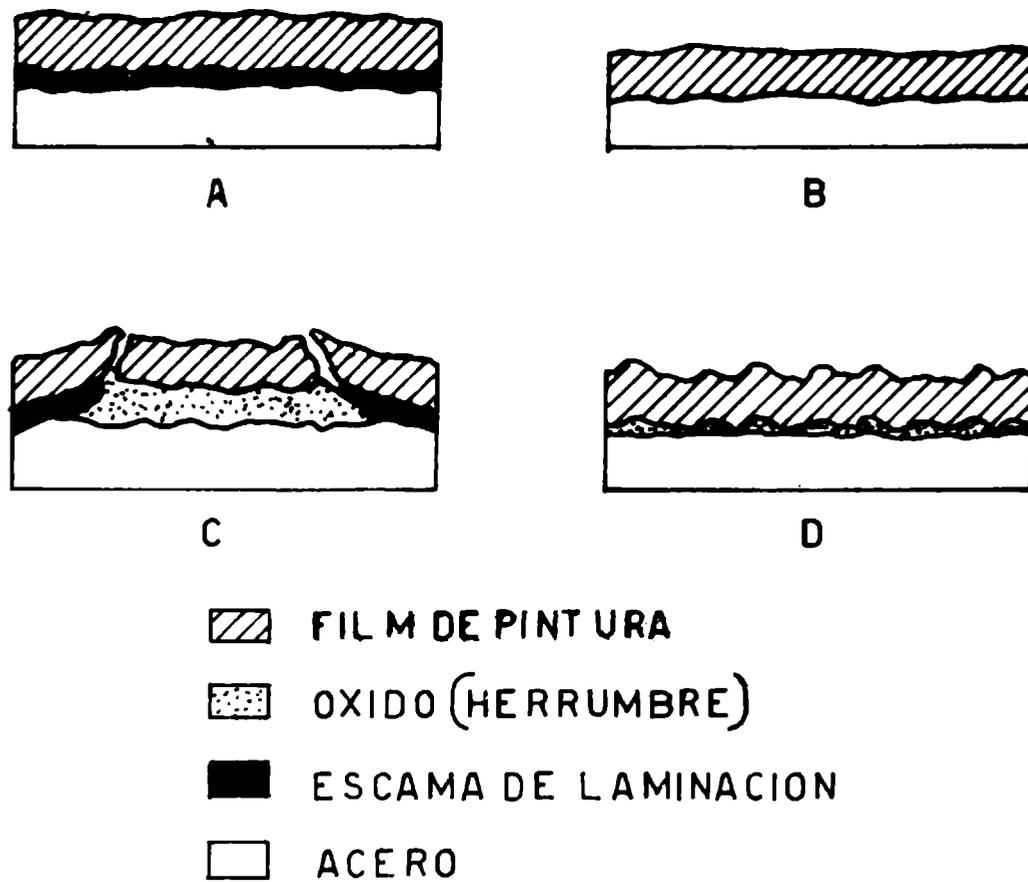


Fig. 1.- Casos de pintura aplicada sobre superficies metálicas en diferentes estados: a) sobre escama de laminación; b) sobre acero decapado; c) sobre escama de laminación y herrumbre; d) sobre acero oxidado.

FeO	40 a 95 %
Fe ₃ O ₄	5 a 60 %
Fe ₂ O ₃	0 a 10 %

Es particularmente este óxido férrico el causante de los problemas de corrosión, por su tendencia a transformarse en óxido férrico hidratado (Fe₂O₃.nH₂O) en contacto con el agua o con la humedad ambiente, lo que se traduce en un aumento de volumen, acompañado por un cambio en el sistema cristalino.

La simple acción de los agentes atmosféricos, inicia una serie de reacciones de naturaleza electroquímica, entre la capa de óxidos y la superficie del metal: se forma una pila hierro-agua-óxidos de hierro, destruyéndose aquél, por ser el ánodo de esa pila, y los óxidos el cátodo.

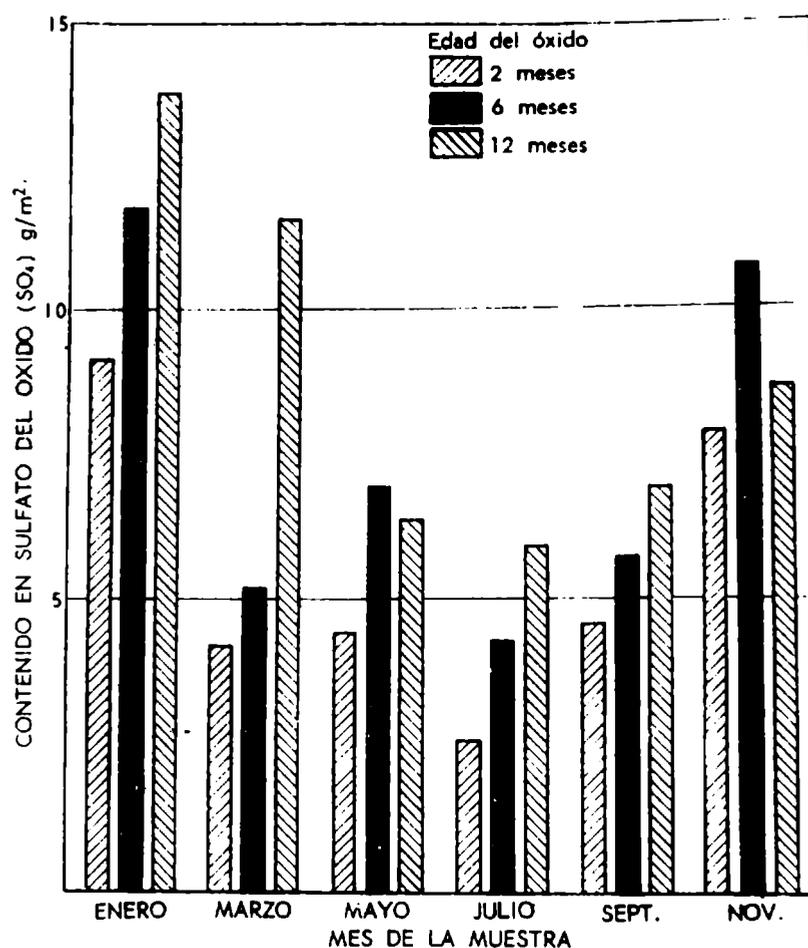


Fig. 2. Variación en el contenido de sulfato del óxido a lo largo del año (valores publicados por el BISRA para el hemisferio norte)

Además, desde el punto de vista meramente físico y mecánico, como la capa de óxidos no presenta las características de maleabilidad y flexibilidad del hierro, se rompe como consecuencia de las acciones mecánicas o térmicas que se ejercen sobre el material. Ello provoca la formación y eventual separación de una escama (fig. 1, c) denominada escama de laminación ("mill-scale" o calamina), y la de la pintura aplicada sobre la misma.

En consecuencia, la eliminación del óxido de laminación aparece como indispensable en todas las estructuras o superficies metálicas, y muy especialmente en las que estarán en contacto permanente con un medio agresivo. En caso contrario, el agua que atraviesa la película favorecerá el desarrollo de procesos electrolíticos con destrucción progresiva del metal, completará el desprendimiento de la capa de óxido de laminación y provocará un deterioro cada vez mayor en la película de pintura. En las superficies que queden expuestas, el proceso de corrosión continuará de manera acelerada.

Solamente en el caso de construcciones metálicas ubicadas en ambientes

T A B L A I

Impureza a eliminar	Tratamiento más conveniente
Película de óxido de laminación	Baños ácidos y mediante el empleo de abrasivos (pica-reteado, arenado o granallado)
Oxidos (herrumbre)	Baños ácidos; abrasivos; fosfatizantes.
Sulfuros, cloruros	Baños ácidos; abrasivos
Materias grasas saponificables (aceites y grasas animales y vegetales)	Alcalis, solventes, detergentes.
Materias grasas no saponificables (aceites minerales)	Solventes
Películas viejas de pintura	Alcalis (soda cáustica); removedores orgánicos; abrasivos mecánicos (arenado, granallado).

de baja agresividad, podría no ser necesaria o indispensable la eliminación total del óxido de laminación, bastando la protección mediante un esquema de buena resistencia electroquímica e impermeabilidad.

La herrumbre, además está acompañada a menudo por impurezas de tipo salino. La presencia de sulfato ferroso caracteriza la exposición en ambientes industriales, y es altamente perjudicial para la durabilidad del revestimiento protector. Tanto este sulfato, como el cloruro ferroso (en ambientes marinos) son sales delicuescentes, y tienden a absorber humedad a través de la película de pintura por fenómenos osmóticos, favoreciendo el ampollado y el desprendimiento de la película, y en consecuencia los procesos de corrosión.

Los estudios de Chandler han demostrado el efecto de la época del año en que comienza la exposición al exterior sobre el contenido de sulfato ferroso (fig. 2) en la herrumbre; la proporción es mayor en el óxido formado en invierno (influencia de la lluvia, que arrastra SO_2 del ambiente) que en verano, y se observa además correspondencia entre la cantidad de sulfato presente y la velocidad de deterioro de la película de pintura.

Las partículas de polvo que eventualmente puedan estar presentes, no influyen en los procesos de corrosión en forma directa, pero pueden actuar disminuyendo la adhesividad de la película de pintura o favoreciendo la retención de humedad. Su eliminación es siempre conveniente, y se obtienen mejores resultados pintando sobre superficies limpias.

La humedad superficial también disminuye la adhesividad de la pintura, debiéndose pintar sobre superficies secas. La pequeña humedad superficial puede eliminarse por calentamiento. En caso de condiciones ambientales permanentemente desfavorables deberá recurrirse a tratamientos especiales, como por ejemplo el uso de "wash-primers", que se considerará más adelante.

Las diferentes impurezas que pueden estar presentes sobre una superficie metálica han sido resumidas en la tabla I.

3. PREPARACION DE LAS SUPERFICIES METALICAS

Los métodos deben ser seleccionados en función de consideraciones económicas y técnicas.

Si el aspecto económico es accesible, la limpieza debe hacerse siempre a fondo; si por la magnitud de la obra, no es posible encarar la limpieza con ese criterio, se analizarán cuidadosamente aspectos tales como

TABLA II.- DISOLVENTES EMPLEADOS CORRIENTEMENTE

Disolvente	Tipo	P. inflam.	M.A.C.*	Toxicidad	Especificación
Nafta	Líquido incoloro muy volátil, insoluble en agua	- 4 a 10°C	500 p.p.m. (2,0 mg/l)	Dermatitis	D-838-50
Tolueno	Líquido incoloro insoluble en agua	10°C	200 p.p.m. (0,752 mg/l)	Dermatitis	D-362-61
Tricloro-etileno	Líquido incoloro de olor penetrante.	-	100 p.p.m. (0,537 mg/l)	Tóxico por inhalación y absorción; dermatitis	-
Xileno	Líquido incoloro	27°C	200 p.p.m. (0,868 mg/l)	Puede causar dermatitis	D-364-61
Solventes minerales (de petróleo)	Líquidos incoloros	38°C	500 p.p.m. (2,0 mg/l)	Puede causar dermatitis	D-235-61

* Maximum allowable concentration (máxima concentración admitida)

el estado de la superficie, la agresividad del medio, el tipo de pintura a emplear, y puede llegarse en función de ello a un término medio razonable, de tal manera que el sustrato asegure las mejores condiciones posibles para la aplicación del revestimiento protector.

La limpieza puede en consecuencia involucrar desengrasado (por disolventes, detergentes o álcalis), eliminación de impurezas por vía química (por ej. decapado), por métodos mecánicos (arenado, granallado), por vía térmica, etc.

3.1 Limpieza con disolventes

Es un método ampliamente usado con el objeto de eliminar los aceites (minerales, estearatos, etc.) o grasas que se utilizan para proteger los metales de la oxidación.

Los disolventes empleados pueden ser derivados de petróleo, (naftas, aguarrás mineral, querosene), aromáticos (tolueno, xileno), alcoholes, éteres, derivados clorados, etc.

Todos los solventes son potencialmente peligrosos, tanto desde el punto de vista toxicidad como por la posibilidad de inflamabilidad o peligro de explosión. De ahí la conveniencia de empleo de aquellos productos de punto de inflamación alto (hidrocarburos clorados) que pueden ser manipulados sin inconvenientes.

Las operaciones pueden hacerse por tratamiento con trapos limpios, por inmersión, por sopleteado o en fase vapor, cuidando que el disolvente arrastre las impurezas y que en la etapa final, el disolvente que se evapora sobre el metal esté exento de las mismas.

La recuperación de los disolventes empleados es un aspecto importante desde el punto de vista económico.

Este método permite la total remoción de las impurezas grasas, es de fácil aplicación y el equipo es sencillo; sólo remueve dicho tipo de impurezas o aquéllas que están adheridas a las mismas. El costo es elevado.

Algunos de los inconvenientes planteados por el uso de disolventes se indican en la tabla II.

3.2 Limpieza con álcalis o detergentes

Los álcalis reemplazan con ventaja, especialmente por el menor peligro que involucran, a la limpieza con disolventes. Se puede emplear hidróxido de sodio (NaOH) o de potasio (KOH); además de eliminar materias grasas, actúan como removedores de películas viejas de pintura. Se usan en solución acuosa con pH mayor a 9, y cuando el material a tratar lo permite

T A B L A III

Composición del baño	Concentración (% en volumen)	Temperatura (°C)
HCl	30	
HNO ₃	2	80
Agua	68	
H ₂ SO ₄	10	70-80
Agua	90	
H ₂ SO ₄	10	
HNO ₃	1	70-80
Agua	89	
HNO ₃	15	
HF	2-4*	50-60
Agua	81-83	
HNO ₃	20*	15-50
Agua	80	

* % en peso

(por ej. chapa de acero) a temperatura mayor que la ambiente.

Pueden emplearse también estas soluciones de lavado agentes humectantes (disminuyen la tensión superficial del agua con lo que facilitan el lavado), detergentes (forman complejos de adsorción entre el agente detergente y la suciedad y entre el agente y la superficie metálica, destruyendo el complejo formado inicialmente entre la suciedad y el metal), y emulsivos (mantienen en suspensión las impurezas removidas y evitan que se redepositen sobre la superficie metálica, con lo que se facilita el enjuague).

Al elevar la temperatura aumenta la actividad de la sustancia agregada, mejora su efectividad y aumenta la solubilidad de los componentes de la suciedad; en el caso de las sustancias como el hidróxido de sodio (soda cáustica) aumenta la acción saponificante.

Los jabones formados por este mecanismo deben ser eliminados por lavado con agua (enjuague); puede ser necesario, en el caso de pinturas viejas, ayudar este proceso con una espátula (acción mecánica).

Los álcalis y detergentes son agentes limpiadores altamente efectivos, removiendo rápidamente aceites, grasas, etc.; constituyen un tratamiento económico y no producen humos o vapores tóxicos. Como desventaja, muchos de ellos son cáusticos, atacando la piel y tejidos, por lo que deben ser manipulados con cuidado.

3.3 Limpieza con ácidos (pickling)

Este tipo de tratamiento emplea ácidos minerales, tales como sulfúrico, clorhídrico, nítrico, fluorhídrico, fosfórico, o mezclas de ellos.

El agente decapante más corriente es el ácido sulfúrico; el clorhídrico se emplea en mezclas con sulfúrico o con nítrico. Algunas de estas mezclas, con su correspondiente concentración en volumen y temperatura de trabajo se indican en la tabla III.

En el caso del acero laminado en frío, se produce ataque simultáneo de la escama de laminación y del acero (fig. 3) pues la acción es prolongada, ya que el Fe_3O_4 es insoluble en el ácido. En cambio en el acero laminado en caliente con FeO en contacto con el metal, este compuesto se ataca rápidamente por ácido y la escama se desprende prácticamente intacta.

El hidrógeno que se forma por reacción del ácido con el metal, es en parte el responsable de la remoción de la escama de laminación (fig. 4).

Con posterioridad a este baño, el ácido se neutraliza por inmersión del metal en álcalis, y se eliminan éstos por lavado.

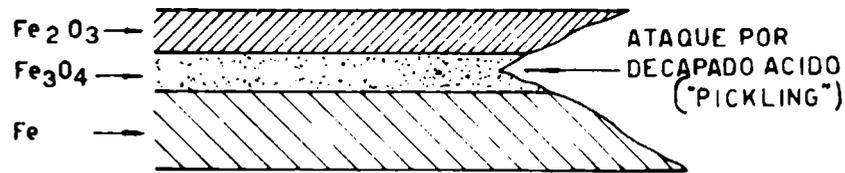


Fig. 3.- Ataque por decapado ácido de la escama de laminación y del acero de base (caso del laminado a baja temperatura)

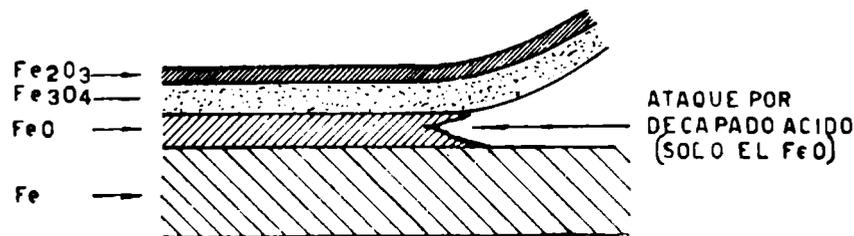


Fig. 4.- Ataque por decapado ácido del óxido ferroso (caso del laminado a alta temperatura)

El grado de ataque del metal depende del ácido utilizado, de la concentración y de la temperatura.

Las figuras 5 y 6 muestran las curvas correspondientes a un acero dulce en soluciones de ácido sulfúrico y de ácido clorhídrico, respectivamente. Puede observarse que las soluciones diluídas son más agresivas (el ataque aumenta hasta 40 % en H_2SO_4 y hasta 100 % en volumen, en HCl).

El grado de ataque en función de la temperatura está indicado en la fig. 7.

Las variables a ajustar, en consecuencia, durante el "pickling", son el tipo de ácido, la concentración, la temperatura, el tiempo de contacto y la agitación. Las condiciones de trabajo más adecuadas pueden consultarse en el Steel Structures Painting Manual, I, "Good painting practice".

El ataque del acero se reduce con el agregado de inhibidores al baño, evitando así consumo de metal y la absorción de hidrógeno (naciente) que incide desfavorablemente sobre las propiedades mecánicas, flexibilidad y ductilidad, haciéndolo quebradizo, lo cual es particularmente grave en las láminas de poco espesor.

El "pickling" puede también efectuarse utilizando soluciones al 15-30 % en agua de ácido fosfórico. Este ácido no produce ataque del metal,

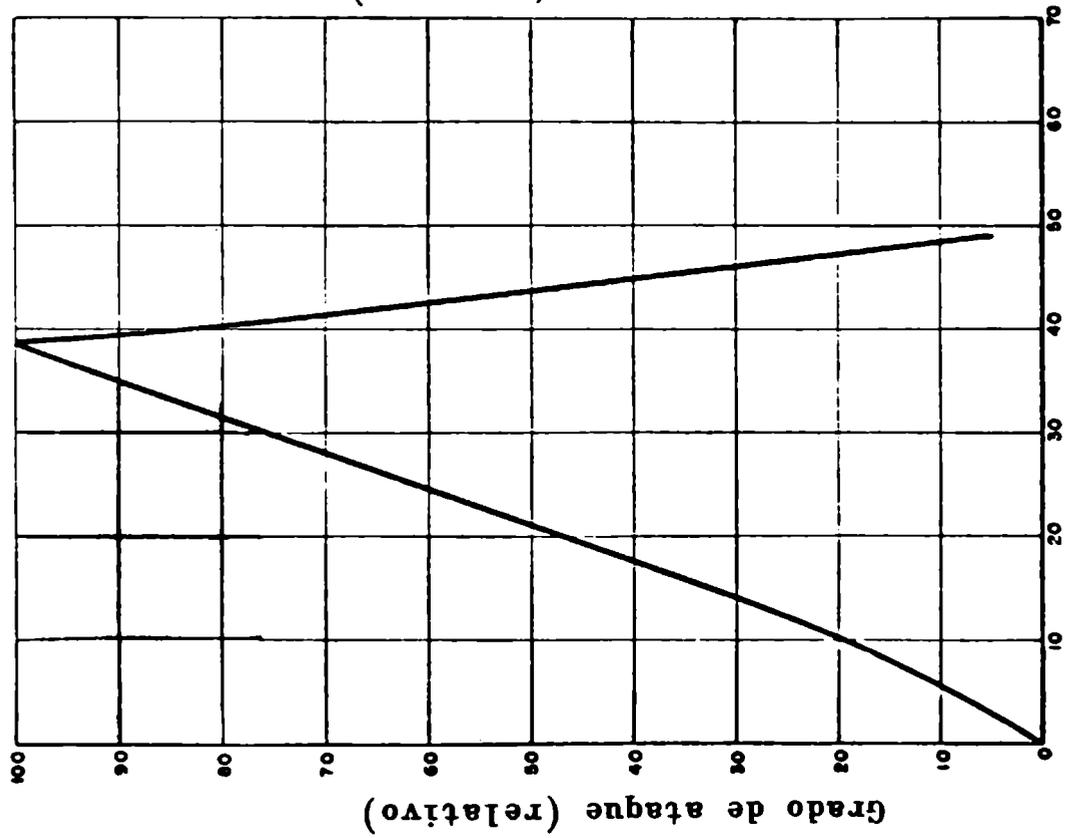


Fig. 5.- Grado de ataque del acero dulce en solución de ácido sulfúrico, 120°F

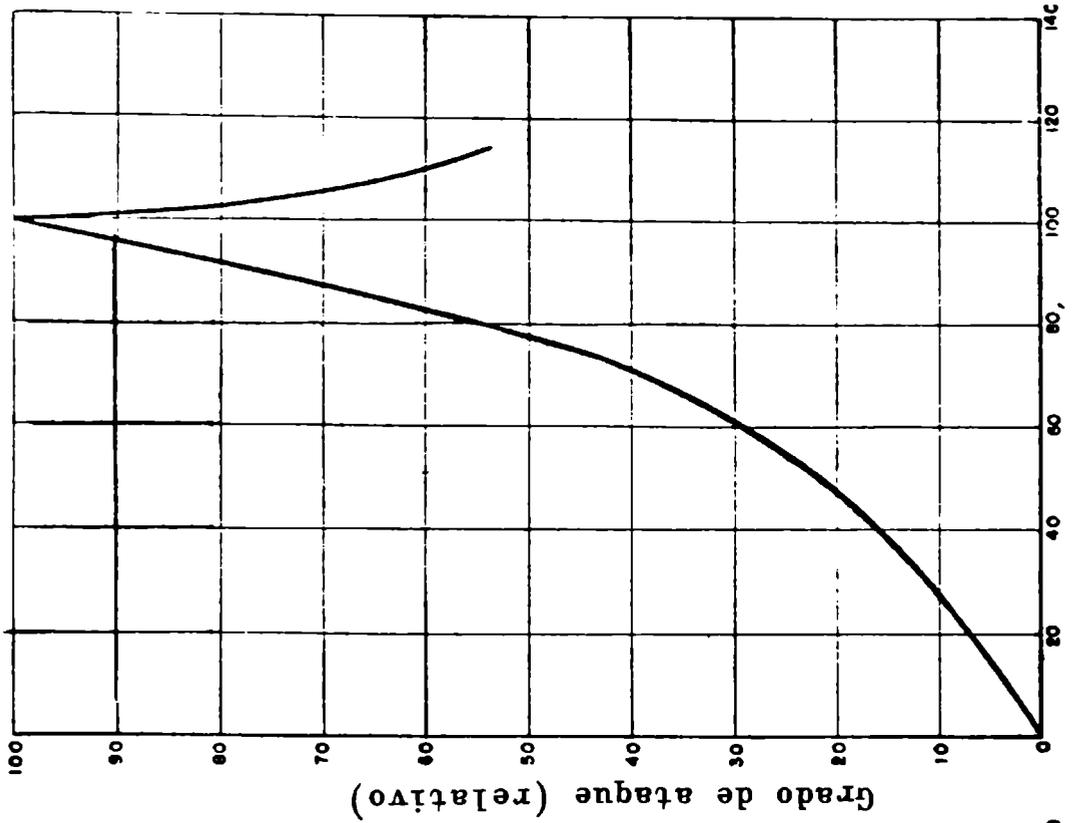


Fig. 6.- Grado de ataque del acero dulce en solución de HCl, a 120°F

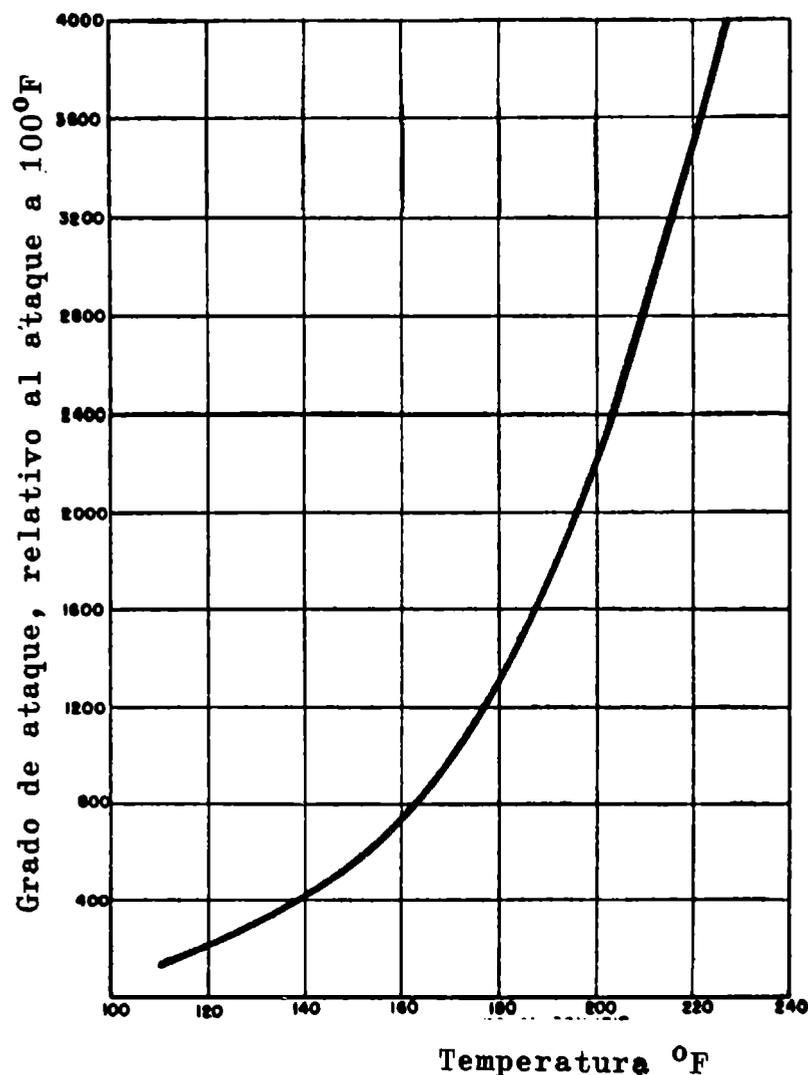


Fig. 7.- Efecto de la temperatura en el grado de ataque del acero dulce, por acción de una solución de ácido sulfúrico

como el sulfúrico, y no exige un lavado tan completo. Tiene además la ventaja de que no sólo elimina el óxido y la escama, sino que forma una capa de fosfato de hierro en la superficie del metal, que mejora las condiciones de adhesividad de las pinturas.

3.4 Acción de la llama

Por efecto térmico (llama oxiacetilénica o similar) puede provocarse el desprendimiento de la escama de laminación, como consecuencia de las diferentes tensiones que se establecen entre el acero y la capa de óxido. Simultáneamente se provoca la deshidratación de los óxidos y se eliminan restos de pinturas viejas, grasas, aceites, etc., cuando están presentes.

La llama debe incidir con un ángulo de 45° y una velocidad de 60 a

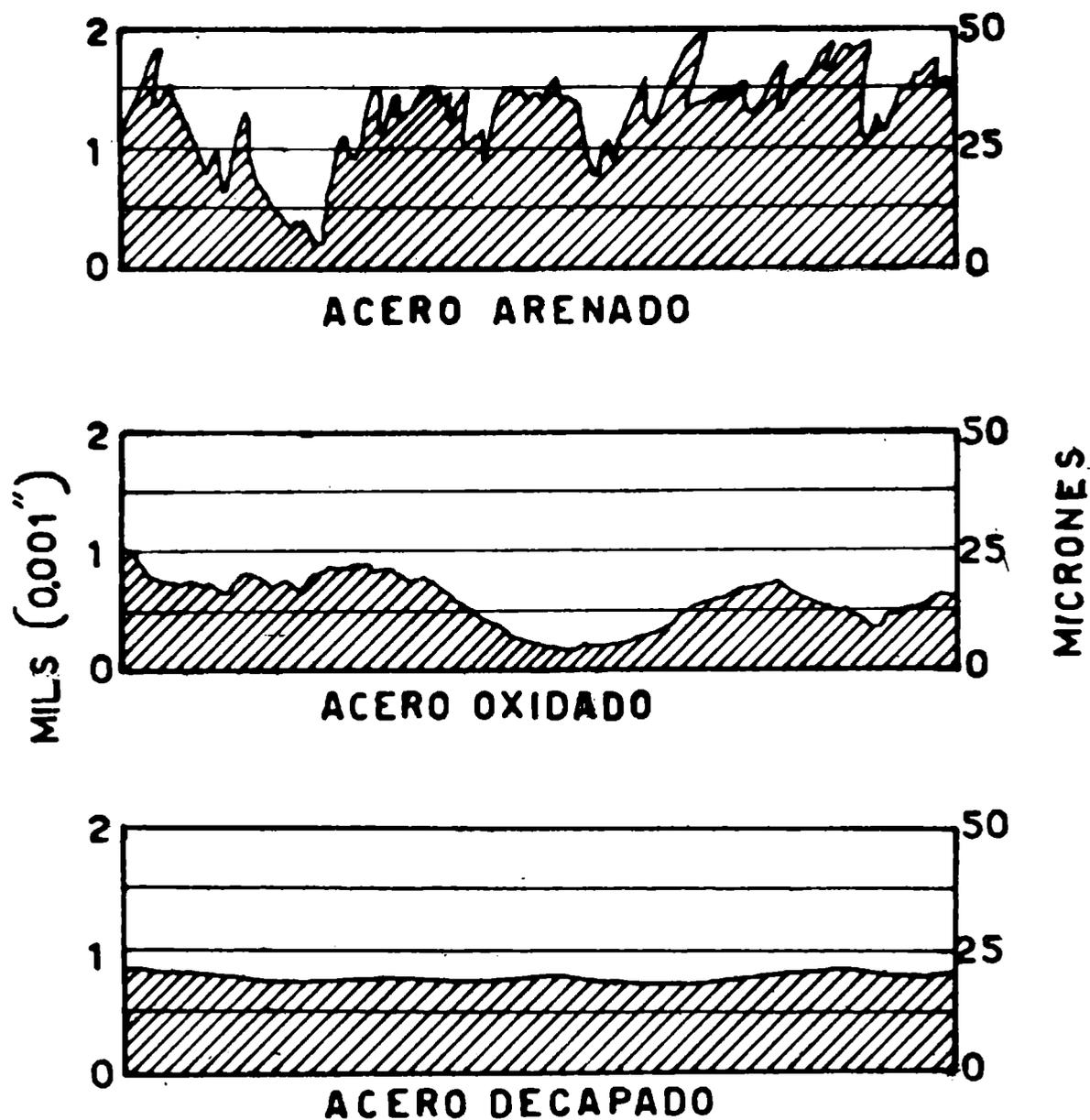


Fig. 8.- Rugosidad comparativa de superficies de acero (arenado, oxidado y decapado)

300 cm/min. Posteriormente se limpia el óxido suelto con cepillo de acero. Se debe cuidar de no deformar las estructuras como consecuencia de este calentamiento.

3.5 Por medios mecánicos

Este tipo de tratamiento incluye procedimientos marcadamente diferentes, tales como raspado o frotado, empleando espátulas, cepillos de acero

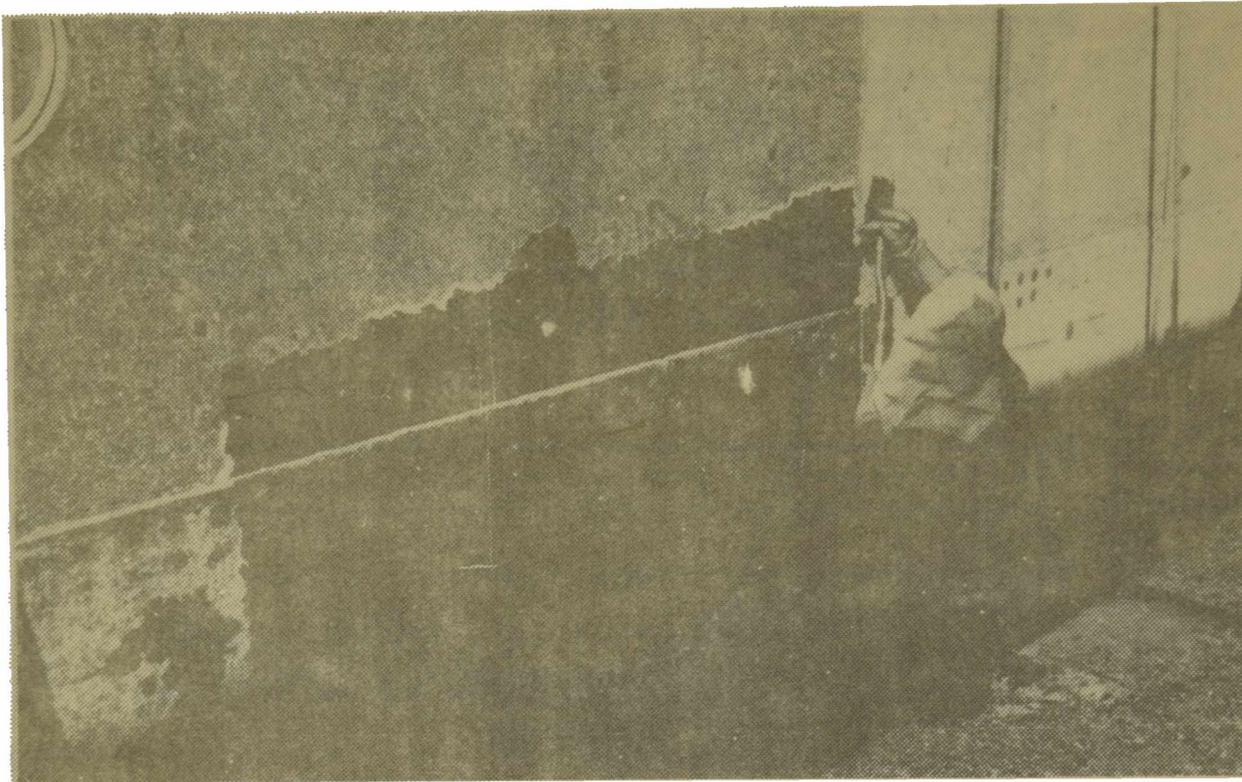


Fig. 9.- El caso más corriente en nuestro medio es el picareteado de la superficie: permite eliminar la pintura y la mayor parte de la herrumbre, pero queda óxido en el interior de los poros

y papeles abrasivos, y sólo son aplicables a superficies pequeñas; picareteado, manual o neumático, para el caso de grandes superficies (fig. 9 y 10); arenado (proyección de partículas de arena) y granallado (con granallas de acero o de plástico), también para superficies de considerables dimensiones.

De todos ellos, los más recomendables son el arenado y el granallado. Estos procedimientos presentan la ventaja de que no sólo eliminan todas las impurezas del metal, y en particular el óxido de laminación en forma total, sino que además producen una superficie metálica rugosa o irregular, que facilita el pintado y la adhesión de la película de pintura. La estructura superficial de este tipo de superficie es completamente diferente a la que presenta el acero ligeramente oxidado o decapado químicamente (fig. 8).

Si bien la rugosidad de la superficie es conveniente (mínimo 50, máximo 75 micrones), debe evitarse una irregularidad excesiva, pues los picos formados podrían no ser cubiertos por la película de pintura si la misma no tiene espesor suficiente quedando en consecuencia sin protección.

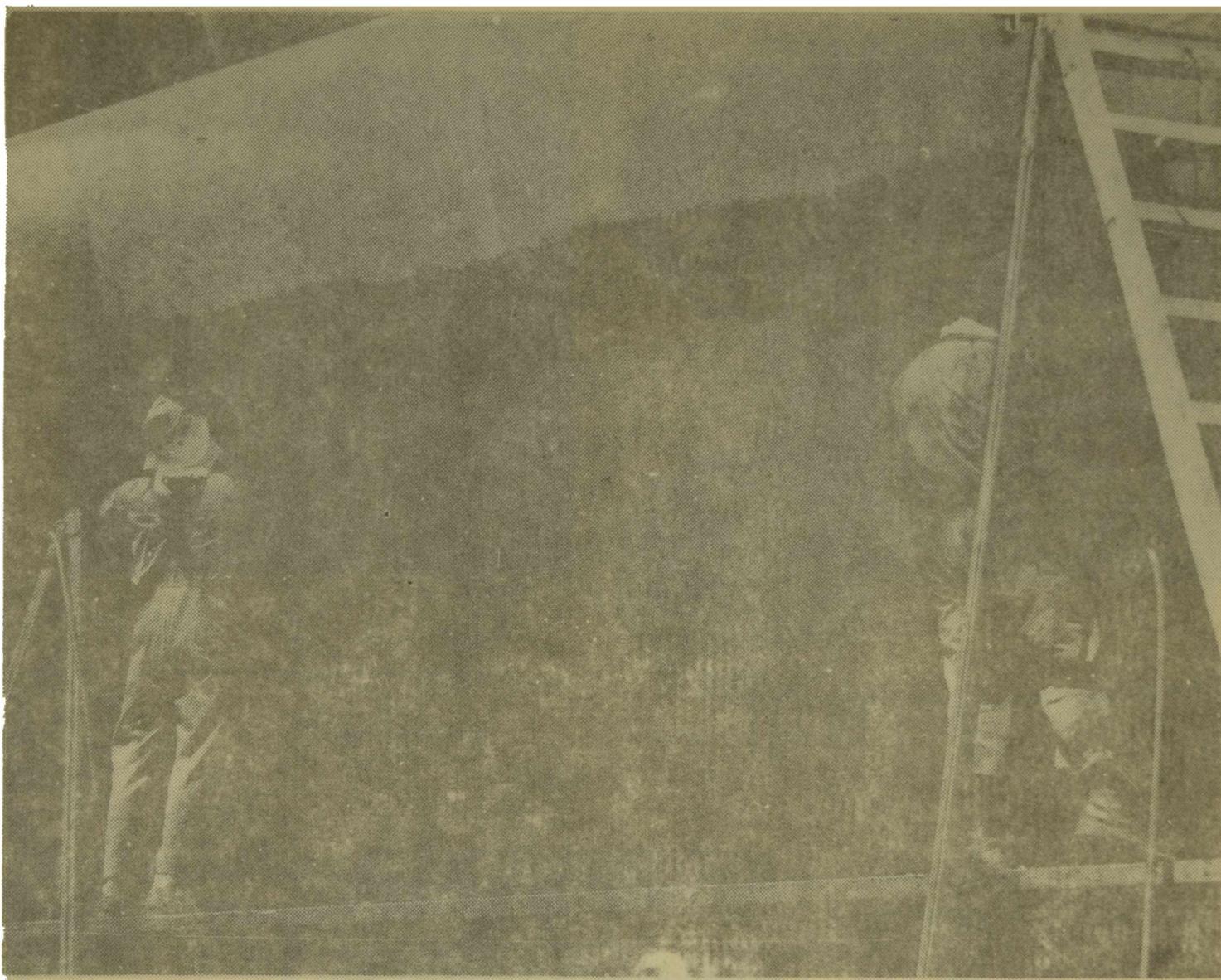


Fig. 10.- Otra vista del picareteo de un casco de embarcacion

Esto provocaría un rápido ataque en dichas zonas y podría obtenerse un comportamiento no satisfactorio con una pintura que en otras condiciones (sobre una superficie de rugosidad más uniforme) manifiesta buen poder protector.

Astilleros americanos y europeos controlan la rugosidad de la superficie con equipos especiales (por ej. el Talysurf, fig. 11), y en base a los valores obtenidos establecen el espesor del film de pintura. Este espesor no deberá ser inferior a tres veces la rugosidad máxima medida (p. ej. para 50 micrones, el espesor de la película total, no deberá ser inferior a 150 micrones).

La rugosidad se puede regular mediante una adecuada elección de la arena, desde el punto de vista granulométrico, y ajustando la presión del

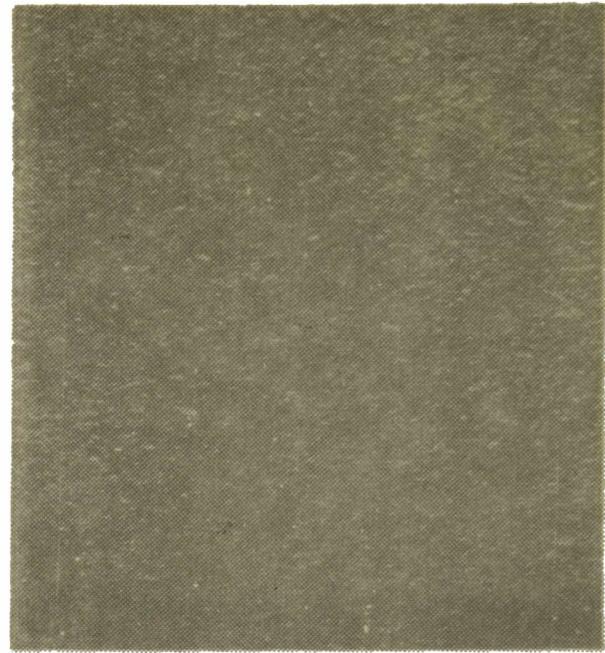
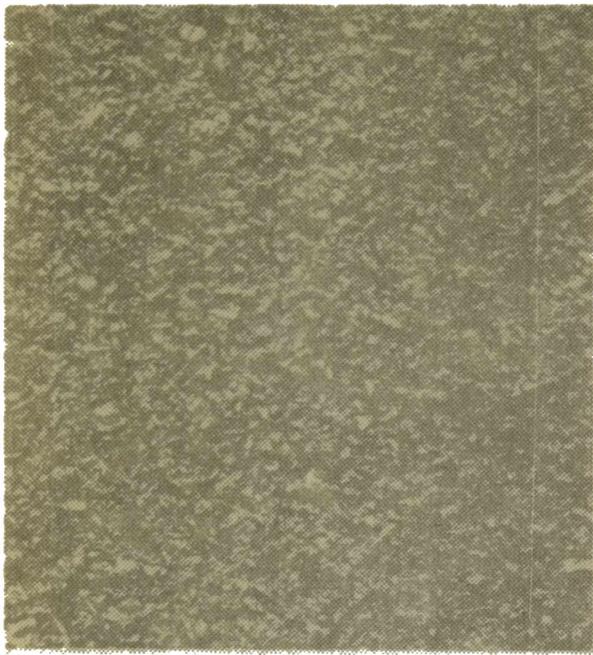


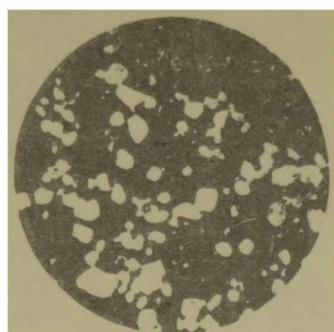
Fig. 11.- Izquierda, superficie granallada; derecha, superficie arenada (fotografías x 12, magnificación vertical del registro del Talysurf, x 40)

equipo utilizado.

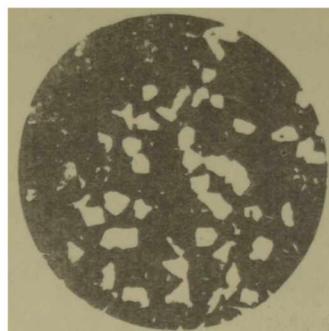
La arena deberá ser controlada químicamente, ya que no deberá presentar granos calcáreos o sílice orgánica (tipo diatomeas), pues estas impurezas, más blandas, disminuyen el poder abrasivo. En algunas especificaciones se exige contenido de sílice de 90 a 100 %.

En la fig. 12 se observan microfotografías de arena de diferentes tipos y granulometría, y la influencia de las características granulométricas de la arena sobre la rugosidad de la superficie metálica, y en la figura 13 la diferente forma de partícula de granallas de acero.

Las características de terminación de la superficie metálica, luego del tratamiento con arena, varían también con el estado inicial de dicha superficie. La norma Sueca SIS 05 5900 da tres valores, Sa 1, Sa 2 y Sa 3, según la eficacia del arenado, en forma de escala fotográfica, para los siguientes casos: acero con escama de laminación intacta, con principio de



1a Arena casi redonda.

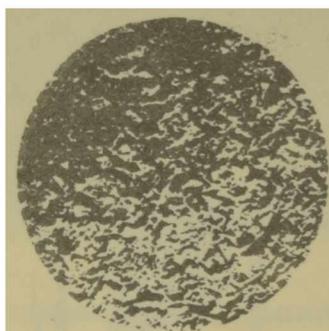


2a Arena de grano basto y cortante.

Escala 1 : 1.



1b Superficie ligeramente rugosa.



2b Superficie demasiado rugosa.

Escala 25 : 1.



1c (gráfico inferior)

Hierro correctamente rugoso. El recubrimiento lo protege contra el óxido.



2c (gráfico superior)

Hierro demasiado rugoso. El recubrimiento es perforado por los picos de hierro que pueden oxidarse.

(Por gentileza de A. V. Blom)

Fig. 12.- Fotomicrografías de arena de diferente tipo y de las características de la superficie obtenida; en la parte inferior, un perfil de rugosidad con indicación de la película de pintura

corrosión o con corrosión intensa. El grado 3 corresponde siempre a eliminación total del óxido, pero la rugosidad de la superficie, para igual tipo de tratamiento, difiere según la oxidación del metal, y es mayor en el tercero de los casos citados.

En la práctica muchas veces se generan problemas por la proyección de

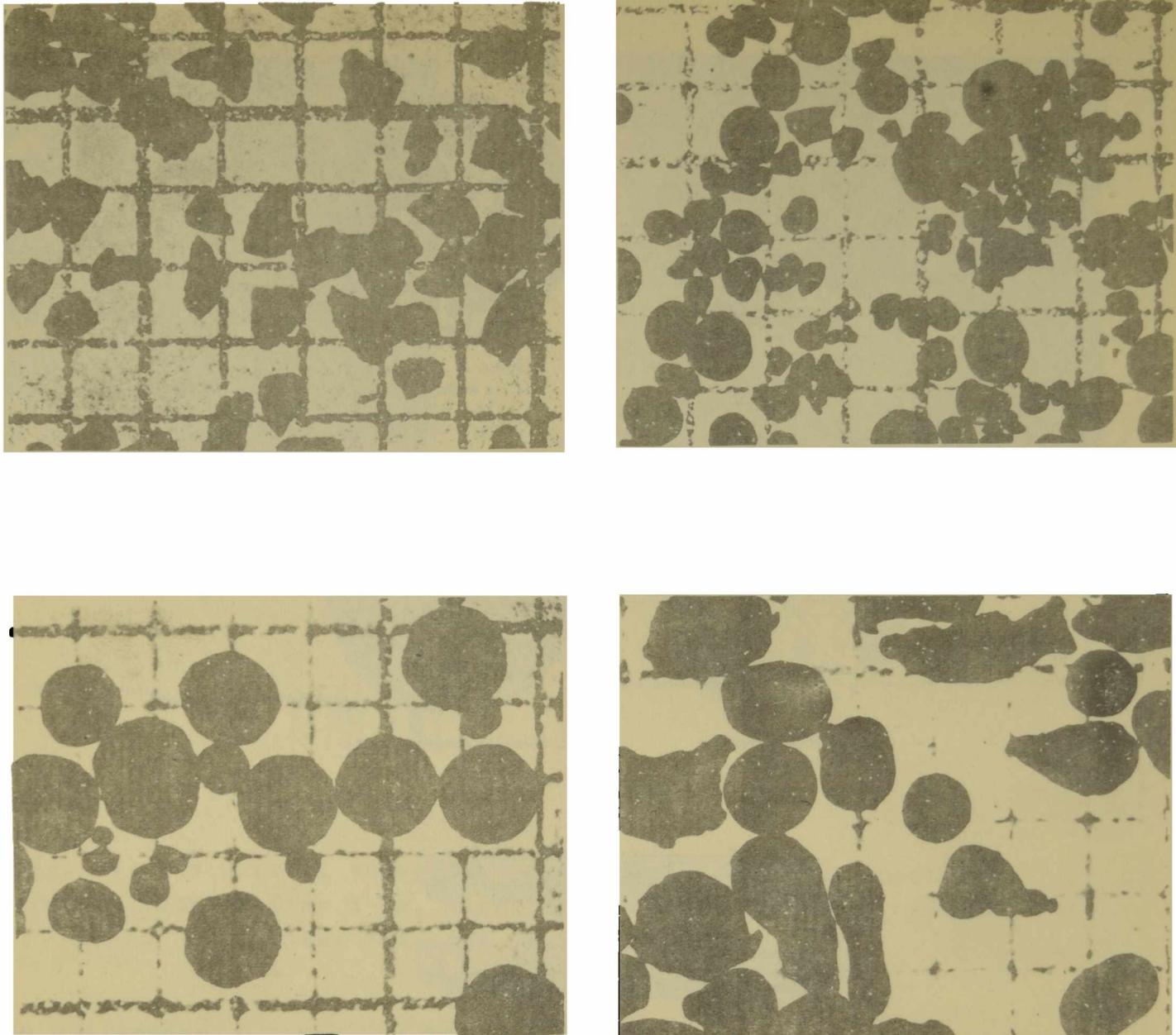


Fig. 13.- Diferente forma de partícula en granallas de acero

partículas que tiene lugar durante el arenado o granallado. A fin de resolver esta circunstancia se puede efectuar, en grandes superficies, el arenado húmedo (se usa solución diluída de dicromato de sodio o de potasio) y en otras más pequeñas equipos con circuito cerrado, que recuperan la arena (fig. 14) evitando que la misma vaya al ambiente.

En el caso del granallado, p. ej. de carenas, se pueden emplear granallas de plástico, que se aplastan al golpear contra la superficie y caen al fondo del dique.

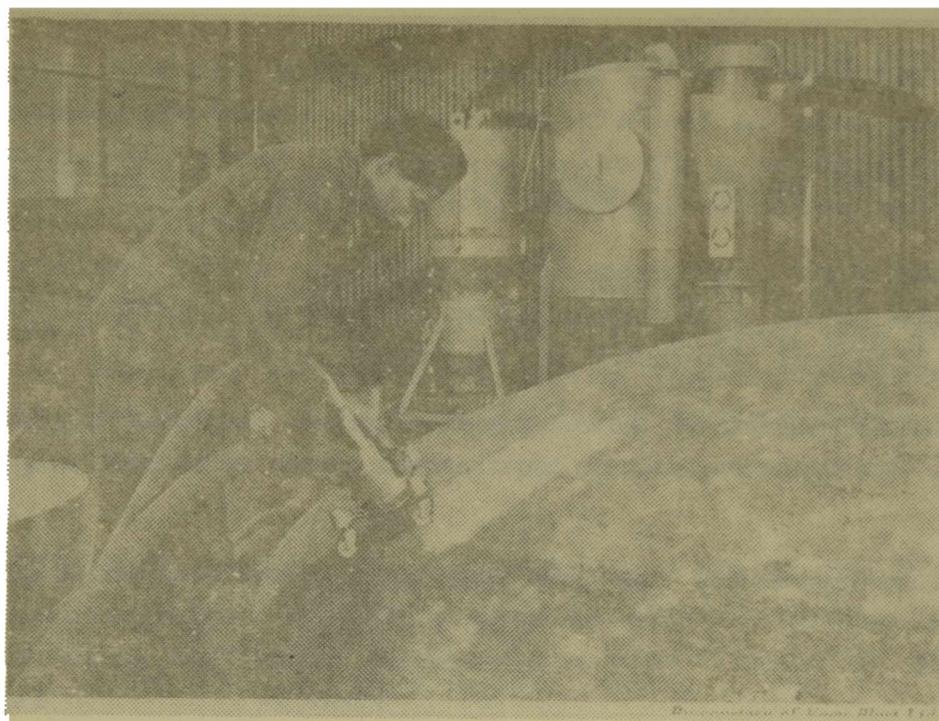


Fig. 14.- Limpieza con arena empleando un equipo de circuito cerrado

Una descripción detallada de los procedimientos expuestos puede consultarse en la especificación SSPC-SP 5-63 del Steel Structures Painting Council (Vol. 2), que se refieren tanto a la limpieza a blanco (con eliminación completa del óxido) como a la limpieza comercial (se elimina la mayor parte de las impurezas y óxido, pero quedan ligeras manchas en la superficie, y restos de óxido o pintura, principalmente en los poros).

4. TRATAMIENTO DE SUPERFICIES

Existen numerosos procesos de tratamiento o pre-tratamiento de superficies, destinados a mejorar el poder protector de las pinturas. Los mismos generan una película adherente de compuestos metálicos insolubles, generalmente fosfatos, que en algunos casos se refuerza mediante una película orgánica incorporada durante el proceso.

Los materiales utilizados varían desde simples productos de lavado a base de ácido fosfórico, hasta disoluciones complejas de fosfatos metálicos, que deben ser aplicadas en condiciones perfectamente controladas.

Las películas que se obtienen varían ampliamente en sus características protectoras.

4.1 Lavado con ácido fosfórico

Los productos para la fosfatación en frío (cold phosphate surface treatment) son aplicables a pincel o a soplete, dando como resultado la obtención de una fina película de fosfato de hierro.

Composiciones tipo contienen ácido crómico, ácido fosfórico y agua, con algún solvente polar o un humectante destinado a reducir la tensión superficial y facilitar el "mojado" de la superficie.

Sólo se elimina mediante estos productos el oxidado ligero o superficial en el acero decapado, pero no son aptos para eliminar el óxido de laminación

Formulaciones adecuadas son las siguientes (SSPC-PT-2-64).

	Tipo I	Tipo II
	(en volumen)	
Acido ortofosfórico, 85 %	29,0 %	10,0 %
Agente humectante.....	0,2 %	0,5 %
Butil-cellosolve.....	10,0 %	18,0 %
Agua.....	60,8 %	71,5 %

El primero exige el lavado posterior de la superficie con agua; es el más efectivo cuando hay una oxidación pronunciada de la superficie. El tipo II no requiere lavado posterior, aunque se debe cuidar que no quede un exceso de ácido sin reaccionar sobre el sustrato metálico.

4.2 Fosfatación o fosfatizado

Este método es muy utilizado en la industria automotriz, de electrodomésticos, etc. La chapa de acero desengrasada y desoxidada es tratada por inmersión o pulverización con una solución de fosfatos metálicos y ácido fosfórico (generalmente se emplean fosfatos de hierro, manganeso y cinc). El tratamiento se realiza a temperatura elevada (80°C) pues se acelera la reacción y se deja luego secar por exposición al aire.

El recubrimiento que se obtiene es de fosfato de hierro y de los otros metales presentes en la solución. El espesor de recubrimiento puede variar entre 0,25 y 2,5 micrones.

Normalmente se trabaja por inmersión, y el material llega a los baños mediante dispositivos transportadores adecuados. No es aplicable a grandes estructuras.

El aluminio también puede ser tratado de esta manera, a fin de facilitar su posterior pintado.

Al respecto puede consultarse la especificación SSPC-PT 4-64 (Hot phosphate surface treatment).

Es particularmente importante el recubrimiento del hierro con capas microcristalinas de fosfato de cinc, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, que quedan firmemente adheridas al sustrato metálico por unión iónica, producen una estructura superficial porosa que mejora la adhesión de la pintura y actúa como pasivante, especialmente en los casos de daño mecánico en la cubierta protectora.

Siendo un hidrato, pierde agua a elevada temperatura, con rotura de la estructura cristalina. Para que esto no ocurra durante el horneado de una pintura se debe cuidar la temperatura y el tiempo de esta operación.

4.3 Imprimaciones de pretratamiento

Estos productos se denominan "etch-primers" (imprimaciones activas) o "wash-primers" (imprimaciones de lavado). Se describen en la especificación SSPC-PT 3-64 con la siguiente composición en peso:

<u>Parte A</u>		<u>Parte B</u>	
(Base pigmentada)		(Diluyente ácido)	
Resina de polivinil-butiral	9,2 %	Acido fosfórico concentración	
Cromato básico de cinc	8,8 %	85 %	18,5 %
Silicato de magnesio	1,3 %	Agua (máximo)	16,5 %
Negro de humo	0,1 %	Isopropanol	65,0 %
Butanol normal	20,5 %	(Relación de mezclado, 4 partes de	
Isopropanol	57,7 %	A y 1 parte de B, en peso).	
Agua (máximo)	2,4 %		

Se observa la presencia de una resina vinílica, la resina de polivinil butiral que contribuye a la formación de la película protectora. Esto fue ya considerado en el capítulo II.

Aplicada a pincel, proporciona alrededor de 5-10 micrones de película seca.

El uso de este tipo de pretratamiento es imprescindible en los esque-

mas de pinturas vinílicas. Además es compatible con otros tipos de revestimientos (al aceite, sintéticos, caucho clorado, epoxídicos, etc.) y mejora el comportamiento protector de los fondos anticorrosivos, por lo que es conveniente su inclusión en las especificaciones respectivas.

Exige arenado, granallado o picareteado de la superficie metálica.

Mediante los tres procedimientos descritos se logra una pasivación del metal, se incrementa su resistencia a la corrosión, se mejora la adhesividad de la pintura y se incrementa el poder protector del sistema elegido. En ningún caso materiales fosfatizados o sometidos a pretratamientos, pueden permanecer expuestos a la intemperie sin ser protegidos con pinturas.

4.4 "Shop-primers"

La práctica industrial, especialmente en la industria naval, realiza el arenado o granallado de la chapa con óxido de laminación, y aplica inmediatamente una capa de pintura de poco espesor ("shop-primer") destinada a proteger el material durante el proceso constructivo, y hasta tanto se aplique el revestimiento final.

Los requisitos fundamentales que debe cumplir un "shop-primer" son los siguientes:

- a) Debe poder ser aplicado tanto con pistola normal como con equipos sin aire comprimido ("airless spray"), dando una película uniforme y de espesor determinado (alrededor de 25 micrones).
- b) Debe actuar como revestimiento anticorrosivo, sin mostrar deterioro ni pérdida de adhesividad por exposición a la intemperie durante un período mínimo de un año.
- c) Debe secar en 10-15 minutos, dando un "film" de características tales que la chapa pueda ser manipulada sin deterioro de la pintura; en consecuencia tendrá elevada dureza y resistencia a la abrasión.
- d) No debe interferir en las etapas constructivas; no disminuirá la eficacia de los procesos de soldadura o de corte a soplete, y además no desprenderá humos o vapores tóxicos, irritantes o desagradables por acción de la llama.
- e) Debe ser compatible con los diferentes tipos de pintura antióxido que se apliquen una vez terminada la estructura o el casco, dando una base adecuada para el sistema protector que se elija.
- f) Si consta de dos componentes, deberá tener estabilidad en el envase.
- g) Deberá ser elaborado a un costo accesible.

Todas estas condiciones implican una exigencia severísima, a tal punto que los productos que habitualmente se encuentran en el mercado nacional no las cumplen en su totalidad.

Las chapas o estructuras imprimadas con "shop-primers" sufren procesos de abrasión o de deterioro por choque durante la etapa constructiva. Lo normal es que algunas zonas resulten dañadas parcialmente, o que se produzca algún daño durante la soldadura. Sin embargo deberá cumplir el requisito fundamental de mantener el acero libre de oxidación durante el período ya indicado.

Los diferentes tipos que se emplean habitualmente son considerados en diferentes especificaciones nacionales y extranjeras, siendo los más corrientes los siguientes:

Los "shop-primers" a base de aluminio, dan una película cuya acción protectora tiene lugar por acción meramente física, actuando como barrera: el "film" tiene en general una baja cantidad de aluminio y elevada de vehículo orgánico, lo que puede ocasionar problemas durante la soldadura. Además las superficies son altamente reflectantes, tanto a la luz solar como a la llama del soplete, lo cual resulta molesto para el operador. Por otra parte existe el peligro de inflamación al soldar. Como vehículo de estos primers se emplean resinas vinílicas, caucho clorado, copolímeros de resina acrílica-estireno, etc.

Los productos pigmentados con polvo de cinc están entre los más usados. Protegen muy bien contra la corrosión atmosférica, son de rápido secado y fácil aplicación y tienen también buena resistencia al deterioro mecánico. Su vehículo está constituido generalmente por poliestireno, caucho clorado, resinas epoxídicas, y también por silicatos inorgánicos. Requieren un elevado contenido de cinc en el "film" seco. Actúan inicialmente como protección catódica, aunque luego pasan a actuar como barrera. Si están correctamente formulados, su película adquiere muy baja permeabilidad.

Los pigmentados con óxido de hierro, y que contienen además extendedores, cromato de cinc, o pequeñas proporciones de algún otro pigmento anticorrosivo (por ejemplo óxido de cinc). Los vehículos son generalmente resinas fenólicas, vinílicas, epoxídicas, etc. Sus propiedades anticorrosivas son en general inferiores a las de los tipos anteriores.

Estos productos protegen durante la etapa constructiva, como ya se ha indicado, pero el control de su calidad debe dirigirse además al hecho de si son o no compatibles con otras pinturas anticorrosivas. En las condiciones normales de trabajo de un astillero, es corriente que no se tenga en cuenta su posible falta de compatibilidad con revestimientos de distintos tipos, y es así como ocurren frecuentemente graves problemas de deterioro.

Los esquemas que se apliquen no sólo deben adherir adecuadamente sobre el "shop-primer", sino que también deberán cumplir con ciertas características de resistencia, determinadas por las del medio ambiente frente al cual deberán actuar.

La evaluación de las propiedades de estos materiales puede realizarse mediante la aplicación de la norma IRAM 1218 o de las especificaciones del Steel Structures Painting Council de los Estados Unidos. En el LEMIT se ha realizado un estudio comparativo de propiedades a fin de establecer los requisitos que deben cumplir para satisfacer las exigencias particulares de la industria naval.

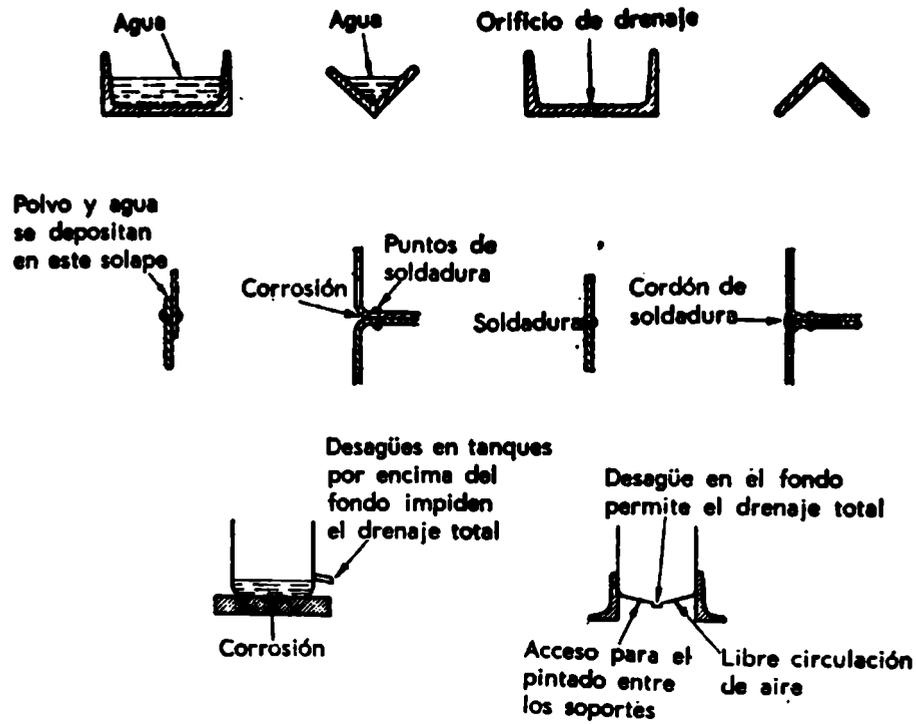
5. INFLUENCIA DEL DISEÑO SOBRE LOS RESULTADOS

Numerosos investigadores han estudiado los problemas del diseño de las estructuras sobre las posibilidades y facilidad de mantenimiento.

En particular se debe hacer notar la necesidad de evitar todas aquellas formas que permiten la retención de agua o de líquidos residuales (fig. 15), ya que generalmente las pinturas, si no tienen características especiales, fallan rápidamente cuando están en contacto permanente con el agua o soluciones. A este deterioro sigue la corrosión del acero, y si el diseño es tal que la corrosión se desarrolla en concavidades entre dos elementos superpuestos, las consecuencias pueden ser graves.

El BISRA (British Iron and Steel Research Association), en su norma CP 2008:1966 (UDC 624.014.2:620.197) ("Protection of iron and steel structures from corrosion") establece las siguientes condiciones fundamentales:

- a) Los detalles de la estructura deben estar dispuestos de modo de evitar la retención de líquidos y suciedad (fig.15). Se debe asegurar el drenaje por medio de orificios adecuados, con su descarga, en lo posible fuera de la estructura.
- b) Las hendiduras se rellenarán con soldadura, en particular aquellas provenientes de adosar dos chapas, perfiles, etc. (fig. 15).
- c) Las aristas o esquinas redondeadas son preferibles a los ángulos vivos, pues facilitan la aplicación del revestimiento protector (fig. 16)
- d) El diseño debe permitir el fácil acceso a las diferentes partes de



DISEÑO DE TANQUES DE ALMACENAMIENTO

Fig. 15.- Detalles de diseño que favorecen los procesos de corrosión (izquierda) e indicación de la forma de remediarlos



UNIFORMIDAD DEL ESPESOR DE PELICULA DE PINTURA



ACCESIBILIDAD

't' debe proporcionar acceso adecuado para el pintado.

Fig. 16.- Efecto del diseño sobre la facilidad de aplicación de la pintura y uniformidad de la película que se obtiene

la estructura a fin de facilitar el mantenimiento; en particular los tanques metálicos para almacenamiento estarán situados por encima del nivel del piso.

T A B L A IVEFECTO DE LA PREPARACION DE LA SUPERFICIE METALICA SOBRE LA DURABILIDAD DE LA PINTURA

(duración en años)

	Sistema A	Sistema B
2 manos pintura anticorrosiva	2 manos pintura de terminación	2 manos pintura de terminación
2 manos pintura de terminación	Esesor: 100 micrones	Esesor: 50 micrones
	atmósfera marina industrial	atmósfera marina industrial
Exposición intemperie, tratamiento cepillo de acero	6,2	2,3
Desengrasado; óxido laminación intacto	6,5	8,2
Decapado químico	15,3	9,6
Arenado	16,1	10,5
		2,5
		3,6
		5,3
		5,2
		1,2
		3,0
		4,6
		6,4

6. INFLUENCIA DEL METODO DE LIMPIEZA O PRETRATAMIENTO SOBRE LA DURABILIDAD DE LAS PINTURAS

Las experiencias realizadas hasta el presente por nuestro grupo de trabajo corroboran las citas bibliográficas existentes, en el sentido de que la máxima protección para un determinado sistema de pintado, se alcanza cuando la superficie del acero ha sido correctamente preparada.

La máxima duración de la pintura se logra aplicando la misma sobre superficies limpias, totalmente exentas de óxidos. El ideal está representado por el acero decapado químicamente o arenado/granallado; la protección disminuye cuando el óxido de laminación, los productos de oxidación o cualquier materia extraña queda retenida entre la superficie metálica y la película de pintura.

En la tabla IV se mencionan resultados de investigaciones realizadas por el BISRA, en Gran Bretaña, las que indican que la menor durabilidad de la pintura se observa sobre superficies oxidadas limpiadas con cepillo de acero; la eliminación del óxido de laminación aumenta de 2 a 5 veces la durabilidad, según el tipo de ambiente.

El espesor de película creciente aumenta la protección; si no se emplea fondo anticorrosivo, la durabilidad se reduce.

Las razones de lo expuesto precedentemente se deducen de lo representado en la fig. 1. La película aplicada sobre calamina intacta puede llegar a tener larga vida útil, aunque es difícil una situación ideal como la expuesta en el caso A. Una superficie oxidada y limpiada por cepillado presenta una capa de calamina resquebrajada y oxidada en forma variable; el óxido (caso C) progresa a través de la capa de calamina, la desprende, y con la escama se separa también la pintura. Sobre superficies oxidadas, sin calamina (caso D) el óxido residual (sólo eliminable por arenado o granallado) continúa evolucionando, aunque resulta menos peligroso que la calamina (la presencia de sulfato ferroso en ese óxido es un importante factor de deterioro). Finalmente cuando es totalmente limpiada (arenado), se logra la mayor durabilidad y la misma puede aumentarse por el uso de "pretratamientos".

Lo expuesto indica que el mayor costo de la operación de limpieza queda ampliamente compensado por los resultados que se logran.

7. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES AMBIENTALES (CONTAMINACION ATMOSFERICA)

Las condiciones del medio ambiente tienen gran importancia sobre los procesos de corrosión. La contaminación ambiental de las grandes ciudades, zonas industriales, marinas, etc., acelera el deterioro del acero, y muchas veces el del film protector.

Si bien es bastante conocida la influencia de la humedad, no se presta generalmente igual atención a los agentes contaminantes de diferente origen, tanto industriales como los provenientes de hornos incineradores de viviendas familiares, combustión y gases de escape de automotores, etc..

Para dar una idea de los diferentes tipos de ambientes a los que puede estar expuesto un metal, podemos considerar los siguientes casos:

- a) Atmósfera no contaminada (regiones de lagos o montañas).
- b) Atmósfera poco contaminada (rural, zonas agrícolas, etc.)
- c) Atmósfera medianamente contaminada (centros urbanos no industriales, con poca población).
- d) Atmósfera contaminada (centros urbanos o industriales con alta densidad de población).
- e) Atmósfera muy contaminada (centros industriales importantes, con industria siderúrgica, petroquímica, de productos químicos, etc.).
- f) Atmósfera marina, no industrial (puertos o zonas costeras sin industrias).
- g) Atmósfera marina, industrial, muy contaminada (puertos con importantes industrias del tipo de las citadas en e).

La contaminación atmosférica puede ser sólida o gaseosa.

Dentro de los contaminantes sólidos citaremos en primer lugar las partículas carbonosas, productos de procesos de combustión incompleta, de combustibles industriales, y, finalmente, sales (más o menos solubles en agua), tales como cloruros, sulfatos, fosfatos, etc.

Dentro de los gaseosos los más importantes son los compuestos derivados del azufre: SO_2 y SO_3 , y, como consecuencia de la reacción de los mismos con el agua, ácidos sulfuroso y sulfúrico (característicos de los ambientes industriales), sulfato de amonio (por reacción de los anteriores con amo-

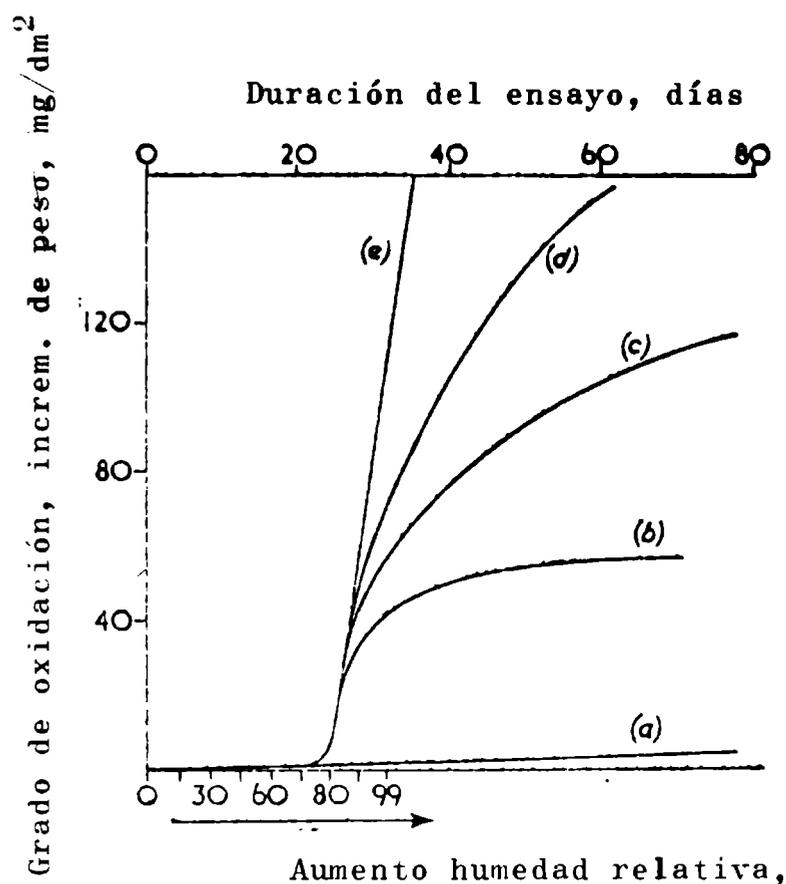


Fig. 17.- Curvas de incremento de peso en función del tiempo, para acero expuesto a varios grados y tipos de contaminación atmosférica: (a) aire puro; (b) partículas de sulfato de amonio, sin SO₂; (c) 0,01 % de SO₂; (d) partículas de sulfato de amonio y 0,01 % de SO₂; (e) partículas carbonosas y 0,01 por ciento de SO₂.

níaco), sulfato ferroso (por reacción con el hierro), sulfuro de hidrógeno (por descomposición de materias orgánicas de naturaleza albuminoidea); ácidos clorhídrico o nítrico (zonas industriales); vapores de cloro o de amoníaco, óxidos de nitrógeno, etc.

En ambientes industriales predomina el anhídrido sulfuroso, en las zonas marinas los cloruros.

El agua de lluvia, aun la recogida en zonas rurales, tiene un pH ácido (6 a 6,5), ya que las descargas eléctricas de la atmósfera dan lugar a la formación de óxidos de nitrógeno, lo que reduce el pH. En atmósferas industriales, como consecuencia del arrastre de SO₃, SO₂ y SO₃H₂ puede llegar a valores de 3-4.

Los sólidos insolubles se depositan sobre las estructuras y las ensucian, reduciendo la adhesión del film de pintura.

Los mayores estudios han sido hechos sobre la contaminación con SO₂,

existiendo numerosos trabajos de autores ingleses al respecto (en Gran Bretaña el problema de la contaminación industrial puede ser calificado como gravísimo). En el caso particular del hierro, éste reacciona con el SO_2 formando sulfato ferroso como ya se expresó anteriormente, cuya eliminación completa antes del pintado resulta difícil.

El ataque por acción de estos contaminantes se ve favorecido por la presencia de oxígeno y agua. Estudios realizados en Gran Bretaña establecen que, para que se produzca una corrosión seria, es necesario que el contenido de humedad ambiente esté por encima de lo que se denomina humedad crítica (fig. 17); el valor de esta humedad crítica oscila entre 70-80 %. Por debajo de este valor la oxidación es prácticamente despreciable.

Estudios realizados en Gran Bretaña por el BISRA (British Iron & Steel Research Association) han permitido llegar a la conclusión de que para valores de humedad relativa superiores al 70 %, la corrosión del acero es proporcional al contenido de SO_2 de la atmósfera. En los lugares donde se realizaron las determinaciones, la corrosión varía entre 2 mils (50 micrones) por año en zonas rurales y 7 mils por año (175 micrones) en ambientes industriales, p. ej. Birmigham.

La fig. 18 muestra la corrosión del acero en aire con 0,01 % de SO_2 al cabo de diferentes períodos de tiempo, en función de la citada humedad crítica.

En atmósfera marina el problema es también muy grave por la presencia de cloruro de sodio, ya mencionada, que se deposita sobre las estructuras. Ello da como resultado un clima de alta agresividad, tanto mayor cuanto más próxima se encuentre al mar la estructura.

Así tenemos que para:

Distancia al océano	Grado de corrosión
50 m	36 mils/año (950 micrones)
180 m	15 mils/año (375 micrones)
360 m	2 mils/año (47,5 micrones)
1 200 m	1,9 mils/año (40,0 micrones)
37 km	1,6 mils/año (34,0 micrones)
60 km	0,2 mils/año (5,0 micrones)

La presencia de cloruro de sodio favorece las reacciones de naturaleza electroquímica que caracterizan los procesos de corrosión. Además los cloruros de hierro formados son más solubles que los óxidos, lo que contribuye a la despolarización de la reacción, y a la paralela aceleración de la co-

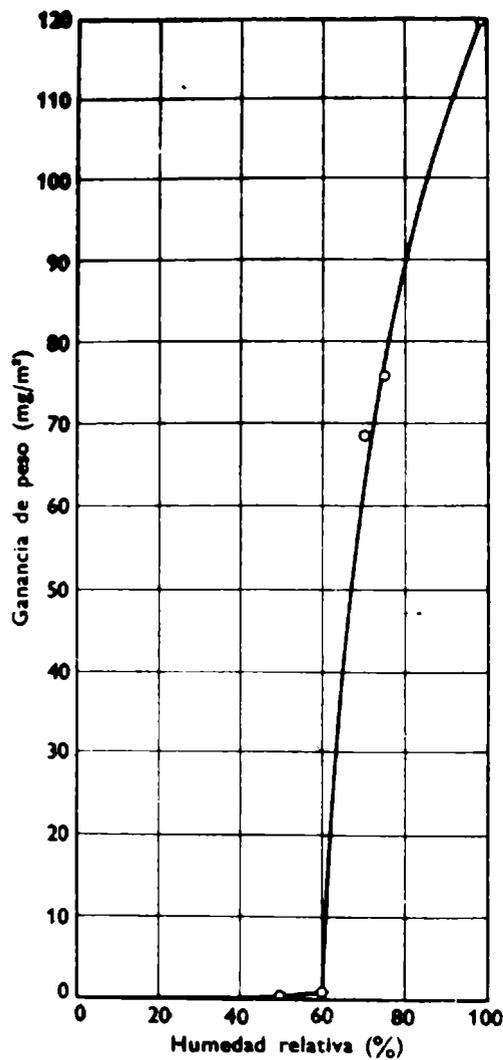


Fig. 18

Corrosión del acero en ambiente con 0,01 % de SO_2 , 55 días, en función de la humedad crítica

rosión.

Finalmente, en una zona determinada no debe descartarse la posibilidad de la existencia de microclimas locales, que modifiquen las características de un determinado ambiente. Una chimenea y los productos de combustión que por ella se eliminan puede ocasionar daños no previstos en una estructura próxima.

Lo dicho para el acero es extensivo a otros metales. En la tabla V puede verse comparativamente el ataque del acero, cinc y cobre en atmósfera rural, marina e industrial (el cuadro se completa con valores correspondientes al agua de mar y al contacto con suelos).

8. APLICACION DE LA PINTURA

El aspecto aplicación también debe ser tenido en cuenta, y tiene impor-

T A B L A V

COMPARACION DE LAS VELOCIDADES DE CORROSION ATMOSFERICA CON
LAS VELOCIDADES MEDIAS EN AGUA DE MAR Y EN SUELOS

Medio	Velocidad de corrosión, mdd		
	Acero	Cinc	Cobre
Atmósfera rural	-	0,17	0,14
Atmósfera marina	2,9	0,31	0,32
Atmósfera industrial	1,5	1,0	0,29
Agua de mar	25	10	8
Suelo	5	3	0,7

tancia, junto con la preparación de la superficie y la selección del esquema de pintado, sobre los resultados que se obtienen.

Pintar en condiciones ambientales adecuadas, homogeneizar cuidadosamente los materiales a aplicar, seleccionar esmeradamente los elementos para la realización del trabajo son algunas de las variables a considerar dentro de este tema.

8.1 Condiciones ambientales

Para la obtención de buenos resultados es conveniente aplicar las pin-turas, si las características de la obra lo permiten, a temperaturas por encima de los 15°C o en el peor de los casos, no inferior a 5°C. Las condiciones de humedad ideales oscilan entre 50 y 65 % de H. R.

Lo importante es que la estructura a pintar se encuentre a una temperatura tal que facilite el secado de la pintura en condiciones normales, y no provoque fenómenos de condensación (p. ej. por estar muy fría) de la humedad atmosférica sobre el film recién aplicado.

Así como las primeras horas de la mañana no resultan convenientes pues la superficie puede estar muy húmeda, tampoco lo son las últimas de la tarde, ya que el descenso de la temperatura ambiente, habitual durante la noche, provocará indefectiblemente condensación sobre la pintura no totalmente seca, absorción de agua, y deterioro de la película, generalmente por

ampollado. Las condiciones de aplicación deben cuidarse, fundamentalmente, al aplicar la primera mano.

Como las características ambientales de ciertas regiones no permiten ser exigentes con respecto a la elección del momento de aplicación, resulta conveniente en esos casos un pintado previo al armado de la estructura: es el caso de los shop-primers ya tratados.

En nuestro país se puede pintar prácticamente en condiciones favorables durante las tres cuartas partes del año; en EE.UU., Gran Bretaña, Francia, o Alemania, p. ej. y muy especialmente en las zonas costeras, prácticamente sólo es posible hacerlo con total corrección entre mayo y setiembre (primavera-verano); se evitan sistemáticamente y cuidadosamente aquellos meses de condiciones particularmente desfavorables, como los de invierno (con frío, lluvia, nieve, etc.).

8.2 Homogeneización del material

Puede ser manual o mecánica. La primera es aplicable a pequeños envases (hasta 4 o 18 litros); la segunda es imprescindible para recipientes mayores.

Luego de la apertura de los envases, se debe remover, en primer término, la piel o película existente en su superficie. Si el pigmento ha sedimentado se lo debe reincorporar y si ello resulta dificultoso se deberá trasvasar la parte líquida a otro recipiente, a fin de facilitar la agitación; dicho líquido (vehículo y parte del pigmento) se irá agregando a medida que se homogeneiza el material.

Algunos pigmentos, como los polvos o pastas de aluminio, cinc o plomo, se incorporan en el momento del uso, por lo que se deberá cuidar el adecuado mezclado.

Para el mezclado mecánico se usan agitadores de velocidad regulable.

Dentro de esta etapa puede incluirse el ajuste de la viscosidad, que no es imprescindible en la aplicación a pincel (pues el producto se entrega listo para aplicar con este dispositivo) pero sí cuando se pinta a rodillo o a soplete. En caso de ser necesario diluir, el disolvente y el diluyente deberán ser seleccionados de acuerdo con las directivas del fabricante, para evitar problemas de incompatibilidad que puedan provocar insolubilización o coagulación del vehículo.

Se deben emplear productos de alto poder disolvente, a fin de utilizar la menor proporción posible, manteniendo así un alto contenido de sólidos.

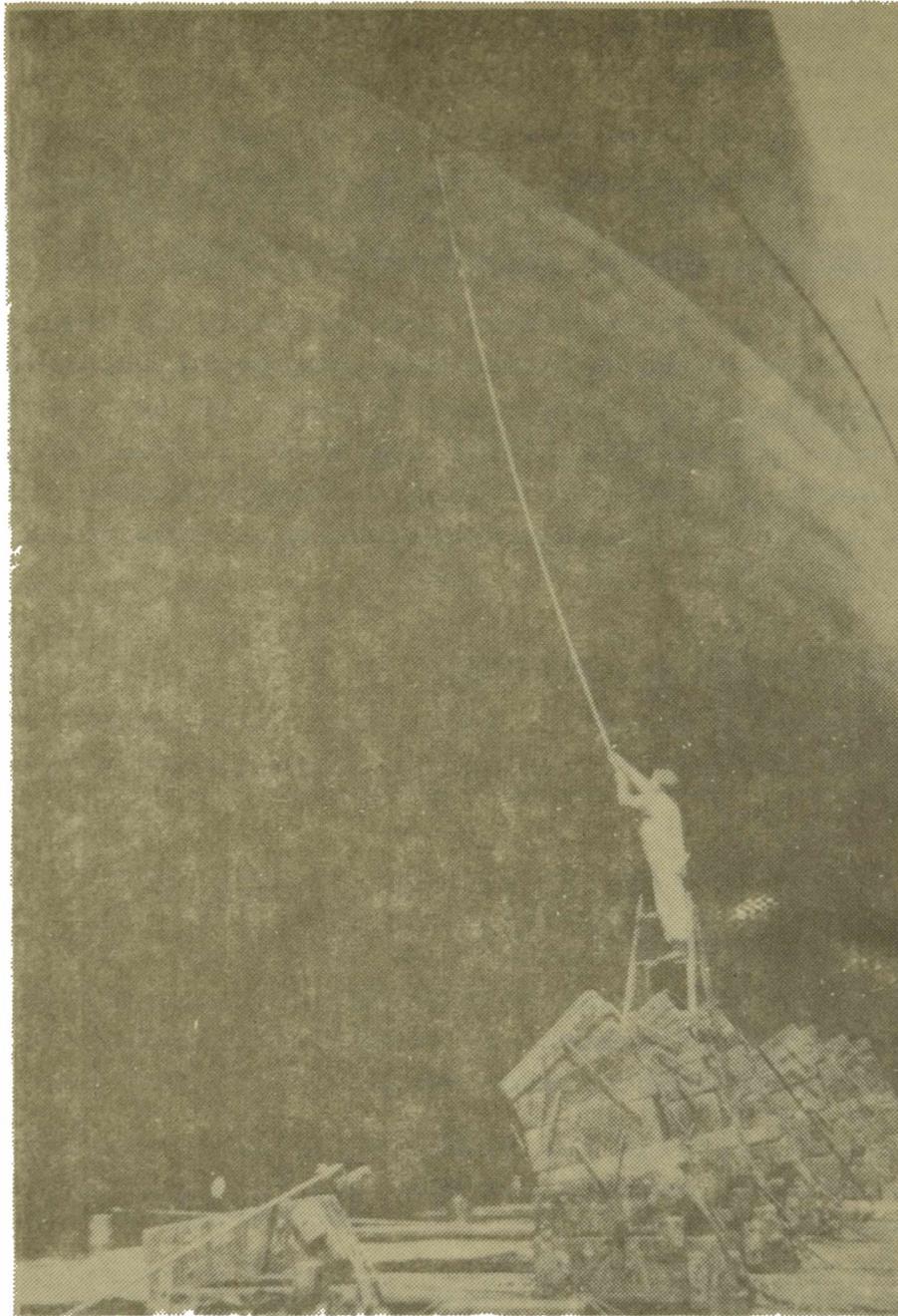


Fig. 19.- Aplicación a rodillo de la pintura sobre la carena de una embarcación

8.3 Aplicación ..

Se realiza con pincel, rodillo (fig. 19), soplete convencional (con aire comprimido), soplete sin aire comprimido ("airless spray"), electrostáticamente, por inmersión, etc. Las características de la pintura y las dimensiones del material a pintar son los factores difinitorios en la elección del método.

No es posible establecer en forma incontestable cuál es el mejor procedimiento de aplicación, ya que las circunstancias pueden favorecer el empleo de uno determinado de ellos. La ventaja del soplete reside en la rapidez y en la uniformidad del film cuando la pintura es aplicada por un operario experto; la desventaja reside en el hecho de que, siendo necesario diluir la pintura para sopletar, por lo menos en los equipos convencionales, el espesor de película que se obtiene es menor, lo que deberá ser tenido en cuenta fijando en los pliegos o especificaciones espesores mínimos y no número de manos. Este problema no existe cuando se emplean los modernos equipos sin aire comprimido ("airless spray").

Con una buena técnica de aplicación los tres procedimientos dan resultados satisfactorios; con errores de aplicación, cualquiera de ellos puede traer aparejados problemas al margen de los otros factores considerados.

La aplicación debe ser fundamentalmente uniforme, obteniendo una película de espesor adecuado y con un mínimo de poros, de marcas de pincel o "piel de naranja" (cuando se pinta a soplete) o de desniveles y/o chorreaduras.

El tiempo de aplicación entre manos deberá ser el indicado por el fabricante o por las especificaciones, con el objeto de no remover la capa anterior por insuficiente secado. El secado final deberá prolongarse todo lo posible antes de poner en servicio la pieza o el equipo; en las grandes estructuras se debe cuidar lo mencionado anteriormente en el sentido de elegir la época del año que asegure un completo secado antes de que las lluvias u otros factores atmosféricos puedan actuar deteriorando la película de pintura.

No siendo el objeto de este texto describir las técnicas de pintado, lo relativo a este punto puede consultarse en la bibliografía especializada (Steel Structures Painting Council, Vol. 1, Good Painting Practice, pág. 102 y siguientes).

8.4 Espesor de película

Cualquiera sea el método empleado para la aplicación de la pintura, lo importante y fundamental es lograr el espesor de película adecuado o el fijado por las especificaciones.

Una protección eficaz requiere espesores variables según las características del medio ambiente. Nuestra experiencia al respecto nos lleva a aconsejar los siguientes espesores mínimos:

Atmósfera no contaminada	40 a 50 micrones
Atmósfera medianamente contaminada	75 micrones

Atmósfera altamente contaminada (industrial y marina	100 a 150 micrones
Inmersión continua en agua de mar	250 a 350 micrones
Contacto permanente con líquidos agresivos	350 a 500 micrones

Además de lo indicado, la pintura deberá ser la adecuada para cada caso particular de protección.

En el laboratorio es una operación relativamente sencilla la obtención de probetas con un espesor adecuado. En obra, ello no es tan simple, pues el operario (ya sea que trabaje a pincel, rodillo, soplete, etc.) tiende a adelgazar la pintura para acelerar la aplicación, lo que siempre actúa en detrimento del espesor del "film".

El control del espesor es fundamental para tener la certeza de que el material ha sido aplicado correctamente. El inspector de obras, a tal efecto, además de realizar la observación visual, debe valerse de dispositivos diseñados expresamente para tal finalidad.

El espesor de la película húmeda o seca puede medirse con mucha facilidad.

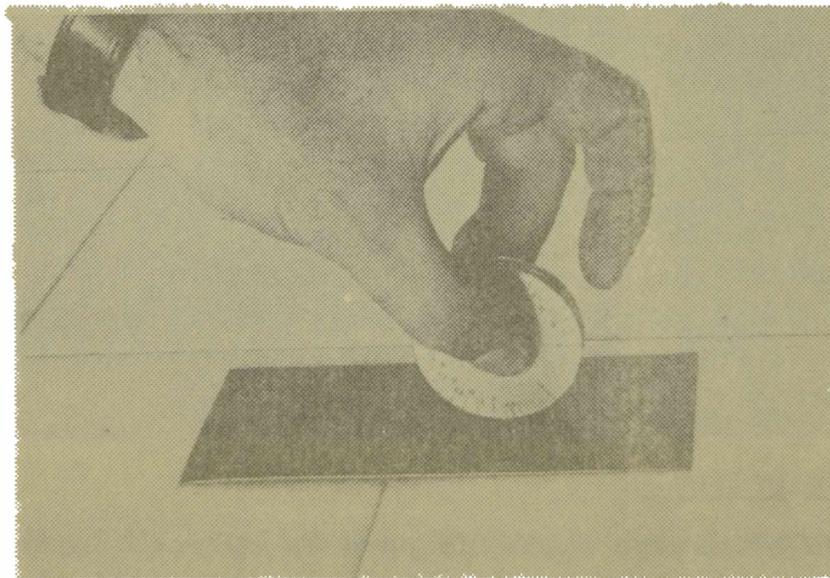


Fig. 20.- Dispositivo para la medida del espesor de la película húmeda

Para el caso de la película antes del secado, es decir durante la aplicación, puede usarse un instrumento que se desplaza, girando, sobre la superficie pintada, y que permite, mediante una escala graduada, determinar directamente dicho espesor (fig. 20). En el caso de la primera mano el error es muy pequeño, y para que éste no aumente al pintar las capas subsiguientes,

debe cuidarse que las aplicadas previamente estén completamente secas, a fin de que no se deformen por la presión ejercida. Si no se puede lograr esto, debe descartarse dicha determinación, aunque el control de esta característica es importante pues permite ir indicando al operario la cantidad de pintura a aplicar, evitando tener que corregir con manos adicionales los 'films' de espesor insuficiente. Además, esta determinación permite establecer el rendimiento en superficie de las pinturas utilizadas.

Para la medida del espesor de película seca se emplean aparatos que se basan en el principio de que una película no magnética de pintura cambia las condiciones del flujo magnético que se establecen entre el aparato medidor y la superficie magnética sobre la cual se ha aplicado la pintura. Este cambio es función del espesor, y mediante una escala adecuada, que el aparato posee, dicho espesor puede ser registrado directamente (generalmente se expresa en micrones). Se trata de un ensayo no destructivo, y debe cuidarse, antes de realizar la medición, que la película haya endurecido suficientemente, para evitar deformación por presión, que conduce a resultados erróneos.

El más aconsejable para el inspector de obras por su pequeñez, simplicidad de manejo y exactitud razonable, es el "Elcometer thickness gage", fabricado por diferentes firmas americanas y europeas (fig. 21). El aparato debe ser calibrado, previo a la medición, mediante placas "standard" de un espesor aproximado al que se pretende medir (son provistas con el equipo), y sobre una superficie de metal similar en calidad, tamaño, forma y rugosidad a las de la pieza a medir.

Cualquier inspector de obra, con una breve práctica, puede utilizar con toda facilidad el dispositivo citado. Hay que cuidar, en el caso de superficies arenadas o granalladas, de realizar numerosas mediciones y promediar los valores obtenidos, a fin de reducir los errores.

En el laboratorio de control es posible realizar estas mismas determinaciones con dispositivos electromagnéticos, que permiten, mediante el uso de un palpador, efectuar las mediciones sin ejercer presión sobre la película, lo cual se traduce en una mayor exactitud en las determinaciones.

El equipo G. Electric puede observarse en la fig. 22. El Monimeter (fig. 23), es, como el anterior, un aparato para medida del espesor de capas no magnéticas aplicadas sobre sustratos magnéticos, pero que por ser accionado a batería puede ser transportado y empleado en obra para determinaciones que requieran mayor precisión que el Elcometer. El palpador puntual permite trabajar sobre cualquier tipo de superficie, aún en lugares poco accesibles o en piezas pequeñas y de forma complicada. Mediante el uso de varias escalas se pueden efectuar medidas entre 0 y 3000 micrones.

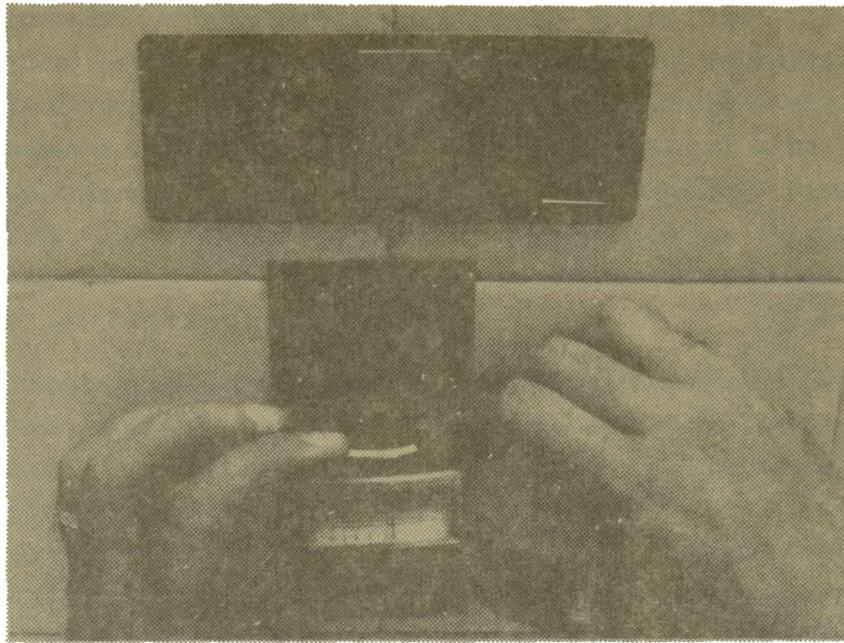


Fig. 21.- Elcometer, dispositivo magnético para la medida de espesores de película seca

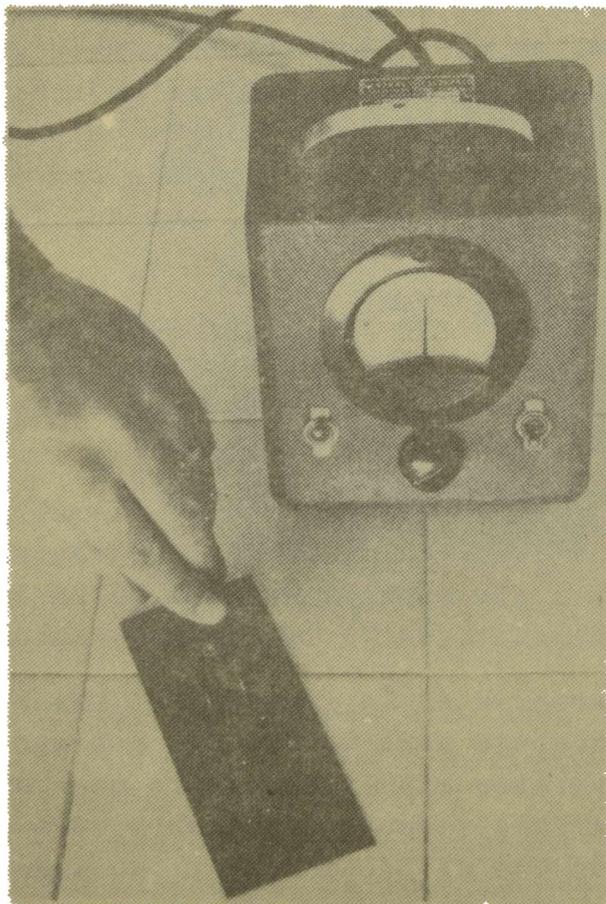


Fig. 22.- Dispositivo electromagnético (G. Electric thickness gage) para medida de espesores de película seca; en la parte inferior se observa el palpador, y en la superior el equipo registrador

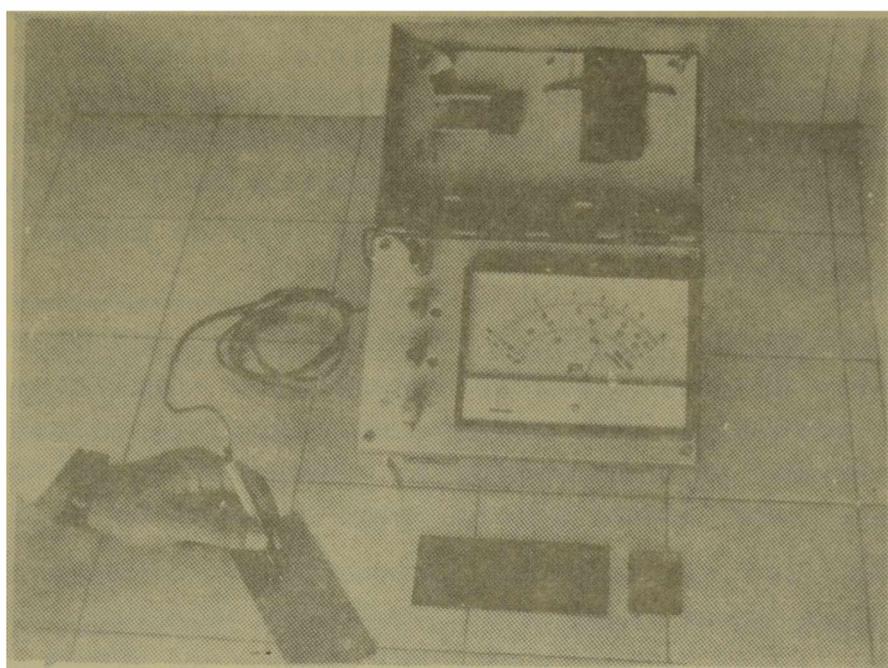


Fig. 23.- Monimeter 2044 para medida de espesores de película seca. Puede observarse el palpador aplicado sobre una probeta pintada

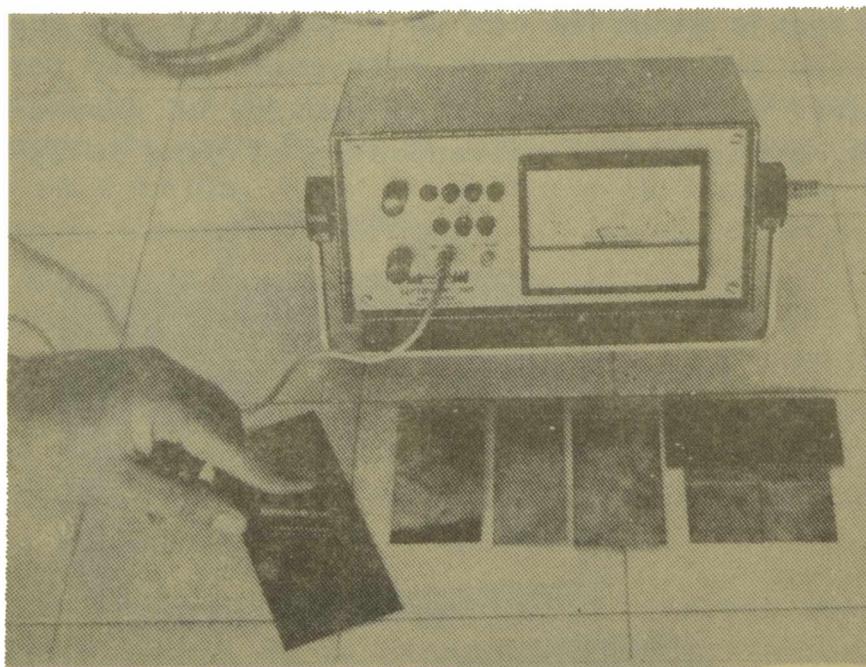


Fig. 24.- Leptoscop 2001 para medida de pequeños espesores de metales no magnéticos aplicados sobre superficies magnéticas

El palpador de medida está equipado de una bobina primaria, en cuyo interior se encuentra un núcleo ferromagnético. La bobina primaria es recorrida por una corriente alterna de una intensidad determinada. Otra bobina, dispuesta adecuadamente, sirve de bobina secundaria. La tensión que se genera en ésta depende de la distancia entre el núcleo y la base ferromagnética y da así un valor para el espesor de la capa no magnética aplicada sobre la base magnética.

El aparato denominado Leptoscop (modelo 2001), que se ve en la figura 24 es otro equipo de características generales similares a los anteriores, pero de gran precisión para medidas de capas muy delgadas; está diseñado fundamentalmente para la medida de espesores de películas de cobre, cromo, cinc, cadmio, etc. sobre hierro, para control de aplicación de "shop-primers", etc.

Como complemento de lo expuesto, y de mucha importancia en el caso de los revestimientos industriales; donde el "film" de pintura debe actuar como barrera, el laboratorio puede llegar a establecer las características de porosidad del mismo.

Para ello se emplea un instrumento que consiste esencialmente en un galvanómetro detector del paso de corriente (los hay portátiles, a batería, o para ser conectados a la línea); la superficie a controlar se pone en contacto con una esponja saturada con un electrolito, la que a su vez está en contacto eléctrico con la fuente de corriente. Si hay poros, el electrolito penetra a través de la pintura, y al ponerse en contacto con el metal cierra el circuito, señalando el galvanómetro el paso de la corriente.

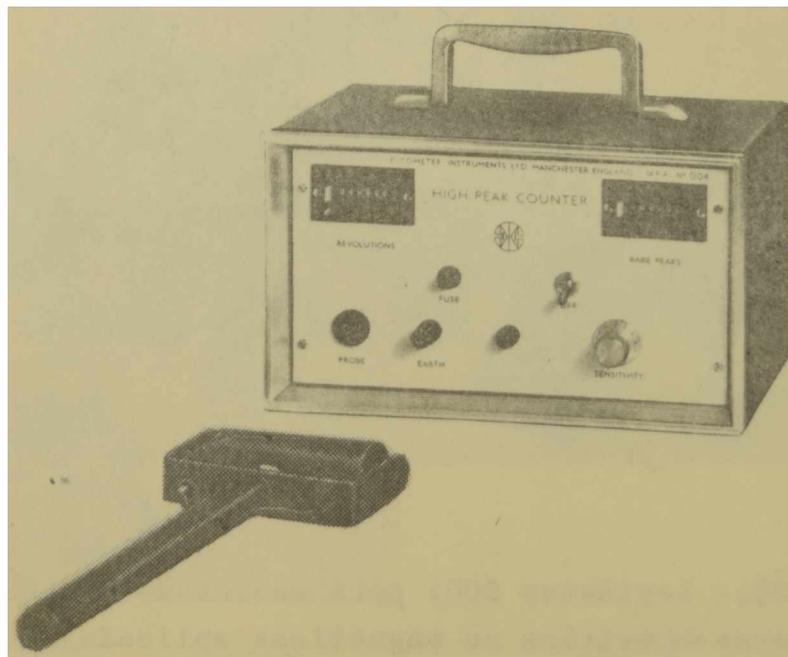


Fig. 25.- Medidor de Poros y Picos (High Peak Counter) en películas aplicadas sobre superficies arenadas o granalladas

Un dispositivo de este tipo, el "High Peak Counter", puede observarse en la fig. 25.

Es de fundamental importancia para detectar los "picos" que quedan expuestos cuando una superficie arenada o granallada es recubierta con un espesor de película insuficiente.

9. CONTROL DEL COMPORTAMIENTO DE LA PINTURA EN SERVICIO

Si bien un sistema correctamente aplicado, no debe tener una durabilidad al exterior inferior a 5 años, este valor puede modificarse, para un mismo producto, según las condiciones del medio.

En consecuencia el control anual del estado del revestimiento es aconsejable. Dicho control deberá tener en cuenta, en primer término, las características de color y brillo de la película, que afectan su aspecto decorativo, y en segundo lugar la aparición de fallas tales como tizado, cuarteado, agrietado, etc. que afectarían el aspecto protector.

Es fundamental determinar:

a) El momento en que se inicia el cuarteado de la película de pintura, ya que la presencia de esta falla es índice de la necesidad de repintar. Si el deterioro se acentúa, ello obligaría a la limpieza a fondo de la superficie eliminando totalmente la pintura, con el consiguiente gasto de mano de obra. El cuarteado es la rotura superficial del "film" que puede adoptar diferentes figuras geométricas (figuras 26 y 28). Puede interesar sólo la pintura de terminación (figura 27, a y b) o involucrar también la pintura de fondo (figura 27, c). Cuando la rotura de la película es total y llega hasta el sustrato (fig. 27, d) se denomina agrietado; en este último caso, al quedar expuesto el metal (fig. 27, e) se inicia la oxidación de la superficie de base.

b) Establecer la presencia de oxidación visible sobre la película de pintura o existente debajo de la misma, sin manifestación exterior, y evaluar con la mayor precisión posible el grado de oxidación. Para esto no se deberá tener en cuenta sólo el aspecto general de la estructura pintada, sino observar cuidadosamente (a ojo desnudo, o con aumento, si ello es necesario), la presencia de irregularidades, ampollas, fallas de adhesión, y puntos aislados de oxidación. Muchas veces la oxidación ocurre debajo de la cubierta protectora, y el determinar esto a tiempo (lo que es muy impor-

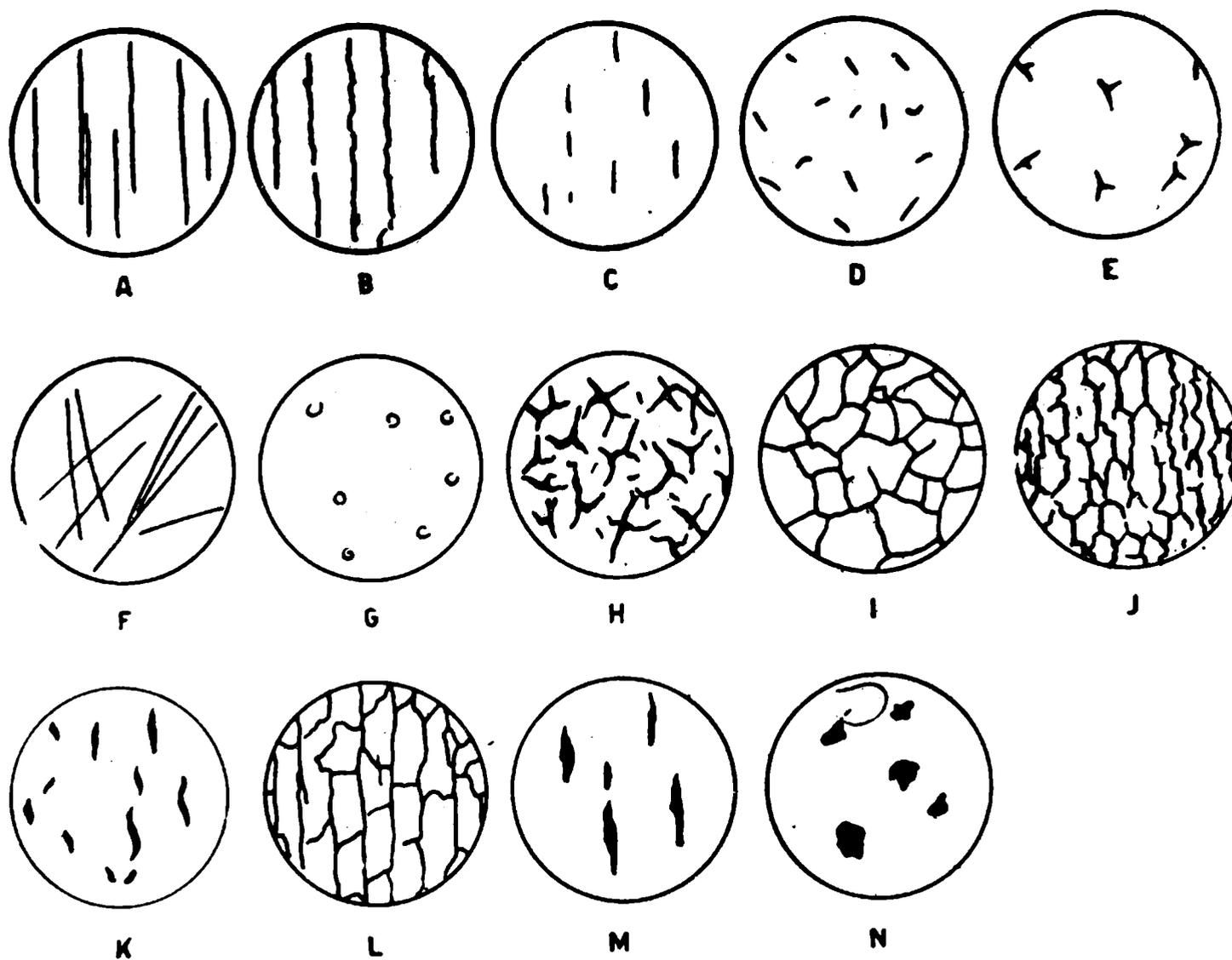


Fig. 26.- Escala de cuarteado LEMIT

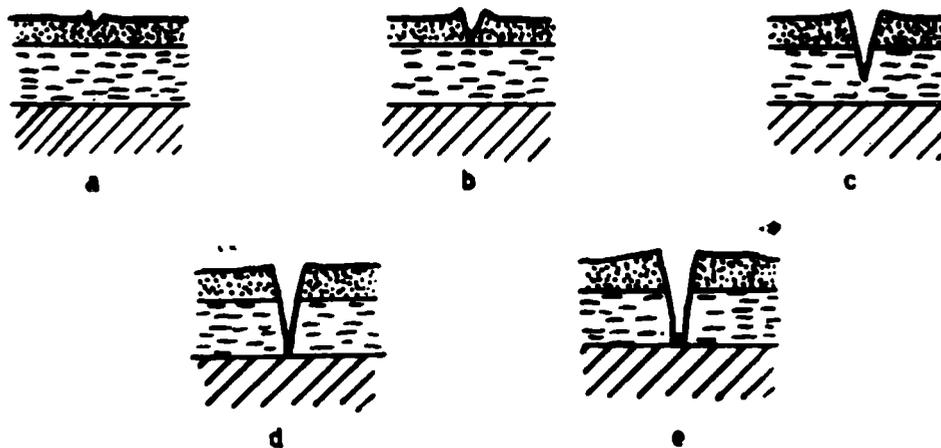


Fig. 27.- Detalle del cuarteado y agrietado de una película de pintura (en corte)

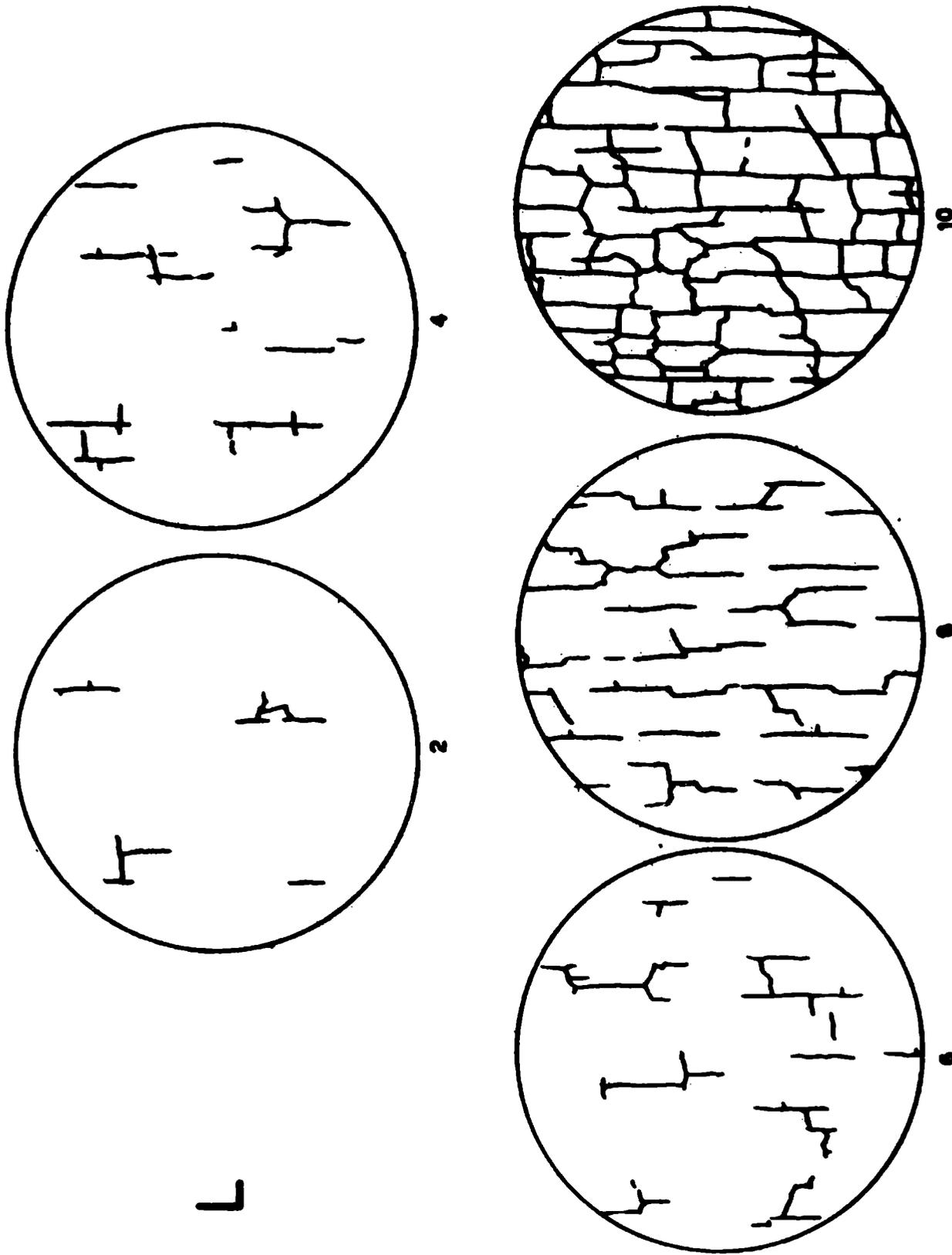


Fig. 28.- Grados 2 a 10 del cuarteado tipo "L" (Escala LEMIT)

tante económicamente) es la tarea del experto en anticorrosión.

Para tratar de definir cuantitativamente este grado de corrosión puede recurrirse a las diferentes escalas citadas en la bibliografía.

Así, en el Steel Structures Painting Manual, Vol. 2 (pág. 37), se proporciona una guía para estimar el porcentaje de superficie oxidada (fig. 29), que va desde 0 % hasta 50 %. Situaciones como las que se plantean hasta con 1 % de la superficie oxidada pueden transcurrir debajo de la película, es decir sin manifestación exterior.

Fancutt y Hudson son los autores de la escala de la British Iron and Steel Research Association (BISRA) donde se normalizan los grados de oxidación 0,1, 0,2, 0,5, 1 y 2 % (fig. 30); dichos autores, como resultado de sus investigaciones, consideran que se debe repintar cuando se alcanzan valores entre 0,2 y 0,5 %. Las fotografías de la fig. 30 han sido tomadas con la película de pintura.

La norma ASTM D-610-43 es algo más completa, y sus escalas fotográficas de oxidación (fig. 31) incluyen casos con y sin la presencia de ampollado. La escala europea de grados de oxidación (fig. 32) aplica un criterio similar, y da 10 valores, que van desde superficies intactas (nº 10), con oxidación 0, hasta deterioro total (nº 1), con una superficie completamente atacada.

Como se ve, los patrones de oxidación varían ampliamente, y en la práctica pueden aparecer nuevas situaciones, según las condiciones de exposición, tipo de pintura, eficacia de comportamiento de la misma, tipo de preparación de la superficie, etc., que no se ajusten a los esquemas citados.

Muchas veces es necesario remover la película para observar el metal, por cuanto puede haber oxidación de la base, sin que el óxido sea visible en la superficie de la película.

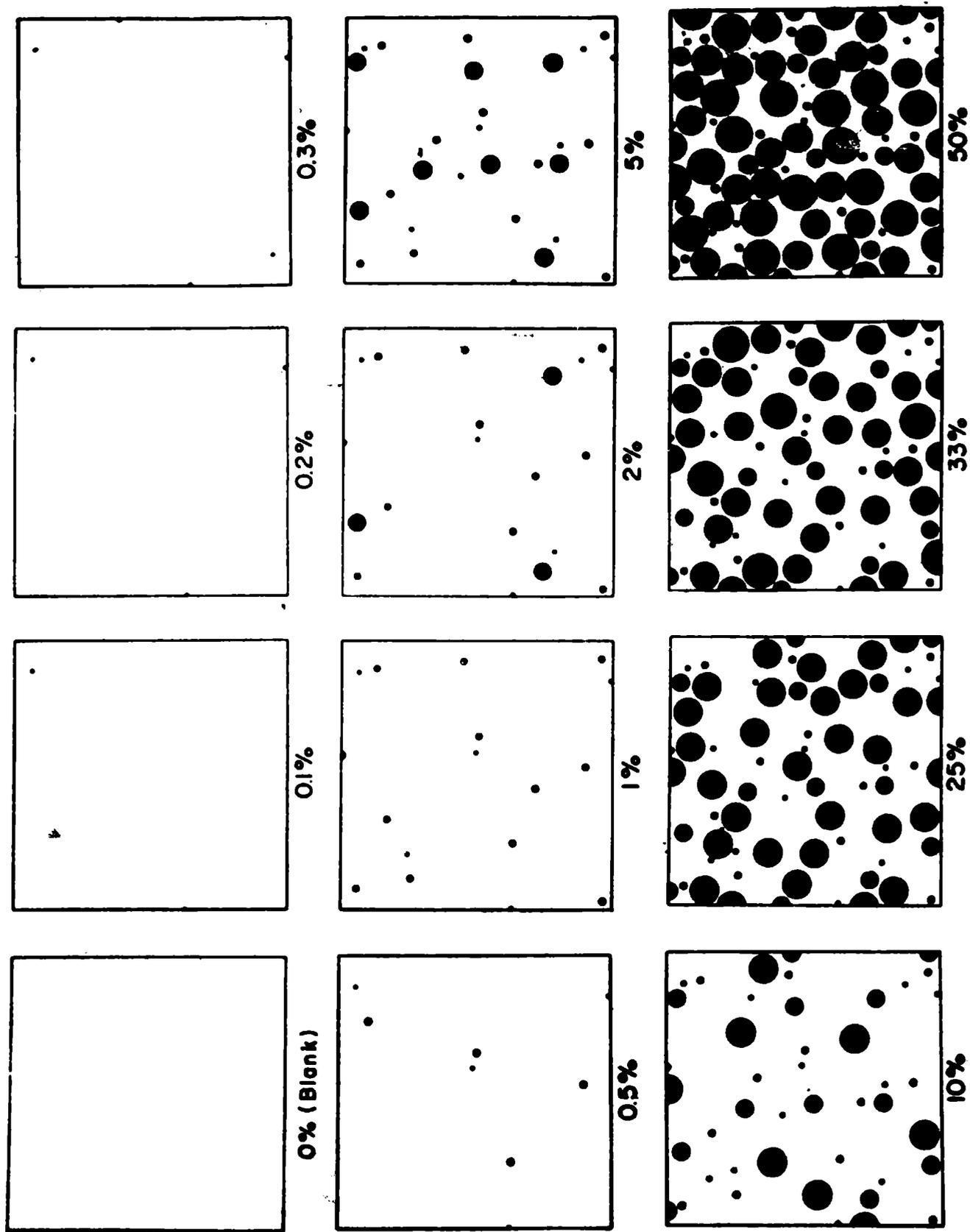
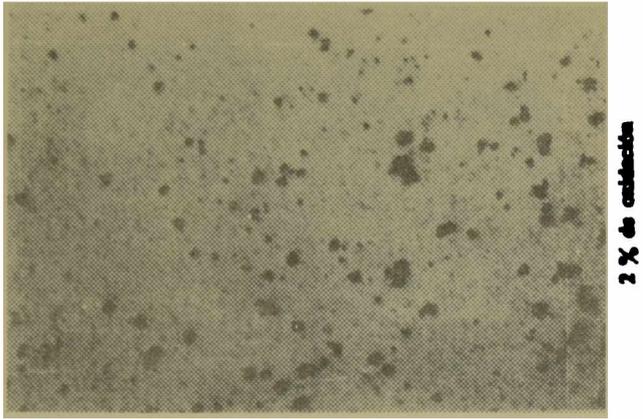
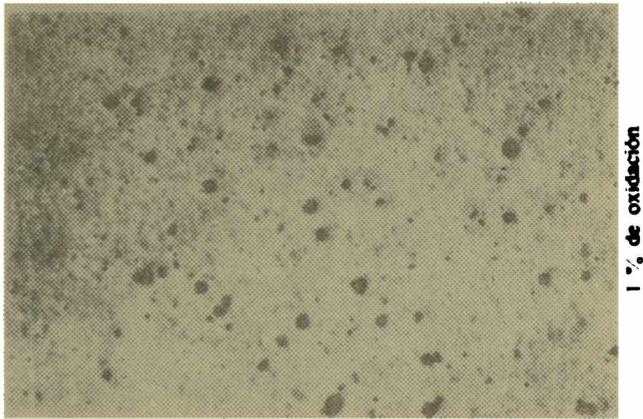
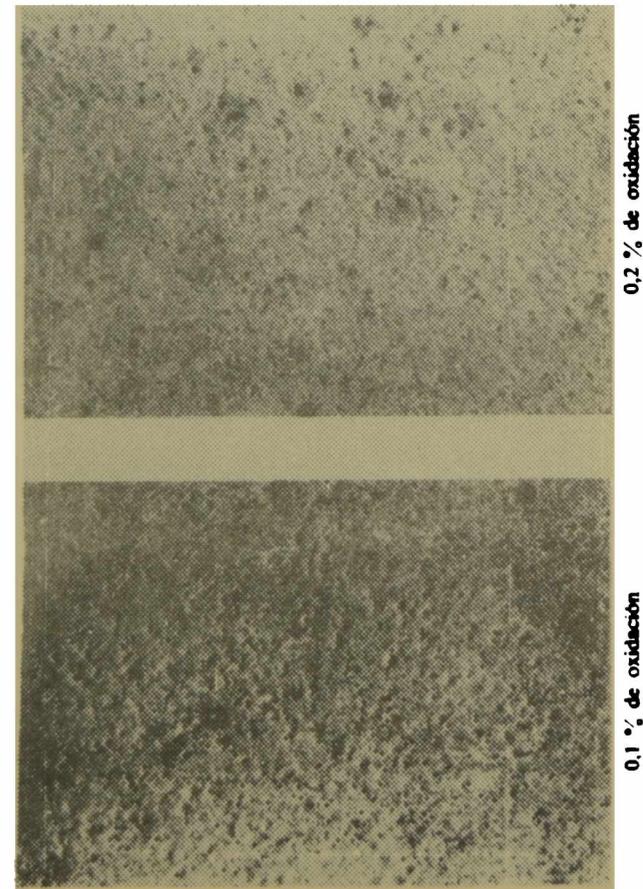


Fig. 29.- Ejemplos de porcentajes de áreas oxidadas



(Por gentileza de la British Iron and Steel Research Association)

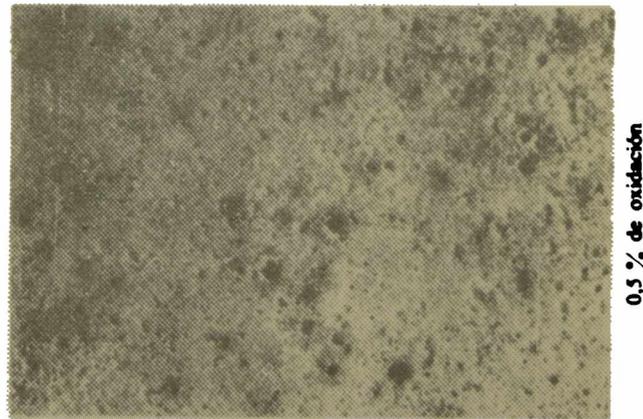
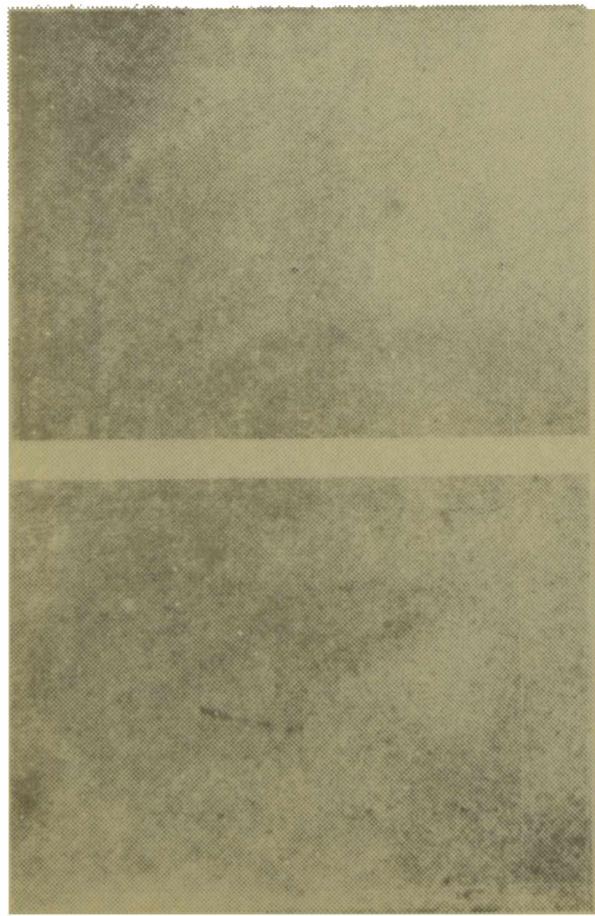


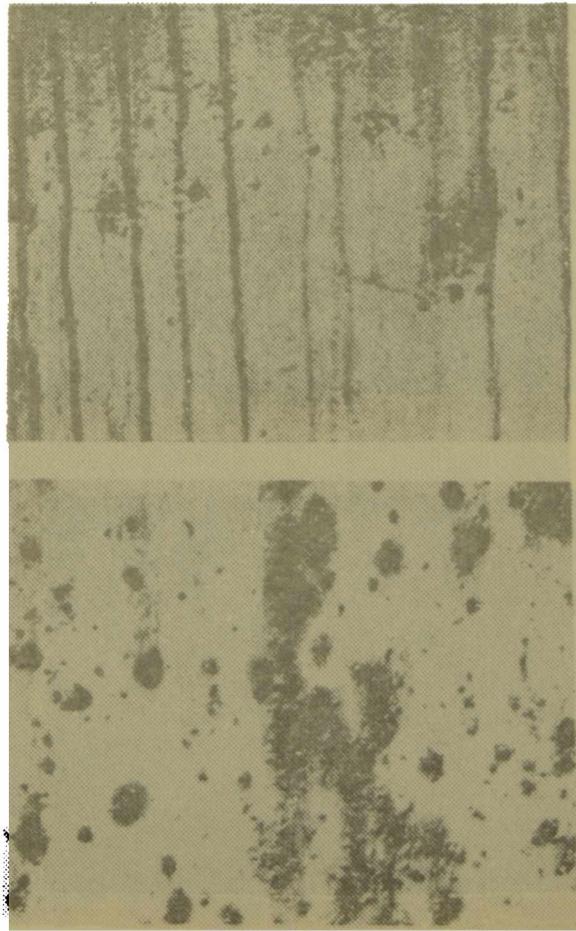
Fig. 30.- Escala BISRA de grados de oxidación de superficies metálicas pintadas



N.º 9-1

N.º 10-2

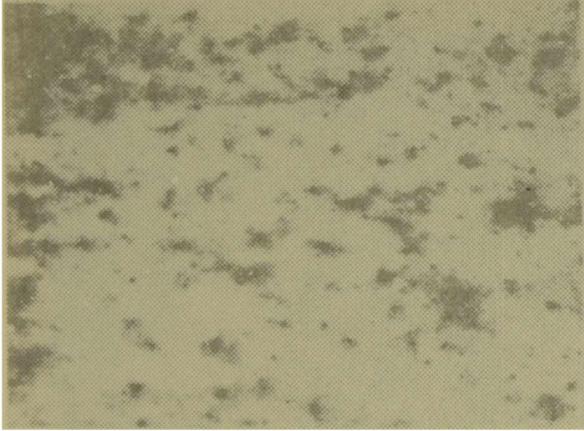
Norma A.S.T.M. = D.610-43, Tipo 1. Oxidación no acompañada de ampollamiento (finis)



N.º 4-2

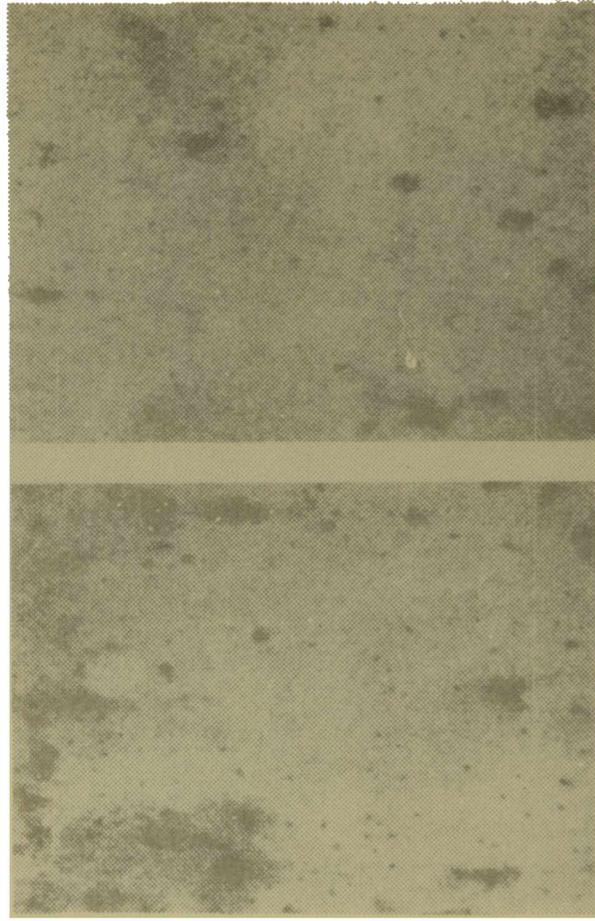
N.º 6-2

Norma A.S.T.M. = D.610-43, Tipo 2. Oxidación acompañada de ampollamiento.



N.º 4-1

N.º 6-1



N.º 7-1

N.º 8-1

Norma A.S.T.M. = D.610-43, Tipo 1. Oxidación sin formación de ampollamiento.

Fig. 31.- Escalas ASTM de grados de oxidación

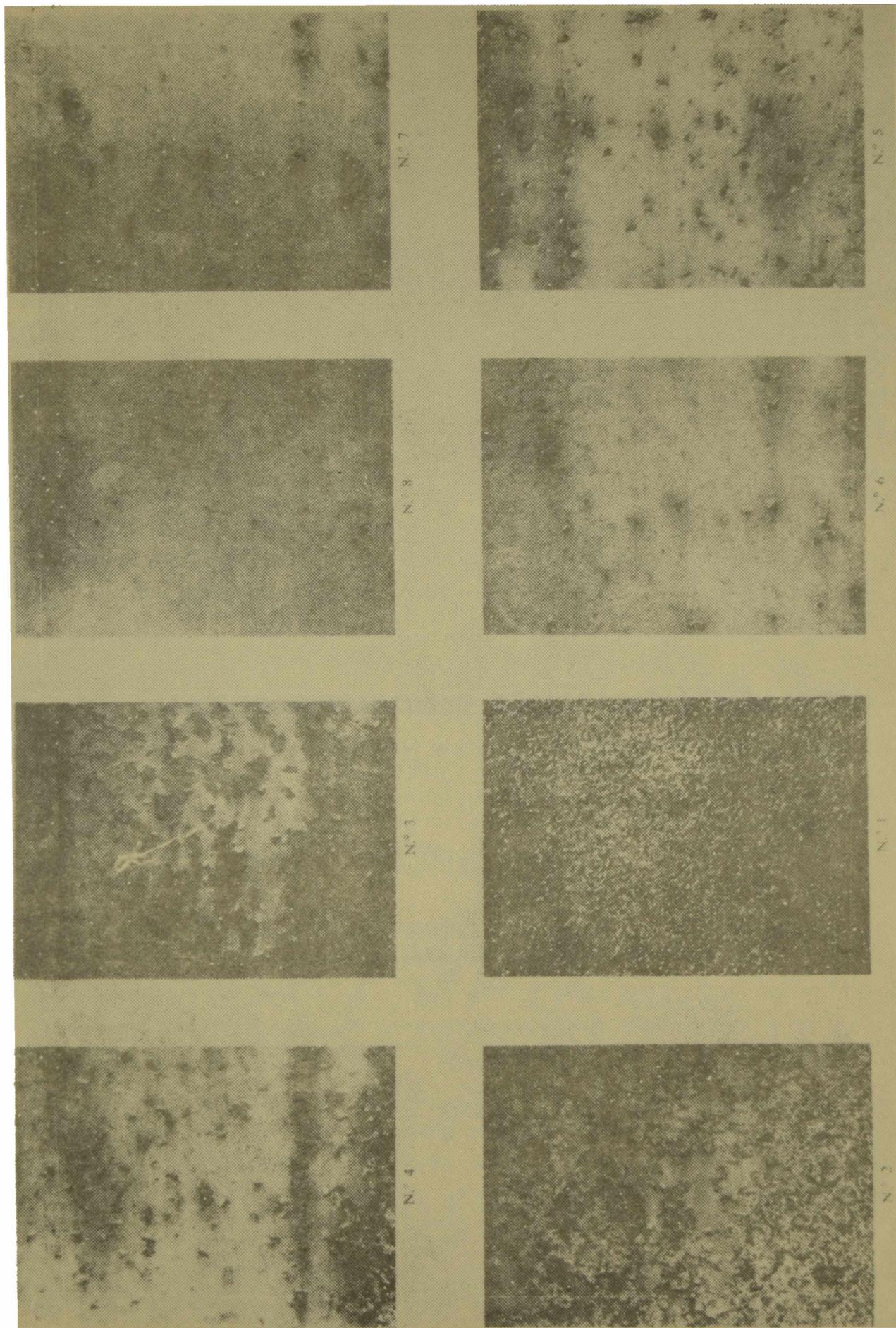


Fig. 32.- Escala europea de grados de oxidación

CAPITULO V

LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS ("FOULING")

por el Lic. Ricardo O. Bastida

1. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES AMBIENTALES

El ambiente marino es la mayor fuente de riqueza biológica existente y alberga a una gran diversidad de organismos adaptados a las diversas condiciones que en él se encuentran. En base al tipo de vida que llevan, los organismos marinos pueden agruparse en tres categorías principales:

- a) Nectónicos: animales de talla apreciable, eminentemente nadadores, capaces de desplazarse en cualquier sentido dentro del ambiente marino. Se incluyen dentro de esta categoría desde los mamíferos (ballenas, delfines, focas) hasta la mayor parte de los peces.
- b) Planctónicos: son en su mayoría animales y vegetales de pequeña talla que viven suspendidos en el seno del agua. Muchos de ellos carecen de movimientos propios mientras que otros pueden realizar movimientos reducidos, de tal forma que quedan a merced de la masa de agua que los rodea.
- c) Bentónicos: son los animales y vegetales que viven en relación con el fondo, tanto si llevan una vida sedentaria por estar firmemente adheridos al mismo, como una vida errante con desplazamientos.

En la fig. 1 se esquematiza lo expuesto precedentemente.

Los organismos citados en último término son los que interesan principalmente en relación con este tema; entre ellos se encuentran todos los vegetales marinos superiores, numerosos grupos de invertebrados y parte de los peces.

Con respecto a la clasificación que antecede, debe hacerse notar que muchos organismos pueden ser incluidos en más de una categoría, según la etapa de desarrollo en que se encuentren. Así, por ejemplo, la mayoría de los invertebrados y peces bentónicos son planctónicos durante sus primeros períodos de vida.

Las rocas que bordean las costas de todos los mares se encuentran tapizadas en diferente medida por organismos vivos, que van desde la organización simple de una bacteria hasta la más compleja de un vertebrado, lo que es una prueba evidente de las grandes posibilidades de desarrollo de los organismos bentónicos o de fondo.

La colonización de los fondos naturales por parte de las especies bentónicas, se extiende a su vez a los sustratos o fondos artificiales que el

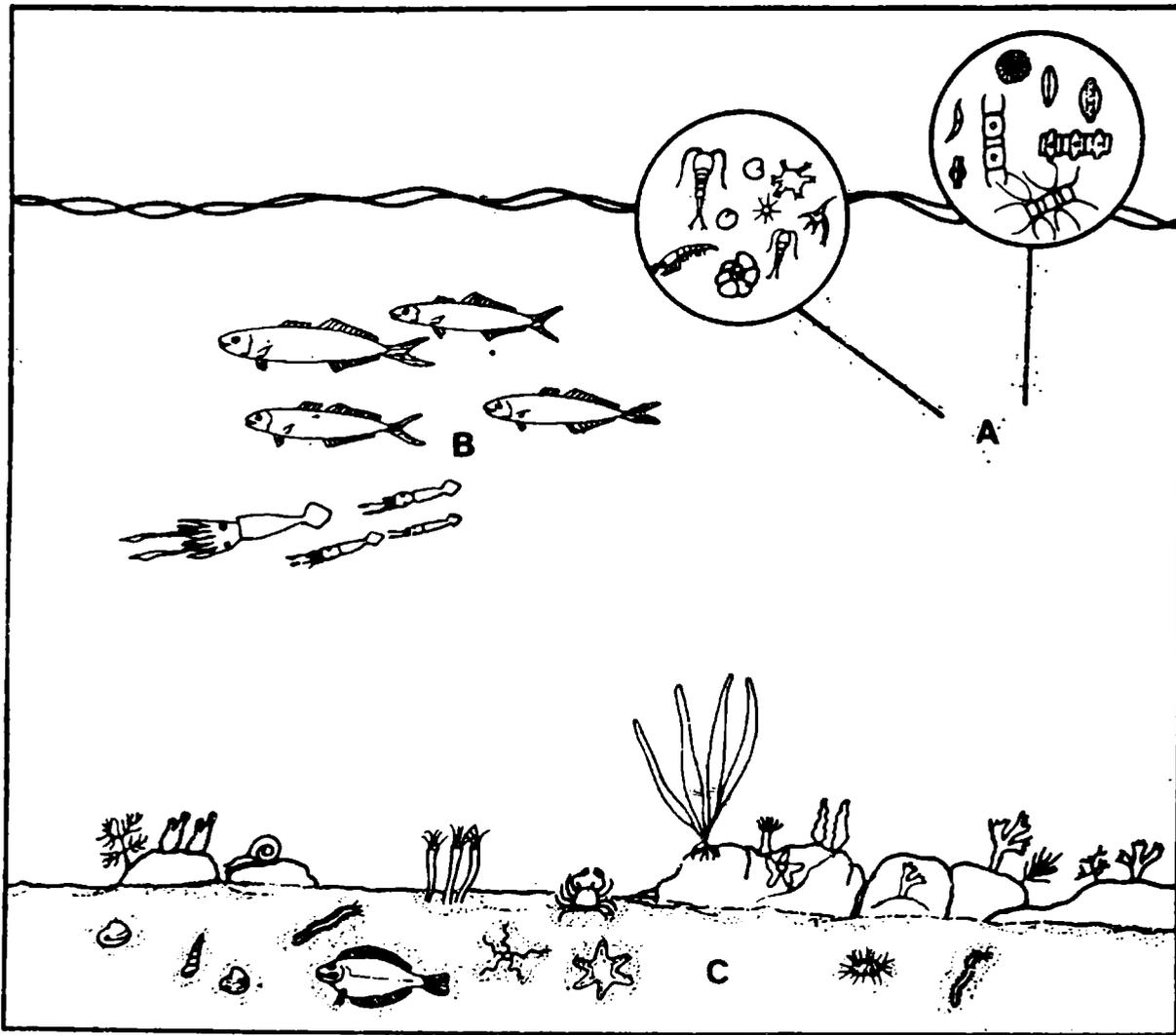


Fig. 1.- Gráfico representativo de las tres categorías principales en que se agrupan los organismos marinos, según su forma de vida: A, planctónicos; B, nectónicos; C, bentónicos (de fondos blandos y duros)

hombre crea, ya sea flotantes, como una embarcación o una boya, o fijos, como es el caso de las construcciones portuarias, constituyendo las llamadas incrustaciones biológicas o "fouling". Debe hacerse resaltar que se trata de un fenómeno biológico natural, normal dentro de la dinámica del ambiente marino, pero que en este caso afecta a estructuras útiles al hombre.

Casi todos los organismos, al fijarse sobre un sustrato, lo hacen durante sus primeros estados de desarrollo, es decir en sus formas larvales. De ahí que sólo en base al conocimiento del ciclo biológico de cada una de las especies se podrá determinar en qué momento resultan más vulnerables a la acción de los diversos sistemas que se utilizan para combatirlos. De

ahí surge claramente que cualquier planteo tendiente a encontrar solución al problema, debe ser encarado en íntima relación con los aspectos biológicos.

Antes de entrar a analizar los mecanismos de fijación y la acción del "fouling" sobre las estructuras, como así también las características anatómicas de los diversos grupos de organismos que forman las comunidades incrustantes, detallaremos en forma breve los principales factores físico-químicos o factores abióticos del ambiente marino, ya que son los que en definitiva determinan los procesos vitales de los organismos. La variación de estos factores a lo largo del año produce grandes cambios en el ritmo de fijación, motivo por el cual deben ser registrados y analizados periódicamente.

Por otra parte es interesante señalar que, por diversas causas, muchos de estos factores pueden variar en el transcurso de los años, principalmente en las zonas portuarias, que es donde se realiza la mayor parte de los estudios sobre incrustaciones biológicas.

Los factores abióticos también presentan variaciones con la latitud geográfica; es por ello que las conclusiones obtenidas en una determinada zona no siempre son aplicables en otras áreas. Lo mismo puede afirmarse con respecto a los diferentes métodos utilizables para combatir las incrustaciones biológicas.

El problema referente a esta validez restringida de las conclusiones de trabajos realizados en una determinada zona geográfica, se ve aún acentuado en las zonas portuarias, ya que las mismas constituyen claros microambientes, con condiciones propias, que las diferencias claramente de áreas vecinas.

Concluyendo, se puede decir que en base al conocimiento de los factores abióticos del medio marino, y de las relaciones existentes entre las diversas especies, se estará en condiciones de encarar la ecología de las comunidades incrustantes, es decir tener un cabal conocimiento de los organismos en relación al medio en que viven, y precisar claramente la evolución de los mismos en respuesta a las condiciones ambientales.

Los factores más importantes a tener en cuenta se mencionan a continuación:

1.1 Temperatura

La temperatura del agua posee la máxima influencia, siendo el principal responsable de la fijación. Actúa además como reguladora de funciones vitales.

Por su elevada temperatura, las zonas tropicales se caracterizan por,

poseer un alto grado de incrustación biológica a lo largo de todo el año, notándose leves diferencias estacionales para algunas especies. En cambio, en las zonas templadas (caso de las costas de la provincia de Buenos Aires, Argentina, fig. 2 y 3) se pueden identificar períodos de gran fijación, coincidentes con los meses cálidos del año, seguidos por otros de menor fijación para los meses fríos. Estos últimos, en algunos casos, pueden presentar una fijación mínima. De ahí que desde el punto de vista práctico pueden ser considerados sin fijación, especialmente cuando las pocas especies desarrolladas no resultan perjudiciales para las estructuras sumergidas.

La temperatura del agua, si bien está íntimamente relacionada con la latitud geográfica, puede ser altamente modificada por las corrientes marinas. Una zona templada puede llegar a valores muy altos de fijación por estar afectada, durante determinadas épocas del año, por corrientes cálidas, que aportan gran cantidad de especies incrustantes y crean las condiciones favorables para el desarrollo de las mismas.

La temperatura puede delimitar para muchos organismos un estado de desarrollo estacional óptimo y otros estados menos favorables, pudiendo llegar en algunos casos a ser altamente perjudicial.

Tenemos de esta forma lo que se conoce como temperaturas letales, tanto máximas como mínimas, las que indudablemente varían para cada especie, y sobre las cuales se conoce bastante poco, aún en aquellos países con larga tradición en las investigaciones biológicas. Sobre lo que sí se ha llegado a un acuerdo es en lo referente a que el aspecto letal de la temperatura no depende tanto de los valores alcanzados, sino más bien del tiempo durante el cual el organismo se halla expuesto.

Son raros los casos en que la temperatura actúa como factor letal en el medio marino natural. Generalmente lo hace como regulador de las diversas funciones vitales. Así vemos que para la reproducción de la mayor parte de las especies, se necesitan condiciones térmicas especiales, tanto para la maduración gonadal como para la liberación de los productos sexuales. A ello debe agregarse la influencia que tiene sobre el desarrollo larval.

En algunos casos los cambios térmicos pueden ser perjudiciales para la alimentación de una especie determinada, notándose una reducción en los movimientos de índole trófica. Puede llegarse en algunos casos a la reducción total de los mismos, con la consiguiente muerte de los ejemplares, como ha podido ser comprobado en estudios sobre Balanus balanoides.

En otras especies, como el mejillón Mytilus edulis, los cambios de temperatura suelen afectar el ritmo respiratorio, notándose un aumento del

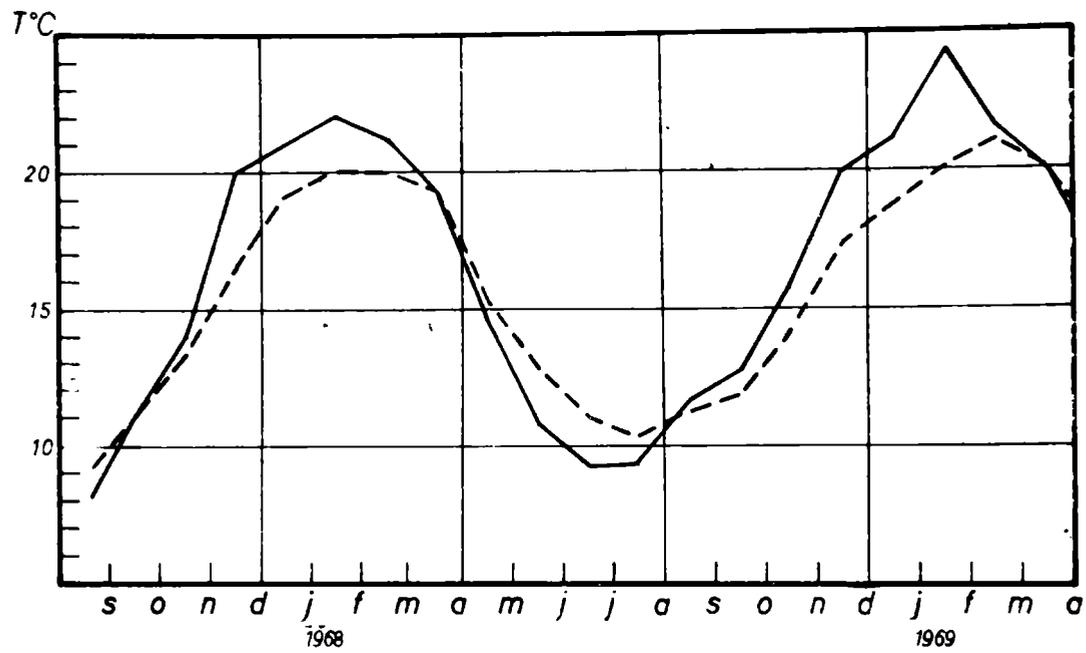


Fig. 2

Temperatura del agua (línea punteada) y del aire (línea llena, puerto de Mar del Plata, período 1967-1969

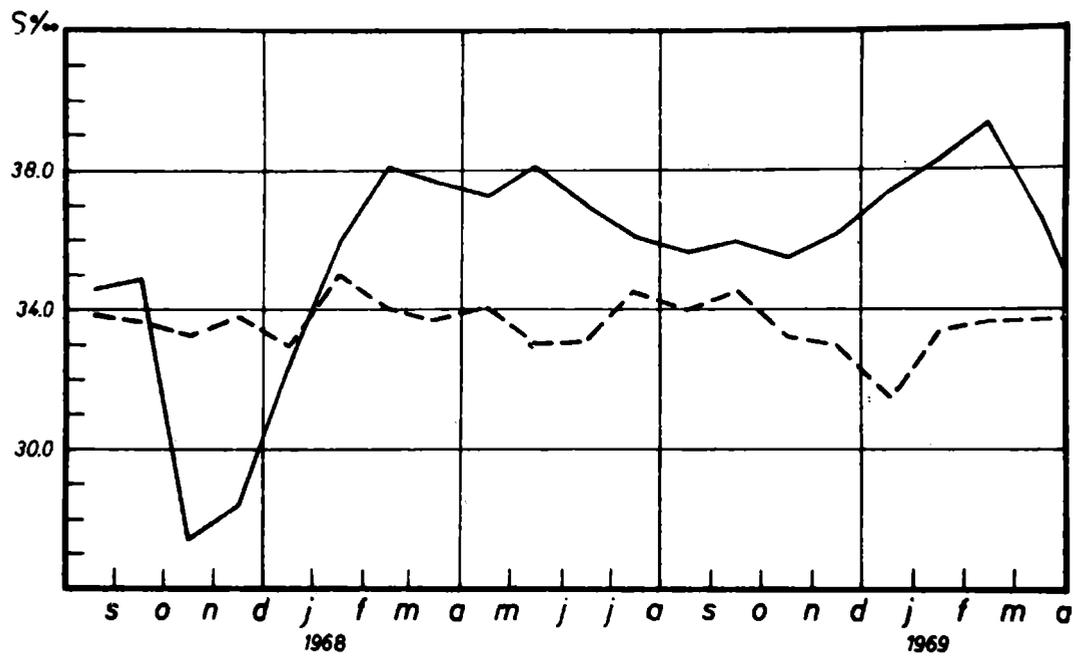


Fig. 3

Salinidad (g o/oo) del agua, puerto de Mar del Plata (período 1967-69) en línea punteada y Puerto Belgrano (línea llena)

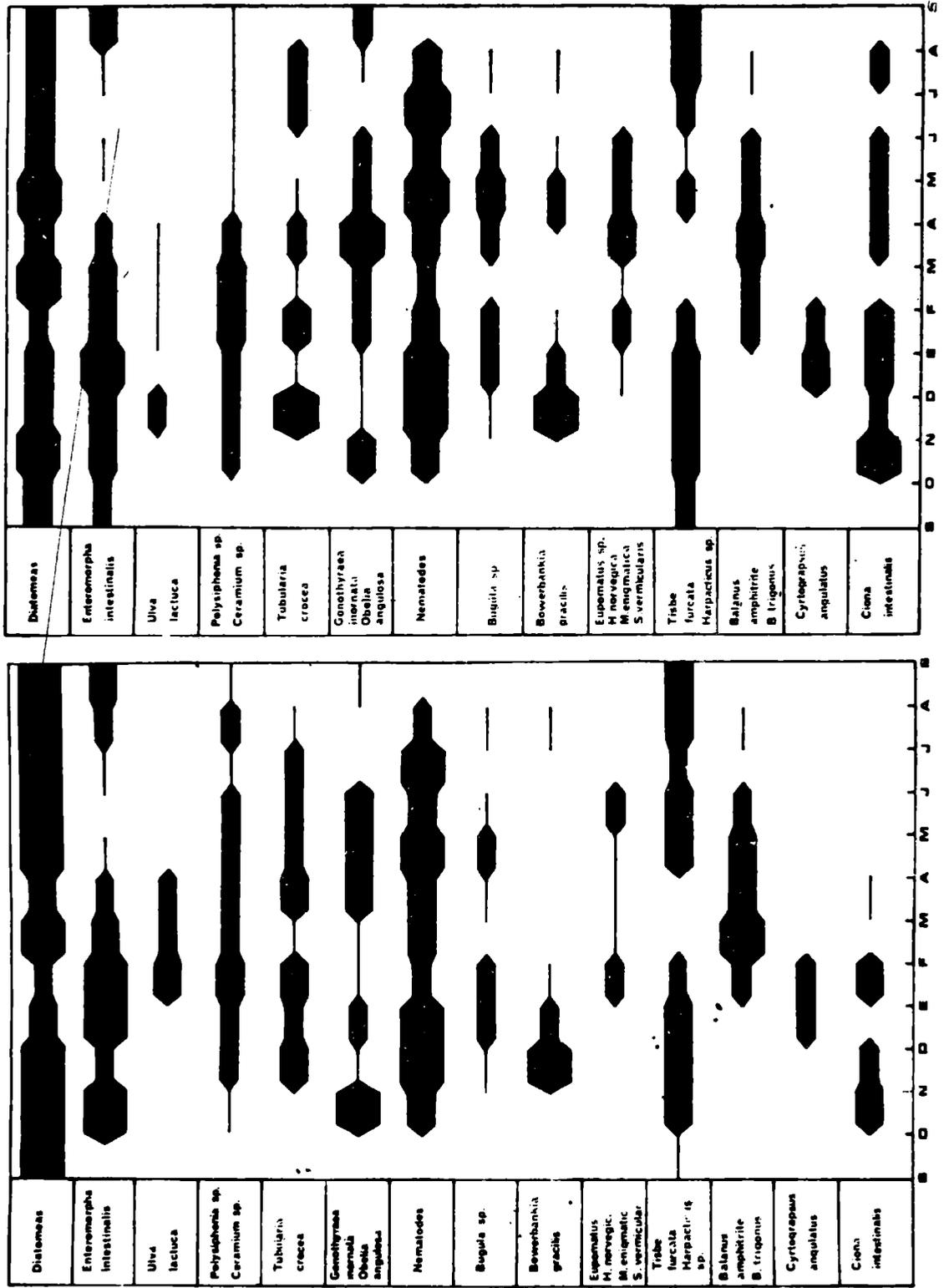
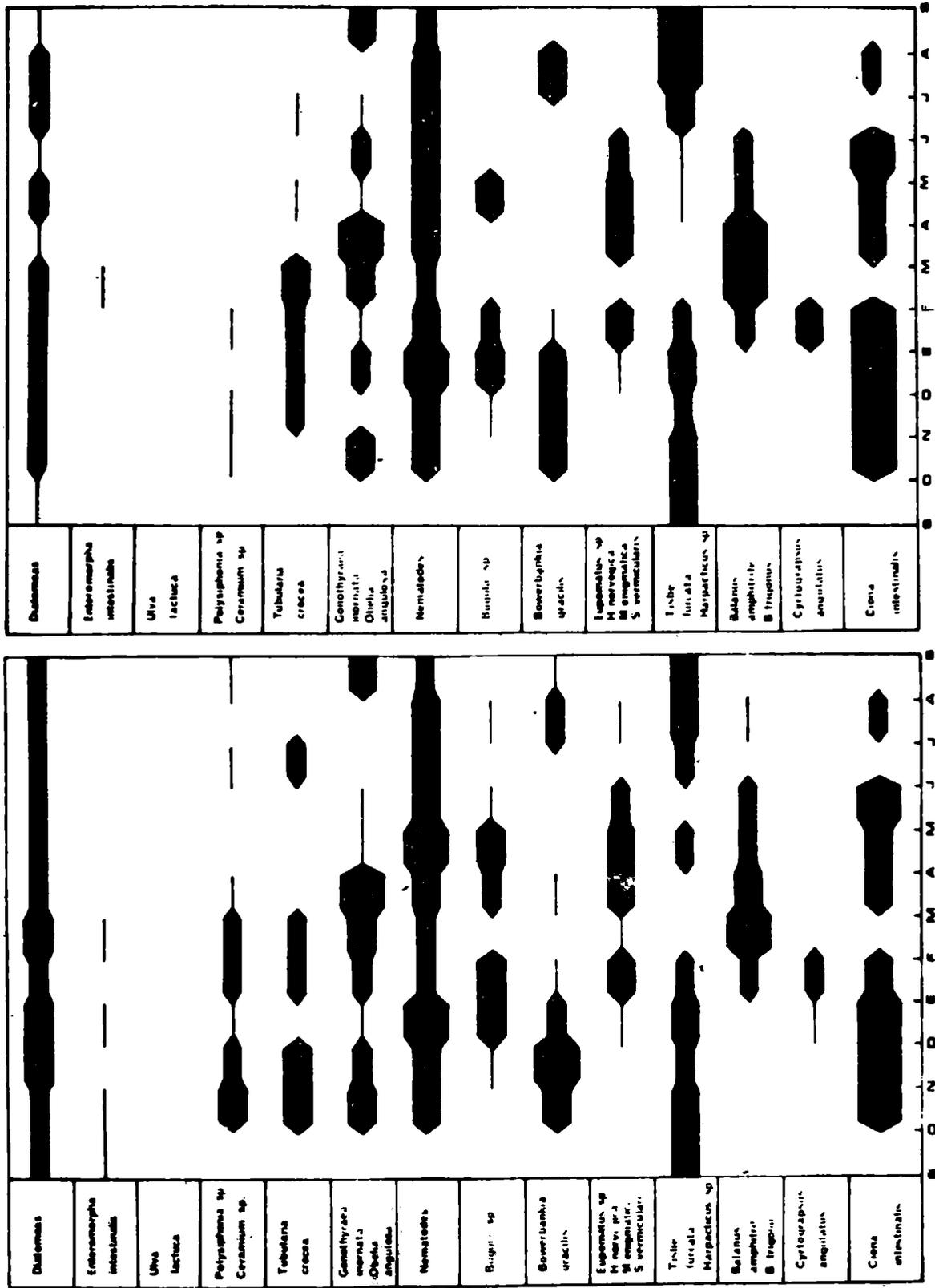


Fig. 4.- Fijación de organismos incrustantes ("fouling") en el puerto de Mar del Plata, a las profundidades que se indican



1,10 a 1,50 m 1,70 a 2,10 m

Fig. 5.- Fijación de organismos incrustantes ("fouling") en el puerto de Mar del Plata, a las profundidades que se indican

mismo con el incremento de la temperatura. Se llega así a un valor óptimo, después del cual decae bruscamente.

La temperatura da lugar, además, a pequeñas migraciones verticales en varias especies bentónicas errantes, debido al calentamiento diferencial del agua. Esto se debe a que las formas larvales son más sensibles que los adultos a los cambios térmicos. Dichas especies buscan su primer contacto con el medio a la profundidad donde la temperatura tiene valores normales, y recién después de alcanzar el estado adulto (en muchas especies esto toma tan sólo unos días) migran hacia zonas más cercanas a la superficie.

En las fig. 4 y 5 se observan los gráficos de fijación de las especies más importantes que se registran en el puerto de Mar del Plata, a diferentes profundidades (determinaciones realizadas sobre paneles inertes).

En la fig. 6 se grafica la influencia de la profundidad (Mar del Plata) para diversas especies: Cyrtograpsus angulatus, C. altimanus, Corophium, Balanus amphitrite y B. trigonus.

Las especies como Cyrtograpsus angulatus, que no soportan grandes cambios de temperatura reciben la denominación de estenotermas, en contraposición a las euritermas, que resisten notables variaciones de temperatura sin verse afectadas. Se debe hacer notar, sin embargo, que como toda especie depende de otras para su desarrollo, puede llegar a ser afectada indirectamente or ejemplo debido a la desaparición, por cambios de temperatura, de otros organismos que constituyen su alimento básico.

1.2 Salinidad

Si bien la salinidad resulta también un factor importante, juega un papel de menor significación que la temperatura. Los valores de este factor se expresan en gramos de sales por 1000 g de agua, siendo el valor normal de 35 ‰ (fig. 3). Sus oscilaciones son normalmente entre 0,5 y 2 ‰, resultando en consecuencia mucho menor que las de la temperatura, en los ambientes típicamente marinos. En las zonas portuarias o estuarias pueden existir diferencias más notorias, debido a los desagües y a los aportes fluviales; la variación dependerá así del caudal que llega y de las posibilidades de mezcla con las aguas que rodean a la construcción portuaria.

La variación de salinidad en el ambiente marino puede afectar a los organismos en su gravedad específica. Esto resulta de vital importancia para las especies nadadoras, y principalmente para aquellas que deben mantenerse suspendidas en el agua. Como se deduce de lo anteriormente expuesto, estas características deben afectar sólo en forma secundaria a los organismos bentónicos, ya que muchos viven adheridos fuertemente al fondo, y los que son errantes poseen una alta gravedad específica que les

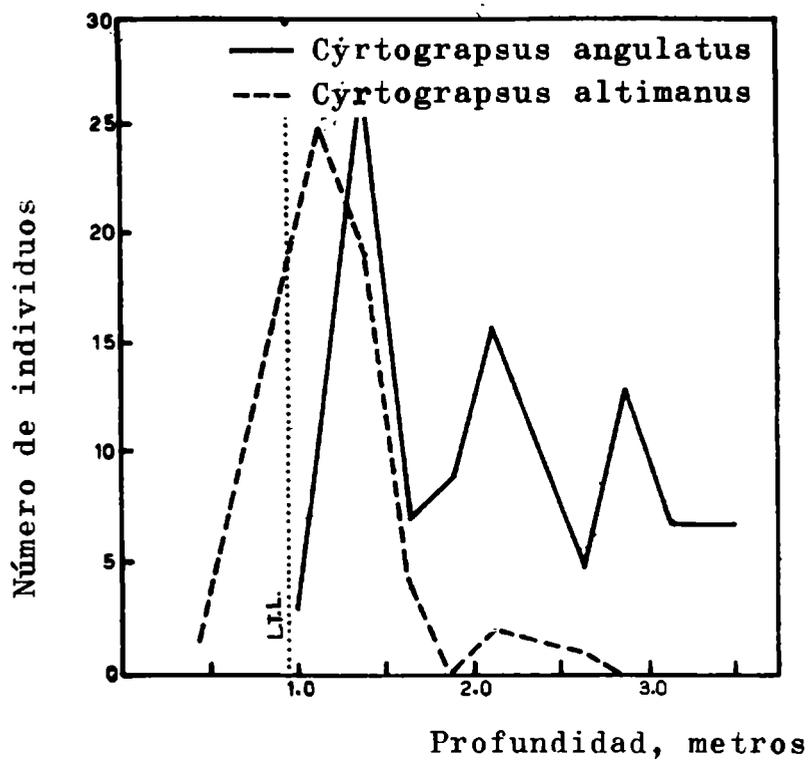


Fig. 6.- Influencia de la profundidad sobre la fijación de diversos invertebrados del bentos de Mar del Plata

permite mantenerse constantemente en contacto con el sustrato. Sin embargo, los cambios de salinidad pueden tener un efecto importante sobre las formas larvales de gran parte de las especies bentónicas, que como ya mencionamos son planctónicas.

Los efectos negativos, en relación con la flotación pueden ser contrarrestados en muchos casos por los organismos planctónicos mediante mecanismos especiales, como por ejemplo la acumulación en su cuerpo de pequeñas gotas de aceite.

Otro efecto importante de la salinidad reside en su influencia sobre los cambios de la presión osmótica. El contenido de sales en las células de los organismos marinos tiende generalmente a ser similar al del agua que los rodea. En los casos en que esto no tiene lugar, las células ponen en práctica un mecanismo osmorregulador que les permite mantener su concentración normal de sales (esto ocurre en los organismos más diversos, desde protozoarios hasta peces).

Los descensos de salinidad pueden afectar también el ritmo respiratorio de los vegetales marinos, como se ha podido comprobar en algas pardas (Feofíceas) tales como Fucus serratus, y en varias especies de Laminaria. En cambio algas verdes (Clorofíceas), como Ulva, y rojas (Rodofíceas), como Porophyra, mantienen su ritmo respiratorio normal, aún cuando se modifique la salinidad.

El efecto de este factor sobre la fotosíntesis también puede ser importante: en algunas especies de Ulva el ritmo se duplica cuando la salinidad se reduce a un tercio del valor normal.

Al igual que para la temperatura, los efectos catastróficos ocasionados por los cambios de salinidad dependen directamente del tiempo en que se hallen expuestos los organismos.

1.5 Luz

Es un factor de gran importancia en la ecología de los organismos marinos por el amplio conjunto de fenómenos que están asociados: fotosíntesis, visión, etc.

Como es sabido, la penetración de la luz disminuye con el aumento de la profundidad y con la disminución de la transparencia del agua, factores ambos íntimamente ligados.

La luz es uno de los principales factores que determinan una distribución vertical estratificada de las comunidades bentónicas. En consecuencia, es importante conocer las fluctuaciones en la penetración de la luz, ya que esto regula la distribución de muchas especies, y en especial de los vegetales.

En general se observa una preponderancia de organismos vegetales desde diatomeas hasta algas superiores, en los primeros 70 m de profundidad. Luego se observa un descenso de dichos organismos, que desaparecen a mayores profundidades.

También la variación de iluminación a lo largo del día trae aparejada una migración vertical en el plancton vegetal (fitoplancton), que se ubica también en la profundidad que le resulta óptima para el proceso fotosintético. En forma indirecta, y en relación con las cadenas alimentarias o tróficas, se realizan migraciones de plancton animal (zooplancton) y de componentes del necton tales como los peces planctófagos.

Entre los organismos bentónicos errantes también se producen migraciones de tipo vertical relacionadas con la intensidad luminosa, si bien las mismas no son tan llamativas como las del plancton.

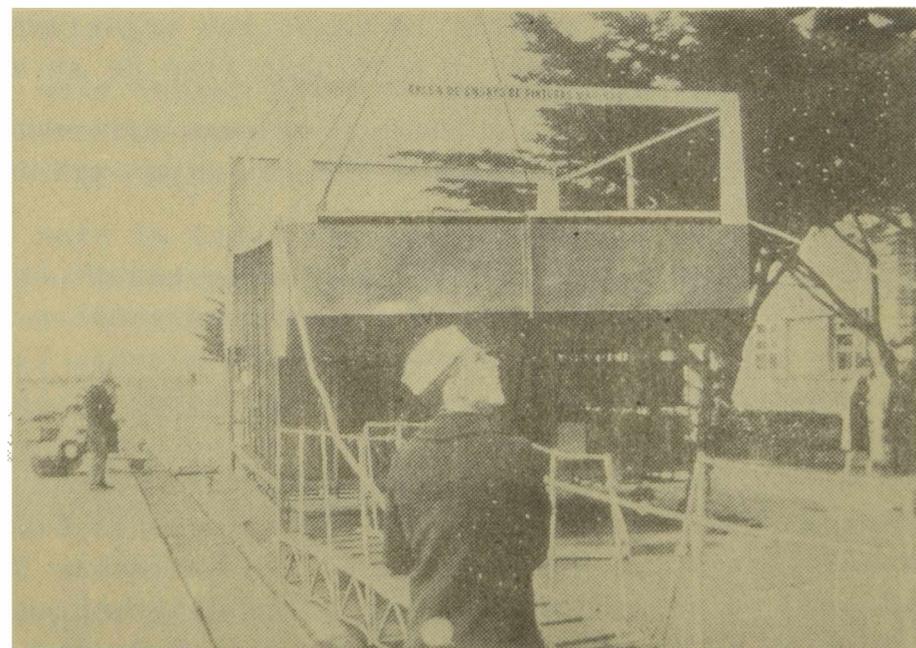
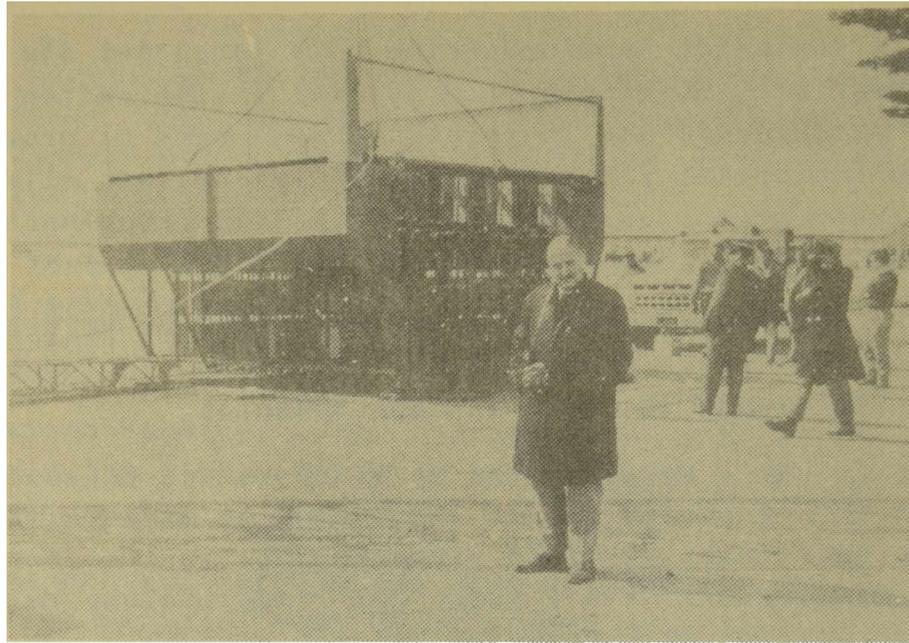
Es necesario hacer resaltar, en relación con el proceso fotosintético, que una de sus consecuencias es la liberación de oxígeno. Esto permite mantener los niveles vitales de dicho elemento, si bien es necesario aclarar que el aporte fundamental está a cargo del fitoplancton, ya que las algas superiores, no contribuyen mayormente en este aspecto.

1.4 Sustrato

Se entiende por tal a la superficie donde los organismos se fijan, o sobre la cual se desarrollan en una determinada fase de su vida.

Los organismos bentónicos o de fondo se pueden diferenciar en dos grandes categorías, según sus afinidades por los tipos principales de sustratos: blandos y duros.

Se entiende por sustratos blandos aquellos formados por fangos y arenas de toda la gama granulométrica posible. No tendremos en cuenta en esta oportunidad a los organismos relacionados con los mismos, ya que no actúan como verdaderos organismos incrustantes. Los sustratos duros naturales son los constituidos por diversos tipos de rocas, y los artificiales son los construidos por el hombre. Son los organismos afines a este tipo de sustrato los que interesan en el estudio de las incrustaciones biológicas. Puede hacerse, dentro de este tipo, una subdivisión en sustratos fijos o flotantes. En los primeros se registran claramente las diferencias de mareas. Los flotantes, en cambio, no registran las fluctuaciones de marea y, además, están aislados y sin continuidad con los fondos vecinos, lo que trae aparejadas variaciones cuali y cuantitativas en los organismos colonizadores, especialmente en aquellos con hábitos errantes. Esto se acentúa más aún en los sustratos flotantes móviles, como es el caso del casco de una embarcación, ya que muchos organismos pueden fijarse hasta ciertos valores de velocidad



**Fig. 7.- Dos vistas de detalle de la balsa experi-
mental de Mar del Plata, antes de su puesta en agua**

(en general alrededor de 4 nudos). La fijación en buques en movimiento será, en consecuencia, mínima, y no tendrá influencia sobre el desplazamiento normal de los mismos; el problema surgirá en cambio, durante la permanencia en zonas portuarias.

La textura de los sustratos juega un papel importante en la fijación de los organismos, siendo favorable una rugosidad adecuada de la superficie. En cuanto a la utilización de sustratos artificiales para la recolección de "fouling", con vistas a su posterior estudio, se han realizado experiencias con materiales diversos (vidrios, metales, asbesto, pizarra, plásticos), notándose diferente afinidad por parte de los organismos. En los estudios biológicos se utilizan planchas de plástico (acrílico) arenadas, con las cuales se logra una excelente fijación sin problemas de ataque del sustrato por acción del agua de mar.

El color es otra característica que puede tener cierta acción en cuanto a la proporción de organismos fijados, pero no se tiene información completa en cuanto a la afinidad de las diferentes especies. Por otra parte, en aguas turbias, esta característica tiene poco valor, razón por la cual tanto en la elección de las superficies testigo, como en la preparación de las pinturas antiincrustantes no se la tiene en cuenta.

1.5 Turbulencia

Se entiende por tal, a la agitación que tiene lugar en las zonas próximas a la superficie del medio marino. Es un fenómeno normal y prácticamente constante en el mar abierto, permitiendo la mezcla de aguas a diferentes profundidades, hecho íntimamente ligado con la aireación de la misma y su consiguiente contenido de oxígeno, con todas las implicancias que ello tiene para la vida de los organismos.

La fijación se ve favorecida si el sustrato se encuentra en aguas calmas; precisamente en los puertos mas reparados, se registran los grados más altos de fijación.

1.6 Oxígeno

Es un elemento de importancia fundamental en el desarrollo de los seres vivos, con la sola excepción de las bacterias anaeróbicas y de ciertos asos aislados dentro de los grupos superiores.

En el mar, en zonas naturales, el contenido de oxígeno no varía sensiblemente, pues los movimientos del agua producen aireación, manteniendo así los valores normales.

La cantidad de oxígeno desciende con la profundidad y ello es lógico, por cuanto la oxigenación del agua de mar se produce mediante dos procesos

TABLA I

2.1. — ARGENTINE	38° 08' 17" W 57° 31' 18" S	Port de Mar del Plata, Argentine <i>Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnologicas</i>
Pollution — <i>Pollution</i>		Oui
Eau saumâtre — <i>Brackish water</i>		Non
Eau — <i>Water</i>		Agitée — Courante — <i>Rough — Running</i>
Température — <i>Temperature</i>		8,5-21,5
Salinité — <i>Salinity</i>		31,5-35
pH — <i>pH</i>		6,6-8,2
O ² p.p.m. — <i>O² p.p.m.</i>		—
Transp. — <i>Transp.</i>		1 m
Marée — <i>Tide</i>		0,90 m
Prof. sous radeau — <i>Depth under raft</i>		8 m
Nature du fond — <i>Nature of bottom</i>		Sédiment sablonneux-boueux avec forte pollution (matières organiques) — <i>Sandy-muddy sediment, deep pollution (organic matters)</i>
Dimensions radeau — <i>Size of raft</i>		5 × 4 m
Nature du support — <i>Kind of holders</i>		Acier — <i>Steel</i>
Disposition éprouvettes — <i>Arrangement of panels</i>		8 rangées de 11 supports chacune, au total 88 supports (352 éprouvettes) — <i>8 rows of 11 holders each, total: 88 holders (352 panels)</i>
Profondeur immersion — <i>Depth of submergence</i>		2 m
Dimensions éprouvettes — <i>Size of panels</i>		Ligne de flottaison (demi-immersion) — <i>Floating line (half immersion)</i> 50 × 30 cm Carène (immersion totale) — <i>Bottom (complete immersion)</i> 40 × 30 cm
Éprouvettes neutres — <i>Non toxic panels</i>		Éprouvettes en plastique (acrylique) — <i>Plastic panels (acrylic)</i>
Début études salissures — <i>Start fouling studies</i>		Début du printemps (septembre-octobre) — <i>Beginning of Spring (September-October)</i>
Salissures et périodes — <i>Fouling and periods</i>		Algues — <i>Algae</i> 3-5 9-12 Hydriaires — <i>Hydroids</i> 1-7 Bryozoaires — <i>Bryozoans</i> 1-4 Annelides — <i>Annelids</i> 1-6 10-12 Cirripèdes — <i>Cirripedia</i> 1-5 11-12 Ascidies — <i>Ascidians</i> 1-5 10-12

TABLA II

6.1. — ETATS-UNIS	80° 8' W 25° 45' N	Miami Marine Research, Inc., Miami Beach Florida
Pollution — <i>Pollution</i>		Oui
Eau saumâtre — <i>Brackish water</i>		Non
Eau — <i>Water</i>		Courante — <i>Running</i>
Température — <i>Temperature</i>		18,7-30,9
Salinité — <i>Salinity</i>		27,7-35,5
pH — <i>pH</i>		7,9-8,2
O ² p.p.m. — <i>O² p.p.m.</i>		3,5-5
Transp. — <i>Transp.</i>		2 m
Marée — <i>Tide</i>		1 m
Prof. sous radeau — <i>Depth under raft</i>		2-5 m
Nature du fond — <i>Nature of bottom</i>		Poudres finement calcaires; anérobique — <i>Fine calcareous silt; anaerobic</i>
Dimensions radeau — <i>Size of raft</i>		4 m × 6 m
Nature du support — <i>Kind of holders</i>		Rainures en P.V.C. encoché dans un support galvanisé — <i>Notched P.V.C. pipe rails supported with galvanized steel pipe end braces</i>
Disposition éprouvettes — <i>Arrangement of panels</i>		Les casiers sont suspendus parallèles les uns aux autres — <i>Racks are suspended parallel to one another</i>
Profondeur immersion — <i>Depth of submergence</i>		0,30 m
Dimensions éprouvettes — <i>Size of panels</i>		20,3 × 25,4 cm
Éprouvettes neutres — <i>Non toxic panels</i>		Ardoise noire 20 × 25 × 1 cm — <i>Black slate</i>
Début études salissures — <i>Start fouling studies</i>		Dépend des prescriptions du maître de l'œuvre — <i>According to sponsor's specifications</i>
Salissures et périodes — <i>Fouling and periods</i>		Cirripèdes — <i>Cirripedia</i> 2-12 Ascidiées — <i>Ascidians</i> 4-10 Bryozoaires — <i>Bryozoans</i> 4 Mollusques — <i>Molluscs</i> 5-11 Annelides — <i>Annelids</i> 5-6 8-10 Hydriaires — <i>Hydroids</i> 1-9 11-12 Algues — <i>Algae</i> 1-2

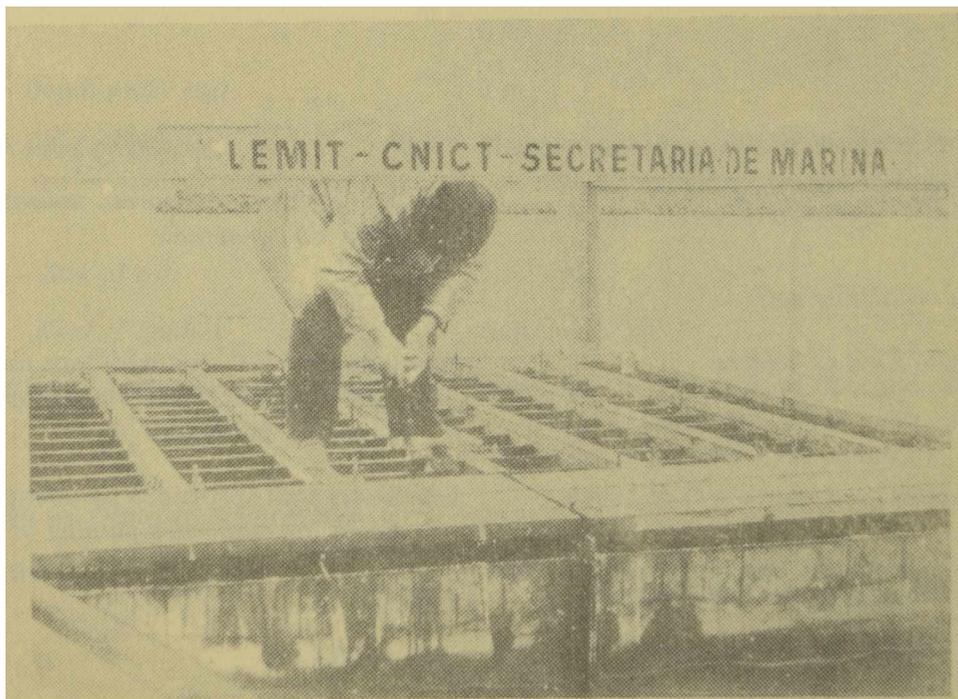
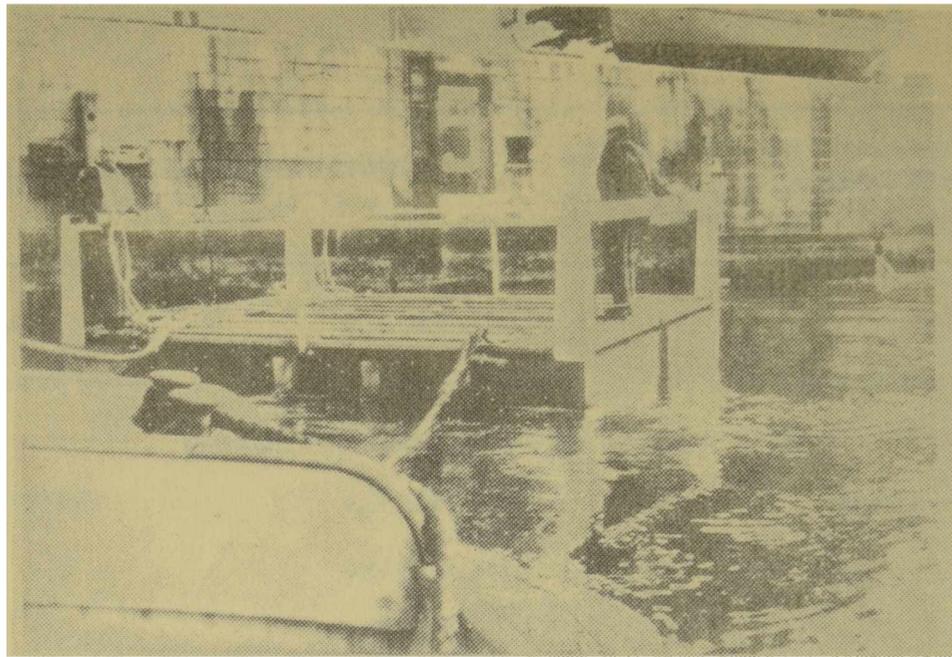


Fig. 8.- Remolque de la balsa al lugar de fondeado (parte superior) y detalle de la forma de colocación de los bastidores (inferior)

que ya hemos citado y que, afectan siempre a la capa superficial: la turbulencia y las reacciones fotosintéticas del plancton.

En las zonas portuarias aparecen factores que pueden dar lugar a mermas muy apreciables en la cantidad de oxígeno disuelto. En primer término los movimientos del agua muy reducidos que se registran en la mayoría de los puertos; el intercambio de oxígeno entre los dos medios, aire y agua, se hace lento, e incluso puede llegar a ser mayor el consumo que el aporte; en este último caso puede llegarse hasta una mortandad apreciable en los organismos que habitan el área afectada.

Muchos organismos superiores pueden resistir por cierto tiempo, grandes descensos de oxígeno; es el caso del mejillón Mytilus edulis, que puede vivir sin oxígeno durante algunas semanas, pero durante ese tiempo permanece inactivo y no se alimenta; en consecuencia, en zonas con frecuentes descensos en la cantidad de oxígeno, esta especie presenta un crecimiento lento y nunca alcanza talla normales.

1.7 pH del medio

Pequeños cambios en el pH pueden producir grandes modificaciones en las reacciones fisiológicas de varios tejidos, al igual que en los procesos enzimáticos.

El pH del agua de mar en condiciones normales es levemente alcalino (aproximadamente 8,1), observándose muy poca fluctuación. En zonas portuarias pueden registrarse variaciones importantes, relacionadas principalmente con el grado de contaminación. El puerto de Mar del Plata presenta valores de pH entre 7,5 y 7,7; en Puerto Belgrano se registra entre 8,1 y 8,4.

La resistencia de los organismos a los cambios de pH es variable. Así mientras, el alga verde Ulva puede resistir un pH tan elevado como 9,4, el mismo no permite la supervivencia de alga roja Ceramium; ambas lo mismo que otras especies de algas resisten descensos de pH que llegan hasta 5-6.

En consecuencia el pH resulta un dato accesorio a tener en cuenta como factor ecológico, pero no juega un rol fundamental en el desarrollo de la mayoría de las especies. En cambio, sí tiene importancia en los estudios de pinturas marinas, en especial en relación con los fenómenos de corrosión y con el funcionamiento de las pinturas antiincrustantes.

1.8 Contaminación

Este es un factor característico en zonas costeras, y especialmente de los puertos. Se produce debido al aporte de sustancias extrañas al ambiente marino, proveniente principalmente de desagües urbanos, industriales, etc.

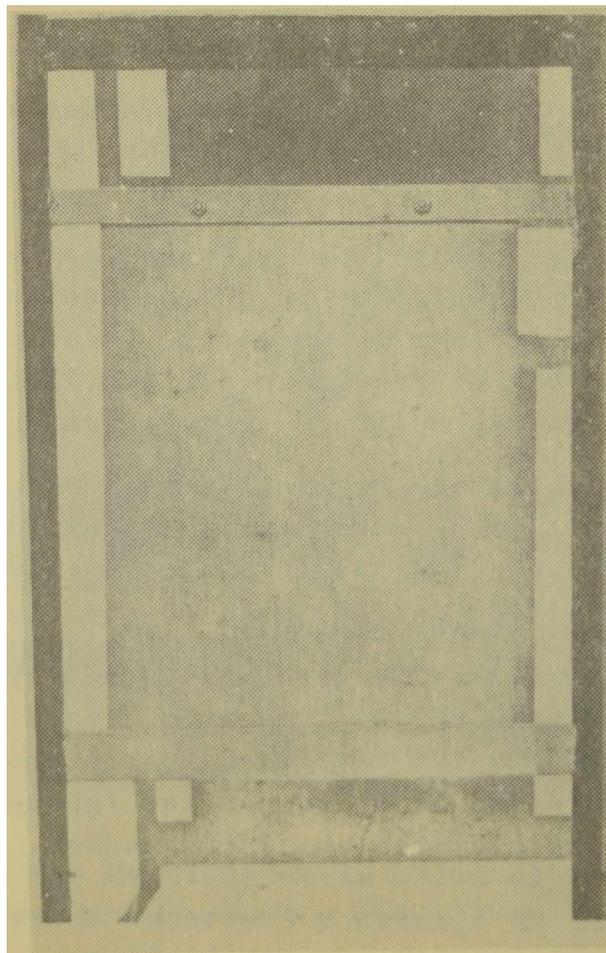
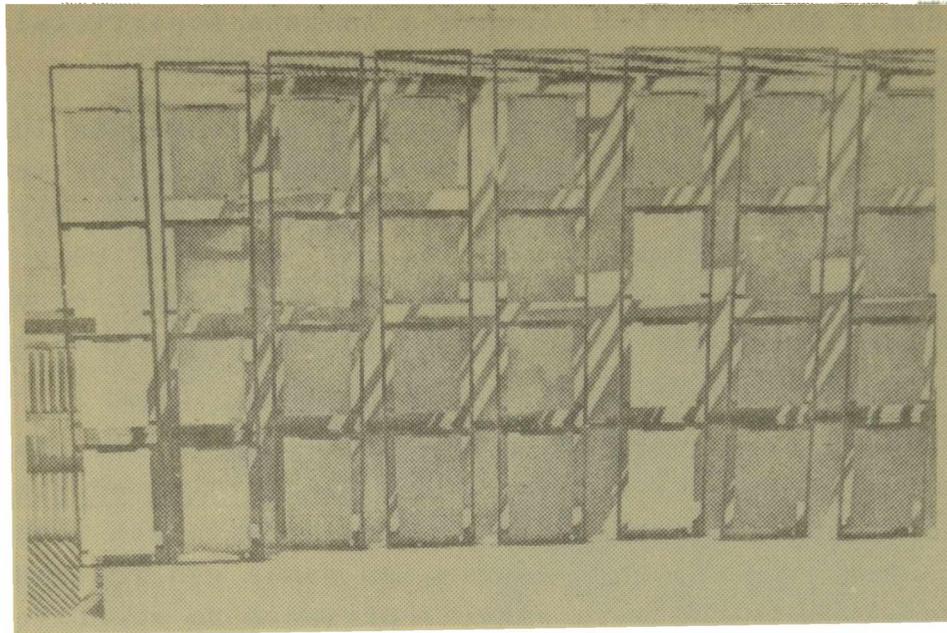


Fig. 9.- Detalle de un conjunto de bastidores (arriba) y de la forma de colocación de un panel en el bastidor (abajo)

No existe en todo el mundo ningún puerto que en mayor o menor grado no presente este fenómeno. El mismo debe ser tenido en cuenta, tanto en relación con los estudios biológicos como con los de pinturas marinas. La contaminación por materia orgánica puede favorecer el desarrollo de ciertas formas faunísticas, y principalmente el de aquellas que se alimentan con detritos orgánicos en suspensión. Tal es el caso de Balanus balanoides, que en áreas contaminadas se desarrolla más rápidamente y alcanza tallas mayores que aquellos ejemplares que corresponden a áreas no contaminadas.

A su vez, el tipo de contaminación mencionada implica activa descomposición bacteriana, con la consiguiente producción de nutrientes y el subsiguiente florecimiento del fitoplancton, y con él de todos los organismos ligados tróficamente.

Por arriba de ciertos límites, una contaminación orgánica excesiva resulta negativa para el desarrollo de los organismos, por producir grandes descensos en el nivel de oxígeno.

1.9 Estudios sobre características de puertos

Resultan importantes por la influencia ya mencionada del medio sobre la fijación. Es por ello que el "Comité International pour la Recherche sur la Preservation des Matériaux en Milieu Marin", publicó, primeramente en 1961, y posteriormente en 1974, una encuesta sobre las características de diferentes puertos en los diferentes continentes.

En cada caso se hace una reseña de los aspectos fundamentales, tanto hidrológicos como biológicos, que permite al especialista en el tema establecer comparaciones y diferencias entre 57 puertos estudiados. Los datos correspondientes a Mar del Plata (templado) y a Miami (tropical) se ilustran en las tablas I y II.

Los estudios se realizan normalmente en balsas experimentales, las que también son descriptas detalladamente.

La balsa del LEMIT (convenio efectuado con CONICET, CIC, IBM y SENID) en el puerto de Mar del Plata, presenta las características que pueden observarse en las figuras 7 y 8).

En todos los casos los paneles de estudio son soportados por bastidores, con posiciones en diferentes niveles (fig. 9 y 10), entre la superficie y 2,10 m de profundidad.

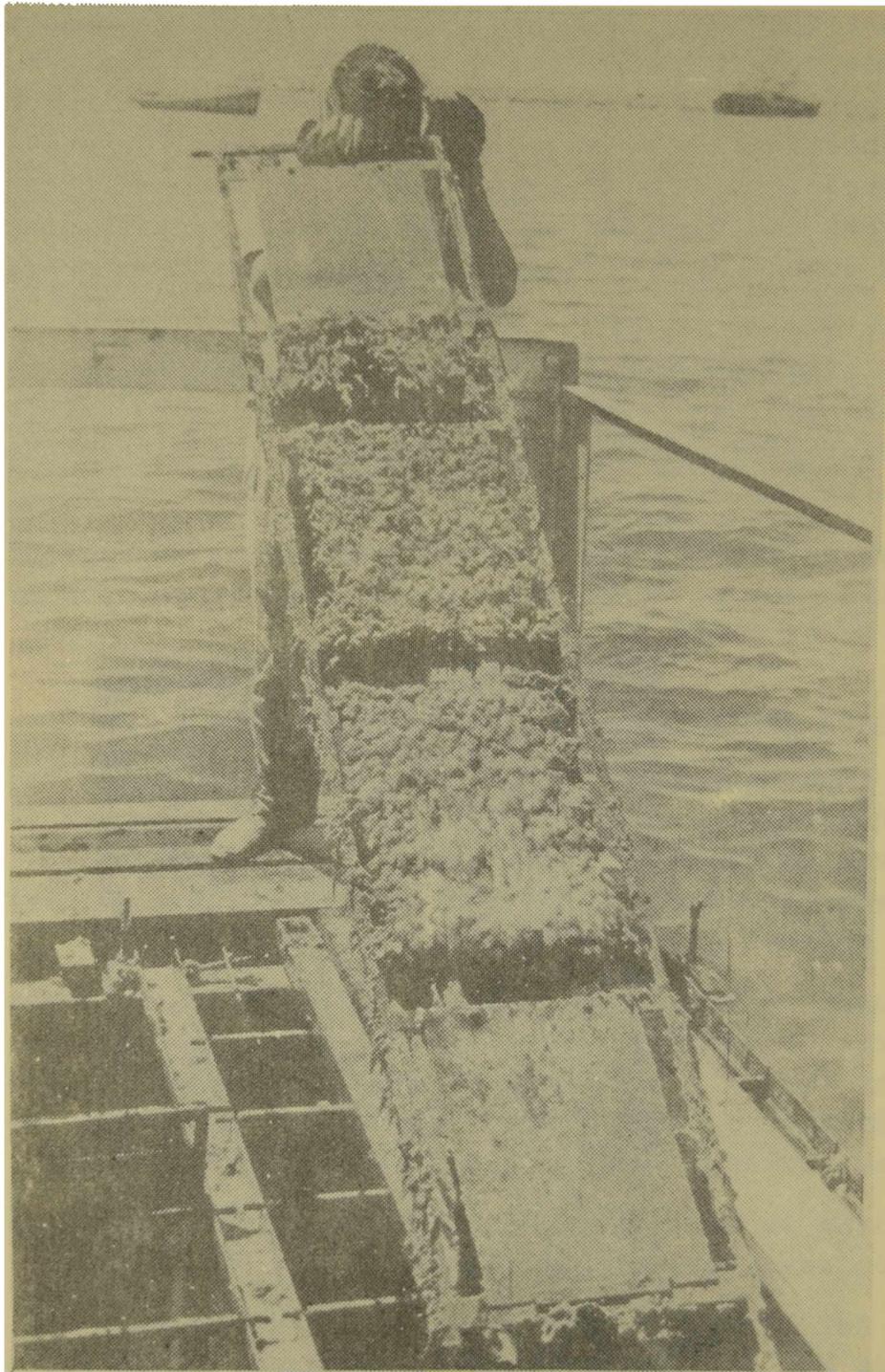


Fig. 10.- Vista de un bastidor de la balsa experimental de Mar del Plata luego de 3 meses de inmersión; en la parte inferior, la pintura tóxica evita la fijación de "fouling"

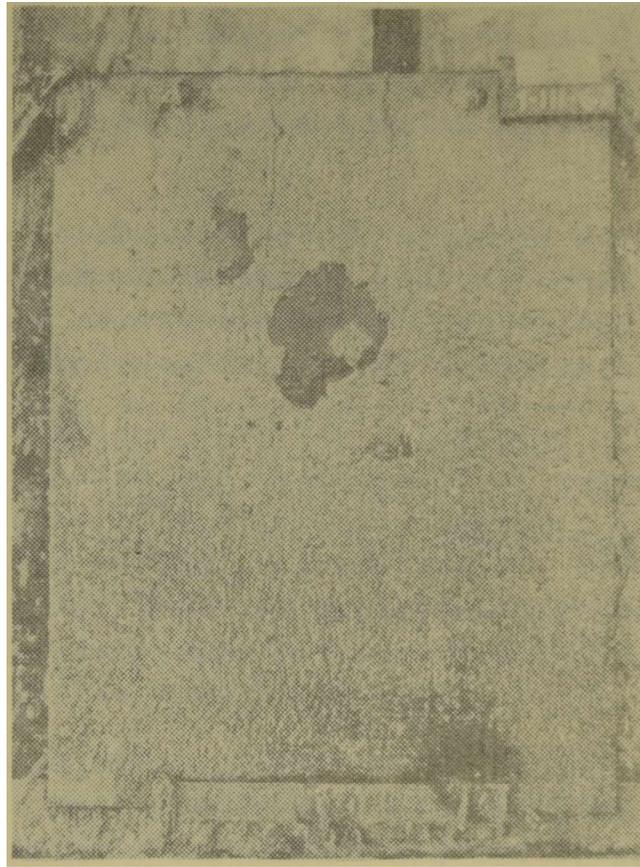


Fig. 11.- Velo bacteriano formado sobre la película de pintura antiincrustante

2. PRINCIPALES ORGANISMOS QUE CONSTITUYEN LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS

Las llamadas incrustaciones biológicas marinas o "fouling" son comunidades bentónicas que se fijan sobre las estructuras sumergidas creadas por el hombre. Estas especies pueden presentar un grado diverso de relación con el substrato, ya sea viviendo sésiles y firmemente adheridas, o errantes usando el substrato como apoyo en sus desplazamientos.

Trataremos de presentar un panorama general de los principales grupos de organismos incrustantes, tanto vegetales como animales, de tal manera de dar una idea de los aspectos morfológicos, tipos de reproducción, comportamiento, grado de resistencia a los tóxicos, formas de crecimiento, etc.

2.1 Bacterias

Constituyen un grupo de organismos de origen vegetal con características especiales que pueden vivir tanto en el mar, ríos, tierra y aire, resistiendo en la mayoría de los casos condiciones ambientales extremas que producirían la muerte de cualquier organismo superior. Por esta razón pueden vivir en cualquier tipo de ambiente, incluso en aquellos carentes de luz y oxígeno.

Las bacterias son los primeros organismos que colonizan cualquier objeto sumergido en el medio marino, formando una delgada película. Están presentes durante todo el año, notándose claras variaciones estacionales que dependen principalmente de los factores ambientales ya citados.

El primer paso en la producción del film inicial o "película bacteriana" está constituido por la fijación de las bacterias sobre la superficie sumergida. Una vez logrado esto, las bacterias se reproducen rápidamente por simple división. Posteriormente las dos bacterias hijas, resultantes de la división, crecen en muy corto tiempo y vuelven a reproducirse. De esta forma en un breve lapso la superficie expuesta se cubre de millones de bacterias.

La película bacteriana, a veces imperceptible a simple vista y otras veces de mayor intensidad (fig. 11), puede facilitar la fijación de otros organismos macroscópicos ya sea por brindarles alimento o creando las condiciones favorables para su adhesión. Las bacterias son altamente resistentes a los tóxicos de uso corriente.

2.2 Hongos

Las esporas de varios hongos marinos pueden aparecer tempranamente en las superficies sumergidas, conjuntamente con las bacterias, y suelen desarrollarse formando una especie de retículo. Hasta el momento no han sido estudiados intensamente en relación con el papel que juegan como incrustación. Indudablemente por su gran importancia en los procesos fermentativos y por su habilidad para formar asociaciones con otros organismos, intervienen en la formulación de la película inicial que ya mencionamos. Al igual que las bacterias, su desarrollo depende de la luz.

2.3 Diatomeas

Las diatomeas (fig. 12) son vegetales muy simples, microscópicos y unicelulares. Pueden encontrarse como individuos aislados o formando largas colonias. Son organismos autótrofos, capaces de sintetizar materia orgánica por la presencia de pigmentos clorofílicos. Cada diatomea consiste en una sola célula incluida entre dos cápsulas silíceas que encajan entre sí perfectamente.

Las diatomeas pueden vivir suspendidas en el agua formando parte del placton o bien apoyadas o adheridas al fondo y a distintas estructuras. Es un grupo de extraordinaria difusión en la naturaleza tanto en estado viviente como fósil, y representan un papel sumamente importante en los ciclos bioeconómicos. Pese a ser vegetales pueden desplazarse gracias a corrientes plásmicas.

Viven en el mar, aguas salobres y dulces, oscilando su tamaño entre 2 micrones y 4 mm. La mayoría de las especies miden entre 10 y 500 micrones. Estos organismos se reproducen tanto por simple división celular (dando dos células hijas) o sexualmente (mediante la fusión de gametas maculinas y femeninas). Su presencia es fundamental en el mar y gracias a ellas se puede decir que hay vida en ese ambiente, ya que son las principales productoras de oxígeno y de materia orgánica y constituyen el primer eslabón del ciclo trófico de los organismos marinos.

Las diatomeas, como todos los vegetales fotosintéticos, dependen de la luz. De ahí que se las encuentre en los niveles superiores del mar, tanto si son planctónicas como bentónicas.

Son uno de los primeros organismos en colonizar cualquier superficie sumergida, luego de las bacterias. En este caso forman una película que puede llegar a tener varios milímetros de espesor a simple vista. Generalmente se la suele designar como "fango de diatomeas" debido a su aspecto y a la coloración pardo-verdosa que presenta.

Igual que en los casos anteriores, las diatomeas pueden resultar perjudiciales por posibilitar la fijación de otros organismos o por afectar el normal funcionamiento de las pinturas, interfiriendo en la solubilización de los tóxicos. La forma del cuerpo de las diatomeas puede ser variable: las hay circulares, rectangulares, ovaladas, lanceoladas, etc. Presentan diversas estructuras (estriaciones, puntos y hendiduras) que resultan solamente visibles en un microscopio de gran aumento y que sirven de base para su identificación sistemática. La coloración de estos organismos suele ir de un verde claro a un verde parduzco.

Las diatomeas bentónicas no solamente suelen adherirse a las superficies inanimadas, sino que también lo hacen sobre otros vegetales y animales (moluscos y crustáceos), los que logran de este modo una coloración protectora que hace, se los confunda con el fondo pasando inadvertidos ante cualquier posible atacante.

Las zonas portuarias, que es donde se realizan la mayor parte de los estudios sobre pinturas marinas, se caracterizan por presentar una gran riqueza de diatomeas. Esto se debe principalmente a que en esos lugares hay una gran proporción de materia orgánica que al ser mineralizada por

la acción bacteriana, proporciona grandes cantidades de nutrientes y nitratos) que son fundamentales para el desarrollo de estos organismos unicelulares.

Son sumamente resistentes a los tóxicos de uso corriente, observándose que en los paneles donde la pintura ha dado excelente resultado frente a todos los organismos restantes, aparece en mayor o menor medida fijación de diatomeas.

En las embarcaciones en movimiento no suelen acumularse en gran cantidad, ya que son eliminadas por el rozamiento del agua contra el casco. Su presencia por otra parte, no incide en lo más mínimo en el normal desplazamiento de la embarcación.

2.4 Algas superiores

Constituyen un grupo de vegetales de simple organización que habitan tanto en lugares húmedos como en ríos, lagunas o mares. Se conocen alrededor de 18 000 especies, la mayoría de las cuales son marinas.

Las algas tienen aspecto muy diverso y a diferencia de las plantas superiores, carecen de tallo, raíz y hojas. Su cuerpo se denomina talo, que en las algas más primitivas es unicelular y microscópico. En cambio, en las algas más evolucionadas, el talo multicelular alcanza dimensiones extraordinarias pudiendo sobrepasar los 50 metros de largo.

Las células que forman el talo son portadoras de diversos pigmentos. El tipo y proporción de los mismos es uno de los caracteres que se utilizan para reconocer las distintas clases de algas: Cianofíceas o algas azules, Clorofíceas o algas verdes, Rodofíceas o algas rojas y Feofíceas o algas pardas.

Las algas se reproducen sexual y asexualmente y poseen extraordinaria fertilidad, lo que les permite colonizar rápidamente distintas áreas. Siempre viven sobre fondos rocosos o elementos de consistencia dura, además de fijarse sobre otros organismos. Se las encuentran en las zonas costeras de todos los mares del mundo, por encima de la línea de rompientes hasta profundidades de 100 m. Como todos los vegetales, su vida depende de la luz, y es por esta razón que en los mares de aguas transparentes, las algas pueden vivir a mayores profundidades. Cuando las condiciones son favorables, las algas alcanzan una densidad muy grande, constituyendo lo que se conoce con el nombre de "bosques o praderas submarinas", como ocurre en algunas zonas de las costas patagónicas.

2.4.1 Cianofíceas o algas azules

Representan un grupo de algas de organización muy simple, pudiendo ser uni o multicelulares. Su característica principal está dada por su co-

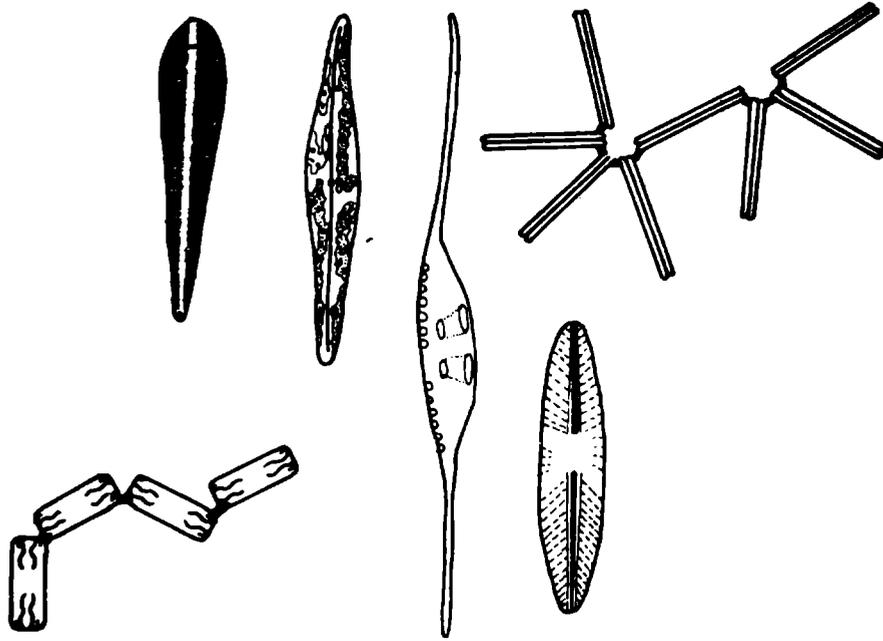


Fig. 12.- Diatomeas

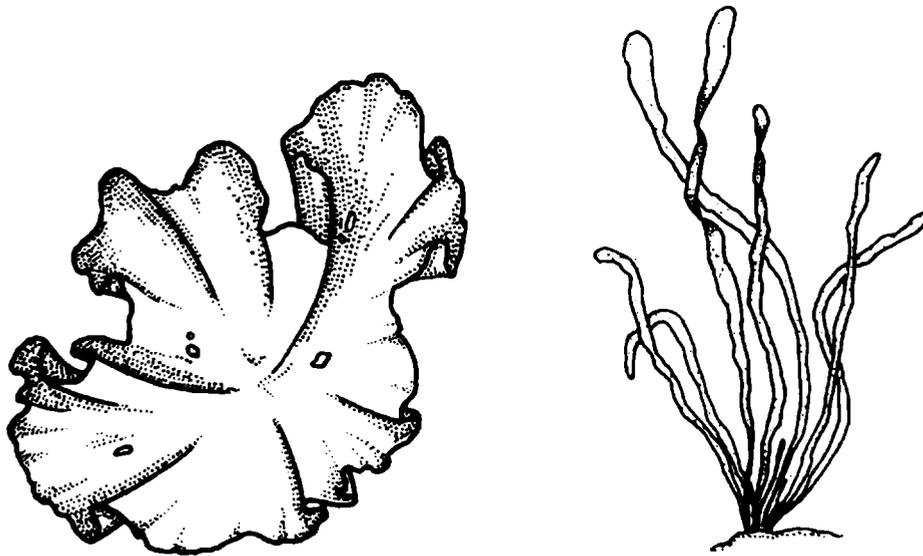


Fig. 13.- Clorofíceas (Algas verdes): Ulva (izquierda) y Enteromorpha (derecha)

loración verde azulada, debido a la proporción de los diversos pigmentos, con predominio de ficocianina y ficoeritrina, y porque sus células no presentan núcleos claramente delimitados, como en otras algas y en los vegetales superiores. Son de talla reducida y poco conspicuas.

Varias son las Cianofíceas registradas como incrustaciones en barcos y construcciones portuarias. Entre las más comunes citaremos Oscillatoria, Lyngbya y Calothrix.

Una de las principales características de este grupo es su resistencia a cambios de las condiciones ambientales, como ser variaciones de salinidad y de temperatura. Pueden vivir en seco durante largos períodos, para seguir creciendo y reproduciéndose normalmente cuando las condiciones ambientales mejoran. Suelen ser resistentes a las pinturas tóxicas, las que pueden llegar a detener su desarrollo. Sin embargo el mismo prosigue luego en forma normal, una vez que desciende la cantidad de tóxico, liberada por la pintura.

2.4.2 Clorofíceas o algas verdes (fig. 13)

Constituyen un grupo de alrededor de 5 000 especies. De ellas la mayor parte habita las aguas dulces y los suelos muy húmedos, y sólo una pequeña proporción viven en el mar.

Presentan en general un talo pequeño y delicado, en algunos casos unicelular. Las algas Clorofíceas multicelulares pueden tener aspecto de filamentos simples, láminas chatas o tubos ramificados. Su color es verde por la presencia de distintos pigmentos, entre los que predomina la clorofila. Estas algas producen almidón como sustancia de reserva. Se reproducen sexual y asexualmente, siendo sus órganos reproductores de gran simplicidad.

Las algas verdes suelen ser muy abundantes en las zonas costeras y disminuyen con la profundidad. Alcanzan su máximo desarrollo en las zonas tropicales.

Algunas Clorofíceas, debido a su propiedad de absorber compuestos amoniacales, juegan un papel muy importante en la purificación de las aguas servidas en regiones de gran aglomeración urbana.

Debido a las características ya mencionadas de este tipo de algas, su mayor frecuencia como organismos incrustantes está dada en los niveles superiores de las embarcaciones u objetos sumergidos. Así es posible observar en los cascos, que las algas verdes, a semejanza de largas cabelleras decoran la línea de flotación.

Son muchas las especies registradas en las incrustaciones. Entre ellas mencionaremos dos géneros cosmopolitas: Ulva (fig. 16) y Enteromorpha

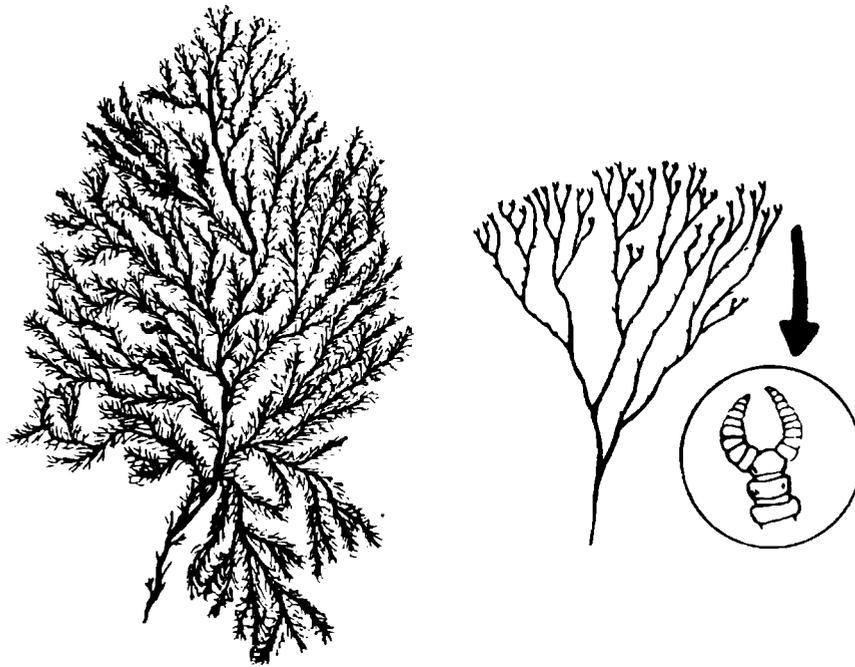


Fig. 14.- Algas rojas o Rodoficeas: Polysiphonia (izquierda) y Ceramium (derecha)

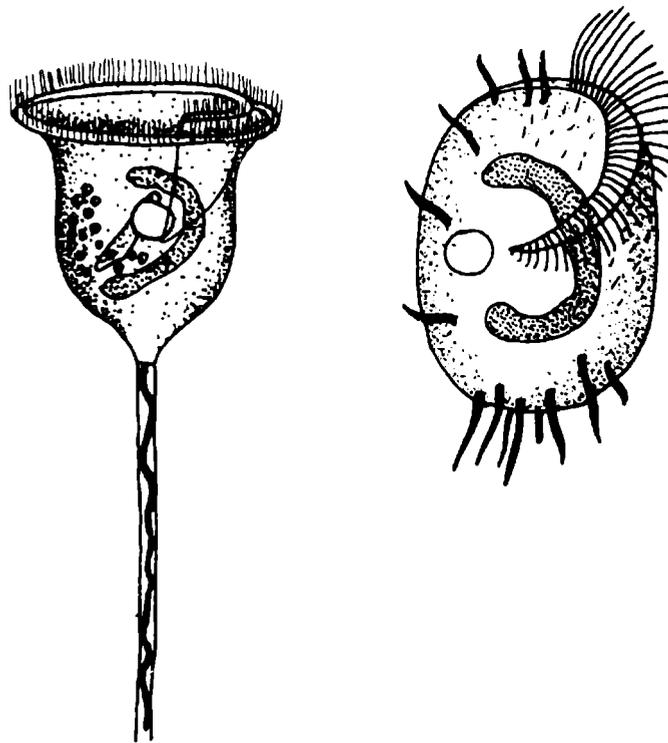


Fig. 15.- Protozoos ciliados: los esquemas corresponden a Vorticella (izquierda) y a Euplotes (a la derecha)

(fig. 17 y 18). La primera de ellas, conocida comúnmente como "lechuga de mar", presenta un color verde alfalfa y un talo foliáceo que se extiende en forma de amplias láminas que pueden alcanzar 20 cm de diámetro. Es de consistencia firme y membranosa, se fija a los objetos sumergidos mediante un pequeño disco basal; pequeños rizoides contribuyen también en la fijación. Suelen fijarse exclusivamente a niveles superiores. De ahí que sea un frecuente habitante de las embarcaciones en la línea de flotación. Las pinturas tóxicas suelen ser efectivas contra esta especie.

Enteromorpha, vulgarmente llamada "pasto de mar", se caracteriza por tener un talo filamentosos. Efectuando un corte se puede notar perfectamente que son tubulares y suelen acumular burbujas. De ahí que cuando quedan desarraigadas del fondo flotan con facilidad.

Al igual que la especie anterior presenta una coloración verde clara y suele fijarse en las embarcaciones, donde toman el aspecto de filamentos que difícilmente sobrepasan los 25 cm de largo. Son de crecimiento rápido en ciertas épocas del año, pudiendo aumentar su tamaño hasta 2 cm diariamente.

Presentan como particularidad una gran resistencia a los cambios de temperatura y salinidad. Por ello es posible encontrarla frecuentemente en las pozas que se forman en las rocas al retirarse la marea, y que suelen soportar temperaturas extremas a lo largo del año.

Se trata de un alga muy resistente al efecto de los tóxicos de uso corriente, incluso frente a pinturas que pueden considerarse efectivas con casi todos los organismos restantes.

2.4.3 Rodofíceas o algas rojas (fig. 14)

El grupo comprende alrededor de 2 500 especies, las que por abundancia dominan la flora algológica de casi todos los mares.

Presentan un talo multicelular. Con pocas excepciones son de talla reducida (3 a 70 cm). Son generalmente ramificadas, con talo filamentosos o foliáceo. Poseen pigmentos violáceos y rojos, ficoeritrina y ficocianina, que enmascaran otros menos abundantes. Estos pigmentos son capaces de absorber los más débiles rayos de luz. Es así como las algas rojas pueden alcanzar mayores profundidades (entre 40 y 60 m) y en casos excepcionales se las ha encontrado viviendo hasta 100 metros de profundidad en mares transparentes como el Mediterráneo.

Se reproducen sexual y asexualmente. Sus órganos reproductores son muy complejos, y la célula germinal femenina es inmóvil.

Entre los géneros más frecuentes como formas incrustantes pueden ci-

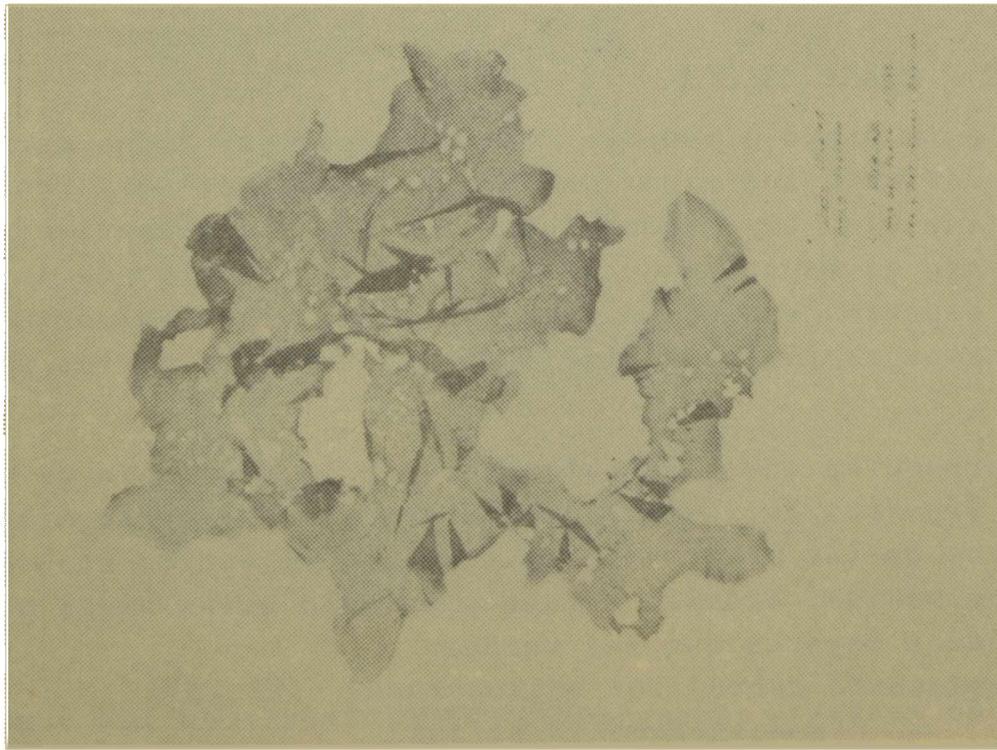


Fig. 16

Ulva lactuca (orden Ulvales, familia Ulvaceae)

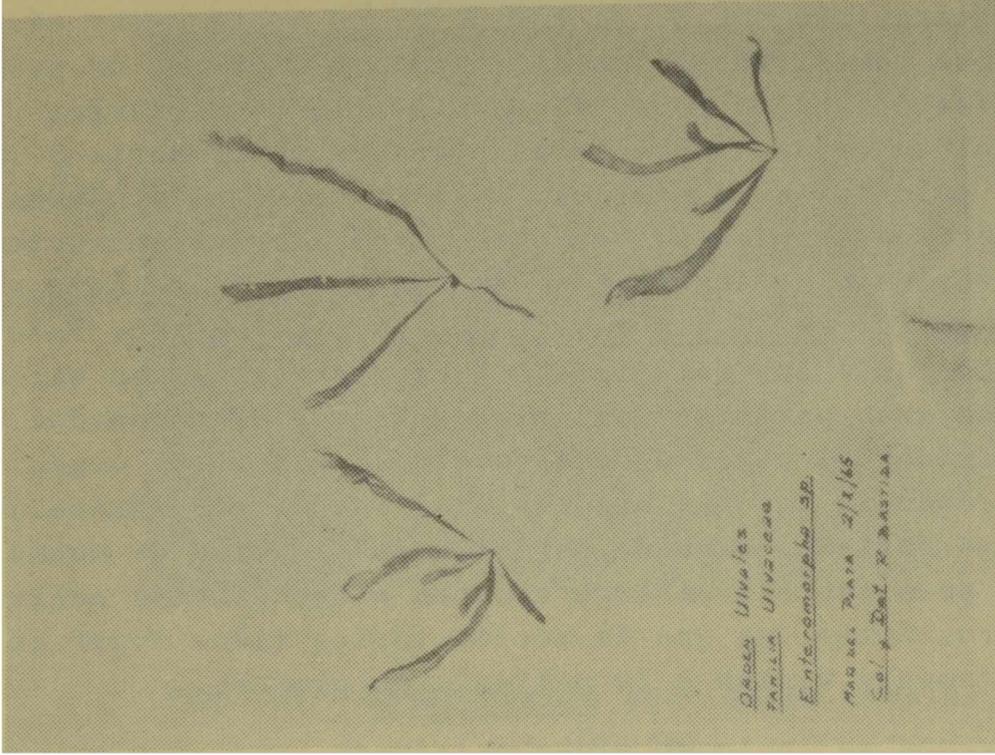


Fig. 17

Enteromorpha sp. (orden Ulvales, familia Ulvaceae)

tarse a Polysiphonia y Ceramium (fig. 21). Ambas presentan un aspecto muy delicado y una coloración rojiza con tonalidades violáceas. Comúnmente se las llama algas plumosas o cabellera de mar. A simple vista resultan difíciles de diferenciar para el lego, pero vistas en detalle con un microscopio o lupa pueden distinguirse ambas, ya que Ceramium suele estar más ramificada y los extremos ramificados dicotómicamente y en forma de pequeños cuernos. Ambas especies difícilmente sobrepasan los 15 cm de largo, y es muy común encontrarlas adheridas sobre otras algas de mayor porte o sobre animales, tales como moluscos o crustáceos, constituyendo el fenómeno que se conoce con el nombre de epibiosis. Por otra parte, en las incrustaciones biológicas este fenómeno de adhesión de un organismo sobre otro es muy frecuente y se dan casos de epibiosis de segundo y tercer grado. Esto debe ser tenido en cuenta durante los estudios de pinturas marinas en balsas experimentales, ya que gran parte de los integrantes de la comunidad no están directamente adheridos al panel de ensayo sino sobre otros organismos, y éstos son, en consecuencia los que han resistido el efecto tóxico de las pinturas. Un organismo resistente puede permitir la fijación de muchos otros que no lo son, pero que sin embargo escapan a los efectos nocivos de los sistemas antiincrustantes, ya que la acción tóxica tiene lugar en la capa de agua inmediatamente vecina a la película de pintura.

Dentro de este grupo se incluyen algas calcáreas, que si bien no son frecuentes en nuestros puertos, suelen aparecer en otras latitudes, perjudicando notablemente el funcionamiento de las pinturas, que se cubren con una gruesa capa de carbonato de calcio, que bloquea totalmente el film e impide el mantenimiento de un "leaching rate" adecuado.

2.4.4 Feofíceas o algas pardas

Se incluyen en este grupo alrededor de 1 000 especies, todas marinas, entre las cuales se destacan las algas de mayor talla conocidas. Presentan un talo siempre multicelular cuyo tamaño oscila entre pocos centímetros y 50 metros, alcanzando el mayor grado de complejidad conocido en las algas. Casi todas las especies son de aspecto foliáceo, y generalmente se pueden distinguir partes similares al tallo, hojas y raíces de las plantas superiores.

Las Feofíceas presentan un color parduzco, por la presencia de un pigmento dominante, la fucoxantina. Este pigmento absorbe luz de la misma manera que los pigmentos de las algas verdes, pero con un óptimo que se alcanza a profundidades medias. Gracias a esta propiedad estas algas pueden conquistar profundidades mayores que las verdes.

Las sustancias de reserva, concentradas especialmente en los órganos de reproducción, están representadas por diversos hidratos de carbono y por sustancias grasas. Otra particularidad de las algas pardas es la presencia

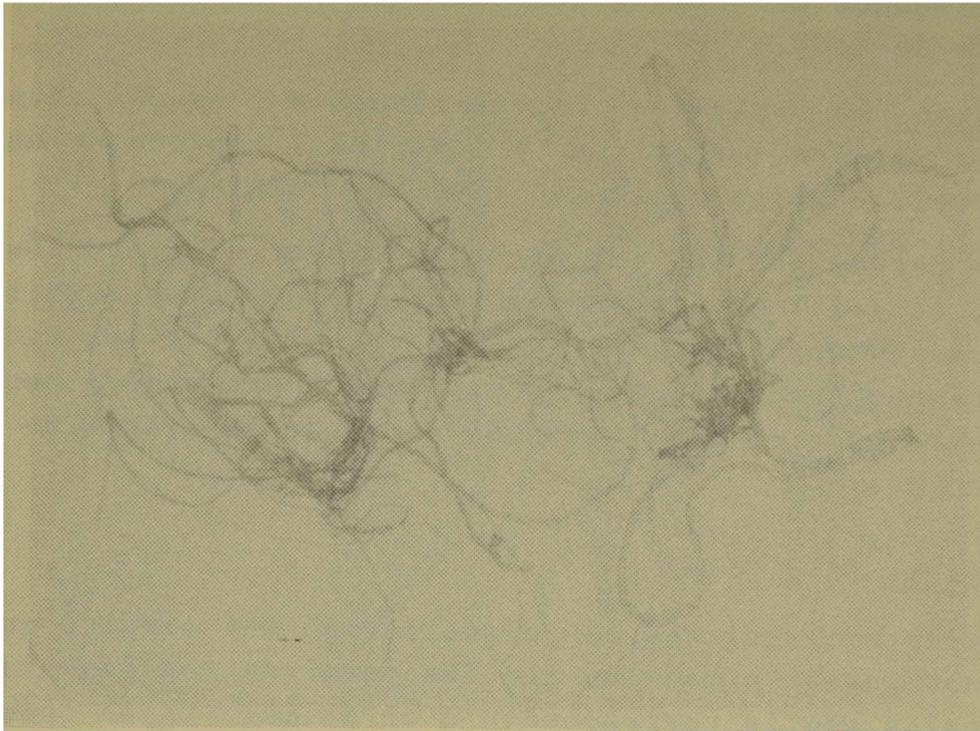


Fig. 18.- Enteromorpha sp. (orden Ulvales, familia Ulvacea)

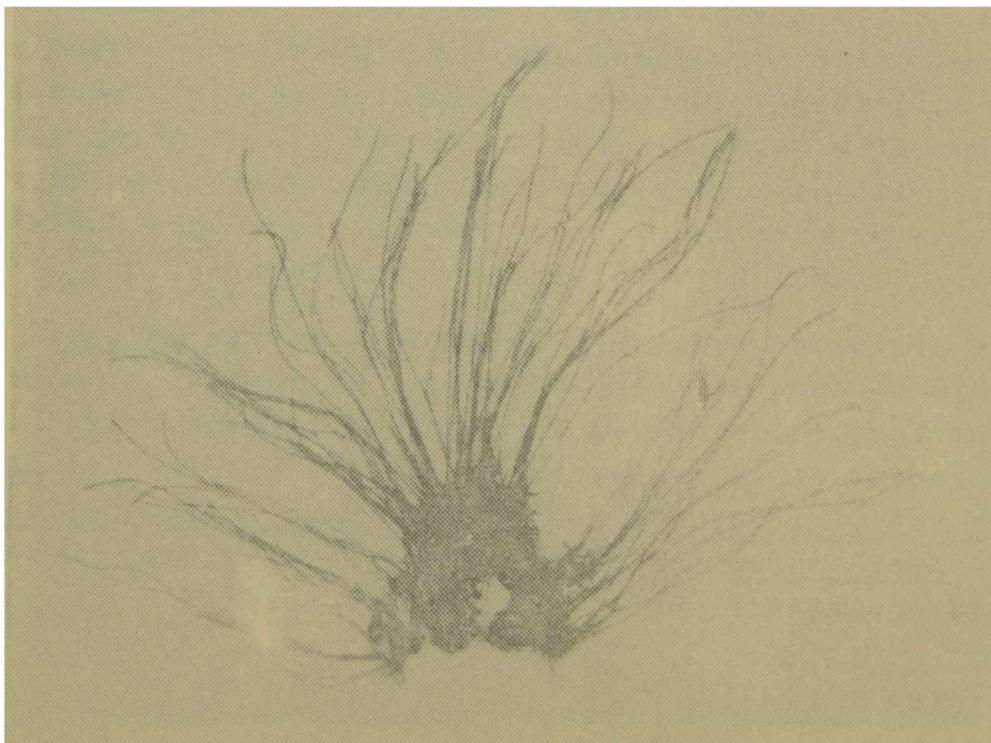


Fig. 19.- Chaetomorpha sp. (orden Cladophorales, familia Cladophoraceae)

de grandes cantidades de mucílagos. Otras especies, concentran un porcentaje apreciable de iodo.

Las Feofíceas se reproducen vegetativamente y además sexualmente por la unión de dos células, masculina y femenina, capaces de nadar libremente. En general, cumplen ciclos de vida muy complejos.

Las algas pardas son las que presentan mayor distribución en los mares del globo, especialmente en zonas templadas y frías. Habitan generalmente la zona de la costa permanentemente cubierta por las aguas y forman densas agrupaciones conocidas con el nombre de "praderas o bosques submarinos". En nuestro país es éste un hecho común en las zonas de la Patagonia y Tierra del Fuego.

2.5 Protozoos (fig. 15)

Son animales unicelulares, de organización muy simple, que si bien carecen de órganos poseen organelas que les permiten realizar todas las funciones principales que le corresponden a un animal, tales como alimentación, excreción, reproducción, etc. Su tamaño puede variar desde micrones hasta algunos centímetros. Suelen reproducirse y desarrollarse con gran facilidad y en muy corto tiempo. Colonizan las superficies sumergidas casi inmediatamente luego de la fijación de bacterias y diatomeas, que suelen ser su principal alimento. Ellos mismos suelen constituirse a su vez en alimento fundamental de muchos otros organismos que les siguen en la colonización del sustrato, y especialmente de los estados larvales de casi todos los invertebrados marinos. Por sí mismos no resultan perjudiciales pero, como ya se indicó, facilitan la fijación de otros organismos. Su abundancia varía según las áreas, siendo los puertos las zonas de mayor frecuencia debido al alto contenido de materia orgánica y sustancias contaminantes.

Entre los protozoos, el grupo de mayor importancia es el de los Ciliados, cuyo nombre se debe al hecho de poseer cilias que permiten el desplazamiento de las formas libres. En los sésiles, dichas cilias forman corrientes para captar el alimento. Entre los principales Ciliados podemos citar Euplotes y Oxitricha, que son libres, Vorticella, Folliculina (ambas solitarias), y Zoothamnium (coloniales) que son sésiles. La resistencia a la pintura antiincrustante varía según las especies.

2.6 Poríferos

Son organismos multicelulares, si bien sus células no forman verdaderos tejidos sino que están agrupadas en una sustancia de consistencia gelatinosa y realizan diversas funciones, adquiriendo distinto aspecto en relación al papel que desempeñan. Como su nombre lo indica tienen consistencia esponjosa, pudiendo adquirir diversas coloraciones. Poseen estructuras mi-

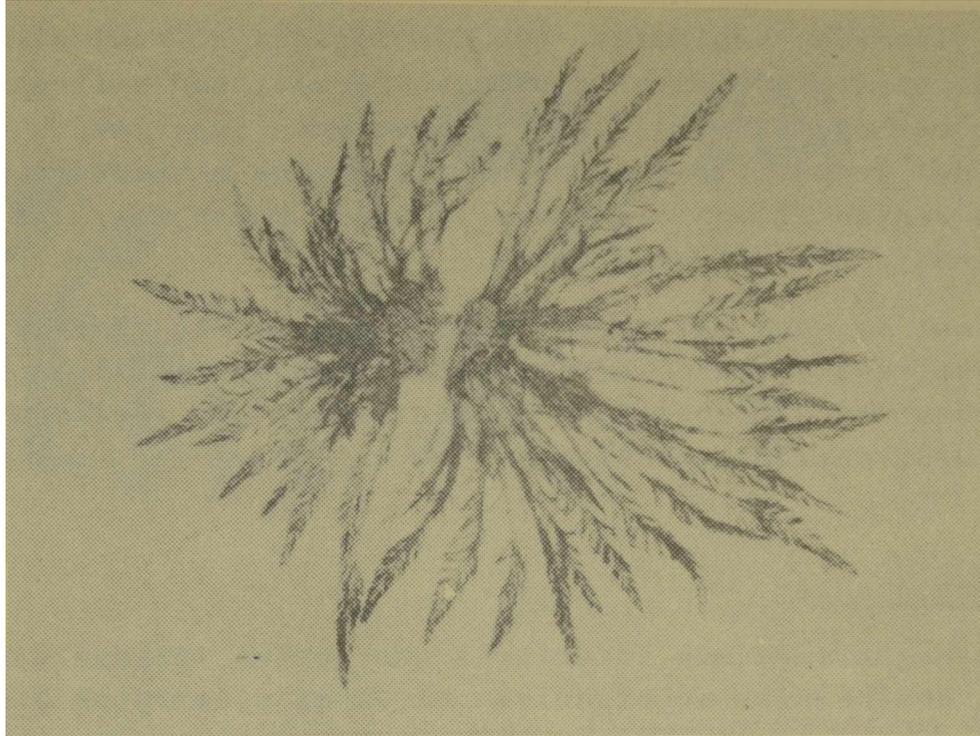


Fig. 20.- Bryopsis sp. (orden Siphonales, familia Caulerpaceae)

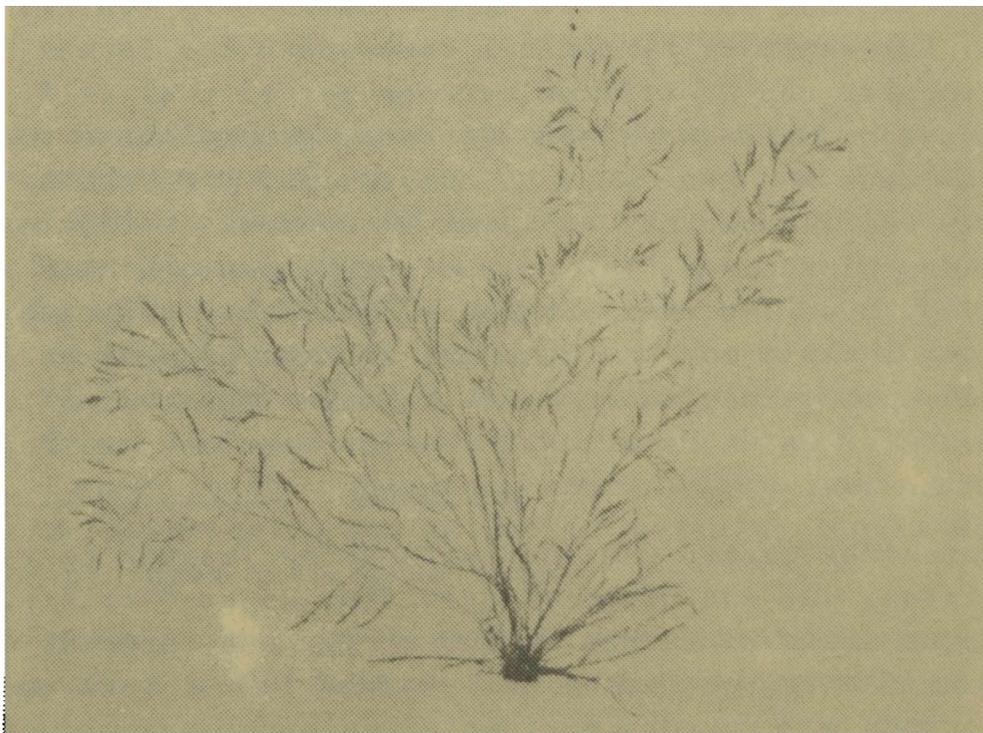


Fig. 21.- Ceramium sp. (orden Ceramiales, familia Ceramiaceae)

crosscópicas, llamadas espículas, que dan rigidez al conjunto de células. Las espículas pueden presentar distintas formas, son silíceas o están constituidas por carbonato de calcio, y tienen gran importancia en el estudio sistemático del grupo. Otras esponjas tienen una estructura de sostén formada por una red de fibras orgánicas, llamada esponjina, como se observa en las clásicas esponjas comerciales.

En la zona de nuestras investigaciones no hemos registrado esponjas entre los muestreos de material incrustado, aunque en otras latitudes suelen ser frecuentes. Al igual que los protozoos, son fácilmente eliminables por las pinturas antiincrustantes.

2.7 Celenterados

Son los organismos más inferiores que poseen tejidos diferenciados, es decir que sus células se organizan en capas o estratos bien definidos y que cumplen una determinada función.

Las diversas especies pueden tener hábitos planctónicos o bentónicos. Las primeras agrupan las formas conocidas con el nombre de medusas o "aguas vivas", de cuerpo gelatinoso, en forma de sombrilla, con tentáculos en el borde y la boca situada en el ápice de una estructura central de la superficie cóncava. Las especies bentónicas comprenden las formas de tipo pólipos de cuerpo tubular con un extremo cerrado por el cual se fijan al sustrato. En el extremo opuesto se abre la boca, generalmente rodeada de tentáculos. Los pólipos son generalmente coloniales, y forman estructuras arborescentes muy ramificadas que adhieren al sustrato mediante pequeños filamentos llamados hidrorizas. Los pólipos propiamente dichos se abren en general en el ápice de las ramificaciones. En dichas colonias se observa una división del trabajo muy marcada. Así algunos pólipos están especialmente adaptados a la alimentación de la colonia y presentan tentáculos muy desarrollados. Otros están restringidos a las funciones de reproducción y carecen de tentáculos: se denominan gonangios.

Los celenterados poseen unas estructuras exclusivas de este grupo llamadas nematocistos, que son cápsulas provistas de un estilete, que el animal puede arrojar sobre el cuerpo de sus víctimas e inyectar de esta manera un líquido urticante, que es el que produce las típicas quemaduras en los bañistas cuando son rozados accidentalmente por una medusa. Existen algunas especies con una densidad muy grande de nematocistos, los que a su vez poseen un gran poder tóxico y son capaces de provocar la muerte de un hombre.

Dentro de los celenterados se reconocen tres grupos principales, a saber: el grupo de los Hidrozoos (fig. 22), que se caracterizan por poseer

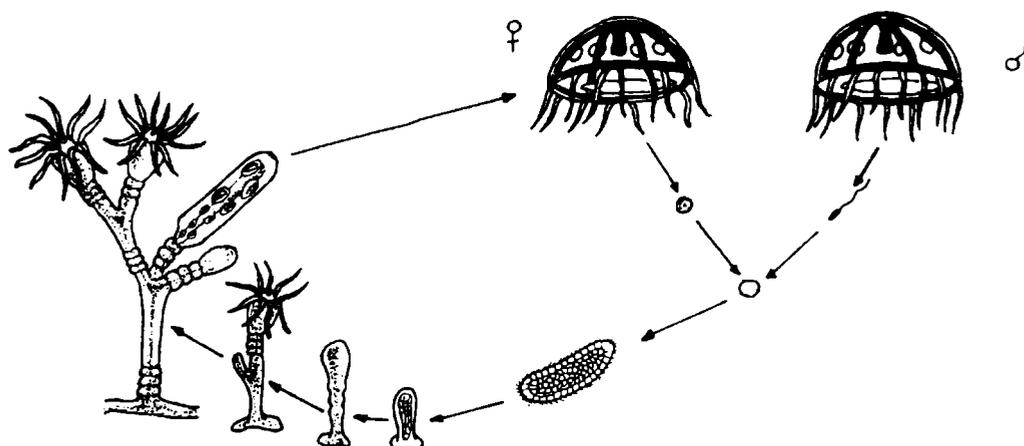


Fig. 22.- Celenterados Hidrozooos; dibujo esquemático de la reproducción del grupo. La forma pólipo asexualmente origina medusas y éstas, por reproducción sexual, vuelven a dar colonias de pólipos (este fenómeno se conoce con el nombre de alternancia de generaciones o metagénesis)

un ciclo de vida en el cual alterna una fase pólipo (colonias cuya descripción hemos dado anteriormente), y que, por reproducción asexual, da origen a formas de tipo medusa. Dichas medusas se reproducen sexualmente y vuelven a regenerar la forma pólipo. Estos últimos, que para el lego suelen pasar inadvertidos dada su reducida talla, son muy frecuentes en todos los objetos sumergidos, pudiendo llegar a constituir un serio problema en las embarcaciones, ya que algunas especies son altamente resistentes a la acción de los tóxicos. Entre los géneros más importantes de este grupo puede citarse a Obelia, Campanularia y Tubularia. Esta última suele alcanzar hasta 7 cm de largo y se caracteriza por no formar colonias ramificadas. Es muy resistente a las pinturas antiincrustantes.

El segundo grupo importante dentro de los Celenterados es el de los Escifozoos. Comprenden las medusas comunes, generalmente de talla apreciable, y que se caracterizan por tener un ciclo de vida en donde está limitada la fase pólipo, es decir que las medusas se reproducen sexualmente y dan origen directamente a otras medusas.

Finalmente el último grupo que debemos considerar es el de los Antozoos, que comprenden las actinias o anémonas de mar, las gorgonias o aba-

nicos de mar, las plumas de mar y finalmente los corales. Estos últimos son generalmente coloniales, y suelen recubrirse de un grueso esqueleto de carbonato de calcio. Los corales se desarrollan exclusivamente en zonas tropicales. De ahí que en dichas zonas pueden llegar a constituir un serio problema como organismos incrustantes. Así las estructuras sumergidas de las zonas coralinas pueden ser invadidas por completo, con el inconveniente de que aunque millones de pequeños pólipos mueren, la estructura calcárea permanece y sirve de sustrato a nuevos organismos incrustantes.

Los Antozoos se caracterizan por poseer un ciclo de vida en el cual está completamente eliminada la fase medusa. Los pólipos se reproducen sexual y asexualmente y vuelven a regenerar nuevos pólipos.

Todos los celenterados son acuáticos y prácticamente todos marinos. Pueden tener desde pocos centímetros hasta 10 metros de largo, como las medusas gigantes. Se conocen aproximadamente 10 000 especies.

2.8 Organismos Vermiformes

Agrupamos bajo este nombre organismos pertenecientes a diversos grupos sistemáticos, como ser Platelmintos o gusanos chatos, Nemertinos, Nematodos, etc., que poseen características tan diversas que sería imposible enumerarlas en este caso. Si bien suelen estar presentes en las incrustaciones, no constituyen por sí mismos un problema importante desde ese punto de vista.

2.9 Anélidos (fig. 25)

Constituyen un grupo muy importante dentro del reino animal. Se caracterizan por poseer un cuerpo alargado de aspecto vermiforme, de ordinario segmentado, con estructuras pares que les sirven para el desplazamiento. Se distribuyen por todo el mundo y habitan tanto en los ríos como mares y aún en la tierra. Se los divide en tres grandes grupos: Oligoquetos, que incluye las típicas lombrices de tierra, Poliquetos, casi exclusivamente marinos, que son los que nos interesan, y los Hirudineos o sanguijuelas comunes.

Los poliquetos, comunmente conocidos como lombrices o gusanos de mar, se caracterizan por presentar el cuerpo segmentado externa e internamente, por poseer estructuras laterales pares llamadas párapodios, que le sirven para el desplazamiento, los que se hallan provistos de numerosas sedas o quetas y de ahí el nombre que se le da al grupo. La región cefálica suele estar perfectamente diferenciada y provista de tentáculos y cirros sensitivos. Los sexos son de ordinario separados y la fecundación generalmente es interna, si bien en algunos casos existe un tipo de reproducción asexual por gemación. Presentan una fase larval libre planctónica, llamada trocófora. Se conocen aproximadamente 3 500 especies.



Fig. 25.- Anélidos poliquetos: los Serpúlidos se caracterizan por poseer tubos calcáreos

Resultan habitantes comunes en todas las zonas costeras tanto rocosas como arenosas y también suelen ser importantes como integrantes de las incrustaciones marinas, Según su forma de vida, los poliquetos, suelen agruparse en dos categorías: errantes y sedentarios. Los primeros suelen desplazarse por los fondos y responden al plan anatómico clásico del grupo. Los sedentarios o tubícolas, en cambio, suelen construir tubos o galerías que pueden presentar características muy diversas por los materiales que los organismos utilizan para su construcción. Generalmente no se desplazan.

Estos últimos son los más perjudiciales para las estructuras sumergidas ya que suelen adherirse fuertemente a los distintos sustratos de tal manera que no se desprenden aunque un buque llegue a desarrollar considerable velocidad. Además, los puntos en donde se fijan, al igual que en algunos crustáceos, como veremos más adelante, suelen constituirse en puntos de corrosión, ya que dañan la película de pintura. Los poliquetos sedentarios presentan claras adaptaciones a su forma de vida como ser parapodios rudimentarios y branquias anteriores, en forma de conspicuos penachos.

Uno de los géneros más frecuentes en los puertos de distintas latitudes es Hidroides y afines, que pertenecen a la familia de los Serpúlidos, caracterizados por construir tubos calcáreos fácilmente identificables por su coloración blanca. Son altamente resistentes a las pinturas tóxicas, de

ahí su importancia como especies incrustantes.

2.10 Moluscos

Los moluscos constituyen uno de los grupos más importantes del Reino Animal. Viven en todos los mares del mundo, ríos, lagos y en desiertos, praderas y altas montañas. Se conocen unas 45 000 especies vivientes y un número igual en fósiles, pero su desarrollo más extraordinario lo han alcanzado en el mar, donde viven tanto en las costas rocosas y arenosas como en las grandes profundidades oceánicas.

Los Moluscos se caracterizan por tener un cuerpo blando, formado típicamente por una cabeza anterior, un pie ventral y una masa visceral dorsal.

Todo el cuerpo suele estar rodeado por una piel fina y carnosa llamada manto, y protegida por una conchilla calcárea que adopta distinta forma en los diferentes grupos, llegando en algunos a desaparecer.

Entre las características anatómicas más salientes debe destacarse la presencia de un tubo digestivo completo, cuya boca posee un órgano masticador llamado rádula, formado por numerosos dientes quitinosos que le permiten roer los alimentos. Los sexos están separados generalmente, aunque existen muchas especies hermafroditas. La fecundación puede ser interna o externa y el desarrollo directo, o bien con un estado larval libre. Entre los moluscos marinos adultos sólo pocas especies son planctónicas; algunas son nectónicas como los calamares y sepias, y la gran mayoría de las especies son bentónicas.

Según sus características anatómicas, los moluscos se clasifican en diversos grupos. Los Poliplacoforos, llamados comunmente armadillos de mar o quitones, caracterizados por poseer una conchilla formada por ocho placas dorsales imbricadas, las que se hallan bordeadas por un cinturón carnoso. Los Escafópodos o colmillos de mar, que son organismos poco frecuentes en nuestras costas y que se caracterizan por poseer una conchilla en forma de colmillo abierto en ambos extremos. Los Gasterópodos incluyen a los caracoles y las babosas. Suelen presentar la conchilla espiralada aunque en algunos casos puede modificarse, reduciéndose notablemente hasta desaparecer como en las babosas y nudibránquios. El grupo de los Pelecípodos incluyen a las almejas y ostras; son fácilmente identificables por poseer una conchilla formada por dos valvas. Los Cefalópodos, comunmente conocidos como pulpos y calamares se caracterizan por carecer de conchilla protectora externa, si bien perduran restos de la misma aunque cubierta externamente por el tegumento. Es una estructura flexible la que por su aspecto se conoce con el nombre de "pluma".

Unas especies incrustantes de significación dentro de los moluscos pertenecen al grupo de los Gasterópodos y otras al de los Pelecípodos. Los primeros no suelen presentarse en forma muy numerosa y por otra parte no poseen mecanismos de fijación poderosos. Entre las especies locales podemos citar a un Gasterópodo pulmonado, Siphonaria, comunmente conocido como lapa o sombrerito. Posee un potente pie, el que puede actuar como ventosa. Siempre se fija en los niveles más superiores, correspondientes a la línea de flotación de las embarcaciones.

Otros Gasterópodos frecuentes en las incrustaciones son los Nudibranchios o babosas marinas. Son organismos que carecen de conchilla y son generalmente de colores vistosos. Llevan sobre el dorso numerosas branquias de aspecto plumoso o digitiforme. Sin embargo no constituyen un serio problema ya que no suelen adherirse fuertemente y no son resistentes a los tóxicos de uso frecuente.

Los Pelecípodos son, dentro de los moluscos, el más álgido problema para las estructuras sumergidas. Muchas especies poseen una glándula que segrega unos filamentos muy finos que se pegan fuertemente al sustrato. Esto les permite vivir fuertemente adheridos hasta tal punto que en algunos casos resulta difícil desprenderlos con las manos.

La conchilla de los Pelecípodos está formada por dos valvas laterales, dorsalmente unidas por un sistema de dientes, la charnela, de estructura variable, y en la parte anterior y posterior por dos músculos aductores que permiten el cierre hermético de las valvas. En algunos casos uno de los músculos puede reducirse, como en los mejillones, o incluso desaparecer como en las ostras. Siempre deja la marca de su inserción en la cara interior de las valvas. En su mayoría son organismos filtradores, es decir que filtran el agua atrapando de esta manera partículas orgánicas y pequeños organismos flotantes. El pie de los Pelecípodos está en relación directa con sus hábitos de vida. Así, este órgano adquiere gran desarrollo en los bivalvos cavadores que habitan los fondos arenosos, mientras que en las especies incrustantes el pie se halla muy reducido. Entre los Pelecípodos más frecuentes en nuestro país como formas incrustantes podemos citar al mejillón, Mytilus y al mejillín, Brachydontes. El mejillón suele vivir formando densas agrupaciones en las costas rocosas y en diversos objetos sumergidos. La conchilla es de forma aproximadamente triangular, poco consistente, de bordes lisos, cuyo tamaño máximo alcanza los 8 cm de largo por 4 cm de ancho, si bien en las zonas costeras y las construcciones portuarias son de menor talla. La superficie externa de las valvas es lisa, con estrías de crecimiento concéntricas y poco sobresalientes. La coloración externa puede ir de un pardo amarillento a un negro azulado, mientras que la superficie interna es nacarada y de una coloración blanco-azulada. En las embarcaciones y balsas experimentales suelen fijarse en los niveles superiores. Presentan en general poca resistencia a las pinturas tóxicas.

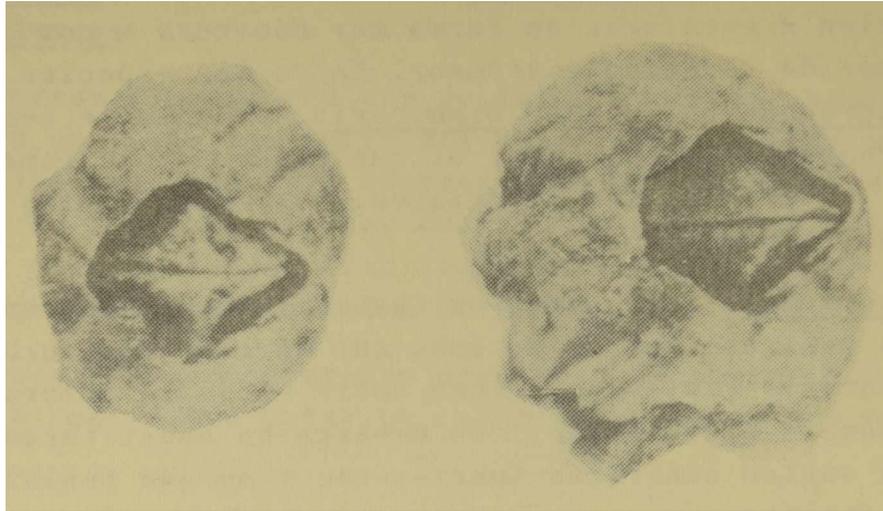


Fig. 26.- Crustaceos cirripedios: el "diente de perro" (Balanus) constituye uno de los organismos más perjudiciales para las estructuras sumergidas y es altamente resistente a las pinturas antiincrustantes

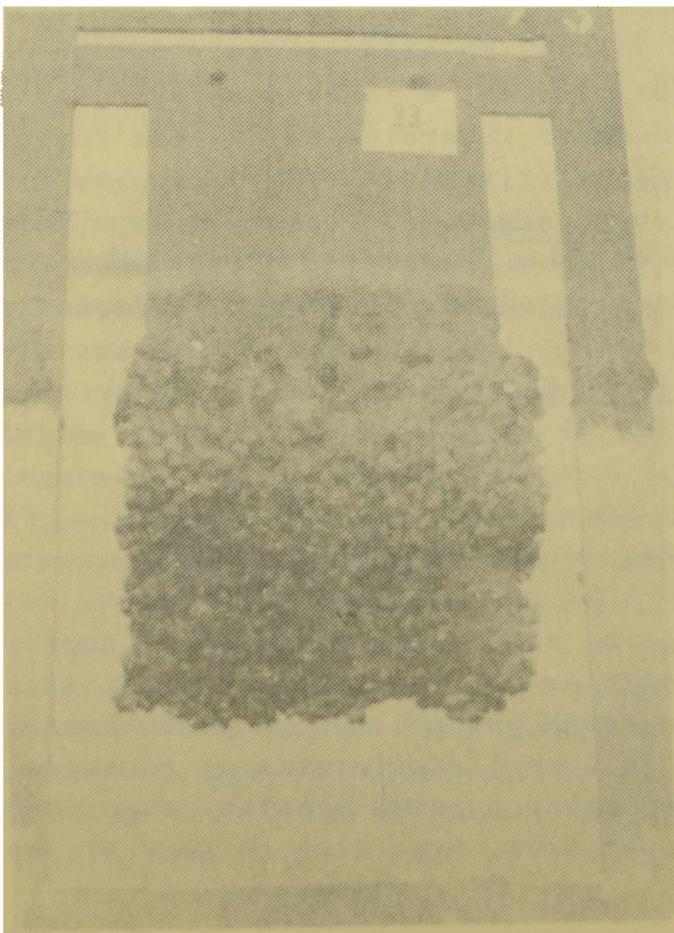


Fig. 27.- Panel de línea de flotación (balsa de Puerto Belgrano), totalmente recubierto de Balanus, con el consiguiente deterioro de la película de pintura

El mejillín es una especie que el profano suele confundir con la cría de los verdaderos mejillones, ya que posee una conchilla oblonga mucho más pequeña que la de Mytilus y con ciertas similitudes. La superficie externa de las valvas está adornada por finas estrías radiales lo que permite su rápida diferenciación con la conchilla del mejillón. Su coloración, si bien es pardo azulada, tiene marcadas tonalidades violáceo rojizas que también se continúan en la cara interna que es nacarada. Mide como máximo unos 5 centímetros de largo y 1,5 cm de ancho. Al igual que el mejillón, en las zonas portuarias estudiadas alcanza su talla máxima. También se trata de una especie de poca resistencia y con marcada tendencia a fijarse en zonas cercanas a la superficie.

2.11 Crustáceos

Constituyen uno de los grupos más importantes dentro de los Artrópodos. La mayor parte son marinos, pero muchos viven en las aguas continentales. Unos pocos como los bichos bolita, viven en tierra, en lugares húmedos.

Los crustáceos marinos presentan numerosas formas y diversos hábitos, ya que pueden vivir no sólo en la zona costera sino también a grandes profundidades. Tal vez sea éste uno de los grupos donde se registran mayores adaptaciones en relación al tipo de vida. Así por ejemplo, hay crustáceos que son excelentes nadadores; otros son minadores, otros sésiles, etc. Los hay también parásitos y suelen modificarse tanto, que se los reconoce como crustáceos sólo por sus formas larvales.

Tienen un exoesqueleto, constituido por quitina. Esta armadura externa, articulada, necesariamente limita el tamaño del animal, por lo que para poder incrementar su tamaño, debe mudar. Antes de la muda, se forma dentro del animal un nuevo exoesqueleto; en el momento de la muda el viejo se desprende. Generalmente se produce una abertura en la cubierta vieja, de posición dorsal, y por allí el animal sale lentamente, adquiriendo un tamaño mayor al anterior. La nueva cubierta pronto se endurece. Este proceso se repite a lo largo de toda la vida del animal, y las mudas se hacen más espaciadas a medida que envejece.

El exoesqueleto quitinoso se impregna generalmente de sales calcáreas de manera que su peso resulta ser un factor bastante limitante para el animal. Es por eso que no existen crustáceos de grandes tallas. Entre las especies vivientes de mayor tamaño, puede mencionarse al cangrejo japonés, Macrocheira, que llega a los 3,5 metros. Otros crustáceos miden menos de 1 mm.

Respiran por medio de branquias, y son de sexos separados, a excepción de los Cirripedios (fig. 26 y 27) y algunos Isópodos parásitos. Algunos

crustáceos son partenogénéticos, es decir que las hembras son capaces de reproducirse por sí mismas, sin la participación del macho.

Los Crustáceos relacionados con las incrustaciones pertenecen a distintos grupos, y ofrecen características muy diversas. Los Copépodos, por ejemplo constituyen uno de los Crustáceos más pequeños que se conocen, En general son planctónicos, pero el grupo de los Harpacticoideos, que son uno de los primeros invertebrados superiores que colonizan los objetos sumergidos, es bentónico. Son difíciles de observar a simple vista. Son de vida libre y suelen desplazarse por las superficies que les sirven de sustrato. Se alimentan de Diatomeas y Protozoos. Hasta el momento no existen referencias sobre su resistencia a las pinturas tóxicas.

Otros de los grupos clásicos, y seguramente el más importante en las incrustaciones, ya sea por su abundancia o bien por los perjuicios que ocasiona, es el de los Cirripedios. En este grupo se incluyen los llamados "diente de perro" o "barnacles". Son los crustáceos mejor adaptados para la vida sésil. Además su adaptación es de tal magnitud que resulta difícil aceptar su ubicación dentro del grupo de los crustáceos. Se recubren de una cápsula dura de carbonato de calcio, y de esa manera viven permanentemente fijados, ya sea en zonas cubiertas continuamente por las aguas o bien con alternancia de inmersión y emersión a lo largo del día. Sus cápsulas calcáreas poseen placas llamadas operculares, que se abren periódicamente para dejar salir los apéndices del animal, con los cuales bate el agua, y así obtiene alimento y un suministro de oxígeno constante. Son de vida relativamente breve, pero su cápsula calcárea permanece adherida aunque el animal haya muerto, pudiéndose fijar otros organismos sobre la misma.

Los cirripedios se dividen en dos grupos: Lepadomorfos y Balanomorfos. Los primeros se caracterizan por estar adheridos al sustrato mediante un pedúnculo de aspecto coriáceo. Sus placas calcáreas, ubicadas en el extremo distal están bastante separadas entre sí. Entre los géneros más comunes podemos citar a Lepas y Scalpellum. Los Balanomorfos en cambio se asientan directamente sobre el sustrato, ya que no poseen pedúnculo. Las placas cubren todo el animal y son muy compactas, permaneciendo perfectamente soldadas. Son varios los géneros de este grupo, pero los más conocidos son Balanus y Chthamalus.

Las distintas especies no sólo muestran características morfológicas diferenciales, que en general no son muy apreciables para el lego, sino que muestran una tendencia a ubicarse en distintos niveles, aunque siempre cercanos a la superficie. Aún más, algunos necesitan estar expuestos periódicamente al aire para su subsistencia.

Otra particularidad interesante de consignar, es que se han encontra-

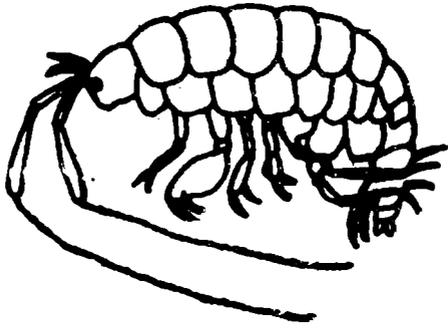


Fig. 28.- Crustáceos anfípodos: se los conoce comúnmente con el nombre de "pulgas de mar"

Fig. 29.- Crustáceos isópodos: se los llama comúnmente "piojos de mar" y generalmente son de talla reducida



do claras diferencias entre las diversas especies de Balanus en relación a la resistencia a los tóxicos. En términos generales, se puede afirmar que son muy resistentes a los mismos, y es la ausencia de estos organismos uno de los hechos más importantes a tener en cuenta para juzgar como exitosa una formulación.

No sólo resultan perjudiciales por las irregularidades que producen en la superficie del casco, sino que además rompen la película de pintura, en algunos casos hasta el sustrato metálico, produciéndos allí, por fenómeno de aireación diferencial, una intensa corrosión.

Su tamaño es variable, ya que puede ir desde pocos centímetros hasta .

25 cm, como ocurre con el Balanus psittacus que habita nuestras costas patagónicas.

Los Anfípodos e Isópodos, (fig. 28 y 29), comúnmente llamados pulgas y piojos de mar respectivamente, son otros crustáceos de pequeña talla que suelen encontrarse frecuentemente sobre la superficie de los objetos sumergidos. No viven adheridos sino que se desplazan entre los otros organismos incrustados o sobre la película de pintura. Son de sexos separados y no perjudican en forma notable a las estructuras sumergidas, salvo en el caso particular de ciertos Anfípodos que suelen vivir en pequeños tubos blandos, adheridos al sustrato. Estos tubos pueden, en algunos casos, llegar a cubrir grandes superficies, adquiriendo así el aspecto de un espeso fango firmemente arraigado, que puede llegar a bloquear el normal funcionamiento de la pintura.

Los cangrejos también aparecen como organismos incrustantes de este grupo. Se caracterizan por poseer un exoesqueleto muy duro, y sus dos primeros pares de apéndices torácicos quelados, es decir, en forma de fuertes pinzas. Si bien son de vida libre, pueden refugiarse en oquedades que dejan los organismos acompañantes. Sin embargo no son elementos perjudiciales para los objetos sumergidos, ya que al no poseer elementos de fijación son fácilmente desprendidos por el movimiento de las embarcaciones.

Entre los cangrejos más comunes, podemos citar el Cyrtograpsus, cangrejo de talla mediana y coloración gris amarillenta, que generalmente no alcanza el tamaño al que llega en fondos naturales. Otro cangrejo típico como especie incrustante es el Pachycheles, caracterizado por poseer quelas muy grandes y ser de coloración parduzca.

2.12 Briozoos

Constituyen un grupo de características especiales, conocido comúnmente como animales musgo, ya que forman colonias que en muchos casos suelen tener el aspecto de vegetales. La observación de una colonia nos demuestra la existencia de compartimientos de consistencia córnea o cálcarea, de diferentes formas según las especies.

Cada uno de estos compartimientos contiene un solo individuo.

Se pueden distinguir dos tipos de colonias: incrustantes (fig. 29), si se fijan formando una película adherida en toda su superficie; y arborescentes (fig. 30), si son colonias erguidas, ramificadas, adheridas al sustrato sólo por su base. Las colonias son generalmente de pequeña talla, ya que no sobrepasan unos pocos centímetros, aunque algunas especies pueden llegar hasta 1 metro de largo.

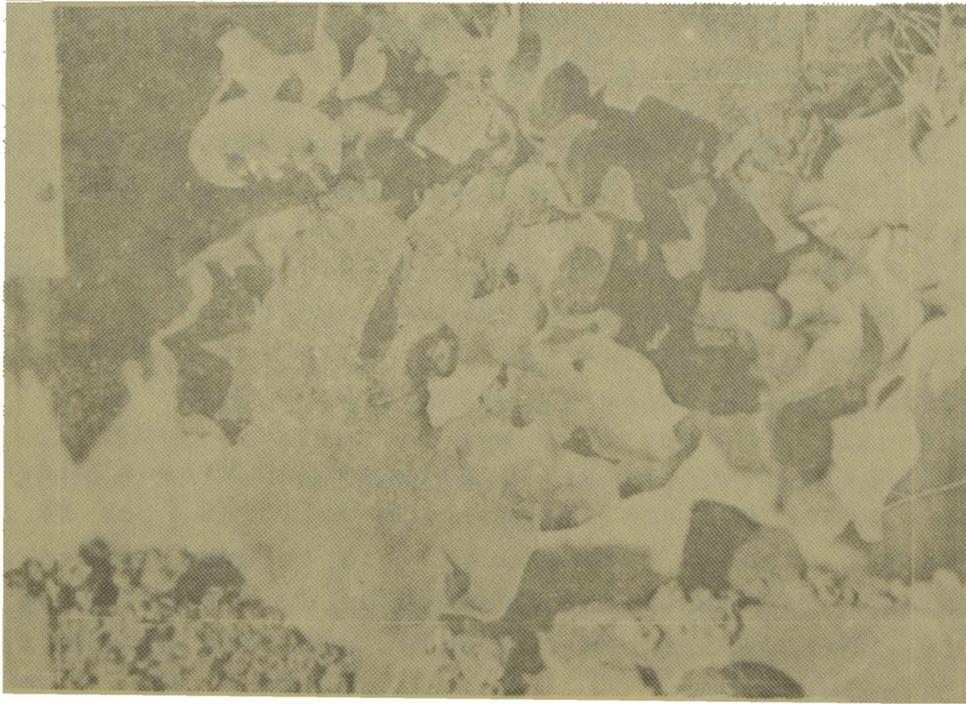


Fig. 29

Briozoo incrustante

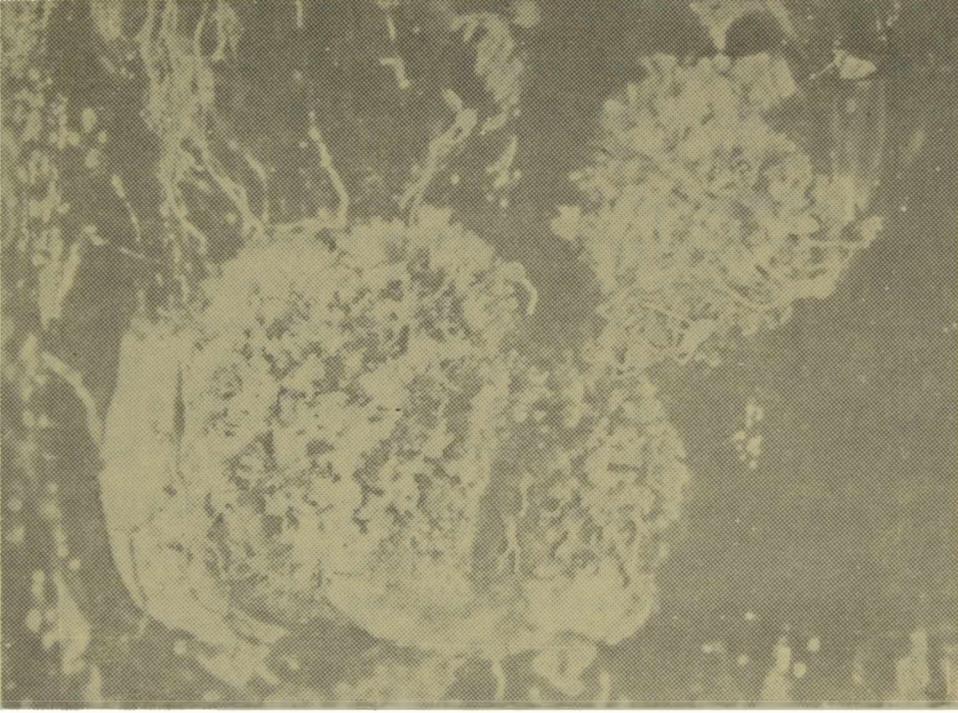


Fig. 30

Briozoo arborescènte

Se reproducen tanto sexual como asexualmente, y comprenden alrededor de 5 000 especies. Pueden ser marinos o dulceacuícolas. Algunas especies pueden ser consideradas medianamente resistentes, pero en general son fácilmente eliminadas con los tóxicos de uso frecuente. Las colonias de tipo incrustante ofrecen ciertas dificultades, ya que pueden adherirse sobre algas y otros animales, lo que en cierta forma los aleja de la zona de influencia de las pinturas tóxicas.

Entre los géneros de briozoos más importantes podemos citar a Conopeum que es un organismo de tipo incrustante, generalmente de color gris o anaranjado, de consistencia calcárea, que suele adherirse firmemente y permanecer como esqueleto, aunque los organismos de la colonia hayan muerto. Entre los ejemplos de tipo arborescente podemos citar a Bugula (fig. 30), presente en casi todos los puertos del mundo, de coloración amarillenta, y que en algunos casos puede ser tan densa que toma aspecto de una brocha de afeitar. Generalmente no supera los 6 cm de largo. Bowerbankia es otro briozoo bastante frecuente como especie incrustante de estructuras sumergidas, pero no resulta tan conspicua ya que su reducida talla le otorga el aspecto de suave pelusa que suele recubrir las superficies expuestas.

2.15 Equinodermos

Los equinodermos comprenden las estrellas de mar (Asteroideos), las ofiuras o serpientes de mar (Ofiuroideos), los lirios de mar (Crinoideos) los pepinos o cohombros de mar (Holoturoideos) y los erizos (Equinoideos).

Viven sobre los fondos marinos, desde la línea costera hasta más de 4 000 metros de profundidad. En su mayor parte son bentónicos de vida libre. Muy pocos son sésiles, y se conocen algunas especies planctónicas. Se han registrado aproximadamente 4 000 especies vivientes.

Son de simetría radial, aunque la forma larval libre es bilateral. La mayoría de sus órganos son ciliados. No poseen cabeza ni son segmentados. La superficie del cuerpo está formada por cinco áreas radiales, llamadas ambulacrales, pues ahí desembocan los pies tubulosos del sistema ambulacral, que consiste en un ingenioso dispositivo compuesto por numerosos conductos a través de los cuales corre agua, lo que permite, entre otras cosas, desplazarse y adherirse periódicamente al sustrato.

Poseen un característico esqueleto, formado por numerosas placas móviles de ordinario calcáreas, con una disposición definida. Son de sexo separados, si bien existen algunas excepciones y la fecundación es externa. Son muy raras las especies vivíparas. Los casos de regeneración de partes perdidas son frecuentes, e incluso algunas especies pueden reproducirse por división simple.

La mayoría de las estrellas de mar suelen tener cinco brazos triangulares, algunas seis y otras hasta cincuenta. Otras son pentagonales, sin brazos claramente diferenciados. Su color puede variar del pardo amarillento al púrpura.

Los ofiuros tienen un disco central pequeño con cinco brazos muy largos, articulados y flexibles, presentando algunas veces bandas transversales de color.

Los erizos de mar son generalmente hemisféricos, con largas espinas móviles. Los escudos de mar no son otra cosa que erizos muy chatos, que poseen espinas muy cortas, y modificaciones anatómicas debidas a la forma general del cuerpo.

Los lirios de mar, como su nombre lo indica, tienen forma de flores, con un disco semejante a una copa, provisto de cinco brazos ramificados. Algunas especies son pedunculadas y sésiles. Los pepinos de mar tienen el cuerpo blando, en forma de pepino o gusano muy ancho, y piel coriácea.

El tamaño de los equinodermos puede ser muy variable. Algunas estrellas y ofiuras pueden tener 1 o 2 cm de diámetro, mientras que otras pueden alcanzar hasta 80 cm. Como especies incrustantes no suelen ser muy frecuentes y sólo se registran en objetos sumergidos estáticos, pues no poseen buenos elementos de fijación.

2.14 Tunicados (fig. 31 y 32)

Son animales cordados, es decir que poseen una notocorda o eje de sostén que no es otra cosa que la estructura antecesora de la columna dorsal del hombre. Este hecho hace que se los ubique en una posición inmediatamente anterior a la de los Cordados superiores o Vertebrados. Si bien esta estructura está siempre presente en las formas larvales que son plancónicas, se pierde luego en el proceso de metamorfosis que el animal sufre cuando se fija y se transforma en un organismo adulto.

Los tunicados viven exclusivamente en el mar, desde los océanos polares hasta los trópicos, y desde la zona costera hasta los 5 000 m de profundidad. Algunos son de vida libre, mientras que otros se fijan, como ya se mencionó, luego de una corta fase larvaria. Algunos son solitarios, otros coloniales. Varían en tamaño desde casi microscópicos hasta unos 30 cm de diámetro. Se conocen unas 2 000 especies, de las cuales 100 son pelágicas.

Los tunicados se dividen en varios grupos. Personalmente nos interesan los que pertenecen a la clase Ascidiácea, que es la que agrupa a las ascidias o "papas de mar".

Las ascidias simples (las hay también coloniales) son cilíndricas o globulosas, adheridas al sustrato por la base. Su cuerpo está recubierto por una gruesa capa elástica llamada túnica; formada por una sustancia, la tunicina, de composición muy similar a la celulosa, y que es muy excepcional en el Reino Animal. Presentan dos aberturas externas adyacentes, llamadas sifones, uno inhalante y otro exhalante, a través de los cuales entra y sale agua respectivamente. Este proceso, que realizan casi constantemente, les permite cumplir con la mayor parte de las funciones vitales, tales como alimentación, respiración, excreción, etc.

Las ascidias son hermafroditas pero autoestériles. La fecundación es externa, y la evacuación de los productos sexuales se realiza, a través del sifón exhalante.

Algunas ascidias viven agrupadas de tal forma que aunque cada individuo está aislado del vecino, sin ninguna conexión, poseen todas una cubierta común. Presentan el aspecto de una masa blanda, perfectamente identificable debido a los pequeños dibujos en forma de estrella, originados por los sifones inhalantes individuales que corresponden al extremo de los brazos, y al exhalante común, que corresponde al centro.

Las ascidias son uno de los componentes más frecuentes en las incrustaciones marinas, e incluso en algunos casos la incrustación puede estar formada exclusivamente por estos organismos. Son de crecimiento bastante acelerado, ya que en un par de meses pueden alcanzar la talla máxima.

Entre las especies solitarias, Ciona es una de las más comunes; presenta el cuerpo alargado, el que puede contraerse con gran facilidad, especialmente cuando se las retira del agua. Su coloración es amarillenta y el cuerpo traslúcido, pudiéndose identificar a simple vista la disposición de los principales órganos. Son fácilmente eliminadas mediante pinturas tóxicas, si bien pueden adherirse sobre otros organismos más resistentes.

Una característica importante está dada por el hecho de que cuando un grupo de ascidias se fija sobre una superficie, quedan espacios libres entre el cuerpo de los organismos y el sustrato, espacios que no tienen contacto con el exterior. En estos huecos se va acumulando luego de un tiempo ácido sulfhídrico, producto de putrefacción biológica. Este ácido puede atacar al film de pintura y al material de base.

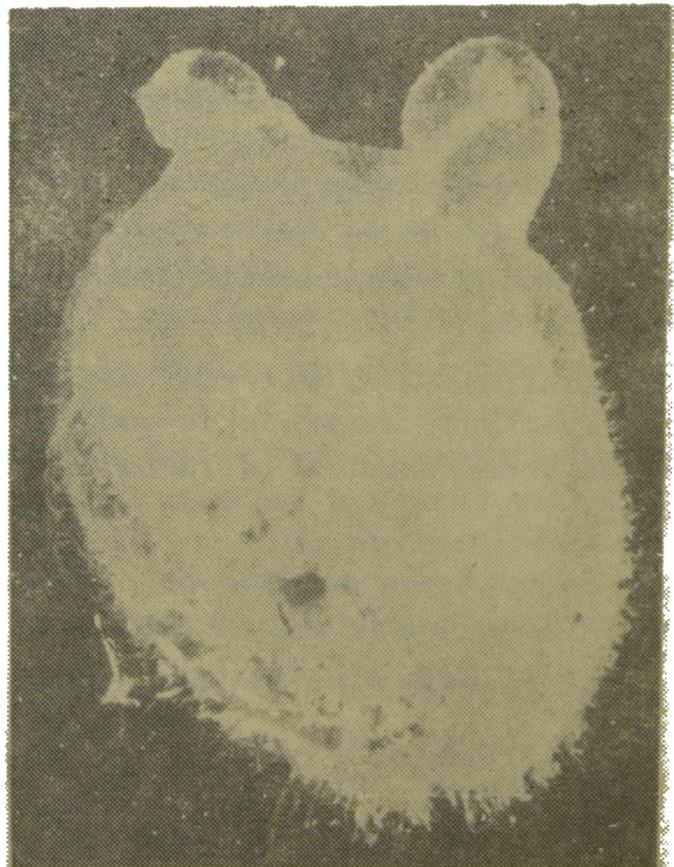
3. FENOMENOS DE EPIBIOSIS

El estudio de los consorcios, como fenómeno biológico, ha llamado la



Fig. 31.- Tunicados: Ciona es una de las ascidias más frecuentes en las áreas portuarias; crece rápidamente y forma densas agrupaciones

Fig. 32.- Vista de un ejemplar de la ascidia Molgula robusta; se pueden apreciar los dos sifones característicos



atención de los naturalistas desde épocas remotas. Sin embargo, la amplia gama de consorcios existentes no ha sido atendida en igual medida. Se ha dedicado un mayor esfuerzo al conocimiento de aquellos consorcios de tipo expoliativo y también a otros muy llamativos, como son los casos de simbiosis, foresia, etc.

La epibiosis, tal vez por ser de menor interés para los naturalistas o por constituir un fenómeno de más difícil interpretación, no ha sido profundamente tratada.

Los consorcios en general pueden ofrecer, desde el punto de vista ecológico, valiosos conocimientos que no se han sabido aprovechar hasta el presente. En una comunidad, estas relaciones pueden brindar información sobre la duración del proceso evolutivo que ha conducido hasta un determinado estado de desarrollo.

En el caso particular de los epibiontes exclusivos (organismos que están ligados a una especie o género en particular) los mismos han debido indudablemente soportar en la evolución del proceso una presión de selección que ha conducido a una adaptación de una o ambas partes implicadas, tanto en lo que hace a los aspectos morfológicos como a los de comportamiento. Estos dos aspectos están puestos de manifiesto en los epibiontes con órganos adhesivos especializados o en aquellos que se fijan en ciertas partes del organismo sustrato, en vinculación con algunas de las actividades vitales que éste desarrolla.

En diversas oportunidades en los trabajos realizados en la Argentina, se ha señalado la importancia del fenómeno de epibiosis en las comunidades incrustantes. Dicho fenómeno no sólo está vinculado con aspectos muy importantes de la dinámica de estas comunidades, sino también con aquellos relacionados con los sistemas de protección antifouling y la correcta evaluación de su funcionamiento.

Analizando el material obtenido en la balsa experimental de Puerto Belgrano, pudo comprobarse que las comunidades asentadas sobre paneles mensuales presentaban a lo largo de gran parte del año numerosos casos de epibiosis.

El análisis general del fenómeno permitió conocer toda una serie de interrelaciones de las comunidades incrustantes, como ser:

- a) Frecuencia con que los organismos actúan como sustrato.
- b) Frecuencia con que los organismos actúan como epibiontes de primer grado.
- c) Diversidad específica de los epibiontes registrada sobre cada organismo sustrato.

d) Espectro y frecuencia de epibiontes en cada organismo sustrato.

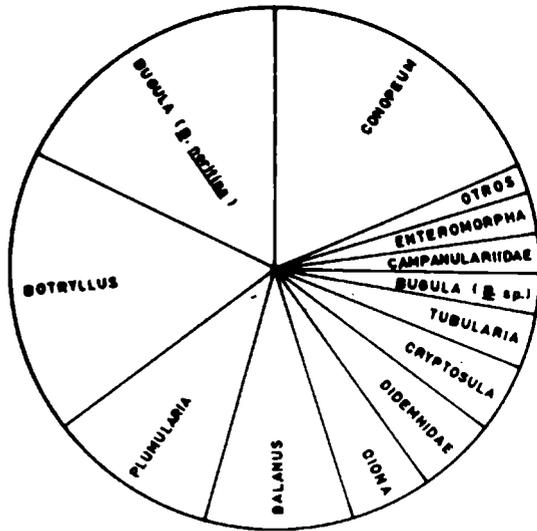
Además de establecer estas relaciones interesa, en el caso de las comunidades incrustantes, aproximarse a los factores que condicionan los procesos de epibiosis. Dicha tarea indudablemente resulta complicada y sólo puede realizarse parcialmente cuando se efectúa un análisis general de la comunidad. De todas formas ello constituye un paso previo para individualizar los casos más interesantes para ser estudiados detalladamente en el futuro, especialmente si encierran un principio de aplicación como sistema de control.

Factores que condicionan los procesos de epibiosis

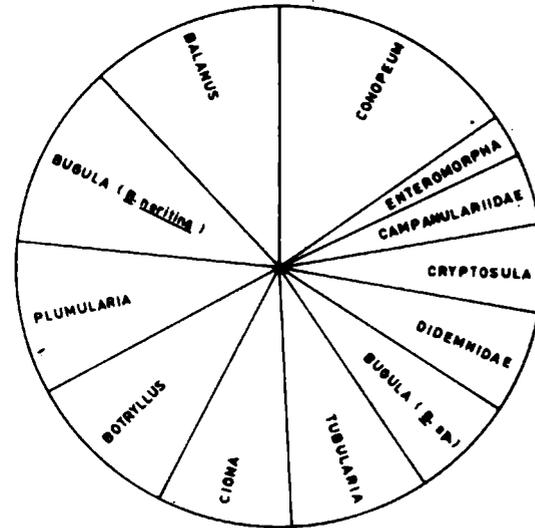
Varios autores (Knight-Jones, 1951, 1953; Crisp y Williams, 1960; Crisp y Meadows, 1962, 1963; Williams, 1964; Crisp, 1967; Stebbing, 1972) han planteado que existen fuentes de estímulo para la fijación de larvas sobre ciertos organismos-sustrato, con intervención de sustancias químicas (proteínas estables al calor), tanto de origen vegetal como animal. Estos procesos de inducción química específica, tanto para la metamorfosis como para la fijación, están indudablemente muy desarrollados entre los invertebrados marinos. Pese a esto es muy poco lo que se ha trabajado sobre el tema y son aspectos que no han sido contemplados en las investigaciones sobre sistemas de control del fouling.

Desde tiempo atrás, varios autores han hecho referencias más o menos próximas a estos procesos que nos preocupan. Así Robertson en 1921 (Park, 1939) crea el término de alelocatálisis, definiéndolo como la acción sobre una especie de productos del metabolismo, propio o ajeno, que actúan de acuerdo a su calidad y cantidad como estimulantes, modificadores o inhibidores del desarrollo. Es una acción química a través del medio que se realiza con intervención de sustancias en cantidades muy pequeñas (Pearse, 1939; Margalef, 1947). Más adelante, en 1946, Lucas propone dar el nombre de sustancias ectócrinas a todo el grupo de compuestos químicos que encuentra en el medio acuoso una vía de difusión tal, que la convierte en vehículo de numerosas correlaciones en el ecosistema. Estas reacciones producidas por tales mecanismos pueden actuar en sentidos opuestos, y muchas veces ejercen su acción reguladora por complemento de acciones muy diferentes. Se supone que aquellas comunidades más maduras poseen relaciones ectócrinas muy desarrolladas y que serían precisamente éstas las que condicionan ciertos procesos de competencia en pos de la estabilidad del sistema.

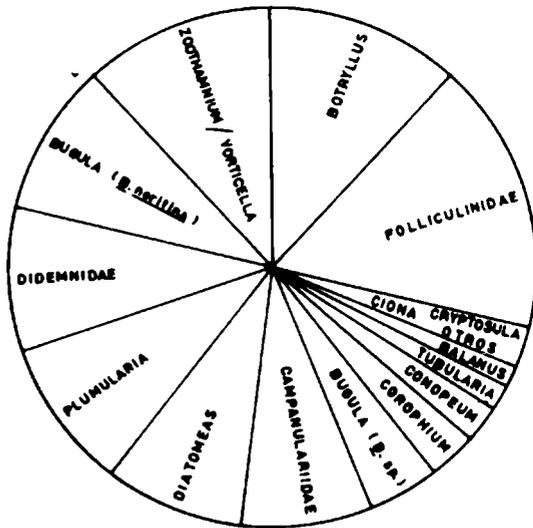
Los mecanismos de acondicionamiento o inducción química pueden constituir una nueva vía de solución a muchos de los problemas que se plantean en los sistemas de control. Dicho planteo se resumiría en que si existen sustancias químicas que en mínimas concentraciones son capaces de promover



FRECUENCIA CON QUE LOS ORGANISMOS ACTUAN COMO SUSTRATO



DIVERSIDAD ESPECIFICA DE EPIBIONTES REGISTRADA SOBRE CADA ORGANISMO SUSTRATO



FRECUENCIA CON QUE LOS ORGANISMOS ACTUAN COMO EPIBIONTES DE PRIMER GRADO

Fig. 33

notablemente la fijación por medio de mecanismos biológicos naturales, podría suponerse que deben existir sustancias químicas que, también en pequeñas cantidades y por mecanismos semejantes, eviten la fijación de organismos.

Muchas de estas proteínas que promueven la fijación no necesitan actuar con un sistema de "leaching", como sería el concepto de funcionamiento de las sustancias ectócrinas, sino que también podrían hacerlo efectivamente a nivel de "adsorbed layers". Hasta el momento no existe en servicio ninguna sustancia tóxica empleada en pinturas que pueda actuar en tan bajas

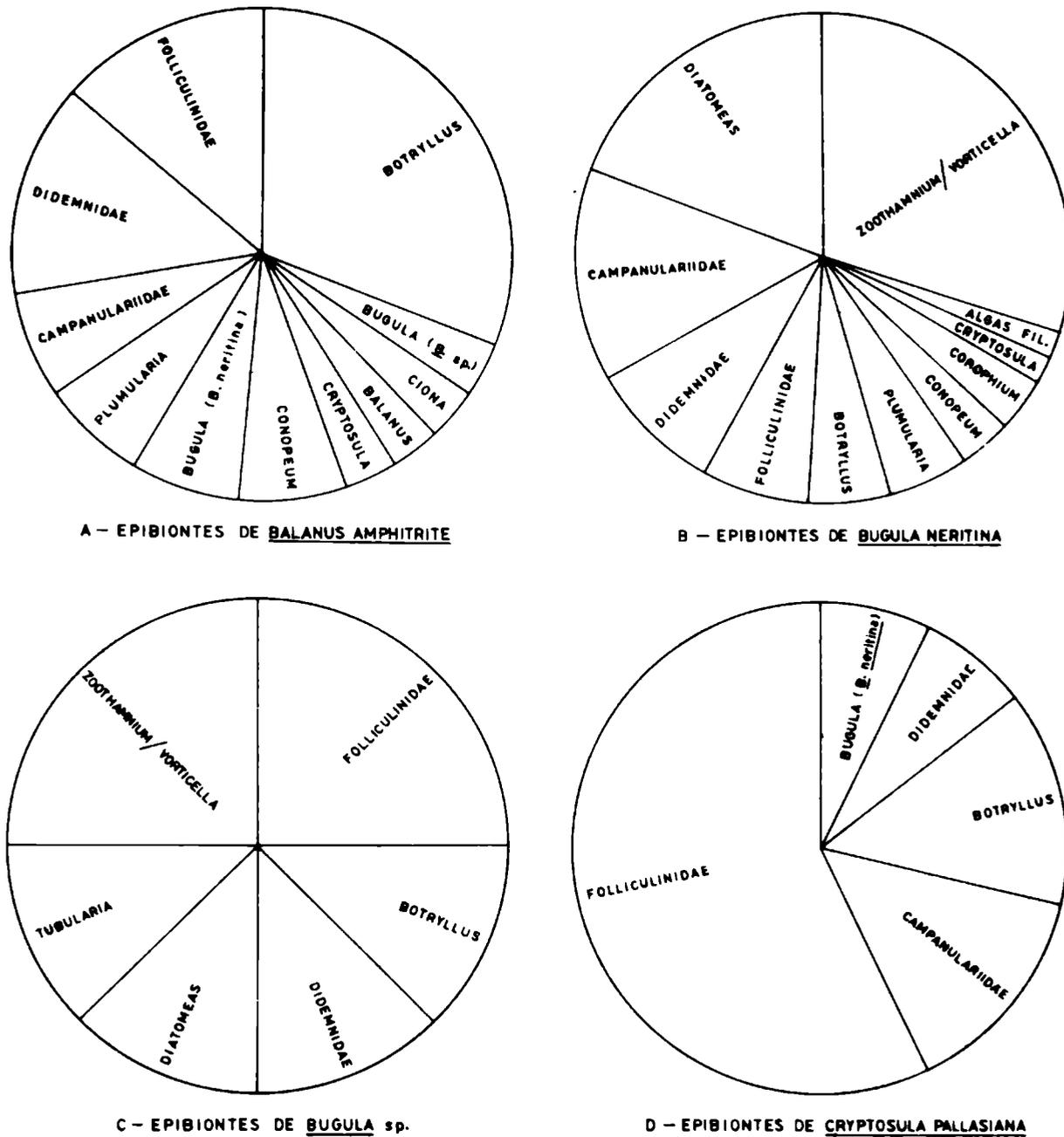


Fig. 34.- Espectro y frecuencia de epibiosis sobre diferentes organismos sustrato (balsa de Puerto Belgrano, período 1971/72, paneles mensuales)

concentraciones ni tampoco a nivel de "adsorbed layers".

También una vía interesante de posible aplicación sería ahondar en procesos que presentan gran parte de los moluscos pelecípodos de poder retardar los largos períodos su metamorfosis (Wilson, 1952; Thorson, 1950, 1964; Bayne, 1965).

Tratando de analizar los fenómenos implícitos en los procesos de epibiosis, resulta posible diferenciar claramente, por un lado, los

factores que condicionan la epibiosis, y por otro aquellos que determinan la orientación y desarrollo de los epibiontes.

Los factores que condicionan la epibiosis son:

- a) Las características físico-químicas y biológicas del organismo-sustrato.
- b) La competencia espacial y trófica.
- c) Las características intrínsecas de los organismos (gregarismo, taxismos varios, etc.).

Los factores que condicionan la orientación y desarrollo de los epibiontes son:

- a) Las variaciones en la composición físico-química y biológica del organismo-sustrato.
- b) La competencia espacial y trófica con otros epibiontes y con el organismo sustrato.
- c) La dirección e intensidad de la luz.
- d) Las corrientes (vinculadas con la respiración y la alimentación).
- e) La gravedad (orientación del sustrato).
- f) La longevidad y tipo de crecimiento del organismo-sustrato.

El principal interés del tema reside en estudiar lo referente a las características físico-químicas de los organismos sustrato, tratando de determinar como primer paso las especies que promueven o evitan que se produzcan procesos de epibiosis.

El estudio realizado en Puerto Belgrano ha permitido obtener datos concretos sobre la tendencia de los componentes de las comunidades de dicho puerto a constituirse en organismos-sustrato. Los porcentajes más altos corresponden a Conopeum sp., Bugula neritina, Botryllus schlosseri, Plumularia setacea y Balanus amphitrite. Dichas frecuencias se han graficado en las fig. 53 y 54.



Fig. 35

Aspecto de un bastidor con las incrustaciones acumuladas a lo largo de un año en Puerto Belgrano (el panel de línea del gulo superior derecho ha sido limpiado; observan las improntas dejadas por la bala de Balanus amphitrite)

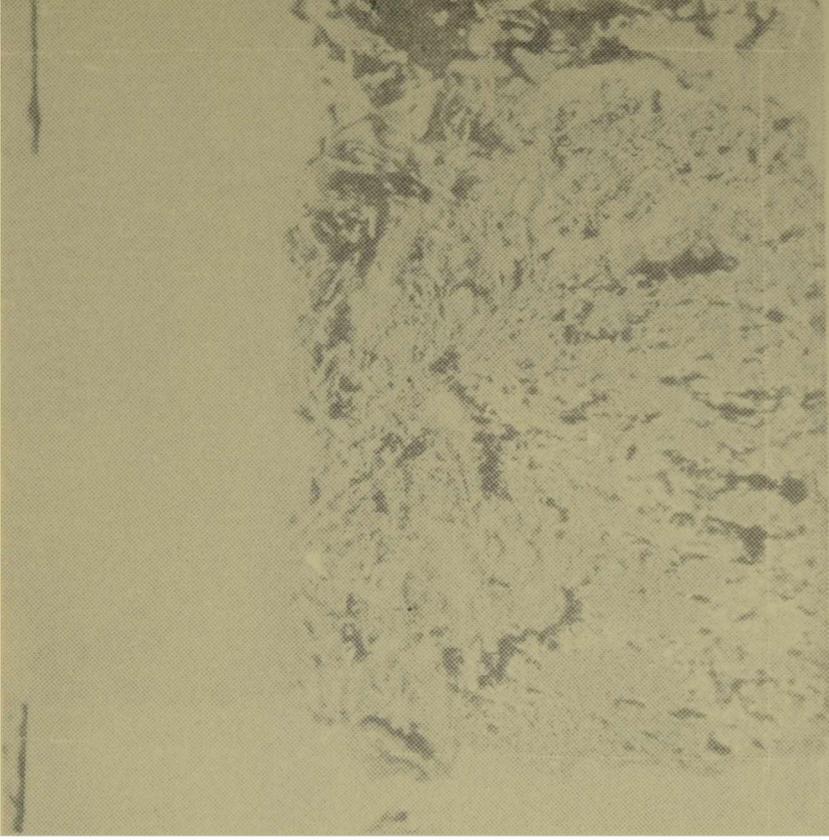


Fig. 36

Panel de línea recubierto totalmente de organismos de "fouling" en su parte sumergida observándose claramente la zonación de Ulva lactuca coincidente con la línea de agua y hasta unos pocos centímetros por debajo de la misma

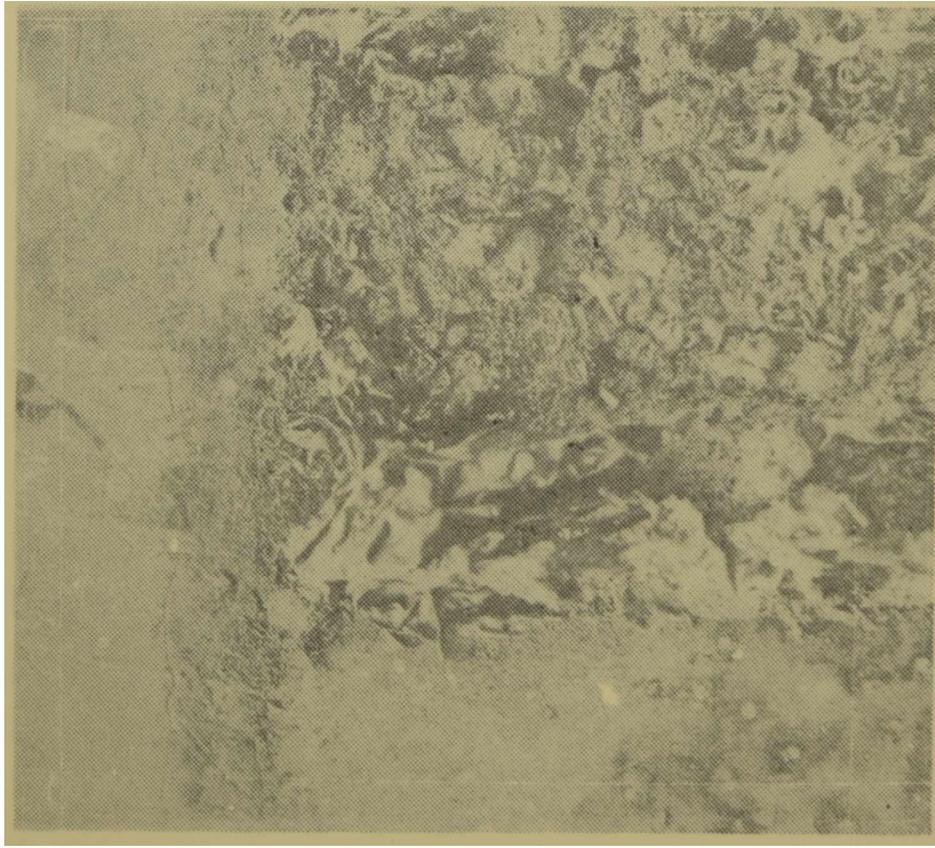


Fig. 37

Panel de línea parcialmente descubierto de su capa biológica (de varios centímetros de espesor), observándose en el mismo las im-
prontas de Balanus amphitrite

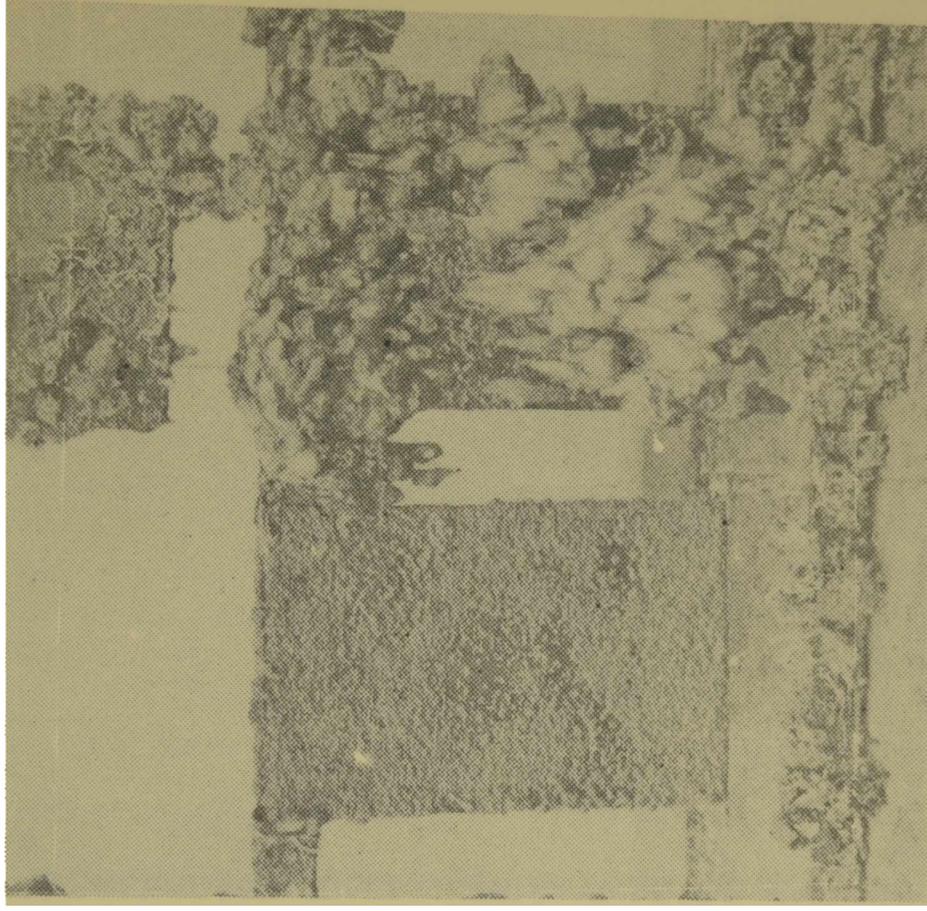


Fig. 38

Los paneles muestran el diferente comporta-
miento de dos pinturas antifouling; en el
izquierdo se ve sólo una capa adherida fuer-
temente de habitáculos de crustáceos anfipo-
dos; en el segundo aparecen grandes masas de
ascidias, y principalmente Ciona intestinalis

CAPITULO VI

PROTECCION ANTIINCRUSTANTE DE CASCOS DE BARCOS

por el Dr. Vicente J. D. Rascio

1. EL PROBLEMA DE LA PROTECCION ANTIFOULING EN CARENAS DE BARCOS

Después de la corrosión, el "fouling" o incrustación biológica, es el problema más importante en la protección de carenas de embarcaciones.

El crecimiento de organismos vegetales y animales en los cascos de los barcos, aumenta la rugosidad superficial y la resistencia a la fricción de los mismos contra el agua, reduciendo en consecuencia la velocidad. Valores correspondientes a estudios realizados por el Almirantazgo Británico indican que las incrustaciones biológicas en barcos de guerra, con desplazamientos entre 1.850 y 35.000 toneladas (tabla I) pueden aumentar el consumo de combustible entre 35 y 50 por ciento, después de 6 meses de navegación en aguas tropicales.

Además, algunos organismos, por su naturaleza calcárea, aceleran el deterioro del film protector anticorrosivo, producen variaciones en la concentración de oxígeno dando lugar a corrosión o proporcionan una condición ácida al medio (por productos de su metabolismo) que favorecen los procesos de aereación diferencial (corrosión localizada o pitting).

Las especies incrustantes son muy numerosas. Hutchins cita alrededor de 400 identificadas en las experiencias realizadas por la Marina en los EE. UU. y menciona en particular Algas, Briozoos, Hidrozoos, Poliquetos tubícolas, Tunicados, Cirripedios y Moluscos bivalvos como los grupos que corrientemente aparecen en los cascos de las embarcaciones examinadas. Los más importantes han sido detenidamente estudiados en el capítulo anterior.

Las larvas de los organismos animales, o los estados equivalentes en las Algas, colonizan rápidamente las superficies no protegidas que se encuentran en contacto con el medio marino. En pocos días aparece un film o velo de aspecto gelatinoso, que puede llegar a tener un espesor importante. El mismo está constituido por Bacterias, Diatomeas y Protozoos y puede actuar a su vez, favoreciendo la fijación de otros organismos. Nuevas especies pueden adherirse sobre las anteriores, con lo que nos encontramos frente a claros casos de epibiosis: Ascidas fijadas sobre Balanus o sobre tubos de anélidos, Hidrozoos que se fijan sobre dichas ascidas, etc.. Se puede llegar de esta manera a una capa de incrustaciones importantes, con 10 o más centímetros de espesor. Esta fijación es la que debe ser evitada por las pinturas antiincrustantes (fig. 1 y 2).

La epibiosis ha sido considerada exhaustivamente en el capítulo

T A B L A I

Effecto del fouling adherido durante 6 meses en aguas templadas
(aumento de la resistencia a la fricción, 0,25% por día)

Tipo de barco	Desplazamiento ton	Reducción veloci- dad máxima, nudos	% de aumento consumo combusti- ble para mantener una velocidad de:		
			10 nudos	20 nudos	30 nudos
Acorazado	55.000	1,5	45	40	40
Portaviones	23.000	1,25	45	40	40
Crucero	10.000	1,25	50	45	45
Destroyer	1.850	2	50	35	35



Fig. 1 — Ascidas fijadas sobre Poliquetos tubícolas

anterior.

Estudiando este fenómeno de las incrustaciones biológicas o fouling y sus condiciones de aparición y de crecimiento posterior, es fácil darse cuenta que el mismo está condicionado por las características de la flora y fauna local, y por las condiciones ambientales (salinidad, pH, temperatura del agua, oxígeno disuelto, sustancias contaminantes, etc.), como ya se ha explicado anteriormente.

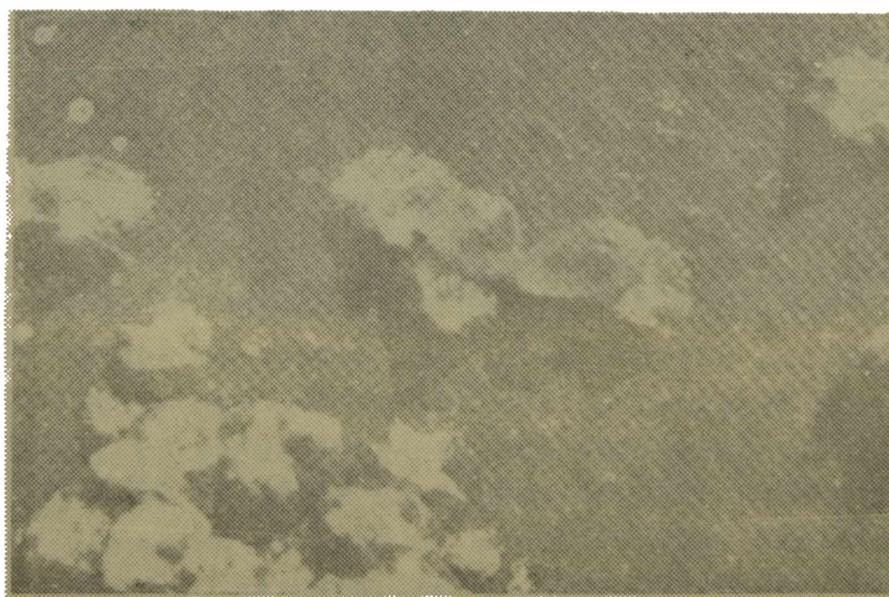


Fig. 2 — Ascidas fijadas sobre Balanus. Puede observarse que el crecimiento de estos últimos ha provocado la rotura del film de pintura de terminación (línea de flotación), el que aparece adherido a la cubierta calcárea de dichos organismos

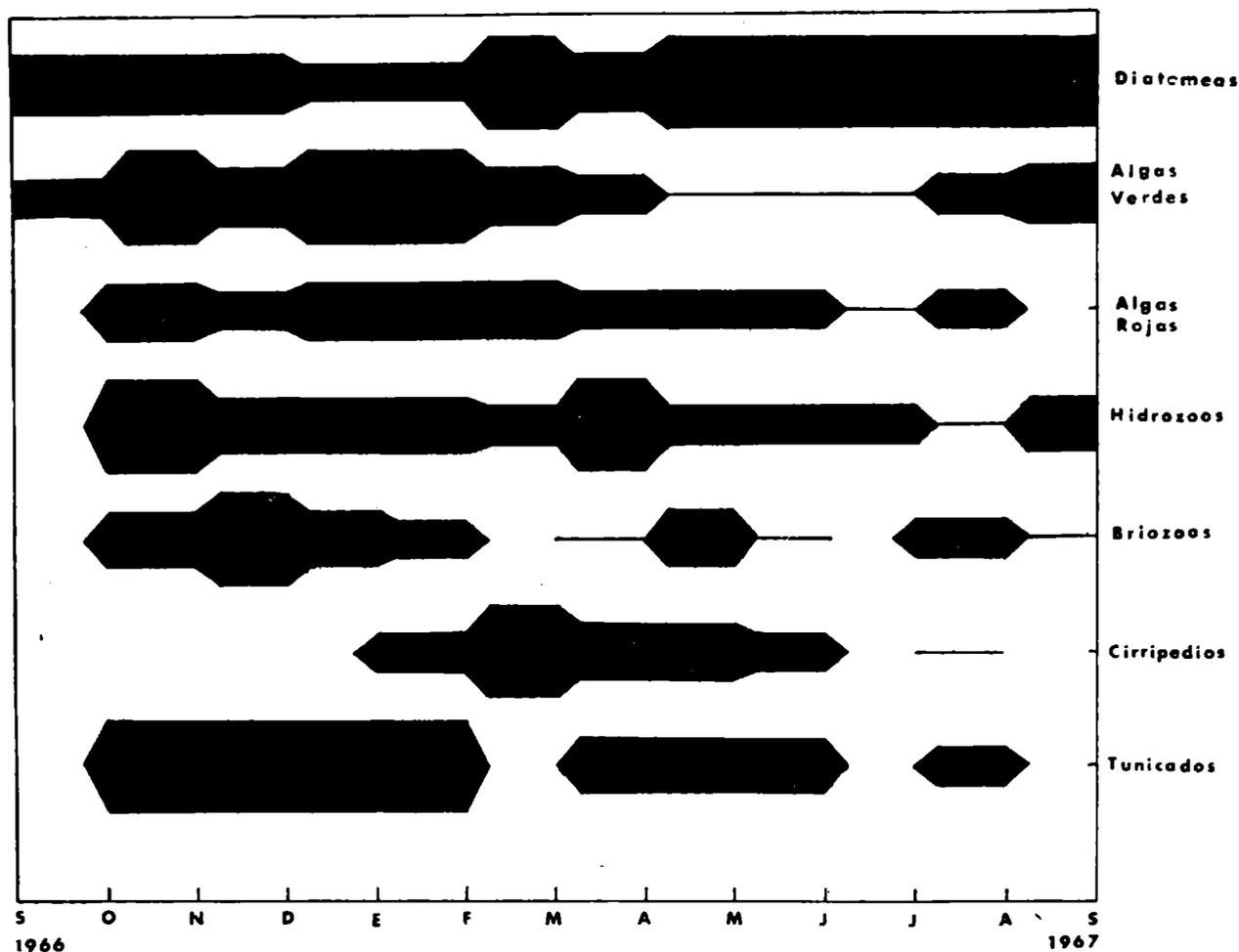


Fig. 3 — Fijación estacional de algunos grupos de organismos incrustantes (fouling) en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67 (5)

Con relación al aspecto biológico ya citado, es necesario puntualizar además la influencia de los ciclos estacionales de fijación y la necesidad de conocer los mismos cuando se estudian las pinturas antifouling en un determinado medio. Además la profundidad ejerce una acción selectiva importante, con diferencias claras en cuanto a los organismos que se fijan en los distintos niveles.

Los estudios realizados desde 1966 en el puerto de Mar del Plata y en Puerto Belgrano, en nuestro país, han permitido lograr el conocimiento de los ciclos de fijación de los organismos más importantes en los medios citados. En la fig. 3 se indica la fijación en el puerto de Mar del Plata en el período 1966/67. Mayor información al respecto se encuentra en el capítulo anterior.

Lo que antecede explica por qué una solución eficaz en un lugar y en una determinada época del año puede no serlo en otra condición y en otro período.

Una pintura antifouling o antiincrustante es una pintura de características muy particulares, que por su modo de acción se diferencia to-



Fig. 5 b

Aspecto que presenta una superficie inerte luego de estar sumergida durante varias semanas en el agua del puerto de Mar del Plata; las incrustaciones biológicas ("fouling") la recubren totalmente.

talmente de los demás tipos conocidos. A la inversa de las pinturas anticorrosivas, cuyo film debe ser lo más inerte posible frente al medio marino y sufrir un mínimo cambio en sus propiedades en servicio, la película de pintura antiincrustante en cambio, modifica permanentemente sus características cuando está sumergida en agua de mar.

En efecto, en la formulación de las pinturas antiincrustantes se emplean tóxicos minerales u orgánicos, que deben ser puestos en libertad por el film, con el objeto de proteger la parte sumergida del casco de las embarcaciones. La pérdida de tóxico tiene un cierto valor mínimo crítico, que depende del tóxico usado y de la formulación de la pintura. Por debajo de dicho valor, la pintura no tiene acción preventiva. El caso contrario estaría dado por una pérdida ligeramente superior al valor crítico, lo que aseguraría una mayor vida efectiva a la pintura, y en consecuencia una mayor duración en servicio.

¿Cómo actúa el tóxico de la pintura frente a los organismos que se aproximan a la superficie protegida?, Wisely sugiere que podrían ocurrir las tres situaciones siguientes:

- a) El organismo podría ser repelido; o
- b) Podría sufrir alteraciones orgánicas importantes antes de fijarse firmemente; o
- c) Podría fijarse, comenzar su metamorfosis en adulto o morir en alguna etapa de este proceso.

Estos tres efectos han sido denominados por dicho investigador con los términos de repelencia, mortalidad pre-fijación y mortalidad post-fijación.

Recientemente Crisp y Austin han demostrado que larvas cypris de Balanus balanoides y de Elminius modestus han muerto durante o después de la metamorfosis, al colonizar una superficie protegida con pintura antiincrustante. Esto ha sido comprobado también en nuestras investigaciones, observando la fijación de Balanus en paneles pintados expuestos en Mar del Plata. De Wolff se muestra de acuerdo con esta teoría para el caso de Balanus.

Datos referentes a mortalidad pre-fijación, resultante de la acción de los tóxicos de las pinturas, han sido informados por Busk para larvas de Briozoos (Watersipora cucullata y Bugula neritina) y de algunos anélidos tubícolas. Un efecto repelente ha sido citado para Moluscos bivalvos (Mytilus edulis).

Los tóxicos usualmente empleados son: el óxido cuproso, que por su acción general sobre la mayoría de los organismos marinos y por su bajo precio es el más difundido; el óxido de mercurio (HgO) y el arseniato

mercurioso (AsO_4Hg_3) que complementan la acción del anterior, exaltando la toxicidad de las pinturas y proporcionando mayor protección contra Cirripedios y Algas; el trióxido de arsénico, de acción discutida y no claramente establecida, el arsenito cuproso (AsO_3Cu_3) y, finalmente, algunos compuestos organometálicos, principalmente de plomo y de estaño. Existen además tóxicos orgánicos muy eficientes frente a los organismos vivientes que por diferentes motivos no es posible utilizar en la protección anti-fouling (solubilidad excesiva, acción muy específica, etc.).

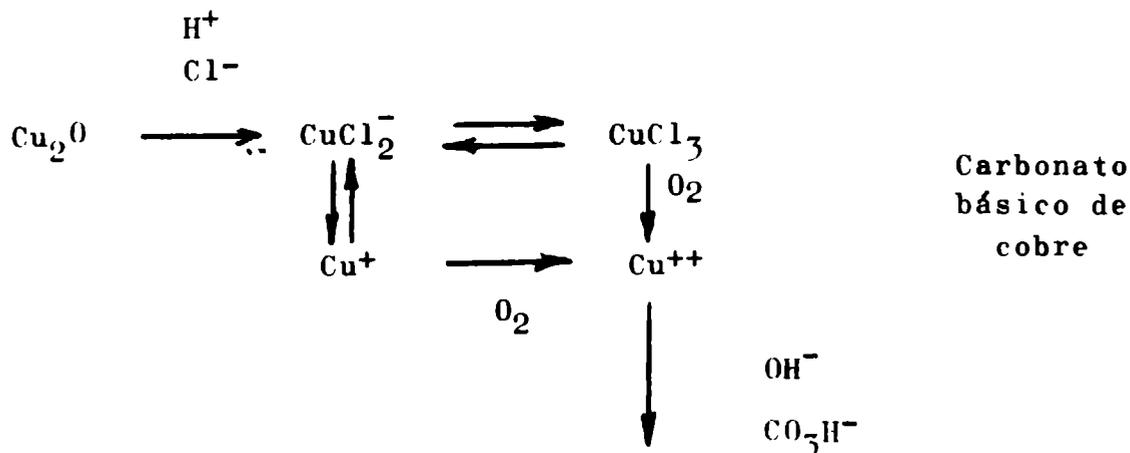
2. MECANISMO DE ACCION DE LAS PINTURAS ANTIFOULING

La mayor parte de los estudios destinados a establecer la forma como actúan estas pinturas, han sido realizados sobre formulaciones a base de óxido cuproso, que son, por otra parte, las más usuales y difundidas, y con las que puede obtenerse una protección efectiva.

El óxido cuproso se disuelve en agua de mar. Sus valores de solubilidad han sido citados por diferentes investigadores: Harvey indica 0,18 mg/l; Ferry 0,5 a 0,7 mg/l; Dolgopolskaya y colaboradores establecen entre 0,15 y 0,25 mg/l. Las diferencias se explican por las composiciones variables de las aguas de mar utilizadas, ya que la salinidad, el pH, temperatura, etc., afectan la solubilidad del óxido cuproso.

En las fig. 4, 5 y 6 se ha graficado la solubilidad del óxido cuproso (en $\mu\text{g cm}^{-2}\text{ día}$), en función de la temperatura, concentración de iones cloruro y pH, respectivamente.

La reacción de disolución del óxido cuproso podría representarse de la siguiente manera:



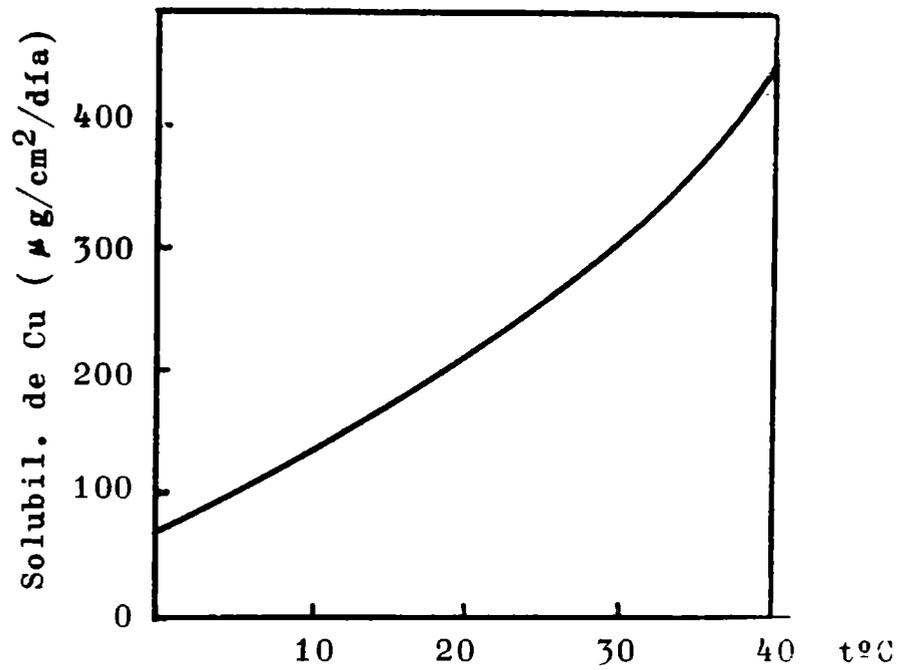


Fig. 4.- Efecto de la temperatura sobre la solubilidad del Cu_2O

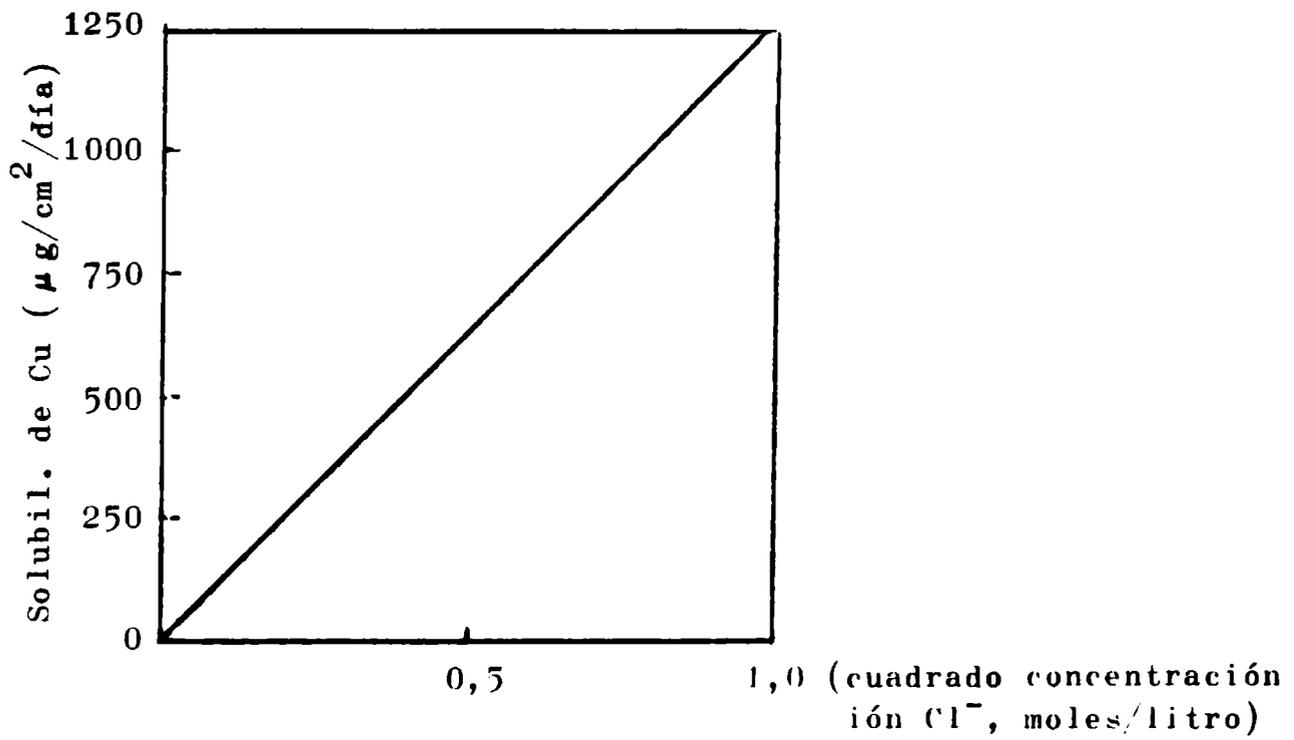


Fig. 5.- Solubilidad del Cu_2O en función de la concentración de Cl^-

Como consecuencia de esta reacción, se formaría sobre la superficie pintada una película líquida, letal para los organismos marinos que entran en contacto con la misma, y cuyo espesor variará con las condiciones y con la agitación del medio, pudiendo llegar en el mejor de los casos hasta 2-4 mm de espesor.

Uno de los productos de la reacción entre el óxido cuproso y el agua de mar, en presencia de oxígeno, es la mezcla de carbonato básico de cobre y oxicloruro de cobre, cuya presencia se ha comprobado sobre placas pintadas después de un cierto período de inmersión, y que se visualiza en forma de un precipitado color celeste verdoso.

Harris ha demostrado la existencia del film tóxico, indicando lo que denomina efecto de borde (edge effect), por el cual la acción de una pintura antifouling se extiende a una cierta distancia de la zona pintada (por ejemplo cuando el flujo de agua se desplaza desde el film tóxico a uno no tóxico contiguo). A su vez, Stubbings, Pomerat y Weiss citan un efecto inverso cuando el flujo de agua se desplaza desde un film no tóxico al tóxico; una zona de la pintura tóxica aparece incrustada. Esto explicaría el por qué de la fijación de organismos en los bordes de placas en ensayos en balsa, en caso en que la pintura antiincrustante manifiesta un excelente poder repelente en toda su parte central (fig. 7).

En consecuencia, la acción de estas pinturas, cuando son sumergidas en agua de mar, se explicaría por la existencia de una alta concentración

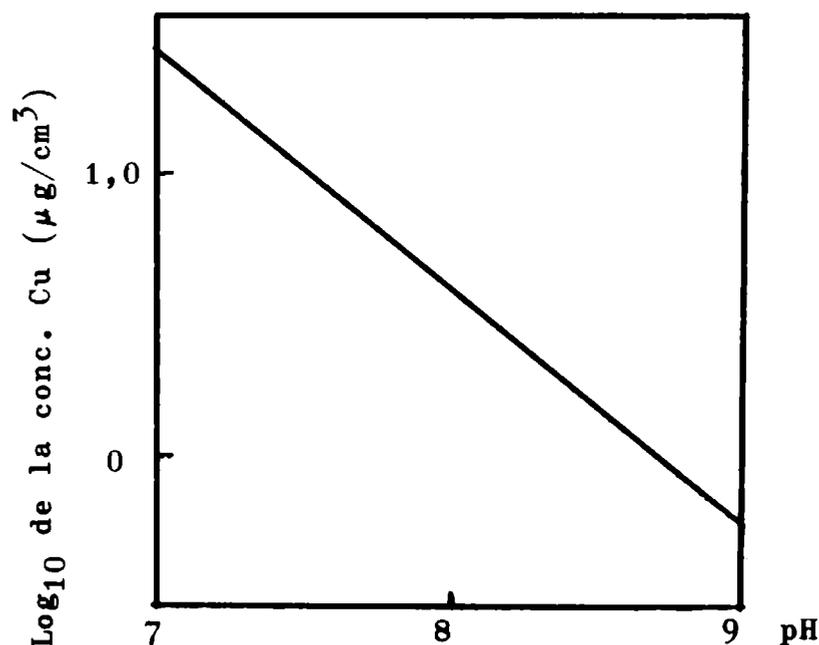


Fig. 6.- Solubilidad del Cu_2O en agua de mar libre de oxígeno, a 25°C , en función del pH

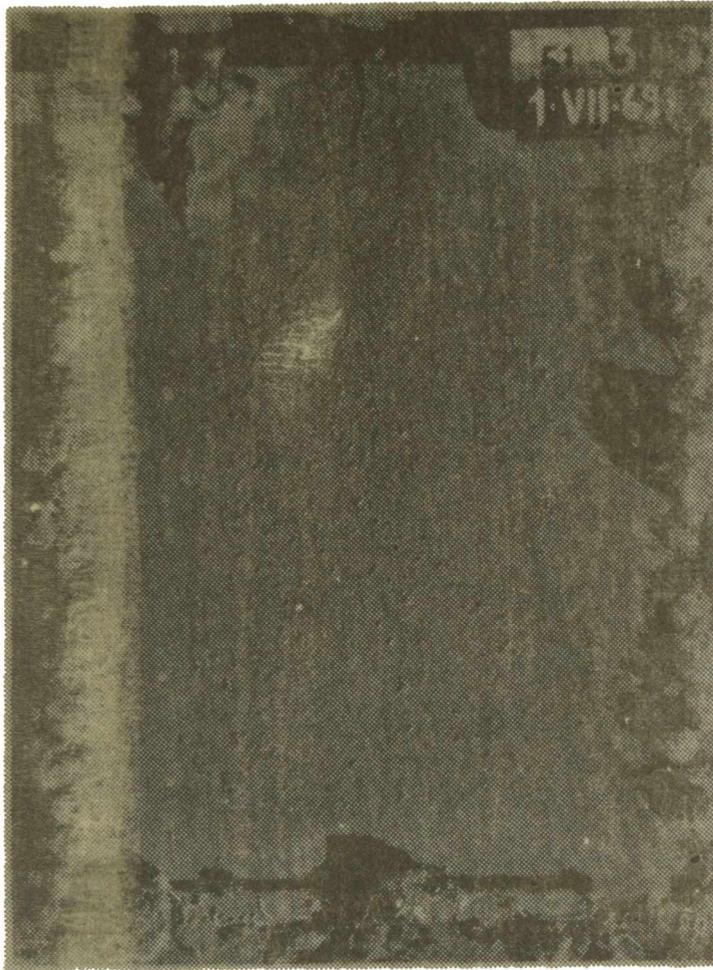


Fig. 7.- Efecto de borde en un panel protegido con pintura antiincrustante; el centro se mantiene sin fijación luego de un año de inmersión

de tóxico en la zona laminar próxima al film, concentración que rápidamente, decrecerá al alejarse de dicha superficie. Esto ha sido demostrado en forma concluyente por Miller.

Los venenos se separan de la capa laminar por difusión o por turbulencia. El mecanismo tóxico continúa su acción, por cuanto el tóxico de reserva existente en el film, se disuelve a su vez, manteniendo la concentración de cobre en la capa laminar (copper yield). El hecho de que esta solubilización pueda continuar sin inconvenientes, es lo que establece la eficacia en servicio del revestimiento protector.

Cuando se determina en laboratorio y en condiciones normalizadas la cantidad de cobre que disuelve una pintura antiincrustante en un determinado período de tiempo, el valor obtenido denomina leaching rate (grado de lixiviación o de solubilización).

El leaching rate inicial, que generalmente es elevado, corresponde a la solubilización del exceso de tóxico acumulado en la superficie de la

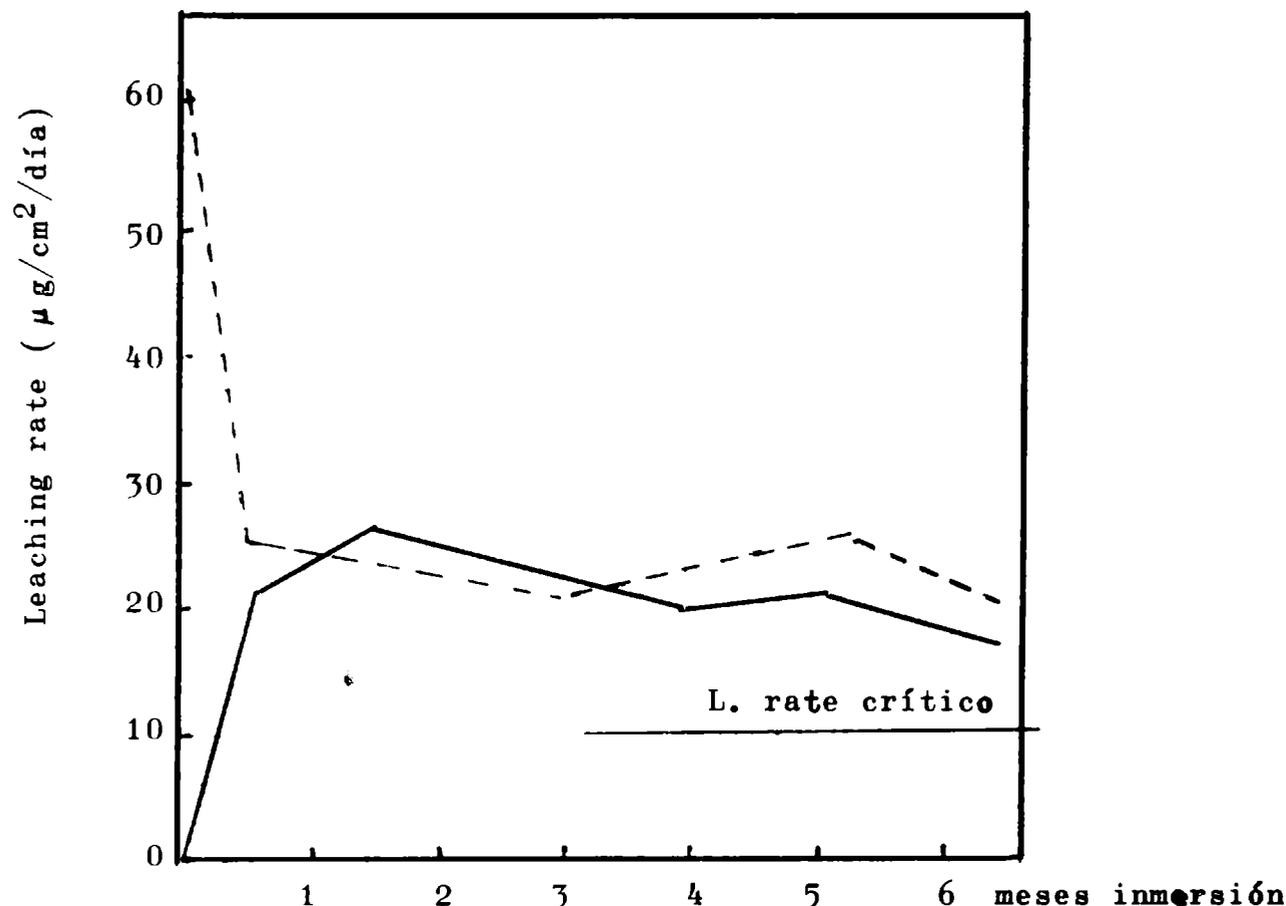


Fig. 8.- Pinturas con alto y con bajo leaching rate inicial, pero con correcto leaching rate constante

película de pintura. Este valor es importante porque la solubilización debe comenzar inmediatamente después de la inmersión. Dicho valor inicial depende de la solubilidad del tóxico, de las características del vehículo, del área de tóxico expuesto y de las condiciones de temperatura, salinidad y pH del agua de mar. El leaching rate inicial de una pintura puede ser anormalmente alto por excesiva acumulación de partículas de tóxico en la superficie del film; sin embargo no debe excluirse la posibilidad de valores bajos por excesiva acumulación de vehículo sobre las partículas de tóxico. Como esta distribución puede modificarse durante la inmersión, el valor del leaching rate inicial no puede ser considerado como definitivo para juzgar la posible aptitud en servicio de una pintura antifouling.

Para lograr información sobre este último aspecto, es necesario realizar la determinación del leaching rate constante, es decir después de varios días de inmersión. En esas condiciones la solubilización de tóxico

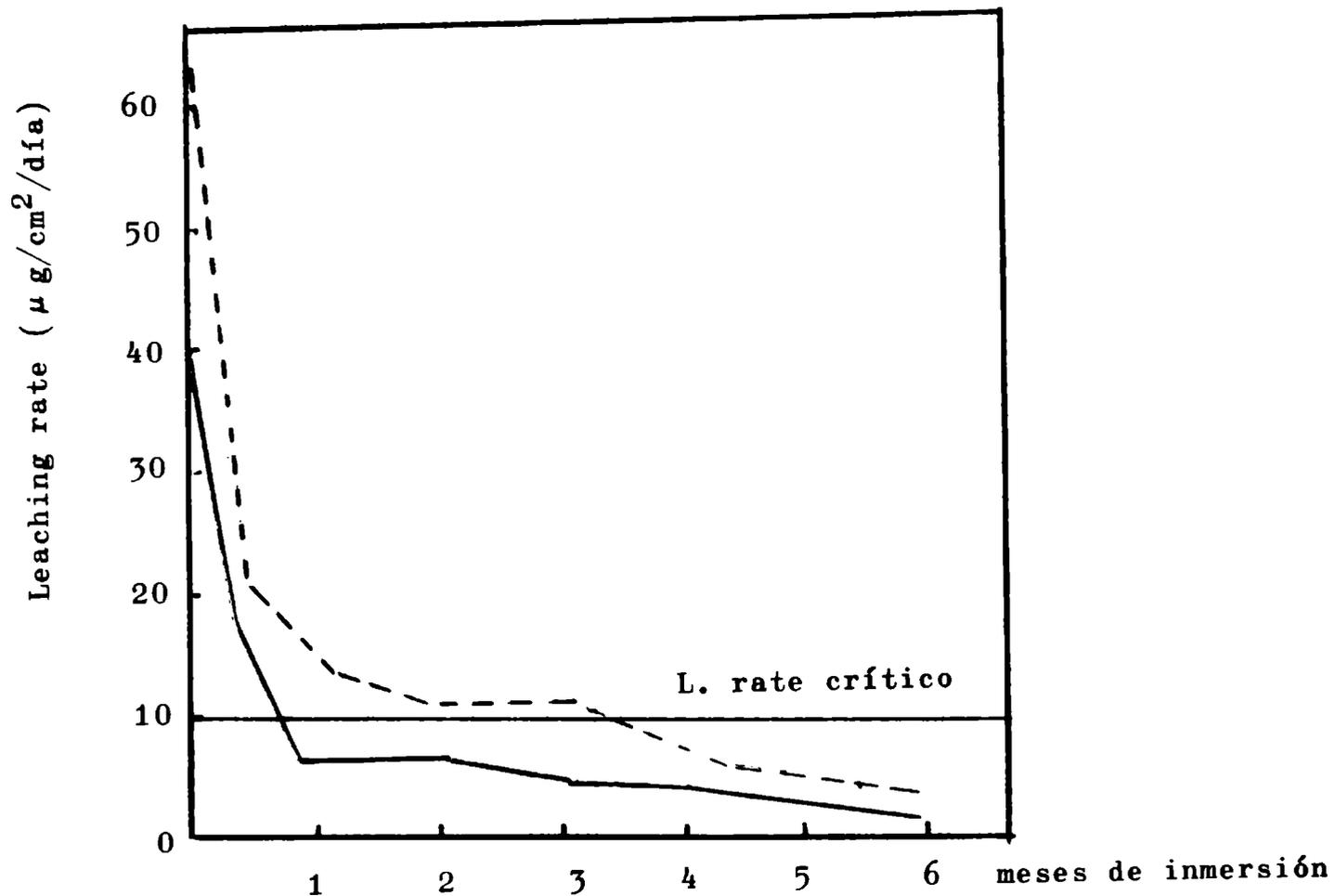


Fig. 9.- Pinturas con alto y con regular leaching rate inicial; el leaching rate constante es insuficiente en ambos casos

puede mantenerse, decrecer lentamente o decrecer bruscamente. El tóxico expuesto superficialmente continuará disolviéndose dentro de los valores previstos si la pintura funciona correctamente, pero puede ocurrir que la acción de la pintura se anule rápidamente, no por excesiva solubilización de tóxico o agotamiento, sino porque el mismo queda bloqueado en el interior del film sin salir al exterior (fig. 8 y 9).

El "leaching rate" de un determinado tóxico se puede regular, además, obteniendo determinados valores de solubilidad para el vehículo de la pintura. Más adelante se hace referencia a este aspecto particular.

Pinturas eficaces son aquellas que proporcionan valores de "leaching rate" constantes de 10 µg/cm²/día para el cobre y de 2-6 µg/cm²/día para el mercurio.

3. FORMULACION DE PINTURAS ANTIFOULING

La formulación de una pintura antifouling deberá considerar como objetivo fundamental lograr la protección contra los organismos sésiles (in crustantes) del medio marino, lo que se consigue, como acabamos de mencionar, mediante una adecuada solubilización de tóxico, y en algunos casos del vehículo. Todas las demás propiedades son secundarias, salvo que deben ser aplicables a grandes superficies con facilidad, secar rápidamente y proporcionar un film bien adherido y libre de irregularidades o imperfecciones importantes (p. ej. cuarteado, que si bien no tiene influencia sobre las propiedades antiincrustantes disminuye la resistencia a la corrosión de todo el sistema).

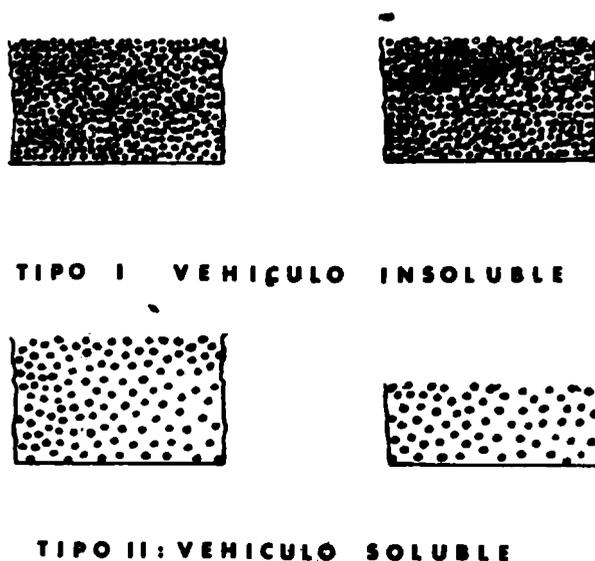


Fig. 10.- Esquema que representa los mecanismos de solubilización de los dos tipos de pinturas antiincrustantes. Izquierda, condición inicial; derecha, estado luego de comenzada la disolución (steady state).

En consecuencia, cuando se formulan pinturas antifouling, se lo debe hacer considerando los dos tipos existentes, a saber (fig. 10).

- Aquellas en las que sólo se solubiliza el tóxico, dejando el esqueleto del film o matriz intacto. En ellas no disminuye el espesor de

película. Dentro de este tipo hay dos variantes:

- a) cuando se produce difusión del tóxico a través de un film intacto;
 - b) cuando hay contacto continuo de las partículas del tóxico en el interior del film;
- Las que solubilizan tóxico y vehículo, con disminución del espesor del film:
- a) con disolución de vehículo por acción del agua de mar;
 - b) con ataque del vehículo por acción bacteriana; y
 - c) con eliminación de vehículo por erosión.

Las pinturas de tipo I, denominadas pinturas de vehículo insoluble, contienen una cantidad elevada de tóxico, y en ellas no se utilizan pigmentos de carga. El vehículo está constituido por un material suficientemente resistente como para mantener la integridad del film (la cantidad de vehículo que se utiliza es pequeña) y las partículas están en contacto entre sí en el interior del mismo. Se utilizan para este fin resinas vinílicas (copolímeros de cloruro-acetato de polivinilo), epoxídicas o caucho clorado.

En el film que se forma existe cantidad suficiente de tóxico como para asegurar el contacto continuo entre las partículas. Cuando las partículas más superficiales se disuelven y difunden en el medio que rodea a la pintura quedan expuestas otras, disponibles para la disolución posterior.

De acuerdo con Partington, suponiendo que las partículas de óxido cuproso sean de forma esférica y aproximadamente uniformes en tamaño, el empaquetamiento de las mismas podría ser cúbico o hexagonal, y el volumen de tóxico requerido oscilaría, en consecuencia, entre 52,4 % y 74 % respectivamente. Por debajo de 52,4 % habría que suponer que el número de partículas resultaría insuficiente para asegurar el contacto continuo, y las mismas estarían recubiertas por el exceso de matriz y no se disolverían o lo harían muy ligeramente.

En estas pinturas, la pérdida de peso del film corresponde a la cantidad de óxido cuproso solubilizado.

En las pinturas de tipo II, denominadas pinturas de vehículo soluble, se emplea como base para la formulación del vehículo la resina colofonia, de naturaleza ácida (contiene 90 % de ácidos resínicos, con predominio de ácido abiético), cuyos grupos carboxilo libres (-COOH) permiten que reaccione con el agua de mar alcalina (pH 8), dando resinatos solubles y facilitando de esta manera la puesta en libertad del tóxico.

En este tipo de pinturas, inicialmente se disolvería el tóxico de la

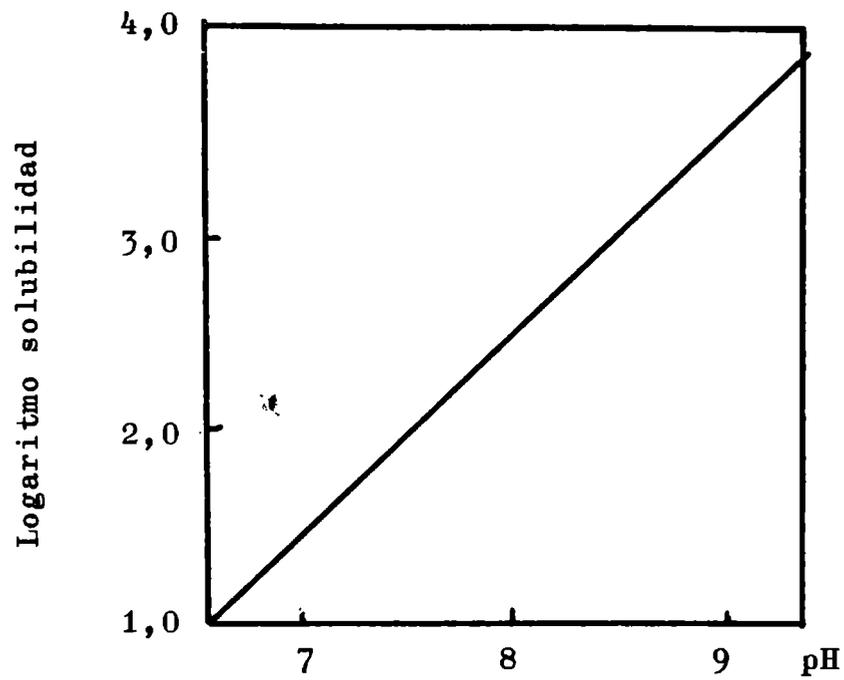


Fig. 11.- Solubilidad de la colofonia (Rosin WW) en función del pH del medio

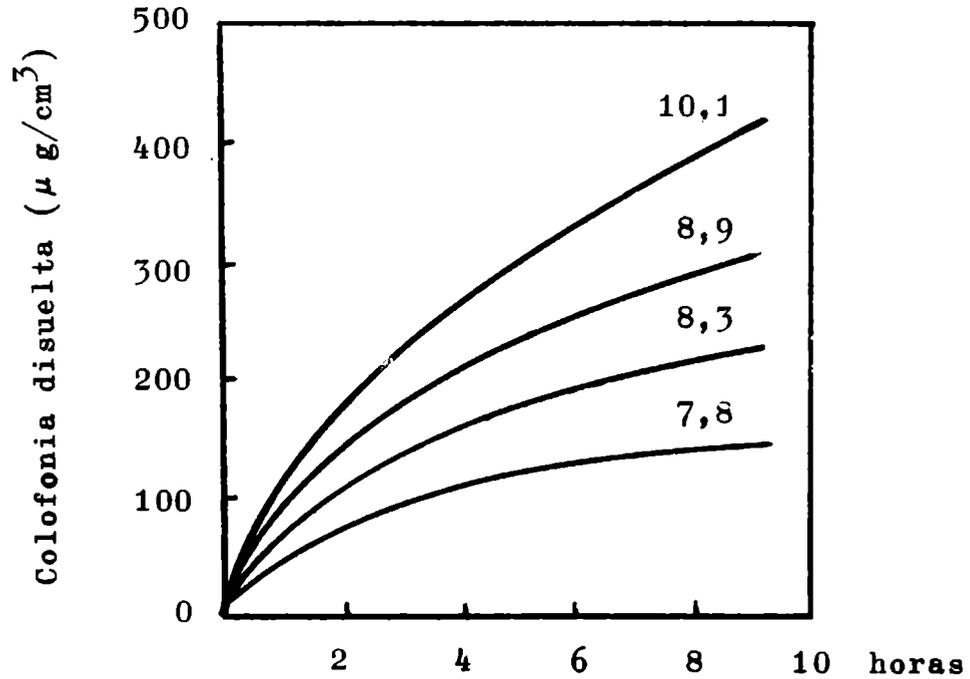


Fig. 12.- Disolución de colofonia (Rosin WW) de paneles pintados, por inmersión en soluciones "buffer" alcalinas, cuyo pH se indica en cada caso

superficie del film. Las restantes partículas lo harían luego de comenzada la disolución de la colofonia en el agua de mar. La colofonia no puede utilizarse sola, pues el film sería excesivamente soluble, y además muy quebradizo y poco adherente. En consecuencia, se lo plastifica mediante el uso de aceites o barnices. El agregado de estas sustancias debe ser cuidadosamente estudiado, tanto en lo referente a la proporción como a sus propiedades, por cuanto en determinadas condiciones podría llegar a obtenerse una película muy dura o poco soluble, en la cual quedaría bloqueado el tóxico.

La solubilidad de la colofonia en función del pH se indica en la figura 11; dicha solubilidad aumenta proporcionalmente con el incremento del pH. En condiciones de laboratorio la colofonia disuelta a partir de una determinada película, por medio de soluciones "buffer" alcalinas (pH 7,8; 8,3; 8,9; 10,1) se representa gráficamente en la fig. 12.

Es importante tener en cuenta también, desde el punto de vista del comportamiento de la pintura en servicio, que la solubilidad de la colofonia es también afectada por el tiempo de secado.

En la fig. 13 se ha representado el tiempo de disolución de la colofonia a partir de un "film" luego de 2, 3 y 75 días de secado, observándose que el incremento de solubilidad es muy significativo. En la fig. 14 se grafica la cantidad de colofonia disuelta en función de la edad de la película.

De ahí que los fabricantes de pinturas antiincrustantes sean estrictos en lo relativo al tiempo que debe transcurrir (24 o 48 horas, como máximo) desde la aplicación de la pintura hasta la botadura a fin de que no se modifique el "leaching rate" previsto para una determinada formulación.

A pesar de las diferencias expuestas anteriormente, relativas a la composición de las pinturas antiincrustantes de vehículo insoluble y de vehículo soluble, es necesario destacar que muchas de las formulaciones vinílicas que se utilizan en la actualidad son de tipo contacto continuo, pero a su vez contienen colofonia como componente del vehículo. La colofonia se incorpora en proporción similar a la de la resina vinílica, con el objeto de lograr una mejor acción antiincrustante, permitiendo la eliminación del esqueleto de la matriz y facilitando, de esta manera, la salida del tóxico. Por lo tanto el vehículo resulta parcialmente soluble, lo que nos está indicando que no se puede insistir en una división terminante entre estos dos tipos de pintura.

Resulta evidente, en consecuencia, que el modo de acción de una pintura antiincrustante exitosa debe ser la resultante del siguiente conjunto de factores:

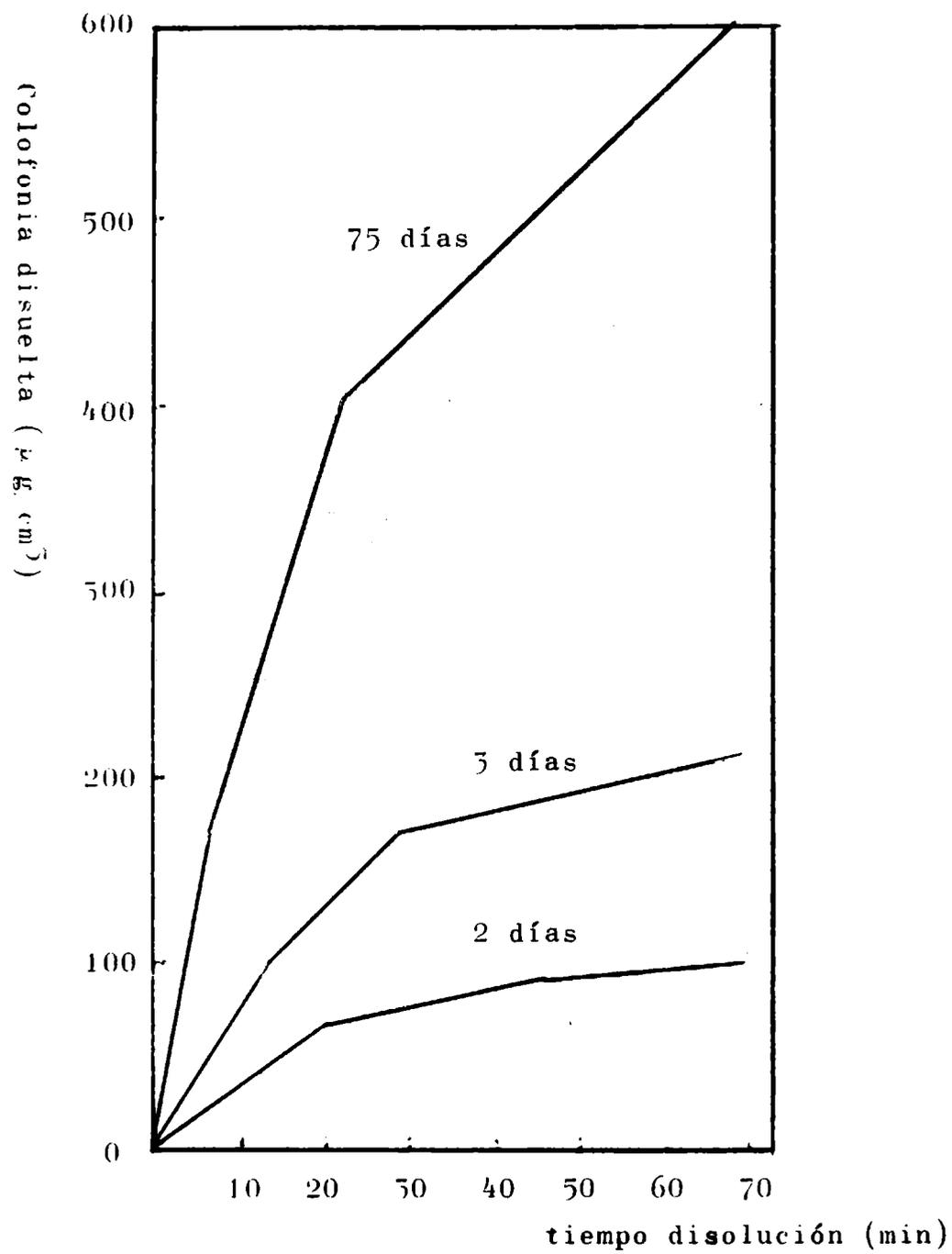


Fig. 15.- Disolución de colofonia (Rosin WW) de paneles sumergidos en solución "buffer" de pH 9 después de períodos crecientes de secado al aire de la película de pintura

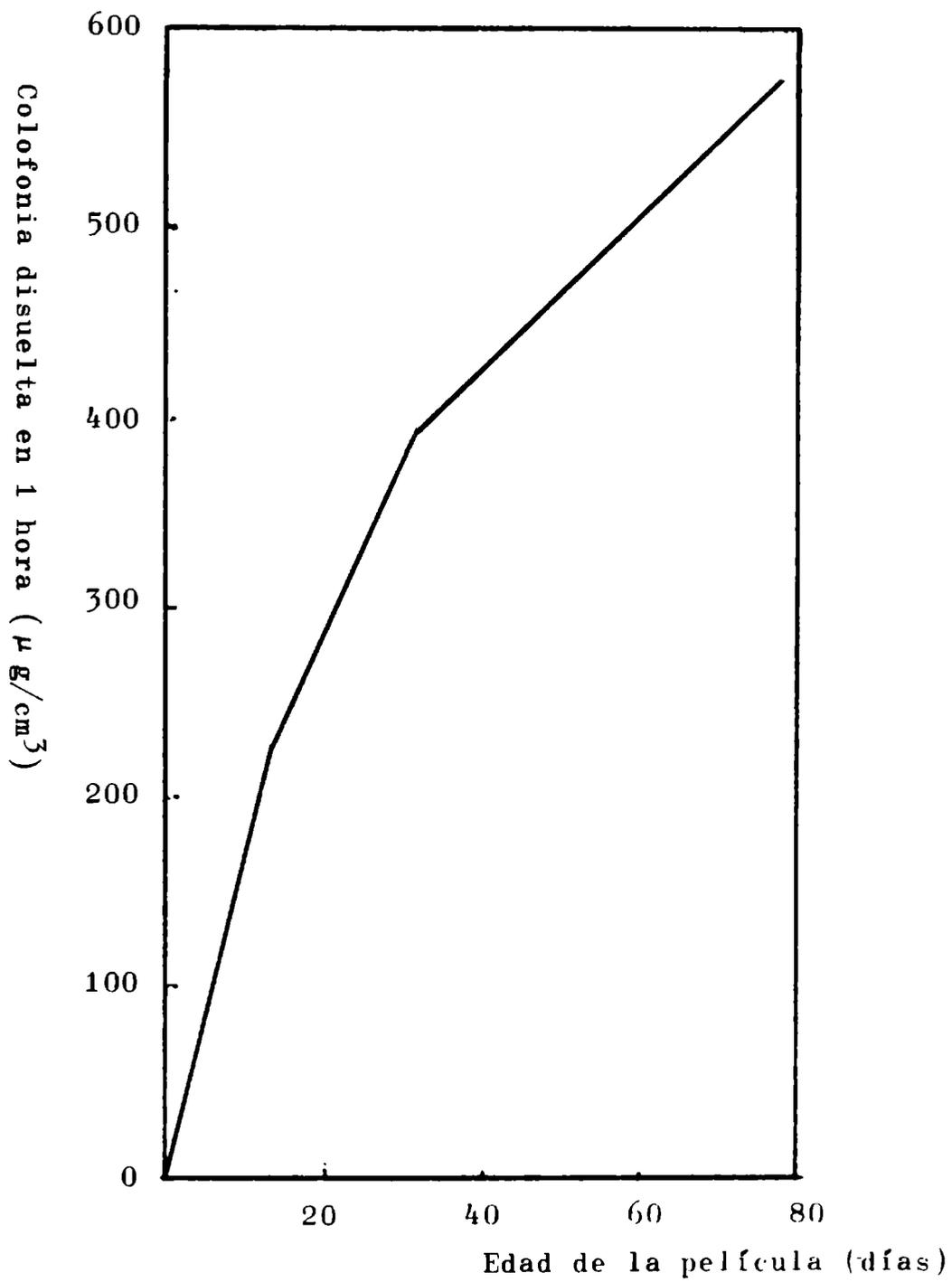


Fig. 14.- Influencia del envejecimiento de la película de pintura sobre la solubilidad de la colofonia (Rosin WW): puede llevar a un agotamiento prematuro de la pintura antiincrustante

- a) disolución del tóxico;
- b) disolución parcial o total del vehículo, y
- c) difusión del tóxico a través del esqueleto residual de la matriz o de los productos de reacción acumulados en la superficie de la película.

Es necesario hacer notar que, en opinión de Van Londen, en ambos tipos de pinturas el óxido cuproso sería liberado fundamentalmente por difusión. Van Londen se basa, para efectuar tal afirmación, en el resultado de observaciones microscópicas de cortes de películas de pinturas antifouling que han estado sumergidas en agua de mar durante un tiempo variable (en laboratorio, en balsa y en servicio).

Como complemento de lo expuesto hay otros aspectos que deben ser citados en relación con el mecanismo de solubilización de tóxico de las pinturas antifouling, por cuanto podrían influir sobre el mismo.

En primer término, la formación de depósitos de productos de la reacción entre el tóxico o el vehículo y el agua de mar (carbonato básico y oxicloriguro de cobre, y resinatos de calcio y de magnesio, respectivamente), o entre pigmento y vehículo (resinato de cobre, por ejemplo). Muchos de estos productos bloquean los poros de film, interfiriendo en el mecanismo de solubilización del tóxico.

En segundo lugar citaremos el fenómeno de erosión, principalmente debido a la fricción del agua de mar sobre el casco, que contribuye a aumentar la solubilización (y el desperdicio) de veneno al favorecer la eliminación de los materiales insolubles residuales y los restos de matriz.

Además, en los ensayos en balsa puede tener influencia también el velo bacteriano (bacterial slime) que se forma, que ya hemos citado al comienzo de este capítulo, y cuya composición, espesor y pH son variables. El mismo puede, según Hendey, ejercer un control sobre la solubilización del film y afectar la eficacia antiincrustante de la pintura. En otros casos, las bacterias podrían actuar activando la degradación de la colofonia y acelerando de esta manera, la disolución del cobre. El velo citado está reducido a una mínima expresión en los barcos en navegación.

La pérdida de cobre de la película no depende sólo de lo expuesto precedentemente, sino que está además influenciada por otros factores externos. Ferry y Carrit establecen que para una determinada cantidad de partículas expuestas, la solubilización depende de la concentración de ión cloruro (Cl^-) y del pH de la solución. Estos factores si bien varían poco en mar abierto, pueden tener oscilaciones muy marcadas en los puertos, como ya lo indicamos con anterioridad. La influencia de estas variables sobre

TABLA II — Forma como las variables relativas a la composición del agua de mar influyen sobre el funcionamiento de las pinturas antifouling

Variable	Pintura antifouling de tipo vehículo soluble. Factor de control: disolución de vehículo.	Pintura antifouling de tipo vehículo insoluble. Factor de control: disolución del tóxico.
Salinidad del agua de mar	La concentración de cloruro de sodio afecta la solubilidad de la colofonia; la máxima solubilidad corresponde a una concentración de 12 g%. La presencia de exceso de sales de Ca y Mg reduce la solubilidad (formación de resinosos insolubles sobre la superficie de la película).	La solubilidad del cobre es proporcional al cuadrado de la concentración de ión cloruro.
pH del agua de mar	La solubilidad de la colofonia es proporcional a la concentración de iones OH ⁻ ; el aumento del pH significa aumento de la solubilidad del film	La solubilidad del óxido cuproso es proporcional a la concentración de iones H ⁺ ; la disminución del pH aumenta la solubilidad.
Temperatura del agua de mar	El aumento de la temperatura aumenta la solubilidad de la colofonia.	El aumento de la temperatura aumenta la solubilidad del óxido cuproso.
Movimiento del agua sobre el film de pintura	Las referencias bibliográficas establecen que el efecto de erosión sobre el film de pintura no es importante. Sin embargo puede tener influencia por la eliminación del velo bacteriano, de depósitos o de residuos.	
Contenido de oxígeno del agua de mar	No influye sobre el proceso de disolución de la colofonia.	El oxígeno del agua de mar oxida los iones cuprosos (Cu ⁺) a cúpricos (Cu ⁺⁺); sin embargo la solubilidad del óxido cuproso no parece depender del contenido de oxígeno.
Contenido de cobre del agua de mar	Si el contenido de cobre excede de 0,5 p.p.m. se reduce la solubilización del cobre del film de pintura (saturación de la capa laminar).	

ambos tipos de pinturas se han resumido en la tabla II.

4. PINTURAS ANTIFOULING EFICACES

En trabajos realizados por diferentes autores (van Londen, Fancutt y Hudson, Saroyan, etc.) y en la publicación de la Woods Hole Oceanographic Institution (1952) se establecen parámetros de formulación para estas pinturas.

En la tabla III se presentan algunas de las composiciones utilizadas por las marinas americanas (U.S. Navy Antifouling Cold Plastic, fórmula 105; U. S. Navy Antifouling Hot Plastic, fórmula 15 HPN; Vynil Antifouling Paint MIL-P-15931, fórmula 121) e inglesa (Antifouling AF-28H, British Marine Corrosion Committee), las cuales han satisfecho ensayos en balsa desde 12 hasta 34 meses de duración. En los tres primeros casos, el tóxico utili-

TABLA III — *Composición de pinturas antifouling exitosas de acuerdo con especificaciones americanas y británicas.*

Especificación	Pigmento	Vehículo	Disolventes	Duración en balsa
U.S. Navy Antifouling Cold Plastic, Formula 105	Oxido de cinc Oxido cuproso Silicato de magnesio	Colofonia Aceite de pescado Estearato de cinc	Mezcla de alifáticos y aromáticos	Aproximadamente 12 meses
U.S. Navy Antifouling Hot Plastic, Formula 15 HPN	Oxido cuproso Silicato de magnesio	Mezcla de resinas y ceras	No contiene	34 meses
Antifouling, Formula 121, MIL-P-15931, USA	Oxido cuproso	Vynlite VYIII Colofonia Fosfato de tricresilo	Metil-isobutil-cetona Xileno	34 meses
Antifouling Nº AF 28 II, British Marine Corrosion Committee	Oxido cuproso Oxido de mercurio Oxido de hierro natural	Resina fenólica modificada Standoil lino Colofonia	Mezcla de alifáticos y aromáticos	16-18 meses

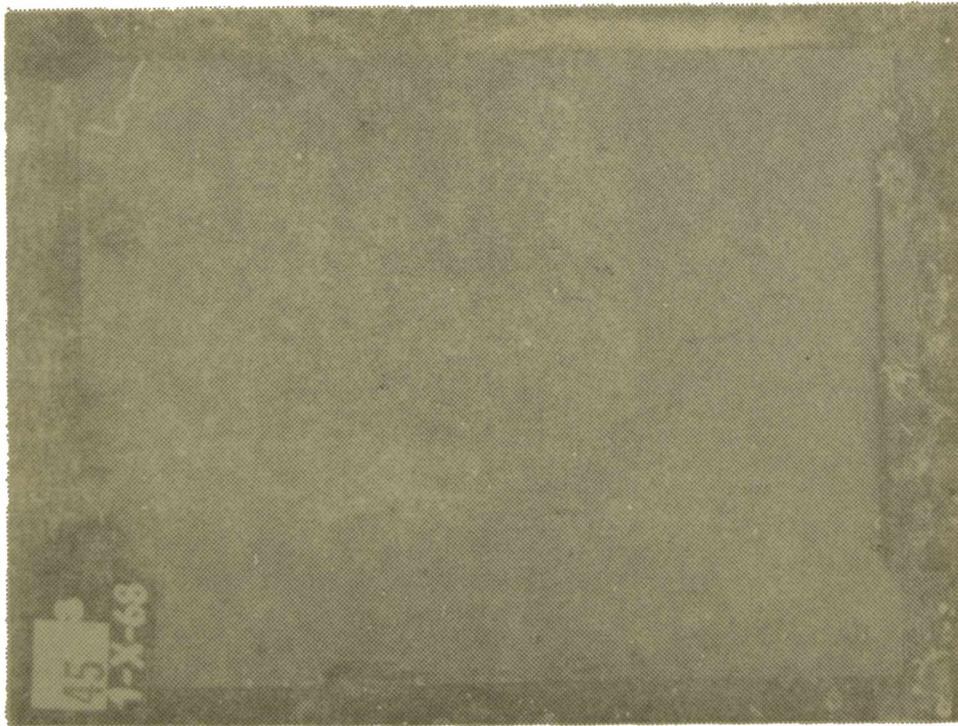
zado es el óxido cuproso, y solamente en la pintura inglesa se utiliza óxido de mercurio complementando la acción del anterior.

En nuestro país la Marina de Guerra y el IRAM iniciaron en 1954 ensayos en balsa con formulaciones propuestas por diferentes fabricantes de plaza. Si bien algunas cumplen exitosamente los ensayos de inmersión durante 10-12 meses en Puerto Belgrano o en Mar del Plata, ello no tiene ninguna significación desde el punto de vista científico, por cuanto no se conocen las formulaciones respectivas.

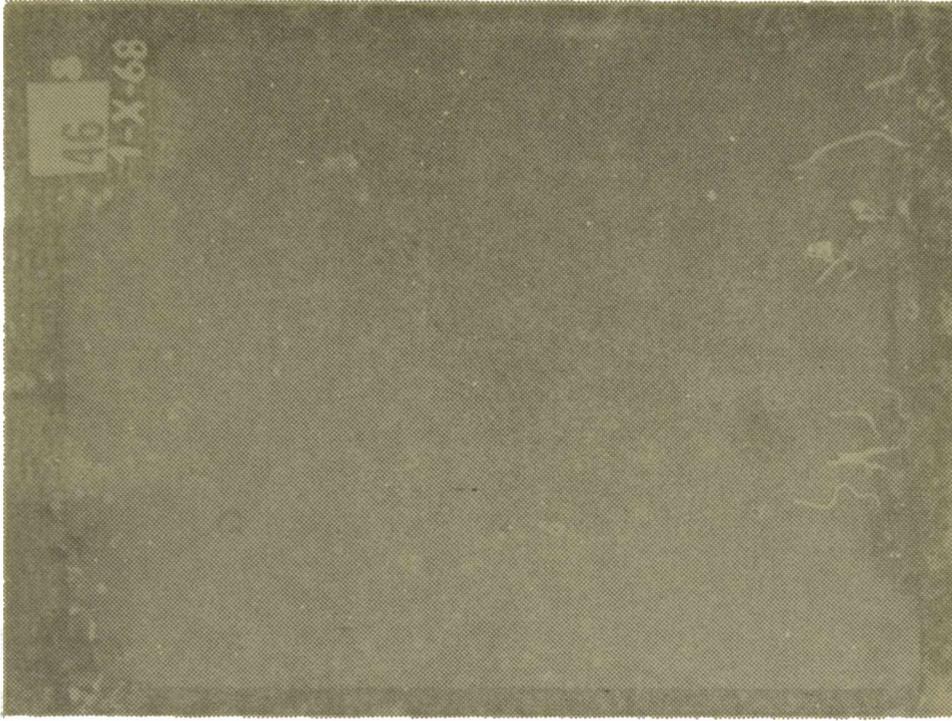
Las investigaciones iniciadas en 1965 por el LEMIT, con el apoyo del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y de la Armada, tienen por objetivo fundamental aclarar aspectos relativos a la influencia de las variables de composición sobre el poder tóxico de las pinturas antiincrustantes.

Rascio y Caprari, dentro de este plan han estudiado hasta el presente los siguientes aspectos:

- a) Influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo (experiencias de 12 meses de duración, 1966/67).
- b) Influencia del contenido de tóxico (experiencias de 12 y 18 meses, 1967-70).



Tóxico sólo: fijación 0



Relación tóxico/inerte 4/1: fijación 1-2

Fig. 15 a.- Influencia de la incorporación de cantidades crecientes de inerte (óxido férrico) en formulaciones a base de colofonia (tóxico óxido cuproso, óxido de mercurio y óxido de cinc (un año de inmersión en Mar del Plata)



Relación tóxico/inerte 2/1: fijación
2-3



Relación tóxico/inerte 1/1: fijación
3-4

Fig. 15 b.- Influencia de la incorporación de cantidades crecientes de inerte (óxido férrico) en formulaciones a base de colofonia (tóxico óxido cuproso, óxido de mercurio y óxido de cinc (un año de inmersión en Mar del Plata)

- c) Influencia del tipo de inerte (experiencias de 12, 18 y 24 meses, 1969/71).
- d) Estudio técnico-económico de formulaciones (1971-72).
- e) Efecto del contenido de carbonato de calcio (tiza) sobre la acción tóxica (1972-74).
- f) Estudio de formulaciones a base de caucho clorado (1973/75).
- g) Estudio de formulaciones a base de compuestos orgánicos de estaño y de plomo (1973/75); TBT0 (óxido de tributil-estaño), TBTF (fluoruro de tributilestaño), TBTS (sulfuro de tributil-estaño), TPTF (fluoruro de trifenilestaño), TPLA (acetato de trifenil plomo), etc.

Se ha trabajado fundamentalmente con pinturas a base de tóxicos minerales, y en particular de óxido cuproso, complementando en su acción por otros pigmentos (óxido de cinc, óxido mercúrico, arseniato mercurioso, oleato de mercurio, anhídrido arsenioso, aceto-arsenito cúprico, arsenito cuproso).

Como vehículos se han utilizado los de tipo soluble, constituidos por colofonia/barniz fenólico y por colofonia/resina vinílica/plastificante.

Se ha estudiado además, la influencia de los plastificantes y de la relación vehículo/plastificantes, factor éste que es decisivo en cuanto a asegurar la puesta en solución del tóxico.

Se ha logrado importante información acerca de la acción de los distintos tóxicos, de la influencia del tipo y cantidad de inerte sobre la acción tóxica de la pintura, de la acción e importancia de los tóxicos de refuerzo cuando se quiere obtener protección durante un lapso prolongado y acerca de la forma de preparación de las pinturas y de la importancia que tiene el método elegido sobre los resultados que se obtienen en el ensayo en balsa.

En pinturas de tipo colofonia/barniz fenólico se han obtenido excelentes resultados, en experiencias de un año de duración, con productos a base de óxido cuproso-óxido de cinc. Para lapsos más prolongados algunos tóxicos de refuerzo (arseniato mercurioso, arsenito cuproso, oleato de mercurio) han demostrado ser muy efectivos. En las pinturas vinílicas se llegó a conclusiones similares, y se lograron además excelentes resultados (paneles sin fijación) con TBT0 (óxido de tributil estaño). Dichas composiciones se exponen en la tabla IV.

En la fig. 15 se ilustra la influencia del agregado de cantidades crecientes de inerte sobre la fijación de fouling en formulaciones a base

TABLA IV.- COMPOSICION DE PINTURAS ANTIFOULING EXITOSAS SEGUN EXPERIENCIAS EN Balsa REALIZADAS EN LA ARGENTINA
(vehículo soluble)

Tipo	Pigmento	Vehículo	Disolventes	Duración
Oleoresinoso	óxido cuproso óxido de cinc tiza	colofonia barniz fenólico o standoil de lino	mezcla de alifáticos y aromáticos	12 meses
Oleoresinoso	óxido cuproso óxido de cinc arseniato mercurioso.	colofonia barniz fenólico	mezcla de alifáticos y aromáticos	20 meses
Oleoresinoso	óxido cuproso óxido de cinc arsenito cuproso	colofonia barniz fenólico	mezcla de alifáticos y aromáticos	20 meses
Oleoresinoso	óxido cuproso óxido de cinc oleato de mercurio	colofonia radical ácido oleico	mezcla de alifáticos y aromáticos	15 meses
Vinílico	óxido cuproso (sin tóxico de refuerzo)	colofonia resina vinílica fosfato de tricresilo	metil-isobutil-cetona tolueno	12 meses
Vinílico	óxido cuproso (con tóxicos de refuerzo)	colofonia resina vinílica fosfato de tricresilo	metil-isobutil-cetona tolueno	24 meses
Vinílico	TBTQ* óxido férrico	colofonia resina vinílica fosfato de tricresilo	metil-isobutil-cetona tolueno	12 meses (no se continuó la exposición)

* Líquido, se lo incluye en esta columna por ser tóxico, a los fines de comparación.

de óxido cuproso, óxido de mercurio y óxido de cinc) luego de un año de inmersión en el puerto de Mar del Plata, y en la fig. 16 el mismo efecto en formulaciones con óxido cuproso y arseniato mercurioso.

En la fig. 17 se muestra, para formulaciones a base de óxido cuproso-oleato de mercurio y óxido de cinc, que también en este caso, al aumentar el contenido de inerte, crece la fijación, es decir se reduce la toxicidad de la película antifouling.

En la fig. 18 se muestran cuatro paneles protegidos con pinturas antifouling vinílicas, luego de un año de inmersión. En todos los casos la fijación es 0, a pesar de que se han utilizado diferentes tóxicos. Esto confirma el hecho de que es más importante lograr un adecuado leaching rate constante que el tóxico seleccionado. Con respecto a esto último nuestros estudios han permitido concluir que el óxido cuproso, por su amplio espectro tóxico y acción sinérgica general sobre los organismos de fouling, es irremplazable en las formulaciones antiincrustantes; el empleo de tóxicos de refuerzo, y en particular el arseniato mercurioso, es conveniente si se desea prolongar la vida útil de la película y aumentar el efecto tóxico frente a especies altamente resistentes (p. ej. Balanus, Algas, etc.).

En la fig. 19 se muestra claramente que el agregado de inerte reduce el efecto tóxico también en el caso de formulaciones vinílicas, al cabo de 12 meses de ensayo en balsa.

De gran significación ha resultado el estudio que se menciona en e) donde se profundiza la acción del tipo y contenido en inerte en las pinturas antifouling, y en particular en lo relativo al empleo de tiza (carbonato de calcio).

Para este estudio, se formularon 5 series de 10 pinturas cada una, con los siguientes tóxicos:

Series A y B	Oxido cuproso + óxido de cinc
Serie C	Oxido cuproso + ZnO + AsO_4Hg_3
Serie D	Oxido cuproso + ZnO + R.Hg (oleato)
Serie E	Oxido cuproso + ZnO + AsO_3Cu_3

Las diez pinturas de cada serie contienen cantidades crecientes de tiza, hasta llegar a una relación 1/1 con respecto al tóxico. En cada una de las series se incluye además una muestra de referencia, sin inerte. Esta pintura tipo contiene 66,8 por ciento de tóxico en la película seca, y el último término de cada serie sólo 35,4 por ciento.

El vehículo se preparó con colofonia (Rosin WW) y barniz fenólico, en la relación 5/1, en las series A, C, D y E. Una de las series con óxido cuproso (serie B) tiene un vehículo de menor solubilidad (3/1).

Las pinturas mencionadas se aplicaron sobre placas de acero de 30 x 40 centímetros (2 manos de protección antiincrustante y 3 manos de fondo anticorrosivo, panel arenado con pretratamiento de "wash-primer" vinílico). El espesor promedio de pintura tóxica oscila entre 140 y 160 micrones. Los paneles se expusieron en la balsa fondeada en el puerto de Mar del Plata, todos a la misma profundidad (entre 1,60 y 2,00 m) a fin de excluir la posible influencia de esta variable.

La experiencia se inició en diciembre de 1971 (comienzo del verano en el hemisferio sur) y finalizó en junio de 1973 (18 meses de duración). Dentro de este período se pueden considerar seis meses de fijación intensa de fouling (veranos de 1972 y 1973), nueve de fijación moderada (otoño y primavera de 1972, otoño de 1973) y, finalmente, tres meses de fijación mínima (invierno de 1972). Se puntualiza este aspecto a fin de hacer notar lo riguroso del ensayo, dadas las características de agresividad del fouling de dicho puerto.

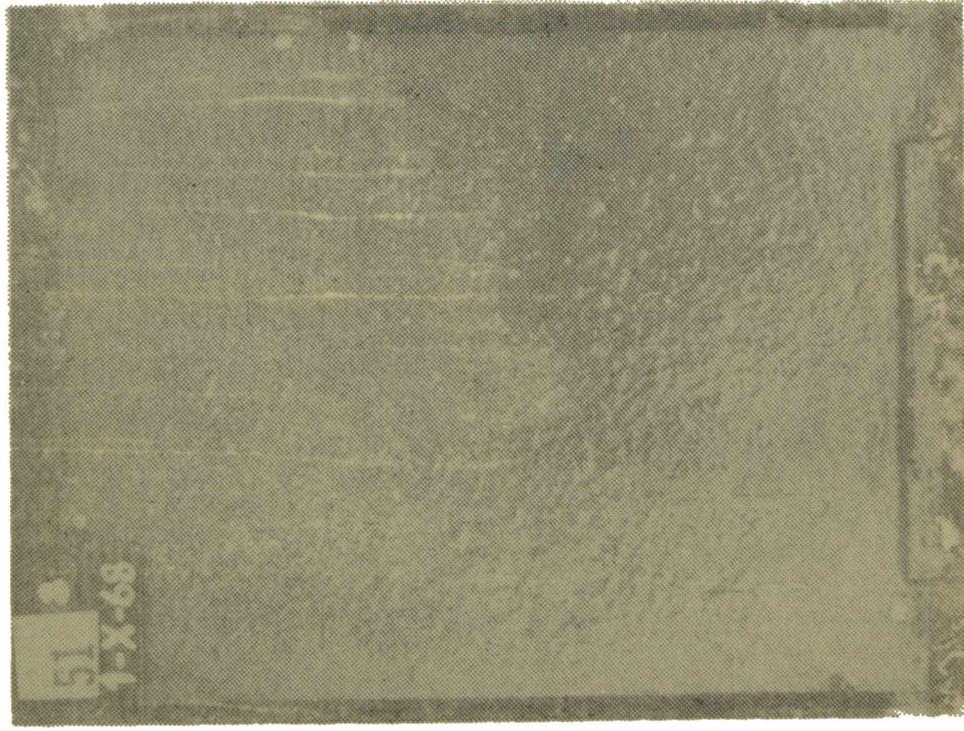
Con referencia al efecto del contenido de carbonato de calcio, el examen de los valores de la tabla V, indica que la mayor parte de las pinturas (76 %) manifiesta adecuado "leaching rate" durante el primer año de inmersión, incluyendo formulaciones que poseen una relación 1/1 tóxico/inerte (series C y D).

La eficacia de las pinturas decrece luego de cumplido dicho lapso, y el menor poder antifouling corresponde a las muestras con menor contenido de tóxico. El porcentaje de pinturas cuya bioactividad impide la fijación de organismos incrustantes al cabo de los diferentes períodos de observación, es el siguiente:

Tiempo de inmersión	Pinturas con fouling máximo 1	Por ciento de eficacia
5 meses	54	98
6 meses	50	91
9 meses	44	80
12 meses	45	76
15 meses	29	55
18 meses	21	58

* Total de muestras: 55

Al cabo de 12 meses, 22 muestras presentan fouling 0 y otras 21 fouling no mayor de 1, es decir están dentro de lo exigido por las normas vigentes.

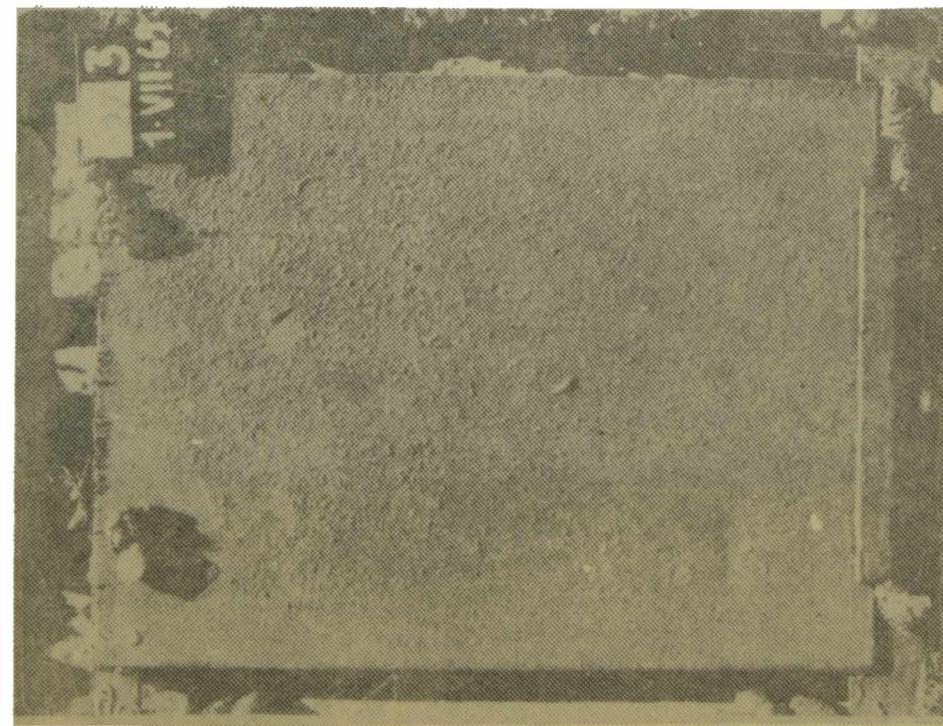


Relación tóxico/inerte 4/1: fijación 0



Relación tóxico/inerte 1/1: fijación 2

Fig. 16.- Influencia de la incorporación de cantidades crecientes de inerte (óxido férrico) en formulaciones a base de colofonia (pigmento tóxico, óxido cuproso y arseniato mercurioso)



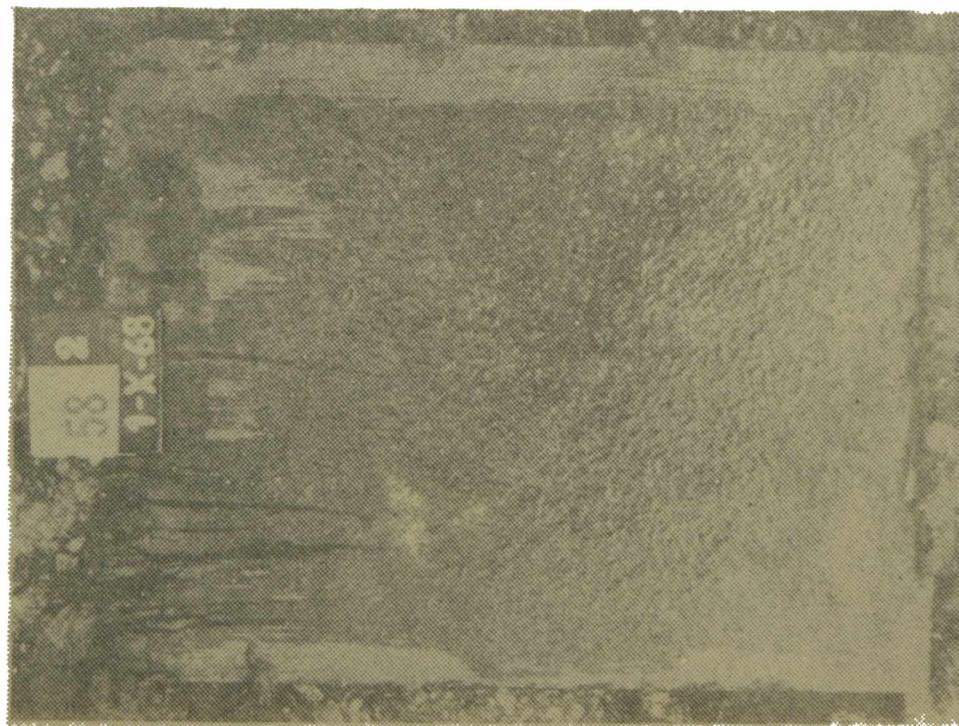
Tóxico solo: fijación 0



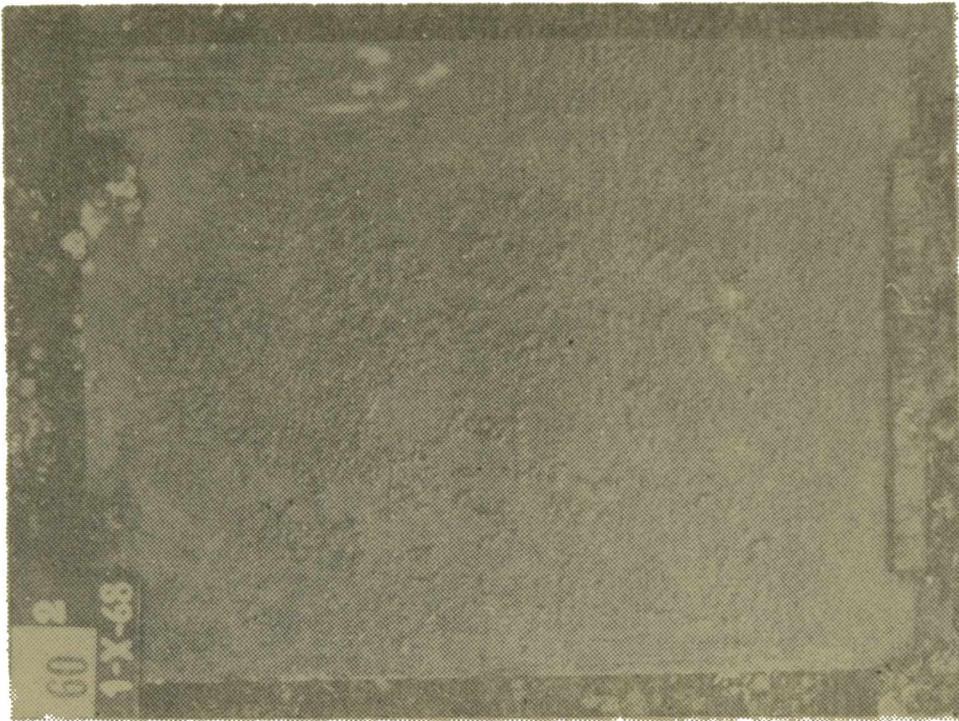
Relación 5/1: fijación 2

Relación 1/1: fijación 3

Fig. 17.- Influencia del aumento del contenido de inerte sobre la fijación, en formulaciones con óxido cuproso, oleato de mercurio y óxido de cinc, vehículo colofonia/barniz

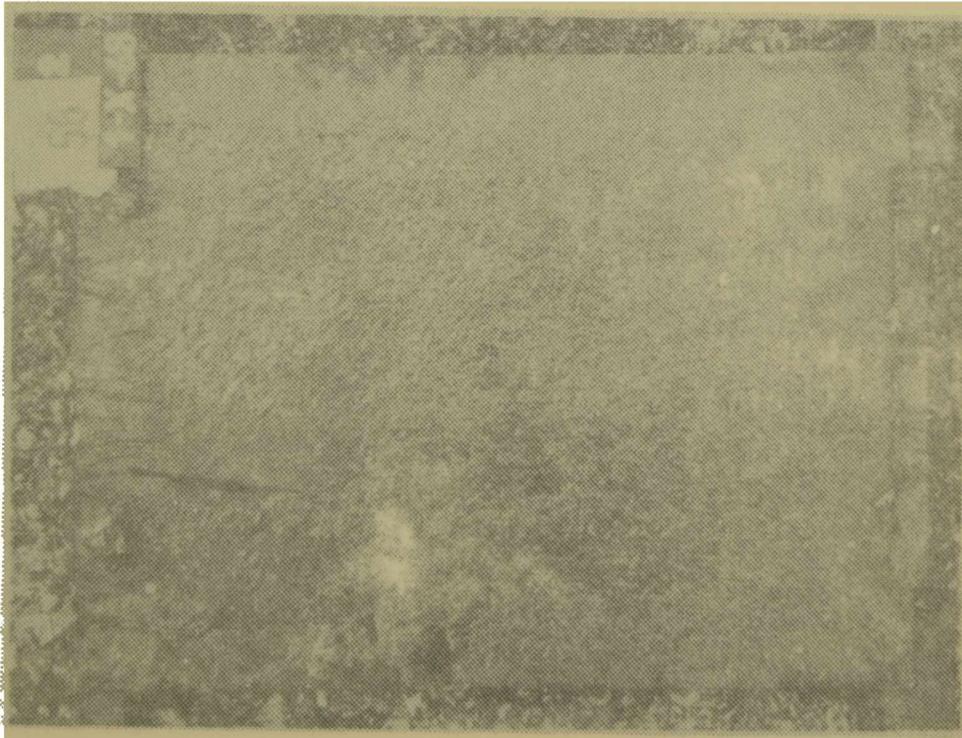


Tóxico: óxido cuproso

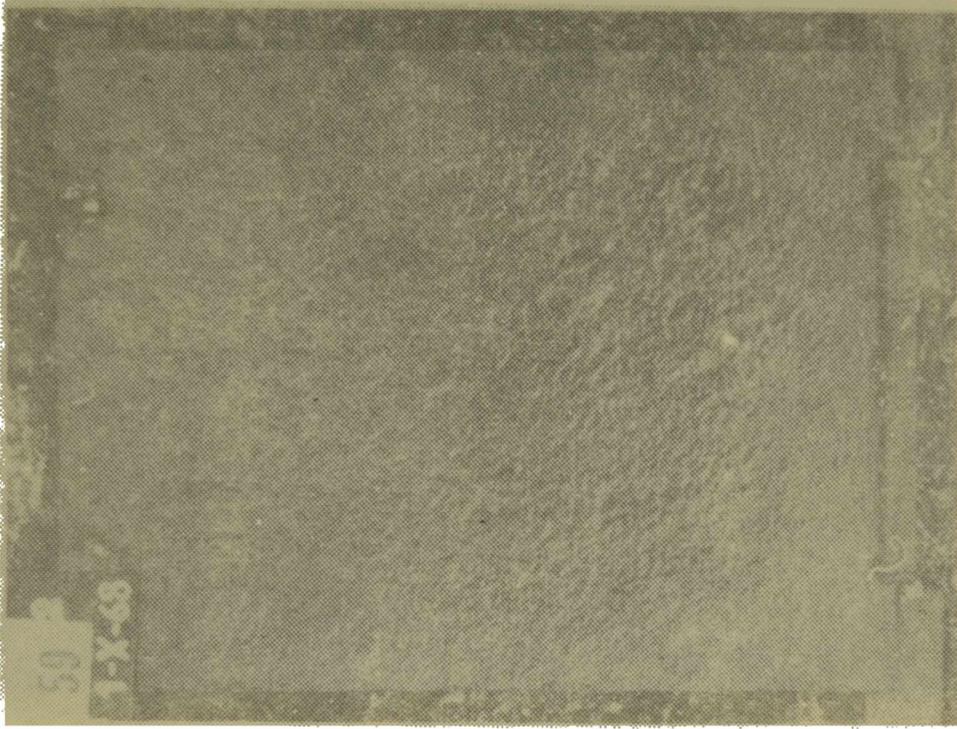


Tóxico: óxido cuproso y óxido de mercurio

Fig. 18 a.- Pinturas vinílicas con diferentes tóxicos (sin inertes) al cabo de un año de inmersión: en todos los casos, grado de fijación 0, luego de un año de inmersión



Tóxico: óxido cuproso y arseniato
mercurioso

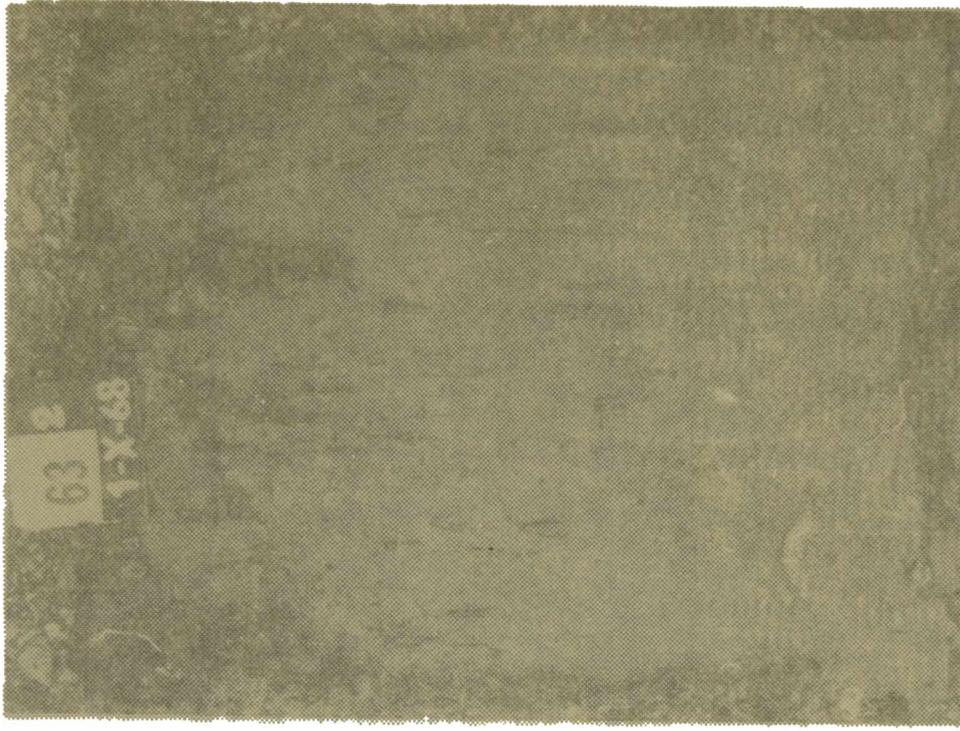


Tóxico: óxido cuproso y anhídrido
arsenioso

Fig. 18 b.- Pinturas vinílicas con diferentes tóxicos (sin inertes) al cabo de un año de inmersión: en todos los casos, grado de fijación 0, luego de un año de inmersión



Pigmento: óxido cuproso y óxido
férico (fijación 0)



Pigmento: óxido cuproso y óxido
férico (fijación 2)

Fig. 19.- Diferente influencia del agregado de inerte en las pinturas vinílicas; el panel de la derecha, con mayor contenido de inerte, presenta mayor fijación (1 año de inmersión, Mar del Plata)

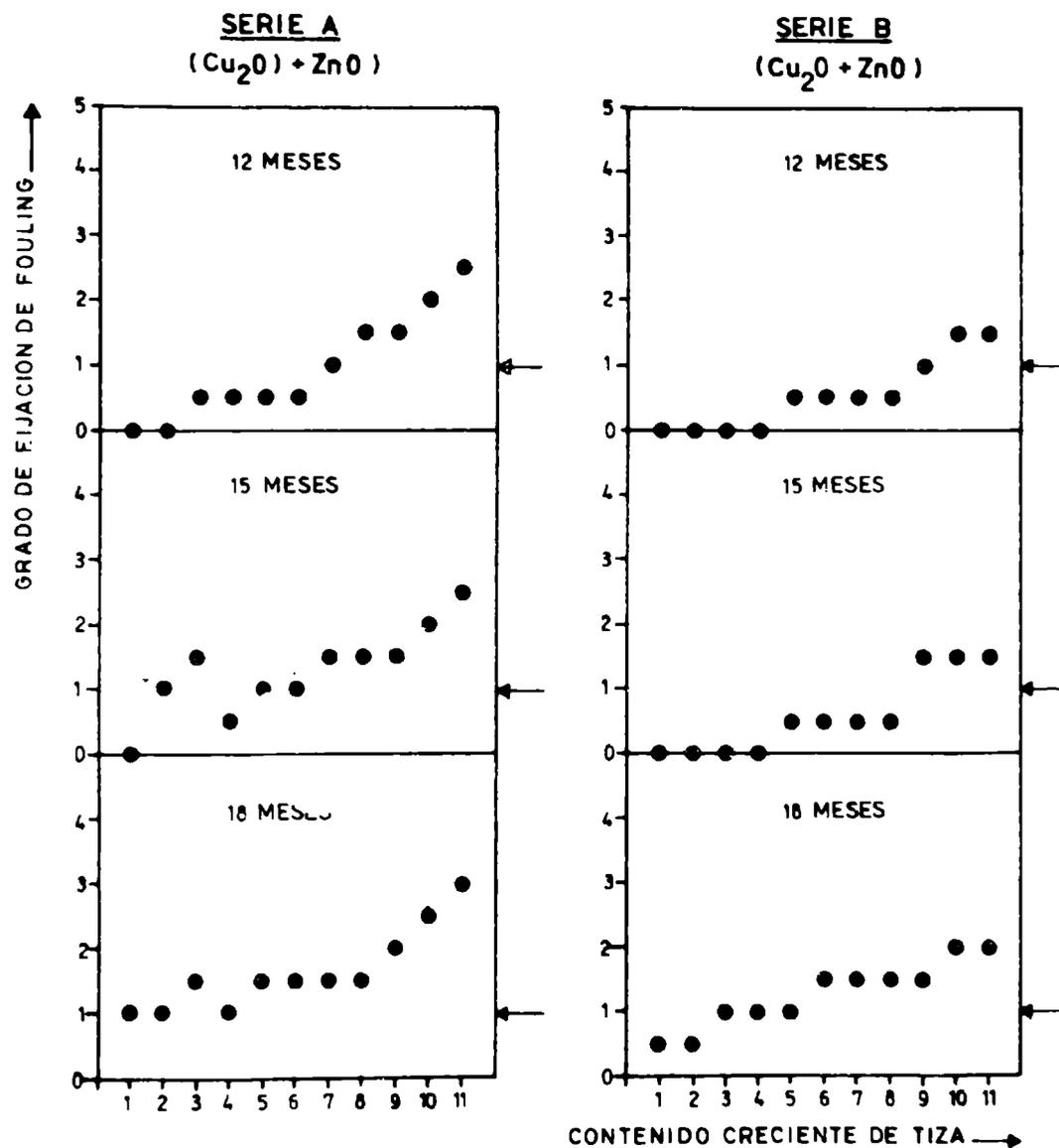


Fig. 20.- PINTURAS A BASE DE OXIDO CUPROSO

Las fig. 20 y 21 corresponden a los gráficos de fijación al cabo de 12, 15 y 18 meses de inmersión. En dichos gráficos se visualiza claramente el aumento de fijación que se produce cuando disminuye el contenido de tóxico.

La acción del carbonato de calcio resulta diferente a la de los demás inertes. La misma podría explicarse:

- a) Por su reactividad con los ácidos de la colofonia, se formarían jabones de calcio que modificarían la solubilidad del vehículo,

T A B L A V

RESULTADOS DE OBSERVACIONES REALIZADAS DURANTE 18 MESES EN EL PUERTO DE
MAR DEL PLATA

Pintura	Fijación de fouling					
	3 meses	6 meses	9 meses	12 meses	15 meses	18 meses
A-1	0	0	0	0	0	1
A-2	0	0	0	0	1	1
A-3	0	0-1	0-1	0-1	1-2	1-2
A-4	0	0-1	0-1	0-1	0-1	1
A-5	0	0	0-1	0-1	0-1	1-2
A-6	0	0	0	0-1	1	1-2
A-7	0-1	0-1	1-2	1	1-2	1-2
A-8	0-1	0-1	0-1	1-2	1-2	1-2
A-9	0-1	0-1	1-2	1-2	1-2	2
A-10	0-1	1-2	2	2	2	2-3
A-11	0-1	1-2	2	2-3	2-3	3
B-1	0	0	0	0	0	0-1
B-2	0	0	0	0	0	0-1
B-3	0	0	0	0	0	1
B-4	0	0	0	0	0	1
B-5	0	0-1	0-1	0-1	0-1	1
B-6	0	0-1	0-1	0-1	0-1	1-2
B-7	0	0	0-1	0-1	0-1	1-2
B-8	0	0-1	0-1	0-1	0-1	1-2
B-9	0	0-1	1	1	1-2	1-2
B-10	0-1	1	1-2	1-2	1-2	2
B-11	0-1	1	1-2	1-2	1-2	2
C-1	0	0	0	0	0	0-1
C-2	0	0	0	0	1	1
C-3	0	0	0	0	0	0-1
C-4	0	0	0	0	0	0-1
C-5	0	0	0	0	0-1	1*
C-6	0	0	0	0-1	0-1	1*
C-7	0	0	0	0	0	1
C-8	0	0	0	0	0	0
C-9	0	0	0-1	0-1	0-1	1
C-10	0	0	0-1	0-1	1	1-2*
C-11	0-1	1	1	1	1-2	2*
D-1	0	0	0	0	0	0-1*
D-2	0	0	0	0	0	0-1*
D-3	0	0	0	0	1	1-2*
D-4	0	0	0	0	1	1-2*
D-5	0	0	0	0	1-2	1-2*
D-6	0	0	0	0	1-2	2*
D-7	0	0-1	0-1	1	1-2	2*
D-8	0-1	0-1	1	1	1-2	2*
D-9	0	0-1	1	2	2-3	3
D-10	0	0	0	1	2-3	3
D-11	0-1	0-1	1	1	2-3	3
E-1	0	0-1	0-1	0-1	1-2	1-2*
E-2	0	0	0	0	1	1
E-3	0	0	0	0	1	1
E-4	0-1	0-1	1	1	1-2	1-2*
E-5	0-1	0-1	1	1	2	2
E-6	0-1	0-1	1	1	1-2	1-2*
E-7	0-1	0-1	1-2	1-2	1-2	1-2*
E-8	0-1	1-2	2	2	2	2*
E-9	0-1	1	2	2	2	2
E-10	1	1-2	2	2	2	2-3
E-11	1-2	2	2-3	2-3	2-3	2-3

* Fijación en los bordes de las placas

Referencias: 0 sin fijación; 1 raro o muy poco; 2 escaso o poco;
3 frecuente o regular; 4 abundante o mucho; 5 completamente incrustado

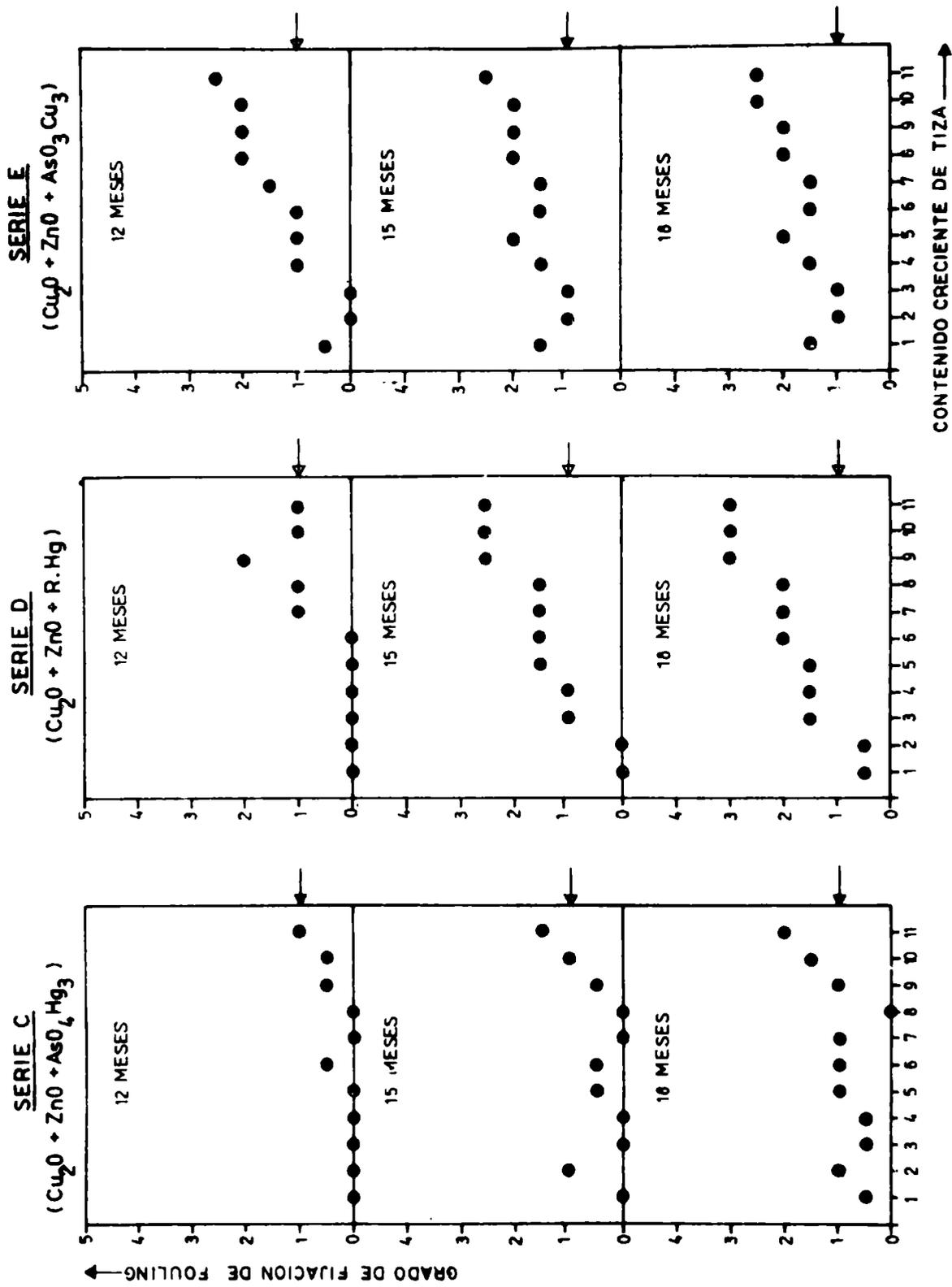


Fig. 21.- PINTURAS A BASE DE OXIDO CUPROSO Y TOXICOS DE REFUERZO

hecho que ocurriría durante la molienda de la pintura (otros extendedores se comportan en forma completamente inerte, p. ej. el óxido férrico).

- b) Las soluciones acuosas saturadas de CaCO_3 tienen un pH ligeramente superior al del agua de mar natural, lo que contribuiría a mantener, en la interfase agua de mar/película de pintura, una condición favorable para la solubilización de esta última, facilitando la puesta en libertad del tóxico (Mor ha establecido que un pH 8,5-9,0 en la superficie del sustrato puede reducir o anular la fijación de fouling).
- c) El carbonato de calcio, al dar una película de menor resistencia al agua de mar podría influir en los procesos de difusión que llevan el tóxico del interior de dicha película a la interfase superficie pintada/agua de mar, o facilitaría la eliminación de las sustancias residuales por exfoliación o por erosión.

En las fig. 22 y 23 pueden observarse los resultados correspondientes a muestras con relación tóxico/inerte 1,85/1, luego de 12, 15 y 18 meses de inmersión en Mar del Plata. Se comprueba en ellas la eficacia de dichas formulaciones, y además, en el caso de la pintura C-8, el efecto de refuerzo del arseniato mercurioso.

Comparativamente, en la fig. 24 se presenta el estado de paneles testigo de acrílico luego de 3 y 9 meses en dicho puerto.

De acuerdo con las experiencias realizadas, se cuenta actualmente en nuestro país con una serie de formulaciones de distinto costo, cuya eficacia en ensayos en balsa cubre lapsos de 1, 2 y hasta 3 años. Esto no es totalmente representativo de lo que ocurre en una carena, y es por ello que, dentro del Programa ECOMAR I se estudia el comportamiento en cascos de pinturas preparadas en escala de planta piloto. Este programa se desarrolla con subsidio del SENID.

5. TOXICOS CONTENIENDO GRUPOS O RADICALES ORGANICOS

Durante la última década, los compuestos organometálicos han comenzado a ser utilizados en la formulación de pinturas antiincrustantes, y, en particular, los organoestánnicos y organoplúmbicos.

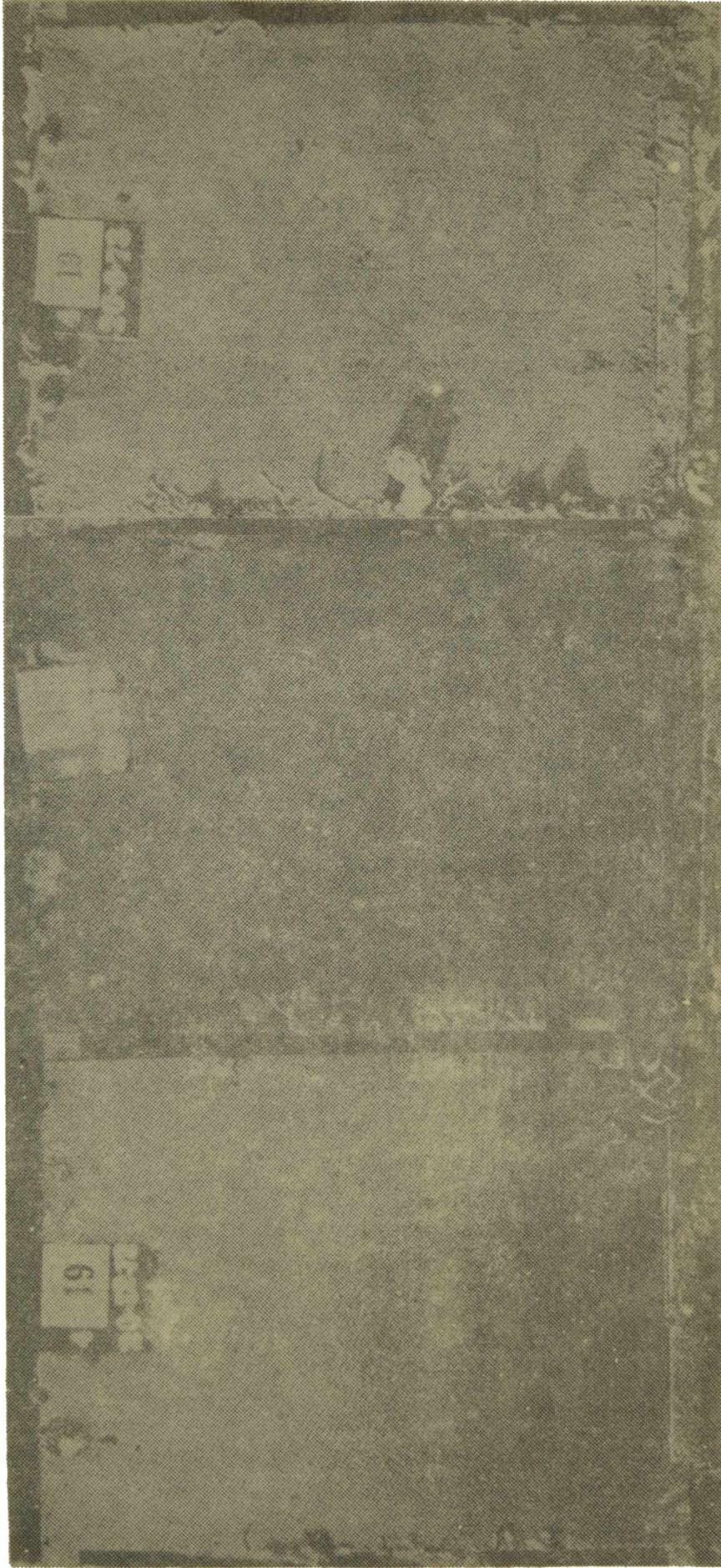


Fig. 22.- Pintura B-8 (Cu_2O + ZnO + tiza) luego de 12, 15 y 18 meses de inmersión (fijación 0-1, 0-1 y 1-2, respectivamente)

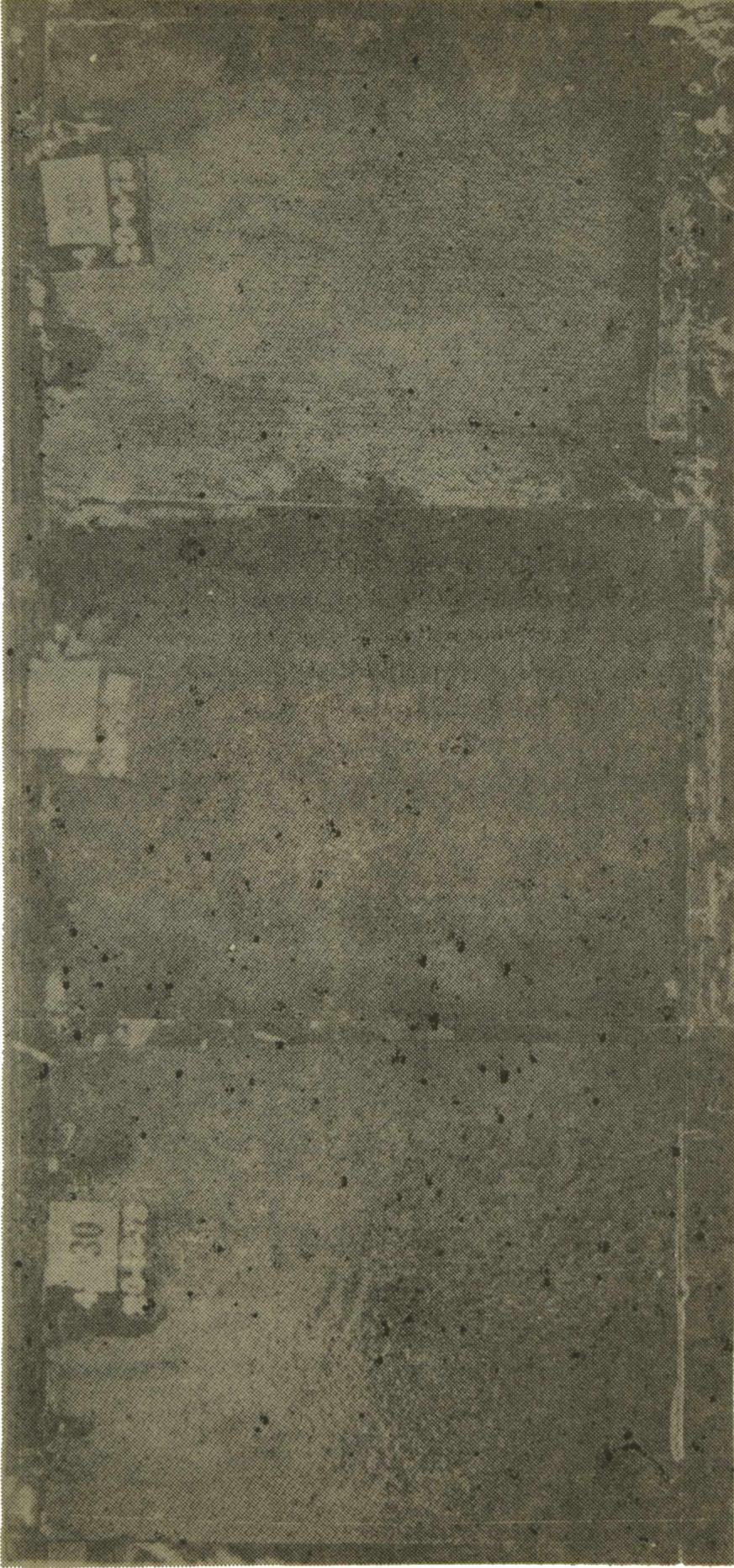


Fig. 23.- Pintura C-8 ($\text{Cu}_2\text{O} + \text{ZnO} + \text{AsO}_4\text{Hg}_3 + \text{tiza}$) luego de 12, 15 y 18 meses de inmersión (fijación 0 en todos los casos)

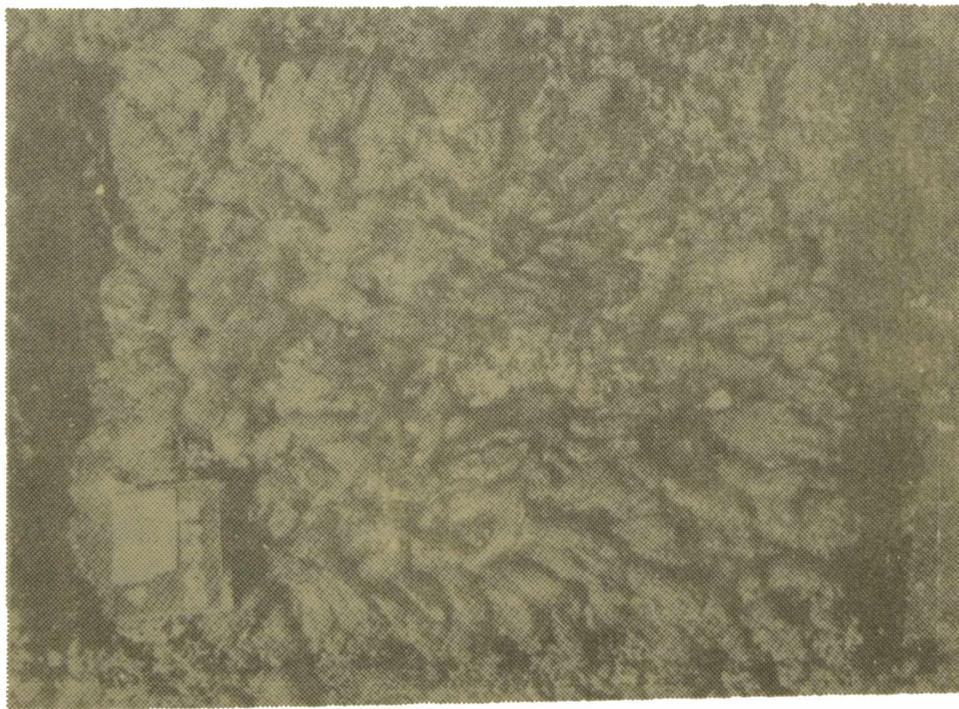


Fig. 24.- Paneles testigo no tóxicos que registran la fijación correspondiente a 3 y 9 meses (izquierda y derecha, respectivamente), en el Puerto de Mar del Plata: presentan abundante colonización por Balanus, Serpúlidos, Briozoos y Tunicados, incluyendo cacos de epibiosis

Los mejores resultados experimentales se han alcanzado, en el caso de los organoestánicos, con compuestos del tipo $(R_3Sn)_n X_m$, donde R es un radical butilo o fenilo, X un halógeno o resto ácido, $n=1$ si X es monovalente, $n=2$ si X es bivalente, etc.

De todos los compuestos de estaño empleados hasta el presente, aparentemente el TBTO (tributyl-tin-oxide) sería el más eficaz, aunque no hay ninguna evidencia, y nuestras investigaciones en curso así lo certifican, de que se puedan lograr formulaciones más eficaces que con el Cu_2O . La ventaja estaría en que, por ser líquido, permitiría la obtención de pinturas antifouling de colores diversos o podría ser incorporado a las formulaciones de línea de flotación. Además puede ser aplicado sin que produzca los problemas de corrosión galvánica de las pinturas de óxido cuproso, cuando están en contacto directo con el metal.

Compuestos de plomo del tipo R_3PbX (R = grupo alquilo o fenilo; X = halógeno o radical ácido), tales como el TPLA (triphenyl-lead acetate, acetato de trifenil plomo) o el TBLA (tributyl-lead acetate) están siendo ensayados permanentemente.

En la Argentina, en la balsa experimental de Mar del Plata, se han obtenido algunos resultados satisfactorios, luego de 12 meses de inmersión, con vehículos a base de caucho clorado o de resinas vinílicas y con diferente contenido de colofonia. No se ha logrado todavía una clara evidencia acerca del mecanismo de lixiviación ("leaching rate") del tóxico de estas pinturas, así como tampoco acerca de la influencia de otros factores tales como el espesor de la película o las condiciones del medio.

6. JUZGAMIENTO DEL PODER ANTIINCRUSTANTE DE LAS PINTURAS

En las investigaciones realizadas hasta el presente en la Argentina, se ha juzgado a las pinturas antifouling utilizando una escala de valoración que corresponde a la escala de frecuencias utilizada corrientemente en biología (raro, escaso, frecuente, abundante), a la que hemos agregado los valores correspondientes a las superficies sin fijación y con la máxima fijación posible:

0 Sin fijación

TABLA VI — *Sensibilidad relativa de los diferentes organismos incrustantes.*

Incrustaciones		Grupo de sensibilidad	Factor de sensibilidad
Vegetales	Animales		
Bacterias Diatomeas Algas (<i>Ullothrix</i>)	—	A	0
Algas (<i>Enteromorpha</i>)	Hidrozoos (<i>Tubularia</i>)	B	2
Algas (<i>Ectocarpus</i>)	Barnacles (<i>Balanus spp., Elminius modestus</i>)	C	3
—	Hidrozoos (<i>Obelia, Plumularia</i>)	D	4
Algas verdes (<i>Cladophora, Ulva</i>) Algas marrones (<i>Laminaria</i>) Algas rojas (<i>Ceramium, Polysiphonia</i>)	Anélidos tubícolas Esponjas Mejillones (<i>Mytilus edulis</i>) Ostras (<i>Ostrea</i>) Briozoos (<i>Bugula, Membranipora</i>) Ascidiás (<i>Molgula, Ciona</i>)	E	5

- 1 Raro
- 2 Escaso
- 3 Frecuente
- 4 Abundante
- 5 Totalmente incrustado

La observación de los paneles se completa con un registro fotográfico que permite comparar las calificaciones asignadas en cada observación. Se consideran como satisfactorias las pinturas con fijación máxima de 1.

Un mecanismo más complicado, que exige un exacto conocimiento de las especies presentes es el que preconiza el Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin, y que se basa en la sensibilidad relativa de los organismos de fouling a los venenos, y en particular al cobre.

De acuerdo con esto, los organismos se dividen en 5 grupos (tabla VI).

Los organismos del grupo A son los más resistentes a los tóxicos a base de cobre, y los del grupo E los menos resistentes.

Para realizar el juzgamiento se debe realizar el relevamiento sobre

ambas caras del panel, obteniendo el promedio correspondiente. El grado de incrustación, para los organismos de los grupos B a E está determinado por el número de individuos por dm^2 , y clasificado de 0 a 4 de acuerdo con el siguiente criterio:

Intensidad	Nº por dm^2
0	Menos de 5
1 (trazas)	5 - 10
2 (moderado)	11 - 25
3 (severo)	26 - 50
4 (muy severo)	más de 50

Para el grupo A, los valores 0 a 4 se asignan por una estimación de área cubierta y espesor del velo bacteriano. Esto se usa sólo como guía de la condición superficial, si afecta la fijación de otros organismos. En caso contrario, los valores correspondientes a este grupo no se consideran en la calificación final.

El valor final se obtiene por suma de cada uno de los productos (intensidad por factor de sensibilidad) de los grupos B a E. Una pintura antifouling es insuficiente para prevenir las incrustaciones biológicas si el valor así obtenido es de 3 o más.

Este método de calificación resulta interesante especialmente para el caso de ensayos donde se debe juzgar en forma comparativa el comportamiento de diferentes pinturas.

Finalmente, una tercera posibilidad está dada por la aplicación del criterio preconizado por Ketchum: tan pronto como cualquier clase de organismos aparece en cantidad apreciable en la placa de ensayo o en la carena, el mecanismo antiincrustante ha fallado. Será entonces sólo cuestión de tiempo que las especies fijadas se desarrollen suficientemente y creen un impedimento para el desplazamiento.

7. TENDENCIAS ACTUALES EN LA FORMULACION DE PINTURAS ANTIFOULING

En el momento actual de desarrollo tecnológico, los revestimientos anticorrosivos, con materiales de alta durabilidad (epoxi-coal-tar, poliuretanos, vinílicos, etc.), permiten suponer, con formulaciones adecuadas

y con correcta preparación de superficies y aplicación, una durabilidad en servicio no menor a cinco años. Pero para que el revestimiento anticorrosivo no sea afectado en su acción de barrera, debe permanecer sin alteraciones durante dicho lapso. Fundamentalmente la pintura antifouling debería acompañar al revestimiento anticorrosivo con eficacia y sin permitir la fijación de organismos, especialmente de aquellos que afectan la continuidad del film.

Hasta el momento no se ha conseguido una protección efectiva de la pintura antifouling durante un lapso tan prolongado. Actualmente se trabaja sobre la posibilidad de remover y luego reponer la cubierta antifouling sin que se altere el fondo anticorrosivo. De esta manera no sólo se evita realizar el repintado anticorrosivo (con elevado costo de material y aplicación), sino que se reduce también la frecuencia de la limpieza de superficies.

Completando lo anterior, se están realizando además experiencias a fin de lograr que los componentes de la pintura antifouling actúen sobre el cemento o el material de fijación que segregan los organismos, de tal manera de interferir en las propiedades adhesivas de dicha sustancia cementante. No puede abrirse juicio sobre los resultados que puedan obtenerse en estas investigaciones.

CAPITULO VII

CONTROL DE CALIDAD DE PINTURAS

por el Dr. Walter O. Bruzzoni

1. INTRODUCCION

En los capítulos I y II se han considerado los componentes de una pintura y la influencia que ellos tienen sobre las propiedades fisicoquímicas del producto y de la película.

Se verá ahora cómo se efectúa el control de las características y de la calidad de una pintura.

Los organismos encargados de la normalización, elaboran normas a cuyos requisitos debe ajustarse cada producto en particular. Estas normas son el resultado de estudios profundos de las propiedades de cada material y fijan las condiciones mínimas de calidad que deben poseer. En nuestro país este organismo es el Instituto Argentino de Racionalización de Materiales (IRAM); en Estados Unidos, ASTM, Steel Structures Painting Council, etc.; en Inglaterra, British Standards; en Alemania, DIN, etc.

Las cubiertas orgánicas se juzgan en dos aspectos fundamentales: el decorativo y el protector.

En la tabla I se resumen las características que involucra cada uno.

2. ASPECTO DECORATIVO

2.1 Opacidad

La opacidad de una pintura se refiere a la capacidad de ocultación de la base. Ya hemos visto que esto depende del índice de refracción del pigmento y de la diferencia entre éste y el índice de refracción correspondiente al vehículo.

En el laboratorio se emplean varios métodos para determinar la opacidad (Pfund, escala de contrastes, reflectómetros, etc.).

El criptómetro Pfund es uno de los primeros instrumentos de laboratorio construidos para medir poder de ocultación.

En la fig. 1 se esquematiza el dispositivo: en ella A es una placa de vidrio negro de aproximadamente 14 x 5 x 0,6 cm cuya cara superior es ópticamente plana; B es un surco transversal de 1 cm de ancho y 2 mm de pro-

T A B L A I

PROPIEDADES DE LA PELÍCULA DE PINTURA

Aspecto decorativo	Aspecto protector
Opacidad	Durabilidad al exterior y al envejecimiento acelerado
Color	Protección contra la corrosión
Brillo	Resistencia a la abrasión
Uniformidad de la película	Resistencia a la luz, calor, agua y agentes químicos
	Dureza
	Flexibilidad
	Adhesividad
	Resistencia al impacto

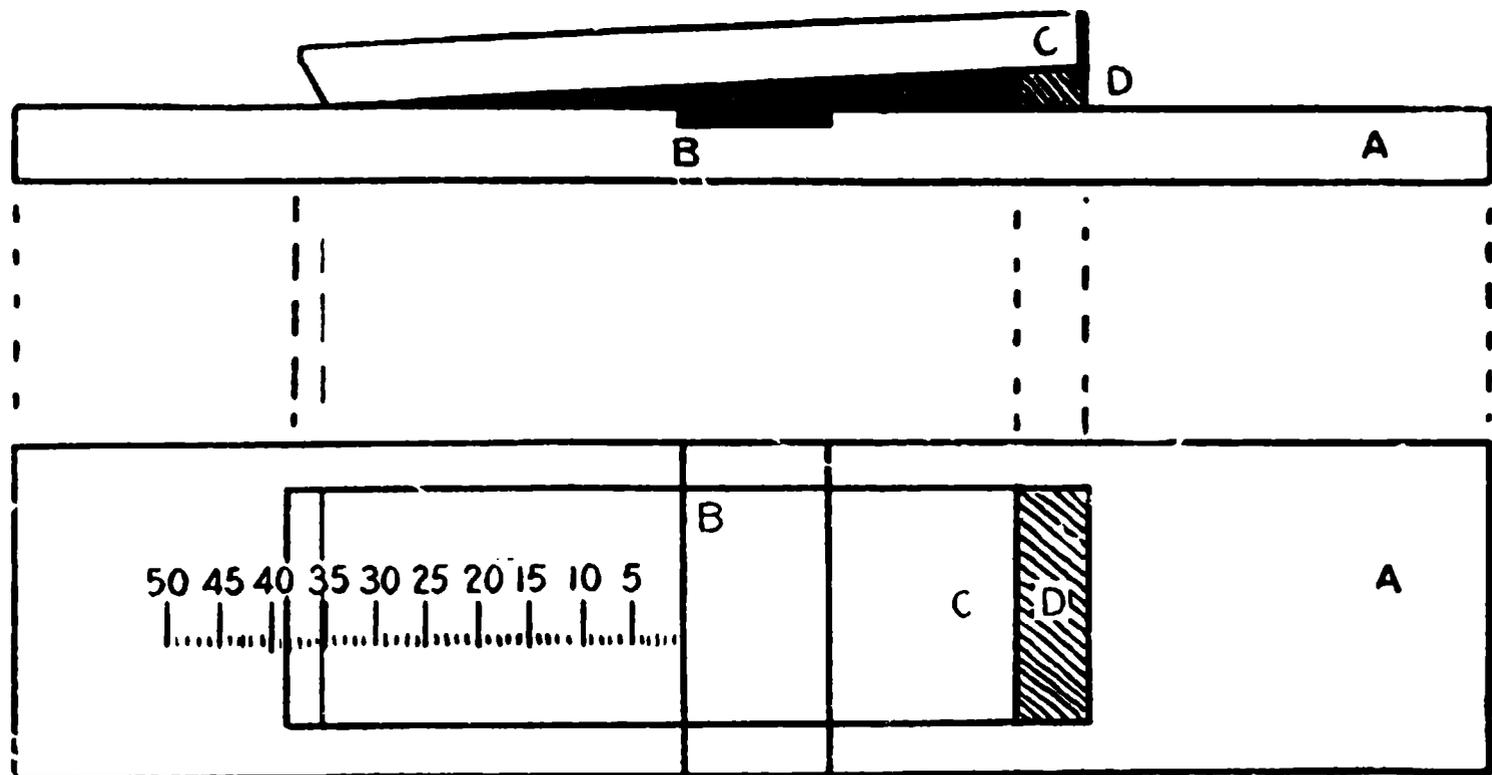


Fig. 1.- Criptómetro Piund

fundidad.⁷ En el filo izquierdo del surco comienza una escala milimetrada grabada en la superficie superior de la placa A; C es una placa de vidrio transparente cuya superficie inferior es ópticamente plana y mide 7 x 5,5 x 0,6 cm; D es una pieza de acero de 0,45 mm de espesor, cementada a C, de tal manera que entre ambas placas puede formarse una cuña de pintura. Esta cuña comienza abruptamente gruesa en B y mientras no se complete la ocultación, la línea de demarcación continúa visible. Deslizando la cuña hacia la izquierda eventualmente causa la desaparición de la línea.

El poder cubriente se calcula con la siguiente expresión:

$$H.P = \frac{4,07}{K.L}$$

donde: HP = poder cubriente en pie²/galón

K = constante de la cuña

L = lectura alcanzada por la cuña en la escala, al desaparecer la línea de demarcación.

La escala de contrastes emplea un cartón damero con cuadrados blancos (reflexión mayor de 85 %) y negros (reflexión inferior a 5 %) de 5 x 5 cm. Para la determinación, se pesa la pintura aplicada para cubrir total-

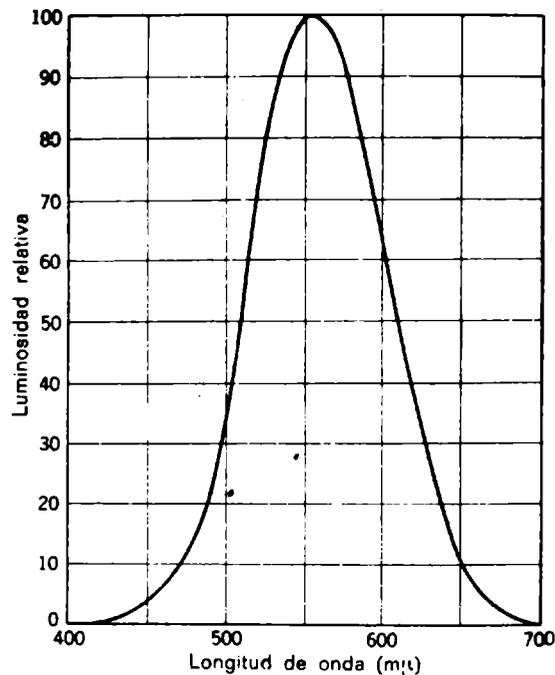


Fig. 2 —Curva de visibilidad para el ojo humano. La visibilidad máxima se sitúa a 550 mμ y llega a ser fundamentalmente cero en los valores 400 y 700 mμ.

mente el contraste blanco-negro y se expresa el valor en m^2/kg .

Se puede hacer la lectura empleando un reflectómetro, y en este caso se mide la reflexión de la película seca aplicada sobre el negro y sobre el blanco. Cuando la relación de la reflexión negro/blanco es de 0,98 se considera que la película tiene completa opacidad.

Una pintura de color blanco da 81 % sobre negro y 82 % sobre blanco; la relación $81/82 = 0,99$ se considera excelente. Cuando esta relación es 0,75 la película tendrá un 75 % de capacidad de ocultación.

Si no se dispone de un reflectómetro, el poder cubriente se aprecia visualmente. En este caso se determina la cantidad de pintura necesaria para ocultar totalmente la superficie de contraste cuando se observa a simple vista.

2.2 Color

Uno de los factores importantes que condicionan la capacidad decorativa de una cubierta protectora es la permanencia del color original durante la vida útil de la misma.

La determinación práctica del color de una película se realiza convenientemente por comparación visual frente a colores patrones (cartas de colores) o a muestras tipo. Estos métodos dan lugar a frecuentes discre-

pancias debido a su falta de precisión, al estar influenciados por varias fuentes de error, entre las que merecen citarse las condiciones particulares del operador, las variaciones en las condiciones de iluminación y observación, etc. La curva de visibilidad para el ojo humano está representado en la fig. 2.

Por ese motivo se han adoptado métodos de medición más exactos. Los mismos fijan las características de las fuentes de iluminación, condiciones de exposición y de observación, etc. y han posibilitado la construcción de dispositivos fotoeléctricos adecuados que conducen a parámetros reproducibles y significativos, existiendo una relación directa entre un color dado y dichos parámetros.

El color puede ser definido como un atributo de la experiencia visual, que permite describir sus dimensiones, matiz o tinte (hue), luminosidad (lightness) y saturación (saturation), siendo los restantes aspectos de la experiencia visual la extensión y la duración.

Para nosotros el color significa un cierto tipo de luz y su efecto sobre el ojo humano, y lo que es más importante aún, la percepción de dicho efecto por la mente. Es decir, el color es la resultante de las modificaciones físicas de la luz por colorantes (objetos físicos) observados por el ojo humano e interpretados por la mente.

De allí que en el estudio del color puedan diferenciarse tres tipos de características o propiedades: físicas, psicológicas o psicofísicas.

Las características físicas no tienen ninguna relación con el observador y pueden ser evaluadas por un sistema óptico adecuado (espectrofotómetro-curva espectral). Las psicológicas, por el contrario, son eminentemente subjetivas y al depender directamente del observador no pueden ser determinadas (ojo humano - percepción del color de la superficie). Por último, las características psicofísicas, que resultan ser intermedias entre ambas, pueden ser evaluadas, pero su significado es psicológico (colorímetro triestímulo - valores triestímulo X, Y, Z).

Hunter describe los atributos psicológicos del color mediante los siguientes términos:

- Luminosidad (lightness): es el atributo que permite clasificar a una superficie de color como equivalente a un gris de la serie que va del blanco al negro.
- Saturación (saturation): es una propiedad de la superficie coloreada que nos da la diferencia de color con respecto al gris de la misma luminosidad.
- Matiz o tinte (hue): es un atributo que permite identificar al

rojo, verde, azul, amarillo, púrpura, o uno intermedio.

Cromaticidad (chromaticness): está determinada por la combinación matiz-saturación en una misma propiedad.

Se conocen diferentes sistemas de color o espacios de color, que sistematizaciones tendientes a facilitar el estudio de este tema. Uno de ellos es el sistema CIE.

El Comité de Colorimetría de la CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) ha normalizado en dicho sistema tres componentes de la experiencia visual, para ser utilizados en colorimetría. Los mismos son la fuente de iluminación, el observador y las condiciones de iluminación y recorrido de los rayos luminosos.

Como fuentes fueron fijadas tres iluminaciones "standard" designadas como fuentes CIE, A, B y C: la fuente A representa una luz artificial promedio; la fuente B, la luz solar de mediodía, y la fuente C. la luz promedio de un día completamente nublado.

La elección de la fuente de iluminación se hace de acuerdo con las condiciones de exposición a que estará sometida la superficie de color. Para determinar apariencia de objetos se utiliza la fuente C, cuya energía corresponde a la del cuerpo negro a una temperatura de 6.740°K.

Al observador "standard" se lo define en término de tres funciones de la longitud de onda \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} .

Las condiciones de iluminación y recorrido de los rayos luminosos, para el caso de apariencia de objetos, son incidencia a 45° y reflexión normal a la superficie de color.

La CIE fija tres parámetros a los cuales se pueden reducir las observaciones realizadas en las condiciones establecidas. Son los valores triestímulo, definidos matemáticamente de la siguiente manera:

$$X = \frac{\int_{\lambda}^x x_{\lambda} C_{\lambda} R_{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda}^x y_{\lambda} C_{\lambda} d\lambda} \quad Y = \frac{\int_{\lambda}^x y_{\lambda} C_{\lambda} R_{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda}^x y_{\lambda} C_{\lambda} d\lambda}$$

$$Z = \frac{\int_{\lambda}^x z_{\lambda} C_{\lambda} R_{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda}^x y_{\lambda} C_{\lambda} d\lambda}$$

en donde:

x_λ \bar{y}_λ z_λ son funciones de distribución que representan montos de colores o estímulos CIE primarios, requeridos por el observador CIE "standard" para lograr el color entre bandas de longitud de onda correspondientes al espectro visible en el espectro equienergético;

C_λ es el flujo radiante espectral correspondiente a la fuente CIE;

R_λ es la reflectancia espectral del objeto;

λ es la longitud de onda.

Los rangos de dispersión de los valores triestímulo son:

X: 0 - 98

Y: 0 - 100

Z: 0 - 118

La fotocolorimetría triestímulo resuelve los problemas de color basándose en dos principios muy relacionados entre sí. El primero establece que un color puede ser comparado con una cierta mezcla de tres radiaciones seleccionadas llamadas primarias. El segundo principio dice que si dos colores son comparados sucesivamente por mezcla de estas tres radiaciones, cuando los dos colores en forma simultánea son mezclados aditivamente por medios ópticos adecuados, pueden ser comparados con la suma de las dos mezclas de radiaciones primarias combinadas en forma similar.

Sean R (rojo), V (verde) y A (azul) las tres luces primarias, y sea M un color cualquiera. Si para obtener éste necesitamos la mezcla:

$$M = 50 (A) + 40 (V) + 10 (R),$$

el color puede ser descrito simplemente del siguiente modo:

$$A = 50$$

$$V = 40$$

$$R = 10$$

siendo A, V y R los valores triestímulo equivalentes a X, Y, Z.

Los fotocolorímetros triestímulo utilizados para medir color de superficies opacas proveen los elementos espectrales equivalentes a la combinación observador CIE estándar-fuente de iluminación CIE C.

Hunter resolvió el problema disponiendo de una fuente de luz, a la

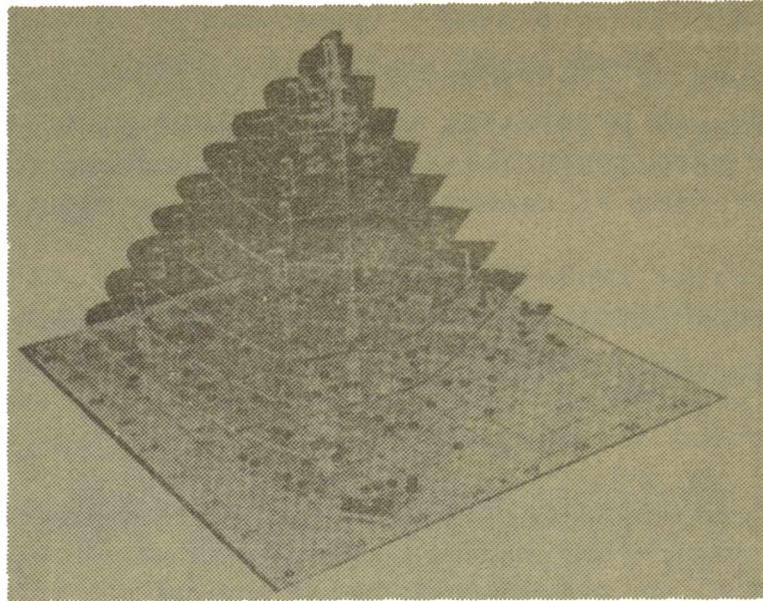


Fig. 3.- Sólido de color

que agrega un filtro y una fotocélula. El objetivo es entonces obtener una combinación fuente-filtro-fotocélula espectralmente equivalente a la respuesta del observador "standard" combinado con la fuente CIE C.

Matemáticamente debe verificarse que:

$$\begin{aligned} X &= \bar{x} E_c = k_1 E_1 T_1 S \\ Y &= \bar{y} E_c = k_2 E_1 T_2 S \\ Z &= \bar{z} E_c = k_3 E_1 T_3 S \end{aligned}$$

en donde:

\bar{x} \bar{y} \bar{z} funciones de la respuesta del observador CIE "standard";

k constante de proporcionalidad;

E_c energía espectral de la fuente C;

E_1 energía espectral de la fuente del instrumento;

T transmitancia espectral de los filtros ideales; y

S respuesta espectral de la fotocélula.

Parámetros de medida

a) Espacio de color

El color de las especies opacas se puede representar (fig. 3) en un

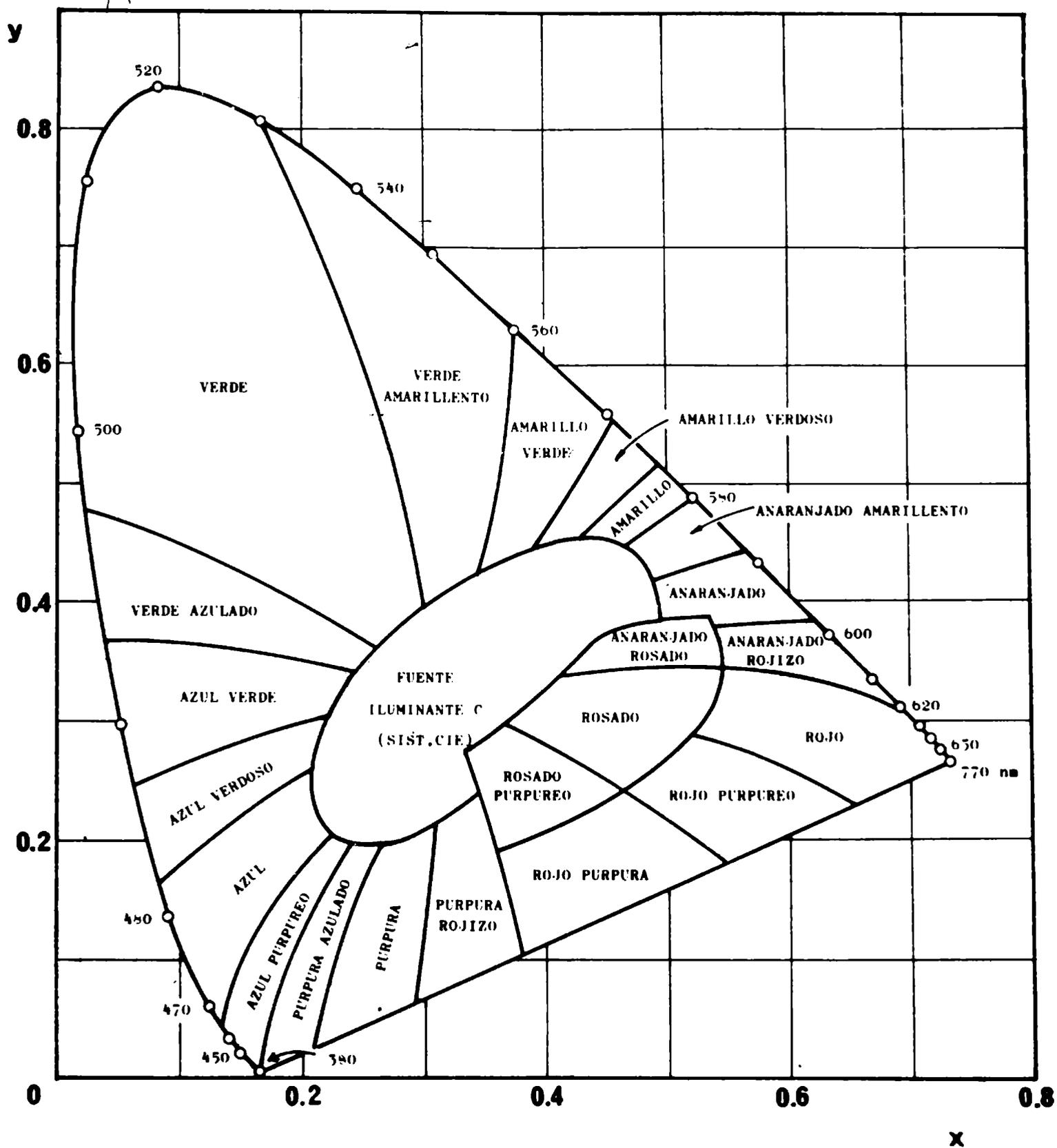


Fig. 4.- Diagrama de cromaticidad CIE

espacio de tres ejes coordenados que son la luminosidad Y y las coordenadas cromáticas x , y .

Las coordenadas cromáticas están definidas como el monto de cada uno de los tres estímulos primarios, expresados como fracción del total. Matemáticamente resulta:

$$Y = Y; \quad x = \frac{X}{X + Y + Z}; \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z};$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

La luminosidad es directamente al valor triestímulo Y .

Una completa descripción de un color en el espacio de color CIE incluye Y , x , y . La tercera coordenada cromática z queda implícitamente determinada, ya que se debe verificar la siguiente igualdad:

$$x + y + z = 1$$

En la figura 4 está representado un plano cromático x y para un valor constante de la luminosidad Y , y en la fig. 5 el diagrama de cromaticidad muestra el gráfico correspondiente a un color verde cuya longitud de onda es $506 \text{ m}\mu$.

b) Diferencias de color

Para cuantificar diferencias de color entre muestras, se acostumbra usar un valor representativo de esa diferencia. Hay distintas escalas para evaluar diferencias de color. En el presente trabajo se ha empleado la de Hunter, que define E como el vector de diferencia de color, siendo:

$$E = \Delta a + \Delta \vec{b} + \Delta \vec{L}$$

con módulo

$$\Delta E = (\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2)^{\frac{1}{2}}$$

donde Δa y Δb representan el incremento o la disminución de los índices de cromaticidad, y ΔL la diferencia de índice de luminosidad.

Los mismos se definen:

$$\Delta L = L_1 - L_0$$

$$\Delta a = a_1 - a_0$$

$$\Delta b = b_1 - b_0$$

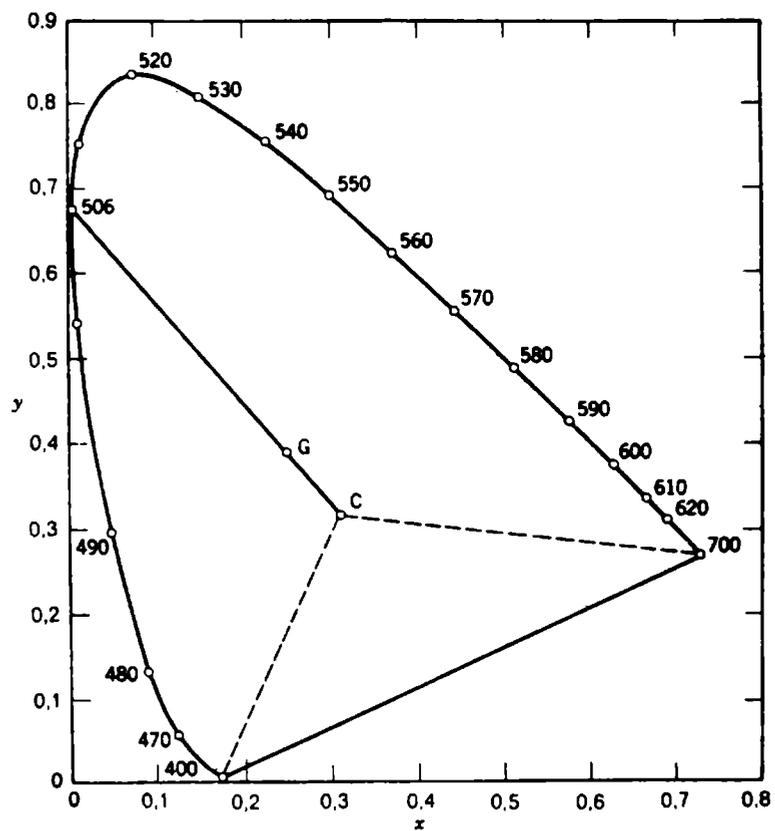


FIG. 5.— Diagrama de cromaticidad mostrando los lugares de los colores del espectro, la situación del iluminante C, y la de un color verde cuya longitud de onda dominante es de 506 m μ .

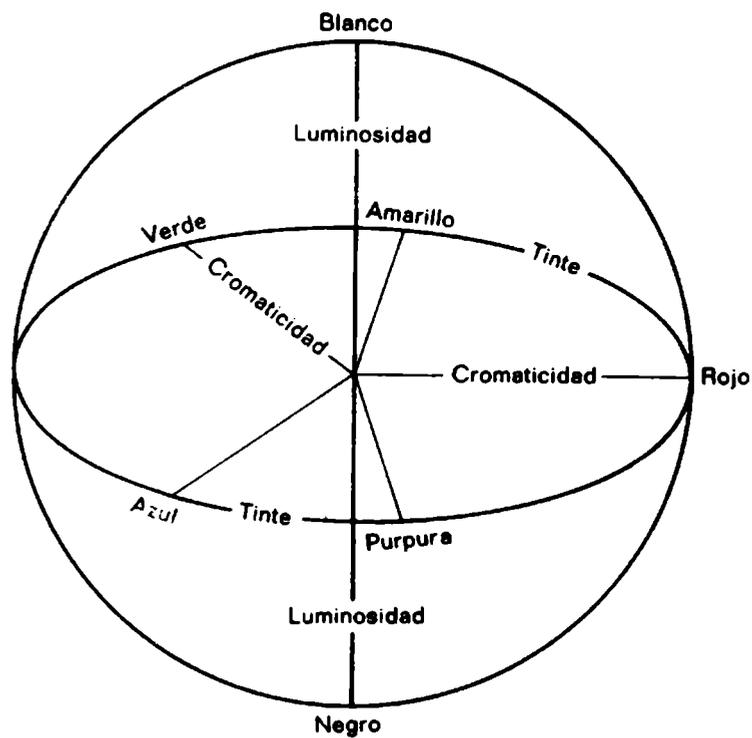


Fig. 6.—Esfera de color de Munsell.

Tinte o color específico.
 Cromaticidad o pureza del color.
 Luminosidad del color.

donde:

$$\begin{aligned}a &= 1,75 K f_r (1,020 X - Y) \\b &= 0,70 K f_r (Y - 0,847 Z) \\f_r &= \frac{0,51 (21 + 0,2 Y)}{(1 + 0,2 Y)} \\K &= \frac{1}{f_y Y_{\frac{1}{2}}}\end{aligned}$$

correspondiendo el subíndice 0 al patrón y el subíndice 1 a la muestra, o bien al original y al envejecido, respectivamente.

El significado geométrico del vector diferencia de color es el que se representa en la figura 7.

Generalmente las diferencias de color se presentan con el escalar ΔE .

El signo de los incrementos de los índices tiene el sentido físico que se indica a continuación:

- + ΔL más claro.
- ΔL más oscuro.
- + Δa menos verde (más rojo).
- Δa menos rojo (más verde).
- + Δb menos azul (más amarillo).
- Δb menos amarillo (más azul).

La variación de los parámetros a , b , L está esquemáticamente representada en la figura 8.

Prácticamente, sin embargo, los valores de ΔE no son suficientes para establecer una alteración de color. Es más correcto fijar la variación de los índices cromáticos y de luminosidad, de los cuales es función ΔE

c) Descripción del aparato

Se trata de un colorímetro Gardner AC-2A CIE, de alta sensibilidad, construido de acuerdo con las especificaciones del sistema CIE. Este instrumento posee tres escalas, y determina por lectura directa los valores triestímulo X , Y , Z , para lo cual previamente debe ser calibrado con un patrón.

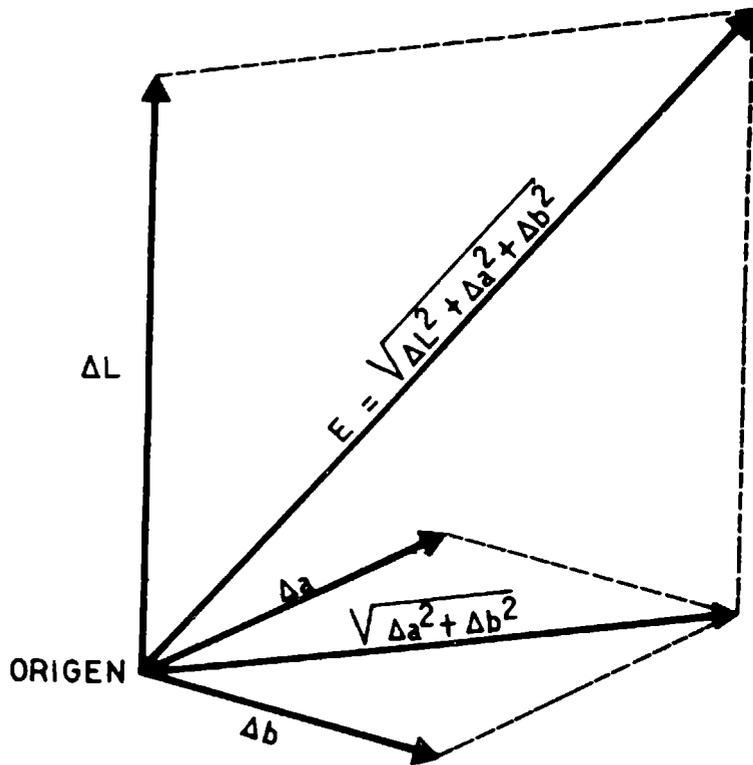


Fig. 7.—Significado geométrico del vector diferencia de color.

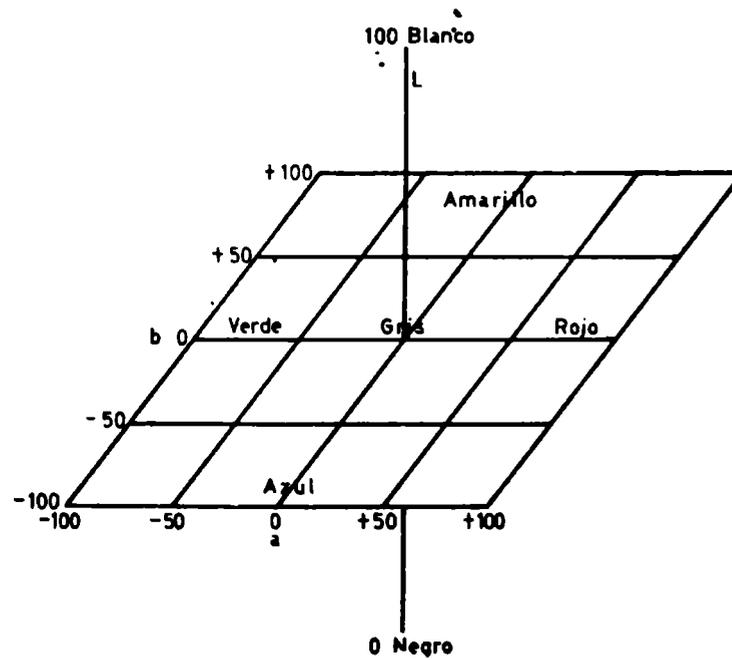


Fig. 8.—Diagrama de las dimensiones de color L, a, b.

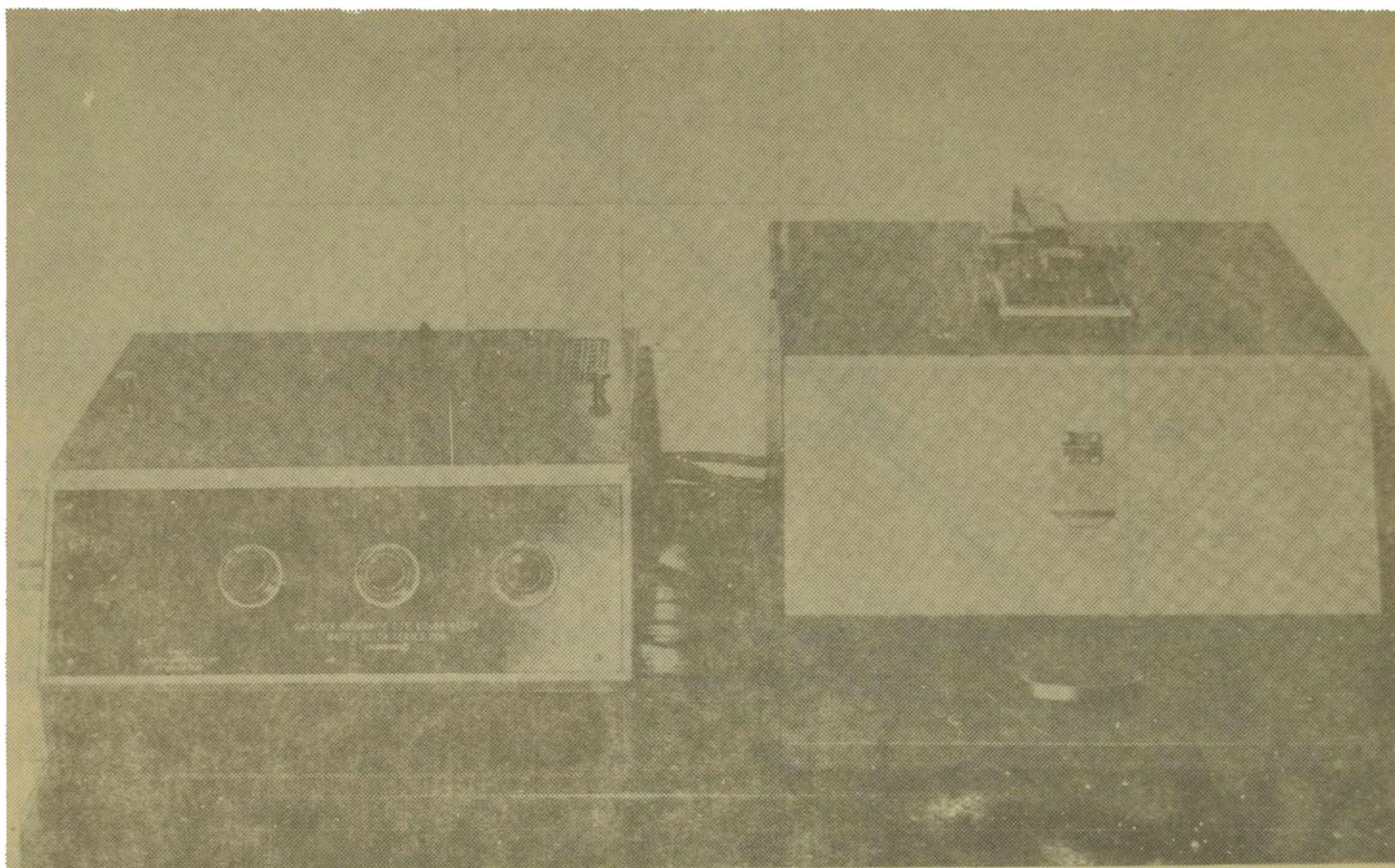


Fig. 9.- Aparato Gardner para medida de color de películas de pintura

El aparato mencionado consta de dos unidades: la primera de ellas posee el cabezal de exposición, donde se colocan las muestras; la segunda es la unidad de medida (fig. 9).

El cabezal de exposición posee un sistema óptico consistente en lentes y espejos que dividen la luz de la fuente en cuatro rayos, incidiendo éstos a 45° sobre la muestra y reflejándose luego en forma perpendicular a la misma. De este modo se logra la condición de $45^{\circ}, 0^{\circ}$. El hecho de que incidan cuatro rayos en la muestra tiene por objeto lograr mayor sensibilidad.

La luz reflejada, para ser evaluada, pasa independientemente a través de tres combinaciones filtro-fotocélula.

Las señales emitidas por las fotocélulas pasan a la unidad de medida, donde primero son amplificadas, y luego tres motores servo, conectados convenientemente a tres potenciómetros, llevan automáticamente a los diales ubicados en el frente de dicha unidad al valor correspondiente.

2.3 Brillo (fig. 10, 11 y 12)

El problema de determinar el brillo de una superficie pintada interesa por igual tanto a los técnicos encargados de juzgar las características de una pintura como a los mismos fabricantes. Resulta particularmente importante en ciertos tipos de acabado (barnices, esmaltes, lacas a la piroxilina o de horno, etc.) que son apreciados por el usuario en forma objetiva en base a las características de brillo que presenta la superficie obtenida con los mismos.

La determinación es igualmente importante en el caso de productos para interiores, que deben ser, en algunos casos, de poco brillo, y en otros carecer de él (acabado mate).

Generalmente, al comparar el brillo de dos superficies, se tiene en cuenta fundamentalmente la claridad de la imagen obtenida sobre la misma, en determinadas condiciones de iluminación. Precisamente se define en forma general como brillo el poder de una superficie para reflejar la luz por reflexión especular, es decir el tipo de reflexión proporcionada por un espejo.

El procedimiento más usual que utiliza el laboratorista es el de comparar visualmente dos superficies pintadas entre sí, o también emplea paneles estandarizados de brillo decreciente. En todos los casos la luz deberá incidir sobre la superficie con el mismo ángulo. Observaciones a cargo de un mismo operador pueden dar resultados razonablemente comparables; sin embargo, dos o más operadores pueden llegar a emitir opiniones diferentes.

Es fácil darse cuenta, entonces, que la apreciación del brillo de una superficie está, en esas condiciones, afectada por numerosas variables. Se trata de una sensación o de una percepción sensorial, que no es ni puramente material ni puramente mental, y que varía de un individuo a otro.

Sobre esta base se desarrollaron las primeras especificaciones argentinas sobre el tema, hace ya varios años. En ellas, el brillo de las películas de pintura se clasificaba de la siguiente manera: mucho (caso de las pinturas muy brillantes o esmaltes), cuando por observación de la superficie a 90° con respecto a la visual del observador, se aprecia una imagen reflejada de contornos nítidos; regular (pinturas al aceite, denominadas corrientemente como brillantes), cuando realizando la observación de las condiciones mencionadas se obtiene una imagen de contornos difusos; poco (pinturas semibrillantes o semi-mate) cuando no se aprecia imagen observando en las condiciones precitadas, pero sí aparece imagen reflejada de contornos difusos por observación a 45 grados; y nada (pin-

turas para paredes interiores, por ejemplo), cuando en ninguno de los dos casos hay imagen reflejada.

Pese a que de la manera expuesta precedentemente quedan limitadas las condiciones de observación y, en consecuencia, el error, subsisten los inconvenientes mencionados referentes a la apreciación personal de los diferentes operadores involucrados en la tarea.

De ahí entonces que modernamente, la técnica trata de evitar tales anomalías, adoptando dispositivos de medida que eliminan el aspecto personal. En estos dispositivos, la determinación de brillo consiste en la medida de la luz reflejada especular, en condiciones tales que el ángulo de visión es siempre igual al ángulo de incidencia.

La mayor parte de los medidores de brillo o "glossmeters", empleados en la actualidad, miden fotoeléctricamente la intensidad de un rayo de luz reflejado por la superficie en examen. Si bien el uso del aparato no permite reunir todas las percepciones sensoriales involucradas en el concepto de brillo, hace referencia a la más importante, que es lo que se denomina generalmente claridad de la imagen reflejada, a la que ya hemos hecho referencia más arriba.

Todos estos equipos han sido diseñados para la medida de brillo de superficies tales como películas de pinturas, esmaltes, barnices o lacas, así como también de materiales cerámicos, plásticos, papel, metales, etc. Son particularmente aptos para registrar diferencias con respecto al brillo original, y principalmente la disminución del mismo como consecuencia de la acción del agua o de agentes químicos, de procesos de envejecimiento por acción del calor o de la luz, de efectos abrasivos, etc.

Los aparatos más corrientes en nuestro medio están constituidos por dos partes fundamentales: el instrumento propiamente dicho, dotado del dispositivo de medición (un galvanómetro), la fuente de energía y los controles de ajuste; y la unidad de medida, que comprende la fuente luminosa, el sistema óptico y la célula fotoeléctrica; esta unidad se conecta con el instrumento para realizar las mediciones y se coloca generalmente sobre el objeto cuyo brillo se desea medir.

El instrumento puede operar tanto por conexión directa a la línea; como con baterías lo que lo hace apto tanto para control de laboratorio como para ensayos de campo. Es muy importante ponerse a cubierto de variaciones de voltaje, que inciden directamente en la exactitud de la medida.

Los "glossmeter" están diseñados para la determinación del brillo denominado especular (brillo o "brillantez" de la luz reflejada), y para definir el mismo es necesario especificar las condiciones de medida que surgen de las características geométricas del sistema óptico: el ángulo de

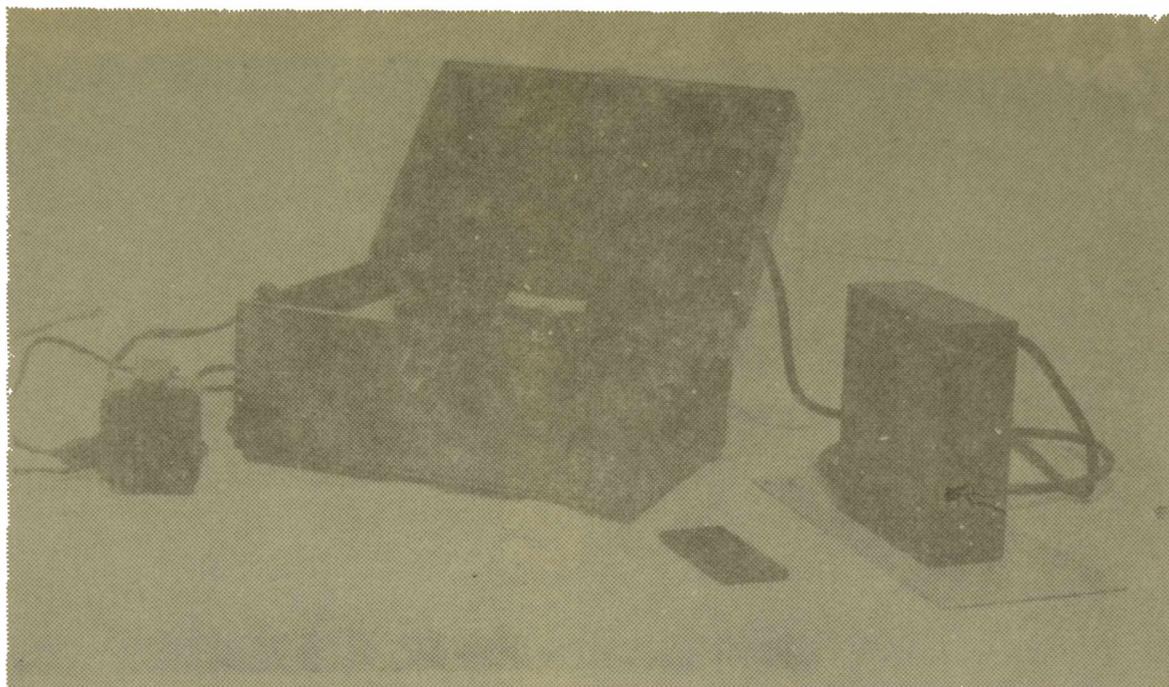


Fig. 10.- Glossmeter (medidor de brillo): en el centro el instrumento propiamente dicho; a la derecha la unidad de medida equipada con célula fotoeléctrica

incidencia (igual al ángulo de reflexión) y la dispersión angular o ángulo de dispersión en la dirección de reflexión.

La elección del ángulo de incidencia varía según los objetos cuyo brillo se desee medir. Se ha encontrado que para pinturas, la mejor correlación con la observación visual corresponde a un ángulo de incidencia y de reflexión de 60 grados. Para otros materiales se emplean ángulos de 45 grados (cerámicos) o de 75 grados (papeles). Un mismo material, medido con diferentes ángulos, proporciona valores de brillo diferentes.

El ángulo de dispersión depende fundamentalmente de la distancia focal de los lentes y del tamaño del diafragma utilizado del lado receptor. Para cada tipo de ensayo se requiere una unidad de medida diferente.

Las medidas se realizan con respecto a patrones de brillo.

El "standard", fundamental para las medidas de brillo lo constituye el espejo perfecto que refleje el ciento por ciento de la luz incidente, en la dirección especular. Un espejo perfecto de esta clase no existe: en su lugar el aparato utiliza un vidrio negro pulido. La reflexión especular del mismo se calcula de su índice de refracción, y en el caso del vidrio de Carrara negro, que es el más utilizado, el mismo refleja el 9,6 % de la luz reflejada por el espejo perfecto. La reflexión del espejo perfecto se indica, por razones de conveniencia o de comodidad, con el valor 1 000 y en esa escala el aparato proporciona, con el "standard" de vidrio negro,

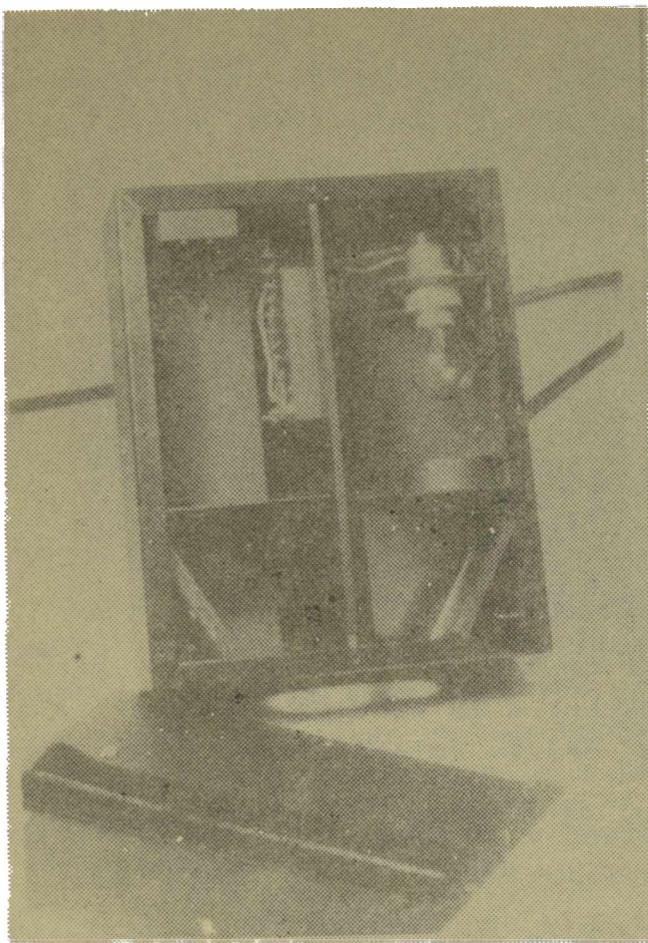


Fig. 11.- Unidad 660 A (se ha retirado la tapa de protección para medir brillo a 60° en pinturas brillantes)

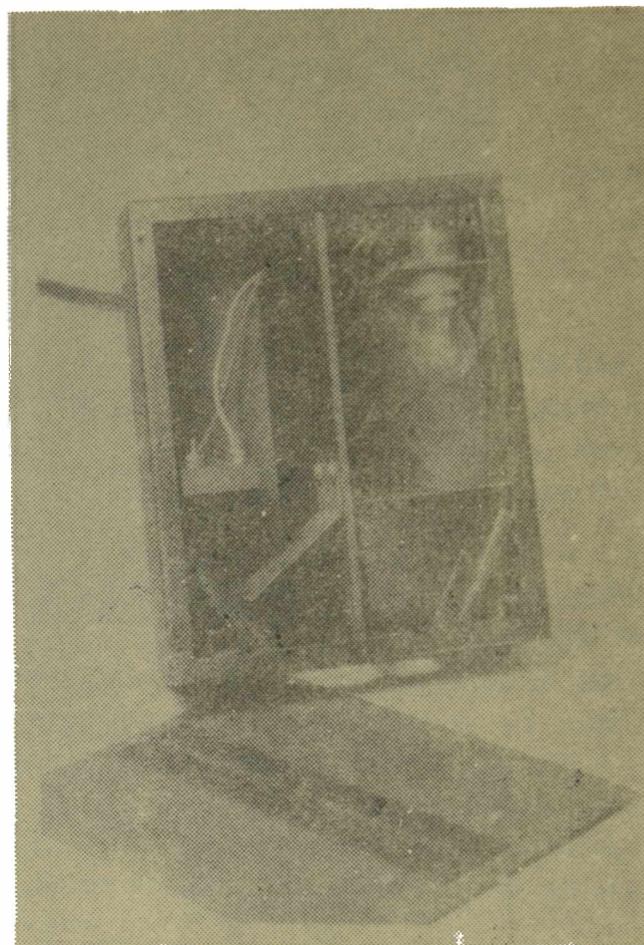


Fig. 12.- Unidad 660 C para medida de brillo a 60° en pinturas mate y semimate

una lectura que permite ajustar a 96 la escala citada. Hecho este ajuste, todas las lecturas que se obtengan a continuación quedan automáticamente expresadas en la escala que considera al espejo perfecto como 1000, y en esta escala el brillo se expresa como valores por mil, aún cuando usualmente las medidas obtenidas se indican sólo con el número.

En pinturas no se alcanzan nunca valores superiores a 100, que es, por otra parte, el valor máximo en la escala del instrumento.

Una vez calibrado el aparato, reemplazando el "standard" de vidrio negro por las superficies a medir, se obtienen rápidamente los valores correspondientes a cada una. La luz reflejada, ya sea por el patrón de brillo o por la superficie que se compara con él, incide sobre la célula fotoeléctrica, y la excitación que produce en la misma es registrada por el galvanómetro en la escala. Se debe controlar periódicamente el ajuste

con el valor que suministra la superficie de comparación.

El aparato puede ser calibrado también para el otro extremo de la escala, utilizando un bloque de carbonato de magnesio, que proporciona una superficie perfectamente reflectante y completamente difusa, dando una lectura de 2,5. En esta zona de la escala se registran los valores para superficies mates, "egg-shell", semi mates, etc.

Defectos de la película, tales como irregularidades, marcas de pincel, etc., inciden sobre la lectura, por lo que se recomienda tener en cuenta este factor al hacer la evaluación correspondiente.

2.4 Uniformidad de película

Una de las propiedades que inciden en el valor decorativo de una película es su uniformidad. A este efecto son concurrentes varios factores.

Uno de dichos factores es la capacidad de nivelación de la película, que está relacionada con la facilidad de fluir.

Las pinturas brillantes ven afectada la intensidad del brillo de su película por falta de nivelación, que se traduce en pronunciadas marcas de pincel, las que inciden además sobre el aspecto general de la misma.

Las películas de color generalmente se obtienen por mezcla de dos o más pigmentos de colores diferentes para lograr el matiz deseado. La diferencia de densidad entre ellos y el tamaño y forma de sus partículas pueden llegar a producir separación de pigmentos en la película durante su secado y producen de tal forma variaciones de intensidad en distintas zonas de la misma.

Una incorrecta selección del pigmento en lo que respecta a su mojabilidad por el vehículo, produce fenómenos de aglomeración zonal de partículas del pigmento con la consiguiente falta de uniformidad de la película.

La técnica de aplicación puede incidir en la obtención de una película uniforme. Es conocido el hecho de la aplicación de lacas a soplete con formación de piel de naranja. Entre los factores que inciden en la aparición de este fenómeno podemos citar la excesiva volatilidad del solvente y la incorrecta presión de aplicación.

En resumen en la uniformidad del acabado de la película influyen tanto la correcta formulación como las condiciones técnicas de su aplicación.

En las fig. 13 y 14 se observan algunos efectos de la película de pintura.



(Por cortesía de la I.C.I. Paints Division, Slough)

Fig. 13. Formación de cortinas a causa de una aplicación defectuosa. También es evidente la formación de arrugamientos.

3. ASPECTO PROTECTOR

Las técnicas empleadas para determinar el carácter protector de una película pueden dividirse en dos grupos: ensayos reales en servicio (que tienen el inconveniente de su larga duración), y ensayos en laboratorio.

Los primeros son los que realmente dan la información exacta respecto a su durabilidad.

Sin embargo es común que deba dictaminarse sobre las bondades de un producto en un tiempo relativamente breve. Para ello se recurre a las técnicas de laboratorio, que en general tratan de reproducir en forma acelerada, las condiciones que debe soportar la película en sus condiciones normales de uso.

Estas técnicas son el producto de continuas búsquedas de correlación entre resultados obtenidos en laboratorio y los que se obtienen efectiva-



*(Por gentileza de la British Standards Institution
de la I.C.I. Paints Division, Slough)*

Fig. 14. Flotación de colores y lagrimeo. Glosario de Términos de Pintura B.S.2015:1953.

mente en servicio.

Otros ensayos tienden a informar sobre una exigencia particular, a la que podría estar sometida la película durante su uso.

A continuación se describen las diferentes técnicas de ensayo a que hicimos referencia.

3.1 Durabilidad de películas de pintura medida por medio de ensayos de envejecimiento.

La acción destructora de los agentes atmosféricos sobre una película de pintura o de barniz, es debida a una combinación de factores tales como la luz solar, cambios de temperatura, agua de lluvia, humedad ambiente, etc. Estos factores tienen ciertas características cíclicas, luz y calor durante el día, oscuridad y descenso de temperatura durante la noche, pero no se pueden establecer o predecir condiciones fijas anuales para un determinado lugar, y menos comparar diferentes zonas entre sí. La exposición de un material en un determinado lugar puede dar resultados completamente diferentes a los que se obtienen en otro. La acción del medio ambiente du-

rante los meses invernales no puede ser comparada con un período de similar extensión durante el verano. Un clima tropical difiere notablemente de uno templado o frío. Una atmosfera rural ocasiona menor daño que una industrial o marina.

Cualquier resultado que se presente, referido a un determinado lugar o trabajo, deberá estar acompañado de una información mínima relativa a las características climáticas de la zona, cantidad de agua caída, humedad relativa ambiente, cantidad de luz que han recibido los materiales expuestos, contaminación ambiental si se trata de lugares industriales, etc. Esto es imprescindible a fin de poder evaluar correctamente el deterioro sufrido.

La evolución de las características iniciales de un "film" de pintura o de barniz se establece tanto por procedimientos acelerados de exposición al exterior, como mediante el uso de aparatos especiales de laboratorio, que tratan de reproducir diferentes condiciones climáticas.

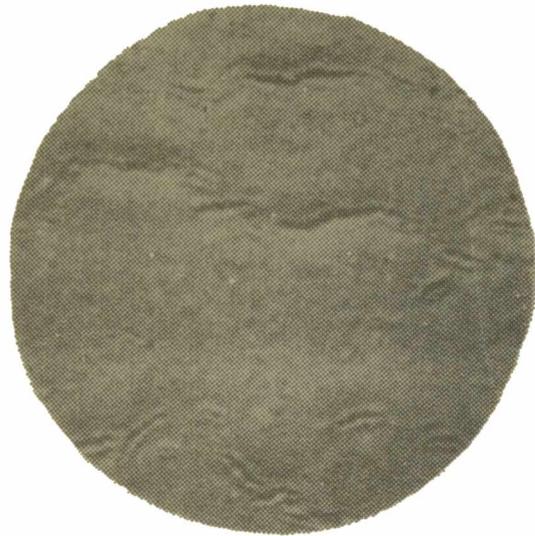
5.1.1 Ensayos de exposición a la intemperie

La mayor parte de los países tecnológicamente adelantados, y dentro de cada país los laboratorios de control o de investigación, estatales o privados, así como los de los fabricantes de pinturas, poseen estaciones experimentales de ensayo al exterior, donde las pinturas y materiales afines son expuestos en condiciones perfectamente normalizadas.

Dichos ensayos son efectuados sobre probetas de madera, fibrocemento, acero, aluminio u otros metales, según el tipo de estudio que se quiera realizar y la naturaleza de la pintura en experimentación. Dichas probetas se preparan con esquemas, que, en cuanto a número de manos y espesores, son similares a los que se utilizarán luego en la protección al exterior.

Normalmente los paneles citados son expuestos en pupitres como los que muestra la fig. 19, de madera o metálicos (en este último caso las probetas deben ser convenientemente aisladas), orientados (en nuestro hemisferio) hacia el norte para hacer más rigurosas las condiciones de exposición, y en posición vertical o inclinados 45 grados con respecto a la horizontal. En estas condiciones reciben el máximo de luz solar y se agudiza el efecto destructivo de las lluvias. De esta manera se logra una aceleración de resultados 2 a 5 veces con respecto a lo que ocurre en la realidad, donde los materiales pueden estar expuestos con diferentes orientaciones, lo que traerá aparejada diferente durabilidad.

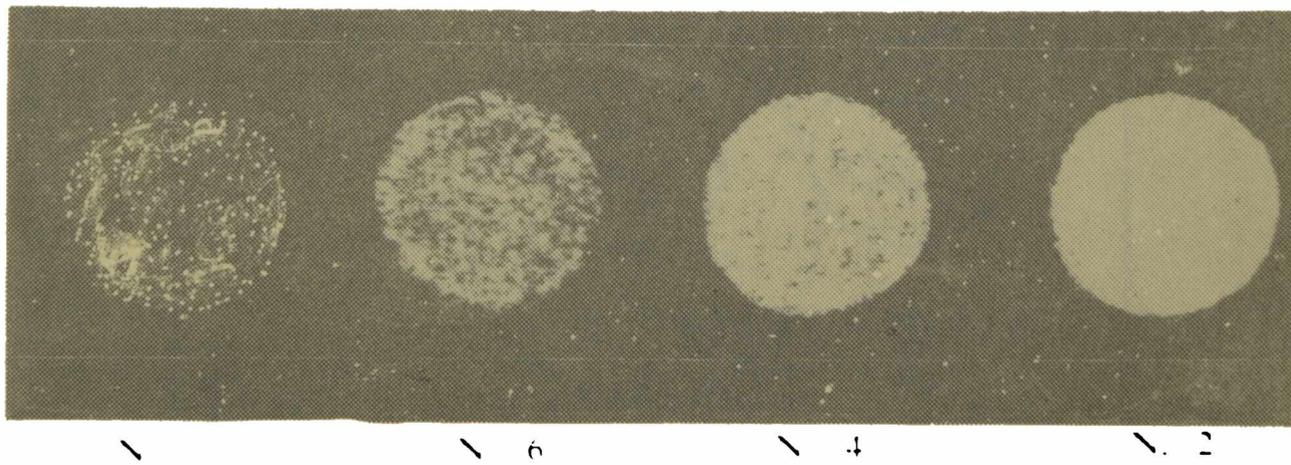
Estos paneles deben ser inspeccionados a intervalos regulares (p. ej. mensualmente durante el primer año, y trimestralmente luego de dicho lapso), a fin de determinar propiedades tales como aspecto general, tizado, erosión, escamado, cuarteado, agrietado, fijación de polvo, aparición de



*(Con la amable autorización
de la Federation of Societies
for Paint Technology
y de A.S.T.M.)*

N. 8, ampliado 10 veces.

Fig. 15.- Tipo de cuarteado, según norma ASTM



*Con la amable autorización de la Federation of
Societies for Paint Technology and A.S.T.M*

Fig. 16.- Escala de tizado, según norma ASTM

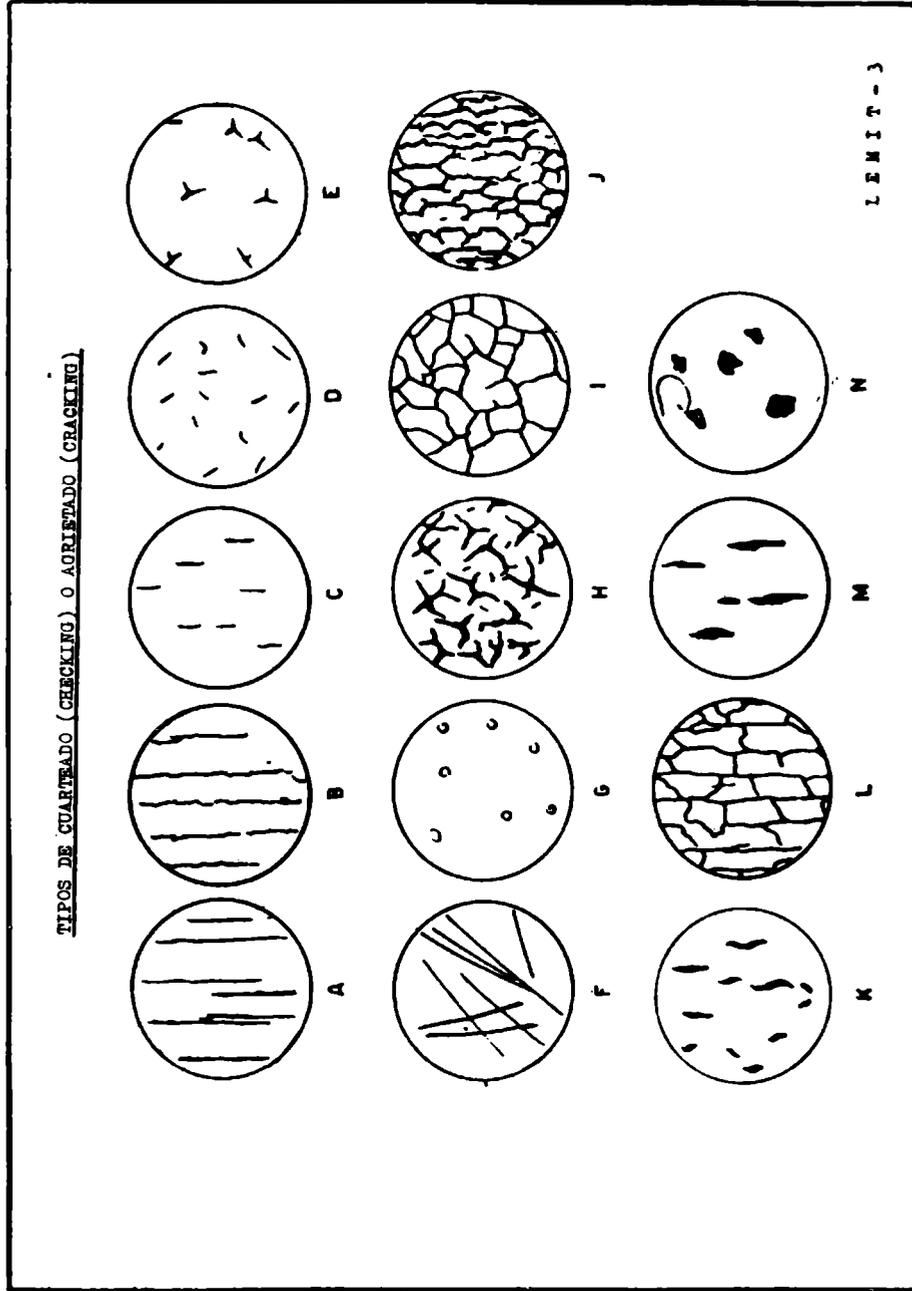


Fig. 17.- Tipos de cuarteado (checking) de pinturas

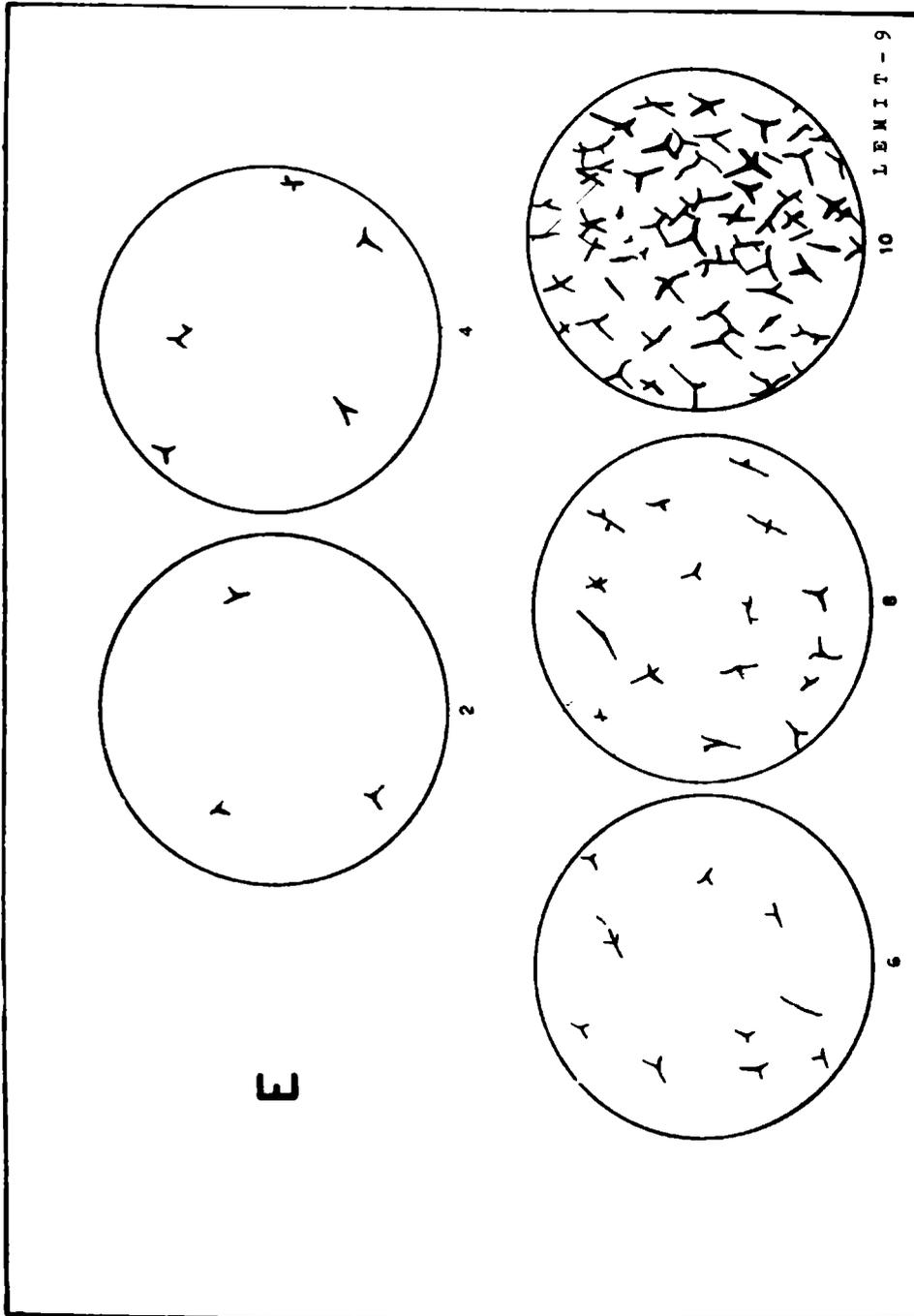


Fig. 18.- Tipo E de cuarteado - Escala de intensidad

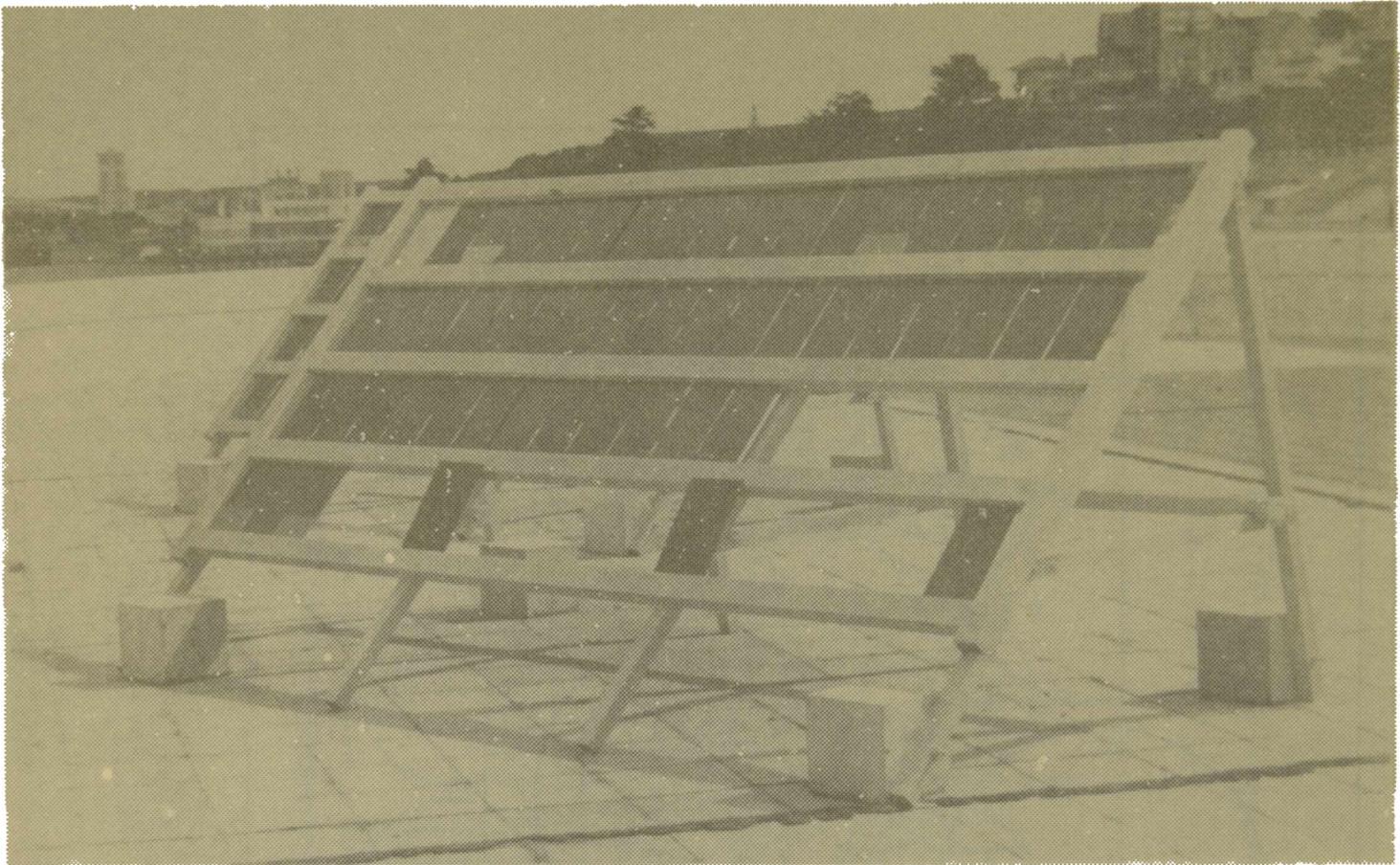


Fig. 19.- Bastidores para exposición de paneles al exterior

moho, y realizar medidas de brillo y de color del "film".

Evidentemente se trata de una tarea larga, que no puede considerarse efectiva si el laboratorio de control debe proporcionar resultados a corto plazo, pero que resulta sumamente útil para el profesional o para el investigador a cargo de la misma, ya que le permite registrar y archivar datos correspondientes a las diferentes pinturas del mercado, y evaluar posteriormente dichos resultados en forma estadística. Esta información se actualiza permanentemente. El laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas de la Provincia de Buenos Aires (LEMIT), institución que se ha destacado por sus investigaciones sobre este tipo de materiales, tiene en marcha experiencias de más de 10 años de duración sobre diferentes productos.

Paralelamente se lleva un registro sobre las condiciones del lugar de exposición durante el período correspondiente.

La evaluación de los resultados se realiza en base a especificaciones, pudiéndose citar por lo completas las normas de la American Society for Testing Materials (A.S.T.M.), donde por medio de escalas tipo se hace una evaluación de las propiedades que se indican a continuación:

a) Tizado (chalking), fenómeno que se manifiesta por la presencia en la superficie del "film" del pigmento (fig. 16), en forma de un polvo finamente dividido y más o menos fácilmente removible. Se dan 4 grados de tizado, el que puede determinarse por frotamiento a presión, con aparatos especiales. Una escala fotográfica permite comparar el tizado de la muestra con los tipos establecidos en la especificación. Esta falla se debe al deterioro del vehículo de la pintura, por acción de la luz solar la luz ultravioleta es uno de los agentes de deterioro más importantes al exterior. De las radiaciones de dicho tipo que llegan a la superficie pintada, parte son reflejadas, parte absorbidas y parte transmitidas. Si la mayor parte es transmitida o reflejada, lo que puede conseguirse con pigmentos tales como bióxido de titanio, óxido de cinc, aluminio, etc. el deterioro es mínimo; si una parte importante es absorbida, se transforma en energía química y da como resultado reacciones en el "film" que conducen a su deterioro. Esta es la razón por la cual los productos no pigmentados (barnices) son más sensibles a la agresión atmosférica, y en consecuencia su durabilidad es menor.

b) Ampollado (blistering): se refiere, como su denominación lo indica, a la presencia de ampollas en la superficie pintada, como resultado de pérdida de adhesión por absorción de agua. la norma ASTM D-714-56 da 16 grados para esta falla, diferenciados en tamaño e intensidad.

c) Cuardeado (checking): se trata de la rotura superficial de la película de pintura, que no llega hasta la capa de base (fig. 15, 17 y 18). Si se requiere mucha precisión en la evaluación, puede hacerse una diferenciación entre la falla que es visible a simple vista y aquella que necesita de aumento (10 a 100 diámetros) para ser registrada. la norma ASTM D-660-44 da 4 grados de cuardeado y una escala fotográfica de comparación.

d) Agrietado (cracking): se denomina de esta manera a la falla anterior, cuando interesa la totalidad del espesor del sistema protector, dejando visible la superficie de base. Puede presentar diferentes características de irregularidad, por lo que siempre es conveniente, para su definición, comparar con patrones de tipo e intensidad previamente establecidos. la norma ASTM D 661-44 da 4 grados de cuardeado, pero estudios realizados por el FMFF indican la conveniencia de utilizar la escala elaborada por este instituto, donde figuran 14 tipos y 5 intensidades diferentes para

cada caso. El cuarteado y el agrietado ocurren principalmente por mala formulación de la pintura, aunque también en productos de buena calidad, pueden aparecer luego de transcurrido un tiempo muy prolongado de exposición a la intemperie.

e) Escamado (flaking o scaling): se trata del desprendimiento de trozos de película en forma de escama, por pérdida de adhesión con respecto a la superficie sobre la que ha sido aplicada. Generalmente está precedido este defecto por la aparición de cuarteado, agrietado o ampollado; normalmente es consecuencia de un proceso de oxidación o de ataque del sustrato, cuando éste no es metálico, debido a que el mismo ha quedado expuesto como consecuencia de las fallas citadas. La norma ASTM D 772-47 da 4 grados de escamado (fig. 20).

f) Oxidación (rusting): la aparición de esta falla puede deberse, en primer término, a las defectuosas propiedades anticorrosivas de todo el sistema o a un bajo poder inhibidor del fondo antióxido empleado. También puede tener lugar por el hecho de que el sustrato ha quedado al descubierto por ampollado, cuarteado o agrietado, o también por deterioro mecánico (choques, golpes, etc.). El primer caso se manifiesta en forma de puntos aislados, que en un determinado momento afloran a la superficie del "film". En el segundo se trata de oxidación localizada en la zona de impacto. La escala europea de grados de oxidación de superficies metálicas protegidas por pinturas, asigna valores de 1 a 10 para los grados de oxidación y de 10 a 1 para los grados de protección respectivos, empleándose para la comparación fotografías tipo.

g) Modificaciones de color y de brillo: las primeras son consecuencia del empleo de pigmentos de baja resistencia a la luz, o de productos que originan excesivo tizado; se trata de un defecto de formulación, si bien es necesario hacer notar que no todos los pigmentos tienen similares características de resistencia. La pérdida de brillo puede deberse a excesivo tizado, así como también a una alteración de las propiedades del vehículo. Ambas características se determinan mediante el empleo de aparatos especialmente diseñados para ese fin.

3.1.2 Envejecimiento acelerado

Estos equipos son relativamente complejos, y en ellos se dan las condiciones necesarias para acelerar el deterioro o la desintegración de películas de pintura o barniz, obteniendo resultados en lapsos mucho más breves. Generalmente, un mes en estos aparatos equivale a un año al exterior.

Muchos han sido los dispositivos utilizados en el transcurso del tiempo, pero los Weather Oimeters o intemperiómetros son los más empleados en la

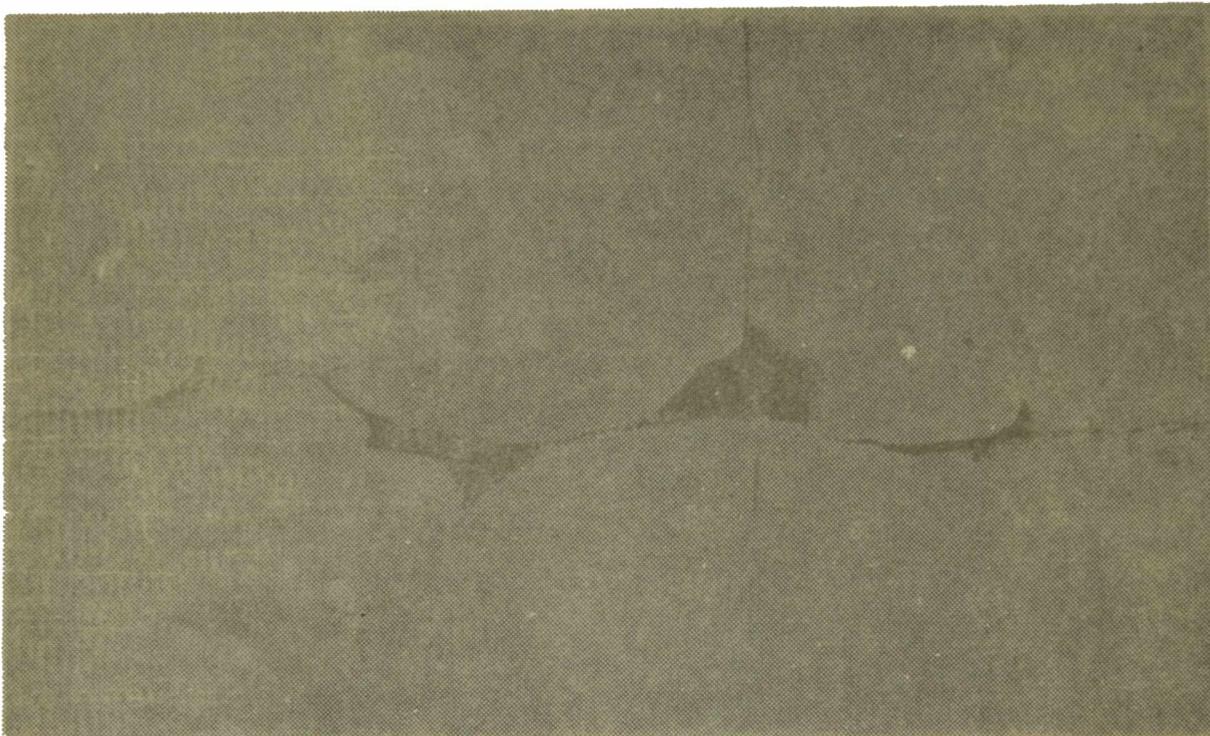


Fig. 20.- Descascarado de una película de pintura incorrectamente aplicada (mala preparación de la superficie)

actualidad. En ellos se reproduce la acción de la luz solar, del agua y de la temperatura ambiente, existiendo posibilidades de acelerar la oxidación (mediante suministro de ozono) o de crear condiciones similares a las de un clima industrial, por el empleo de anhídrido sulfuroso o de dióxido de nitrógeno.

El aspecto más importante relativo a estos equipos está dado por la fuente de energía radiante que utilizan. Descartadas las lámparas de mercurio empleadas originalmente, actualmente el problema queda circunscripto al empleo de arcos voltaicos con electrodos de carbono, cerrados o abiertos, y a las lámparas de xenón. Lo importante es que el espectro de la luz suministrada sea lo más próximo posible en su distribución energética al de la luz solar.

La fuente luminosa tiende a reproducir la decoloración que se observa al exterior, y fundamentalmente las fallas de cuarteado ("checking") y agrietado ("cracking"), como estas lámparas no reproducen exactamente la luz solar, existe siempre la posibilidad de mala correlación en algunos casos. La energía debe ser absorbida para que se produzca la degradación de

los polímeros constituyentes de los vehículos de las pinturas. Las diferencias más importantes entre las dos fuentes de luz, natural y artificial, se encuentran entre los 2 700 y 3 000 Angstrom.

Dentro de los dispositivos que emplean electrodos de carbono, el más moderno es el Atlas Sunshine XW, que se muestra en la fig. 21, cuya lámpara posee tres pares de electrodos, los que forman tres arcos que funcionan alternadamente, pero suministrando energía luminosa en forma continua. La duración del conjunto oscila entre 18 y 20 horas. La luz emitida pasa a través de filtros especiales que retienen las radiaciones no convenientes. El consumo de electrodos es grande, y también el costo operativo, por cuanto este modelo es de arco abierto, es decir, posee un dispositivo especial que permite una lenta circulación de aire dentro de la lámpara, que arrastra los productos de combustión al exterior del aparato, con lo que se evita que se depositen cenizas sobre los filtros. Los modelos anteriores, a arco cerrado, que todavía se utilizan, trabajan con un arco simple (de un par de electrodos) encerrado también en un filtro; en este caso, las cenizas resultantes de la combustión se depositan en el interior del tubo, reduciendo la transmisión.

Un motor sincrónico regula permanentemente la posición de los electrodos a medida que los mismos se van consumiendo, lo que permite obtener un arco de luz constante. Una vez consumidos los carbones, el equipo se detiene automáticamente.

En los equipos más recientes, la fuente energética está constituida por lámparas de xenón, de 2 500 o de 6 000 watts, también provistas de los filtros respectivos. Estas lámparas, que se deterioran con el uso, deben ser reemplazadas cada 1 500 o 2 000 horas de trabajo. También los filtros de vidrio especial, ya citados, se cambian periódicamente. El espectro de estas lámparas es bastante más cercano al de la luz solar que el de las lámparas de carbón. Además tienen la ventaja de que pueden funcionar continuamente, por lo que se aprovecha para la experiencia las 24 horas del día.

El equipo se completa con un dispositivo que permite pulverizar agua en forma de lluvia, directamente sobre las probetas: el tiempo de humedecimiento puede ser modificado mediante programas que trae el aparato. Generalmente el agua se suministra en forma periódica, a fin de provocar choque térmico en la probeta, y en consecuencia en el "film" de pintura. Esta probeta está colocada en un tambor giratorio y a una distancia determinada de la lámpara. Se puede controlar la humedad relativa dentro del aparato en un rango amplio, y la temperatura sobre el panel se determina mediante un termómetro de búlbo negro (puede regularse entre 50 y 100°C). Es conveniente usar agua deionizada o destilada, a fin de evitar el depósito de sales sobre la película de pintura.

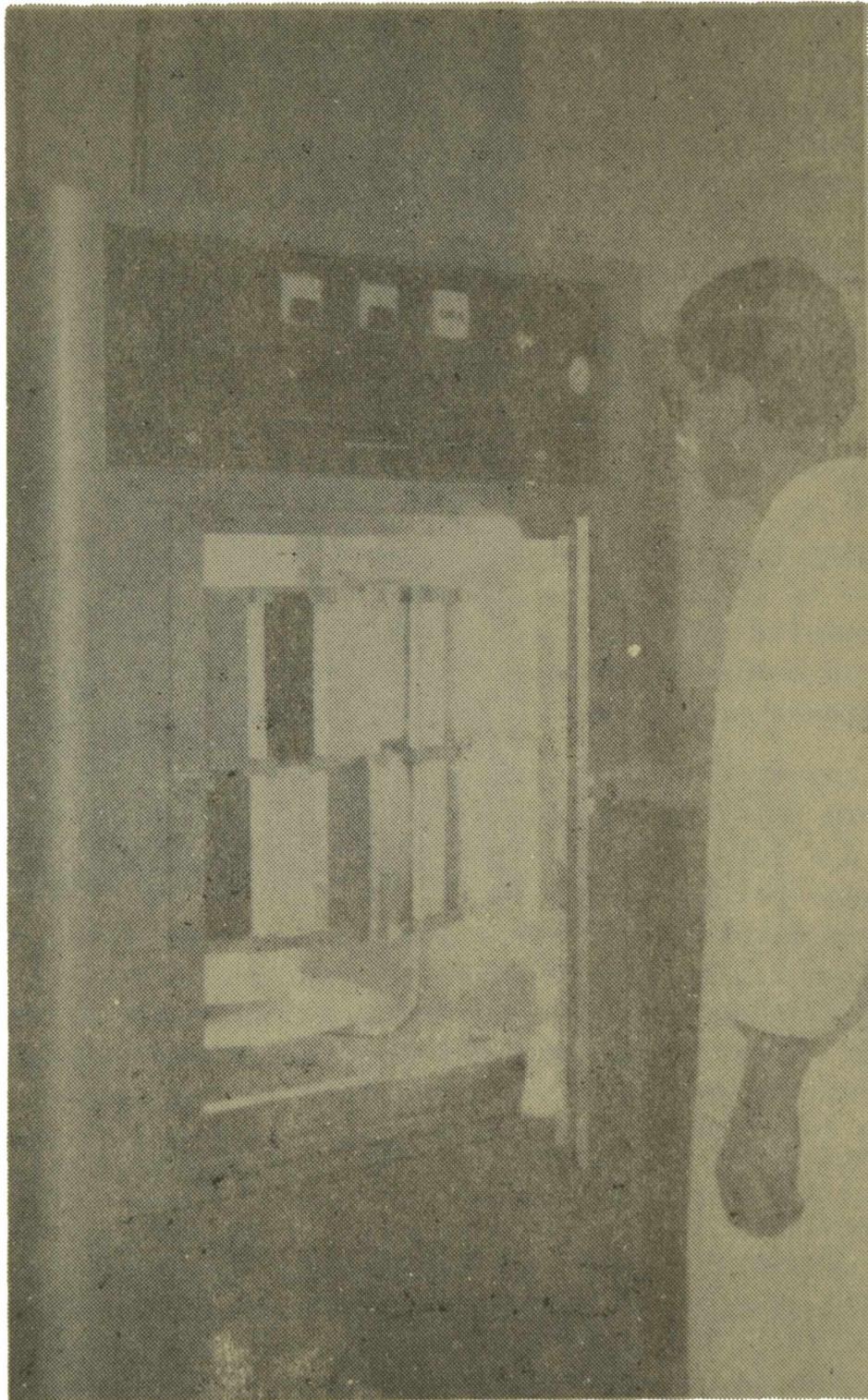


Fig. 21.- Weather-Ometer Atlas Sunshine Arc
(equipo para envejecimiento acelerado de pin-
turas).

Esta acción del agua, complementando la de la luz, afecta fundamentalmente las propiedades ópticas de la película (color y brillo), y es uno de los factores que provoca tizado.

El laboratorio debe controlar adecuadamente las experiencias que se realizan a fin de establecer con toda certeza los casos de similitud y de discrepancia con respecto al envejecimiento natural. La evaluación de las fallas se hace de la manera ya explicada para ensayo a la intemperie.

3.2 Protección contra la corrosión

En los laboratorios especializados se dispone de diferentes técnicas para evaluar la capacidad anticorrosiva de un recubrimiento. Entre ellas cabe citar las que emplean la cámara de niebla salina y la cámara de humedad y temperatura controlada.

3.2.1 Cámara de niebla salina

Permite someter películas aplicadas sobre soportes metálicos, o paneles metálicos de cualquier tipo, a la acción de una niebla de sal, atomizada en condiciones prefijadas de precisión, concentración y temperatura.

Las constantes de funcionamiento de estas cámaras están establecidas en la norma ASTM D-117, y son las siguientes: temperatura, $35 \pm 1^\circ\text{C}$, pH de la solución 6,5 a 7,2, concentración salina, $5 \pm 1 \text{ g } \%$ en peso; la cantidad de condensado por unidad de superficie también está establecida. La niebla no incide directamente sobre los paneles (que están colocados en posición vertical o con un ángulo entre 10 y 30 grados con respecto a la vertical), sino que es recibida por un deflector de acrílico. El condensado es recirculado, no así el que escurre de los paneles, que se elimina por la parte inferior de la cámara.

En pinturas, este equipo se usa sólo para el ensayo de revestimientos anticorrosivos, y tiende a reproducir las condiciones de un clima marino.

El ensayo puede hacerse más drástico, empleando duplicados de los paneles en los que, con un instrumento cortante se traza una cruz (X) dejando al descubierto el metal; de esta manera se crea una zona anódica y se favorece el ataque de la base. Un buen sistema anticorrosivo debe circunscribir la oxidación a la zona dañada. La aparición de ampollado, el progreso de la oxidación en el corte, la presencia de corrosión filiforme que se desplaza por debajo del "film", son datos que se tienen muy en cuenta en la evaluación del poder protector del sistema ensayado.

3.2.2 Cámara de humedad y temperatura controladas

Está diseñada especialmente para realizar ensayos de corrosión. Cons-

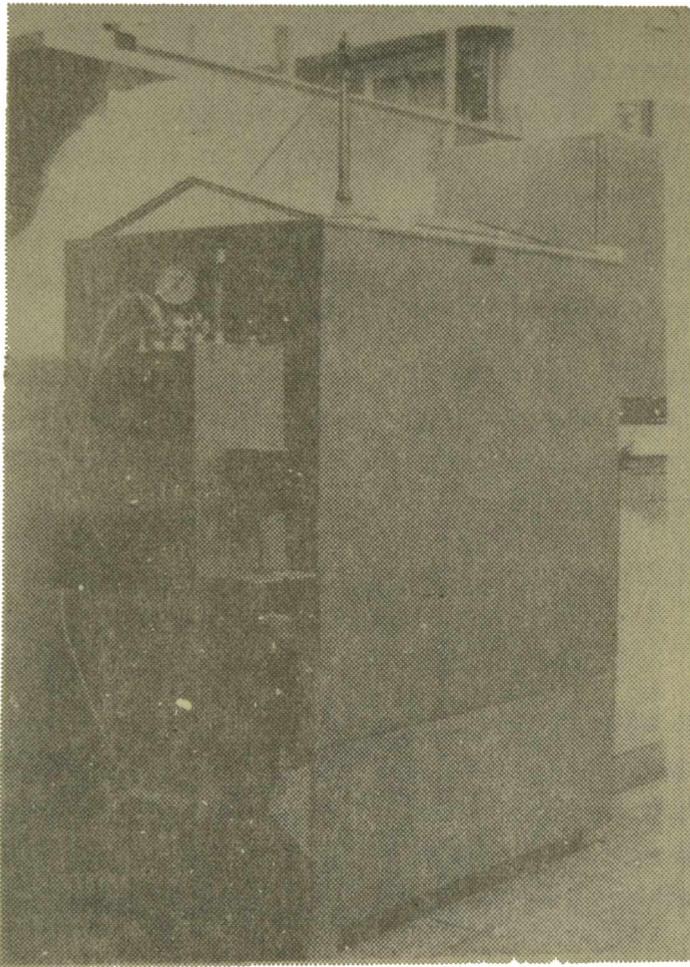


Fig. 22.- Cámara de niebla salina

ta de un gabinete aislado térmicamente, cuyo interior está construido en chapa de cobre; en uno de sus extremos tiene incorporado un tanque con agua, la que se calienta mediante un elemento eléctrico de inmersión (fig. 23). Un soporte de material plástico permite mantener las probetas de ensayo en posición vertical.

El equipo funciona de la siguiente manera: la temperatura varía de 42°C a 48°C en un período de 30 minutos y el calentador es desconectado automáticamente, la temperatura desciende hasta 42°C también en un período de 30 minutos. Tiene lugar así una condensación de humedad sobre los paneles en ensayo. El ciclo vuelve a repetirse automáticamente cada 30 minutos.

La circulación del vapor se realiza mediante un ventilador cuya velocidad se controla desde un panel situado en la parte exterior del aparato.

En las condiciones descritas el equipo cubre las exigencias de la especificación DEF 1053 Método 25. Ensayos más severos se pueden obtener

variando los rangos de temperatura.

Esta técnica se aplica no solamente a la determinación de la capacidad anticorrosiva de películas de pintura. Se emplea también para establecer la calidad de películas húmedas de protección temporaria de acero en tránsito y de otros metales y aleaciones.

El comportamiento de películas de pintura se juzga tomando en consideración los mismos parámetros que se emplean en el ensayo anterior.

El valor de este ensayo resulta de interés en el juzgamiento comparativo de diferentes muestras por la rapidez de su ejecución. Sin embargo no debe perderse de vista que su real valor resulta de establecer la respectiva correlación con el comportamiento del material expuesto en las verdaderas condiciones de servicio.

3.3 Resistencia a la abrasión

Se han desarrollado diferentes técnicas para medir la resistencia al desgaste de una película. En forma general podemos señalar que las mismas se fundan en la caída de arena u otro material abrasivo sobre la película a ensayar, o bien en la acción de desgaste que produce la rotación de ruedas abrasivas o papeles abrasivos adheridos a una herramienta que cumple un movimiento de vaivén.

Entre los aparatos que responden a la técnica mencionada en primer término se cuenta el "Gardner Sand Abrasion test" (método ASTM D 968). La fig. 24 muestra el aparato de ensayo. Como abrasivo se emplea un tipo de arena de granulometría determinada que se coloca en el embudo superior y se deja caer libremente sobre el panel pintado colocado inclinado a 45° respecto a la vertical. El ensayo consiste en medir la cantidad de arena en volumen para provocar el desgaste de una película de espesor determinado.

El "Taber Abraser" que responde a los principios enunciados en segundo término (fig. 25) está constituido por un juego de discos abrasivos que se apoyan sobre el panel a ensayar, soportando un peso determinado. La rotación se produce mediante el movimiento giratorio de la platina, a la que se sujeta el panel con la muestra en ensayo. Los discos y la carga se seleccionan en cuanto al poder abrasivo, de acuerdo a las exigencias que se requieren del material a ensayar.

Los resultados se expresan en pérdida de peso o disminución de espesor producido en número de revoluciones establecido.

Se conocen otros aparatos destinados a provocar el desgaste de películas o materiales de recubrimiento, pero todos ellos se basan en los

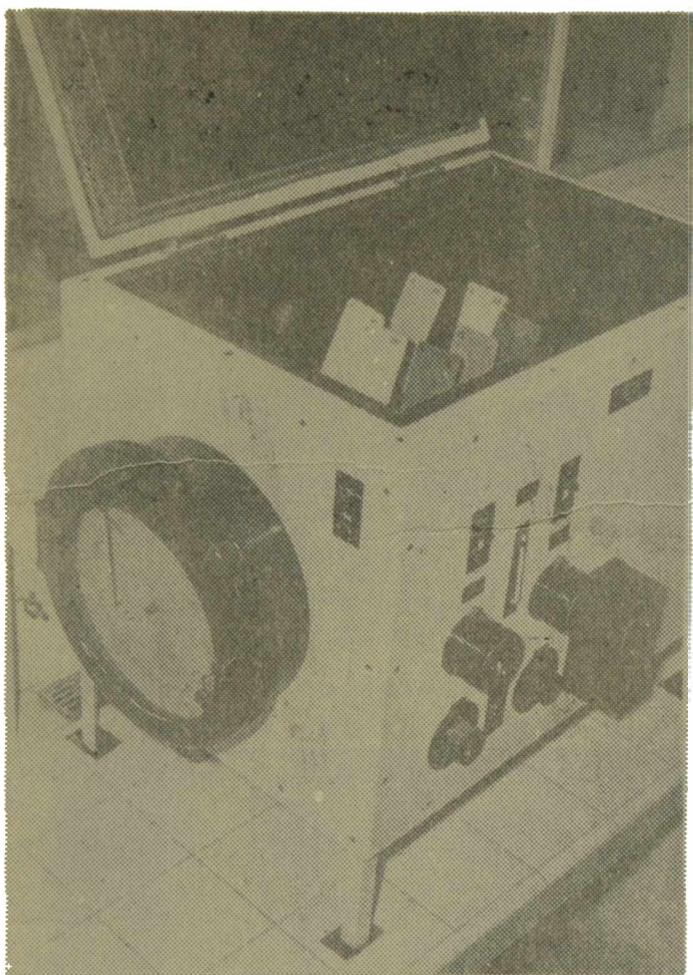
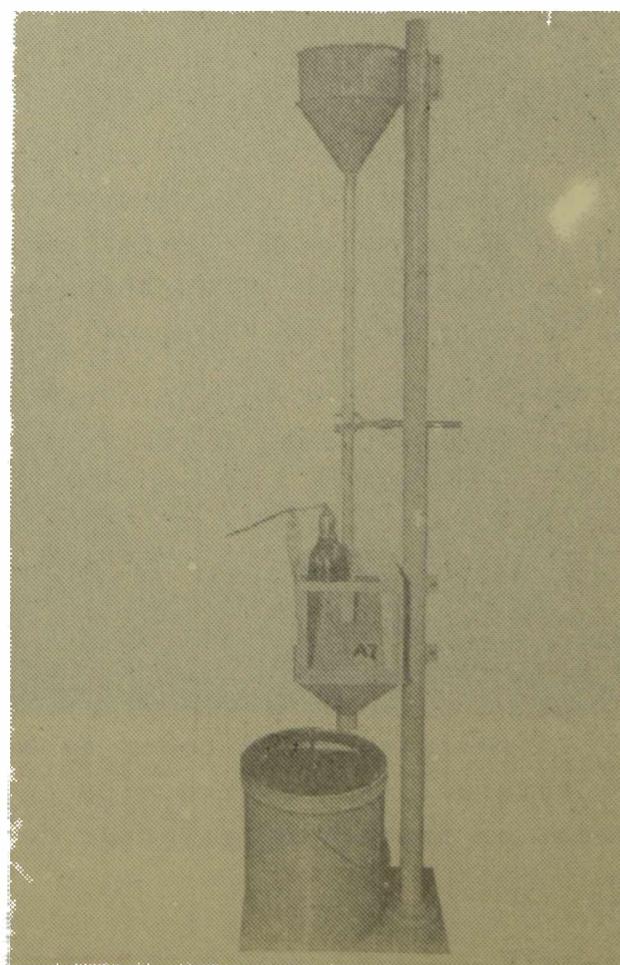


Fig. 23

Cámara de temperatura y humedad controladas

Fig. 24

Abrasión de películas de pintura por chorro de arena



fundamentos que indicamos más arriba.

Los resultados de estos ensayos tienen valor comparativo entre distintos materiales. Para expresarlos en valores absolutos debe establecerse previamente la respectiva correlación con los resultados del desgaste sufrido por las películas en servicio.

Los ensayos en servicio son importantes por el valor real que aportan al juzgamiento de la calidad de materiales. Uno de ellos es el que se lleva a cabo con pinturas o termoplásticos para demarcación vial (fig. 26).

Consiste en aplicar mediante maquinaria adecuada, franjas transversales al sentido de circulación del tránsito y registrar el desgaste producido por el pasaje de vehículos. Para ello se hace uso, de fotografías patrones como comparación (fig. 27).

Además del tiempo de exposición, resulta importante registrar el número de vehículos que han circulado durante ese tiempo. Es sumamente importante elegir la época del año más adecuada y las horas del día más favorables para realizar la aplicación de los materiales; debido a la acción decisiva que la humedad del pavimento y la temperatura ambiente juegan en el comportamiento posterior del material en servicio.

3.4 Resistencia a la luz, calor, agua y agentes químicos

El efecto que la luz y el calor ejercen sobre cierto tipo de vehículos de pinturas ya ha sido puesto de manifiesto en la primera parte de este texto. Además se indicó la influencia que algunos pigmentos tienen respecto a la luz.

Los ensayos de resistencia a la luz, calor, agua y agentes químicos en general, se llevan a cabo con el criterio de comprobar en el laboratorio, exigencias que se establecen en pliegos o normas que contemplan usos específicos o muy particulares de recubrimientos protectores o decorativos.

Los ensayos se llevan a cabo sobre películas aplicadas en paneles soporte de composición, dimensiones y formas establecidas.

Para determinar la resistencia a la luz, la película de pintura se somete, en cámaras especiales, a la acción de la luz ultravioleta o lámpara de arco, durante un período de tiempo que varía de acuerdo al material. Al final del ensayo se realizan las comprobaciones colorimétricas con respecto de una muestra que no ha sido expuesta.

La resistencia al calor de materiales que estarán sometidos a altas temperaturas, como cierto tipo de esmaltes a base de aluminio para ser empleados en protección exterior de chimeneas, se establece calentando en

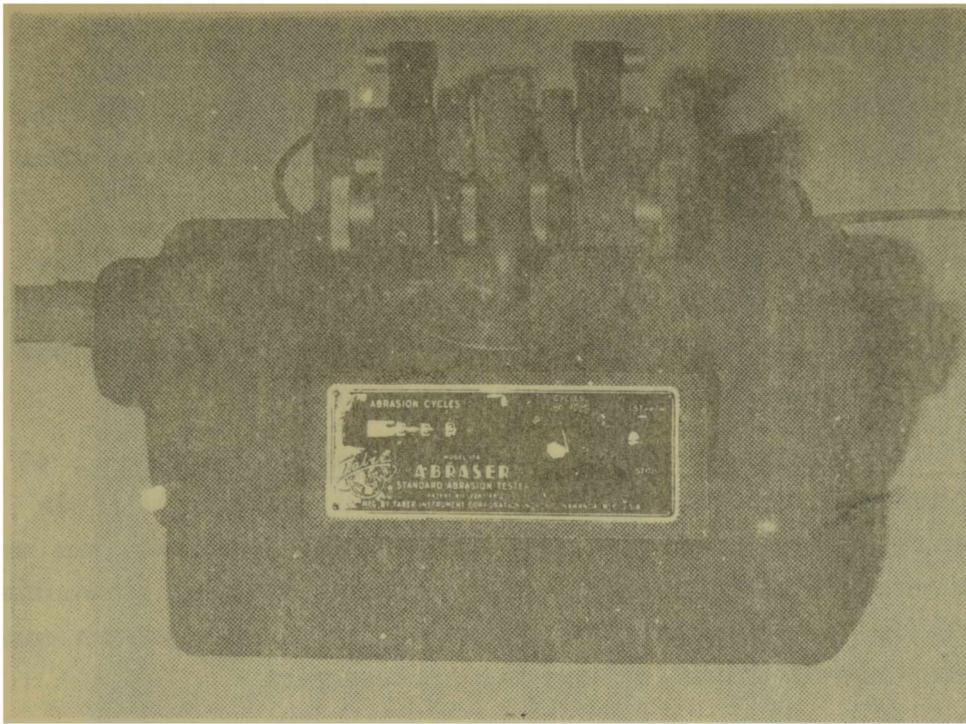


Fig. 25
Taber abraser

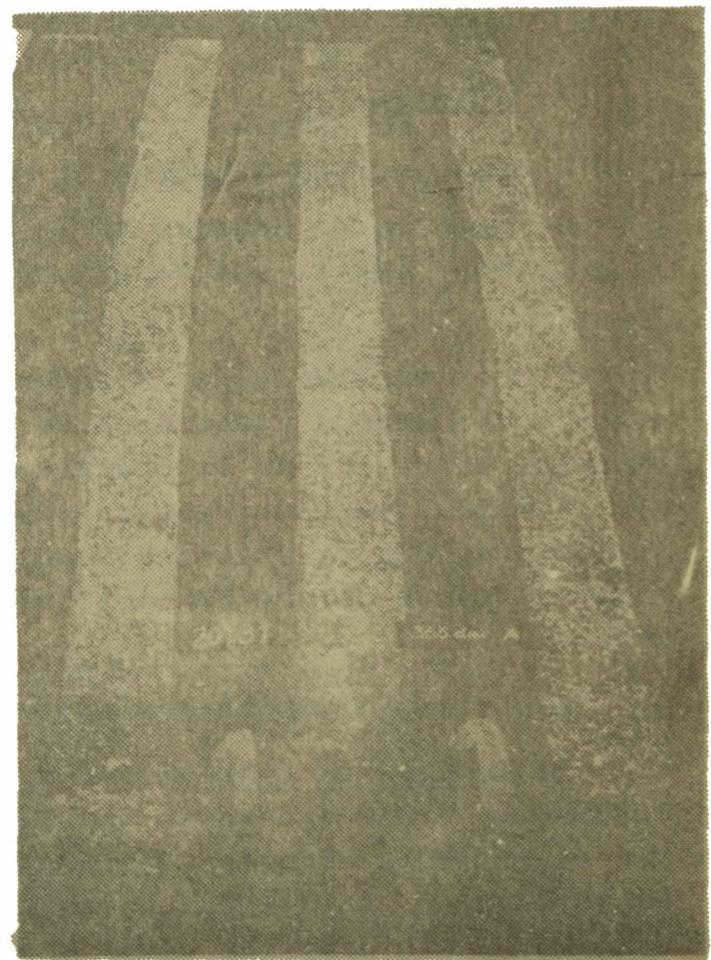
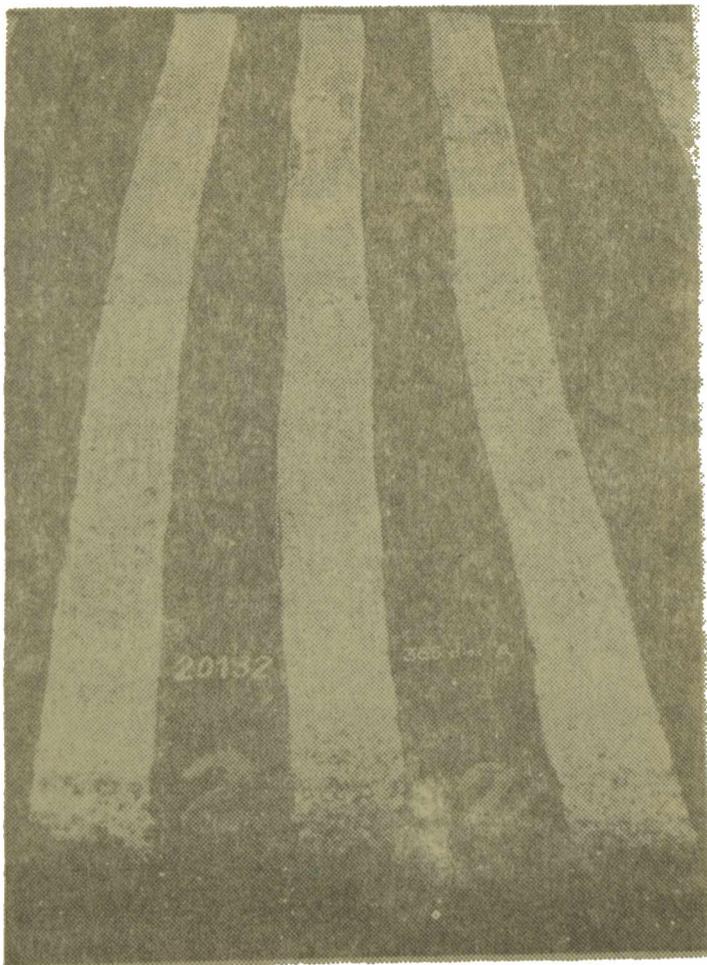


Fig. 26.- Ensayos de desgaste de pinturas o termoplásticos para demarcación vial

horno en condiciones especificadas de tiempo y temperatura.

Una vez enfriada la probeta, se examinan el aspecto de la película, tomando en consideración especialmente la adhesividad y el mantenimiento del color.

El ensayo más riguroso consiste en un "shock" térmico. El mismo se lleva a cabo en forma similar al ensayo anterior pero la etapa de enfriamiento se diferencia en que en este caso se realiza instantáneamente por inmersión del panel en agua a temperatura ambiente.

Para establecer la resistencia al agua y otros agentes químicos, el ensayo se realiza sobre probetas pintadas, que han cumplido un período de secado. Dichas probetas se sumergen en agua, en soluciones salinas, en soluciones ácidas o en soluciones alcalinas, de diferentes reactivos y con distintas concentraciones, en las condiciones de tiempo y de temperatura que se establecen en las normas específicas, o que se convengan.

El juzgamiento del ensayo se realiza estableciendo las alteraciones que sufre la película en lo relativo a cambio de color, ampollado, arrugado, etc.

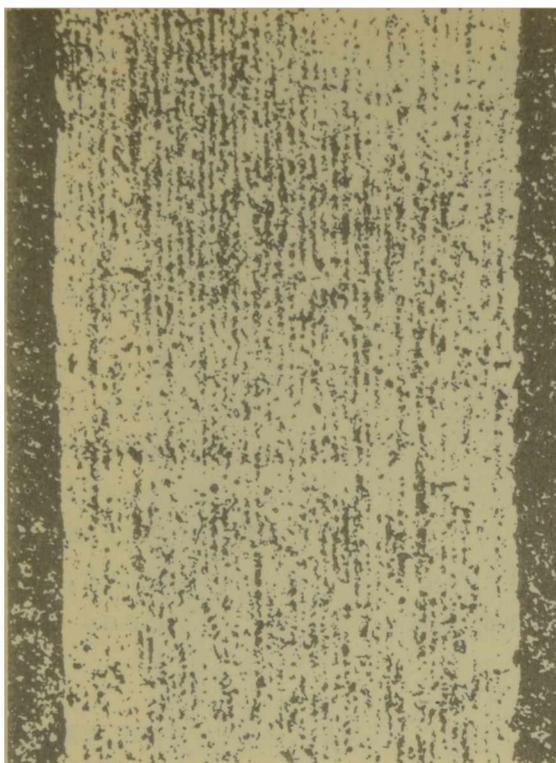
3.5 Dureza

Al referirnos al secado de una película, hemos establecido que dicho proceso implica el desarrollo de un endurecimiento gradual de la misma. Esto significa que la medida del secado es esencialmente una medida de la dureza.

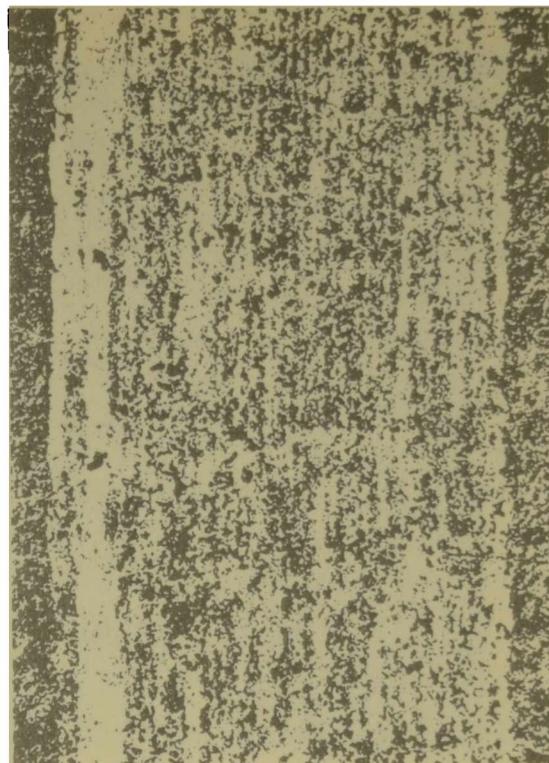
Una respuesta sobre la naturaleza de la dureza de un "film" debe buscarse en la medida individual de varias propiedades interdependientes. Sin embargo, desde que en la práctica las fuerzas destructivas que operan sobre una película, resultan generalmente de la combinación de varias acciones simples, un ensayo práctico a menudo brinda mejores resultados que el de varios ensayos de propiedades individuales cuyos resultados deben ser integrados.

A continuación daremos algunos ejemplos de ensayos de dureza.

La técnica de medición de dureza por rascado ("scratch hardness") dispone de varios aparatos que difieren en su diseño, aunque todos se fundan en el mismo principio. Una carga actúa sobre una aguja de dimensiones especificadas, la que apoya sobre el panel pintado, que se encuentra sujeto a una plataforma que posee un movimiento de avance y de retroceso. La medida consiste en el registro del número de recorridos necesarios para que la púa o aguja contacte el panel de base. La figura 28 muestra un dispositivo de este tipo.



No. 8 Degree of Abrasion and Erosion
A.S.T.M. Method D821



No. 4 Degree of Abrasion and Erosion
A.S.T.M. Method D821

Fig. 27.- Fotografías patrones ASTM para juzgamiento de abrasión y erosión de pinturas y termoplásticos en ensayos en servicio

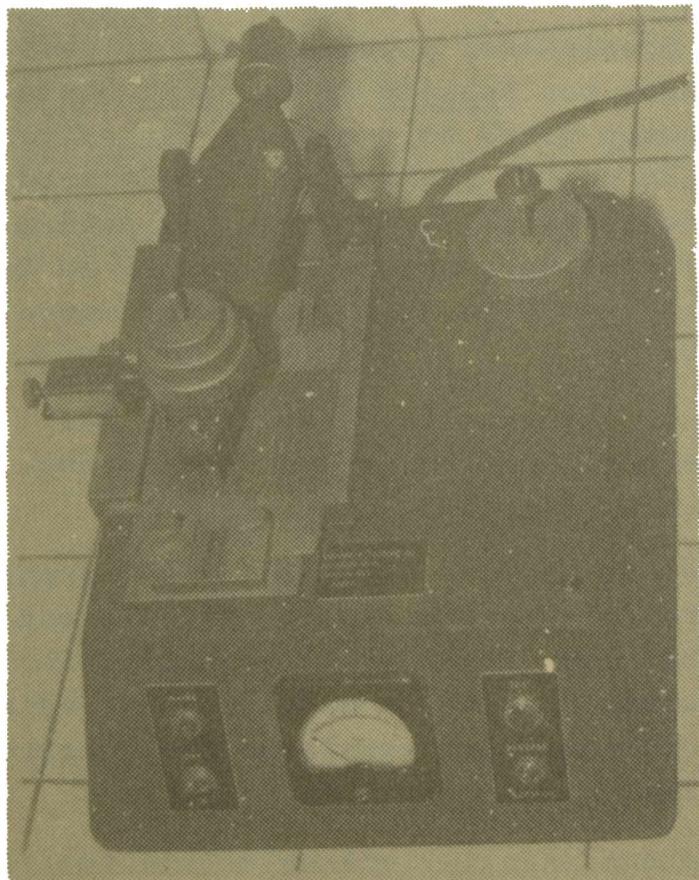


Fig. 28

Aparato para medida de dureza por rascado

En la medida de dureza por indentación el principio de funcionamiento de estos dispositivos de medición de dureza, entre los que se encuentran el de Pfund, puede localizarse en una modificación del medidor Brinell.

Estos miden la dureza, en términos de carga requerida para producir una indentación de características especificadas en la película, mediante una esfera, o midiendo las dimensiones de una indentación producida por una carga especificada.

Entre los medidores de dureza pendulares se encuentra el Sward Rocker. Consiste en dos anillos chatos de bronce cromado, separados por una distancia de una pulgada, (fig. 29). La amplitud de las oscilaciones es indicada por dos niveles tubulares colocados en la mitad inferior. Se calibra sobre un vidrio colocado en perfecta posición horizontal, ajustando la pieza móvil roscada, hasta que se obtengan 50 oscilaciones en $60 \pm 0,5$ segundos.

La medición se lleva a cabo sobre películas aplicadas con extendedor tipo Bird, sobre paneles de vidrio. El número de oscilaciones dobles es el valor Rocker. Las películas más duras presentan valores más altos, las películas más blandas al ofrecer más resistencia al roce dan valores Rocker más bajos.

3.6 Flexibilidad

Los ensayos que informan sobre las propiedades elásticas de una película se realizan en la mayoría de los casos por doblado de un panel pintado sobre una barra cilíndrica, cuyo diámetro varía de acuerdo a las exigencias solicitadas al material, en un ángulo de 180 grados. Se considera que las propiedades elásticas del film son aceptables, es decir que la película tiene aptitudes para acompañar las dilataciones que debe soportar la base, cuando luego del ensayo no se aprecia cuarteado de la misma y tampoco sufre desprendimiento del panel de base.

Mediante el uso del mandril cónico se eliminan las desventajas del mandril cilíndrico, en el sentido de que configura un ensayo discontinuo. El mandril cónico subsana ese inconveniente (fig. 30).

El panel pintado y secado durante el tiempo que establecen las normas especiales, se coloca en el aparato entre dos papeles tipo Kraft entalcados (para evitar dañar la película) y se dobla 180 grados en 15 segundos. Se examina el punto final del cuarteado estando aún en la máquina y se registra. Con este dato y las tablas correspondientes de transformación y corrección se calcula la elongación porcentual.

En lo relativo a tracción, mediante una técnica moderna se efectúa el

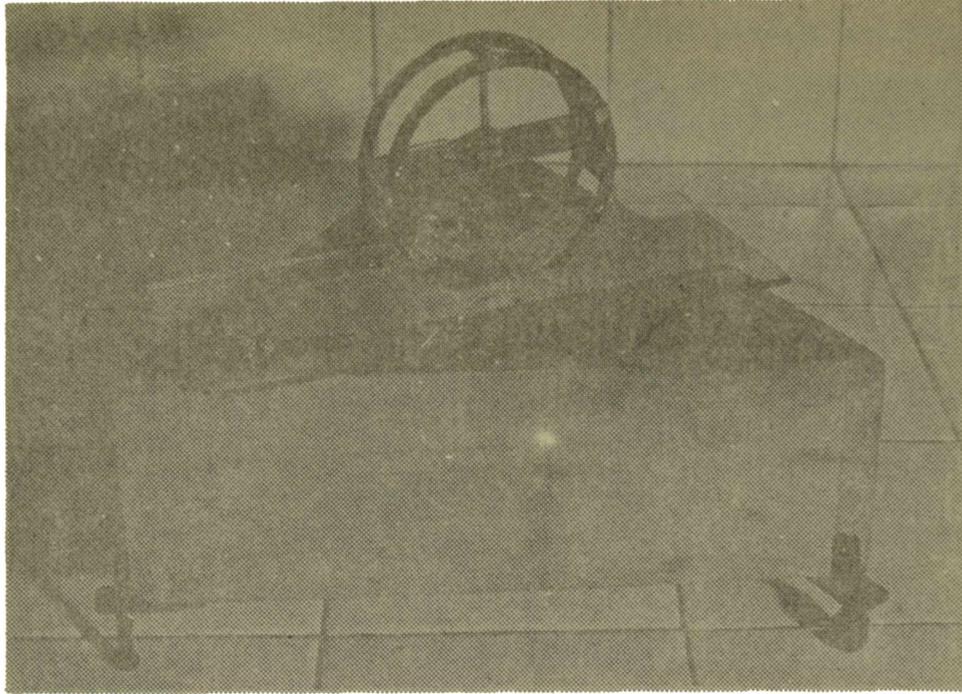


Fig. 29.- Medidor de dureza pendular de películas de pintura (Sward Rocker)



Fig. 30

Mandril cónico para medida de flexibilidad

ensayo directamente sobre la película. Las películas en espesores adecuados se pueden obtener sobre placas tratadas con diferentes agentes despegantes o sobre placas amalgamadas. Se fijan las condiciones de espesor, velocidad de estiramiento de la máquina, etc., y se determina la elongación de ruptura porcentualmente.

3.7 Adhesión

La adhesión es un fenómeno que se manifiesta en la interfase película-sustrato, y al que concurren fuerzas de naturaleza física y química.

En consecuencia, en un sentido estricto, la fuerza de adhesión de una interfase es una medida del grado en que dos superficies se atraen.

El mecanismo de adhesión se manifiesta por dos estados: mojado y asentamiento. Sin embargo desde un punto de vista práctico el proceso total de adhesión debe incluir el rendimiento o capacidad de adhesión, desde que en muchas formas el tipo de mojado o el mecanismo de asentamiento influyen marcadamente la resistencia de la película al medio ambiente. La adhesión puede ser satisfactoria al principio pero puede caer drásticamente bajo condiciones normales de uso, por influencia de la humedad ambiente, por ejemplo, o por acción mecánica.

El comportamiento en condiciones adversas dependerá de qué tipo de interacción prevalece en la interfase, si la película es sensitiva a la humedad y si existen vacíos debido a una humectación defectuosa.

Una aproximación científica al problema ha comenzado a tomar forma y se cree que la respuesta podría provenir de la teoría de adsorción y más específicamente, por comprobación de los roles que la quimisorción y la difusión juegan en la manifestación de efecto de adhesión.

Las técnicas de ensayo empleadas para la medida de la adhesión de películas, es decir de la fuerza mecánica de unión de una película, son generalmente destructivas.

Varios métodos se han desarrollado para medir la fuerza de adhesión de una cubierta protectora. Estos ensayos no deben ser considerados como estrictamente indicativos de las condiciones prácticas impuestas a una cubierta de superficie.

Entre los diferentes métodos propuestos se encuentran como más usuales los que se indican a continuación.

La técnica al corte es un método establecido en la norma IRAM 1109 como método B-VI. Consiste en aplicar la muestra a pincel o por otro procedimiento apropiado sobre paneles de acero, dejando secar el tiempo estable-

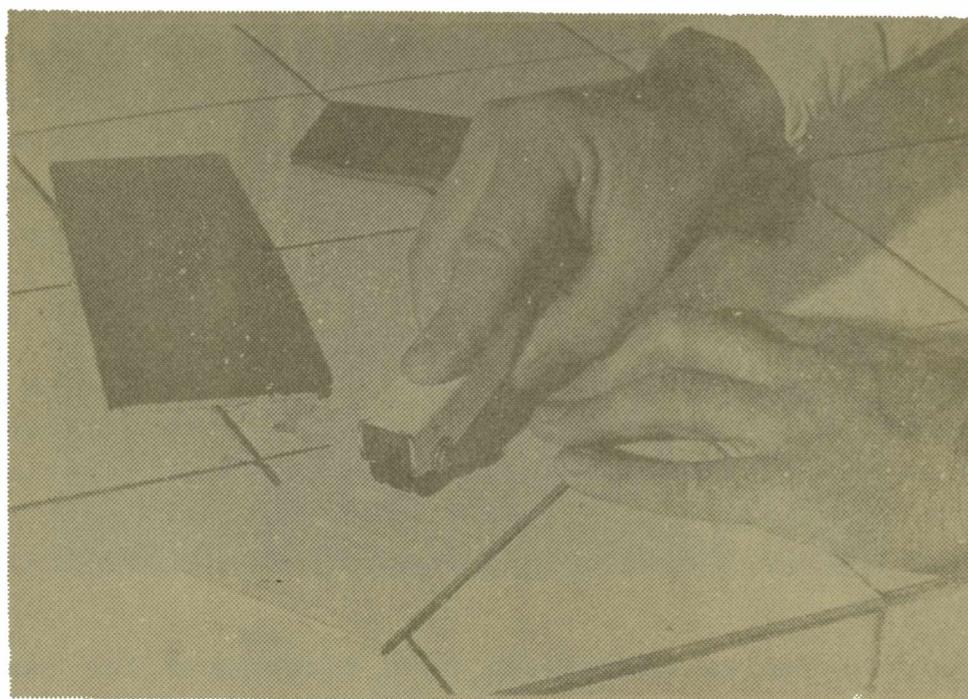


Fig. 51

Dispositivo para medida de adhesión por la técnica al corte (IRAM 1109)

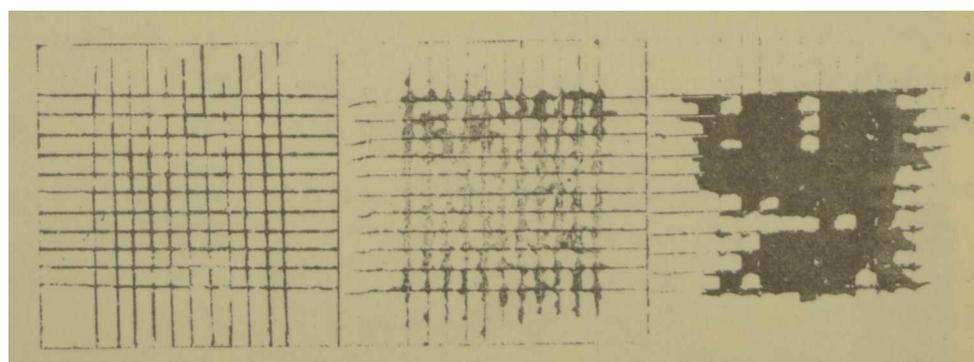


Fig. 52

Deterioro observado en películas de pintura por la técnica al corte

cido en las especificaciones. Con un instrumento cortante (fig. 31) cuyas características se establecen en la misma norma se practican cortes perpendiculares de manera de obtener cuadrados de 1, 2 o 3 mm de lado según el espesor de película, que también fija la norma. Se pasa un cepillo y se observa el porcentaje de cuadrados adheridos y que expresan la adhesividad. Este porcentaje tiene correspondencia con una escala que va de 2 a 10, con intervalo de dos unidades. Al 2 de la escala corresponde un deterioro del 65 % de la superficie ensayada y al nº 10 el 0 % de deterioro (fig. 32).

En el ensayo de adhesión por tracción se pintan paneles de dimensiones especificadas en normas especiales (generalmente de fibrocemento) y se adhieren a la misma bandas de loneta de algodón de características especificadas. Se deja secar durante el tiempo indicado, y se somete a tracción midiendo la fuerza por unidad de ancho de la probeta para producir el desprendimiento.

Este método se emplea comunmente para determinar las condiciones de adhesividad de elastómeros usados como cubiertas de techados.

3.8 Resistencia al impacto

Las técnicas de ensayo de resistencia de la película de pintura al impacto, tienen por objeto reproducir las condiciones de deterioro a que pueden estar sometidas en servicio, por acción de golpes con elementos contundentes.

Los diferentes métodos tratan de reproducir las exigencias a que está solicitada una película protectora en lo que respecta a su adhesión a la base y su capacidad de acompañar a ésta en su deformación elástica, cuando sufre una deformación instantánea que se produce por el efecto de la caída de una masa metálica de forma y peso establecidos.

Entre los dispositivos más empleados para el juzgamiento de la resistencia de películas de pintura, se encuentran los impactores Hart, Parling y Gardner, los que se diferencian en la forma y recorrido de la pieza impactora.

En la figura 33 se aprecia el impactor Hart. Este consiste en un martillo de 500 g unido por el mango de 30 cm a un soporte, mediante un sistema que permite su colocación en posición vertical. Desde ella se deja caer sobre el panel pintado colocado horizontalmente en la plataforma.

El ensayo se lleva a cabo generalmente sobre el anverso y reverso del panel.

Se considera que la película cumple el ensayo cuando acompaña en su

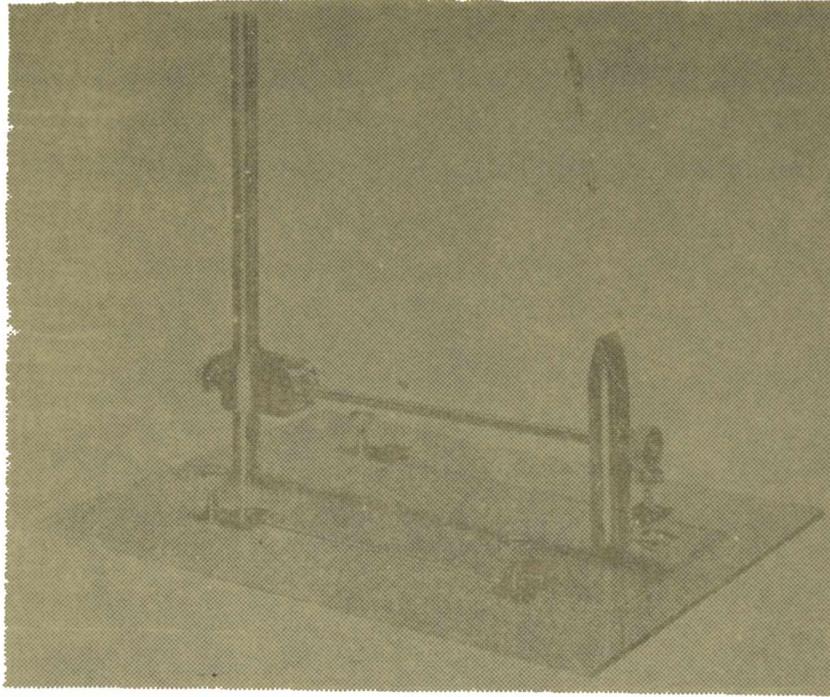


Fig. 33

Impactor tipo Hart

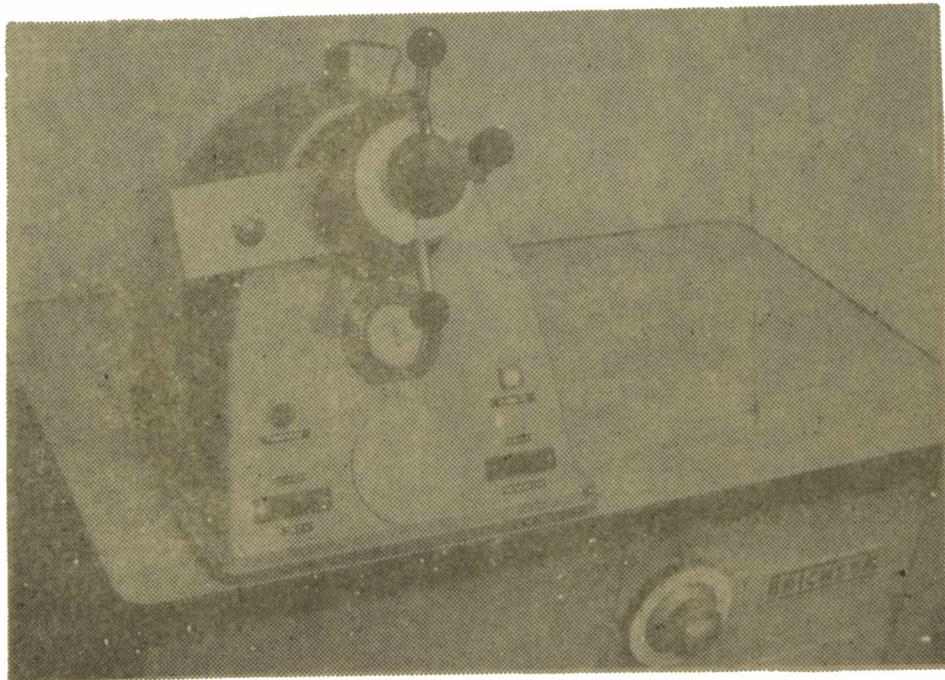


Fig. 34

Aparato para medida de embutido (Erichsen)

deformación al panel metálico de base, sin agrietarse ni desprenderse.

En el aparato para medida del embutido según Erichsen (fig. 54), la presión se ejerce en la parte posterior del panel pintado, y mediante un ocular con aumento se observa si aparece cuarteado en la película de pintura.

CAPITULO VIII

PROTECCION CATODICA EN MEDIO MARINO

por el Dr. Epifanio Rozados

1. LA CORROSION METALICA EN MEDIOS ACUOSOS. SUS CAUSAS. CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS Y CINETICAS (RECAPITULACION).

1.1 Aspectos generales

El término corrosión admite un gran número de definiciones. Una de ellas dice que es el deterioro o la alteración que sufren los materiales metálicos por acción química o electroquímica del medio que los rodea.

Si bien se usa al término en un sentido restrictivo, aplicado a los metales y sus aleaciones, también se suele denominar corrosión a fenómenos que experimentan otros materiales no metálicos; se menciona, por ejemplo, la corrosión de los morteros de hormigón de cemento portland, que también sufren transformaciones químicas por acciones del medio externo.

La causa básica de la corrosión de los metales y sus aleaciones es la inestabilidad energética o termodinámica que exhiben los mismos ante los medios en los cuales se hallan instalados, sean éstos naturales o artificiales. En efecto, la mayoría de los elementos químicos al estado metálico en contacto con distintos ambientes forman sistemas termodinámicamente inestables y tienden a alterarse originando diferentes compuestos químicos.

Esto se debe a que los metales, a excepción de los llamados "nobles" (oro, plata, platino, etc.) se encuentran en la naturaleza en forma de compuestos químicos (óxidos, carbonatos, sulfatos, sulfuros, etc.). Para ser transformados en metales, esos compuestos se someten a procesos de refinación que no ocurren espontáneamente, es decir, son forzados a pasar a un estado que no es el natural y en consecuencia pierden, en un cierto grado, su carácter estable. Su retorno a esta condición es, precisamente, la corrosión.

Si, por ejemplo, se toma un trozo de hierro metálico y se lo expone a la acción de los agentes atmosféricos (oxígeno, agua), éstos le provocan cambios visibles en su constitución, formándose la conocida herrumbre que está formada por óxidos de hierro hidratados; por otra parte, si se analiza la hematita, que es uno de los minerales de los cuales se extrae el hierro metálico, se comprueba que también es un óxido de hierro. El trozo de metal, al aherrumbrarse no ha hecho sino volver a su condición natural estable. Los hechos que ocurren de esta manera, se producen con una gran disminución de energía libre; esto es lo que caracteriza a las reacciones espontáneas desde el punto de vista termodinámico.

La Termodinámica informa sobre la posibilidad de que una determinada reacción pueda producirse, pero no predice si la misma se verificará en forma rápida o será lo suficientemente lenta como para que no se la tome en consideración. Y, desde el punto de vista de la corrosión, es de fundamental importancia conocer la velocidad de reacción, o sea el tiempo que tardará un metal o una aleación sometida a la acción de un medio determinado, en volver a su estado original estable.

Si bien entonces la Termodinámica afirma que la mayoría de los metales no podrían utilizarse en los medios atmosféricos terrestres, y menos aún en otros más agresivos, es el punto de vista cinético el que realmente determina la aptitud de los metales como resistentes a la corrosión. Siempre que ésta se verifique a una velocidad suficientemente baja, podrán ser utilizados adecuadamente.

Puesto que la corrosión es una interacción del metal con el medio que lo rodea, la resistencia a la corrosión es una propiedad que no depende exclusivamente de aquél, sino de ambos. Las propiedades mecánicas de los metales (resistencia a la tracción, a la flexión, etc.) son propiedades intrínsecas del metal y quedan fijadas solamente por él; en cambio, el mismo metal puede ser resistente a la corrosión en un determinado medio y no serlo en otros. Es de fundamental importancia, entonces, determinar la velocidad de corrosión, o sea, el tiempo que tarda en volver a su estado original.

El estado físico de la mayoría de los metales usados por la técnica es termodinámicamente inestable en los medios atmosféricos, en presencia de oxígeno y humedad.

Una evaluación de la probabilidad termodinámica de que ocurra corrosión electroquímica puede basarse en la comparación del potencial del proceso anódico con el proceso de despolarización catódico en las condiciones dadas; también da una medida de esa inestabilidad la magnitud del potencial de electrodo de cada elemento en la serie electromotriz.

El grado de inestabilidad termodinámica no es una medida que de indicios de la velocidad real del proceso corrosivo; ésta puede establecerse sobre la base del retardo o impedimento cinético de los procesos anódico y catódico provocado por dificultades en el suministro de reactivos por medios difusionales y en la eliminación de los productos de corrosión que se generan; además, por el aumento de sobrepotencial en los procesos de electrodo y, en ciertos casos, por resistencia óhmica.

El proceso termodinámicamente posible de la transición de un metal al estado iónico-formación de un óxido, por ejemplo, por reacción con el medio que lo rodea, puede producirse por vía química o electroquímica, o por ambas formas simultáneamente. Pero puede suponerse que en un medio

conductor (electrolito) prevalece el mecanismo electroquímico. La diferencia básica entre ambos mecanismos reside en que en el electroquímico, la reacción total entre el metal y el medio tiene lugar en dos procesos independientes (catódico y anódico) en el tiempo y en el espacio; en consecuencia, cualquier proceso de corrosión electroquímico debe ser considerado como resultado de la operación de cuplas, en su más amplia acepción.

Las cuplas, que dependen de las heterogeneidades electroquímicas de la superficie metálica, se diferencian no solamente por las dimensiones de las áreas anódicas y catódicas -macro o microáreas- sino también por la distribución de las mismas en cuanto a su uniformidad: áreas constantemente activas o que cambian, gradual o rápidamente, ese carácter.

Cuando se trata de áreas que generan macrocuplas, su distribución se caracteriza por ser estable en el tiempo, permaneciendo en los mismos sitios las áreas anódicas y las áreas catódicas sobre la superficie del metal en corrosión; esto conduce a un tipo de corrosión localizada, claramente definida (mecanismo de corrosión electroquímica heterogénea). Si se trata, en cambio, de microcátodos y microánodos, se produce uniformidad en su distribución sobre la superficie del metal, por ejemplo, por el escalón de los componentes de una aleación se generan micropilas que dan lugar usualmente a un tipo de corrosión menos definida y nítida en el tiempo. Además, se originan submicropilas generadas por heterogeneidades electroquímicas del orden del átomo o de grupos atómicos en cuanto a sus dimensiones y en las cuales puede considerarse que los procesos anódicos y catódicos están distribuidos uniformemente sobre toda la superficie del metal (mecanismo de corrosión electroquímica homogénea).

Ambos mecanismos electroquímicos usualmente operan simultáneamente; las relaciones de los procesos actuando por uno u otro mecanismo dependen de las condiciones que prevalecen en cada caso y pueden ser muy variadas. En aquéllos en que el carácter de la distribución experimentada sobre la superficie del metal puede ser no tenida en cuenta y se considera solamente la magnitud total del proceso corrosivo, el efecto material, en ausencia de una resistencia muy grande del sistema, producido por la corrosión, puede ser atribuido al mecanismo homogéneo y resulta un ataque uniforme. Sin embargo, en la mayoría de los casos, además del efecto total se debe determinar la distribución del daño sufrido; el mecanismo del proceso es electroquímico heterogéneo y su consecuencia un ataque localizado.

Resumiendo, son dos los factores que controlan la corrosión electroquímica: el grado de inestabilidad termodinámica por una parte y la magnitud del impedimento cinético en el sistema, por la otra. La efectividad de la celda de corrosión depende directamente de ambos. A una inesta-

bilidad termodinámica dada, determinada por la fuerza electromotriz de la cupla de corrosión (diferencia entre el potencial anódico y el potencial catódico), la velocidad de corrosión estará determinada por el impedimento cinético (resistencia global) del sistema.

En el proceso de corrosión electroquímica, la operación de la celda de corrosión representa un ciclo cerrado que consiste en los pasos conectados individual, simple y consecutivamente (alguno, en ocasiones, paralelamente); para establecer la velocidad de corrosión se deberá considerar el efecto total o sea la sumatoria de los pasos simples. La porción retardante del proceso de cada paso elemental (o caída de potencial del paso) puede ser referida al grado de control ejercido por ese paso elemental.

En general, si el grado de control de un paso individual ejerce una acción que excede varias veces la suma de las influencias retardantes de los restantes, puede afirmarse que aquél controla el proceso corrosivo; no obstante, todos los pasos, de acuerdo a la magnitud de la resistencia cinética, participa en un cierto grado en el establecimiento de la velocidad real del proceso.

1.2 El interés del estudio de la corrosión para el científico y desde el punto de vista práctico

El estudio de la corrosión es indispensable para descubrir las causas que la provocan y adoptar las medidas adecuadas para contrarrestar sus efectos. Las necesidades de obtener medidas cuantitativas del fenómeno tienen distinto carácter, según sea el enfoque desde el cual se observa el proceso corrosivo.

El científico intenta conocer el mecanismo del fenómeno y debe decidir, entre varias teorías que lo interpretan en forma cualitativa, cuál de ellas es la verdadera.

La apreciación cuantitativa permitirá descartar algunas de las interpretaciones.

De un modo general, existen dos etapas para investigar el mecanismo de la reacción. En la primera, se verifica si los resultados de las medidas halladas obedecen a una cierta ecuación prevista por la teoría. Si ello ocurre, puede ser que la teoría sea correcta o, en caso contrario se descarta.

En la segunda etapa se trata de averiguar si los valores numéricos de las constantes implicadas en el mecanismo coinciden con los valores experimentales. Si se halla esa coincidencia, el mecanismo se acepta, por

lo menos con carácter provisorio y se descartan los demás.

Por ejemplo, partiendo de la base que la corrosión en medios acuosos se verifica por mecanismo electroquímico, las corrientes eléctricas que se hallan experimentalmente y que fluyen entre determinadas partes del sistema en estudio deben ser equivalentes a la medida de la velocidad de corrosión (cantidad de sustancia corroída por unidad de superficie y por unidad de tiempo) de acuerdo a las leyes que rigen la electrólisis (leyes de Faraday). Si el mecanismo no fuera electroquímico, los valores hallados no estarían siquiera en el mismo orden que los calculados teóricamente en su magnitud.

El ingeniero o el técnico, cuyo interés en corrosión proviene de las dificultades que le provoca en su industria o en su obra de ingeniería, la necesidad de cuantificar el fenómeno le llega de una manera distinta; generalmente no presta mayor atención al mecanismo del proceso, por ejemplo, cuánto tiempo resistirá una chapa metálica de un espesor determinado puesta en contacto con un medio dado, en condiciones de servicio previstas, antes de perforarse; o cuánto tiempo resistirá un material tensionado en contacto con un medio agresivo antes de la fractura.

Parecería muy simple, a primera vista, satisfacer tales interrogantes practicando medidas empíricas de la velocidad de corrosión de esos materiales expuestos de manera representativa en condiciones variadas, y para dar una respuesta satisfactoria no sería necesario conocer el mecanismo del proceso.

Sin embargo, los datos puramente empíricos no responden generalmente al caso específico. La velocidad de corrosión depende de un gran número de factores concurrentes (tiempo, temperatura, velocidad del flujo, concentración de cada uno de los componentes de las fases sólida, líquida y gaseosa, etc.). Si por ejemplo, se toman en consideración 10 variables y se asignan 10 valores para cada una de ellas se necesitarían realizar un número de experiencias del orden de 100 millones para cubrir las combinaciones posibles; aun omitiendo las combinaciones poco probables el número de experiencias a realizar sería tan enorme que aun en los métodos normales de trabajo y además es probable que no obtendríamos un registro considerable de experiencias, éstas casi seguramente no representarían fielmente las condiciones particulares de servicio; por lo tanto la interpretación empírica de las experiencias de corrosión, si no se asienta sobre la base de principios teóricos fundamentales, no pasa de ser una conjetura; en consecuencia, el conocimiento de los mismos es indispensable, aun para el más pragmático de los propósitos.

La idea generalizada de que los problemas específicos de corrosión pueden ser resueltos mediante el uso de tablas con valores empíricos de

la velocidad de corrosión no es satisfactoria; si un determinado material sometido a la acción de un medio dado se corroe uniformemente y si el ataque obedece a una ley simple, por ejemplo, si la cantidad de material corroído es linealmente proporcional al tiempo, sería muy simple calcular la pérdida de espesor en un cierto lapso.

Pero cuando la corrosión se localiza en áreas determinadas, en forma de picaduras o zonas particularmente afectadas, como ocurre en la mayoría de los casos, es muy difícil la tabulación de datos. Se ha intentado, para obviar esta dificultad, construir tablas introduciendo el "factor picadura", pero esto es de una utilidad solo relativa.

Es más razonable el uso de tablas que no proveen datos numéricos, sino que son una guía cualitativa basada en la experiencia práctica (por ejemplo la "Corrosion Guide" de E. Rabald). En ocasiones, los datos numéricos de la velocidad de reacción son imprescindibles y su uso racional representan una gran ayuda para el técnico.

El "Corrosion Handbook" editado por H. H. Uhlig contiene un gran número de tablas de valores y diagramas de suma utilidad.

1.3 El factor económico: la anticorrosión

Los danos originados por la corrosión de los metales asumen una incidencia económica de tal magnitud, que puede afirmarse que la economía de un país se modificaría sustancialmente si ese fenómeno no se produjera.

Desde este punto de vista, debe considerarse un doble aspecto: el primero, es el económico propiamente dicho, y el segundo es la conservación de los recursos naturales.

El aspecto económico adquiere proporciones sorprendentes en todos los países del mundo y constituye una prioridad en aquéllos tecnológicamente más desarrollados. En los Estados Unidos de Norteamérica, por ejemplo se ha estimado el costo anual que produce la corrosión metálica en el orden de los diez mil millones de dólares; la cifra no resulta exagerada si se piensa que la corrosión de los metales se produce, con distintos grados de intensidad, en todos los lugares donde se los utiliza, y que la evaluación de las pérdidas se refiere, por una parte a las pérdidas directas ocasionadas por el reemplazo del material corroído incluyendo el trabajo que ello importa, el mantenimiento de las estructuras metálicas mediante recubrimientos, protección catódica o el uso de aleaciones especiales resistentes a la corrosión, la adición de inhibidores a los medios potencialmente agresivos, el uso de protectores temporarios durante el almacenaje, etc.; pero además existen pérdidas que pueden caracterizarse como indirectas que son más difíciles de evaluar pero que revisten

no menor importancia que las primeras: por ejemplo, las ocasionadas por interrupción de servicios, los escapes de productos líquidos o gaseosos a través de cañerías, tanques u otros recipientes corroídos, la merma de eficiencia de equipos como consecuencia de acumulación de productos de corrosión, la contaminación de productos químicos o sustancias alimenticias, el gasto excesivo en el diseño sobredimensionado de equipos y estructuras por desconocimiento de la velocidad de corrosión o por resultar inciertos los métodos de contralor, etc.

El segundo aspecto es el de conservación de los recursos naturales, en primer lugar los recursos de metal existentes que son limitados y cuyo desgaste provoca además pérdidas correspondientes de energía y reservas de agua que se gastan en la producción de estructuras metálicas de todo tipo.

El estudio de la corrosión, ya sea a través de trabajos fundamentales para obtener un mejor conocimiento de las causas que la producen o de trabajos aplicados cuyo objeto es aminorar sus consecuencias, se deriva del aspecto económico. Ambos enfoques, científico y técnico, se complementan mutuamente en el diagnóstico del fenómeno y en la prescripción de las medidas adecuadas para contrarrestar sus efectos.

La corrosión en edificios e instalaciones, por ejemplo, es un proceso que se verifica por lo general lentamente; antiguamente no se lo tomaba demasiado en cuenta debido a que en las instalaciones metálicas se aplicaban amplios márgenes de seguridad.

En la actualidad, las prácticas tradicionales han experimentado cambios profundos: la celeridad de las técnicas nuevas exigen la utilización de recursos auxiliares novedosos que implican a veces riesgos de corrosión.

Por ejemplo, los aditivos para obtener morteros de hormigón livianos y de fragüe rápido, la aparición de armaduras de acero pretensadas que manifiestan una mayor susceptibilidad para ciertos tipos de corrosión localizada, el empleo de maderas de apoyo de techados metálicos estabilizadas con sustancias químicas preservadoras con propiedades agresivas, los metales mismos en cuya composición entran elementos menores que no alteran sus propiedades mecánicas pero pueden modificar notoriamente la resistencia a la corrosión.

A este tipo de razones técnicas deben sumarse las condiciones económicas actuales, que promueven la reducción de los márgenes de seguridad con el consiguiente ahorro de materiales. Todo ello configura un panorama mucho más riesgoso en cuanto a la ocurrencia de fenómenos de corrosión; las nuevas técnicas y los materiales nuevos plantean problemas desconocidos y complejos que es necesario abordar minuciosamente mediante estudios

fundamentados.

La necesidad de prevenir la corrosión implica la intervención del especialista en el momento que se decide la elección de los materiales y su uso para la función que tendrán durante el servicio.

Desafortunadamente, todavía en muchos casos, la elección y los procedimientos de mantenimiento y protección se realizan empíricamente, sin el conocimiento de los principios básicos de la corrosión; éstos son indispensables para poder formular predicciones sobre el comportamiento de los metales en las variadas situaciones que se presentan durante su vida útil.

Debe remarcarse el concepto de que la tarea del profesional especializado en corrosión debe ser fundamentalmente preventiva, participando conjuntamente con los proyectistas en todas las etapas de realización. Si se recurre a él cuando el daño ya se ha instalado, su acción se limita a establecer el diagnóstico de las causas que han ocasionado el fenómeno cuyas consecuencias por lo general son irreversibles.

1.4 Formas de la prevención contra la corrosión

Se ha dicho que la corrosión de los metales y aleaciones es el resultado de la interacción de los mismos con el medio que los rodea. Los procedimientos que se utilizan para disminuir la velocidad de corrosión, por ende, pueden clasificarse en dos grandes grupos: aquéllos que se basan en la modificación del medio potencialmente agresivo; aquéllos que modifican a los metales.

Modificación del medio

Una posibilidad de disminuir la velocidad de corrosión puede lograrse mediante el agregado de sustancias en pequeñas concentraciones, que tienen la propiedad de obstaculizar las reacciones -catódica o anódica- de corrosión, disminuyendo la probabilidad de su ocurrencia o reduciendo la velocidad del ataque. Esas sustancias se denominan genéricamente inhibidores y pueden definirse como "sustancias químicas que cuando se agregan a un medio agresivo en bajas concentraciones, disminuyen efectivamente la velocidad de corrosión".

Los inhibidores tienen un campo de aplicación muy vasto y en gran parte se los utiliza en el tratamiento de aguas, ya sea para prolongar la vida útil de las instalaciones metálicas en contacto con medios acuosos (calderas, sistemas de refrigeración, etc.), o para disminuir la contaminación del agua por los sistemas metálicos susceptibles de ser atacados.

Los inhibidores pueden ser clasificados de distintas maneras según el mecanismo de su acción o su naturaleza química. Pueden diferenciarse en

inhibidores pasivantes de naturaleza inorgánica; los inhibidores orgánicos (incluyendo los utilizados en el decapado); y los inhibidores en fase vapor.

Los inhibidores pasivantes son generalmente sustancias oxidantes de naturaleza inorgánica (cromatos, nitritos, molibdatos, fosfatos, etc.) que desvian el potencial de corrosión hacia valores más nobles en el orden de varias décimas de voltios, reduciendo la velocidad de corrosión hasta valores muy bajos.

Dentro de este grupo son muy usados en el tratamiento de aguas de calderas y de refrigeración los cromatos de sodio o potasio, que poseen capacidad oxidante y que pueden ser reducidos con facilidad.

La extensión de la reducción química en el contacto inicial del pasivante con el metal debe ser, por lo menos, químicamente equivalente a la cantidad de película pasiva formada a expensas de tal reducción.

Para que se establezca una inhibición realmente efectiva, debe generarse una película continua y uniforme en todos los lugares donde el sistema metálico se halla expuesto al medio agresivo.

Es muy importante entonces que la concentración de inhibidor exceda cierto valor crítico, por debajo del cual pueden quedar zonas anódicas residuales sobre las que el pasivante actúa como despolarizante catódico desarrollándose altas densidades de corriente que conducen a la formación de picaduras.

Si la concentración del pasivante se halla muy por debajo del valor crítico en áreas aisladas, el potencial activo de éstas en contacto con las áreas pasivadas promueve la corrosión de las áreas activas por formación de celdas activo-pasivas.

Por esta causa, los inhibidores pasivantes del tipo de los cromatos son clasificados como "peligrosos" y es de fundamental importancia mantener su concentración por encima del valor crítico (denominado "umbral de protección") en todos los lugares del sistema, muy especialmente en intersticios, grietas u otros lugares de difícil acceso que constituyen sitios preferenciales para el desarrollo de la corrosión.

En la fig. 1 se ha representado la curva de polarización anódica (potencial vs densidad de corriente) de un metal activo-pasivo cuyo rango de pasividad se sitúa en valores de potenciales comprendidos entre los puntos e y e' que corresponden a densidades de corriente muy bajas (porción cd de la curva anódica).

En la figura se han representado 3 curvas catódicas: la curva 1, correspondiente al sistema en el cual se ha incorporado inhibidor en la con-

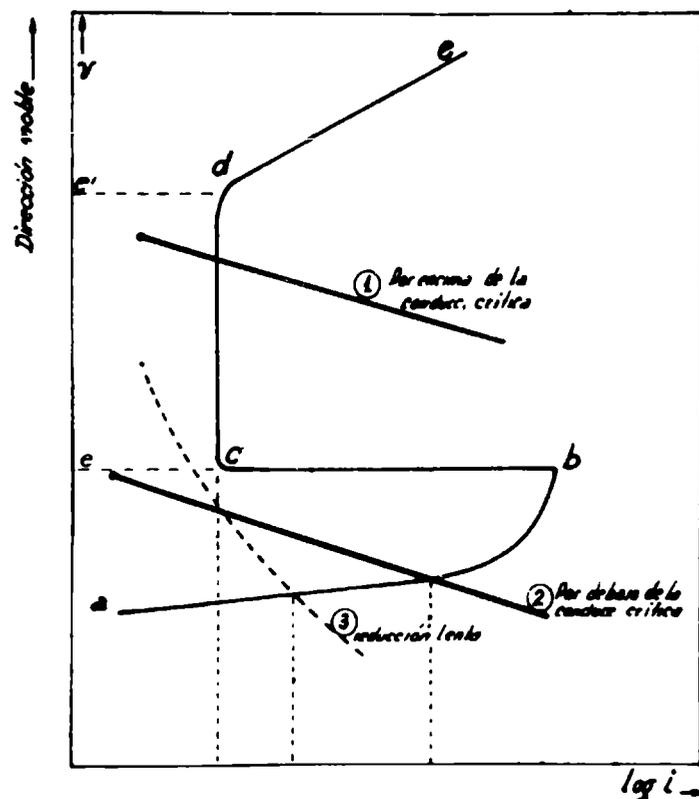


FIG. 1

centración adecuada, por encima del umbral de protección, intercepta a la curva anódica en el rango de pasividad; la curva 2 corresponde a un sistema en el cual la concentración del inhibidor está por debajo del valor crítico y la curva intercepta a la anódica en el sector activo ab; la curva 3 es el caso de un inhibidor oxidante que no es reducido con facilidad, y por ello la reducción se efectúa en forma muy lenta (curva punteada) y como consecuencia de ello la inclinación de la curva catódica no permite alcanzar en el punto de intercepción con la curva anódica el valor de densidad de corriente correspondiente a la zona pasiva (este es el caso de los sulfatos, nitratos, etc.).

Además, el consumo de inhibidor aumenta cuando se hallan presentes en el sistema acuoso determinados iones que tienen la propiedad de destruir la película pasiva, aun en concentraciones relativamente muy bajas; es el caso de los cloruros, especialmente, razón por la cual es esencial mantener al sistema exento de tal ión dentro de lo posible.

El umbral de protección varía significativamente con la concentración de cloruros; es necesario su determinación para cada sistema par-

ticular.

Otras sustancias facilitan la pasivación del metal porque favorecen las condiciones de adsorción del oxígeno; son sustancias alcalinas (NaOH , PO_4Na_3 , $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, etc.) no oxidantes, que necesitan del O_2 para inhibir la corrosión, por lo cual puede considerarse al O_2 disuelto el real pasivante; las altas concentraciones de OH^- desplazan al H adsorbido sobre el metal que de esta forma no puede reaccionar con el O_2 disuelto; el exceso de éste queda disponible para ser adsorbido y produce pasividad; además, se forman películas de silicatos o fosfatos de hierro que actúan como barreras de difusión.

El benzoato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) y el polifosfato de sodio $(\text{NaPO}_3)_n$, son también compuestos no oxidantes que pasivan al hierro en rangos próximos a la neutralidad por adsorción del O_2 disuelto (se han hecho experiencias con agua deaireada y en esas condiciones no ejercen acción inhibitoria). En ausencia de O_2 disuelto, los polifosfatos aceleran la corrosión del hierro pues forman complejos solubles con el ión metálico. Los mecanismos de inhibición todavía no han sido bien aclarados.

Los inhibidores de decapado de naturaleza orgánica forman también una monocapa adsorbida sobre la superficie metálica que bloquea la descarga de iones hidrógeno y la disolución de iones metálicos; algunos inhibidores interfieren la reacción catódica aumentando la sobretensión del hidrógeno, pero la adsorción es general sobre toda la superficie del metal, de modo que retardan ambas reacciones (anódica y catódica).

Por esta razón la adición del inhibidor a un ácido decapante no produce una sensible modificación en el potencial de corrosión del sistema, pero la velocidad de corrosión se reduce sensiblemente.

Esto puede apreciarse en el diagrama de la figura 2. Los compuestos inhibidores de decapado requieren la presencia en su constitución de un grupo polar o grupo que pueda ligarse a la superficie metálica; tal es el caso de las aminas, azufre, oxhidrilo, etc.; es de importancia la orientación, forma y carga eléctrica de la molécula.

La adsorción del compuesto sobre el metal y la fuerza de esa unión dependen de la carga superficial del metal.

Para el decapado del acero se utilizan sustancias tales como el formaldehído, sulfuro de propilo, tolitiourea, diamilamina, etc.

En la práctica se utilizan generalmente mezclas de sustancias en concentraciones que no exceden el 0,1 %. Se usan comunmente en el decapado de perfiles de acero laminado en caliente a efectos de eliminar la cascarilla de laminación; los ácidos sulfúrico y clorhídrico inhibidos se

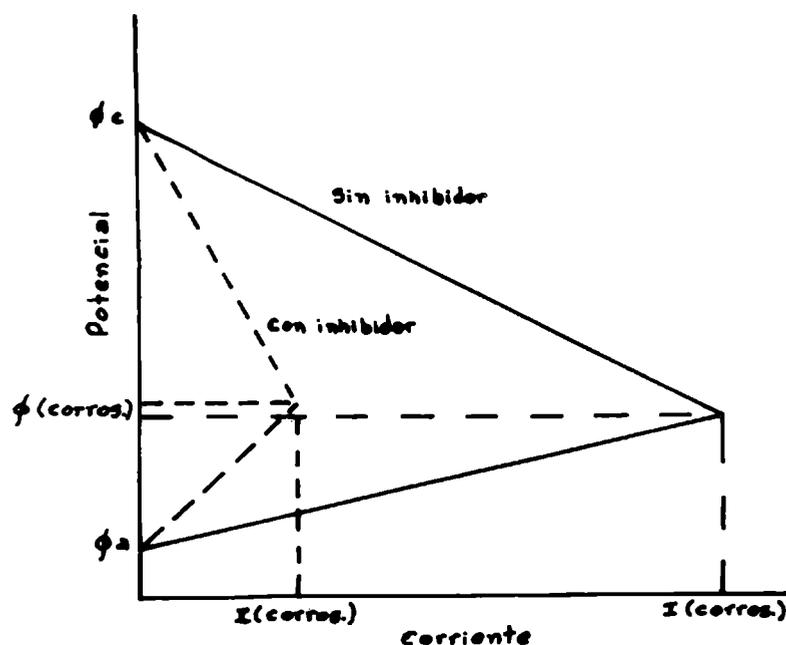


Fig. 2

utilizan en la limpieza de tuberías de acero para conducción de agua para eliminar la herrumbre, en la limpieza de tubos de caldera para disolver las incrustaciones de sales tales como carbonato de calcio y los óxidos de hierro que producen obstrucciones.

Es muy común, por ejemplo, el uso de hexametilén tetramina al 0,1 % en el HCl al 10 % que se usa en la limpieza de calderas.

Para el transporte o almacenamiento de superficies de acero se suelen utilizar aceites o grasas emulsionadas conteniendo inhibidores orgánicos (protectores temporarios); en estos casos, el mecanismo de inhibición es similar a los de decapado, pero con la diferencia que éstos actúan a bajos valores de pH en tanto que en los protectores temporarios la adsorción se produce en rangos próximos a la neutralidad.

Se utilizan aminas orgánicas, naftenato de cinc, productos derivados de la oxidación del petróleo, sales de aceites sulfonados, lanolina, etc.

Los inhibidores en fase vapor son sustancias que al estado de vapor exhiben propiedades inhibidoras, con relativamente alta presión de vapor y en consecuencia pueden utilizarse para inhibir la corrosión atmosférica de metales, sin estar directamente en contacto con la superficie de los mismos; se colocan en las proximidades de éstos y son transferidos a la superficie metálica por sublimación y condensación.

Son similares a los inhibidores orgánicos que actúan por adsorción pero sólo son efectivos cuando se usan en espacios cerrados. Se usan para proteger temporariamente piezas de acero durante el transporte y almacenamiento; tienen la ventaja sobre los protectores temporarios mencionados antes, de la posibilidad del uso inmediato de la pieza protegida sin eliminar las películas de aceite o grasa.

Uno de los más eficaces es el nitrito de dicitohexilamonio: un gramo de esta sustancia satura 550 m^3 de aire inhibiendo la corrosión del acero durante largos períodos; sin embargo, es peligroso para otros metales como el Zn, Cd y Mg en los cuales suele acelerar la corrosión. El carbonato de ciclohexilamina inhibe también con eficacia al acero, aluminio, cinc.

Otras maneras de prevenir la corrosión por modificación del medio corrosivo, se consiguen por los siguientes procedimientos:

Variando algunas de las características del medio:

a) Disminuyendo la temperatura, lo cual comunmente provoca un pronunciado descenso de la velocidad de corrosión. Sin embargo, en ocasiones tiene poco efecto sobre la misma y en otros casos el aumento de temperatura disminuye la corrosión, (por ejemplo, elevando hasta ebullición la temperatura de agua de mar caliente, decrece su poder corrosivo como resultado de la disminución de la solubilidad del oxígeno al aumentar la temperatura).

b) Disminuyendo la velocidad del fluido, lo que constituye un método práctico de control de la corrosión, pues las velocidades altas producen efectos de corrosión-erosión importantes. Existen sin embargo excepciones, especialmente en metales o aleaciones pasivables, tales como los aceros inoxidable, que exhiben mejor comportamiento en soluciones en movimiento que en condiciones estáticas.

c) Eliminando el oxígeno (u otros oxidantes). Es una técnica muy antigua de control. El agua de alimentación de calderas, por ejemplo, es deaireada por medios mecánicos o mediante el agregado de sustancias que eliminan el oxígeno tales como el nitrito de sodio o la hidracina ("scavengers"). Tampoco la deaireación es recomendable para metales activo-pasivos pues éstos requieren la presencia de oxidantes para generar y mantener las películas protectoras.

d) Variando la concentración. Los efectos de las especies agresivas sobre la velocidad de corrosión pueden esquematizarse según la fig. 5. El caso A corresponde a aquellos sistemas en los cuales la variación de concentración no tiene prácticamente ningún efecto sobre la velocidad de corrosión en un amplio rango (sector 1) excepto a concentraciones muy

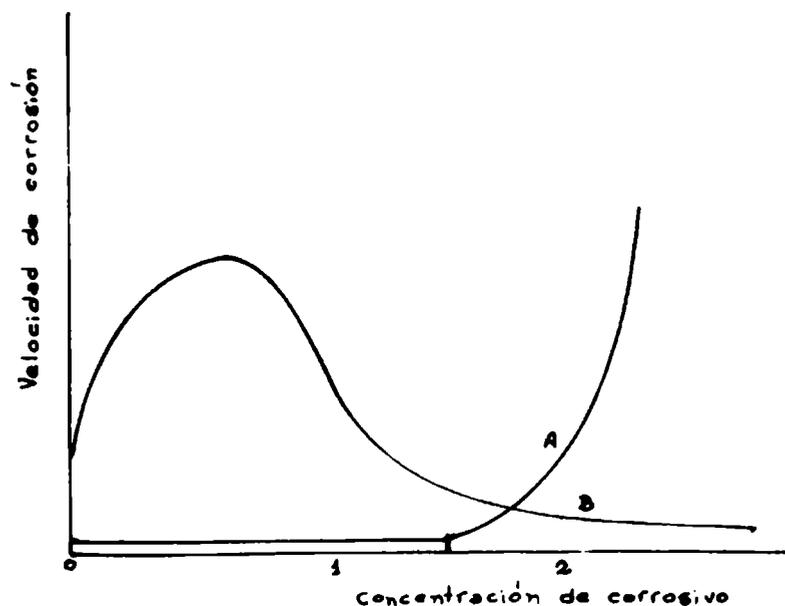


Fig. 5

elevadas en que la velocidad de corrosión comienza a aumentar rápidamente (sector 2). Este es el caso típico del plomo en ácido sulfúrico. A bajas concentraciones del ácido, se forman películas protectoras de sulfato de plomo, que se solubilizan a altas concentraciones. Los ácidos que son solubles en todas las concentraciones en agua dan a menudo curvas del tipo de B: inicialmente, al aumentar la concentración del corrosivo, también aumenta la velocidad de corrosión (debido al hecho de que los H^+ , que constituyen la especie activa aumentan su concentración); sin embargo, la velocidad de corrosión alcanza un valor máximo y luego disminuye, como consecuencia de la disminución de la ionización del ácido; es por esta razón que muchos ácidos de uso común (sulfúrico, acético, fluorhídrico, etc.), son virtualmente inertes en estado puro y concentrados al 100% a temperaturas moderadas; en estos casos, la corrosión es reducida por aumento de concentración de ácido, pero no de la real especie activa que es el hidrogenión.

Por modificación de los metales

La superficie de los metales expuesta a la acción del medio potencialmente agresivo es el principal protagonista del fenómeno de corrosión.

Se considerarán a continuación los factores más importantes que deben ser tenidos en cuenta en la prevención de los procesos corrosivos.

Mediante diseños adecuados

Un aspecto tan importante como la elección del material adecuado para

un medio determinado lo constituye el diseño y la disposición correcta de las estructuras y elementos metálicos, los cuales se sitúan en formas variadas de acuerdo a diseños funcionales o estéticos compatibles con los requerimientos mecánicos pero, frecuentemente, sin tomar en consideración los riesgos de corrosión.

En todos los casos, el diseño de los componentes metálicos de un equipo o de una estructura, debe estar basado en cada material en particular, puesto que varían notablemente en sus propiedades mecánicas y éstas, en muchos casos, no se corresponden con las propiedades de resistencia a la corrosión.

En el diseño de cañerías, tanques y otros componentes estructurales debe considerarse en primer término el espesor de pared, puesto que la corrosión penetra dentro del metal. En general, el margen de seguridad que se toma es del orden del doble (calculado para el lapso de vida útil que se desea) debiendo cumplir asimismo los requerimientos en cuanto a peso, presión, tensiones, etc.

Las deficiencias en el diseño provocan la aparición de procesos corrosivos de distinto tipo (corrosión galvánica, corrosión por grietas, corrosión por tensiones, corrosión por picaduras). Para evitarlos o atenuar sus efectos, es necesario tomar las precauciones debidas, algunas de las cuales se mencionan a continuación:

a) En tanques y todo tipo de recipientes, se debe optar por soldadura en las juntas en lugar de remaches; estos últimos provocan la aparición de sitios preferenciales para la corrosión por grietas ("crevice corrosion").

b) Diseñar tanques y recipientes de drenaje fácil y limpieza accesible en todas sus partes. Los fondos de tanque deben tener caída hacia los agujeros de drenaje de modo que los líquidos no queden estancados luego del vaciado. Por ejemplo, los tanques de acero son muy resistentes al ácido sulfúrico concentrado y pueden contenerlo sin dificultades; sin embargo, si el tanque no drena totalmente, el ácido remanente expuesto al aire absorbe humedad y se diluye, produciéndose un rápido ataque del metal.

c) Diseñar sistemas con fácil reemplazo de las partes que presumiblemente van a fallar rápidamente en el servicio. Por ejemplo, las bombas en plantas de industria química se diseñan de modo que puedan ser extraídas sin dificultad del sistema de cañerías.

d) Evitar tensiones mecánicas excesivas y concentración de tensiones en los componentes expuestos al medio corrosivo. Las tensiones mecánicas residuales son requisitos indispensables para que se produzca la rotura por corrosión-tensión en aleaciones susceptibles tales como aceros ino-

oxidables y latones.

e) Evitar contacto directo entre metales disímiles para prevenir la corrosión galvánica; si es posible, se deberán usar metales de características similares en toda la estructura o aislar los materiales distintos.

f) Evitar curvaturas agudas en los sistemas de canerías, que provocan cambios abruptos en la dirección del fluido y promueven la corrosión-erosión. Es particularmente importante en sistemas susceptibles a este tipo de corrosión, tales como los de plomo, cobre y sus aleaciones.

g) En los intercambiadores de calor; evitar puntos calientes ("hot spots"). Los intercambiadores y otros sistemas de transferencia de calor deben diseñarse asegurando gradientes de temperatura uniformes.

Una distribución irregular de la temperatura conduce a zonas de calentamiento intenso en las que se desarrollan altas velocidades de corrosión y además provocan fallas por corrosión-tensión.

h) Evitar la formación de solapas abiertas en la unión de chapas superpuestas por remaches o tornillos que permiten la penetración de la humedad. Igualmente, se cuidará de evitar la formación de intersticios en los lugares de acoplamiento de piezas o chapas, en las roscas de los tornillos y bulones y en los orificios de los remaches. Todos estos son lugares críticos por la formación de celdas de aireación diferencial, en las cuales las partes donde el acceso de oxígeno es menor actúan como ánodos. Además la susceptibilidad de los intersticios y grietas se debe a que en ellos la humedad se mantiene, por efectos capilares, aun en climas relativamente secos cuando se hallan expuestos a la acción atmosférica.

i) En los sistemas que no están en contacto con la atmósfera, el diseño debe prevenir, en lo posible, la entrada de oxígeno. La reducción del oxígeno es una de las reacciones comunes en las zonas catódicas, de modo que si se lo elimina, la corrosión puede reducirse sensiblemente. Debe tomarse particulares precauciones en aquellos lugares a través de los cuales puede penetrar oxígeno al sistema, por ejemplo agitadores, entrada de líquidos, etc. Debe señalarse que una excepción a esta regla la constituyen los metales o aleaciones activo-pasivas (tales como el titanio o los aceros inoxidable), que son más resistentes a los ácidos que contienen aire disuelto u otros oxidantes.

j) La regla más general que debe tenerse presente en el diseño, desde el punto de vista de la corrosión, es evitar todo tipo de heterogeneidad tratando que el sistema sea lo más uniforme posible en cuanto a la similitud de los materiales metálicos, distribución de tensiones y del gradiente de calor, etc.

Este tema ha sido considerado anteriormente (capítulo IV, pág. 174).

Aleaciones resistentes a la corrosión

Un medio efectivo de aumentar la resistencia a la corrosión de los metales es alearlos con otros. Se obtienen rendimientos satisfactorios de durabilidad frente a la acción de determinados medios, sin alterar sensiblemente sus propiedades mecánicas. Generalmente se trata de hallar soluciones de compromiso entre ambos factores a los que se asigna similar importancia.

La aleación constituye un medio eficaz para mejorar la resistencia a la corrosión, si se consigue que un metal activo pueda ser pasivado uniéndolo a otro normalmente pasivo. Tal es el caso del hierro cuando se le adiciona cromo en una cierta proporción; el elemento de aleación, en este caso el cromo, reduce la densidad de corriente crítica para la pasivación anódica a valores muy pequeños del orden de las corrientes de corrosión normales para el hierro. La aleación, por lo tanto, se pasiva como consecuencia del mismo proceso de autocorrosión.

La pasividad puede resultar también de la adición de un metal noble, en baja concentración, a un metal activo: el metal noble estimula la reacción catódica y de esta forma aumenta la densidad de corriente anódica al valor crítico de pasivación, reduciendo la velocidad de corrosión sensiblemente. El carbono, como elemento de aleación del hierro en los aceros actúa de una manera similar generando zonas catódicas de carburos de hierro (cementita, CFe_3), sobre las cuales la reducción del ácido nítrico, por ejemplo, procede con rapidez, lo que permite que se establezca la condición pasiva en el ácido de menor concentración que en el caso del hierro puro.

En las aleaciones de una sola fase homogénea, la pasividad tiene lugar a una determinada composición específica para cada aleación, y por encima de ella, pero que también depende del medio con el que se encuentra en contacto. En la mayoría de los medios, la pasividad se establece en la composición de aleación a la cual corresponden los valores mínimos de densidad de corriente crítica (que es la corriente mínima a la cual se puede pasivar anódicamente un metal).

Para el caso del hierro aleado con cromo la concentración crítica de cromo se halla alrededor del 12 %. Las aleaciones Fe-Cr que tienen por lo menos esa cantidad de cromo son pasivas de manera análoga a la que ostenta el cromo puro y se denominan aceros inoxidables, que representan las aleaciones pasivas más importantes por su uso generalizado.

Existen 3 clases de aceros inoxidables, que se designan de acuerdo a su estructura metalográfica:

a) Martensíticos cuyo nombre deriva de la fase "martensita" análoga a la de los aceros al carbono, que se forma por una transformación de fase durante el templeado (enfriamiento rápido) desde la región austenítica del diagrama de fase. La martensita es el componente duro característico de los aceros templeados. Los aceros inoxidables mártensíticos tienen estructura cúbica de cuerpo centrado y son magnéticos. Se aplican para la construcción de cuchillos, álabes de turbinas de vapor y herramientas en general.

b) Ferríticos, denominados así por la fase "ferrita" o componente de hierro relativamente puro de los aceros al carbono enfriados lentamente desde la zona de la austenita. La ferrita o fase α es la fase estable del hierro puro por debajo de 910°C . En las aleaciones Fe-Cr de bajo carbono la fase austenita existe hasta un contenido de 12 % de Cr, por encima del cual todas las aleaciones son ferríticas a todas las temperaturas hasta el punto de fusión. Estos aceros pueden ser endurecidos por deformación o trabajados en frío, pero no por tratamientos térmicos. Tienen estructura cúbica de cuerpo centrado y son magnéticos y se usan para accesorios de automóviles y en las plantas de obtención de ácido nítrico sintético.

c) Austeníticos. Se llaman así por la austenita o fase γ , que existe en el hierro puro como fase estable entre 910 y 1400°C . Es cúbica de cara centrada, no magnética y deformable y es la única fase de los aceros austeníticos inoxidables a temperatura ambiente. La presencia de níquel como elemento de aleación es la responsable principal de la retención de austenita durante el enfriamiento rápido y pueden endurecerse por trabajo en frío pero no por tratamientos térmicos. Los aceros inoxidables austeníticos tienen múltiples aplicaciones en la industria química en general. La resistencia a la corrosión más elevada en los austeníticos es proporcional al contenido de níquel de los mismos. En los medios que contienen cloruros, se mejora aún más si se les adiciona molibdeno (tipos 316, 316L y 317) y se supone que su pasividad está relacionada con una interacción electrónica entre el níquel y el molibdeno.

Aceros endurecidos por precipitación

Constituyen una cuarta clase de aceros inoxidables. Poseen elevada dureza y resistencia obtenidas mediante tratamientos térmicos a bajas temperaturas luego de un templeado (enfriamiento rápido) desde altas temperaturas. Son aleaciones Fe-Cr, sin la presencia de níquel o por lo menos sin el contenido necesario de este metal para estabilizar la fase austenítica, conteniendo en cambio elementos de aleación como aluminio o cobre que son los responsables de la dureza por formación o precipitación de compuestos intermetálicos a lo largo de los planos de deslizamiento o

de los espacios intergranulares.

Aleaciones de cobre

Las más importantes son los bronces, aleaciones Cu-Sn, notables por su alta resistencia mecánica (conteniendo más de 5 % de Sn son particularmente resistentes al ataque por cavitación) y los latones, aleaciones Cu-Zn de gran resistencia al ataque por choque, razón por la cual tienen uso generalizado en la construcción de tubos de condensación e intercambiadores de calor. Los latones pueden corroerse por "decincificación" (tipo de corrosión selectiva que disuelve al cinc y deja una estructura porosa de cobre) y su susceptibilidad a ese ataque depende del contenido de Zn. El llamado "latón rojo" ("red brass") con un contenido de sólo 15 % de cinc, es prácticamente inmune a la decincificación. El "latón amarillo" ("yellow brass"), con 30 % de cinc sufre ese proceso gradualmente cuando la aleación se halla expuesta al agua de mar, pero esta tendencia puede aminorarse mediante el agregado de 1 % de estaño; a esta aleación se la denomina "latón almirantazgo" ("Admiralty brass") o "latón naval". Si además se le adicionan muy pequeñas cantidades de arsénico, antimonio o plomo, se inhibe en mayor grado la decincificación. Especialmente prescritos para ser usados en tubos por donde circula agua de mar son los latones al aluminio, que contienen alrededor de 78 % de cobre, 20 % de cinc y 2 % de aluminio. El llamado "metal Muntz" es una aleación con 40 % de cinc; se lo usa en sistemas de condensación que trabajan con aguas dulces.

Aleaciones cobre-níquel (cuproníquel).

También tienen amplio uso por su alta resistencia al agrietamiento bajo tensiones (30 % de Ni); con un contenido menor de níquel (10 %) se comportan satisfactoriamente en agua de mar.

Aleaciones de aluminio

Presentan adiciones de cobre, silicio, magnesio, cinc y manganeso. Este último mejora en particular su resistencia a la corrosión por formación de un compuesto $MnAl_6$ que disuelve al hierro formando solución sólida. El compuesto $(MnFe)Al_6$ decanta en el fondo de la fusión reduciendo así la influencia perniciosa que ejerce el Fe como impureza en las aleaciones de aluminio. Las aleaciones denominadas "duraluminio" contienen cobre, cuyas excelentes propiedades mecánicas se deben a la precipitación del compuesto $CuAl_2$; tienen un amplio uso en la industria.

Protección por recubrimientos (metálicos y no metálicos)

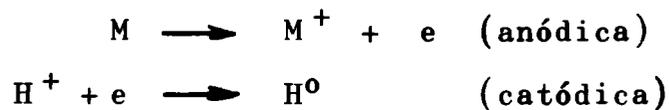
Se trata de un tema vasto, que por su importancia y extensión será tratado aparte.

Protección catódica

Constituye en la actualidad uno de los procedimientos más importantes de control de la corrosión. Se trata en forma extensa en el punto siguiente, especialmente referida a la protección catódica aplicada a barcos y estructuras sometidas al agua de mar.

Protección anódica

Es un procedimiento relativamente nuevo de protección sugerido por Edeleanu en 1954. La técnica fue desarrollada en base a los conceptos de cinética de electrodo. Se funda en la formación de películas protectoras sobre la superficie de los metales aplicando corrientes anódicas externamente. Considerando las reacciones típicas:



parecería que la aplicación de una corriente anódica a una estructura metálica debiera tender a aumentar la velocidad de disolución del metal y disminuir el desprendimiento de hidrógeno. Esto es lo que generalmente ocurre, salvo en los metales activo-pasivos tales como el hierro y los aceros, titanio, cromo, níquel y sus aleaciones. Si sobre los mismos se aplican corrientes anódicas rigurosamente controladas, se pasivan y la velocidad de disolución decrece.

La pasivación anódica de una estructura se realiza mediante un potencióstato, el cual mediante un mecanismo electrónico mantiene al sistema metálico a un potencial constante (respecto a un electrodo de referencia) mientras se envía la corriente externa. La protección anódica hace disminuir sustancialmente la velocidad de corrosión en medios muy agresivos; por ejemplo, cuando se protege por este medio a aceros inoxidables en contacto con soluciones de ácido sulfúrico y en presencia de cloruros.

Aunque la protección anódica está limitada en sus aplicaciones a los metales pasivables y sus aleaciones, es también cierto que la mayoría de los metales estructurales que se usan en la moderna tecnología exhiben esa propiedad. Las ventajas fundamentales de la protección anódica son sus numerosas aplicaciones en medios extremadamente corrosivos

y sus muy bajos requerimientos de corriente.

2. PROTECCION CATODICA EN MEDIOS MARINOS

2.1 Introducción

Un informe que data del año 1824 dando cuenta de unas experiencias de laboratorio realizadas por Sir Humphrey Davy, que consistían en acoplar trozos de hierro al cobre sumergido en agua salada con el fin de protegerlo del ataque es, históricamente, la primera recomendación que se ha registrado referida a la protección catódica de metales sumergidos en un medio acuoso semejante al agua de mar.

La experiencia tuvo aplicación inmediata en casco de barcos, que se construían en esa época de madera forrada en cobre. Se colocaban planchuelas de hierro unidas al metal, en una relación de superficie 1/100, y pudo comprobarse que la velocidad de corrosión del cobre disminuía sensiblemente. Pero, al mismo tiempo, se observaba que el material del casco sufría la acción de organismos vivientes, animales y vegetales, que se incrustaban sobre la superficie del metal. Ello se debe a que el cobre, al disolverse en cierta medida, provee al medio la cantidad de iones cúpricos necesaria para ejercer una acción tóxica sobre esos organismos; al ser protegido catódicamente por el hierro, su disolución disminuye y comienza a hacerse notar la acción incrustante del fouling, lo que origina una serie de perjuicios, como ya se estudió en el capítulo V; pág. 202, que van desde el deterioro del metal hasta la reducción de velocidad de la embarcación.

Esta contingencia no prevista hizo que se dejara de lado la protección catódica de los cascos de cobre de las embarcaciones. Muchos años después, cuando los cascos comenzaron a ser contruidos de acero, se generalizó el procedimiento de acoplar al mismo placas de cinc con el fin de protegerlo especialmente de la acción galvánica de las hélices de bronce; esta práctica fue adaptada para los buques del Almirantazgo Británico.

La protección catódica integral de barcos fue resuelta a través de estudios exhaustivos llevados a cabo por la Marina Real del Canadá, hace alrededor de 30 años. Mediante el uso de pinturas "antifouling" combinadas con pinturas anticorrosivas como ya se explicó, se demostró que era factible la aplicación de protección catódica, obteniéndose resultados muy favorables tanto desde el punto de vista técnico como económico. En la actualidad, el empleo de la protección catódica se ha di-

fundido ampliamente en todo el mundo y una inmensa cantidad de kilómetros de tuberías y cables enterrados se protegen por este medio. Se aplica, en medios marinos, a las embarcaciones, compuertas de canales, muelles y embarcaderos, submarinos, depósitos de agua, pilotajes sobre fondos marinos y en instalaciones del más diverso tipo.

2.2 Fundamentos

La corrosión de los metales en medios acuosos se verifica por mecanismo electroquímico. Entre las áreas anódicas, que sufren disolución y las áreas catódicas que se hallan protegidas, existe una diferencia de potencial. El sistema electroquímico que se genera entre ambas, determina el potencial de corrosión (o potencial mixto) que, en el medio en que se encuentra, posee un valor definido.

Si a este valor, mediante una polarización externa, se lo hace disminuir hasta el correspondiente al del potencial reversible de la reacción anódica, la velocidad de disolución (anódica) iguala a la de deposición (catódica) y, teóricamente, no es posible que se siga produciendo la disolución del metal, suprimiéndose, por ende, la corrosión. Sobre todo el sistema electroquímico se producirá esencialmente la reacción catódica de reducción, es decir, el sistema se habrá convertido en un cátodo.

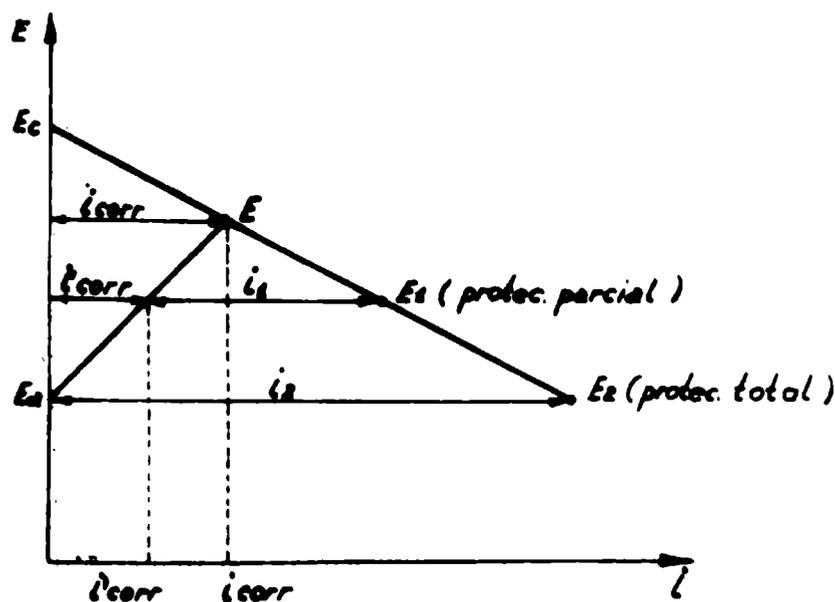


Fig. 4.- Gráfico de Evans

Para ilustrar este proceso, en la figura 4 se muestra un gráfico de polarización (según el esquema adoptado por Evans). El sistema en corrosión tiene un potencial catódico E_c y un potencial anódico E_a , los cuales determinan un potencial de corrosión E en el cual el sistema se corroerá a una velocidad definida por el valor de la corriente correspondiente i_{corr} . Si se polariza el potencial catódico hasta un valor E_1 , por ejemplo, la velocidad de corrosión del sistema se habrá reducido a la que corresponde al valor de corriente i'_{corr} ; esto supone que se ha aplicado al sistema una polarización externa mediante la cual se lo ha protegido parcialmente.

Si se aumenta la corriente externa aplicada sobre el potencial del cátodo hasta que éste adquiera el valor E_2 , que es el mismo de la reacción anódica E_a , en estas condiciones la reacción anódica (disolución del metal) se detiene y se puede suponer que el sistema está totalmente protegido (este principio fue enunciado, en distintos términos, casi simultáneamente por Hoar y por Mears-Brown, en 1938). Es decir que, a un valor suficientemente alto de la densidad de corriente externa aplicada, entra a toda la superficie metálica una corriente positiva neta, incluyendo las áreas más anódicas, y desaparece la tendencia del metal a disolverse. La corrosión queda así virtualmente anulada y la superficie metálica puede, teóricamente, ser mantenida en un medio agresivo por tiempo indefinido sin que sufra deterioro alguno.

Sin embargo, en la práctica, debe tenerse en cuenta el factor cinético. Si a un metal M que se halla en un medio que contiene sus iones M^+ se lo protege catódicamente mediante una polarización externa que modifica el potencial de la reacción anódica ($M \rightarrow M^+ + e$), resulta que en el equilibrio, el metal tendrá que estar en contacto con un medio en el cual los iones tengan un cierto valor de concentración (en rigor, de actividad).

Si se anula la tendencia a la disolución, el metal se hallará libre de iones, pero entonces necesariamente se deberá establecer un gradiente de concentración que determinará que se desprendan nuevos iones de la superficie del metal por difusión. En consecuencia, el metal tendrá que disolverse en un cierto grado para satisfacer la concentración iónica correspondiente a ese equilibrio y, por ende, la protección total habrá desaparecido y la velocidad de corrosión del sistema estará gobernada por el proceso difusional aludido. Por esta razón en la práctica la protección total se logra haciendo descender el potencial de corrosión del sistema hasta valores por debajo del potencial reversible de la reacción anódica.

La figura 5 muestra un diagrama ideado por Pourbaix que trata de establecer, en el plano potencial-pH, zonas donde es posible obtener inmuni-
dad, corrosión y pasividad para el hierro, desde el punto de vista de su

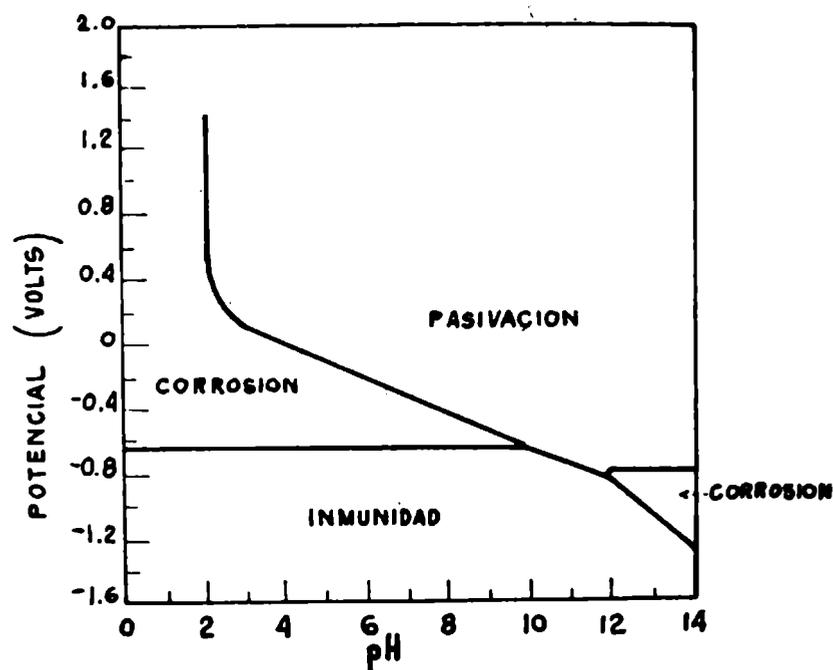


Fig. 5

posibilidad termodinámica (el gráfico que se muestra está simplificado). La observación del diagrama permite inferir que la densidad de corriente mínima necesaria para proteger al hierro en contacto con un medio agresivo como es el agua de mar, cuyo pH oscila entre 8,0 y 8,2 aproximadamente, es aquella que puede disminuir el potencial por debajo de -0,620 voltios (el valor tomado con referencia al electrodo normal de hidrógeno, que corresponde a alrededor de -0,850 voltios si se toma como referencia al electrodo Cu-CuSO₄ que se usa comunmente) ubicándolo en la zona de inmunidad.

Las distintas zonas del diagrama están delimitadas por líneas de equilibrio de las distintas reacciones que pueden producirse. En la zona amplia de corrosión será factible el pasaje de metal a ión:



En la zona de menor corrosión, se podrán formar complejos solubles del metal (ferritos, ferratos) y en la zona de pasivación se producirá precipitación de hidróxidos en forma de película protectora.

Es de fundamental importancia la naturaleza y composición del medio, porque los productos que se originan por la reacción catódica pueden reaccionar. En el caso del hierro, cuando en el medio se hallan presentes los iones correspondientes, se forman compuestos insolubles tales como carbonatos, silicatos e hidróxidos de calcio y de magnesio, originándose depósitos calcáreos que, mezclados con los óxidos de hierro hidratados (herrumbre) proporcionan un cierto grado de protección al metal y disminuyen los requerimientos de corriente de polarización necesarios para conseguir la protección total (en estos casos, la función principal de la corriente de protección será la de reparar los deterioros de la capa protectora formada). Aun cuando no se produjera ese tipo de interacción, el aumento de alcalinidad que provoca la reacción catódica tiende a proporcionar protección aunque no se haya alcanzado el potencial de la reacción anódica.

En la práctica casi nunca se usa la protección catódica aisladamente, sino que se la asocia a algún otro tipo de protección. Ello es debido a que la corriente necesaria para proteger totalmente la estructura metálica desnuda sería excesivamente alta y exigiría una instalación costosa (podría, asimismo, ocasionar una alcalinización exagerada que en ciertos casos puede ser perniciosa). En cambio, es común la utilización de la protección catódica como complemento de algún otro tipo de revestimiento, cuya elección depende fundamentalmente de las condiciones de exposición durante el servicio. Existe una variedad muy amplia de revestimientos y no es tarea fácil compararlos en cuanto a su aptitud para prevenir la corrosión. Las distintas opiniones generalmente no concuerdan y además aparecen continuamente productos nuevos que compiten con los tradicionales. Cuando se trata de un medio muy agresivo como el agua de mar, la protección catódica se asocia con revestimientos de pintura; la elección de éstas plantea una serie de problemas de compatibilidad que serán analizados más adelante.

La protección catódica es aplicable a distintos metales, tales como hierro y aceros, cobre y sus aleaciones (bronces y latones), plomo, aluminio, en contacto con suelos y con medios acuosos en general.

Es efectiva para prevenir distintos tipos de corrosión, tales como corrosión localizada del acero en suelos y agua de mar; corrosión-tensión de aceros inoxidables, aluminio y latones; corrosión intergranular de aceros inoxidables y aleaciones de aluminio; decincificación de latones, etc. En el caso de estructuras parcialmente sumergidas, no protege las superficies que se hallan por encima de la línea de agua porque la corriente no alcanza las áreas del metal fuera del contacto con el electrolito.

Para la protección del interior de tuberías (casos de condensadores)

se utilizan ánodos en forma de cinta que penetran dentro de los tubos.

2.3 Tipos de protección catódica

La fuerza electromotriz necesaria para producir la corriente protectora puede provenir de dos fuentes distintas y ello genera dos tipos de protección catódica:

a) por ánodos de sacrificio. Se acopla al metal que se desea proteger otro metal menos noble y que por lo tanto se ataca preferentemente. Se unen directamente formando pares galvánicos y el circuito se cierra a través del electrolito. Los ánodos de sacrificio más usados son los de cinc, de magnesio y de aluminio, y sus aleaciones.

b) por corriente impresa. Se utiliza un generador externo de corriente continua. Puede utilizarse también una fuente de corriente alterna que se transforma en continua mediante rectificadores. El polo negativo del generador se une a la estructura a proteger y el polo positivo a un ánodo que usualmente es prácticamente inatacable (grafito, titanio platinado, etc.) o construido de material consumible (hierro, aluminio). El procedimiento por corriente impresa permite el ajuste del potencial y la densidad de corriente en forma manual o automática, de acuerdo a los recubrimientos de corriente que se necesita en cada momento para la estructura protegida. Esta posibilidad otorga a este sistema una aplicación mucho más amplia que el de ánodos de sacrificio.

2.4 Aspecto económico

Cuando se plantea la aplicación de protección catódica a una estructura, equipo o instalación, es fundamental considerar el aspecto económico. Resulta obvio señalar que sólo debería utilizarse cuando la economía que representa en los gastos que provocan los daños por corrosión exceden de un modo significativo los costos de su instalación y mantenimiento.

Para efectuar esa evaluación es necesario comparar los costos de mantenimiento de la instalación en estudio cuando no se la provee de este medio de protección, con los que deben afrontarse cuando se aplica protección catódica. Los gastos ocasionados por la corrosión en un equipo o estructura son a menudo difíciles de evaluar debido a que los deterioros pueden provocar gastos en la producción del equipo que exceden en mucho el costo del equipo propiamente dicho.

Las pérdidas económicas, directas o indirectas, como se indica en el punto respectivo, provocadas por la corrosión, son de una gran complejidad y en general, la experiencia es el único medio que permite una estima-

ción correcta de los costos. El más indicado para hacer la evaluación es el profesional o el técnico que trabaja en el equipo o en la instalación en cuestión.

En lo que respecta a la aplicación de la protección catódica en barcos y estructuras marinas, se ha demostrado fehacientemente que desde el punto de vista económico es satisfactoria; siempre que se lleve a cabo con un criterio racional en cada caso. La protección catódica es, en sí misma, una técnica segura de anticorrosión del acero y de otros metales. Es posible, teóricamente, asegurar la protección del metal desnudo aun cuando se encuentre en contacto con un medio tan agresivo como lo es el agua de mar. Sin embargo, la razón por la cual se la asocia a la protección por medio de revestimientos es fundamentalmente económica.

2.5 Compatibilidad de la protección catódica con los revestimientos de pintura.

Los revestimientos asociados a la protección catódica deben ser compatibles con la misma.

Se deben considerar los aspectos siguientes:

a) Compatibilidad química. La protección tiene influencia directa sobre el pH del electrolito, lo cual se manifiesta por una alcalinización de la superficie protegida. Si el revestimiento asociado es reactivo en medio alcalino, caso de las pinturas saponificables, existe incompatibilidad. En cambio, las pinturas bituminosas, las que poseen vehículo vinílico, a base de caucho clorado de resinas epoxídicas, pueden ser consideradas "a priori" compatibles, porque son insaponificables en tanto no estén mezcladas con otras sustancias que puedan modificar sus propiedades.

b) Compatibilidad eléctrica. La protección catódica debe permitir alcanzar al valor de la corriente de protección a la superficie metálica que está en contacto con el electrolito, para modificar su potencial hasta sobrepasar el valor correspondiente a la protección total. El revestimiento anticorrosivo debe ser estanco e interponer entre el metal y el medio una barrera que impida la infiltración tanto en el sentido radial como en el transversal. Además debe tener buena resistencia eléctrica para proteger al metal de la acción de corrientes extrañas y reducir el consumo de corriente. La resistencia eléctrica del revestimiento no presenta ella misma incompatibilidad con la protección catódica en tanto el revestimiento posea buena estanqueidad, que es una propiedad primordial de un revestimiento anticorrosivo. La protección catódica se complementa mejor, en general, con un revestimiento que tenga buenas propiedades an-

ticorrosivas intrínsecas aunque sus cualidades dieléctricas no sean muy elevadas, que con otro en el que suceda lo contrario.

c) Compatibilidad electroquímica. Por electrólisis del agua contenida en el medio que rodea al metal convertido en cátodo, la superficie del mismo se recubre de hidrógeno gas, debajo del cual el revestimiento puede despegarse y destruirse. En general, los revestimientos de pintura no resisten en casos de sobreprotección, porque se generan presiones subyacentes muy elevadas; los potenciales de protección límites son del orden de los 1 200 mV respecto al electrodo de cobre. Además es de importancia la preparación de la superficie del metal, pues al producirse alcalinización en las proximidades del área catódica el hidrógeno producido puede reducir a los óxidos de hierro ya formados antes de la aplicación del revestimiento. Es indispensable por ello eliminar los restos de óxido, ya se trate de una protección sobre una construcción nueva o limpiando el metal por arenado si se trata de una construcción en la cual el proceso de corrosión ha comenzado.

2.6 La protección catódica en medios marinos

La protección catódica se aplica a cascos, tanques y cañerías de barcos, diques flotantes, boyas, pontones, embarcaderos y estructuras marinas fijas.

La construcción de un barco es resultante de una labor conjunta de distintas ramas de la técnica. La embarcación contiene múltiples dispositivos e instalaciones de máquinas que se utilizan para su desplazamiento, para manipular la carga, para alojamiento de la tripulación y del pasaje, etc. Prescindiendo de la alta agresividad que representa el medio marino, las condiciones de sus instalaciones en lo que se refiere a riesgos por corrosión no difieren fundamentalmente de las que se hallan en tierra, a excepción de las cañerías que funcionan con agua de mar.

La estructura de un barco puede considerarse como un cuerpo hueco de paredes delgadas. Por razones económicas, debe ser lo más liviana posible, pero no obstante ello representa el peso fundamental de toda embarcación. Por su enorme desarrollo superficial, el material que la constituye queda expuesto en una gran proporción al medio agresivo. La estructura de un barco no sufre desgaste notable por causas mecánicas. Su vida útil está determinada en primer término por la magnitud e intensidad de los deterioros ocasionados por la corrosión; es ésta la que al cabo de unas décadas lo inutiliza y puede asegurarse que, en ese transcurso, se habrá tenido que renovar, a altos costos, algunas de sus partes sometidas a intenso ataque corrosivo. Además, antes que se produzca su inutili-

zación definitiva, la corrosión va debilitando progresivamente la resistencia mecánica de las partes metálicas del barco en forma tal que ya no puede soportar las solicitaciones que le requiere su marcha normal, poniendo en peligro incluso vidas humanas. Como los capitales que se arriesgan en la navegación son de un orden muy elevado, es necesario amortizar rápidamente la inversión que se efectúa como consecuencia de los daños por corrosión. Puede afirmarse que la corrosión es, sin duda, la enfermedad más grave que padecen los medios de comunicación marítima.

Como fundamento de las medidas de protección contra la corrosión se han obtenido valores de la velocidad de corrosión lineal (pérdida de peso de metal por unidad de superficie por unidad de tiempo) en las distintas partes de la estructura de un barco, mediante investigaciones periódicas en barcos en servicio. Los ensayos de laboratorio, y aun los que se efectúan en los medios naturales, no proporcionan, en general, valores utilizables porque no reproducen sino una parte no muy significativa del problema que ocurre bajo las complejas y variadas condiciones que se presentan durante el servicio.

Es importante clasificar las distintas partes de la estructura de acuerdo a su tendencia para corroerse. Con el fin de obtener medidas de validez general, éstas se han realizado en un gran número de barcos. Los valores obtenidos para la profundidad de ataque oscilan entre 0,025 y 0,125 mm/año. Estas cifras se refieren a la corrosión superficial uniforme y no contempla los casos peligrosos de corrosión localizada; además, corresponden a lapsos muy prolongados, del orden de décadas y no representan una información válida sobre lo que ocurre en el curso de los primeros años de servicio. Naturalmente, al comienzo, las medidas de prevención consiguen efectos más eficaces que a posteriori. Estos valores promedio sólo sirven para establecer tendencias y una estimación aproximada de la vida útil en distintas zonas de la embarcación.

El casco se corroe con más intensidad por debajo, y en la línea de flotación que por encima de ella. Se han realizado estudios hidrodinámicos precisos que demostraron que en la zona de popa se superponen múltiples efectos que contribuyen a facilitar el fenómeno corrosivo en la misma. También se observan procesos muy intensos detrás de las salidas de agua de refrigeración. La intensificación del proceso en la zona sumergida se debe también a la acción del "fouling", que perfora y destruye la película de pintura. Además, las pinturas antifouling que se utilizan contienen componentes metálicos que pueden generar pilas locales con el metal del casco cuando la pintura de fondo está deteriorada. Además, la hélice del barco, construida de bronce, puede formar pila galvánica con el acero del casco si no está aislada.

Se han observado en otras partes de la superficie sumergida del casco (carena) daños intensos localizados en forma de picaduras debido a corrientes perdidas procedentes de las instalaciones de á bordo o a corrientes que provienen del exterior de la embarcación.

En la bibliografía se cita un caso observado en un barco al entrar a dique: sobre uno de sus lados se habían consumido totalmente miles de remaches, en tanto que del otro lado permanecían intactos; se invirtió la polaridad de la maquinaria eléctrica y el proceso no volvió a repetirse.

Los barcos que se detienen con frecuencia en aguas contaminadas o cenagosas sufren daños muy intensos; incidentalmente, en la zona de popa se producen procesos de cavitación-erosión importantes.

La porción del casco situada por encima de la línea de flotación está expuesta a los efectos de la atmósfera marina que es muy agresiva, pero, en general, no existen efectos intensificadores de la corrosión. Además, por razones estéticas, se tiene especial cuidado en el mantenimiento de estas partes que son las que están más a la vista y por ello no son las que padecen los procesos corrosivos más intensos.

Las condiciones de la cara interna de la estructura son diversas y dependen de la función que se les asigna a los distintos espacios interiores. En los locales en contacto directo o indirecto con el medio atmosférico exterior, el peligro mayor lo constituye la condensación de humedad cargada de sales disueltas, y especialmente en la sala de máquinas y en las calderas donde la temperatura y humedad son elevadas, por los escapes en las conducciones de vapor. La cara interna del fondo del casco es relativamente peligrosa por las dificultades que presenta su mantenimiento debido a su difícil acceso.

Además de los tipos de protección catódica tradicionales (por ánodos de sacrificio y por corriente impresa), existe un sistema aplicado especialmente para barcos denominado de "ánodo remolcado" ("trailing anode"). Es un procedimiento desarrollado por la Royal Rotterdam Lloyd cuya aplicación se ha extendido por los Países Bajos, Alemania, Inglaterra, Francia, Bélgica e Italia. Consiste en un cable de aluminio puro templado remolcado desde la popa del barco (fig. 6) conectado al polo positivo de una dínamo o rectificador, mientras que el casco se conecta al polo negativo de la misma. La dínamo actúa como una bomba de transporte de electrones desde el alambre de aluminio al casco de acero; el transporte está acompañado por la presencia de un campo eléctrico situado entre dos polos en el agua de mar conductora. La corriente protectora necesaria para la protección del casco puede regularse de acuerdo a los valores obtenidos en las medidas de potencial tomadas a lo largo del casco.

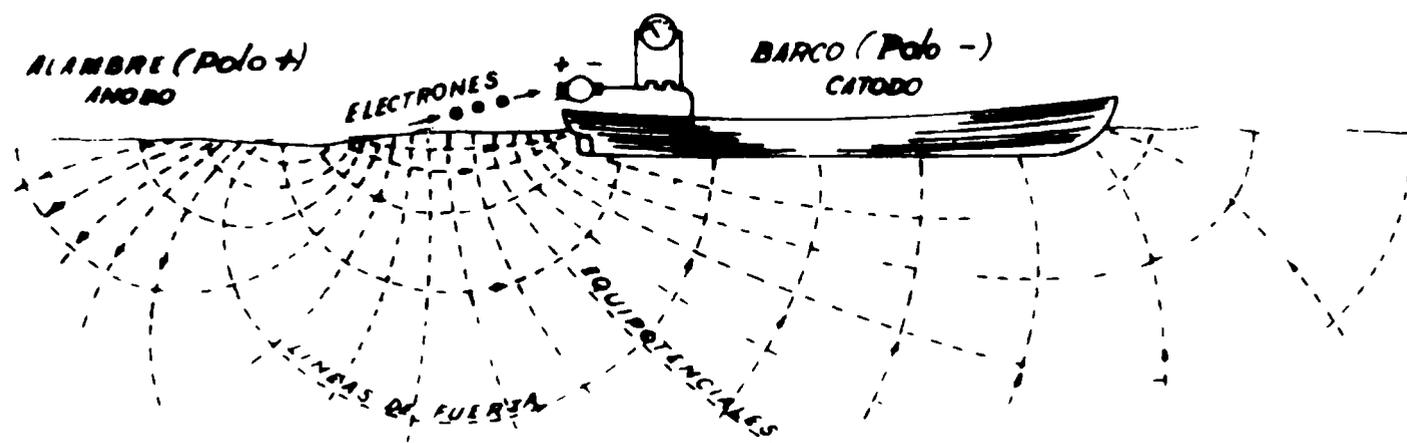


Fig. 6

Con este sistema se consigue una excelente uniformidad en las líneas de distribución del campo eléctrico a lo largo del casco debido a la considerable distancia que existe entre los polos de la pila formada y la buena conductividad electrolítica del agua de mar, lo que proporciona una protección uniforme.

El sistema requiere un equipo que consiste en un motor generador que provee la corriente de bajo voltaje que pasa a través del ánodo remolcado, cuya longitud es de 50 a 80 metros, aproximadamente y su diámetro de 5 1/2". Junto al generador se sitúa un panel de control que permite el ajuste de la corriente. El carrete que contiene el ánodo de aluminio se monta en la popa del barco y la corriente de protección es ajustada una o dos veces al día, de acuerdo a los valores de voltaje leídos.

El sistema de ánodo remolcable se aplica bien a barcos grandes que realizan viajes extensos y permanecen poco tiempo en puerto, pero no es conveniente para embarcaciones pequeñas. Sus ventajas son las de proporcionar una protección total uniforme sin que se produzcan peligrosas sobrepotecciones locales y además no daña el revestimiento de pintura.

Su instalación es sencilla y puede efectuarse sin necesidad de que el barco se halle en dique seco, y el costo de mantenimiento es bajo.

La Marina de los EE. UU. de Norteamérica ha desarrollado el sistema con una variante. Usa un ánodo no consumible de plata, recubierto con una película (0,005' de espesor) de platino-paladio (90-10).

El sistema de ánodo remolcable, ya se trate de ánodo consumible permanente tiene algunos defectos operativos; cuando la embarcación navega en espacios reducidos o de poca visibilidad por la niebla o mala visibilidad, el ánodo debe ser remolcado a bordo. Además, las instalaciones convenientes para ser usadas en puerto, en canales o cuando el barco permanece anclado.

2.7 Aplicación de la protección catódica en el área marítima. Normas.

Las especificaciones vigentes sobre este particular han sido elaboradas por la Dirección de Casco, Electricidad y Máquinas Navales de la Dirección General de Material Naval de la Armada Argentina y se hallan en "Normas para el uso y conservación del material de casco, electricidad y máquinas navales" (1969).

En el capítulo 61 ("Preservación de buques en servicio") se establece que la principal medida de protección de los cascos de barco es el revestimiento de pintura y afines; no obstante, es necesario contar con un método suplementario de seguridad contra posibles fallas de dichos revestimientos. En tal sentido, la protección catódica se aplica a los cascos para complementar el efecto de aquéllos.

Los tipos de protección catódica adoptados para buques de acero son los tradicionales de ánodos de sacrificio y por corriente impresa, dependiendo la Dirección de Casco si la protección debe aplicarse al casco en su totalidad o solamente en la zona de popa.

En lo referente a los ánodos de sacrificio, se especifica:

Anodos de zinc

Se establecen dos clases: zinc de alta pureza y tipo aleación. La elección de uno u otro depende de las posibilidades de los proveedores de sus costos, y se especifican dimensiones, peso, superficie expuesta y cantidad de corriente que deben suministrar al sistema protegido en un lapso prefijado (generalmente 2 años).

El diseño del ánodo se realiza teniendo en cuenta esos parámetros. El requerimiento de corriente es función de la superficie en contacto con el electrolito (superficie de carena incluyendo las áreas de la hélice) y de la velocidad de desplazamiento del barco y de la eficiencia del

brimiento protector. Por ejemplo, un ánodo de cinc de 30 x 15 x 3 (cm), con un peso de 10 kg y una superficie expuesta de 12 dm², suministra una corriente de 0,4 amperios durante 2 años. El ánodo de cinc con brazos de fijación de acero está provisto de un alma o planchuela de acero revestida con cinc o cadmio de 0,01 mm de espesor; aquéllos que tienen brazo de fijación de bronce deben tener almas de latón o bronce fosforoso con el mismo recubrimiento de cinc o cadmio; los que se utilizan para la protección de intercambiadores de calor son de forma circular y con un buje central de acero cincado o cadmiado.

La verificación de la calidad se efectúa mediante inspecciones, ensayos y análisis de laboratorio en la forma que fija la Armada, previa selección por muestreo.

Anodos de magnesio

Todavía no se han determinado especificaciones y su utilización puede efectuarse en los casos según lo disponga la Dirección de Casco.

Anodos de aluminio

Se hallan en etapa de experimentación.

2.8 Aprobación

Los sistemas por corriente impresa deberán ser aprobados previamente a su instalación por la Dirección citada, y proyectados para alcanzar una vida útil de diez años como mínimo. El suministro de corriente debe ser del orden de 10 mA/m² de superficie de carena a desplazamiento máximo del barco, manteniendo uniformemente en todo el casco un potencial de - 0,850 voltios ($\pm 0,05$) con referencia al electrodo de plata-cloruro de plata.

Se opta como pintura para la carena la de base vinílica. Asimismo, se especifican las cantidades de corriente necesarias para proteger al hierro en base a distintos esquemas de pintado. Por ejemplo:

pintura bituminosa: 2 a 10 mA/m²
pintura bituminosa con adición de pigmento de cinc: 0,2 a 0,5 mA/m²
pintura bituminosa con adición de cloruro de vinilo: 0,05 a 0,2 mA/m²
copolímeros vinílicos: 0,01 a 0,1 mA/m²
revestimiento de alto espesor de material plástico: 0,005 a 0,1 mA/m²
pintura de carena no vinílica: 10 mA/m²
acero sin revestimiento: 40 a 70 mA/m²

Los valores consignados están referidos a agua de mar en reposo y con revestimiento nuevo; pueden duplicarse si se considera al agua de mar en movimiento y pueden hacerse 10 veces mayores por envejecimiento o deterioro de la pintura.

En la práctica se califica como excelente a una pintura si el casco sumergido en agua de mar no requiere un promedio mayor de 10 mA m². En base a los resultados de los sistemas de pintado que se utilizan en carenas, se ha establecido que los buques de la Armada requieren, para la zona de popa, un suministro de corriente del orden de 50 mA m² y, para el resto del casco, que representa aproximadamente un 80% de la superficie mojada al máximo desplazamiento, una corriente de 20 mA m². Considerando la superficie mojada completa, esos valores representan un promedio de 26 mA m².

El número de ánodos (n) necesarios para obtener protección total en un lapso de 2 años se calcula mediante la expresión:

$$n = \frac{S}{1000 \times I}$$

donde:

S superficie mojada en m²

I corriente que suministra el ánodo en amperios

Las especificaciones fijan disposiciones generales para la aplicación de los ánodos en las distintas partes de los diversos tipos de embarcaciones y se establecen las operaciones que deben efectuarse a efectos del mantenimiento de los sistemas de protección catódica cuando el barco entra a dique de carena. Se fija el valor de - 0,850 voltios para asegurar protección total, incrementándose el valor a - 0,900 (con referencia al electrodo de plata-cloruro de plata) en aguas contaminadas o de desecho.

Se establecen prevenciones contra la corrosión provocada por el retorno de corriente de soldaduras eléctricas, que durante esta operación alcanza valores muy elevados actuando la chapa del casco como zona anódica y cerrándose el circuito a través del electrolito que es el agua de mar; se han comprobado deterioros por esta causa de gran magnitud.

Se especifican asimismo protecciones de accesorios tales como bridas, pestañas, etc., de uso frecuente en las técnicas modernas. Queda establecido además que los Talleres Generales de la Armada son los encargados de efectuar el control de los sistemas de protección cuidando que se cumplan estrictamente las condiciones especificadas.

2.9 Evaluación del estado actual de la protección catódica en medios marinos en la Argentina.

La protección catódica de cascos de barco se ha realizado hasta ahora utilizando fundamentalmente ánodos de cinc de fabricación nacional. En muchos casos, se usaron ánodos mal concebidos en cuanto a forma, peso y composición química, que no cumplían con los requerimientos de la norma vigente. En algunos casos aislados se aplicó la norma americana MIL-A-18001-G. La instalación de los ánodos y su sujeción al casco tampoco fue efectuada correctamente en la mayoría de las oportunidades. Los ánodos se aplican preferentemente en la zona de popa (aproximadamente 25 del total).

En el año 1966 se realizó, en el buque rompehielos "San Martín", la protección catódica de tanques de agua y lastre utilizándose ánodos en forma de cinta de procedencia norteamericana, complementados con revestimiento epoxibituminoso; se preparó la superficie con granallado y se aplicaron luego capas de pintura epoxibituminosa y esmalte epoxídico. El resultado obtenido fue satisfactorio.

La protección catódica por corriente impresa se ha aplicado sólo en pocos casos. Algunos ejemplos se indican a continuación: en un barco guardacostas, utilizándose un procedimiento desarrollado en los Estados Unidos e Inglaterra y usando como complemento revestimiento de base epoxibituminosa; también se realizó en algunos barcos de carga fabricados por ELMA (del tipo ELMA-3) utilizándose revestimientos convencionales como complemento. Se emplearon ánodos de titanio platinado y electrodos de referencia de plata-cloruro de plata; la diferencia de potencial es transmitida por el electrodo de referencia a un sistema de regulación transistorizado. El sistema electrónico acciona un amplificador magnético que recibe la información y regula automáticamente la salida de un transformador que actúa por saturación de núcleo para el envío de la corriente a los ánodos.

La aplicación de protección catódica en cañerías de barcos no ha tenido todavía un uso sistemático. Este es un aspecto que debe ser tenido muy en cuenta por los severos daños por corrosión que se producen en esas partes y actualmente puede ser resuelto exitosamente con materiales provistos por la industria nacional.

Es imperiosa la necesidad de renovar la flota mercante. Al respecto se han promovido iniciativas y se han hecho algunas incorporaciones efectuadas a través de licitación internacional. Los resultados son hasta ahora parcialmente satisfactorios porque el panorama general es precario debido al grado de obsolescencia de una gran parte de las embarcaciones existentes. La vida útil de un barco puede estimarse aproximadamente en 20

años.

Los fletes pagados al extranjero para el transporte de carga nacional significan un gasto considerable de divisas. Por ejemplo, en el año 1973, durante el primer semestre, el 60 %, aproximadamente de la carga circuló en barcos extranjeros; en el caso del petróleo, por ejemplo, se importaron en 1974 alrededor de 3 millones de metros cúbicos, lo cual representa una erogación aproximada de 80 millones de dólares; de este modo se gasta casi el doble del valor del producto en transporte.

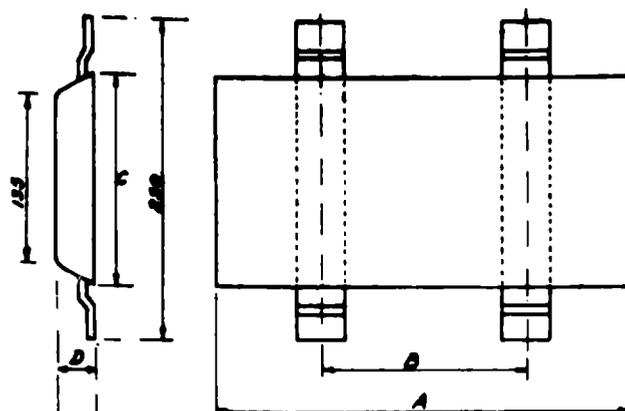
Por otra parte, los astilleros trabajan sólo a un reducido porcentual de su capacidad instalada, a tal punto que en los últimos diez años sólo un 16 % del tonelaje incorporado fue realizado por la industria nacional, que está habilitada potencialmente para producir unas 200 000 toneladas anuales. Este valor representa un porcentaje que posibilitaría satisfacer nuestros requerimientos a corto plazo, calculados en 250 000 toneladas anuales.

Estimando un valor promedio de 600 dólares por tonelada y teniendo en cuenta que la actividad está representada en un 25 % por materiales importados, sería necesaria una inversión anual de alrededor de 30 millones de dólares. El monto es elevado, pero debe tenerse en cuenta que el país deja permanentemente sumas cuantiosas en empleo de "charters", aparte de lo que significa la compra de navíos al exterior.

El compromiso es digno de ser afrontado porque constituye un rubro fundamental de nuestra economía debido a las características geográficas del país; el 98 % de nuestro intercambio se produce por vía marítima, lo cual exime de hacer comentarios sobre la importancia del problema. El tema tiene incluso otras connotaciones pues está ligado a la posibilidad de la concreción de un comercio realmente autónomo y a la perspectiva de lograr nuevos mercados.

2.10 Una propuesta para la aplicación integral de la protección catódica en barcos y estructuras navales en nuestro país.

En los países tecnológicamente más evolucionados, los problemas que plantea la protección de barcos y estructuras marinas han sido resueltos, en su mayor parte, por los estudios realizados en laboratorios y en centros de investigación. En lo referente a aplicación de protección catódica, es relativamente muy poco lo realizado en la República Argentina. No obstante ello, el estado actual de los conocimientos y los materiales que se fabrican actualmente en nuestro medio, permiten elaborar las pautas de un plan integral tendiente a resolver los variados casos que se presentan y que requieren res-



Medidas	mm.
A	300
B	150
C	150
D	30

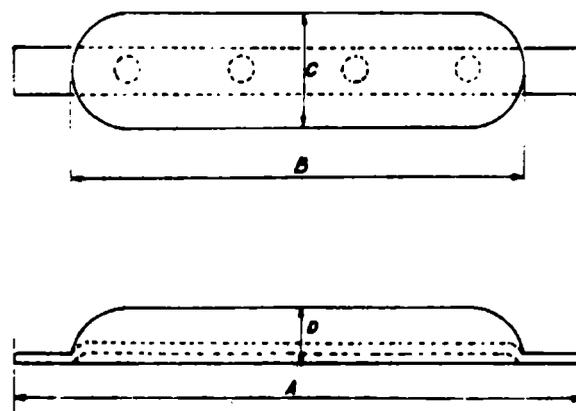
Fig. 7

puestas específicas. Debe ser remarcado el hecho de que la industria nacional, en los últimos años, ha comenzado la fabricación de elementos y equipos utilizando las técnicas más evolucionadas, lo cual posibilita construir las instalaciones de protección catódica sin necesidad de recurrir, prácticamente, al material importado.

Para establecer dichas pautas, deben considerarse: el tipo de material a proteger; el tipo de revestimiento; el tipo de protección catódica; el tipo de barco o estructura a proteger; y, finalmente, los materiales y equipos que provee la industria nacional.

a) Tipo de metal a proteger

En primer término, se debe determinar el carácter electroquímico del metal, puesto que, además del acero, es necesario proteger bronce, latones, aceros inoxidable, cobre, metal monel, etc. El carácter anódico o catódico de cada metal o aleación determina un criterio diferente de protección. Si se trata de la protección de cascos de barco de acero, debe determinarse la su-



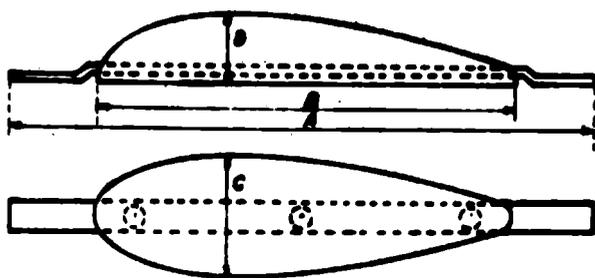
Tipos de ánodos	1	2	3	4	5
Medidas (mm.)					
A	350	532	648	648	1016
b	222	406	550	550	917
C	152	152	127	127	127
D	32	32	50	64	50
Peso neto (Kg.)	6,5	11,1	21,2	25,9	34,7

Fig. 8

perficie total mojada (el cálculo está indicado en la norma vigente) y también es necesario establecer tiempos probables aproximados de permanencia de la embarcación en agua de mar y en aguas dulces.

b) Tipo de revestimiento

Ya se ha dicho que la protección catódica debe considerarse como complemento del revestimiento de pintura y, en consecuencia, debe adecuarse a éste. Se han mencionado las incompatibilidades de carácter químico, eléctrico y electroquímico que deben ser tenidas en cuenta para que no se produzca el deterioro del revestimiento de la película de pintura. En la aplicación de protección catódica por corriente impresa, especialmente, se opta



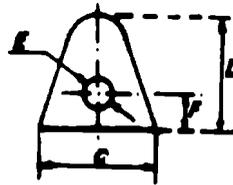
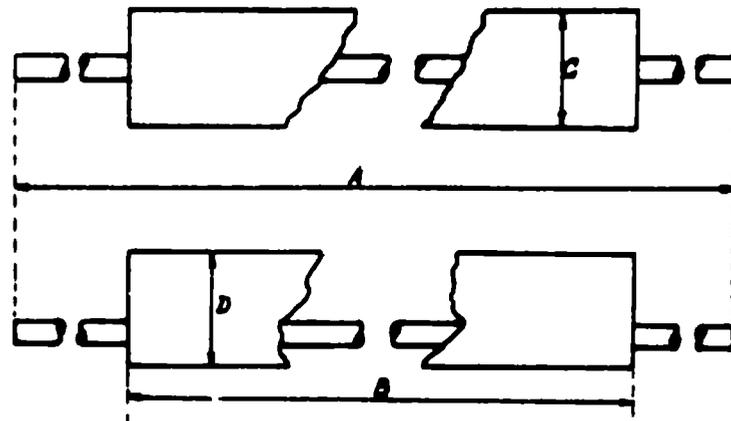
Medidas	mm.
Longitud A	304,8
B	228,6
Ancho max. C	76
Altura max. D	37
Peso neto (Kg.)	2,25

Fig. 9

por esquemas de pintado de alta resistencia, no saponificables, por ejemplo utilizando pigmentos no reactivos (pinturas a base de caucho clorado, vinílicas, poliuretanos, de base epoxídica, etc.).

c) Protección por ánodo de sacrificio

Se utilizan ánodos contruidos en distintos metales y aleaciones de esos metales, y fundamentalmente ánodos de cinc. Existen dos tipos de ánodos de cinc: los ánodos de cinc puro y los ánodos tipo aleación de base cinc. Ambas formas han demostrado su aptitud para su uso en agua de mar, si se observan estrictamente las prescripciones respecto a su composición química y características de construcción. Es de importancia fundamental el alma del ánodo que constituye el elemento de sujeción. De acuerdo al lugar en que van a ser situados existen modelos de distinta forma y tamaño (a este respecto, se recomienda efectuar una cuidadosa normalización de acuerdo a las especificaciones internacionales). En las figuras 7, 8, 9 y 10, se muestran características de ánodos de cinc de acuerdo a tipos internacionales que se apli-



Tipos de ánodo	1	2	3
Medidas (mm.)			
A	2336	1676	1219
B	1219	1219	762
C	63,5	76,5	77,1
D	57,1	68,5	89
E	12,7	12,7	12,7
F	19,0	23	38,1
Peso neto (Kg.)	21,3	30,4	41

Fig. 10

can en barco: para conducciones (figura 4); para aplicación externa en zonas de codaste, timón, casco, estructuras marinas fijas, plataformas flotantes, etc. (figuras 5 y 6); y para protección interna en tanques (figura 7).

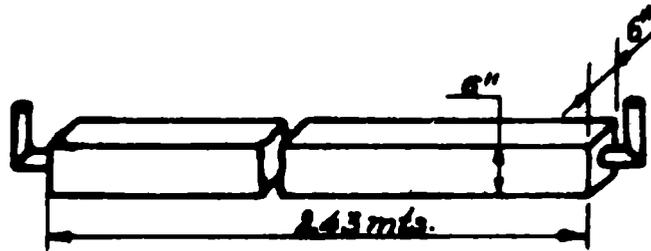
Los ánodos de aluminio fueron concebidos inicialmente para ser usados en cascos y plataformas marítimas (contienen 0,45 % de Zn y 0,45 % de Hg). En la actualidad se ha extendido su uso para tanques, muelles, embarcaderos e intercambiadores de calor.

El valor del potencial a circuito abierto es similar al del cinc pero tiene la gran ventaja sobre éste de poseer un rendimiento aproximadamente tres veces superior (2 500 Ah/kg frente a los 745 Ah/kg del cinc). En las figuras 11 y 12 se han esquematizado distintos tipos de ánodos de aluminio que se hallan disponibles para su uso en estructuras alejadas de la costa, casco, tanques y de tipo colgante para muelles. Se consignan lapsos de vida útil calculados cuando la acción de los ánodos respectivos está complementada con esquemas de pintado convencionales (si se tratara de los modernos esquemas de pintado, más evolucionados, la vida útil del ánodo puede prolongarse sensiblemente). El ánodo para protección de tanques está siendo desplazado por otro construido en forma de cinta flexible que es de fácil aplicación y exhibe una mejor distribución de la corriente que emite en base a su óptima relación de superficie/peso.

Los ánodos de magnesio, existen en el mercado en dos tipos diferentes, uno, en forma de metal puro con el solo agregado de manganeso, y otro tipo aleación (5-6 % de Al y 2-3 % de Zn). Los ánodos de magnesio tienen un potencial a circuito abierto muy elevado (-1500 a -1800 mV) y debido a su gran reactividad se los recubre con una capa de material aislante que permite la regulación del drenaje de corriente. Su uso en agua de mar tiende a ser más restringido pero aún se los utiliza en la protección exterior de barcos con permanencia en aguas dulces. La industria nacional fabrica ánodos de magnesio en forma de barra por extrusión (22 mm de diámetro), ampliamente difundidos en tanques, condensadores e intercambiadores de calor.

El sistema de protección catódica por ánodos de sacrificio es el más antiguo, no solamente para la protección de cascos de barcos, sino para todo el equipamiento naval (condensadores, intercambiadores de calor, cañerías, etc.) Inicialmente, se usaron exclusivamente los ánodos de cinc y de magnesio, pero en la actualidad están siendo desplazados en gran medida por los de aluminio que operan con un potencial levemente más negativo que los de cinc, pero con una eficiencia muy superior. El elevado potencial del magnesio, como ya se ha expresado, proporciona altas corrientes de drenaje y ello restringe su uso pues se hace necesaria la presencia de un dieléctrico para evitar daños en el revestimiento de pintura. Los potenciales mucho más bajos del cinc y del aluminio y la autorregulación de la corriente de salida los hacen preferibles. La aparición de los ánodos de aluminio ha determinado su uso preferencial en electrolitos con altas concentraciones de cloruros; se construyen también en un tipo aleación con 3 % de Zn y 0,2 % de Sn.

Como cálculo aproximativo, puede considerarse que 1 m² de cinc protege catódicamente 100 m² de hierro del casco de un barco detenido (si la embarcación se halla en movimiento, el área protegida se reduce aproximadamente a la mitad). Naturalmente, el valor dependerá del acero con que fue construido el casco, de los metales catódicos que estén presentes y del esquema de pin-

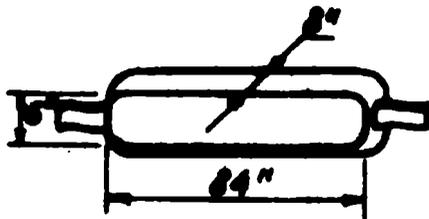


a. Tipo ALEJADO DE LA COSTA

Peso 325 lb.

Corriente de salida: 4,8 amp.

Vida: 10 años.



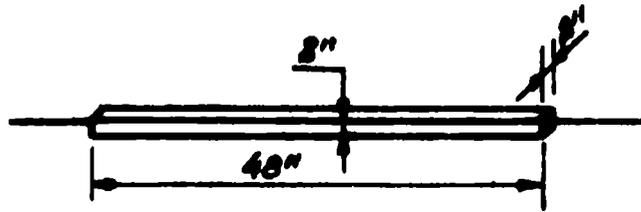
b. Tipo CASCO.

Peso 29 lb.

Corriente de salida: 1,0 amp.

Vida: 4 años.

Fig. 11



c. Tipo TANQUE DE LASTRE.

Peso 21 lb.

Corriente de salida: 2,3 amp.

Vida: $1 \frac{1}{4}$ años.



d. Tipo COLGANTE.

Peso 85 lb.

Corriente de salida: 3,2 amp.

Vida: $3 \frac{1}{2}$ años.

Fig. 12

tado y su estado de conservación. Para el caso de la hélice de bronce se considera que 1 m² de la misma equivale aproximadamente a 10 m² de superficie del casco de acero.

Si se utilizan ánodos de magnesio y de aluminio, el área de protección aumenta 2 y 4 veces, respectivamente. Los ánodos de cinc y aluminio se instalan en el casco en forma individual y espaciada, aumentando su número desde proa hacia popa. Los de magnesio, en cambio, se instalan en grupos de 5 a 20, con el fin de disminuir la autocorrosión por efectos de turbulencias.

Los ánodos que se instalan sobre el timón se calculan para la protección del mismo en forma independiente debido a que los lubricantes de sus soportes actúan como aislantes eléctricos entre el timón y el resto del barco. Si éste desarrolla velocidades muy altas, en cuyo caso la forma del timón es muy crítica, no es aconsejable colocar los ánodos sobre el mismo y en su lugar se unen o sueldan conductores flexibles entre el timón y el casco.

Los ánodos usados en el casco y el timón son en general de forma chata y alargada con el fin de producir la mínima resistencia para el avance del barco y aumentar asimismo su vida útil. La forma, en definitiva, depende de la geometría de la embarcación. En todos los casos se recomienda soldar el alma de los ánodos al casco y efectuar posteriormente la reparación en el revestimiento de pintura.

Para la protección interior de los barcos (búques tanque, cisternas, etc.) y especialmente lugares cerrados, se han impuesto los ánodos de cinc y aluminio por razones de seguridad. Estos, en forma de cinta flexible, son una solución excelente para proteger interiores de cañerías y otros lugares donde no es posible introducir ánodos del tipo convencional. La protección del interior de las cañerías constituye uno de los aspectos que debe ser estudiado en profundidad, teniendo en cuenta que los servicios que prestan las tuberías son de importancia esencial desde el punto de vista del proyecto naval y su economía. En la actualidad se están usando con frecuencia cañerías de hierro galvanizado que van reemplazando a las originales construidas con aleación cuproníquel y cuyo costo es muy elevado. La utilización de cañerías galvanizadas provocó inconvenientes pues se producen procesos acelerados de corrosión y ello obligó a proyectar el uso de bridas en trozos relativamente cortos de cañerías, que afectan su funcionamiento normal.

La aparición en el mercado nacional de ánodos de aluminio en forma de cinta flexible posibilita la protección interior de tubos de hasta 5 cm de diámetro; su eficiencia ya ha sido demostrada operando en las condiciones de extrema severidad que le impone la circulación de agua de mar fría y caliente.

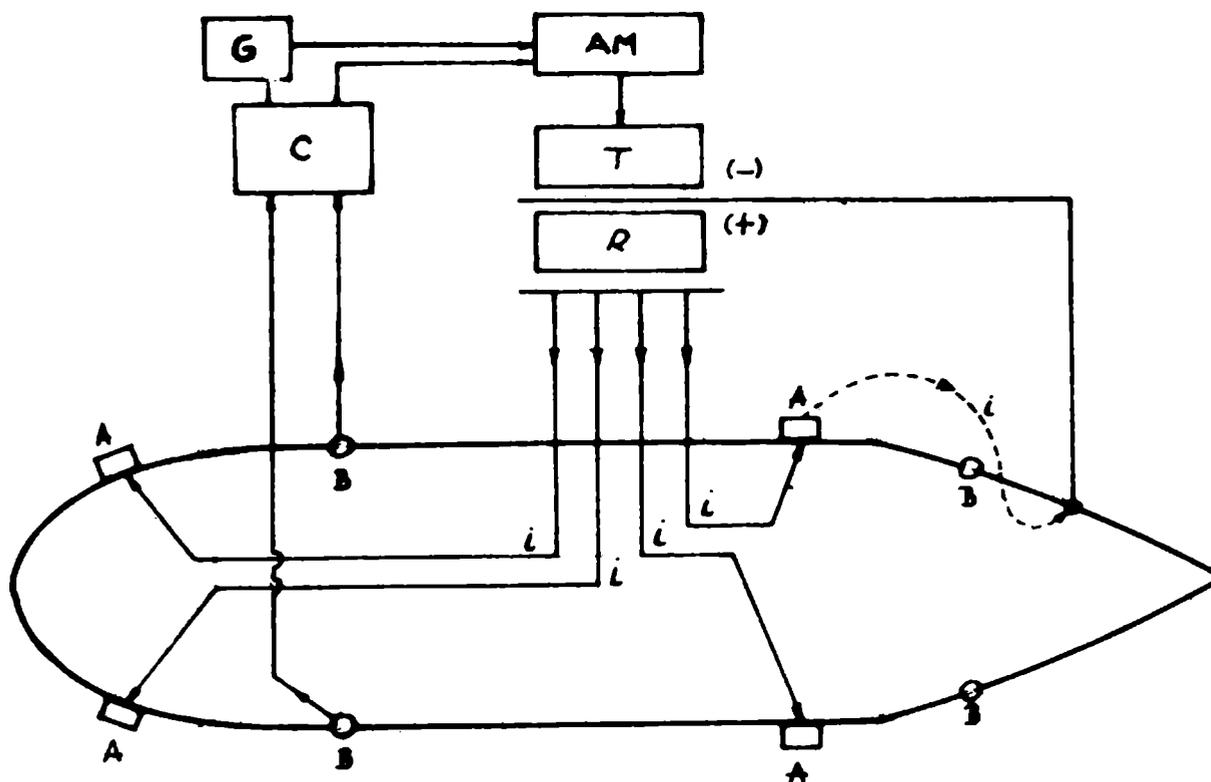


Fig. 13

d) Protección catódica por corriente impresa.

En los últimos años se han desarrollado sistemas de protección por corriente impresa con control automático para la protección completa de toda la superficie sumergida del casco incluyendo hélices, ejes portahélices y timón. Un sistema tipo para la protección de cascos de barco, esquematizado en figura 10, consta de:

Anodos de emisión permanentes (A). Están contruidos por aleaciones resistentes al desgaste por emisión de corriente continua, tales como titanio o tantalio platinados, plomo-plata, aleación hierro-silicio-cromo, etc.; se fabrican de dimensiones relativamente grandes y están capacitados para distribuir corrientes de hasta alrededor de 150 amperios con una vida útil prevista entre 5 y 15 años, según los casos.

Electrodos de referencia (B), que miden el potencial entre el electrolito y la superficie metálica sumergida, instalados en el casco en contacto con el agua, y se construyen de plata-cloruro de plata y de cinc (en casos de averías en el circuito emisor son aconsejables los de cinc porque mantienen un potencial más bajo que los de plata y no dañan el revestimiento de pintura).

Control (C), consistente en un equipo electrónico que permite comparar

las señales del potencial entre la estructura y el medio con el electrodo de referencia, estando el equipo ajustado previamente al potencial de inmunidad.

Generador eléctrico (G), cuya salida de corriente está controlada por (C) y aplicada a través de un amplificador magnético (AM) al sistema transformador-rectificador (T-R) y de éstos va a los ánodos de emisión.

Estos sistemas se proyectan con densidades de corriente del orden de 40 a 80 mA/m² y mantienen un potencial del casco uniforme dentro de los valores de inmunidad entre aquél y el medio. Puede afirmarse que cuando el sistema de control automático opera entre un 30 y un 50 % del máximo de salida del control, el revestimiento de pintura del casco se halla en buenas condiciones. Si operara entre el 70 y 100 %, en cambio, las condiciones del revestimiento son deficientes. Debe recordarse que cuando se emplea la protección catódica por corriente impresa deben usarse esquemas de pintado compatibles (vinílicos, de caucho clorado, epoxi); las pinturas oleorresinosas o plásticas en frío son incompatibles.

Los sistemas de corriente impresa, correctamente aplicados, aseguran protección total y uniforme de toda la superficie sumergida. Además, la utilización de ánodos permanentes, con vida útil muy superior a la de los ánodos de sacrificio, determina un hecho de la mayor importancia: aumenta el intervalo de entrada del barco a dique seco y disminuye asimismo su permanencia en dique. Facilita además la reducción del dimensionado de la chapa de acero y el gasto de combustible. Todas estas razones, hacen recomendable la adopción de este sistema, cuando las condiciones lo permiten.

La industria local, actualmente, está en condiciones de proveer casi la totalidad de los materiales y equipos necesarios para su instalación. En algunos países, todavía no ha logrado obtener sistemas por corriente impresa con control automático que garanticen un funcionamiento eficiente, razón por la cual preconizan el uso de sistemas de regulación manual que requieren la verificación del potencial cada 1 o 2 horas y un reajuste de la corriente, la cual se modifica en función de la velocidad desarrollada por la embarcación y de la temperatura del agua de mar.

2.11 Tipo de barco o estructura

A efectos de normalizar la aplicación de la protección anticorrosiva integral de barcos y estructuras marítimas mediante la acción conjunta de la protección catódica y del revestimiento de pintura, deben ser estudiadas las distintas embarcaciones, de carga o de pasaje, que se fabrican en el país. La determinación de embarcaciones tipo debe ser una de las líneas de trabajo a desarrollar para lograr una planificación racional del sistema de protec-

ción adecuado para cada caso particular. En el proyecto de construcción de un barco (y la aseveración es válida también para las estructuras fijas) debe ser incluido el sistema de protección integral específico con todos sus detalles.

Para finalizar, y repitiendo algunos de los conceptos anteriores, diremos que la protección anticorrosiva de barcos y estructuras metálicas expuestas a medios marinos es de fundamental importancia por los graves deterioros que experimentan los materiales vulnerables en un medio de singular agresividad. Los sistemas anticorrosivos se basan en la acción conjunta de revestimientos aplicados sobre la superficie metálica, y la protección catódica que los complementa.

La protección catódica se fundamenta en principios electroquímicos relativamente simples, pero la aplicación de su teoría a estructuras de gran tamaño involucra problemas de ingeniería que a veces son de gran complejidad. La tecnología actual se halla lo suficientemente avanzada para enfrentar los problemas asociados con las exigencias de su aplicación que son, en general, los propios que suscitan una técnica en evolución y que deben adoptar soluciones específicas para cada caso particular. Frecuentemente se plantean circunstancias especiales que hacen necesario recurrir a afinamientos o variantes novedosas que deben ser corroboradas ya sea desde el punto de vista de su factibilidad técnica como económica. Además, como es una técnica relativamente nueva, recién en los últimos años se ha afianzado como medio para complementar la protección anticorrosiva.

Desde el punto de vista económico (punto neurálgico de la cuestión), se ha comprobado que la aplicación de la protección catódica en barcos reditúa con creces la inversión que ocasionan su instalación y mantenimiento; en todos los casos, se amortiza entre el primero y segundo año de uso. Además, el solo hecho de que una nave adecuadamente protegida pueda prolongar su servicio sin interrupciones en dique hasta lapsos de tres años, justifica plenamente su aplicación. En nuestro país, los barcos deben ser sometidos a trabajos de carena cada 18 meses, aproximadamente.

3. LA PROTECCION MEDIANTE REVESTIMIENTOS METALICOS

3.1 Introducción

Los procedimientos utilizados para la protección de metales mediante re-

vestimientos metálicos son numerosos; no es posible desarrollar la enumeración de sus técnicas y aplicaciones en razón de su extensión. Es preferible exponer conceptos generales que permitan su empleo racional.

Existe asimismo otro grupo de técnicas denominadas tratamientos de superficie, que se caracterizan por provocar una modificación del metal que se protege y comprenden una serie de procedimientos diferentes, a saber:

a) Tratamientos termoquímicos. Se efectúan en caliente, verificándose una difusión del elemento (metálico o no) dentro del metal protegido. Se conocen genéricamente como "cementación" y el metal que se protege es el acero. A través de diversas variantes operatorias se difunde a través del acero y en un cierto espesor, carbono (constituye la cementación propiamente dicha), carbono y nitrógeno simultáneamente por vía gaseosa (carbonitruración), nitrógeno exclusivamente (nitruración), carbono y nitrógeno por sales fundidas conteniendo cianuros (cianuración), cinc ("sherardización"), aluminio, cromo, azufre.

b) Tratamientos electrolíticos. Se efectúa una oxidación superficial por vía electrolítica que refuerza la acción protectora de la cubierta superficial de óxido del metal de base. Un ejemplo importante es el "anodizado" del aluminio y sus aleaciones, de empleo ampliamente generalizado.

c) Tratamientos químicos. Se opera una modificación de la superficie generando óxidos o sales protectoras, Son ejemplos de uso común la fosfatización del acero y la cromatización del cinc y del cadmio.

Los revestimientos metálicos se refieren exclusivamente a depósitos de metal sobre metal, aunque en la actualidad, se realiza también la aplicación de revestimientos metálicos sobre superficies no metálicas, especialmente de materiales plásticos.

Los revestimientos metálicos pueden definirse de acuerdo al procedimiento operatorio por el cual se realizan. Así, pueden clasificarse en:

a) Depósitos electrolíticos. La superficie metálica a proteger es el cátodo de una celda electrolítica, siendo el electrolito la solución de una sal del metal. Los depósitos más comunes son los de níquel, cromo, cobre, cinc, cadmio, estaño, plomo, plata y oro. También pueden depositarse por electrolisis aleaciones tales como latones, bronce, etc. Si el fin perseguido al efectuar el depósito no es solamente aumentar la resistencia a la corrosión sino obtener una gran resistencia mecánica, pueden conseguirse por este medio depósitos de alto espesor (tal es el caso del "cromo duro").

b) Depósitos químicos. La superficie metálica se sitúa en un baño constituido por una sal del metal que se deposita por reacción química. Por ejem-

pló, se obtienen depósitos de níquel sobre acero por reducción catalítica de una sal de níquel por un hipofosfito alcalino, depósitos de cobre sobre acero por simple reacción de desplazamiento, etc. En ciertos casos se utilizan depósitos químicos intermediarios, por ejemplo, depósito de cinc sobre aluminio, previo al cobreado electrolítico.

c) Depósitos por inmersión en el metal fundido. Es el procedimiento más antiguo pero que actualmente tiene aún vigencia. La superficie a recubrir es sumergida en un baño en fusión del metal protector. Los más comunmente usados son el cincado, estañado y emplomado.

d) Depósitos por metalización a pistola. La superficie metálica a proteger se recubre por proyección a pistola con el metal protector fundido utilizado en forma de polvo o de alambre. La pistola metalizadora es la combinación de un soplete oxiacetileno-oxipropano y un pulverizador de aire. Todos los metales o aleaciones trefilables (esto es, susceptibles de ser transformados por estiramiento en un hilo por sus propiedades de ductilidad) pueden ser proyectados por este procedimiento. Los más comunes son los depósitos de cinc, aluminio, plomo, estaño, cobre, níquel, aceros especiales, etc.

e) Depósitos por "emplacado" del metal. La superficie del metal es recubierta en forma mecánica por una hoja del metal protector. La adherencia entre ambas se obtiene por laminación en caliente. Es una técnica que se utiliza con frecuencia para proteger al acero aplicándole finas capas de aluminio, cobre, titanio, acero inoxidable, etc.

3.2 Mecanismos de protección contra la corrosión

Un revestimiento metálico consiste en la yuxtaposición de dos superficies metálicas. La corrosión en medios húmedos es un fenómeno de naturaleza electroquímica. Es fundamental entonces, considerar la clasificación de los metales de acuerdo al orden de sus potenciales eléctricos para decidir una teoría simple del mecanismo de protección contra la corrosión de los revestimientos metálicos. En el orden en que los metales se ubican en la serie electromotriz, los términos más activos (litio, potasio, sodio, calcio, magnesio, aluminio, cinc, etc.) se oxidan más fácilmente que aquéllos que los siguen; inversamente, sus óxidos no son reducidos por el hidrógeno, en cambio, los óxidos de cobre y los de los términos que le siguen son reducidos fácilmente (los óxidos de mercurio, platino, plata, son reducidos simplemente por acción del calor).

La protección contra la corrosión está dirigida fundamentalmente hacia el hierro. Debe remarcarse que, entre los elementos que lo preceden en la

serie electromotriz se encuentran el aluminio, el cinc, el cromo y el cadmio, de los cuales se dice que son electronegativos respecto del hierro (presentan mayor reactividad, es decir, son menos nobles). Por el contrario, el níquel, el estaño, el plomo, el cobre, la plata y el oro, son elementos metálicos que se ubican después del hierro en la serie; se dice que son electropositivos respecto al hierro (más nobles). Los primeros, constituyen los revestimientos anódicos y los segundos, los catódicos cuyas características se analizarán más adelante. El orden de los potenciales según la serie electromotriz es definido, pero puede variar según ciertas condiciones del medio externo; el cinc puede hacerse catódico al elevarse la temperatura del medio acuoso (la inversión de polaridad se verifica a alrededor de 60°C); el estaño puede convertirse en anódico en medios ligeramente ácidos y anaeróbicos; el cromo, ligeramente anódico puede cambiar su polaridad al pasivarse en presencia de oxígeno.

3.3 Revestimientos anódicos

En la figura 14 se esquematiza el caso de un revestimiento de cinc sobre hierro en un determinado lugar donde se ha producido una discontinuidad en la capa de cinc. En la pila Zn-Fe formada, el cinc tiene carácter anódico por ser más reactivo que el hierro; el potencial de reducción de la reacción



es igual a -0,76 voltios frente al de la ecuación



que es de -0,44 voltios, respecto al electrodo normal de hidrógeno. Por esta razón, el cinc ejerce protección sobre el metal de base en caso de presencia de grietas, fisuras o aun la misma porosidad del revestimiento. Los mismos productos de corrosión de cinc contribuyen a eliminar la discontinuidad. Además, el metal anódico forma sobre su superficie una cubierta de óxidos u otros productos que limitan el ataque actuando como protectores (caso también del aluminio que genera una película adherente de Al_2O_3 que tiene excelentes cualidades protectoras).

Los revestimientos anódicos se caracterizan por proporcionar una protección segura en casos de discontinuidades del revestimiento (grietas, fisuras, alta porosidad de los muy delgados) y por el hecho de que el grado de protección es proporcional al espesor del revestimiento.

Los revestimientos de este tipo más comunmente usados son el cincado del acero (galvanizado) por inmersión en cinc fundido; depósitos electrolíticos de cinc y cadmio sobre acero; metalización a pistola de cinc y aluminio sobre

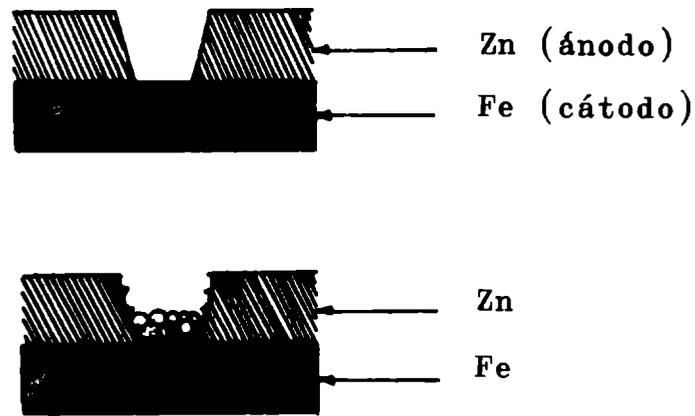


Fig. 14. - Revestimiento anódico

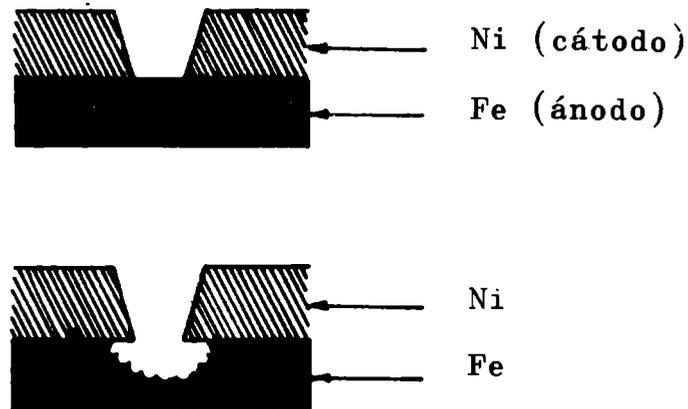


Fig. 15.- Revestimiento catódico

acero, etc.

3.4 Revestimientos catódicos

La figura 15 muestra esquematizado un revestimiento de níquel sobre hierro en un lugar donde se ha producido una discontinuidad. La pila formada por yuxta posición de ambos metales, en este caso (potencial de reducción del níquel $-0,25$ voltios frente al del hierro $-0,44$ voltios respecto al electrodo normal de hidrógeno) provoca el ataque del metal de base que actúa como ánodo. Se produce corrosión por debajo del metal del revestimiento, el cual puede destruirse rápidamente aun en el caso de un simple defecto del mismo. Por otra parte, la duración de un revestimiento catódico en au-

séncia de discontinuidades puede ser teóricamente ilimitada.

Los revestimientos catódicos se caracterizan, fundamentalmente por la necesidad de una ausencia total de discontinuidades tales como grietas, fisuras, poros (para ello deben tener un espesor suficiente de modo que la porosidad natural de todo revestimiento tenga valores prácticamente nulos), y por una duración teórica ilimitada, en la medida en que el metal de revestimiento sea inatacable en el medio en el cual se lo expone y no sufra deterioros mecánicos por choques o roces.

Los revestimientos catódicos de uso más generalizado son: depósitos electrolíticos de cromo y níquel sobre acero (cromado decorativo); depósitos electrolíticos de metales nobles (dorados, plateados); revestimientos de plomo sobre acero por inmersión de plomo fundido o por proyección a pistola; revestimientos de estaño sobre acero por inmersión o electrolíticos (la característica hojalata, que en determinadas condiciones de pH ligeramente ácido y en condiciones anaeróbicas como las que prevalecen en los envases conteniendo jugos de fruta y otros alimentos, invierte su polaridad y se hace ligeramente anódico).

3.5 La protección contra la corrosión

Los factores que influyen esencialmente son el espesor y uniformidad del revestimiento y la naturaleza del medio donde son utilizados; también deben considerarse la influencia que ejercen el estado de la superficie y la naturaleza del metal de base, la estructura metálica del revestimiento y la forma y el ensamblado de las piezas revestidas. Se considerarán sucintamente de qué manera inciden cada uno de estos factores.

a) Influencia del estado de superficie del metal de base.

Con referencia al estado fisicoquímico superficial, deben eliminarse las trazas de óxido, grasas, suciedades, etc., pues el contacto yuxtapuesto entre ambos metales debe efectuarse sobre una superficie lo más perfecta posible y, si ello no se tiene en cuenta, se producen deficiencias frecuentes que conducen al ataque corrosivo durante el servicio.

El grado de pulimento de la superficie, tiene particular influencia en los revestimientos muy delgados, como es el caso de los electrolíticos. Cuanto más perfecto sea el pulimento de la superficie del metal de base, mejor será la resistencia a la corrosión. En cambio, cuando se trata de depósitos obtenidos por metalización a pistola, cuyo espesor nunca está por debajo de los 50 micrones, es preferible que la superficie de base tenga una cierta rugosidad, que mejora notablemente la adherencia del revestimiento sin que ello vaya en desmedro de la resistencia a la corrosión. La rugosidad se consigue

mediante el arenado previo.

b) Influencia de la estructura del revestimiento

Tiene importancia en la medida que la misma sea porosa o fisurada y su incidencia es diferente según el carácter anódico o catódico del revestimiento.

En los revestimientos anódicos se ha visto, en el caso del cinc sobre hierro, que la porosidad o fisuramiento del revestimiento no es un inconveniente insalvable pues los productos de corrosión que resultan del ataque del cinc obstruyen los poros o grietas protegiendo al metal de base. La escasa influencia de la estructura del revestimiento anódico respecto a la resistencia a la corrosión se ha puesto en evidencia experimentalmente ensayando revestimiento de cinc realizados por inmersión en caliente, por electrodeposición y por metalización a pistola. Se demostró, en todos los casos, a través de resultados obtenidos en ensayos de larga duración (12 años) que la aparición de herrumbre (cuando ésta llega al 5 % de la superficie total expuesta se da por finalizado el ensayo) es función lineal del espesor, cualquiera sea la estructura del revestimiento.

El ejemplo permite asimismo diferenciar el problema de protección contra la corrosión por un revestimiento metálico, del ataque mismo del metal del revestimiento por acción química. El cinc, por ejemplo, es atacado por soluciones de sulfato cúprico y el ataque, de carácter químico, se verifica a velocidades distintas según la estructura del depósito de cinc. Se ha demostrado que, para asegurar la disolución de un mismo espesor de cinc, se obtienen distintos tiempos de inmersión en la misma solución de CuSO_4 (55 segundos para el cinc metalizado a pistola, 60 segundos para el electrolítico y 80 segundos para el cinc aplicado por inmersión en caliente del metal fundido).

En los revestimientos catódicos, la estructura del revestimiento tiene importancia fundamental pues, como ya se ha visto, cuando existe una discontinuidad el metal base se corroe (por ejemplo, el niquelado sobre hierro). Para que el depósito no sea poroso ni se produzcan fisuras, es esencial que posea un espesor suficiente (el número de poros es inversamente proporcional al espesor). Por ejemplo, un depósito de níquel de 15 micrones tiene, aproximadamente, 200 porosidades por dm^2 ; si el espesor aumenta a 30 micrones, las porosidades sólo alcanzan al orden de 20 por dm^2 ; esta enorme disminución del número de poros al duplicar el espesor da un índice elocuente de la gran diferencia de calidad que existe, desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, entre un depósito de níquel de 15 micrones y otro de 30 micrones de espesor.

c) Influencia de la forma y el ensamblado de las piezas

Ambos aspectos tienen efecto sobre la resistencia a la corrosión pues son susceptibles de provocar, el primero, modificaciones sensibles en el espesor, y el segundo discontinuidades en el revestimiento. La distribución de los revestimientos metálicos no es, en general, uniforme sobre la base, y cuanto más complicada es la forma de la pieza a revestir, mayor significación adquieren las desigualdades de espesor, ya se trate de un proceso por inmersión del metal fundido o electrolítico. En términos generales, el máximo redondeado de los ángulos y la supresión de ángulos muy agudos, la eliminación de cavidades profundas y estrechas, asegura la producción de depósitos homogéneos. En lo que se refiere al ensamblado o conexión de piezas, deben tenerse en cuenta ciertas precauciones para evitar ataques prematuros del revestimiento (soldaduras incompletas, yuxtaposición de metales disímiles, unión imperfecta entre piezas soldadas o ribeteadas, son ejemplos que a menudo dificultan la protección a través de un revestimiento metálico).

d) Influencia de la naturaleza del metal de base.

La eficacia de la protección obtenida por un revestimiento determinado, no es la misma cuando se encuentra aplicado a metales de distinta naturaleza. Por ejemplo, los depósitos de níquel se utilizan sobre hierro, cobre y cinc; para condiciones de uso similares, se preconizan los mismos espesores de níquel para la protección del hierro y del cinc y espesores del orden de la mitad de aquéllos para la protección del cobre y sus aleaciones. Estas prescripciones se han adoptado luego de la realización de una serie de ensayos sistemáticos realizados en Estados Unidos en seis medios atmosféricos de distinto tipo, durante lapsos de un año de exposición de probetas con depósitos de níquel y níquel + cobre sobre acero, cinc y aleaciones de cobre con espesores escalonados hasta 50 micrones.

e) Influencia del espesor del revestimiento

Todos los factores precedentes convergen sobre esta influencia que permite establecer una ley fundamental: la protección contra la corrosión por los revestimientos metálicos es directamente proporcional al espesor de los mismos. La incidencia del espesor es tal, que no se puede concebir un revestimiento metálico, sin que se haya especificado previamente su espesor.

Las variaciones de la resistencia a la corrosión en función del espesor del revestimiento no presentan el mismo gradiente, según se trate de un revestimiento anódico o catódico. Para los primeros, la dependencia es prácticamente lineal. Los puntos representativos de la resistencia a la corrosión de revestimientos de cinc sobre hierro se distribuyen aproximadamente sobre una línea recta, ya sea un depósito electrolítico, uno por inmersión en ca-

liente o por metalización a pistola; ello resulta lógico, ya que en el caso de un depósito anódico éste se corroe sin alteración del metal de base.

En los revestimientos catódicos, por el contrario, se ha visto que el ataque es función de la porosidad, la que depende directamente del espesor. Particularmente se observa que en revestimientos muy delgados se produce una neta disminución de la porosidad al aumentar el espesor.

En el caso de revestimientos compuestos pueden existir excepciones a la ley general. Así, los depósitos electrolíticos de "cromo decorativo" son muy delgados (de 0,2 a 0,5 micrones) y no tienen por finalidad la protección del metal de base. Esta se consigue con el depósito de níquel subyacente, en tanto que el cromo asegura sólo el brillo de la capa, y si se aumenta su espesor no se mejora la protección. Por el contrario, a partir de un cierto valor se observa una merma, probablemente porque el depósito de cromo que está sometido a altas tensiones, libera a éstas sobre el níquel subyacente al alcanzar un determinado espesor y provoca fisuras en el revestimiento de níquel. En los depósitos de cromo de alto espesor (30 a 50 micrones) que se practican directamente sobre el acero, se observan excelentes propiedades contra la corrosión atmosférica y, aunque el depósito de cromo tenga estructura fisurada, las fisuras se entrecruzan lográndose una buena protección anticorrosiva.

f) Influencia del medio

Es preponderante y a veces difícil de prever. Considerando medios atmosféricos, difiere notoriamente el comportamiento según se trate de atmósferas rurales, urbanas, industriales o marinas. A veces se hace necesario aumentar el espesor del depósito en un orden del 100 al 200 % debido a la agresividad del medio. Esto da una indicación de las precauciones que deben adoptarse para prever la duración de un determinado revestimiento metálico cuando no se conoce exactamente el medio en el cual va a prestar servicio.

3.6 Uso de los revestimientos metálicos

El empleo de los revestimientos metálicos con un criterio racional es función de un gran número de parámetros, y aunque en general para los diversos usos se cuenta con larga experiencia, la incertidumbre en cuanto a las características de los medios a que se los expone se presta a frecuentes controversias. Las propiedades respectivas de los distintos metales de revestimiento, es decir su comportamiento frente a los diversos medios potencialmente agresivos, dan las primeras indicaciones para su empleo. A este respecto, es útil tener en cuenta una serie de nociones de tipo general, que se expondrán a continuación.

Níquel

Se comporta como un metal noble frente a los medios atmosféricos. Es inatacable en atmósferas normales ya sea utilizado para exteriores o interiores, pero se opaca al aire y por ello se lo recubre de un depósito fino de cromo (0,2 a 0,5 micrones) al solo efecto de obtener un brillo permanente. En medios contaminados con compuestos de azufre tales como dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno (caso de atmósferas industriales) es atacado. Presenta una excelente resistencia a los álcalis fuertes aun en alta concentración y en caliente. Es usado en forma de depósito electrolítico para protección del acero, cinc, aluminio y aleaciones de cobre, y se lo aplica directamente sobre el metal de base o sobre un depósito fino de cobre. Constituye un revestimiento típicamente catódico, de modo que es esencial la ausencia total de poros y fisuras. En consecuencia, se debe contar con un espesor conveniente en todos los puntos de la pieza revestida. También se lo utiliza como meta emplacado, es decir, en forma de hojas unidas por laminado en caliente sobre la chapa de acero (el espesor del níquel debe ser del orden de 1/10 de ésta). Existen además métodos de más reciente data, que permiten el depósito del níquel por vía química.

Cromo

Presenta una resistencia notable frente a los agentes atmosféricos y a un gran número de agentes químicos (a excepción del ácido clorhídrico y sus compuestos). Su uso más común es en forma de fino depósito electrolítico ("cromado decorativo") que tiene como única función conservar el brillo. La forma estructural fisurada del depósito electrolítico del cromo y su delicada técnica de deposición, que por ello resulta onerosa, limita mucho su uso como revestimiento protector de la corrosión. Como tal, actúa en el llamado "cromo duro" que es un depósito de espesor elevado aplicado directamente sobre el acero (excede los 30 micrones) y asegura una excelente protección.

Cobre

En medios atmosféricos secos no se altera, pero bajo la influencia de la humedad del aire se recubre en frío de una cubierta de óxidos y carbonatos de distinta coloración. Por esta razón el cobre es muy poco utilizado como revestimiento para la protección en medios atmosféricos. Por el contrario, se lo usa comunmente como asiento del depósito de níquel para la protección del acero especialmente. La alternancia de las capas electrolíticas de cobre-níquel hace posible obtener un revestimiento total virtualmente sin poros, pues existen pocas posibilidades que los de una y otra coincidan. También se emplea el cobre en láminas para la obtención de revestimientos emplacados.

Cinc

Es inalterable en aire seco, pero en atmósferas comunes con un cierto contenido de humedad se recubre de una capa delgada de carbonatos básicos hidratados, insoluble, no permeable y protectora, cuya composición aproximada es de $Zn(OH)_2$ (55%), $ZnCO_3$ (40%), H_2O (5%). En atmósferas marinas o sumergidos en agua de mar, forman también una capa de oxiclорuros de cinc que ejerce una protección similar. En medios húmedos, la formación de carbonatos hidratados puede ser de importancia desde el punto de vista estético pues presenta un aspecto particular (la denominada "herrumbre blanca") que es desagradable pero que no va en desmedro de sus cualidades protectoras. Cuando se exponen a condensaciones sucesivas o reiteradas en interiores o por acción de la lluvia en exteriores, la protección obtenida por revestimientos de cinc es función de la velocidad de eliminación de las cubiertas protectoras de carbonatos y oxiclорuros. A medida que éstas van desapareciendo, se profundiza el ataque al revestimiento. El proceso se acelera sensiblemente en atmósferas industriales cuando se hallan presentes compuestos de azufre (dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno), ácidos orgánicos y gas de combustión. La duración de un revestimiento de un determinado espesor varía mucho de acuerdo a las características agresivas del medio. La ventaja de los revestimientos de cinc es, como ya se dijo, la de ser anódicos, pues con ello aseguran la protección del metal de base hasta su desaparición actuando como ánodos de sacrificio. El grado de protección es, también en este caso, proporcional al espesor del revestimiento. El cinc permite igualmente proteger al acero sumergido en agua; las limitaciones de su uso aparecen cuando se eleva la temperatura (a alrededor de $60^{\circ}C$ se produce inversión de polaridad y el cinc pierde su carácter anódico). Los revestimientos de cinc no se usan en contacto con productos alimenticios por los riesgos de formación de sales solubles tóxicas.

Cadmio

Presenta similitudes con los revestimientos de cinc aunque hay controversias respecto a la eficacia relativa de ambos. Se ha comprobado que los revestimientos de cadmio son menos resistentes que los de cinc en atmósferas industriales pero más resistentes en atmósferas marinas, especialmente en climas tropicales húmedos. Son sólo débilmente anódicos respecto al acero y no tienen, por ello tan acentuada la cualidad autoprotectiva de los de cinc. Se emplean casi siempre en forma de depósito electrolítico y mediante un tratamiento de cromatizado final se retrasa sensiblemente su ataque superficial.

Estaño

Constituye revestimientos que no se alteran por la acción de los medios

atmosféricos ni del agua y resisten asimismo una gran cantidad de agentes exteriores. Su uso principal está representado en la fabricación de la "hojalata" como revestimiento de láminas de acero, por inmersión en caliente o por electrodeposición. La fabricación de hojalata representa una industria de singular importancia pues con ese material se construye una gran variedad de recipientes para contener alimentos y un gran número de productos de uso doméstico e industrial. La hojalata electrolítica se ha desarrollado con amplitud en los últimos años pues por ese procedimiento se pueden obtener revestimientos más finos que los tradicionales por inmersión en el metal fundido, con el consiguiente ahorro de estaño. Este tiene carácter catódico respecto al hierro, pero, en medios ligeramente ácidos y anaerobios (tales condiciones son las que prevalecen en el interior de los envases de alimentos) se produce un desplazamiento y se hace ligeramente anódico, otorgando, en consecuencia, protección catódica al acero de base.

Plomo

El plomo se oxida al aire recubriéndose de una película de carbonatos hidratados que lo protege de una acción ulterior; en contacto con agua pura, el ataque es más rápido porque se genera como producto de corrosión el hidróxido de plomo que es más soluble. En cambio, si el agua contiene sulfatos o carbonatos, la acción corrosiva está limitada por la formación de esas sales poco solubles. La ventaja del plomo como revestimiento se manifiesta especialmente en atmósferas industriales y frente a ciertos agentes químicos muy agresivos; su resistencia al ácido sulfúrico es aprovechada para la protección del acero. Por el contrario, es susceptible al ataque de los fenoles, y por contacto con mamposerías húmedas. Es un revestimiento catódico, de modo que es esencial la ausencia de discontinuidades y que posea espesor suficiente. Los depósitos de plomo se efectúan por inmersión en el metal fundido, por electrólisis y por metalización a pistola.

Aluminio

Genera rápidamente al aire una cubierta adherente de óxido protector. Siendo el aluminio un metal muy reactivo (tal como lo indica su posición en la serie electroquímica), por el hecho de formar espontáneamente esa película adherente que lo protege tiene una amplia gama de aplicaciones como metal. Así, se lo utiliza en carpintería metálica de edificios, en utensilios de uso doméstico, en la construcción de aviones, etc. Como revestimiento metálico, su uso es más restringido; se suelen usar revestimientos de aluminio aplicados por metalización a pistola para la protección del acero; tiene carácter anódico, con propiedades semejantes a los de cinc.

Oro y plata

Son metales nobles que se hallan como tales al estado nativo. Son inoxidables y permanecen inalterados en los medios naturales. Su utilización como revestimientos se lleva a cabo en forma de depósitos electrolíticos aplicados sobre una capa subyacente de cobre.

3.7 Criterio de aplicación de revestimientos metálicos

Cuando se plantea realizar la protección de un metal mediante un recubrimiento metálico, se presentan, en general, dos casos:

a) Cuando se trata de una aplicación de revestimiento clásico, y existe una vasta experiencia sobre su utilización. El tipo de revestimiento a aplicar estará netamente definido en las normas existentes y el control de calidad se hace sin dificultad de acuerdo a las prescripciones establecidas en las mismas; se efectúan determinaciones de espesor, porosidad, resistencia a la corrosión en medios diversos, adhesividad, etc. La decisión más importante a tomar será la del espesor que deberá adoptarse de acuerdo a la función y al medio particular en el cual se expondrá la pieza durante el servicio, tema que ha sido ya considerado anteriormente. Las normas establecen espesores mínimos y los valores que se asignan se basan en estimaciones prácticas que resultan de un gran número de experiencias realizadas en condiciones variadas. Se pueden consultar normas argentinas del Instituto Argentino de Racionalización de Materiales (IRAM), norteamericanas de la American Electroplaters Society (AES) o de la American Society for Testing Materials (ASTM), inglesas del British Standards Institute (BSI), alemanas del DIN, etc.

b) Cuando se trata de un caso particular donde son varias las opciones posibles y debe seleccionarse una de ellas sin que existan experiencias suficientes. Queda el recurso de realizar ensayos acelerados de laboratorio. En este caso, los resultados que se obtengan deben ser examinados con suma prudencia porque a menudo no se observa correlación entre los ensayos y el comportamiento del material en el servicio. Los ensayos clásicos (exposición en cámara de niebla, cámara húmeda, intemperiómetro, etc.), no son muy confiables. Es preferible obtener información mediante ensayos electroquímicos que permiten predeterminar con criterio más riguroso la aptitud del revestimiento. La extrapolación de resultados generales a un caso particular es riesgosa, y se debe hacer una evaluación muy cuidadosa de todos los factores presentes, su incidencia relativa y su interrelación para ese problema específico.

4. LA CORROSION DE LOS METALES Y ALEACIONES EN AGUA DE MAR

4.1 Introducción

El agua de mar, y las atmósferas marinas, constituyen medios de alta agresividad para los metales y las aleaciones en general.

La composición química del agua de mar natural es sensiblemente uniforme en lo que respecta a sus componentes mayores. Su variable principal es su contenido en sales totales que se expresa comunmente como salinidad. Se define la salinidad como la cantidad total de material sólido (expresada en gramos por kilogramo de agua) habiéndose convertido todos los carbonatos en óxidos, la materia orgánica oxidada y el bromo y el iodo reemplazados por cloro.

Debido a la facilidad con que se realiza la determinación cuantitativa de cloruros (titulación con nitrato de plata, usando dicromato de potasio como indicador), el contenido de sales se expresa frecuentemente dosando simplemente los cloruros. Existe una relación entre el contenido de cloruros y la salinidad:

$$\text{Salinidad} = 0,03 + 1,805 \left[\text{Cl}^- \right]$$

Cuando no se requiere una gran precisión en la medida, la salinidad puede obtenerse determinando el peso específico del agua; en casos especiales, se recurre a medidas de conductividad o de índice de refracción.

La salinidad del agua de mar varía entre valores extremos desde 32 a 36 g por mil, aproximadamente. Un dato importante que indica el grado de contaminación debido a materiales ácidos o alcalinos, es el de la alcalinidad, que representa, aproximadamente, la concentración de carbonatos y bicarbonatos presentes. Está relacionada a la concentración de cloruros por la expresión:

$$\text{Alcalinidad} = 0,120 \times \left[\text{Cl}^- \right] \cdot \delta_{\text{H}_2\text{O}} \ 20^\circ\text{C}$$

donde $\delta_{\text{H}_2\text{O}} \ 20^\circ\text{C}$ representa la densidad del agua.

El agua de mar tiene normalmente un valor de pH ligeramente alcalino (oscila entre 8,1 y 8,3) debido al exceso de iones de bases fuertes. A veces, el valor puede ser ligeramente superior, por eliminación del dióxido de carbono que se produce debido a procesos de fotosíntesis de organismos

vegetales marinos, o ligeramente inferior, por descomposición y eliminación del oxígeno disuelto. Los carbonatos constituyen un verdadero sistema regulador del pH; la capacidad "buffer" del agua de mar es igual a su alcalinidad.

En cuanto a la solubilidad de las distintas sales en agua de mar, no puede aplicarse en este caso el concepto de producto de solubilidad de sales en agua destilada, debido a la influencia de otros iones sobre la actividad de un ión dado. Por ejemplo, el producto de solubilidad del carbonato de calcio en agua destilada es 100 veces menor que en agua de mar ($0,5 \cdot 10^{-8}$ y $50 \cdot 10^{-8}$, respectivamente). Esto indica que el agua de mar está sobresaturada respecto a esta sal. La solubilidad del CaCO_3 decrece cuando aumenta el pH o la temperatura del agua de mar.

Cuando se aplica protección catódica, por ejemplo, o existen cuplas galvánicas, los carbonatos e hidróxidos de calcio y de magnesio son precipitados en las zonas catódicas como resultado del aumento de los productos iónicos en las regiones transformadas en cátodos. La presencia de calcio y magnesio ocasiona dificultades cuando el agua de mar es tratada con distintas sustancias debido a la tendencia de esos iones a formar compuestos relativamente insolubles.

Con el fin de realizar ensayos de laboratorio, a veces se prepara agua de mar sintética tratando de reproducir lo más fielmente posible la composición del agua de mar natural. A este respecto, se dan fórmulas constituidas por mezclas de sustancias que normalmente se hallan en el agua de mar en esas proporciones. Sin embargo, los resultados que se obtienen con agua sintética pueden diferir sensiblemente de los que se producen utilizando el agua natural, debido especialmente a que ésta posee una actividad biológica dada por microorganismos y sustancias de origen orgánico que en muchos casos tienen una acción intensa sobre los materiales metálicos. En ocasiones, las experiencias de laboratorio se realizan utilizando simplemente solución de cloruro de sodio al 3,5 %, especialmente en aquellos trabajos que sólo pretenden operar con un electrolito con valores de conductividad o presión osmótica similar a la del agua de mar.

A pesar de las sensibles diferencias de temperatura, salinidad y desarrollo de organismos marinos de un lugar a otro, se han observado diferencias poco significativas en la corrosión de metales expuestos en sitios muy distintos y lejanos. Cuando se han hallado datos que difieren mucho de los normales, se debe exclusivamente a que han incidido factores contaminantes.

A continuación, se hará una relación sucinta del comportamiento de los metales y aleaciones más comunes en agua de mar.

4.2 Hierro y aceros

Se ha realizado un gran número de ensayos de inmersión total en distintos lugares del mundo que muestran una sorprendente uniformidad en la velocidad de ataque: se han obtenido valores de velocidades promedio de 0,13 mm de penetración por año, que equivalen a 25 mdd ($\text{mg}/\text{dm}^2/\text{día}$). La pérdida de peso de probetas sumergidas continuamente en agua de mar es, para fines prácticos, función lineal del tiempo, aunque la acumulación de productos de corrosión parece imponer condiciones al metal, limitando la velocidad de corrosión (este efecto comienza a hacerse notorio a partir del primer año de inmersión). Además, las velocidades promedio señaladas no toman en cuenta la corrosión localizada, particularmente en forma de picaduras. La profundidad de ésta es influida en gran medida, sobre todo en los estados iniciales, por la presencia de escamas de laminación que aceleran la corrosión en aquellos sitios donde la misma no se halla presente (esto es debido a resquebrajamientos de la capa, lo que da lugar a la formación de una célula galvánica entre el acero desnudo (ánodo) y la escama de laminación (cátodo) cuya intensidad y efectos estará determinada por la relación de áreas respectivas).

Puede afirmarse, como regla general, que el acero expuesto al agua de mar, con escamas de laminación, se picará alrededor de tres veces más intensamente que otro sin escamas, si se toman en consideración lapsos de exposición relativamente breves (del orden de meses); sin embargo, esa relación decrece a 1,5 y aún menos si se prolonga el período a 10 años. En consecuencia, es deseable la eliminación previa de la escama, especialmente cuando se trata de estructuras de paredes delgadas (tuberías, tanques, etc.); no es tan importante cuando se exponen superficies metálicas de gran espesor, por ejemplo en pilotes, donde las picaduras no revisten tal significación.

Frecuentemente, la corrosión del acero es más severa en las zonas donde, por los movimientos de las mareas, el metal queda alternativamente en contacto con el agua y al ambiente de niebla salina, es decir, la llamada línea de agua, donde se hace notar la presencia del oxígeno atmosférico. Sin embargo, la corrosión no es en todos los casos mayor en este nivel y, en ocasiones, los mismos aceites y grasas que flotan sobre la superficie del agua le otorgan al metal una protección inesperada. La relación de la corrosión entre la alta y la baja marea varía con la temperatura; en climas tropicales es de 4:1, en tanto que en climas templados sólo alcanza 2:1.

La corrosión del hierro en agua de mar aumenta con la velocidad de desplazamiento, hasta un cierto valor crítico, por encima del cual un aumento de velocidad tiene poco efecto sobre la rapidez del ataque. Las numerosas

experiencias que se han llevado a cabo en laboratorio y en los servicios han permitido hallar valores promedio que nunca exceden de 1,25 mm por año para las temperaturas y velocidades normales en los barcos.

La influencia de la composición del acero, entre los rangos que se hallan normalmente sus constituyentes habituales (nos referimos a los aceros comunes), parece ser poco significativa sobre la corrosión. La velocidad de corrosión está controlada en mucho mayor grado por los factores externos que por la composición del metal. El panorama cambia cuando se trata de aceros aleados: las adiciones de cromo, níquel, molibdeno, etc., aumentan notablemente la resistencia a la corrosión. En aceros comunes, una adición de 3 % de cromo influye de manera notoria a este respecto. Más adelante nos ocuparemos en particular de los aceros inoxidable.

En cuanto a las fundiciones, la fase de hierro de la fundición común es vulnerable al ataque del agua de mar en un grado similar al acero de baja aleación. Sin embargo, la fase grafito de la fundición ejerce efectos sobre la intensidad y distribución del ataque, mezclándose parcialmente con los productos de corrosión y dando lugar a la formación de una capa más o menos compacta sobre el hierro inatacado. En la medida que esta capa es impermeable al agua, la corrosión se aminora, pero en cambio si es muy porosa, acelera el proceso corrosivo por acción galvánica entre el grafito y el hierro.

Aun después de que se haya producido en gran medida la corrosión grafitica (la denominada "grafitización"), la fundición mantiene su estructura exterior y puede seguir funcionando satisfactoriamente como continente en agua de mar, siempre que no tenga que resistir tensiones muy elevadas, como ocurre por ejemplo en cañerías, válvulas y bombas que trabajan con agua a bajas presiones. La capa grafitica puede ser efectiva también para reducir la acción galvánica entre la fundición y metales más nobles, tal es el caso de bombas provistas de hélices de bronce. Las fundiciones con bajo contenido en carbono demuestran poseer resistencia superior a la corrosión grafitica como consecuencia de su estructura más densa y su aptitud para promover el desarrollo de capas grafiticas más densas y por ende más protectoras.

4.3 Cobre y aleaciones de cobre

Se ha realizado un gran número de ensayos sistemáticos, de laboratorio y en las condiciones naturales, con aleaciones de cobre y, en general, se ha observado que existen muy pocas diferencias en el comportamiento desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, salvo aquellas aleaciones susceptibles de sufrir decincificación (latones con alto contenido de cinc). En aguas contaminadas de puerto, el ataque es más intenso debido

á la presencia de compuestos de azufre, se comportan mejor las aleaciones cobre-níquel, los bronce al aluminio y bronce con alto contenido de estaño, en general.

De los varios tipos de cobre, el más resistente al agua de mar, especialmente cuando se halla sometido a inmersiones alternadas (caso de la línea de flotación) es aquél que contiene 0,5 % de arsénico.

De los latones (aleaciones cobre-cinc) el mejor comportamiento en agua de mar se ha obtenido con los que contienen entre 65 y 85 % de cobre; si el porcentaje de cobre aumenta, son más susceptibles a la corrosión en la línea de flotación y a la corrosión localizada en forma de picadura. A medida que aumenta el contenido en cinc, se hacen más susceptibles a la decincificación; ésta puede inhibirse mediante agregados en muy pequeña cantidad de arsénico, antimonio o fósforo. La presencia de aluminio (alrededor de 2 %) induce una pasividad que reduce sensiblemente las pérdidas de peso. La resistencia a la erosión y al ataque por choque aumenta con el contenido en cinc (el "latón amarillo" o "yellow brass" es superior, en este aspecto, al "latón rojo" o "red brass"). Y mayor resistencia al ataque por choque exhibe el latón al aluminio (22 % Zn, 2 % Al) conteniendo también pequeñas cantidades de As, Sb o P como inhibidores de decincificación.

Las aleaciones cupro-níquel son las que tienen mayor resistencia al ataque por choque y esta propiedad aumenta con su contenido en níquel; son netamente superiores y se las utiliza especialmente cuando en el servicio deben ser sometidas a exigencias severas.

El cobre y las aleaciones con muy alto contenido en cobre, tienen efecto "antifouling", hecho que ya se mencionó anteriormente. Esta característica está asociada a la corrosión pues para que los iones Cu^{++} puedan ejercer su acción es necesario que se produzca en cierto grado la disolución de cobre metálico; se estima que la velocidad de disolución del cobre no debe ser menor de 5 mdd (miligramos por decímetro cuadrado por día) para que exista una real acción antifouling; las aleaciones conteniendo aluminio, por ejemplo, debido a sus bajas velocidades de disolución, no ejercen este efecto.

4.4 Níquel y sus aleaciones

El níquel puro es un metal pasivo en agua de mar, pero es susceptible de sufrir ataque localizado si existen depósitos de cualquier naturaleza sobre su superficie (o el mismo fouling) que permiten que se establezcan celdas de aireación diferencial.

En las aleaciones cuproníquel, la corrosión total disminuye proporcionalmente con el aumento del contenido en níquel; cuando éste es superior al 40 %, se generan películas protectoras que, en caso de ser dañadas tienen la particularidad de repararse rápidamente. La presencia de pequeñas canti-

dades de aluminio favorece la formación de estas películas.

La resistencia a la erosión y al ataque por choque aumentan también con el contenido en níquel, alcanzando su mejor nivel con un 70 % de níquel y 30 % de cobre. Esta es una aleación particularmente apta para la construcción de válvulas que trabajan a una velocidad de circulación del fluido muy alta.

Cuando el níquel se asocia con cantidades apreciables de cromo y molibdeno se obtienen resultados excepcionales de resistencia al agua de mar; estas aleaciones deben ser consideradas como los materiales más resistentes para ser expuestos en agua de mar en las más variadas condiciones de servicio.

4.5 Aluminio y magnesio y sus aleaciones

El aluminio puro y sus aleaciones conteniendo magnesio o magnesio y silicio, tienen buena resistencia a la corrosión en agua de mar y en atmósferas de tipo marino. El aluminio aplicado como revestimiento provee excelente protección al acero sumergido. Numerosas experiencias efectuadas bajo condiciones de inmersión total y durante lapsos prolongados (5 años), confirmaron que un espesor de 10 mils, (250 micrones) previene el ataque corrosivo.

El comportamiento del magnesio en agua de mar está determinado especialmente por la pureza del metal o la aleación, en lo que respecta a la presencia de hierro, níquel y cobre, que no deben estar presentes sino en trazas. El uso del magnesio en agua de mar es problemático si no se lo recubre con algún revestimiento protector.

4.6 Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables (y este es un concepto general que tiene validez para el caso particular del agua de mar), para permanecer inalterables frente a un medio determinado, deben conservar su superficie libre de depósitos de cualquier naturaleza que puedan provocar la corrosión de la aleación por aireación diferencial.

Los casos de corrosión de aceros inoxidables en agua de mar son siempre localizados en forma de picaduras. Los diferentes tipos de aceros inoxidables permiten establecer relaciones entre su composición y la posibilidad y número de picaduras en un área determinada; los más aptos, tienden a dar picaduras de menor profundidad y menor frecuencia.

Se ha realizado un gran número de ensayos sistemáticos utilizando distintas composiciones de aceros, en diferentes condiciones de exposición: inmersión continua o alternada, completa o parcial, estáticas o dinámicas a distintas velocidades, variación de temperatura, etc. Los comportamientos más satisfactorios se hallaron en los aceros denominados 316 y 317 (denomi-

nación AISI) que corresponden a aceros del tipo 18-8 (Cr-Ni) con adiciones de molibdeno; tales composiciones representan, en consecuencia, la mejor opción para el uso de aceros inoxidable en agua de mar.

Debido al hecho de que los aceros inoxidable tienden a corroerse en forma de picaduras, disminuyendo éstas con el tiempo cuando se trata de aceros de composiciones más eficaces, es deseable utilizar espesores tan altos como las circunstancias de servicio lo permitan. Por ejemplo, si para la construcción de tubos intercambiadores de calor que trabajan con agua de mar se requiere el uso de acero inoxidable, debe seleccionarse un acero tipo AISI 317, con un espesor mínimo de 2 mm.

Los aceros inoxidable son normalmente pasivos en agua de mar y exhiben un potencial relativamente noble; sin embargo, las picaduras que desarrollan en su superficie se comportan como activas y forman una pila galvánica con el acero inoxidable pasivo. El acero común, el cinc, el aluminio, son menos nobles que el acero inoxidable activo, de modo que cuando éste se halla en contacto directo con aquéllos, cabe esperar que el acero inoxidable reciba protección galvánica, cuya extensión dependerá de la relación de las áreas respectivas. Un acero inoxidable cromo níquel 18-8 (tipo AISI 304) expuesto al agua de mar permanece inalterable y sin picaduras cuando se lo pone en contacto con una superficie similar de acero al carbono, o acero galvanizado. El efecto protector de áreas relativamente menores de aceros al carbono, es incierto y análogamente, si se acoplan áreas pequeñas de aleaciones de base cobre (especialmente latones) con áreas mayores de acero inoxidable, aquéllos experimentan procesos de corrosión. La relación de áreas inversa, (pequeña superficie de acero inoxidable y grande de acero común), es totalmente satisfactoria.

4.7 Efectos galvánicos en agua de mar

El agua de mar es un buen conductor electrolítico, de modo que cuando se hallan asociados metales o aleaciones disímiles expuestos a su acción, se genera frecuentemente corrosión galvánica, de acuerdo a las reglas generales, debido a la posición relativa del elemento en cuestión en la misma serie electromotriz. Sin embargo, es sabido las limitaciones que tiene esa serie para predecir el comportamiento de una determinada relación entre metales. Existen diversos factores que alteran el orden previsto en la misma para predeterminar cuál de los elementos será anódico y sufrirá corrosión. Entre ellos, se ha podido comprobar que en la práctica las actividades reales de los iones en equilibrio con el metal varían notablemente de acuerdo al medio en que están expuestos y, además, algunos metales poseen cierta tendencia a formar, especialmente en medios oxidantes, películas superficiales específicas que desvían su potencial hacia la dirección noble (pasi-

SERIE GALVANICA EN AGUA DE MAR

Magnesio
Aleaciones de magnesio
Cinc
Aluminio 52-SH
Aluminio 4-S
Aluminio 3-S
Aluminio 2-S
Aluminio 53-S-T
Alclad
Cadmio
Aluminio 17 S-T
Aluminio 24 S-T
Acero dulce
Hierro forjado
Fundición
Acero inox. 13% Cr (tipo 410) activo
Soldadura plomo-estaño (50/50)
Acero inox. 18-8 con 3% Mo (tipo 316) activo
Plomo
Estaño
Metal Muntz
Bronce al manganeso
Latón "Admiralty"
Níquel activo
Inconel (76% Ni, 16% Cr, 7% Fe) activo
Latón amarillo
Bronce al aluminio
Latón rojo
Cobre
Bronce al silicio
Bronce G (88% Cu, 2% Zn, 10% Sn)
Bronce M (88% Cu, 3% Zn, 6,5% Sn, 1,5% Pb)
Níquel pasivo
Inconel pasivo
Acero inox. 304 pasivo
Acero inox. 316 pasivo

Nota.- El orden de la tabla está dado desde los metales y aleaciones más activos hacia los más nobles.

vidad).

Las limitaciones de la serie electromotriz para predecir las relaciones galvánicas y el hecho de que muchas aleaciones de uso común no están incluidas en la misma (todavía, en algunos casos, las condiciones que afectan los equilibrios de las aleaciones sólidas no han sido bien estudiadas), ha sugerido la construcción de series galvánicas, que consisten en el ordenamiento de metales y aleaciones de acuerdo a la medida real de su potencial en un determinado medio. Los potenciales que determinan la posición de un metal en estas series incluyen valores de estados estables además de los valores reversibles y por esta razón se incluyen metales y aleaciones pasivos.

En la tabla de la página anterior se muestra la serie galvánica para metales en agua de mar. Debe advertirse que algunos elementos ocupan dos posiciones, lo cual se refiere a su condición activa o pasiva (en la serie electromotriz solamente se da el valor correspondiente a la condición activa, pues sólo en ese estado se consigue equilibrio verdadero, siendo la condición pasiva, en realidad, un estado de no equilibrio en el cual el metal, debido a la formación de películas superficiales ha dejado de estar en equilibrio normal con sus iones).

Debe recordarse que el deterioro por corrosión que tiene lugar cuando se produce acción galvánica entre los metales disímiles, no sólo depende del alejamiento entre ambos en la serie galvánica, sino el grado de polarización que experimenten uno y otro y que determinará la cantidad de corriente que pueda fluir entre ellos.

BIBLIOGRAFIA

CAPITULOS I Y II. PROPIEDADES GENERALES DE LAS PINTURAS:
ACEITES Y RESINAS FORMADORAS DE PELICULA

1. Bragdon, Ch. - Film formation, film properties and film deterioration. Interscience Pub., New York 1958.
2. Champetier, G. and Rabaté, H. - Physique des Peintures, Vernis et Pigments. Dunod, Paris 1962.
3. Gaynes, N. I. - Formulation of Organic Coatings. D. Van Nostrand Co. Inc. New Jersey, 1967.
4. Grandou, P. and Pastour, P. - Peintures et Vernis, ses constituants. Hermann, Paris, 1966.
5. Martens, Ch. R. - Technology of paints, varnishes and lacquers. Reinhold Book Corporation, New York, 1968.
6. Myers, R. R. and Long, J. S. - Film Forming Composition. Arnold, London, 1968.
7. Parker, D. H. - Principles of surface coatings technology. Interscience Publishers, 1965.
8. Payne, H. F. - Tecnología de Pinturas. Blume, 1973.

CAPITULO III. PINTURAS ANTICORROSIVAS

9. Banfield, T. - Paints for Ships. Proc. Symp on Mar. Paints, India, (1964), 51, 1966.
10. Banfield, T. - Heavy duty marine paints systems. Metal Fin. J., 12 (139), 277, 1966.
11. Blom, A. V. - Paint for protection against rust. Chem. Rundsch., 16 (5), 111, 1963.
12. British Iron and Steel Research Association. Design and the prevention of corrosion. Corrosion Advice Bureau Booklet, 1964.
13. British Iron and Steel Research Association. How to prevent rusting. 1963.
14. Bruzzoni, W. O. - Pinturas a base de polvo de cinc con vehículo inorgánico (Silicatos). Corrosión y Protección, 1 (1), enero/febrero, (1970).
15. Bruzzoni, W. O. - Pinturas anticorrosivas a base de polvo de cinc con vehículo orgánico. Corrosión y Protección, 2 (6), nov./dic., (1971).
16. Commonwealth of Australia, Dept. of Supply. Marine Underwater Coatings. An. Rept., 1962-63.
17. Das Gupta, D. - Electrochemical principles of corrosion and protection mechanism by paint films. Paint, Oil & Col. J., (153), 443, 1968.
18. Devouly, P. - Simulated service evaluation of marine paints. Marine Tech., 4 (2), 189, 1967.
19. Elsasser, H. - Progress in corrosion prevention. S.A.E. Preprint Summer Meeting, 1962.
20. Evans, V. R. - Mechanism of rusting. Corr. Sci., (11), 813, 1969.

21. Fancutt, F. and Hudson, J. - Protection of ships' bottoms. J.O.C.C.A., 30 (5), 135, (1947).
22. Field, D. E. - Submarine topside coatings for application in cold, damp, weather. Naval. Res. Lab. Final Rept, NRI, 6308 (1965).
23. International Lead Zinc Res. Org. - Paints and Pigments. ILZRO Res. Dig. (1969).
24. Kelkar, V. M. - Metallic pigments in anticorrosive paints. Proc. Symp. on Mar. Paints, Bombay, 1964.
25. Kingcome, J. C. - Ships' paints. J.O.C.C.A., 44 (4), 237, 1961.
26. Lawrence, C. - The Assessments of Ships paints for use in the Royal Navy. J.O.C.C.A., 30 (12), 519 (1947).
27. Marpon, R. - Anticorrosive painting in terms of film thickness. Peintures, Pigments, Vernis, 38 (9), 490 (1962).
28. Mayne, J. E. O. - The mechanism of protection by organic coatings. Trans. Inst. Met. Fin., Proc. 6th. Int. Conf. on Electrodep. & Met. Fin. 42, 35 (1964)
29. Pinilla, A. - Revestimientos protectores de gran espesor de base bituminosa. Corrosión y Protección, 3 (3), mayo-junio, 1972.
30. Rascio, V. y Bruzzoni, W. O. - Estudio comparativo de pinturas anticorrosivas de industria nacional. Rev. Soc. Quím. Mex., 4 (2), 52 (1960).
31. Rascio, V. - Protección de carenas de barcos mediante pinturas anticorrosivas. Navitecnia, 22 (1), 41 (1968).
32. Rascio, V. - Peintures pour la protection anticorrosion de coques de navires. Compte Rendu, 2eme. Congres Int. Corr. Mar., 1968.
33. Rascio, V. - Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. II. Sistemas oleoresinosos y vinílicos para línea de flotación. Lemit, Serie II, nº 146, 1969.
34. Rascio, V. - Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. III. Influencia del pretratamiento del acero y del esquema de pintado utilizado. Corrosión y Protección, núm. Extraordinario, 1º 2.
35. Rascio, V.- Revestimientos epoxídicos y epoxibituminosos de alto espesor; su empleo en la industria naval. Navitecnia, 24 (6), 1970.
36. Rascio, V.- Pinturas vinílicas para carena y línea de flotación. Navitecnia, 1969.
37. Rascio, V. y Caprari, J. J. - Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. V. Estudio preliminar sobre sistemas anticorrosivos de gran espesor a base de caucho clorado. Corrosión y Protección, 5 (3), mayo-junio 1974.
38. Rascio, V. y Caprari, J. J. - Influencia del tipo y proporción del plastificante en las propiedades de los sistemas anticorrosivos de alto espesor a base de caucho clorado. Corrosión y Protección, 6 (2), marzo-abril, 1975.
39. Hisenbieth, J. and Marson, F. - Ship bottom paints based on sodium silicate. J.O.C.C.A., 46 (7), 499 (1963).

40. Rozados, E. y Vetere, V. - Estudio del poder inhibidor de los cromatos por técnicas potencioestática y galvanostática. Determinación de umbrales de protección. Corrosión y Protección, 3 (5), set-oct. 1972.
41. Rozados, E., Vetere, V. y Eugeni, O. S. - Estudio sobre inhibidores de corrosión. Determinación de la función representativa de los umbrales de protección. Corrosión y Protección, 3 (6), nov.-dic. 1972.
42. Rudram, A. T. - Protection of metals by paints. 3rd. Congr. Eur. Fed. of Corr., Brussels, 1963.
43. Saroyan, J. R. - Protective coatings for marine environments. Mach. Design., 40 (2), 188 (1968).
44. Saroyan, J. R. - Coatings and encapsulants. Preservers in the sea. Ocean Eng., 1 (4), 435 (1969).
45. Stanners, J. F. - BISRA contribution to marine corrosion research. Engineer, 222, 910 (1966).
46. Talen, H. et als. - An investigation into properties of some anticorrosive paints for ships'hulls.- J.O.C.C.A., 45 (6), 416, 1962.
47. Van Londen, A. - Testing and investigation of ship bottom paints. J.O.C.C.A., 52 (2), 141 (1969).
48. Van Oeteren, K. A. - Corrosion and corrosion protection, with special reference to paint. Metalloberfläche, 18 (1), 21, 1964; 18 (3), 82 (1964).
49. Van Oeteren, K. A. - Problems of cost with anticorrosion paints. Seifen Öle, Fette, Wachse, 95, 105 (1969).
50. Wallgren, P. A. - Rust - preventive painting, Färg och Lack, 9 (5), 139 (1963).
51. Wäser, B.- Progress in rust prevention. Deutsche Farben. Z. 18 (4), 163, 1964.

CAPITULO IV. CARACTERISTICAS DE LA SUPERFICIE METALICA;
METODOS DE PREPARACION Y TRATAMIENTO; CONTROL DE LOS
RECUBRIMIENTOS EN SERVICIO

52. Andersson, B. y Eckwall, G. - Significance of preliminary treatment for the durability of rust protection coatings. Farbe und Lack, 71 (7), 534, 1965.
53. Andersson, B. y Eckwall, G. - Importance of surface preparation and climatic conditions for the durability of anticorrosive paint systems on structural steel. VIII FATIPEC Congress, Scheveningen, 45, 1966.
54. Bayliss, D. - Influence of the steel surface on the coating performance. Anti-Corrosion, 19, 13, 1972.
55. Blum, H. - Phosphating as a corrosion protection for iron and steel. Fachberichte für Oberflächentechnik, 4 (2), 50, 1966.
56. Brauns, E., Determan, H. y Kalla, U. - Effect of steel surface treatment on the behaviour of paints in sea water. Continental Paint & Resin News, 2 (9), 1, (1964).

57. British Association of Corrosion Engineers. Surface preparation of steel. Corrosion Tech., 12, (2), 22, 1965.
58. British Iron and Steel Research Association (First report of sponsored tests on the painting of steel-sprayed structural steel. Corrosion Advice Bureau, CAB 55 RI/65, 16 pp.
59. British Iron and Steel Research Association. - Formulation of maintenance anticorrosive compositions for ships bottoms. 2nd. Rep. of Joint Techn. Panel N/P 2, 1964, 27 pp.
60. British Standards Institution. - Protection of iron and steel structures. B.S. Code of Practice, CP 2008, 1966, 206 pp.
61. Bullett, T. y Rudram, T. - The coating and the substrate. J. Oil. Col. Chem. Assoc., 44 (11), 787, 1961.
62. Bond, G. - The reaction of hydrocarbon radicals on metal surfaces. J. Oil. Col. Chem. Ass., 40 (11), 895, 1957.
63. Caprari, J. J., Rascio, V. y Filocomo O. - Pinturas de protección temporal ("shop-primers"). Corrosión y Protección (España), 5 (4), julio-agosto, 1974.
64. Caprari, J. J. - El problema de la soldadura en el acero protegido por "shop-primers". Corrosión y Protección (España), 6 (5), mayo-junio, 1975.
65. Chandler, K. A. y Stanners, J. - Influence of corrosion on the design of steel structures. Abs. of Paper presented at Joint Conf. on Design in High-Strength Structural Steels, Eastbourne, 1969.
66. Cook, A. - Zinc rich paint. - Paintindia, 18 (3), 18, 1968.
67. Corre, M. - Anticorrosion problems; pretreatment of surfaces. Double Ex-son, (104), 41, 1964.
68. Das Gupta, D. - Cleaning and painting of rusty steel. M. Sc. thesis, University of Manchester, 1970, 96 pp.
69. Dunkley, - Surface preparation and priming of structural steel. Paint Oil Col. J., 145 (5415), 712, 1964.
70. Fancutt, F., Hudson, J. C., Rudram, A.T.S. y Stanners, J. F. - Protección por pintura de estructuras metálicas. Ed. Blume, España, 2a. ed., 1967.
71. Frazer, J. C. - Protection of structural steel. Austral. O.C.C.A., Proc. & News, 3 (10), 22, 1966.
72. Gelfer, D. H. - New concepts in steel protection: thin film inorganic zinc shop-primer. Mat. Protection, 9 (7), 23, 1970.
73. Génin, G. - La peinture préalable des tôles métalliques en usine. Peintures, Pigments, Vernis, 41 (2), 38, 1965.
74. Genin, G. - La peinture des éléments de construction en fer et en acier. Peintures, Pigments, Vernis, 43 (10), 647, 1967.
75. Gëron, J. P. - Surface preparation and corrosion protection by shop-primer. Corrosion (France), (6), 307, 1969.
76. Glossop, J. - Preparation of some metals for painting. J. Oil. Col. Chem. Assoc., 44 (4), 269, 1961.
77. Jellis, G. y Williams, L. - The detection and permant recording of surface defects. J. Oil. Col. Chem. Assoc., 40 (8), 684, 1957.

78. Johnson, L. A. - Function of different paints in corrosive metal protection. *Ind. Fin.*, 15 (185), 60, 1963.
79. Kaysser, F. - Modern phosphating systems for treatment of iron and steel surfaces prior to painting. *Färg och Läck*, 9 (1), 4, 1963.
80. Keane, J. D. - Zinc-rich coatings for steel protection. *Engrs. Dig.*, 30 (7), 49, 1959.
81. Keane, J. et als. - Painting of cold and wet steel surfaces. *J. Paint Technol.*, 42 (585), 46, 1973.
82. Kronstein, M., Taugh, N. H., Slavsky, R. M. - Chemical reaction from phosphate treatments of steel surfaces. *Paint Var. Prod.*, 56 (3), 45, 1966.
83. Marpon, M. y Ravinet, M. - La protection de l'acier à l'aide des peintures. *Peintures, Pigments, Vernis*, 44, 662, 1968.
84. Mayne, J. E. O. - Paints for the protection of steel; a review of research into their modes of action. *Br. Corr. J.*, 5, 108, 1970.
85. Mayne, J. - The mechanism of the protection of iron and steel by paints. *Anti-Corrosion Mat. and Meth.*, 20 (10), 3, 1973.
86. Meyer, G. - Comparison of protective action of modified chromate and phosphate primers on steel. X FATIPEC Congress, Montreux, 1970.
87. Nedey, G. - Préparation des surfaces métalliques, élimination de contaminants organiques. *Trav. Peint.*, 24 (6), 268, 1969.
88. Newell, W. - An investigation of some factors affecting the performance of primers for galvanised steel. *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 55 (2), 91, 1972.
89. Rascio, V. - Importancia de la elección del método de pintado y de preparación de superficies sobre el comportamiento de las pinturas para carena. *Navitecnia*, 21 (6), 437, 1967.
90. Rascio, V. y Caprari, J. J. - Influencia del pretratamiento de acero y del esquema de pintado. *Corrosión y Protección (España)*, Núm. 63 (Pintura de estructuras metálicas), 15, 1970.
91. Rascio, V. - Shop-primers, su uso en la protección temporaria del acero. *Navitecnia*, 24 (5), 124, 1970.
92. Routley, A. - An improved method for the assessment of priming paints on steel under marine conditions. *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 44 (4), 258, 1961.
93. Stanners, J. - Mise en état de l'acier avant peinture. *Peintures Pigments, Vernis*, 41, 532, 1965.
94. Stanners, J. - Painting of metal-sprayed structural steel. *Metal Fin. J.*, 13 (147), 75, 1967.
95. Stanners, J. - Le meilleur moyen de peindre une construction en acier. *Peintures, Pigments, Vernis*, 44, 674, 1968.
96. Stanners, J. y Watkins, K. O. - Painting of metal-sprayed structural steelwork. Report on the conditions of the specimens after five years'

- exposure. Brit. Corr. J., 4 (1), 7, 1969.
97. Streeb, R. - Cleaning and phosphating before painting. *Oberfläche*, 10 (2), 50, 1970.
 98. Sussex, A. - The nature of metal surfaces and metal/paint interfaces. *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 45 (2), 108, 1962.
 99. Sveriges Standardiseringskommission. - Rust grades for steel surfaces and preparation grades prior to protective coating. Swedish Standard, S.I.S. 05.59.00, 1962, 55 pp.
 100. Steel Structures Painting Council. - Steel Structures Painting Manual, Vol I-II, 1952.
 101. Talen, H. - Sur l'interaction entre l'acier et le feuil de peinture primaire. *Peintures, Pigments, Vernis*, 41, 764, 1965.
 102. Tanner, A. G. - Iron (II) sulphate in rust. *Chem. & Ind.*, 24, 1027, 1964.
 103. Terlo, G. Y. - Protecting steel and light alloys with polyvinyl butyral phosphating primer VL-023. *Lakokras. Mat.*, (5), 33, 1964; *Continental Paint & Resin News*, 2 (12), 7, 1964.
 104. The British Ship Research Association (Chamber of Shipping of the U.K.). Recommended practice for the protection and painting of ships. 1973.
 105. Uhlig, H. H. - Corrosión y control de corrosión. Ed. Urmo, España, 1970.
 106. Van Loon, J. - Reciprocal action between paint and steel. Practical experience and consideration of methods of investigating anticorrosive protection. 3rd. Congr. Europ. Fed. of Corrosion, Brussels, 1963, sect. 4, 6 pp.
 107. Van Oeteren, K. A. - The protection of steel by painting. I. Surface preparation. *Fette, Seifen, Anstrich.*, 70 (10), 774, 1968.
 108. Van Oeteren, K. A. - Pore and pore testing with anticorrosion paints on steel. *Farben Chemiker*, 71, 1, 1969.
 109. Wiggle, A. et al. - Paint adhesion failure mechanism on steel in corrosive environments. *J. Paint Technol.*, 40 (519), 174, 1968.
 110. Wiederholt, W. - Preparation of steel surfaces by flame/phosphate treatment. *Tech. Rundschau*, 62 (41), 41, 1970.
 111. Worsnop, F. E. - Protection of structural steel by painting. *Austral. Corrosion Eng.*, 8 (8), 9, 1964.

CAPITULO V. LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS
(FOULING)

112. Alvariño, A. - Incrustaciones marinas. *Bol. Inst. Esp. Ocean.*, 45, 1, 1951.
113. Barnes, H. - The effect of light on the growth rate of two barnacles Balanus balanoides (L.) and B. crenatus Brug. under conditions of total submergence. *Oikos*, 4, 104, 1952-53.
114. Barnes, H. - Further observations on rugophilic behaviour in Balanus balanoides (L.). *Vidensk. Medd. dansk. naturh. Foren.*, 117, 341, 1955.

115. Barnes, H. - The biometry of the cirripede, Chthamalus stellatus (Poli). *Experientia*, 12, 309, 1956.
116. Barnes, H. - Variation on the seasonal growth rate of Balanus balanoides with special reference to the presence of endogeneous factors. *Int. Rev. ges. Hydrobiol. Hydrogr.*, 46, 427, 1961.
117. Barnes, H. - Some aspects of littoral ecology: the parameters of the environment, their measurement; competition, interaction and productivity. *Am. Zoologist*, 9 271, 1961.
118. Barnes, H. and M. Barnes - The rate of development of Balanus balanoides (L.) larvae. *Limnol. Oceanogr.*, 3, 29, 1958.
119. Barnes, H. and M. Barnes - Some parameters of growth in the common intertidal barnacle, Balanus balanoides (L.). *J. mar. biol. Ass. U.K.*, 38, 581, 1959.
120. Barnes, H. and M. Barnes - A comparison of the annual growth patterns of Balanus balanoides (L.) with particular reference to the effect of food and temperature. *Oikos*, 10, 1, 1959.
121. Barnes, H. and M. Barnes - The distribution and general ecology of Balanus balanoides together with some observations on B. improvisus in the waters around the coasts of Denmark, southern Sweden and north east Germany. *Acta Univ. Lund, N.F.*, 2 (58), 1, 1961.
122. Barnes, H. and M. Barnes - The growth rate of Elminius modestus (Crustacea, Cirripedia) in Scotland. *Int. Revue ges. Hydrobiol. Hydrogr.*, 47, 481, 1961.
123. Barnes, H. and M. J. R. Healy - Biometrical studies on some common cirripedes. I. Balanus balanoides: measurements of the scuta and terga of animals from a wide geographical range. *J. mar. biol. Ass. U.K.*, 45, 779, 1965.
124. Barnes, H. and M. J. R. Healy - Discriminant analysis of measurements on the scuta and terga of Balanus balanoides from a wide geographical range. *J. exp. mar. biol. Ecol.*, 4, 51, 1969.
125. Barnes, H. and M. J. R. Healy - Biometrical studies on some common cirripedes. III. Discriminant analysis of measurements on the scuta and terga of Balanus eburneus Gould. *J. exp. mar. biol. Ecol.*, 6, 83, 1971.
126. Bastida, R. - Características ambientales del mar y su influencia sobre incrustaciones biológicas. *Navitecnia*, 21 (3), 302, 1967.
127. Bastida, R. - Principales organismos que constituyen las incrustaciones biológicas. *Navitecnia*, 21 (4), 353, 1967; y 21 (5), 398, 1967.
128. Bastida, R. - Preliminary notes of the marine fouling ant the port of Mar del Plata, Argentina. Communication to the 2nd. International Congress on Marine Fouling and Corrosion, Athens, Greece, 1968.
129. Bastida, R. - Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. *Rev. Mus. Arg. Cs. Nat. B. Rivadavia, Hydrobiol.* 3 (2), 203, 1971.

130. Bastida, R. - Las incrustaciones biológicas en las costas argentinas. La fijación mensual en el puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. *Corrosión y Protección (España)*, 2 (1), 17, 1971.
131. Bastida, R. Studies of the fouling communities along Argentine coasts. *Proceedings, 3rd. Int. Congr. Mar. Corr. and Foul.*, Washington, 847, 1972.
132. Bastida, R., D. Capezzani y M. R. Terti - Fouling organisms in the port of Mar del Plata, Argentina. I. Siphonaria lessona: ecological and biometrical aspects. *Mar. biol.*, 10, 297, 1971.
133. Bastida, R., E. Spivak, S. L'Hoste y H. E. Adabbo - Las incrustaciones biológicas en Puerto Belgrano. I. Estudio de la fijación sobre paneles mensuales, período 1971/72. *LEMIT-ANALES*, 3-1974, 274.
134. Bastida, R., S. L'Hoste, E. Spivak y H. E. Adabbo. Las incrustaciones biológicas en Puerto Belgrano. II. Estudio de los procesos de epibiosis registrados sobre paneles mensuales, período 1971/72. *LEMIT-ANALES*, 3-1974, 275.
135. Berner, L. - Le peuplement des côques de bateaux à Marseille. *Bull. Inst. Ocean. Monaco*, n° 858, 1. 1944.
136. Bokenham, N. - The colonization of denuded rock surfaces in the intertidal region of the Cape Peninsula. *Ann. Nat. Mus.* 9, 47, 1938.
137. Callame, B. - Lutte contre les salissures de carènes. Aspect biologique du probleme des salissures. *Peintures, Pigments, Vernis*, 31, 233 (1955).
138. Callame, B. - Nature et biologie des salissures de carènes. *Peintures, Pigments, Vernis*, 28, 452 (1952).
139. Callame, B. - Identification des salissures marines. CREO, Circulaire I.T. n° 5, 1951.
140. Callame, B. - Repertoire des salissures marines (flore et faune) intéressant la côte française centrale de l'Atlantique. *Peintures, Pigments, Vernis*, 32 (1), 30, 1956; 32 (2), 135, 1956; 32 (3), 231, 1956.
141. Crisp, D. and Ryland, J. - Influence of filming and surface texture of the settlement of marine organisms. *Nature*, 185, (4706), 119, 1960.
142. Crisp, D. J. - Factors influencing growth rate in Balanus balanoides. *J. Anim. Ecol.*, 29, 95, 1960.
143. Crisp, D. J. - Territorial behaviour in barnacle settlement. *J. exp. biol.*, 38, 429, 1961.
144. Crisp, D. J. - The ecology of marine fouling. 5th. Symp. Brit. Ecol. Soc. Oxford, 99, 1965.
145. Crisp, D. J. and B. S. Patel - The moulting cycle in Balanus balanoides (L.). *Biol. Bull.*, Wood's Hole, 118, 31, 1960.
146. Crisp, D. J. and B. S. Patel - The interaction between breeding and growth rate in the barnacle Elminius modestus, Darwin. *Limnol. Oceanogr.*, 6, 105, 1961.
147. Darwin, C. - A monograph on the subclass Cirripedia. The Ray Society, London 1854, 684 pp.
148. Davis, C. W., E. H. Unni and H. J. Fynn - The intermolt cycle of cirripeds:

- criteria for its stages and its duration in Balanus amphitrite. Biol. Bull., 145 (2), 310, 1973.
149. De Wolf, P. - Ecological observations on the mechanisms of dispersal of barnacle larvae during planktonic life and settling. J. Netherlands Sea. Res., 6 (1-2), 1, 1973.
 150. Edmonson, C. M. - Incidence of fouling in Pearl Harbor. Occas. Pap. Bishop Mus., 18 (1), 1, 1944.
 151. Edmonson, C. M. and W. Ingram - Fouling organisms in Hawaii. Occas. Pap. Bishop Mus., 14 (14), 251, 1939.
 152. Elliot, J. M. - Some methods for the statistical analysis of samples of benthic invertebrates. Freshwater Biol. Ass. Sci. Pub., 25, 1971.
 153. Fuller, J. L. - Season of attachment and growth of sedentary marine organisms at Lamoine, Maine. Ecology, 27, 150, 1946.
 154. Grave, B. H. - Rate of growth, age at sexual maturity and duration of life of certain sessile organisms at Wood's Hole, Mass. Biol. Bull., Wood's Hole, 65, 375, 1933.
 155. Haderlie, E. - Marine fouling and boring organisms in Monterrey Harbour. Veliger, 10 (4), 327, 1968.
 156. Huve, P. - Compte rendu préliminaire d'une expérience de peuplement de surfaces immergées. Rec. Trav. Stat. Mar. Endoume, 3, 9, 1955.
 157. Kawahara, T. - Studies on the marine fouling communities. I. Development of a fouling community. Rep. Fac. Fish., Pref. Univ. Mie 1 (2), 27, 1962.
 158. Kawahara, T. - Studies on the marine fouling communities. II. Differences in the development of the test block communities with reference to the chronological differences of their initiation. Rep. Fac. Fish., Pref., Univ. Mie., 4 (3), 391, 1963.
 159. Kawahara, T. - Studies on the marine fouling communities. III. Seasonal changes in the initial development of test block communities. Rep. Fac. Fish., Pref. Univ. Mie., 5 (2), 319, 1965.
 160. Margalef, R. et al. - Ecología Marina. Editorial Dossat, Caracas, Venezuela, 1972.
 161. Morales, E. y Arias, E. - Biología del puerto de Barcelona y desarrollo de adherencias orgánicas sobre placas sumergidas. Investigación pesquera, 28, 49, 1965.
 162. Mor, E. - Influence du pH du substratum sur la fixation des organismes du fouling. Proc. 2nd. Int. Congr. on Mar. Corr. and Fouling, Athens, 445, 1968.
 163. Nair, N. - Ecology of marine fouling and wood-boring organisms of Western Norway. Sarsia, 8, 1, 1962.
 164. O.C.D.E. - Salissures marines, Recherches coopératives hydrologiques et biologiques. Direction des Affaires Scientifiques, 84 pp., 1966.
 165. O.C.D.E. - Catalogue of main fouling organisms. Vol. 1, Barnacles, 1963.

166. O.C.D.E. - Catalogue of main fouling organisms. Vol. 2, Polyzoa, 1965.
167. O.C.D.E. Catalogue of main fouling organisms. Vol. 3, Serpulids, 1965.
168. O.C.D.E. Catalogue of main fouling organisms. Vol. 4, Ascidians, 1967.
169. O.C.D.E. Catalogue of main fouling organisms. Vol. 5, Sponges, 1974.
170. O.C.D.E. Conditions hydrologiques et biologiques des stations d'Essai en Europe. Vol. I.
171. O.C.D.E. - Conditions hydrologiques et biologiques des stations d'Essai hors d'Europe. Vol. II.
172. Olivier, S.; R. Bastida y M. R. Torti - Las comunidades bentónicas de los alrededores de Mar del Plata. Actas del IV Congreso Latinoamericano de Zoología, Caracas - Venezuela. Instituto de Biología Marina, Contrib. 58, 1, 1968.
173. Olivier, S.; A. Escofet; J. Orensanz; S. Pezzani; A. Turró y M. Turró Contribución al conocimiento de las comunidades bénticas de Mar del Plata. I. El litoral rocoso entre Playa Grande - Playa Chica. An. Com. Invest. Cient. Prov. Bs. As., 7, 186, 1966.
174. Olivier, Bastida, R. Torti, M. R. - Sobre el ecosistema de las aguas litorales de Mar del Plata. Niveles tróficos y cadenas alimentarias pelágico-demersales y bentónico-demersales. Int. Biol. Mar., serie contribuciones, 58, 1, 1968.
175. Penchaszadeh, P. E. - Ecología de la comunidad del mejillín (Brachydon-tes rodriguezii D'Orb) en el mediolitoral rocoso de Mar del Plata (Argentina): el proceso de recolonización. Physis (Sec. A), XXXII (84), 51, 1975.
176. Petit, G. y Rullier, F. - Mercierella enigmatica Fauvel sur les côtes de la Méditerranée Française. Observations sur deux stations nouvelles du littoral des Pyrénées-Orientales. Vie et Milieu, 3 (1), 1, 1952.
177. Pilsbry, H. A. - The barnacles (Cirripedia) contained in the collection of the U.S. National Museum. U. S. Nat. Mus. Bull., 60, 1, 1907.
178. Pycfinch, K. A. Notes on the Biology of Cirripedes. J. mar. biol. Ass. U. K., 27, 464, 1948.
179. Relini, G. y E. Giordano - Distribuzione verticale e insediamento delle quattro specie di balani presenti nel porto di Genova. Natura, Milano, 60 (4), 251, 1969.
180. Relini, G. y L. Relini-Orsi - Alcuni aspetti dell'accrescimento dei balani nel porto di Genova. Pubbl. Staz. Zool. Napoli, 37, 327, 1959.
181. Scheer, B. The development of marine fouling communities. Biol. Bull., 89, 103, 1945.
182. Sentz-Braconnot, E. - Données écologiques sur la fixation d'invertébrés sur des plaques immergées dans la rade de Villefranche-sur-mer. Int. Res. Hydrobiol., 21 (3), 461, 1966.
183. . Marine fouling at the port of Lyttelton. N. Zeal. Jour. (), 224, 1958.

184. Sierman, T. - Marine fouling at the port of Auckland. N. Zeal. Jour. Sci., 2, (1), 57, 1958.
185. Weiss, C. M. - The seasonal occurrence of sedentary marine organisms in Biscayne Bay, Florida. Ecology, 29, 157, 1948.
186. Werner, W. E. - The distribution and ecology of the barnacle Balanus trigonus. Bull. mar. sci., 17, 64, 1967.

CAPITULO VI. PROTECCION ANTIINCROUSANTE DE
CASCOS DE BARCOS

187. Banerjee, H. - Evaluation of antifouling paints by accelerated laboratory leaching test method. Proc. Symp. Mar. Paints, India, 1964, 86.
188. Banfield, T. - Paints for ships. Proc. Symp. on Mar. Paints, India, 1964, 51.
189. Banfield, T. - Heavy duty marine paint systems. Metal Fin., 12 (139), 277, 1966.
190. Barnes, H. - Studies on antifouling compositions. J. Iron and Steel Inst., (157), 1948; (169), 1951.
191. Bennett, R. - Biologically active organotin compounds in paint manufacture. J. Oil Col. Chem. Assoc., 49, 928, 1966.
192. Bishop, J. y Silva, S. - The examination of the structure of antifouling coatings by scanning electron microscopy. J. Oil Col. Chem. Assoc., 52 (5), 201, 1969.
193. Bult, R. - Protection of ships'hulls against corrosion and fouling. Verfkroniek, 42 (7), 217, 1969.
194. Carr, D. - Protecting ship bottoms with organolead compounds. Paint Var Prod., 58 (2), 23, 1968.
195. Christie, A. O. y Crisp, D. J. - A diffusion technique for assessing antifouling activity. Ann. Appl. Biol., 51, 561, 1965.
196. De la Cour, H. y De Vries, H. J. - The leaching mechanism of cuprous oxide from antifouling paints. J. Oil Col. Chem. Assoc., 56, 588, 1973.
197. De la Cour, H. y De Vries, H. J. - Advances in fouling prevention. Progress in Organic Coatings, 1, 375, 1975.
198. Devouly, P. - Simulated service evaluation of marine coatings. Marine Tech., 4 (2), 189, 1967.
199. De Wolf, P. y Van Londen, A. M. - Raft trials and ships'trials with some underwater paint systems. Netherlands'Res. Centre T.N.O. for Shipbuilding and Navigation, Report 45C, 1962, 27 pp.
200. Dick, R. - Antifouling paints formulation. IZRC Res. Dig., 18, 7, 1966.
201. Dick, R. - Organolead compounds in antifouling paints. J. Paint Technol., 42 (549), 555, 1970.
202. Gay, P. - Some features of ship painting. J. Oil Col. Chem. Assoc., 51 (4), 287, 1968.

205. Guillén, M. A., Uño, P. y Feliú, S. - Quelques resultats de l'application de composés organometalliques de plomb à des peintures antisalissures. Proc. 2nd. Int. Congress on Mar Corr. and Fouling, Athens, 425, 1968.
204. Barris, M. - Report on antifouling research. 1942-44. J. Iron and Steel Inst., (154), 297, 1947.
205. Ketchum, B. H. et al. - Action of antifouling paints. Ind. Eng. Chem., 56 (12), 1130, 1944.
206. Ketchum, B. H. et al. - Action of antifouling paints. Ind. Eng. Chem., 58 (7), 699, 1946.
207. Ketchum, B. H. et al. - Action of antifouling paints. Ind. Eng. Chem., 58 (8), 806, 1946.
208. Ketchum, B. H. et al. - Action of antifouling paints. Ind. Eng. Chem., 58 (9), 931, 1946.
209. Ketchum, B. H. et al. - Action of antifouling paints. Ind. Eng. Chem., 40 (1), 124, 1948.
210. Ketchum, B. H. et al. - Action of antifouling paints. Ind. Eng. Chem., 40 (2), 249, 1948.
211. Ketchum, B. H. et al. - Action of antifouling paints. Ind. Eng. Chem., 40 (3), 461, 1948.
212. Ketchum, B. H. et al. - Action of antifouling paints. Ind. Eng. Chem., 40 (11), 2124, 1948.
213. Kingcome, J. C. - Ships'paints. J. Oil Col. Chem. Assoc., 44 (4), 237, 1961.
214. Lageveen-Van Kuyk, H. - Relación del coste entre el tratamiento de los cascos de los buques y el consumo de combustible de los mismos. Rev. de Inf., 20 (11), 312, 1967.
215. Lorentz, J. - Developments in antifouling paints. J. Oil Col. Chem. Assoc., 56, 369, 1973.
216. Lunn Iyer - Antifouling. BCA Publ., Thame, London, 1974.
217. Marson, F. - Quality control of antifouling paints. Proc. Symp. on Marine Paints, India, 90, 1964.
218. Marson, F. - Antifouling paints. I. Theoretical approach to leaching of soluble pigments from insoluble paint vehicles. J. Appl. Chem., 19 (4), 93, 1969.
219. Meerns, R. D. - Vinyl weed-resistant antifouling: a practical approach to laboratory formulations. J. Oil Col. Chem. Assoc., 56, 353, 1973.
220. Munk, F. - Interaction between anticorrosion and antifouling coatings in shipbottom painting. J. Paint Technol., 42 (549), 557, 1970.
221. Norris, W. - Marine paints, a review. Paintindia, 15 (1), 57, 1965.
222. Nowacki, L. J., Dick, R. J. y Fuller, G. - ILZRO Project N° LC-81, Antifouling paint formulations, 1966.
223. Partington, A. - Compositions antisalissures. Peintures, Pigments, Vernis, 40, 605, 1964.
224. Partington, A. - Antifouling compositions. Paint Technol., 28 (3), 24, 1964.

225. Phillip, A. T. - Underwater marine coatings. I. Modern trends in marine antifouling paint research. Dep. of Supply, Australian Defence Scientific Service, Defence Standards Laboratories, Rep. 526,
226. Rascio, V. - Pinturas antifouling. Navitecna, 22 (4), 120, y (5), 145, 1968.
227. Rascio, V. y Caprari, J. J. - Pinturas antiincrustantes. I. Influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo. Industria y Química, 26 (3), 170, 1968; Peintures, Pigments, Vernis, 45 (2), 102, 1969.
228. Rascio, V., Bastida, R. y Caprari, J. J. - Pinturas antiincrustantes. II. Influencia del contenido de tóxico. Industria y Química, 27 (4), 155, 1969; Peintures, Pigments, Vernis, 45 (11), 724, 1969.
229. Rascio, V. y Caprari, J. J. - Nuevas experiencias realizadas en el puerto de Mar del Plata, período 1968/70. Rev. de Ingeniería, 18 (70), 19, 1970; Corrosion y Protección (España), 1 (4), 19, 1970.
230. Rascio, V. y Caprari, J. J. - Pinturas antiincrustantes. IV. Influencia del tipo de inerte. Corrosión y Protección (España), Núm. Extr. 1er. Congreso Nacional de Corrosión y Protección, 1973.
231. Rascio, V. y Caprari, J. J. - Study of some variables affecting antifouling paints' performance. Proc. 3rd. Int. Cong. on Mar. Corr. and Fouling, Washington, 1972; Rev. Lat. Am. Ing. Quím. y Quím. Apl., 2 (2), 117, 1972.
232. Rascio, V. y Bastida, R. O. - Pinturas antiincrustantes. V. Acción de los tóxicos sobre algas a nivel de línea de flotación. Corrosión y Protección (España), 4 (3), 19, 1973.
233. Rascio, V. y Caprari, J. J. - The influence of the use of calcium carbonate (Whiting) as extender in soluble antifouling paints based on cuprous oxide. J. Oil Col. Chem. Assoc., 57 (12), 407, 1974.
234. Rascio, V., Caprari, J. J., Del Amo, B. e Ingeniero, R. D. - Pinturas antiincrustantes. VII. Estudio preliminar sobre formulaciones a base de compuestos orgánicos de estaño y de plomo. LEMIT-ANALES, 3-1975, 125.
235. Rascio, V., Caprari, J. J., Chiesa, M. J. e Ingeniero, R. D. - Pinturas antiincrustantes. VIII. Formulaciones con vehículo a base de caucho clorado. LEMIT-ANALES, 3-1975, 161.
236. Rascio, V., Bastida, R. O. y Adabbo, H. E. - Pinturas antiincrustantes. IX. Experiencias sobre micropaneles empleando diferente concentración de tóxico. LEMIT-ANALES, 3-1976, 1.
237. Reeves, A. F. et als. - Modern developments in paints for H. M. Ships. Paper presented at the Spring Meeting of the Royal Institution of Naval Architects, London, 1965.
238. Saroyan, J. R. - Protection of underwater structures. Paper presented at the West Coast Research Reserve Seminar, San Francisco Bay Naval Shipyard, 1966.

239. Saroyan, J. R. - Countdown for antifouling paints. 2nd. Int. Congress on Mar. Corr. and Fouling, Athens, 469, 1968.
240. Saroyan, J. R. - Marine biology in antifouling paints. J. Paint Techn., 41 (551), 285, 1969.
241. Saroyan, J. R., Lindner, F., Dooley, C. A. y Bleile, H. B. - Barnacle cement; key to a second generation antifouling coatings. Paper presented at the 158th. Meeting, N. Y., 1969; Am. Chem. Soc., 29 (2), 62, 1969.
242. Sparrow, B. - Essais, sur radcaux, de peintures de carènes de navires. Peintures, Pigments, Vernis., 42 (1), 4, 1966.
243. Stubbings, H. - The antifouling influence of toxic paints over adjacent non-toxic areas. J. Oil. Col. Chem. Assoc., 40 (5), 550, 1957.
244. U.S. Naval Institute - Marine fouling and its prevention. Woods Hole Oceanographic Inst., U.S.A., 1952, 388 p.p.
245. Van der Kerk, C. - New development in organolead chemistry. Ind. Eng. Chem., 52 (10), 29, 1966.
246. Van Londen, A. - A study of ship bottom paints, in particular pertaining to the behaviour and action of antifouling paints. Netherlands Res Centre T.N.O. for Shipbuilding and Navigation, Report 54 C, 1964.
247. Van Londen, A. - Testing and investigation of ship bottom paints. J. Oil Col. Chem. Assoc., 52 (2), 141, 1969.
248. Van Londen, A. - Evaluation of testing methods for antifouling paints. Paper presented at the 158 th. Meeting, N. Y., 1969, Am. Chem. Soc., 29 (2), 54, 1969.
249. Wisely, B. - Effect of an antifouling paint in a bryozoan larva. Nature, 193 (4815), 543, 1962.
250. Wisely, B. - Effects of antifouling paints on settling of the bryozoan Bugula Neritina. Australian J. Mar. Freshwater Res., 14, 44, 1963.
251. Zedler, R. J. - Organotin compounds as antifouling ingredients and marine wood preservatives. 1er. Congrès Internat. Corr. Marine et de Saliures, Cannes (France), 401, 1964.
252. Ze Bell, C. - The biological approach to the preparation of antifouling paints. Paper presented before the Technical Forum Day of the Annual Convention of the National Paint, Varnish and Lacquer Assoc., San Francisco, USA, 1959.

CAPITULO VII. ENSAYOS DE PINTURAS

253. ASTM D 1014 - Conducting exterior exposure tests of paint on steel.
254. ASTM D 2244-68 - Instrumental evaluation of color differences of opaque materials.
255. ASTM E 508-66 - Spectrophotometry and description of color in CIE 19 system.
256. Bruzzoni, W. O. y Giunta, J. F. - Medida de color de películas de pintura.

ra. LEMIT-ANALES, 4-1972.

257. Champion, F. A. - Corrosion testing procedure. Chapman and Hall, London, 1964.
258. Garner, H. A. and Sward, G. G. - Physical and chemical examination of paint varnishes, lacquers, colors. Gardner Lab. Inc., Maryland, USA, 1962.
259. Myers, R. H. and Long, J. S. - Treatise on Coatings. M. Dekker, N. York, 1969.
260. Norma IRAM 121 - Ensayo en camara de niebla salina.
261. Norma IRAM 1109 - Métodos de ensayo generales de pintura.
262. Paint, varnish, lacquer and related materials; methods of inspection, sampling and testing. F.S -TI-F-141b.
265. Zahn, E. A. Scientific paint evaluation. Research Press Inc., Dayton Ohio, 1955.

CAPITULO VIII. PROTECCION CATODICA EN MEDIO MARINO

264. Alderuccio, V., R. de Meybaum B., Maier, I - Compatibilidad de la protección catódica con pinturas para carena. Nota Técnica de CITEFA (Bueno Aires) 1971.
265. Burgbacher, J. A. - Cathodic Protection of Offshore Structures. Mater. Protec., 4, 28, 1968.
266. Carlston, R. C. - Current Fundamental Corrosion Research Program in the U.S. Navy. Corrosion Symposium, Ottawa, Canadá, 1966.
267. Cook, A. R. - The role of zinc in the corrosion research of offshore structures. J. Metals, 4, 40-45, 1970.
268. Dietl, E., Gleason, J. D. - Compatibility of impressed current cathodic protection with paint systems. Mater. Protec. Perf., 10, 11, 1971.
269. Drisko, R. W. - Cathodically protecting mooring chains in sea water. Mater. Protec. Perf., 7, 2, 1970.
270. Groover, R. E., Lennox, T. J., Peterson, M. H. - How effective is cathodic protection of stainless steels in quioscont sea water. Mater. Protec., 8, 41, 1969.
271. Hudgins, Ch. M., Casad, B. M., Schoeder, R. L., Patton, Ch. C. - The effect of cathodic protection on the corrosion fatigue behaviour of carbon steel in synthetic sea water. Offshore Technology Conference. Dallas, USA, 1970.
272. Kurr, J. W. - Sacrificial anode applications in ships. Mater. Protec., 11, 19, 1969.
273. Lehmann, J. A. - Cathodic protection of offshore structures. J. Metals, 22, 56, 1970.
274. Lennox, T. J., Groover, R. E., Peterson, M. R. - A study of electrochemical efficiencies of aluminium galvanic anodes in sea water. Mater. Protec. Perf., 10, 39, 1971.

275. Pérez Sierra, J. J. - Control de la corrosión de estructuras submarinas. Corr. y Protec., Madrid, España, 2, 45-50, 1970.
276. Potosnak, C. S., Wilson, J., Talbot, J. H. - Cathodic protection of offshore structures.
277. Raclot, B. - Sacrificial anode alloys. Their specification and uses. 2nd. Intern. Congress on Met. Corr., N. York, 1963.
278. Richard, H., Van Lear, P. - Déversoirs en Protection Cathodique. Rapports Techniques du CEBELCOR N° 137-38, Juin 1966.
279. Rodríguez, R., Gullén, M. A., Massa, J. J., Feliú, S. - Protección catódica por corriente impresa en un barco durante su período de armamento. Rev. de Metalurgia (Madrid) 3 (6), 496, 1967.
280. Ross, T. K. - Cathodic protection by means of dispersed anodes. 2nd. Intern. Congress on Met. Corr. N.York, 1963.
281. Scott, R. J., Craig, H. L. - Testing aluminium in sea water. Proceedings 26th. Annual Conference NACE, 1970.
282. Tulloc, B. S. - Cathodic protection of offshore structures. Corr. Prev. and Control, 2, 17-20, 1968.
283. Turmbull, B. W. - Corrosion problems in ships. Australian Corr. Eng., 3, 7-12, 1970.
284. Vasantaaree, V. - Cathodic protection. Applications in underground and marine corrosion. J. Int. Eng. (India), 6, 29, 1969.

