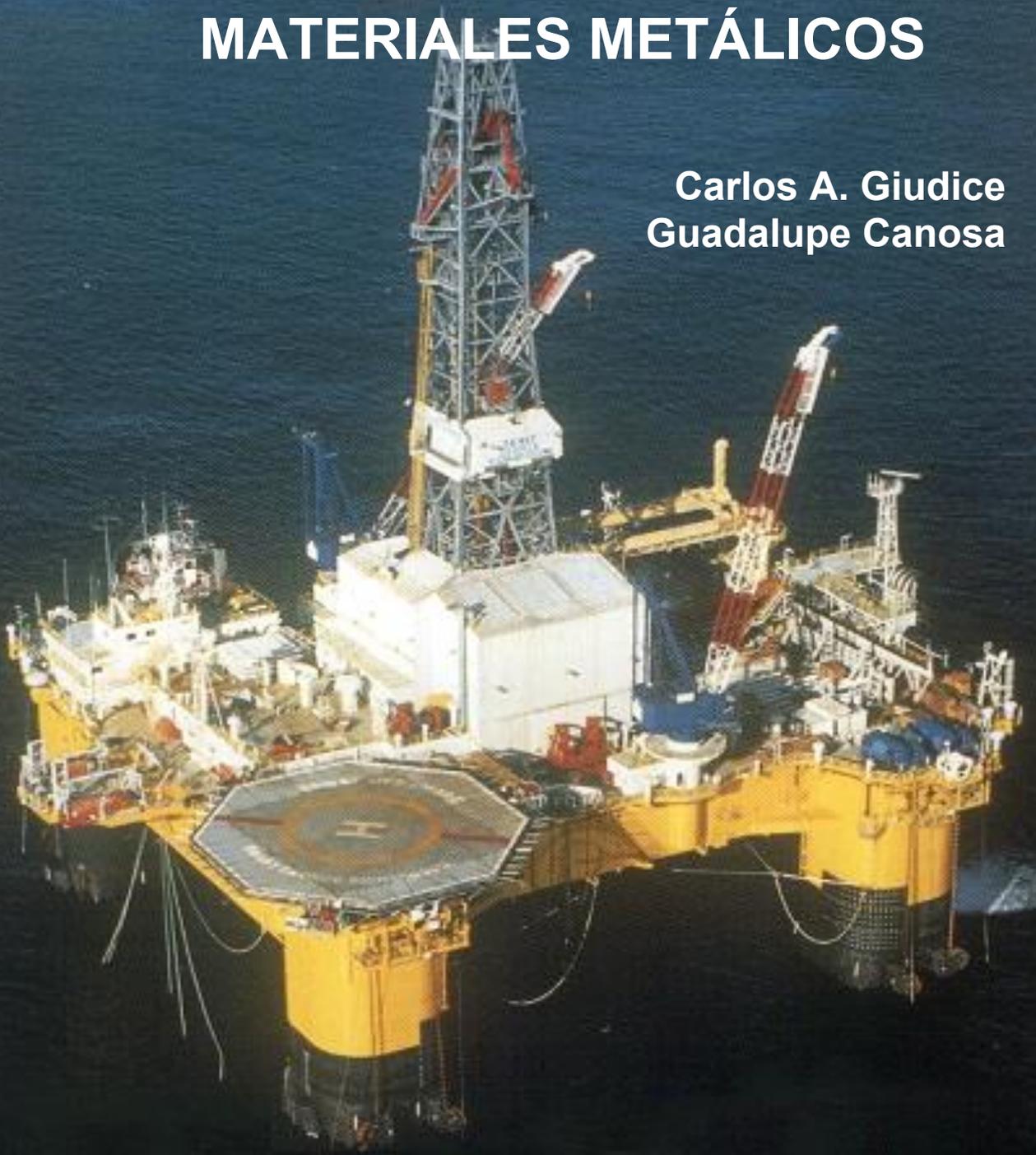


PROTECCIÓN DE MATERIALES METÁLICOS

**Carlos A. Giudice
Guadalupe Canosa**



Editorial de la
Universidad Tecnológica Nacional
U.T.N. - Argentina

PROTECCIÓN DE MATERIALES METÁLICOS

**Carlos A. Giudice
Guadalupe Canosa**

Facultad Regional La Plata
Universidad Tecnológica Nacional
U.T.N. – Argentina

Giúdice, Carlos A.

Protección de materiales metálicos / Carlos A. Giúdice ; Guadalupe Canosa.

1a ed . - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : edUTecNe, 2016.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: online

ISBN 978-987-1896-71-4

1. Ingeniería. I. Canosa, Guadalupe II. Título

CDD 620



<http://www.edutecne.utn.edu.ar>



Editorial de la U.T.N. - edUTecNe

edutecne@utn.edu.ar

©[Copyright]

edUTecNe, la Editorial de la U.T.N., recuerda que las obras publicadas en su sitio web son de libre acceso para fines académicos y como un medio de difundir la producción cultural y el conocimiento generados por autores universitarios o auspiciados por las universidades, pero que estos y edUTecNe se reservan el derecho de autoría a todos los fines que correspondan.

PRÓLOGO DE LOS AUTORES

Los numerosos libros disponibles sobre protección de materiales metálicos para el control de la corrosión en estructuras metálicas no proporcionan, en general, conocimientos fisicoquímicos suficientes sobre los métodos de protección citados. En razón de ello, los autores decidieron ofrecer este libro para articular los conocimientos básicos alcanzados en la investigación científico-tecnológica con los requerimientos del sector productivo; esperan que se transforme en un libro de consulta para los tecnólogos de la industria de la pintura y muy especialmente para alumnos de la Carrera Doctorado en Ingeniería, mención Materiales de la Universidad Tecnológica Nacional categorizada A por Resolución N° 573/16 de CONEAU.

El libro explicita propiedades y características de nuevas materias primas e incluye el diseño de sistemas protectores para estructuras metálicas ubicadas en medios altamente agresivos, que simultáneamente exhiban eficiencia, resulten económicos y cumplan con las normativas vigentes a nivel nacional e internacional para reducir la contaminación del medio ambiente.

Los lectores pueden encontrar la información actualizada para diseñar proyectos y dictar cursos o bien para alcanzar un rápido aprendizaje sobre sistemas de protección para estructuras metálicas.

Finalmente, los autores dedican este libro al conjunto de la comunidad tecnológica y en particular a las autoridades de la Facultad Regional La Plata y de la Universidad Tecnológica Nacional.

ÍNDICE

Contenido	Página
CAPÍTULO I. PINTURAS BASADAS EN ZINC METÁLICO	
I.1 MECANISMO DE PROTECCIÓN Y GENERALIDADES DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS	2
I.1.1 Forma de las partículas	4
I.1.2 Naturaleza de los ligantes	4
I.1.3 Valores críticos de la concentración de pigmento en volumen	7
I.1.4 Manufactura de las imprimaciones	8
I.1.5 Ensayos de las pinturas	8
I.2 COMPOSICIONES ANTICORROSIVAS TRIPIGMENTADAS BASADAS EN CAUCHO CLORADO	9
I.2.1 Formulación y fabricación de las imprimaciones	10
I.2.2 Parte experimental	12
I.2.3 Resultados y discusión	13
I.3 IMPRIMACIONES EPOXÍDICAS RICAS EN MEZCLAS DE ZINC ESFÉRICO/ZINC LAMINAR	17
I.3.1 Selección de los pigmentos de zinc	17
I.3.2 Formulación y manufactura de las imprimaciones	18
I.3.3 Ensayos realizados	20
I.3.4 Resultados y discusión	21
I.3.5 Conclusiones	24
I.4 IMPRIMACIONES NANOESTRUCTURADAS CON POLVO DE ZINC MICROESFÉRICO/POLVO DE NANOZINC	25
I.4.1 Parte experimental	25
I.4.2 Preparación de los paneles	29
I.4.3 Ensayos de laboratorio	30
I.4.4 Resultados y discusión	30
I.4.5 Conclusiones	37
I.5 SISTEMAS DE PINTURAS PARA LA PROTECCIÓN DEL ACERO CON PROPIEDADES RETARDANTES DEL FUEGO	37
I.5.1 Imprimantes anticorrosivos inorgánicos basados en silicatos metálicos y alquílicos	37
I.5.2 Pinturas intermedias selladoras basadas en silicatos de sodio y de etilo	40
I.5.3 Pinturas intumescentes	41
I.5.4 Preparación de los paneles	42
I.5.5 Parte experimental	43
I.5.6 Resultados y discusión	44

Contenido	Página
CAPÍTULO II. TEORÍA Y PRÁCTICA DEL USO DE FIBRAS EN PINTURAS	
II.1 GENERALIDADES SOBRE LAS FIBRAS	54
II.1.1 Funciones de las fibras y de la matriz	55
II.1.2 Clasificación de los materiales compuestos	56
II.2 EMPLEO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS	57
II.2.1 Fibras y “composites” diversos	57
II.2.2 Fibras de refuerzo en pinturas y recubrimientos	59
II.3 FIBRAS DE REFUERZO Y LIGANTES EN PINTURAS DE TERMINACIÓN SOBRE “PRIMERS” BASADOS EN ZINC METÁLICO	66
II.3.1 Formulación y manufactura de las pinturas	67
II.3.2 Ensayos de laboratorio	71
II.3.3 Resultados y discusión	73
II.4 PINTURAS INTUMESCENTES HÍBRIDAS PARA LA PROTECCIÓN DEL ACERO CONTRA LA ACCIÓN DEL FUEGO	77
II.4.1 Formulación y preparación de las pinturas intumescentes	78
II.4.2 Ensayos de laboratorio	80
II.4.3 Resultados y discusión	82
II.5 FIBRAS DE REFUERZO EN PINTURAS ANTICORROSIVAS RICAS EN ZINC, BASADAS EN NANOSILICATO DE LITIO	84
II.5.1 Materiales y métodos	85
II.5.2 Resultados y discusión	89
II.5.3 Consideraciones finales	96

Contenido	Página
CAPÍTULO III. PINTURAS DE ALTOS SÓLIDOS	
III.1 FUNDAMENTOS DE LAS PINTURAS DE ALTOS SÓLIDOS	100
III.2 FACTORES QUE AFECTAN LA EFICIENCIA DE LAS PINTURAS DE ALTOS SÓLIDOS	103
III.2.1 Influencia de las propiedades de las resinas	103
III.2.2 Influencia de los solventes	105
III.2.3 Influencia de la interacción oligómero-solvente	118
III.2.4 Influencia de la temperatura	123
III.2.5 Influencia del tipo y naturaleza del pigmento	123
III.2.6 Influencia del grado de entrecruzamiento	126
III.2.7 Influencia de los aditivos	131
III.2.8 Tipos de sistemas de pinturas de altos sólidos	133
III.3 PINTURAS HÍBRIDAS DE ALTO CONTENIDO DE SÓLIDOS BASADAS EN RESINA EPOXI ALIFÁTICA-ALCOXISILANOS	136
III.3.1 Materiales y métodos	138
III.3.2 Ensayos de laboratorio	142
III.3.3 Resultados y discusión	143
III.3.4 Conclusiones	152

Contenido	Página
CAPÍTULO IV. ESTRUCTURAS METÁLICAS SUMERGIDAS: PINTURAS ANTIINCRUSTANTES	
IV.1 INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS O “BIOFOULING”	155
IV.1.1 Principales organismos del “biofouling” marino	156
IV.1.2 Factores físicos que condicionan la incrustación biológica	156
IV.1.3 Problemas generados por las incrustaciones biológicas	159
IV.2 PROTECCIÓN ANTIINCRUSTANTE	162
IV.2.1 Áreas de una estructura flotante	163
IV.2.2 Pinturas antiincrustantes para el control de la incrustación en el exterior de las estructuras	166
IV.2.3. Consideraciones técnicas y económicas	170
IV.3 COMPORTAMIENTO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES EXPERIMENTALES TIPO ALTO ESPESOR EN AGUA DE MAR	171
IV.3.1 Resina colofonia en pinturas a base de caucho clorado	171
IV.3.2 Pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble basadas en resina colofonia desproporcionada	176
IV.3.3. Pinturas antiincrustantes basadas en resinato de calcio	187
IV.3.4. Pinturas antiincrustantes tipo alto espesor basadas en resinato de calcio desproporcionado	197
IV.4 EVOLUCIÓN DE LOS TRATAMIENTOS ANTIINCRUSTANTES	208

Contenido	Página
CAPÍTULO V. PROTECCIÓN CATÓDICA	
V.1. GENERALIDADES DE LA PROTECCIÓN CATÓDICA	211
V.1.1 Curvas de polarización	211
V.1.2 Diagrama de Evans	211
V.1.3 Protección catódica con ánodos galvánicos	215
V.1.4 Protección catódica con corriente impresa	228
V.1.5 Criterios para la aplicación de la protección catódica	232
V.1.6 Etapas en el diseño de la protección catódica	235
V.2 PROTECCIÓN CATÓDICA EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO	236
V.2.1. Factores que aceleran el proceso de corrosión	236
V.2.2. Inspección y análisis	241
V.2.3 Aspectos de la instalación y montaje	246
V.3 PROTECCIÓN CATÓDICA EN ESTRUCTURAS PROTEGIDAS CON SISTEMAS DE PINTURA	251
V.3.1 Consideraciones generales sobre la protección combinada	252
V.3.2 Propiedades deseables de los recubrimientos en el uso combinado con protección catódica	254
V.3.3 Selección del sistema de pinturas compatible con la protección catódica	261
V.3.4 Ensayos de despegue catódico	263

Contenido	Página
BIBLIOGRAFÍA	

CAPÍTULO I. PINTURAS BASADAS EN ZINC METÁLICO

I.1 MECANISMO DE PROTECCIÓN Y GENERALIDADES DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS

Las pinturas anticorrosivas son reconocidas como el método más conveniente, desde un punto de vista técnico-económico, para controlar el deterioro por corrosión del hierro y del acero expuestos en ambientes de alta agresividad tales como suelos, medios acuosos y atmósfera.

Establecida la naturaleza electroquímica de la mayoría de los procesos de corrosión, la tecnología de las pinturas anticorrosivas se orienta en el sentido de formular productos destinados ya sea a controlar el desarrollo de las reacciones electródicas o bien aislar la superficie metálica mediante la aplicación de películas de muy baja permeabilidad. De este modo, las pinturas ricas en zinc y aquéllas modificadas con extendedores y/o pigmentos inhibidores de la corrosión metálica presentan una mayor eficiencia en relación a otros tipos de recubrimientos. Considerando el concepto de ánodo de sacrificio (protección catódica), se han formulado pinturas que consisten en dispersiones de alta concentración de polvo de zinc de elevada pureza en vehículos orgánicos e inorgánicos; en estos materiales, cuando se encuentran aplicados en forma de película, existe un íntimo contacto de las partículas entre sí y con la base o sustrato metálico que se desea proteger.

La reacción anódica corresponde a la disolución (oxidación, pérdida de electrones) de las partículas de zinc mientras que la catódica involucra generalmente la reducción del oxígeno (ganancia de electrones) sobre la superficie de hierro o acero. La “presión” electrónica ejercida por el zinc evita o controla la oxidación del sustrato metálico y teóricamente, el mecanismo protector es similar al correspondiente a una capa continua de zinc aplicada por galvanizado, con ciertas diferencias ya que inicialmente la película de pintura presenta una considerable porosidad.

En condiciones de inmersión, el tiempo de protección depende del contenido de zinc en la película y de su velocidad de disolución. El proceso se manifiesta de manera diferente para películas expuestas a la atmósfera, ya que luego de la protección catódica en la primera etapa, la acción queda restringida sustancialmente a un efecto barrera (inhibición por resistencia) generado por los productos solubles de corrosión del zinc que sellan los poros controlando el acceso de agua, vapor de agua y contaminantes diversos. Debido a lo anteriormente mencionado es necesario formular la composición adecuada para cada tipo de exposición en servicio.

Los productos de corrosión del zinc están constituidos por compuestos básicos cuya composición varía de acuerdo a las condiciones ambientales; ellos son generalmente solubles en agua y pueden presentar además estructura amorfa o cristalina. En exposiciones

atmosféricas, las pinturas basadas en zinc que proporcionan productos de corrosión de carácter amorfo se comportan más eficientemente que cuando los mismos son del tipo cristalino; esto se debe a que los primeros obturan mejor los poros y en consecuencia confieren un mayor efecto barrera (reducida permeabilidad). Asimismo, en las pinturas ricas en zinc de satisfactoria eficiencia en exposiciones a la intemperie, se ha demostrado que en todos los casos se forman productos amorfos de corrosión.

La durabilidad y el poder protector dependen además de los factores ambientales, de la relación entre la permeabilidad de la película durante la primera etapa de la exposición y de la protección catódica que tiene lugar. La protección del hierro y del acero se mantiene mientras haya zinc disponible en el interior de la película y el contacto eléctrico sea eficiente; sin embargo, particularmente en exposición a la intemperie, el tiempo con satisfactoria acción inhibitoria puede prolongarse, a pesar de no cumplirse las condiciones arriba citadas, debido al efecto polarizante de los productos de corrosión del zinc.

Una sencilla experiencia de laboratorio indica la acción protectora de una película que contiene zinc metálico en su composición. Esta se lleva a cabo en un medio electrolítico adecuado en donde se dispone un panel pintado y otro que actúa como contra-electrodo, encontrándose ambos vinculados eléctricamente a través de un conductor metálico, Figura I.1. Un amperímetro ubicado en serie en el sistema descrito indica la circulación de corriente; luego de un lapso determinado, ésta disminuye significativamente indicando que la acción galvánica ha prácticamente finalizado. Sin embargo, el panel pintado no evidencia signos de deterioro debido al efecto barrera producido por los productos de corrosión del zinc.

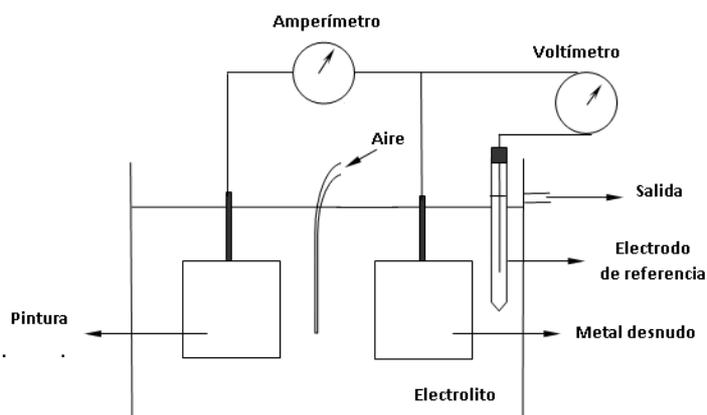


Figura I.1. Experiencia de laboratorio: mecanismo de acción del zinc metálico

No obstante un corte o rayadura sobre la película del panel pintado permite nuevamente la circulación de corriente eléctrica protectora; el zinc metálico se oxida y sella nuevamente la película. Una diferencia

sustancial con otros tipos de pintura es que el fenómeno corrosivo no tiene lugar debajo de la película adyacente al corte.

I.1.1 Forma de las partículas

Las propiedades físico-mecánicas de la película y su capacidad protectora dependen de la forma de las partículas de zinc. Las más empleadas tienen forma esférica y laminar de diferente tamaño medio; algunas características distintivas se incluyen en la Tabla I.1.

La Figura I.2 y la Figura I.3 muestran partículas de forma esférica y laminar respectivamente.

Propiedad	Partícula esférica, D(50/50) 5,4 µm	Partícula laminar, D(50/50) 10,5 µm
Forma	Polvo	Polvo
Color	Gris	Gris oscuro
Olor	Inodoro	Inodoro
Densidad absoluta, g.cm ⁻³	7,10	7,10
Densidad aparente, g.cm ⁻³	2,40	1,00
Absorción de aceite, g/100g	7	14
Pureza, %	99,02	99,07

Tabla I.1. Características físicas de los polvos de zinc metálico

I.1.2 Naturaleza de los ligantes

Los “primers” anticorrosivos tipo “zinc-rich” y aquéllos modificados con extendedores y/o pigmentos inhibidores de la corrosión se pueden formular con ligantes de naturaleza orgánica e inorgánica. De este modo, los valores de la CPVC varían fuertemente con el tipo de material formador de película seleccionado.

Ligantes orgánicos. En las formulaciones que utilizan caucho clorado como ligante se pueden emplear los grados 10 ó 20 cP (viscosidad a 25 °C en solución de tolueno, a 20% en peso), según si la aplicación se implementa con soplete o rodillo, respectivamente. El caucho clorado requiere una plastificación externa para mejorar propiedades físico-

mecánicas de la película por lo que usualmente se utiliza para ello parafina clorada 52% (relación resina/plastificante, desde 60/40 a 70/30 en peso). La mezcla solvente se selecciona según la viscosidad de la resina y el método de aplicación.

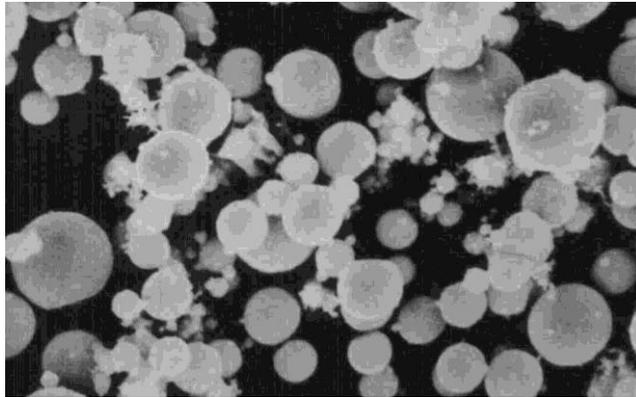


Figura I.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) del polvo de zinc esférico

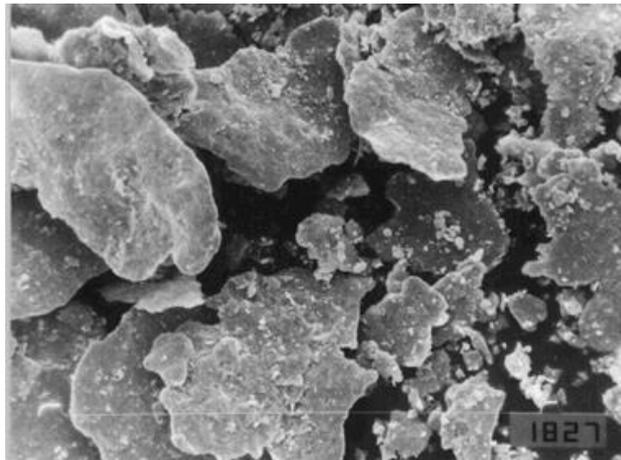


Figura I.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) del polvo de zinc laminar

Cuando se emplea resina epoxi (curada con poliamina, poliamida, poliamino-amida, etc.) se debe contemplar el peso de resina por grupo epóxido (WPE, "Weight Per Epoxide") de la base epoxídica y el valor amina del endurecedor (mg de hidróxido de potasio por g de muestra). La mezcla solvente generalmente está basada en xileno, butanol e hidrocarburos oxigenados, en diferentes relaciones.

Las resinas vinílicas se emplean co-polimerizadas según las características de película seca que se desea obtener en servicio. Este material también requiere la inclusión en la formulación de plastificantes adecuados para compatibilizar las diferentes propiedades; así por ejemplo, la parafina clorada 52% se incluye en una relación resina/plastificante 4/1 en peso. En general, el acetato de etilén glicol, el xileno y la metilisobutilcetona conforman excelentes mezclas solventes.

También es muy común la utilización para este tipo de “primer” de un polímero insaturado como material formador de película; en general, está basado en anhídrido maleico y glicoles diluidos en estireno (aproximadamente 60% de sólidos). El curado se puede llevar a cabo a temperatura ambiente por el mecanismo de radicales libres (para ello, se emplea habitualmente peróxido de metiletilcetona como iniciador de reacción y octoato de cobalto o aminas terciarias aromáticas como catalizador) o bien por irradiación con UV (nula o mínima cantidad de iniciador de reacción).

Ligantes inorgánicos. Las pinturas ricas en zinc basadas en silicatos se pueden clasificar según que el curado se lleve a cabo por reacción química o tratamiento térmico (silicatos inorgánicos) o por autocurado (silicatos inorgánicos y orgánicos).

Los ligantes inorgánicos curados con reactivos químicos están basados en silicato de sodio o silicato de potasio y emplean agua como disolvente. El secado involucra la pérdida de vapor de agua y demora entre 1 y 2 horas. Por su parte, el curado requiere aplicar sobre la película seca una solución de ácido fosfórico o de fosfatos orgánicos con el agregado de agentes humectantes; la velocidad del proceso varía de forma directa con el aumento de la temperatura. Asimismo, el tratamiento térmico para causar la insolubilidad está limitado a pequeñas piezas.

Los ligantes inorgánicos de autocurado no requieren el empleo de tratamientos especiales luego de su aplicación. Están basados en silicatos de mayor relación molar sílice/álcali que los anteriores; así por ejemplo, los valores molares 4,0/1,0 y 4,5/1,0 para el $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ y el $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ resultan respectivamente adecuados. Estas pinturas curan por acción del dióxido de carbono del aire y por reacciones químicas internas complejas que conducen a una silicificación reticulada; además secan por pérdida de vapor de agua y la velocidad de curado se incrementa con la temperatura. Otros silicatos de mayor relación molar emplean como óxido metálico el Li_2O (e.g. 7,5/1,0).

Los “primers” basados en silicatos orgánicos (generalmente de etilo) secan rápidamente por la evaporación de la mezcla solvente (alcoholes, hidrocarburos aromáticos y glicoles); el curado involucra la hidrólisis con el vapor de agua del aire liberando alcohol etílico, por lo

que a temperaturas que exceden los 30 °C este proceso es muy lento o directamente no se lleva a cabo.

I.1.3 Valores críticos de la concentración de pigmento en volumen

Las propiedades de la película también dependen de la concentración del pigmento en volumen (PVC, "Pigment Volume Concentration"). El valor de la PVC crítica (CPVC, "Critical Pigment Volume Concentration") está fuertemente influido por la habilidad del ligante para humectar las partículas del pigmento.

La CPVC se puede estimar a través del índice de absorción de aceite o bien evaluando diferentes propiedades de la película tales como densidad, resistencia a la tracción, tensión de adhesión, porosidad, permeabilidad, corrosión, formación de ampollas, abrasión húmeda, manchado y diversas propiedades ópticas (dispersión de la luz, opacidad, poder de teñido, brillo, etc.).

Los valores de la CPVC más elevados generalmente se obtienen con el caucho clorado (ligante polar), seguido por el epoxi y la resina vinílica (parcialmente polares) y finalmente el polímero insaturado (no polar). Considerando como referencia los ligantes parcialmente polares, el caucho exhibe una CPVC aproximadamente 20% mayor mientras que el polímero insaturado un 10% más reducido.

Para los ligantes inorgánicos, la CPVC más elevada generalmente se obtiene con el silicato orgánico ya que los alcalinos presentan propiedades humectantes más reducidas. Tomando como referente caucho clorado, los "primers" basados en silicato de etilo presentan una CPVC similar mientras que el silicato de sodio exhibe un valor más reducido, aproximadamente del 5%.

Una de las características más distintivas que hacen atractivo el empleo de las pinturas basadas en silicatos tanto orgánicos como inorgánicos con respecto a aquéllas que incluyen resinas en su composición son la excelente resistencia a la exposición a la luz y al agua, lo cual le confiere una vida útil más prolongada en servicio (mayor resistencia al tizado, cuarteado, agrietado, escamación, etc.) debido a las características minerales de la película formada. Por otro lado, las pinturas formuladas con zinc metálico y basadas en silicatos orgánicos presentan un mayor costo que aquéllas con ligantes orgánicos mientras que los silicatos inorgánicos conforman el material formador de película más económico.

Una desventaja general de los "primers" que incluyen silicatos como ligante es que exhiben una menor facilidad de aplicación que los que contienen ligantes orgánicos; particularmente los silicatos alcalinos requieren una mayor exigencia en la preparación de la superficie debido a su reducida capacidad de humectación del sustrato metálico.

I.1.4 Manufactura de las imprimaciones

Generalmente se emplean molinos de bolas para la elaboración de volúmenes limitados o bien equipos continuos de alta velocidad para grandes producciones.

Antes de la aplicación, se incorpora con agitación mecánica o manual el zinc metálico provisto en un segundo envase (el zinc en presencia de trazas de humedad libera gas hidrógeno lo cual fundamenta que las pinturas basadas en zinc se provean en dos envases). Finalmente, se adicionan los agentes de curado en aquellos ligantes que así lo requieran.

I.1.5 Ensayos de las pinturas

La determinación del comportamiento en servicio de la película seca de los “primers” basados en zinc requiere de ensayos acelerados de laboratorio. Habitualmente las formulaciones se aplican sobre paneles de acero SAE 1010 de aproximadamente 100x150x1 mm, arenados al grado ASa 2½ (SIS 05 59 00/67) y desengrasados con vapor de tolueno; la rugosidad máxima oscila en 40 µm. El espesor de la única capa del “primer” debe ser aproximadamente de 75 a 80 µm y se realiza con pincel o soplete, resultando conveniente la protección de los bordes por inmersión en una solución de una resina acrílica estirenada.

La evaluación del comportamiento de pinturas protectoras requiere que las propiedades valoradas sean representativas de las exigencias a la cual será sometido el producto en servicio y que además presenten una evolución creciente y decreciente en función de la PVC para optimizar la formulación. Así, por ejemplo, se pueden seleccionar para los “primers” basados en zinc metálico los ensayos de resistencia a la corrosión y a la formación de ampollas en cámaras adecuadas.

Resistencia a la corrosión: grado de oxidación. Luego de la aplicación del “primer” sobre los paneles se efectúa un corte en X sobre la superficie pintada y se exponen durante lapsos diferentes, según la formulación, en Cámara de Niebla Salina (ASTM D117 (35±1 °C; pH 6,5 a 7,2; pulverización continua de una solución de cloruro de sodio al 5±1% en peso), Figura I.4.

El Método A consiste en la evaluación del grado de corrosión en el corte en X; la calificación 10 define un grado de avance de la corrosión de 0 mm y 0 corresponde a 16 mm o más. El Método B valora el resto del panel; se cuantifican con 10 los casos que no presentan fallas (0% de área corroída) y 0 implica más del 75% del panel con fallas, Figura I.5 y Figura I.6.

Resistencia a la formación de ampollas: grado de ampollamiento. Para evaluar la resistencia a la formación de ampollas de origen

osmótico, los paneles pintados se exponen durante lapsos variables en Cámara de Humedad Relativa 100% (ASTM D2247).

El tamaño de las ampollas se describe arbitrariamente también en la escala numérica de 10 a 0, en la que 10 representa ausencia de ampollas. La frecuencia se define con las letras D (denso), MD (medio denso), M (medio) y F (poco). Las fotos patrones presentes en la Norma permiten realizar la calificación en forma comparativa de los paneles experimentales, Figura I.7.



Figura I.4. Cámara de Niebla Salina

I.2 COMPOSICIONES ANTICORROSIVAS TRIPIGMENTADAS BASADAS EN CAUCHO CLORADO

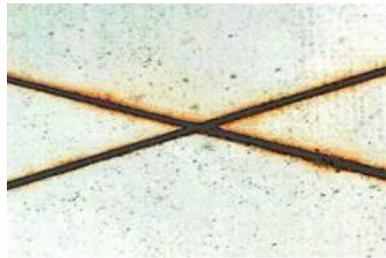
Las capas protectoras, como se mencionara, son reconocidas como el método más conveniente desde el punto de vista técnico-económico para la protección de estructuras de acero expuestas a atmósferas salinas y al agua de mar. Muchos recubrimientos han sido empleados para lograr este objetivo; algunos de ellos, sin embargo, muestran un comportamiento menos satisfactorio de lo esperado.

El objetivo fundamental de este estudio fue profundizar en el desempeño de las imprimaciones que contienen zinc laminar solo o bien zinc laminar mezclado con un extendedor y/o un pigmento

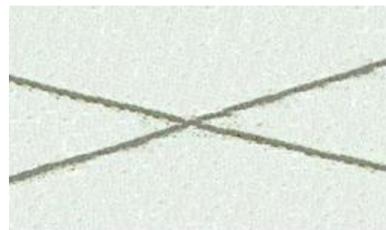
inhibidor de la corrosión mediante pruebas aceleradas en Cámara de Niebla Salina y Cabina de Humedad Relativa 100%.

I.2.1 Formulación y fabricación de las imprimaciones

Zinc metálico. Las características de las partículas de zinc metálicas se muestran en la Tabla I.2; en ella se incluyen diferentes propiedades tales como densidad, tamaño de las partículas e índice de absorción de aceite.



Panel A



Panel B

Figura I.5. Paneles pintados luego del ensayo en Cámara de Niebla Salina

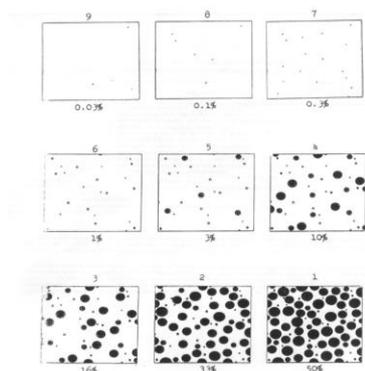


Figura I.6. Porcentaje de área corroída (ASTM D610)

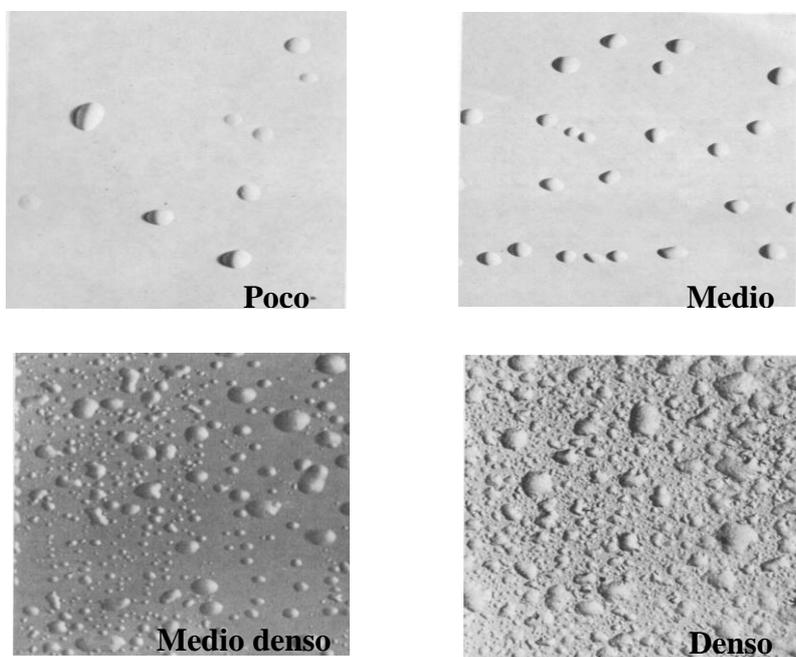


Figura I.7. Patrones de la Norma ASTM D714 para el tamaño de ampollas nº 2 y cuantificación de la frecuencia

Pigmentos y extendedores	Densidad, g.cm ⁻³	Diámetro (D 50/50), µm	Absorción de aceite, g/100 g
Zinc laminar	7,10	10,5	14
Tanato de hierro	1,53	2,9	20
Silicato de calcio sintético	2,26	12,1	280

Tabla I.2. Características de los pigmentos

Extendedor y pigmento inhibidor. Con el objeto de mejorar la eficacia de las imprimaciones ricas en zinc laminar, se formularon diversas composiciones modificadas debido al ya mencionado elevado contacto eléctrico entre las partículas: un extendedor y/o un pigmento inhibidor de la corrosión metálica fueron incluidos respectivamente para disminuir el contacto eléctrico entre las partículas (consumo del zinc) y para mejorar la acción anticorrosiva. Para estudiar estas variables, se seleccionaron un silicato de calcio sintético como espaciador y un tanato de hierro como inhibidor, Tabla I.2.

Material polimérico formador de película. Se seleccionó caucho clorado 20 cP ya que resulta adecuado por su peso molecular para su aplicación con pincel. Las películas de caucho clorado son duras y frágiles sin plastificación; parafina clorada 52% con una relación

resina/plastificante 70/30 en peso, fue empleada para optimizar las propiedades de la película. Un hidrocarburo aromático C9 y aguarrás mineral en relación 4/1 en peso fue usado como mezcla solvente.

Composición del pigmento. Las imprimaciones de zinc laminar fueron modificadas con el citado extendedor y el pigmento inhibidor mencionado. La Tabla I.3 muestra la identificación de las imprimaciones.

Concentración del pigmento en volumen. Datos de pruebas preliminares en cámara de niebla salina, con valores de PVC desde 10 a 70% para todas las formulaciones, permitió definir el rango de PVC más conveniente para estudiar en cada caso.

Para ello se partió de la CPVC estimada en el ensayo de corrosión y de los resultados de permeabilidad sobre películas libres (75/80 μm) empleando el método de Gardner. Se seleccionaron valores de PVC que oscilaron de 20% a 50% para las formulaciones modificadas y de 45,0 a 62,5% para las que incluyeron sólo zinc laminar; en todos los casos, la variación del PVC entre muestras consecutivas fue de 2,5%.

“Primer”	Zinc/extendedor/inhibidor, relación en volumen	CPVC estimado, %
A	100,0/0,0/0,0	60,0
B	70,0/30,0/0,0	32,5
C	80,0/20,0/0,0	37,5
D	67,5/27,5/5,0	35,0
E	65,0/25,0/10,0	37,5
F	77,0/17,5/5,0	40,0
G	75,0/15,0/10,0	45,0

Tabla I.3. Identificación de las imprimaciones modificadas

Dispersión de los pigmentos. El pigmento inhibidor y/o el extendedor según el caso, fueron dispersados en primer lugar en un molino de bolas de 1,0 litro de capacidad total durante 24 horas. Se realizó un control reológico para corroborar tanto la eficacia como la estabilidad de dispersión de los pigmentos; en todos los casos, la viscosidad fue ajustada para lograr un flujo laminar. Todas las imprimaciones fueron elaboradas por duplicado. Finalmente, la incorporación del zinc metálico se realizó con un equipo de alta velocidad de agitación (30 segundos, a 1400 revoluciones por minuto) previo a la aplicación.

I.2.2 Parte experimental

Los paneles se prepararon como se describe en el punto I.1.5. Luego del secado (72 horas, en ambiente de laboratorio), se aplicó una capa de pintura intermedia (aproximadamente 25/30 μm) de caucho clorado

plastificado, basada en óxido de hierro micáceo, cuya composición se observa en la Tabla I.4.

Óxido de hierro micáceo (MIOX AS)	52,2
Barita micronizada	7,6
Talco micronizado	3,8
Caucho clorado R-20	24,1
Parafina clorada 52%	10,3
Estabilizante epoxídico	0,7
Aditivos dispersantes y tixotrópicos	1,3
PVC, %	35,0

Tabla I.4. Composición de la pintura intermedia, % en peso

En todos los casos, los paneles fueron preparados por duplicado y almacenados durante siete días a 20 ± 2 °C antes del empezar los ensayos. Los procedimientos estandarizados ASTM B117 (Cámara de Niebla Salina) y ASTM D2247 (Cabina de Humedad Relativa 100%) fueron realizados sobre las paneles pintados. Estos fueron evaluados con la norma ASTM D1654 y ASTM D714 para determinar el grado de oxidación y el grado de ampollamiento, respectivamente.

I.2.3 Resultados y discusión

El grado de oxidación de los paneles recubiertos luego de su exposición en la Cámara de Niebla Salina está incluido en la Tabla I.5 y la Tabla I.6.

Área	"Primer"	PVC, %							
		45,0	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5
Método A	A	8-9	9	9-10	10	10	10	10	9-10
Método B	A	8-9	8-9	9-10	10	10	10	10	8-9

**Tabla I.5. Pinturas ricas en zinc laminar
Cámara de Niebla Salina (ASTM B117, 1500 horas)
Grado de oxidación, ASTM D1654**

Área	"Primer"	PVC, %												
		20,0	22,5	25,0	27,0	30,0	32,5	35,0	37,5	40,0	42,5	45,0	47,5	50,0
Método A	B	*	8	8	8-9	9-10	9-10	8	8	9	*	*	*	*
	C	*	*	*	7-8	9	10	10	9-10	8	8	8	*	*
	D	*	7-8	8-9	9-10	9-10	9-10	10	9-10	9-10	*	*	*	*
	E	*	*	7-8	8-9	9-10	10	10	10	9	9-10	*	*	*
	F	*	*	*	9-10	10	9-10	10	10	10	9	9	*	*
	G	*	*	*	*	9-10	10	10	10	10	10	10	9	*
	Método B	B	*	7	8	9-10	9-10	9-10	7-8	7	6-7	*	*	*
C	*	*	*	7-8	9	9-10	10	10	7-8	6-7	6	*	*	
D	*	6-7	7	9-10	9-10	9-10	10	8-9	8	*	*	*	*	
E	*	*	7	7-8	9-10	10	10	10	7-8	7	*	*	*	
F	*	*	*	9	9-10	9-10	10	10	10	8	7-8	*	*	
G	*	*	*	*	9	9-10	9-10	10	10	10	10	8	*	

* Panel no ensayado (la PVC se ubica muy distante de la CPVC)

**Tabla I.6. Pinturas con zinc laminar modificadas
Cámara de Niebla Salina (ASTM B117, 1500 horas)
Grado de oxidación, ASTM D1654**

Según las observaciones visuales realizadas durante los ensayos, en particular en la zona más cercana al corte X, las imprimaciones basadas en partículas laminares se cubrieron más abundantemente con los productos blancos de corrosión del zinc que las imprimaciones modificadas. Estas últimas y los datos del grado de oxidación sugieren que el zinc laminar proporciona un ánodo demasiado activo inclusive con valores de la PVC muy inferiores al valor crítico estimado; por lo tanto, el ánodo se desgasta innecesariamente.

Por otro lado, el grado de ampollamiento de los paneles experimentales en la Cámara de Humedad Relativa al 100% se incluye en la Tabla I.7 y la Tabla I.8.

En lo referente al grado de ampollamiento, los resultados correspondientes a todas las composiciones en las cuales el zinc laminar fue empleado como único pigmento muestran una tendencia evidente a un elevado ampollamiento, en particular para valores de la PVC ligeramente menores que el valor crítico. La formación de productos solubles de corrosión en las imprimaciones basadas en zinc laminar puede ser el fundamento de la reducida resistencia al ampollamiento (particularmente a valores de PVC inferiores al CPVC) determinado en los ensayos en la Cámara de Humedad Relativa 100% (ampollamiento osmótico).

Sin embargo, parece que la resistencia a la corrosión empleando zinc laminar podría mantenerse y si la tendencia al ampollamiento pudiera ser eliminada (a valores de PVC inferiores a CPVC) se ganarían algunas ventajas técnicas y económicas en el empleo de este

pigmento. Seguramente, el comportamiento de las imprimaciones ricas en zinc laminar fundamenta el estudio de formulaciones modificadas con extendedores y/o pigmentos inhibidores de la corrosión metálica.

"Primer"	PVC, %							
	45,0	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5
A	2-D	4-D	4-MD	6-MD	6-MD	8-F	10	10

**Tabla I.7. Pinturas ricas en zinc laminar
Cabinas de Humedad Relativa 100% (ASTM D2247, 500 horas)
Grado de ampollamiento, ASTM D714**

"Primer"	PVC%											
	20,0	22,5	25,0	27,5	30,0	32,5	35,0	37,5	40,0	42,5	45,0	47,5
B	*	8-F	10	10	10	10	10	10	10	*	*	*
C	*	*	*	9-F	9-F	9-F	10	10	10	10	10	*
D	*	9-F	9-F	10	10	10	10	10	10	*	*	*
E	*	*	9-F	9-F	10	10	10	10	10	10	*	*
F	*	*	*	8-MD	8-F	8-F	10	10	10	10	10	*
G	*	*	*	*	2-D	2-D	4-MD	6-MD	6-F	8-F	10	10

* Panel no ensayado (la PVC se ubica muy distante de la CPVC)

**Tabla I.8. Pinturas con zinc laminar modificadas
Cámara de Humedad Relativa 100% (ASTM D2247, 500 horas)
Grado de ampollamiento, ASTM D714**

Particularmente el empleo del silicato de calcio sintético y en menor medida el pigmento inhibidor conduce a una reducción de la CPVC, Tabla I.3.

Un estudio simultáneo de los datos experimentales fue realizado teniendo en cuenta que el mejor funcionamiento es logrado con valores de PVC iguales o ligeramente inferiores a la correspondiente CPVC. El análisis de los resultados involucró el valor de la CPVC estimada y los tres inferiores consecutivos en un rango de PVC de 7,5%; todos ellos están indicados en negrita en las respectivas tablas que incluyen el grado de oxidación y el grado de ampollamiento.

Se determinó de la manera antes mencionada de cada imprimación (en una primera etapa se calculó el valor medio del grado de oxidación correspondiente a las áreas con corte y sin corte y en un segundo paso se adicionó el valor del grado de ampollamiento).

Los resultados están incluidos en la Tabla I.9. Los valores más altos corresponden al mejor comportamiento simultáneo en la Cámara de Niebla Salina y en la Cabina de Humedad Relativa 100%.

“Primer”	Valor suma
A	66,5
B	76,0
C	75,0
D	78,5
E	79,5
F	75,0
G	68,8

Tabla I.9. Valores suma de los grados de oxidación y grado de ampollamiento para las imprimaciones de zinc laminar estudiadas

En conclusión, en principio es posible seleccionar un extendedor de alta absorción de aceite como separador de las partículas de zinc, resultando sin embargo muy importante definir adecuadamente la PVC y la composición del pigmento (relación zinc laminar/extendedor) para obtener el mejor comportamiento. Por ejemplo, para el caucho clorado de 20 cP las imprimaciones con silicato de calcio sintético (absorción de aceite de 280) como extendedor (protegidas con una pintura intermedia basada en caucho clorado y óxido de hierro micáceo), ensayadas durante 1500 horas en Cámara de Niebla Salina y 500 horas en la Cabina de Humedad Relativa 100%, la mejor eficiencia fue obtenida con la muestra B (PVC de 25,0 a 32,5%, relación zinc laminar/extendedor 70/30 en volumen) con un valor suma de 76,0. Sin embargo, la incorporación de un pigmento inhibidor de la corrosión metálica a la imprimación citada anteriormente, en niveles inferiores al extendedor (5 ó 10% en volumen sobre la pigmentación total) mejoró aún la eficiencia de los mismos. Así, por ejemplo, la formulación E (relación zinc laminar/silicato de calcio sintético/tanato de hierro, 65,0/25,0/10,0 en volumen) presentó el mejor desempeño de todas las pinturas ensayadas (valor suma 79,5), seguida de la composición D (relación 67,5/27,5/5,0, valor suma 78,5).

Cabe mencionar que todas las imprimaciones modificadas presentaron una mejor performance, contemplando los grados de oxidación y de ampollamiento en forma simultánea, que aquella basada en zinc laminar como único pigmento.

Para estas excelentes muestras, el reducido contenido de zinc en la película seca parece ser suficiente para alcanzar un funcionamiento óptimo para los dos ensayos acelerados considerados, los que implican obtener una protección catódica efectiva del sustrato y también una acción galvánica controlada evitando así la aparición de grandes

cantidades de productos de zinc solubles que promueven el fenómeno osmótico y en consecuencia el ampollamiento de la película.

Los datos indican que algunas imprimaciones de zinc laminar son muy versátiles ya que ellas pueden ser formuladas en un rango amplio de PVC sin modificar su performance.

I.3 IMPRIMACIONES EPOXÍDICAS RICAS EN MEZCLAS DE ZINC ESFÉRICO/ZINC LAMINAR

Como se mencionara, la partículas de zinc esférico transportan la corriente protectora entre dos partículas adyacentes en forma tangencial; consecuentemente el contacto es limitado. Con el fin de asegurar un denso empaquetamiento y una mínima encapsulación de las partículas, el contenido de zinc en la composición de la imprimación anticorrosiva en términos de película seca debe estar cercano a la CPVC. Sin embargo, el citado elevado nivel porcentual de polvo de zinc en el envase (luego de su incorporación a la formulación base, previo a la aplicación) produce inconvenientes debido a la alta densidad del pigmento. Por ejemplo, sedimentación, inclusive en los casos de imprimaciones bien formuladas y con adecuada incorporación del zinc metálico, lo cual conduce a heterogeneidades en la película aplicada dado que en algunas zonas la relación PVC/CPVC es mayor que la unidad, generando de esta manera una película con pobres propiedades mecánicas y alta porosidad; por otro lado, en las áreas adyacentes a las arriba citadas, con más baja concentración de partículas de zinc, el contacto eléctrico es insuficiente y, en consecuencia, no se logra la protección del sustrato metálico.

Además, cuando una pintura de terminación se aplica en una zona de alta porosidad (los espacios intersticiales están ocupados por gases y vapores), se forman usualmente pequeños “pinholes” (discontinuidades del diámetro de un alfiler) en la película aplicada debido al burbujeo de dichos gases y vapores confinados en los poros de la imprimación, la cual queda por lo tanto expuesta a la acción del medio agresivo.

Lo anteriormente mencionado condujo a examinar la capacidad anticorrosiva por separado del zinc laminar y del zinc esférico, como así también de diversas mezclas de ellos en imprimaciones inhibidoras de la corrosión para su aplicación sobre hierro y acero.

I.3.1 Selección de los pigmentos de zinc

Se emplearon dos tipos de partículas de zinc metálico de diferente forma, uno de ellos esférico y el otro laminar. Ambos pigmentos, que cumplen con los requerimientos de la Norma ASTM D520, presentaron muy bajo nivel de impurezas a los efectos de no disminuir el carácter protector de la película; el contenido de zinc metálico en ambos casos

fue superior al 97% en peso (las impurezas estuvieron constituidas fundamentalmente por óxido de zinc).

El zinc esférico seleccionado se elaboró empleando materiales recuperados (escoria de galvanizados, etc.). Los vapores de zinc son transportados cuidadosamente a una cabina de ambiente inerte; un rápido enfriamiento permite su condensación en partículas esféricas (un descenso más rápido de la temperatura conduce a partículas de menor tamaño medio). Las partículas de zinc con adecuado tamaño medio y distribución de tamaño se depositan en el fondo del condensador, lugar del cual finalmente son retiradas.

Para la manufactura del zinc laminar, usualmente se parte de zinc electrolítico (elevada pureza); el zinc fundido se pulveriza contra una pared vertical dispuesta en una cabina de enfriamiento, donde se convierte en un sólido laminar que posteriormente se procesa en un molino de bolas para obtener partículas con menor área específica (no se altera el espesor de la lámina), aptas para su empleo en pinturas protectoras.

Ambos tipos de partículas de zinc seleccionadas estaban recubiertas con un agente lubricante (ácido carboxílico de larga cadena hidrocarbonada) para otorgarle mayor estabilidad frente a la acción de la humedad del medio ambiente.

Las características físicas de ambos tipos de pigmentos usados en esta experiencia se indican en la Tabla I.1. Por su parte, la Tabla I.10 y la Tabla I.11 incluyen las correspondientes distribuciones de tamaño de partículas; se observa que el D (50/50) es 5,4 μm y 10,5 μm para el zinc esférico y laminar respectivamente. Los ensayos se llevaron a cabo empleando un sedígrafo Micromeritics con alcohol etílico para mantener en suspensión las partículas de los pigmentos, sin ningún tratamiento previo.

I.3.2 Formulación y manufactura de las imprimaciones

Pigmentos. La Serie A incluyó sólo partículas de zinc metálico esférico, mientras que las series B, C y D incluyeron mezclas de ambas formas (en relaciones 75/25, 50/50 y 25/75, respectivamente) y, finalmente la Serie E fue formulada con zinc laminar como único pigmento.

Vehículo. Para todas las imprimaciones se seleccionó un ligante epoxídico constituido por una base con un WPE (“Weight Per Epoxide”) de 450 y un agente de curado del tipo poliaminoamida (valor amino, 210-220). La composición de la mezcla solvente, expresada en peso, estuvo basada en 42,7% de xileno; 14,6% de butanol y 42,7% de un hidrocarburo oxigenado.

Agente reológico. Se empleó una arcilla modificada con aminas, la cual fue incorporada al vehículo al 1% en peso en forma de gel.

Diámetro, μm	% acumulado, menor	% acumulado, mayor	% diferencia
0,5	1,5	98,5	1,5
0,8	3,0	97,0	1,5
1,0	5,0	95,0	2,0
2,0	12,0	88,0	7,0
3,0	16,0	84,0	4,0
4,0	32,0	68,0	16,0
5,0	45,0	55,0	13,0
6,0	55,0	45,0	10,0
7,0	67,0	33,0	12,0
8,0	76,0	24,0	9,0
9,0	82,0	18,0	6,0
10,0	88,0	12,0	6,0
11,0	90,0	10,0	2,0
12,3	93,0	7,0	3,0
15,0	96,0	4,0	3,0
17,5	98,5	1,05	2,5
20,0	99,0	1,0	0,5
38,0	100,0	0,0	1,0

Tabla I.10. Distribución de tamaño de partícula del zinc esférico

Diámetro, μm	% acumulado, menor	% acumulado, mayor	% diferencia
0,8	1,5	98,5	1,5
1,0	4,0	96,0	2,5
2,0	11,0	89,0	7,0
3,0	16,0	84,0	5,0
4,0	25,0	75,0	9,0
5,0	32,0	68,0	7,0
8,0	40,0	60,0	8,0
9,0	43,5	56,5	3,5
10,5	50,0	50,0	6,5
12,3	60,0	40,0	10,0
15,0	70,6	29,6	10,6
17,5	80,0	20,0	9,4
20,0	87,3	12,7	7,3
25,0	94,5	5,5	7,2
30,0	98,2	1,8	3,7
38,0	100,0	0,0	1,8

Tabla I.11. Distribución de tamaño de partícula del zinc laminar

Dispersión de los pigmentos. Se utilizó un equipo de alta velocidad de agitación para dispersar el pigmento correspondiente en el vehículo arriba citado en el momento previo a la aplicación de la imprimación; las condiciones operativas se mencionan en la Tabla I.12. Finalmente, se incorporó el agente de curado en la relación sugerida por el fabricante y verificada por los autores según el peso equivalente de la poliaminoamida y el WPE de la base epoxídica.

Capacidad total, ml	2400
Relación altura/diámetro	2,07
Relación diámetro de la cuba/diámetro de la paleta	1,93
Relación diámetro de la cuba/elevación de la paleta	3,2
Tipo de paleta: turbina	6
Velocidad de rotación de la paleta, rpm	1400

Tabla I.12. Características del dispersor de alta velocidad

Concentración de pigmento en volumen. Los pigmentos metálicos citados fueron incorporados en una cantidad que condujo a valores de PVC desde 50,0 a 70,0%, con incrementos parciales de 2,5%. Todas las imprimaciones diseñadas se elaboraron por duplicado.

I.3.3 Ensayos realizados

La preparación de los paneles se llevó a cabo como se indica en el punto I.1.5. La adhesión en húmedo de la película (suponiendo que las imprimaciones en estudio se emplearán en estructuras aéreas) se determinó con un Elcometer Tester Model 106 (ASTM D4541); para permitir el curado, los paneles se dispusieron en condiciones de laboratorio (20 ± 2 °C; $65\pm 3\%$ de humedad relativa) durante 10 días. Luego, se realizaron 10 determinaciones sobre cada panel y se promediaron los resultados.

Paralelamente y en otra serie de paneles, se realizaron ensayos en Cámara de Niebla Salina (ASTM D117) y Cámara de Humedad Relativa 100% (ASTM D2247) como así también Exposición a la Intemperie en la ciudad de La Plata, provincia de Buenos Aires.

Para estos ensayos se aplicó una capa de pintura de terminación de naturaleza acrílico-poliuretánica antes de finalizar el curado de la imprimación epoxídica (luego de 3 ó 4 días de aplicada esta última). Esta pintura fue preparada en un molino de bolas en escala de laboratorio (volumen total 3,50 litros) pigmentada con dióxido de titanio (variedad rutilo), barita (sulfato de bario) y talco (silicato alcalino de magnesio) en 33,3; 53,5 y 13,2% en peso sobre pigmento,

respectivamente; la PVC fue 28,6%. Para esta aplicación también se utilizó un equipo de pulverización de alta presión, alcanzando en una sola capa un espesor de película seca de 50-55 μm .

Las condiciones operativas tanto de la Cámara como de la Cabina arriba citadas están descriptas en el punto I.1.5; en lo referente a la exposición al medio natural, los paneles se ubicaron con una inclinación de 45° mirando hacia el norte, Tabla I.13.

En todos los casos, los paneles fueron almacenados durante 10 días en las condiciones de laboratorio citadas antes de comenzar los ensayos para permitir el curado completo de la imprimación.

I.3.4 Resultados y discusión

Adhesión en húmedo. Los resultados indican que a bajo nivel de pigmentación y a medida que la PVC se incrementó la adhesión también aumentó hasta alcanzar un valor máximo; a mayor nivel de pigmentación, la adhesión disminuyó abruptamente. El citado valor máximo corresponde a la CPVC.

Posición geográfica	Latitud: 34° 50' S
	Longitud: 57° 53' W
Condiciones atmosféricas	Temperatura anual media: 16,3 °C
	Humedad anual media: 79,6%
	Lluvia: 1207 mm por año
	Días de lluvia: 115 por año
	SO ₂ (media anual): 6,7 mg.m ⁻² .día ⁻¹
Tasa de corrosión, mg.dm⁻².día⁻¹	Hierro: 5,431
	Cobre: 0,320
	Aluminio: 0,007
	Zinc: 0,152

Tabla I.13. Características de la ciudad de La Plata, Argentina

A pesar de la dispersión de los resultados obtenidos, resulta posible concluir por observación visual y microscópica que las imprimaciones fallaron cohesivamente (pérdida de adhesión en el cuerpo de la película) y la magnitud de este tipo de falla disminuyó a medida que la PVC se incrementó.

En las cercanías del valor de la CPVC, la falla fue en la mayoría de los casos sólo del tipo adhesivo propiamente dicho (desprendimiento de la película en la interfase con el sustrato metálico); la falla retornó al tipo cohesivo de manera creciente en magnitud a medida que el nivel de pigmentación se incrementó.

Otra importante conclusión alcanzada es que en general, a medida que el contenido de zinc laminar se incrementó en detrimento del esférico,

los valores de la CPVC disminuyeron desde aproximadamente 66% para la imprimación A hasta 52% para la E, con reducciones del 3 ó 4% en cada serie; simultáneamente, se registró un incremento en los valores de la adhesión húmeda de la película. La forma de las partículas y la distribución de tamaño del zinc laminar fundamentarían este comportamiento.

Grado de oxidación en Cámara de Niebla Salina y en Exposición a la Intemperie. Los valores medio de la eficiencia anticorrosiva de los paneles pintados están incluidos en la Tabla I.14 y la Tabla I.15; la evaluación fue realizada empleando la norma ASTM D1654 (Método A, falla en el corte en X; Método B, en el resto de la superficie).

Un análisis simultáneo de los resultados obtenidos en Cámara de Niebla Salina y en Exposición a la Intemperie muestra que la mayor eficiencia protectora para cada una de las series formuladas fue alcanzada a valores de PVC cercanos a la CPVC correspondiente. A medida que el contenido de zinc laminar se incrementó, los valores más eficientes de PVC disminuyeron.

Con respecto a la capacidad anticorrosiva se observaron diferencias no significativas en las áreas alejadas del corte en X para los períodos considerados (3500 horas en Cámara de Niebla Salina y 55 meses en Exposición a la Intemperie).

Sin embargo cuando la evaluación se realizó en las inmediaciones del corte en X, se detectó una mejora en la capacidad inhibidora de la corrosión de las imprimaciones formuladas con zinc laminar; al finalizar ambos ensayos, el grado de oxidación en las Series B, C, D y E, con valores de PVC cercanos a las CPVC correspondientes, oscilaron entre 9 y 10, mientras que en la Serie A (100% de zinc esférico) la resistencia a la corrosión a las PVC más adecuadas (65,0 y 67,5%) fue más baja, 7 ó 7-8.

Los resultados antes mencionados podrían fundamentarse en el limitado contacto eléctrico entre las partículas esféricas y con la base metálica, ya que los productos de corrosión del zinc ubicados sobre ellas incrementan no sólo la resistencia eléctrica del sistema protector sino que además disminuyen la cantidad de zinc efectivo disponible.

En condiciones de servicio y para los espesores de película seca usualmente empleados, se concluye que debe permear suficiente agua como para que se lleve a cabo la corrosión del zinc si bien la velocidad resultante se hace cada vez más reducida por el creciente efecto barrera debido al sellado de los espacios intersticiales por los voluminosos productos de corrosión. Lo citado, queda explicitado en el reducido control de la corrosión observado en la Serie A (100% de zinc esférico) en relación a las otras series estudiadas.

Evaluación en el área del corte											
"Primer"	Concentración de pigmento en volumen, %										
	45,0	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
A	*	*	*	*	5	6	7	7	7-8	7-8	7
B	*	*	*	*	6-7	8	10	9-10	8-9	8	7-8
C	*	*	6	7	8	9-10	9	8	*	*	*
D	6	7	7	9	9	8-9	7	*	*	*	*
E	6	7-8	9	9-10	9-10	7	7	*	*	*	*
Evaluación en el resto de la superficie											
"Primer"	Concentración de pigmento en volumen, %										
	45,0	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
A	*	*	*	*	8-9	8	9	9	9-10	8	7
B	*	*	*	*	9	8-9	9	7-8	7	6	6
C	*	*	9	10	9-10	8	9	8	*	*	*
D	8-9	9	9	10	9-10	9	7	*	*	*	*
E	9	9-10	10	10	9	6	4	*	*	*	*

* Panel no ensayado (la PVC se ubica muy distante de la CPVC)

Tabla I.14. Grado de corrosión, 3500 h en Cámara de Niebla Salina

Evaluación en el área del corte											
"Primer"	Concentración de pigmento en volumen, %										
	45,0	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
A	*	*	*	*	4-5	5	6	6	7	7	6
B	*	*	*	*	5	7-8	9	8	6-7	7	7
C	*	*	6-7	8	8	9	8	6	*	*	*
D	5	6	9	9-10	9	7	6	*	*	*	*
E	5	7	8-9	9	8-9	8	6	*	*	*	*
Evaluación en el resto de la superficie											
"Primer"	Concentración de pigmento en volumen, %										
	45,0	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
A	*	*	*	*	8	8	8	9	9	8	8-9
B	*	*	*	*	8-9	9	9	9-10	8	8	7-8
C	*	*	8-9	9	9	9	8-9	7-8	*	*	*
D	8	9	8-9	9	8-9	9	8	*	*	*	*
E	8	9	8-9	9	9-10	8	8	*	*	*	*

* Panel no ensayado (la PVC se ubica muy distante de la CPVC)

Tabla I.15. Grado de corrosión, 55 meses de exposición a la intemperie

Finalmente, una inspección visual y microscópica de los paneles ensayados (particularmente en la zona adyacente al corte en X) permite concluir que debido a la actividad galvánica los productos de corrosión del zinc fueron abundantes en aquellas formulaciones con valores de PVC significativamente más altos que la CPVC, moderados a concentraciones de pigmento cercanas al valor crítico y reducidos a bajo niveles de pigmentación. Además, es importante remarcar que los resultados obtenidos con la imprimación basada sólo en zinc laminar mostraron un comportamiento anódico muy elevado a valores de PVC

cercanos al crítico ya que fueron observadas elevadas cantidades de productos blancos de corrosión del zinc como así también menor vida útil.

Grado de ampollamiento en Cámara de Humedad Relativa 100%.

Los valores medio para 968 horas (40 días) están mencionados en la Tabla I.16. El grado de ampollamiento, evaluado según la Norma ASTM D714, describe el tamaño de las ampollas en una escala numérica arbitraria que varía de 10 a 0 (10 representa la superficie recubierta libre de ampollas, es decir ninguna proyección con líquido en su interior) y define la frecuencia de las mismas cualitativamente con D (densa), MD (medianamente densa), M (media) y F (poca).

Los resultados correspondientes a los paneles imprimados mostraron una aparente mayor tendencia a formar ampollas en la composición en la cual el zinc laminar fue usado como único pigmento (Serie E), particularmente a valores de PVC ligeramente inferiores al crítico.

"Primer"	Concentración de pigmento en volumen, %										
	45,0	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
A	*	*	*	*	10	10	10	10	10	10	10
B	*	*	*	*	10	10	10	10	10	10	10
C	*	*	8-F	9-F	9-F	10	10	*	*	*	*
D	8-F	8-M	6-M	6-MD	9-F	10	10	*	*	*	*
E	6-MD	4-MD	6-M	8-F	10	10	10	*	*	*	*

* Panel no ensayado (la PVC se ubica muy distante de la CPVC)

Tabla I.16. Grado de ampollamiento, 986 h en Cámara de Humedad Relativa 100%

A medida que se incrementó la relación zinc esférico/zinc laminar (Series D y C), aumentó la resistencia a la formación de ampollas; no se observaron proyecciones para concentraciones de pigmento cercanas o más elevadas que la correspondiente CPVC. Por otro lado, la Serie A (100% de zinc esférico) y la Serie B (relación 75/25) no mostraron formación de ampollas.

La mayor tendencia a formar productos de corrosión solubles en las imprimaciones basadas en altos niveles de zinc laminar (elevado contacto eléctrico ya que dos planos se cortan en una línea recta) fundamentaría la menor resistencia a la formación de ampollas mostrada en la Cámara de Humedad Relativa 100% (fenómeno osmótico).

I.3.5 Conclusiones

- Las imprimaciones basadas en zinc laminar mostraron una aparente reducción en la PVC efectiva; los niveles de 50,0; 52,5 y 55,0%

presentaron la mejor performance (valores cercanos a las correspondientes CPVC). La CPVC de estas imprimaciones es significativamente más baja que aquella determinada para la imprimación basada sólo en zinc esférico (valor aproximado, 66%).

- Teniendo en cuenta simultáneamente la resistencia a la corrosión y a la formación de ampollas, el mejor comportamiento fue alcanzado en la Serie B (relación 75/25 de zinc esférico a laminar) a los valores de PVC cercanos al 60%. La Serie C (relación 50/50) a un valor de PVC ligeramente inferior (aproximadamente 57,5%) también mostró muy buena eficiencia a la finalización de los ensayos implementados.

- El zinc laminar incorporado a la base epoxídica previo a la aplicación mostró muy bajos niveles de sedimentación; después de adicionar el agente de curado, la imprimación requirió sólo una ligera agitación para mantener las partículas en suspensión durante la aplicación. Por su parte, las imprimaciones con zinc esférico mostraron una importante sedimentación y por lo tanto requirieron una vigorosa y continua agitación durante la citada etapa.

I.4 IMPRIMACIONES NANOESTRUCTURADAS CON POLVO DE ZINC MICROESFÉRICO/POLVO DE NANOZINC

Los problemas anteriormente mencionados para el polvo de zinc esférico condujeron al estudio de otras formas de zinc ya que las propiedades fisicoquímicas así como el comportamiento frente a la corrosión de estos imprimantes están notablemente afectadas por el tamaño y la forma de las partículas y la concentración de pigmento de volumen; así por ejemplo, se puede mencionar el zinc laminar el cual fue intensamente estudiado en los capítulos anteriores.

El objeto del presente estudio es la formulación, la elaboración y la evaluación de la performance de imprimaciones anticorrosivas basadas en un silicato de litio nanoestructurado como material formador de película y en microzinc metálico esférico solo o bien mezclado en diferentes relaciones con nanozinc como pigmento inhibidor de la corrosión metálica con el fin de mejorar el contacto eléctrico y consecuentemente la capacidad anticorrosiva.

I.4.1 Parte experimental

Material formador de película. Se emplearon soluciones acuosas de silicato de litio de alta relación molar sílice/álcali (7,5/1,0 en peso). Experiencias previas con las citadas soluciones extendidas sobre vidrio permitieron inferir que un elevado contenido de dióxido de silicio en la composición permite una mayor velocidad de curado de la película (silicificación) y además una menor velocidad de disolución en agua.

En principio, se seleccionó un silicato de litio comercial (relación molar sílice/álcali 3,5/1,0 en solución al 25% p/p); éste se define como un silicato soluble ya que se disuelve en agua formando soluciones viscosas con un alto grado de estabilidad.

Posteriormente y con el fin de incrementar la relación sílice/álcali se utilizó una solución de sílice coloidal de nanodimensiones de tipo alcalino (contenido de óxido de sodio, 0,32%) al 30% p/p. La sílica sol, también conocida como sílice hidrosol, es una solución coloidal de partículas de sílice altamente hidratadas dispersas en agua; es inodora, insípida y no tóxica, posee un valor de pH de 9,2 y una densidad de $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La nanosílice empleada en este trabajo tiene una densidad de $2,31 \text{ g.cm}^{-3}$. La forma y tamaño de las partículas asociadas fue evaluado con SEM mientras que el área específica usando el método de BET (Brunauer-Emmett-Teller); en ambos casos, antes de llevar a cabo las mediciones, las muestras fueron calentadas a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas para producir la desorción térmica de las sustancias orgánicas que podrían estar adsorbidas durante la manufactura y que bloquearían los centros activos de la superficie de la sílice disminuyendo la cantidad de N_2 adsorbido durante la estimación de la isoterma de BET. En el caso de las observaciones realizadas por SEM, las muestras a testear fueron metalizadas con Au-Pd luego de someterlas a un tratamiento térmico.

Los agregados de las partículas individuales poseen un diámetro efectivo de 1022 nm (SEM); el área específica fue de $216 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (BET). La relación $6/\bar{d}.\rho$ indicó con precisión el área específica de las partículas, sugiriendo que las partículas individuales poseen un diámetro promedio \bar{d} de aproximadamente 12 nm.

El objetivo fue elaborar sistemas constituidos por una matriz inorgánica (silicato alcalino) y un componente nanométrico (sílice) distribuido en forma homogénea en la mencionada matriz, para determinar su comportamiento como ligante para pinturas anticorrosivas no contaminantes.

El sistema nanocompuesto fue preparado con relación molar $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ de 7,5/1,0; la incorporación de la solución de nanosílice al silicato alcalino coloidal fue llevada a cabo fácilmente. Una solución acuosa comercial de silicato alcalino de relación molar 7,5/1,0 sílice/óxido de litio fue usada como referencia.

En ensayos previos de laboratorio se estudió la formación de un polímero inorgánico por silicificación ácida empleando silicatos solubles y catión zinc para proveer insolubilidad (diversas sales solubles del mencionado catión fueron adicionadas a las soluciones de silicato soluble); en los mencionados ensayos se observó la rápida formación de un gel en la interfase seguido por la propagación de la reacción

dentro de la fase acuosa. Finalmente se separó una masa coagulada y se observó que los precipitados fueron predominantemente amorfos.

Las propiedades de los vidrios (densidad, índice de refracción y tensión de interfase) fueron estudiadas. En lo referente a la densidad, un ligero decrecimiento fue notado luego de la incorporación de sílice: se partió del valor $2,297 \text{ g.cm}^{-3}$ para la relación molar sílice/álcali 3,5/1,0 y se llegó a $2,251$ y $2,238 \text{ g.cm}^{-3}$ respectivamente para los ligantes A (relación 7,5/1,0 comercial) y B (relación 7,5/1,0 nanoestructurado).

Por su parte, el índice de refracción para los citados sistemas se redujo de 1,482 (relación 3,5/1,0) a 1,473 y 1,462 respectivamente para los citados ligantes comercial y nanoestructurado de alta relación sílice/álcali; resulta oportuno mencionar que estos valores se encuentran en el rango de los que presentan los materiales poliméricos y los extendedores habitualmente empleados en la formulación de pinturas.

En lo referente a la tensión de interfase ligante silicificado/aire a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, los ligantes A y B presentaron respectivamente valores de 205 y 191 dina.cm^{-1} ; se concluye que el ligante nanoestructurado tiene una menor afinidad superficial por las partículas de zinc metálico, lo cual permite inferir una más baja capacidad de humectación, penetración y propagación durante la dispersión del pigmento previo a la aplicación.

Pigmentación. Se emplearon dos muestras de polvo de zinc comercial; los diámetros medio de partícula D 50/50 fueron de $4 \text{ }\mu\text{m}$ (fino) y de $8 \text{ }\mu\text{m}$ (regular). Las características principales son respectivamente 98,1 y 98,3% de zinc total; 94,1 y 94,2% de zinc metálico; 5,0 y 5,1% de óxido de zinc y 2282 y $1162 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ de área específica (BET).

Además, en algunas muestras ambos pigmentos de microzinc esférico fueron parcialmente reemplazados por nanozinc; resulta oportuno mencionar que comercialmente el método más usado para producir la nanopartícula de zinc es el proceso de evaporación láser. En el presente trabajo se emplearon polvo de zinc microesférico/polvo de nanozinc en relaciones 90/10, 80/20 y 70/30 en peso.

El nanozinc empleado tiene apariencia de polvo gris, forma esférica con un diámetro medio de 35 nm y distribución entre 5 y 75 nm , lo cual le confiere elevada área específica (BET, $42 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$); la pureza es muy elevada, aproximadamente 99,8% en peso; finalmente la densidad aparente es $0,29 \text{ g.cm}^{-3}$.

En las Figuras I.8, I.9 y I.10 se observa respectivamente la microscopía electrónica de barrido para el polvo de zinc esférico de $4 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro medio/nanozinc (relación 90/10 en peso), para una pintura recientemente aplicada basada en este tipo de pigmento y para una pintura de las características antes mencionadas pero luego de 1500

horas de exposición en cámara de niebla salina. Las muestras fueron también previamente metalizadas con Au-Pd previamente a las observaciones con SEM.

Concentración de pigmento en volumen. Los valores de la PVC oscilaron de 47,5 a 70,0%; la variación de dos valores de la PVC entre muestras consecutivas fue 2,5% en todos los casos. Datos preliminares de ensayos de laboratorio (Cámara de Niebla Salina), con valores de PVC de 10 a 70% para todas las formulaciones, permitieron definir el rango de la PVC más conveniente para estudiar en cada caso. Para ello, los valores de la PVC considerados fueron estudiados comenzando desde 57,5 a 70,0% para todas las formulaciones con microzinc como único inhibidor de la corrosión y desde 47,5 a 60,0% para aquéllas con relación en peso de microzinc/nanozinc 70/30. La identificación de las muestras se indica en la Tabla I.17. Cada muestra fue elaborada con valores de PVC de 47,5 a 70,0%; la variación de la PVC de dos muestras consecutivas fue de 2,5%.

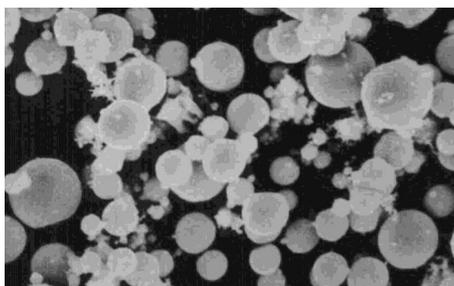


Figura I.8. SEM del polvo de zinc esférico de 4 μm de diámetro medio/nanozinc (relación 90/10 en peso)

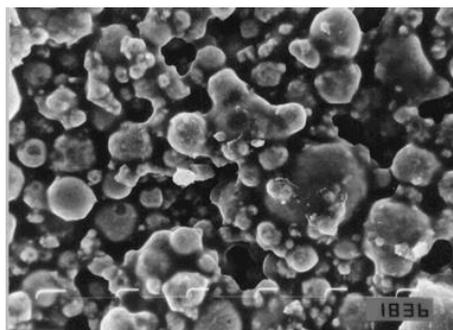


Figura I.9. SEM de película de pintura basada en zinc esférico de 4 μm de diámetro medio/nanozinc (relación 90/10 en peso) no envejecida

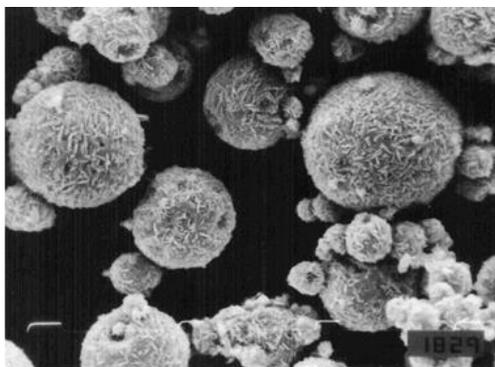


Figura I.10. SEM de película de pintura basada en zinc esférico de 4 μm de diámetro medio/nanozinc (relación 90/10 en peso) luego de 1500 horas de exposición en Cámara de Niebla Salina

Tipo de material formador de película	A. Solución comercial coloidal, relación molar sílice/álcali 7,5/1,0
	B. Solución nanosílice/álcali experimental, relación molar 7,5/1,0
Polvo de zinc microesférico	I. Polvo de zinc esférico fino, D 50/50 4 μm
	II. Polvo de zinc esférico fino regular, D 50/50 8 μm
Composición del pigmento inhibidor	1. Polvo de zinc microesférico puro, 100%
	2. Polvo de zinc microesférico/polvo de nanozinc, 90/10 p/p
	3. Polvo de zinc microesférico/polvo de nanozinc, 80/20 p/p
	4. Polvo de zinc microesférico/polvo de nanozinc, 70/30 p/p

Tabla I.17. Identificación de las muestras

I.4.2 Preparación de los paneles

La preparación de los paneles se llevó a cabo como se indica en el punto I.1.5. En todos los casos, y con el fin de asegurar el curado de las películas para ensayo, las probetas fueron mantenidas en condiciones controladas de laboratorio (25 ± 2 °C y $65 \pm 5\%$ de humedad relativa) durante siete días.

El estudio se diseñó en forma factorial del tipo 2 (tipo de ligante) x 2 (diámetro medio de las partículas de microzinc) x 4 (composición del pigmento metálico) x 6 (valores de PVC), lo que hace un total de 96 combinaciones. Los paneles se prepararon por duplicado y los resultados fueron promediados.

I.4.3 Ensayos de laboratorio

Luego del proceso de curado, los paneles de 150x80x2 mm fueron sumergidos en una solución 0,1 M de cloruro de sodio durante 70 días a 25 °C y pH 7,0. Se realizó una inspección visual a lo largo de la experiencia.

El potencial de electrodo fue determinado en función del tiempo de exposición; dos tubos cilíndricos de acrílico transparente fueron fijados en cada plato y los resultados fueron promediados. El tamaño del tubo fue de 10 cm de longitud y de 5 cm de diámetro, con el borde inferior aplanado; el área geométrica de la celda fue 20 cm². Un electrodo de calomel saturado (SCE) fue utilizado como electrodo de referencia. El potencial fue medido con un electrómetro digital de elevada impedancia de entrada.

Otra serie de paneles similares fueron ensayados en Cámara de Niebla Salina (1500 horas) y en Cabina de Humedad Relativa 100% (1000 horas), bajo las condiciones operativas indicadas en las Normas ASTM B117 y ASTM D2247, respectivamente. Luego de finalizados los ensayos, los paneles fueron evaluados de acuerdo a las Normas ASTM D1654 (Método A, falla en el corte en X y Método B, en el resto de la superficie) y ASTM D714 para establecer respectivamente el grado de oxidación en la Cámara de Niebla Salina y el grado de ampollamiento en la Cabina de Humedad Relativa 100%.

I.4.4 Resultados y discusión

Observación visual. Durante todo el ensayo de inmersión en la solución 0,1 M de cloruro de sodio (particularmente en aquellos paneles con el corte en X) se observó que las imprimaciones basadas en el ligante B presentaron una mayor cantidad de productos de corrosión blancos de zinc que en los paneles protegidos con las imprimaciones formuladas con el ligante A. Para explicar la mayor tendencia a la corrosión de las partículas de zinc sobre las películas que incluye el ligante B en relación con aquéllas basadas en el ligante A resulta necesario considerar la menor tensión de interfase que presenta el primero de los mencionados (humectación, penetración y propagación más reducidas), la cual genera películas de mayor porosidad y por lo tanto una más elevada actividad catódica protectora.

Por otro lado, las imprimaciones que incluyeron el zinc de tamaño de partícula fina (4 µm) demostraron también una actividad galvánica más importante que las formuladas con el microzinc de mayor diámetro (8 µm). Una conclusión similar se alcanzó con las imprimaciones basadas en microzinc/nanozinc como pigmento inhibidor con respecto a aquéllas basadas sólo en polvo de microzinc esférico; a su vez, a medida que se incrementó la cantidad de nanozinc en la película

(menor relación microzinc/nanozinc) también se observó un aumento de la actividad galvánica del zinc metálico.

Lo arriba citado puede fundamentarse en que la disminución del tamaño de las partículas incrementa significativamente el área superficial por unidad de masa; dado que todas las superficies tienen una dada energía libre, la relación de esta última con la masa en pequeñas partículas es tan elevada que genera una fuerte atracción entre ellas. Por esto, las partículas más pequeñas en una pobre dispersión, como la que se realiza en las imprimaciones ricas en zinc, forman asociaciones con una gran cantidad de partículas unitarias asociadas, lo que conduce a películas muy porosas y por lo tanto de gran actividad galvánica. Además, las partículas más pequeñas podrían conducir a películas con más elevado contacto eléctrico, con una mayor intensidad de corriente de protección y con una mejor distribución superficial; esto último fundamentaría la inspección visual que demostró un ataque más localizado en las formulaciones con el zinc esférico de mayor diámetro.

Potencial de corrosión. Inmediatamente luego de la inmersión de todos los paneles metálicos en el electrolito, el potencial de electrodo fue inferior a $-1,10$ V, un valor que se encuentra en el intervalo del potencial de corrosión del electrodo (zinc metálico). Resulta oportuno mencionar que la protección catódica se consideró finalizada cuando el potencial de corrosión del panel metálico pintado se incrementó a valores más positivos (anódicos) que $-0,86$ V referidos al SCE, ya que se observaron visualmente puntos de corrosión característicos de los óxidos de hierro.

Las medidas de potencial de electrodo en función del tiempo de inmersión indicaron que ambos tipos de ligantes mostraron una influencia significativa sobre el potencial de electrodo: valores más negativos fueron obtenidos en general con materiales formadores de película nanoestructurados; las imprimaciones basadas en el ligante B tuvieron mayor protección catódica que aquellas manufacturadas con el ligante A.

En la Figura I.11 se incluyen sólo las imprimaciones B (nanosílice/álcali relación molar 7,5/10 como material formador de película), para todas las pigmentaciones estudiadas; además, para la citada figura se seleccionaron las imprimaciones más eficientes para el menor valor de la PVC: B.I.1 (65,0%), B.I.2 (62,5%), B.1.3 (57,5%) y B.1.4 (55,0%). Esto último se debe a que en las imprimaciones estudiadas, el zinc es el componente de mayor costo económico en la formulación.

Los valores experimentales indican un significativo desplazamiento hacia potenciales más positivos en aquellas imprimaciones con cantidades decrecientes de nanozinc en su composición (relación microzinc/nanozinc 70/30, 80/20 y 90/10 en peso, en ese orden);

finalmente, el último imprimante de la serie es aquel con microzinc solo como inhibidor.

Se observa una absoluta correlación entre las conclusiones de la observación visual y la emergente del análisis de los resultados de los potenciales de electrodo obtenidos durante la inmersión en la solución 0,1 M de cloruro de sodio, por lo que el fundamento de los resultados cuantitativos de los potenciales de los electrodos ya fueron explicitados en el desarrollo de la observación visual.

Grado de oxidación. Los resultados de los paneles ensayados durante 1500 horas en Cámara de Niebla Salina están indicados en la Tabla I.18; se incluyen sólo los valores medio de los ensayos realizados por duplicado.

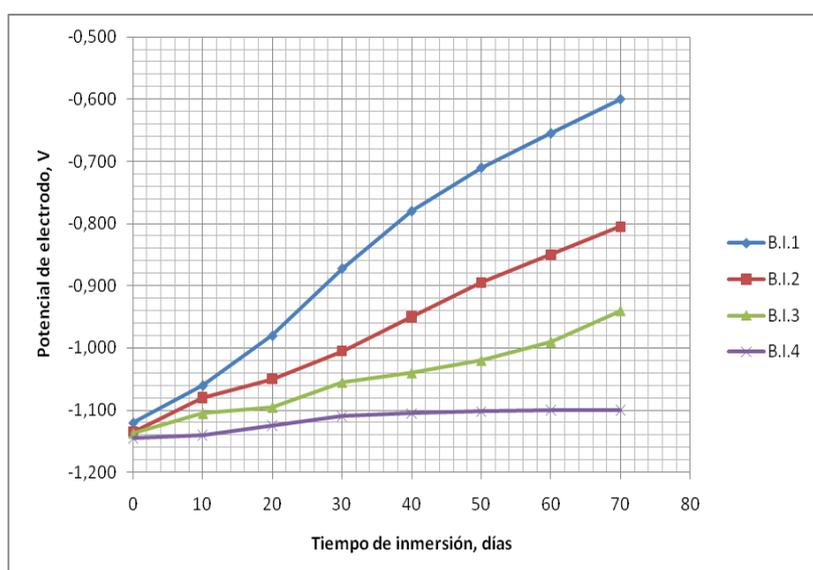


Figura I.11. Imprimaciones con microzinc fino modificado con nanozinc: potencial de electrodo en función del tiempo de inmersión en una solución de NaCl

Los resultados experimentales indican que la mejor performance se alcanzó con valores de la PVC decrecientes a medida que se incrementó el contenido de nanozinc. Inevitablemente, la reducción de la PVC implica el decrecimiento del contenido de zinc y por lo tanto menores costos de fabricación.

El análisis en las áreas con corte y sin corte muestra que las imprimaciones basadas principalmente en ambos microzinc esféricos y formulados con reducidos valores de la PVC mostraron una abrupta disminución de la performance anticorrosiva mientras que aquéllos que incluyeron nanozinc, a pesar de haber sido manufacturados con un nivel de pigmentación sensiblemente inferior, mantuvieron su eficiencia.

Evaluación en el área del corte										
“Primer”	Concentración de pigmento en volumen, %									
	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
A.I.1	*	*	*	*	4	4	6	6-7	6	6
A.I.2	*	*	*	5	5-6	6-7	7-8	7	6-7	*
A.I.3	*	*	7	7-8	8	7-8	7	6-7	*	*
A.I.4	7	8	8	8	7-8	8	*	*	*	*
A.II.1	*	*	*	*	4	4	5	6-7	6-7	7
A.II.2	*	*	*	5	5	6	7	7	6-7	*
A.II.3	*	*	5-6	5-6	6-7	7	7-8	7	*	*
A.II.4	6	6	7	7-8	7-8	7-8	*	*	*	*
B.I.1	*	*	*	*	5	5-6	6-7	7	7	7
B.I.2	*	*	*	5-6	6-7	7	8	7	7	*
B.I.3	*	*	7-8	8	8-9	8	8-9	7-8	*	*
B.I.4	8-9	8-9	8-9	9	9	9	*	*	*	*
B.II.1	*	*	*	*	3-4	5-6	7	6-7	6-7	6
B.II.2	*	*	*	5-6	6-7	8	6-7	6-7	6-7	*
B.II.3	*	*	6	7	8-9	8	8	8	*	*
B.II.4	7	7-8	8	9	8-9	8	*	*	*	*
Evaluación en el resto de la superficie										
“Primer”	Concentración de pigmento en volumen, %									
	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
A.I.1	*	*	*	*	4-5	5-6	6	7	7-8	7
A.I.2	*	*	*	6	6-7	7	7-8	7-8	8	*
A.I.3	*	*	7-8	7-8	8-9	8-9	8-9	8-9	*	*
A.I.4	8	8-9	9	9	8-9	8-9	*	*	*	*
A.II.1	*	*	*	*	4-5	5-6	6	6-7	7	7-8
A.II.2	*	*	5-6	6-7	6-7	7-8	7-8	7-8	7-8	*
A.II.3	*	*	7	7-8	8	8	7-8	7-8	*	*
A.II.4	7	7-8	8	8	8-9	8-9	*	*	*	*
B.I.1	*	*	*	*	5-6	6	6	7-8	7-8	7-8
B.I.2	*	*	*	6-7	7-8	7-8	8	8	8	*
B.I.3	*	*	8	8	8-9	8-9	8-9	8-9	*	*
B.I.4	9	9	9	9-10	9-10	9-10	*	*	*	*
B.II.1	*	*	*	*	5-6	6	6-7	7	7-8	8
B.II.2	*	*	*	6	6-7	7	7-8	8	8	*
B.II.3	*	*	7	7-8	8-9	8-9	8-9	8-9	*	*
B.II.4	7-8	8	8-9	9	9	9	*	*	*	*

**Tabla I.18. Grado de oxidación, ASTM D1654
Cámara de Niebla Salina, ASTM B117, 1500 horas**

La Tabla I.19 incluye un análisis separado por muestra de imprimación; indica los valores medio y la desviación estándar para cada composición. Los resultados estadísticos permiten corroborar lo arriba mencionado.

Estos resultados se fundamentarían en el reducido contacto eléctrico entre las partículas de ambos tipos de microzinc y el sustrato metálico, independientemente de que los productos de corrosión podrían no sólo incrementar la resistencia eléctrica de la película sino también que podrían disminuir la cantidad de zinc disponible. La incorporación de nanozinc parece haber favorecido la conductividad, además de promover la citada reducción de las PVC eficientes, según se desprende de la abundante cantidad de productos de corrosión del zinc observados visualmente, de los resultados de los potenciales de electrodo y de aquéllos obtenidos en la Cámara de Niebla Salina.

"Primer"	Grado de oxidación		Grado de ampollamiento		Valor medio global	Desviación estándar global
	Valor medio	Desviación estándar	Valor medio	Desviación estándar		
A.I.1	5,8	1,1	9,4	0,9	7,6	1,0
A.I.2	6,7	0,8	9,3	1,0	8,0	0,9
A.I.3	7,7	0,5	8,9	1,9	8,3	1,2
A.I.4	8,2	0,4	8,0	2,6	8,1	1,5
A.II.1	5,8	1,2	9,4	0,9	7,6	1,0
A.II.2	6,4	0,8	9,4	0,9	7,9	0,8
A.II.3	7,0	0,7	9,1	1,4	8,0	1,0
A.II.4	7,4	0,6	8,4	2,0	7,9	1,3
B.I.1	6,5	0,9	9,3	1,1	7,9	1,0
B.I.2	7,2	0,7	9,0	1,5	8,1	1,1
B.I.3	8,2	0,4	9,0	2,0	8,6	1,7
B.I.4	9,0	0,3	8,4	2,6	8,7	1,4
B.II.1	6,3	1,0	9,0	1,0	7,6	1,0
B.II.2	6,9	0,8	9,0	1,1	8,0	1,0
B.II.3	7,8	0,8	8,4	1,2	8,1	1,0
B.II.4	8,2	0,6	8,2	1,7	8,2	1,2

Tabla I.19. Valores medio y desviación estándar por composición

Los resultados del grado de corrosión sugieren que las formulaciones con mayor nivel de nanozinc en la pigmentación podrían conformar un ánodo demasiado activo, es decir con un desgaste innecesariamente elevado.

Grado de ampollamiento. Los resultados de los paneles experimentales expuestos durante 1000 horas en Cámara de Humedad Relativa 100% se incluyen en la Tabla I.20.

Las composiciones que incluyeron sólo microzinc no mostraron prácticamente ampollamiento; sin embargo, particularmente para los valores de la PVC más reducidos, los resultados de resistencia a la formación de ampollas empeoraron con la incorporación creciente de nanozinc en la pigmentación, lo cual sería atribuible a la citada mayor actividad galvánica de estas últimas imprimaciones: el fenómeno osmótico habría sido significativo como para promover el

ampollamiento en películas de reducida permeabilidad por estar alejadas de la PVC crítica, lo cual significa que las proyecciones estaban llenas de líquido (la presión osmótica superó la tensión de adhesión de la película).

La citada Tabla I.19 indica los valores medio para cada composición, lo cual verifica lo anteriormente aludido.

Grado de oxidación y grado de ampollamiento simultáneos. En función de las conclusiones alcanzadas resulta conveniente contemplar para el análisis de los resultados todos los valores de la PVC estudiados con el fin de otorgar un cierto margen de seguridad en la performance ante posibles heterogeneidades en la composición atribuible a una deficiente incorporación del zinc metálico y/o sedimentación del mismo en el envase previo a la aplicación de la imprimación.

"Primer"	Concentración de pigmento en volumen, %									
	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
A.I.1	*	*	*	*	9-F	9-F	10	10	10	10
A.I.2	*	*	*	8-F	9-F	10	10	10	10	*
A.I.3	*	*	8-MD	9-F	10	10	10	10	*	*
A.I.4	6-MD	8-MD	9-F	10	10	10	*	*	*	*
A.II.1	*	*	*	*	9-F	9-F	10	10	10	10
A.II.2	*	*	*	9-F	9-F	10	10	10	10	*
A.II.3	*	*	8-F	9-M	10	10	10	10	*	*
A.II.4	8-MD	9-M	9-F	10	10	10	*	*	*	*
B.I.1	*	*	*	*	8-F	9-F	9-F	10	10	10
B.I.2	*	*	*	8-M	8-F	10	10	10	10	*
B.I.3	*	*	8-MD	9-M	9-F	10	10	10	*	*
B.I.4	4-MD	8-F	9-F	10	10	10	*	*	*	*
B.II.1	*	*	*	*	8-F	9-F	10	10	10	10
B.II.2	*	*	*	8-F	9-F	9-F	10	10	10	*
B.II.3	*	*	8-F	8-F	9-F	10	10	10	*	*
B.II.4	8-M	8-M	9-F	10	10	10	*	*	*	*

**Tabla I.20. Grado de ampollamiento, ASTM D714
Cabina de Humedad Relativa 100%, ASTM D2247, 1000 horas**

Para ello, se calculó la varianza y posteriormente se realizó la prueba de Fisher F. Los resultados indican que las variables (efectos principales) tipo de ligante, composición de la pigmentación y la PVC de los imprimaciones exhiben una importante influencia sobre la eficiencia de los sistemas protectores.

Inicialmente se calculó el valor promedio del grado de corrosión correspondiente a las áreas con y sin corte; posteriormente, al valor obtenido se lo promedió con el valor medio del grado de ampollamiento, según el procedimiento antes empleado.

La Tabla I.21 incluye los valores medio del tratamiento estadístico para cada ensayo y los correspondientes al análisis simultáneo; el valor más elevado indica el mejor comportamiento en lo referente a la capacidad inhibidora de la corrosión y a la resistencia a la formación de ampollas.

Naturaleza del efecto	Tipo de efecto	Grado de corrosión			Grado de ampollamiento	Análisis simultáneo
		Corte en X	Área general	Valor medio		
Tipo de ligante	A	6,5	7,3	6,9	9,0	8,0
	B	7,2	7,8	7,5	8,8	8,2
D 50/50 de microzinc*	4 µm	7,0	7,8	7,4	8,8	8,1
	8 µm	6,6	7,4	7,0	9,0	8,0
Composición del inhibidor **	1	5,7	6,4	6,0	9,3	7,6
	2	6,4	7,2	6,8	9,2	8,0
	3	7,4	8,0	7,7	8,8	8,2
	4	7,8	8,6	8,2	8,2	8,2

*Microzinc solo o modificado con nanozinc

** Ver Tabla I.17

Tabla I.21. Valores medio del tratamiento estadístico simultáneo de todas las variables

Estos resultados ratifican el superior comportamiento del ligante nanoestructurado B con relación al comercial de tipo coloidal A, la ligera mayor eficiencia del microzinc de tamaño fino (4 µm) con respecto al de diámetro regular (8 µm) y la creciente mejor respuesta con el incremento del nivel de nanozinc. Sobre esta última variable de formulación considerada, resulta oportuno mencionar que las relaciones de microzinc/nanozinc 90/10 y 80/20 en peso presentaron idéntica capacidad protectora, producto de la mejora en la capacidad anticorrosiva y en la disminución de la resistencia a la formación de ampollas con el incremento de la cantidad de nanozinc en la pigmentación; sin embargo y según esta interpretación estadística simultánea de todos los efectos, se debería seleccionar la relación 80/20 por razones económicas ya que los productos pueden formularse con valores de la PVC más reducidos.

Los resultados de la Tabla I.19 que indica los valores medio para cada composición corroboran lo antes mencionado, aunque en este caso la muestra B.I.4 (ligante nanoestructurado; microzinc fino y relación microzinc/nanozinc 80/20) presentó una eficiencia ligeramente superior al de la pintura B.1.3 (similar ligante y microzinc pero con una relación microzinc/nanozinc 90/10). Esta conclusión emergente de la interpretación estadística separada por composición corrobora la

alcanzada cuando se realizó el análisis simultáneo de todas las variables.

I.4.5 Conclusiones

Los materiales de dimensiones nanométricas ofrecen propiedades interesantes para estudiar en el campo de la tecnología de las pinturas; los siguientes nanomateriales fueron exitosamente utilizados:

- La solución de nanosílice permitió la elaboración de imprimaciones acuosas eficientes basadas en un silicato inorgánico nanoestructurado de autocurado (alta relación sílice/álcali) como material formador de película.
- La solución bien dispersada de nanozinc como principal inhibidor mejoró la capacidad anticorrosiva y la resistencia a la formación de ampollas cuando fue mezclada con microzinc esférico para formular imprimaciones basadas en pigmentos no contaminantes del medio ambiente. Además, la incorporación de nanozinc condujo a imprimaciones más eficientes con valores más reducidos de la PVC y la consecuente disminución de costos.

I.5 SISTEMAS DE PINTURAS PARA LA PROTECCIÓN DEL ACERO CON PROPIEDADES RETARDANTES DEL FUEGO

El hierro y los aceros en general son susceptibles de corroerse debido a su alta inestabilidad energética. Además, si bien el hierro y los metales en general son considerados totalmente inmunes a la acción del fuego, demostraron en muchos casos que luego de la acción térmica como producto de una conflagración disminuyen sensiblemente sus propiedades mecánicas conforme a la elevación de la temperatura: así por ejemplo, desde 250 hasta 500 °C su resistencia mecánica se reduce hasta un 50% del valor original mientras que a los 750 °C la disminución puede ascender al 90%. Como referencia cabe mencionar que durante el incendio de un edificio, dependiendo de la carga de fuego del mismo, la temperatura usualmente varía entre los 700 y los 900 °C.

En función de lo anteriormente citado, se definió como objetivo fundamental del trabajo diseñar sistemas protectores pasivos que controlen la cinética del proceso corrosivo para hacerlo compatible con la vida útil estimada de la estructura y que simultáneamente le otorguen resistencia frente a la acción del fuego con el fin de permitir la evacuación de las personas en las instalaciones civiles e industriales.

I.5.1 Imprimantes anticorrosivos inorgánicos basados en silicatos metálicos y alquílicos

Pigmentación. Para ambos ligantes, se seleccionaron un zinc laminar (diámetro 50/50 10,5 μm ; pureza 99,5% en peso) como pigmento inhibidor de la corrosión metálica, silicato de calcio (diámetro 50/50 12,1 μm) como extendedor o espaciador de las partículas de zinc metálico y eventualmente hidroxifosfito de zinc (diámetro 50/50 3,0 μm) como pigmento inhibidor complementario. La composición de los diferentes productos experimentales se indica en la Tabla I.22 y la Tabla I.23.

Muestra	Relación en volumen pigmento/extendedor/inhibidor	PVC, %	CPVC, %
I.1	80,0/20,0/0,0	47,5	46/48
I.2	80,0/20,0/0,0	45,0	46/48
I.3	80,0/20,0/0,0	42,5	46/48
I.4	80,0/20,0/0,0	40,0	46/48
II.1	65,0/25,0/10,0	45,0	44/46
II.2	65,0/25,0/10,0	42,5	44/46
II.3	65,0/25,0/10,0	40,0	44/46
II.4	65,0/25,0/10,0	37,5	44/46

Tabla I.22. Ligantes basados en silicato de sodio

Muestra	Relación en volumen pigmento/extendedor/inhibidor	PVC, %	CPVC, %
III.1	80,0/20,0/0,0	40,0	38/40
III.2	80,0/20,0/0,0	37,5	38/40
III.3	80,0/20,0/0,0	35,0	38/40
III.4	80,0/20,0/0,0	32,5	38/40
IV.1	65,0/25,0/10,0	37,5	36/38
IV.2	65,0/25,0/10,0	35,0	36/38
IV.3	65,0/25,0/10,0	32,5	36/38
IV.4	65,0/25,0/10,0	30,0	36/38

Tabla I.23. Ligantes basados en silicato de etilo

Material formador de película. En un conjunto de muestras se empleó una solución de silicato de sodio (30% p/p, relación molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 5,0/1,0, Tabla I.24) y en otro se incluyó un silicato de etilo (grado de hidrólisis 80,0%, Tabla I.25).

Datos de pruebas preliminares en Cámara de Niebla Salina, con valores de la PVC de 10 a 70% para todas las formulaciones, permitieron definir el rango de la PVC más conveniente para estudiar en cada caso. Para ello se partió de la CPVC estimada en el ensayo de corrosión y de los resultados de permeabilidad sobre películas libres (75/80 μm) empleando el método de Gardner.

Muestra	Relación sílice/álcali	Densidad, °Be	Viscosidad, cP	pH
A	3,5/1,0	22,2	12,5	11,2
B	4,0/1,0	21,5	14,2	11,0
C	4,5/1,0	21,0	16,8	10,8
D	5,0/1,0	20,3	32,1	10,5
E	5,5/1,0	20,0	76,8	10,3

Tabla I.24. Propiedades de las soluciones de silicato de sodio, a 20 °C

Grado de hidrólisis, X = 0,80	Agua adicionada, % p/p sobre el silicato de etilo puro	13,8
	SiO ₂ , % p/p en el polisilicato	67,0
Composición del material impregnante parcialmente hidrolizado, % p/p	SiO ₂	25,3
	Polisilicato	37,8
	Alcohol etílico	62,2
Alcohol para obtener 15% de sílice en el material impregnante	Alcohol isopropílico, g/100 g de impregnante	68,7

Tabla I.25. Características del silicato de etilo prehidrolizado

Se seleccionaron valores de la PVC que oscilaron de 42,5 a 50,0% para las formulaciones basadas en silicato de sodio (CPVC estimada en 50/52% para las formulaciones con zinc laminar/extendedor y en 48/50% para las composiciones tripigmentadas) y de 30,0 a 37,5% para aquéllas con silicato de etilo como ligante (CPVC estimada en 38/40% para las pinturas modificadas con extendedor y en 36/38% para las que incluyen además el pigmento inhibidor complementario); en todos los casos, la variación de la PVC entre muestras consecutivas fue de 2,5%.

Preparación de las pinturas. En una primera etapa se dispersó el pigmento extendedor y eventualmente el inhibidor de la corrosión, según la formulación; el vehículo se incorporó en un molino de bolas de 1,0 litro de capacidad total y los pigmentos se dispersaron durante 24

horas. El control reológico permitió corroborar la eficiencia y la estabilidad de la dispersión del pigmento.

Este tipo de composiciones se preparan en doble envase con el fin de evitar la reacción del zinc metálico con cualquier vestigio de humedad; además, el sistema podría gelificarse debido a la reacción entre los ácidos silícicos y los cationes zinc. En consecuencia, previo a la aplicación del “primer”, en un equipo de agitación de alta velocidad de agitación se dispersó el zinc metálico durante 180 segundos a 1400 rpm, Tabla I.12.

I.5.2 Pinturas intermedias selladoras basadas en silicatos de sodio y de etilo

Material formador de película. Se empleó el silicato de sodio y el silicato de etilo arriba mencionados. La composición de los diferentes productos experimentales se indica en la Tabla I.26.

Pigmentación. Para ambos ligantes, se seleccionó óxido de hierro micáceo (Fe_2O_3 ; D50/50 16,5 μm ; pureza 87,2%) y mica ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; D50/50 10,2 μm). La relación cuantitativa entre el pigmento y el ligante, expresado en términos de la PVC, fue 25,0% con el fin de diseñar una película de baja permeabilidad al oxígeno, al agua y al vapor de agua.

Muestra	Ligante	Relación óxido de hierro micáceo/mica, v/v	PVC, %
V	Silicato de sodio	50,0 /50,0	25,0
VI	Silicato de etilo	50,0 /50,0	25,0

Tabla I.26. Composición de las pinturas intermedias

Preparación de las pinturas. En una primera etapa involucró la dispersión del pigmento extendedor (mica) en el vehículo correspondiente (silicato de etilo o silicato de sodio) en un molino de bolas de un litro de capacidad total durante 24 horas. En este caso, también se realizó un control reológico para corroborar la eficiencia y la estabilidad de la dispersión. Si bien el óxido de hierro micáceo presenta una elevada inercia química, en ambas formulaciones y con el fin de otorgarle al sistema prolongada estabilidad en el envase (las reacciones entre los ácidos silícicos y el ion férrico proveniente del óxido de hierro micáceo podrían conducir a la gelificación), la incorporación de este pigmento se realizó previo a la aplicación de la

pintura intermedia, empleando para ello un equipo de alta velocidad de agitación (180 segundos a 1400 rpm), Tabla I.12. El mencionado tiempo de dispersión fue ajustado, según las condiciones operativas del equipo, con el fin de alcanzar el diámetro medio de partícula del óxido de hierro micáceo especificado; la determinación se realizó microscópicamente.

I.5.3 Pinturas intumescentes

Como pinturas de terminación se seleccionaron dos productos intumescentes, una de ellas de base solvente (PVC 65,0%) y la otra de base acuosa tipo látex (PVC 75,0%).

En ambos casos, las pinturas basadas en resinas acrílicas puras (base solvente y tipo emulsión) fueron pigmentadas con una mezcla de dióxido de titanio (TiO_2 variedad rutilo; aspecto polvo blanco fino; densidad $4,1 \text{ g.cm}^{-3}$; absorción de aceite 39 g/100 g ; diámetro medio de partícula $0,25 \mu\text{m}$) y borato de zinc hidratado ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$; aspecto polvo blanco; densidad $3,9 \text{ g.cm}^{-3}$; absorción de aceite 28 g/100 g ; diámetro medio de partícula $5,20 \mu\text{m}$).

El **producto intumescente de base solvente** (Pintura VII) fue preparado por duplicado en molino de bolas de 3,3 litros de capacidad total, obteniéndose aproximadamente 700 cm^3 . La operación incluyó la preparación del vehículo en primera instancia, involucrando la disolución del material formador de película en la mezcla solvente, bajo agitación y a temperatura ambiente; luego de la filtración por succión para eliminar los insolubles, se incorporaron los correspondientes aditivos (modificador reológico, humectante y agente dispersante) en un nivel del 2,3% en volumen sobre los sólidos de la formulación. El vehículo, incorporado a la olla del molino, fue el medio líquido de viscosidad ajustada para la dispersión de los pigmentos durante 24 horas. Finalmente, las muestras fueron filtradas y almacenadas en ambiente de laboratorio.

En lo referente a la preparación de la **formulación de base acuosa** (Pintura VIII), ésta se llevó a cabo en un molino discontinuo de alta velocidad de agitación provisto de una doble camisa para termostatar el sistema durante la dispersión de los pigmentos. En una primera etapa se incorporó el agua, el tripolifosfato de potasio para ajustar el pH y los biocidas (bactericidas y fungicidas). Posteriormente, a elevada velocidad de corte (1400 rpm), se introdujo gradualmente el aditivo reológico (carboximetil celulosa de sodio) hasta conformar un gel de alta viscosidad (aproximadamente 10 minutos). Luego se incorporaron los agentes antiespuma y tensioactivos (humectantes y dispersantes de base poliácridato) y los pigmentos, bajo agitación intensa durante aproximadamente 30 minutos para alcanzar una adecuada dispersión. Finalmente, a baja velocidad de corte (aproximadamente 700 rpm), se

incorporó la emulsión, se ajustó el pH a un valor de 8,2 y se controló el contenido de sólidos.

I.5.4 Preparación de los paneles

Todos los paneles, preparados en forma similar a los de las experiencias anteriores, fueron protegidos inicialmente con los productos anticorrosivos basados en los silicatos de sodio o de etilo como material formador de película y en zinc laminar, silicato de calcio y eventualmente hidroxifosfito de zinc como pigmentos, Tabla I.27 y Tabla I.28.

Serie A		Serie B	
A.1	I.1 + V + VII	B.1	I.1 + VII
A.2	I.1 + VI + VII		
A.3	I.1 + V + VIII	B.3	I.1 + VIII
A.4	I.1 + VI + VIII		
A.5	I.2 + V + VII	B.5	I.2 + VII
A.6	I.2 + VI + VII		
A.7	I.2 + V + VIII	B.7	I.2 + VIII
A.8	I.2 + VI + VIII		
A.9	I.3 + V + VII	B.9	I.3 + VII
A.10	I.3 + VI + VII		
A.11	I.3 + V + VIII	B.11	I.3 + VIII
A.12	I.3 + VI + VIII		
A.13	I.4 + V + VII	B.13	I.4 + VII
A.14	I.4 + VI + VII		
A.15	I.4 + V + VIII	B.15	I.4 + VIII
A.16	I.4 + VI + VIII		

**Tabla I.27. Identificación de las muestras
Silicato de sodio, zinc laminar modificado con silicato de calcio**

La aplicación de las imprimaciones fue realizada con pincel (sólo una capa); el espesor de película seca (75/80 μm) fue medido con un equipo electromagnético que emplea patrones de espesor conocido como referencia sobre paneles arenados desnudos. Los bordes fueron reforzados aplicando por inmersión un sellador basado en derivados de acrílico estirenado; los paneles fueron preparados por duplicado y almacenados durante siete días a 20 ± 2 °C antes de iniciar la aplicación de las pinturas selladoras. Estas también fueron aplicadas con pincel sobre los "primers" secados y parcialmente curados, en una sola capa, con un espesor de película seca comprendido entre 45/50 μm ; la tensión superficial de estas pinturas fue ajustada convenientemente (38/40 dina.cm^{-1}) con el fin de evitar el fenómeno de "bubling". En esta etapa las probetas también permanecieron en ambiente de laboratorio durante siete días para cumplimentar las etapas de secado y curado.

Finalmente, se aplicaron las pinturas intumescentes experimentales con pincel alcanzando aproximadamente 180-200 μm de espesor de

película seca en tres capas (48 horas de intervalo entre ellas). En todos los casos, y con el fin de asegurar el curado de las películas para ensayo, las probetas fueron mantenidas en condiciones de laboratorio controladas durante siete días.

La identificación de los paneles experimentales se indica en la Tabla I.29 y la Tabla I.30. Se observa que la Serie A incluye en el sistema multicapa diseñado la aplicación de pintura intermedia; el diseño factorial para esta serie de 2 silicatos (“primers”) x 2 pigmentaciones (“primers”) x 4 PVC x 2 formulaciones intermedias x 2 pinturas intumescentes condujo a un total de 64 sistemas protectores de naturaleza anticorrosivo-ignífugo, los cuales fueron preparados por duplicado (128 paneles). En lo referente a la Serie B, dado que no incluye pinturas intermedias el diseño factorial (2 x 2 x 4 x 2) condujo a un total de 32 sistemas, los cuales también fueron preparados por duplicado (64 paneles).

Serie A		Serie B	
A.17	II.1 + V + VII	B.17	II.1 + VII
A.18	II.1 + VI + VII		
A.19	II.1 + V + VIII	B.19	II.1 + VIII
A.20	II.1 + VI + VIII		
A.21	II.2 + V + VII	B.21	II.2 + VII
A.22	II.2 + VI + VII		
A.23	II.2 + V + VIII	B.23	II.2 + VIII
A.24	II.2 + VI + VIII		
A.25	II.3 + V + VII	B.25	II.3 + VII
A.26	II.3 + VI + VII		
A.27	II.3 + V + VIII	B.27	II.3 + VIII
A.28	II.3 + VI + VIII		
A.29	II.4 + V + VII	B.29	II.4 + VII
A.30	II.4 + VI + VII		
A.31	II.4 + V + VIII	B.31	II.4 + VIII
A.32	II.4 + VI + VIII		

**Tabla I.28. Identificación de las muestras
Silicato de sodio, zinc laminar modificado con silicato de calcio y
hidroxifosfito de zinc**

I.5.5 Parte experimental

Los procedimientos estandarizados incluyeron ensayos en Cámara de Niebla Salina (ASTM B117) y Cabina de Humedad Relativa 100% (ASTM D2247). La evaluación de los comportamientos se realizó aplicando las Normas ASTM D1654 y ASTM D714 para determinar el **grado de oxidación** (área general del panel, Método B; 1500 horas) y el **grado de ampollamiento** (800 horas), respectivamente.

Serie A		Serie B	
A.33	III.1 + V + VII	B.33	III.1 + VII
A.34	III.1 + VI + VII		
A.35	III.1 + V + VIII	B.35	III.1 + VIII
A.36	III.1 + V + VIII		
A.37	III.2 + V + VII	B.37	III.2 + VII
A.38	III.2 + VI + VII		
A.39	III.2 + V + VIII	B.39	III.2 + VIII
A.40	III.2 + VI + VIII		
A.41	III.3 + V + VII	B.41	III.3 + VII
A.42	III.3 + VI + VII		
A.43	III.3 + V + VIII	B.43	III.3 + VIII
A.44	III.3 + VI + VIII		
A.45	III.4 + V + VII	B.45	III.4 + VII
A.46	III.4 + VI + VII		
A.47	III.4 + V + VIII	B.47	III.4 + VIII
A.48	III.4 + VI + VIII		

**Tabla I.29. Identificación de las muestras
Silicato de etilo, zinc laminar modificado con silicato de calcio**

Serie A		Serie B	
A.49	IV.1 + V + VII	B.49	IV.1 + VII
A.50	IV.1 + VI + VII		
A.51	IV.1 + V + VIII	B.51	IV.1 + VIII
A.52	IV.1 + V + VIII		
A.53	IV.2 + V + VII	B.53	IV.2 + VII
A.54	IV.2 + VI + VII		
A.55	IV.2 + V + VIII	B.55	IV.2 + VIII
A.56	IV.2 + VI + VIII		
A.57	IV.3 + V + VII	B.57	IV.3 + VII
A.58	IV.3 + VI + VII		
A.59	IV.3 + V + VIII	B.59	IV.3 + VIII
A.60	IV.3 + VI + VIII		
A.61	IV.4 + V + VII	B.61	IV.4 + VII
A.62	IV.4 + VI + VII		
A.63	IV.4 + V + VIII	B.63	IV.4 + VIII
A.64	IV.4 + VI + VIII		

**Tabla I.30. Identificación de las muestras
Silicato de etilo, zinc laminar modificado con silicato de calcio y
hidroxifosfito de zinc**

En lo referente a la capacidad retardante del fuego, esta se evaluó en un Túnel Inclinado que responde a la Norma ASTM D3806 (**avance de llama**) y en una Cabina OI bajo los lineamientos de la Norma ASTM D2863 (**índice de oxígeno**).

Para este estudio en particular también se realizó un ensayo de **conductividad térmica** diseñado para esta experiencia. Los paneles, de 200x300x3 mm, fueron preparados de manera similar a la indicada para los ensayos arriba citados. Las probetas fueron ubicadas en el equipo UL 94 Flame Chamber, evitando corrientes de aire. Un panel de acero desnudo, dispuesto en posición horizontal, fue seleccionado como referencia. El sistema de medida (cupla termoeléctrica) fue fijado en la cara superior del panel. Un mechero Bunsen se dispuso verticalmente en la cara inferior, a una distancia de 15 mm de la superficie; la intensidad de la llama se reguló de manera tal de alcanzar en la contracara una temperatura de 400 ± 5 °C luego de 25 minutos. Los paneles experimentales fueron ensayados de manera similar, evaluando la temperatura, a través de la citada termocupla, a la finalización de la experiencia. Paralelamente se determinó el **grado de intumescencia** (altura en mm de la capa esponjosa).

I.5.6 Resultados y discusión

Los resultados experimentales están incluidos desde la Tabla I.31 a la Tabla I.38.

Muestra	GO	GA	OI, %	AL, mm	CT, °C	AI, mm
A.1	8	9-F	> 50	0	198	23
A.2	8	9-F	> 50	0	188	25
A.3	9	9-M	> 50	0	192	24
A.4	9	8-F	> 50	0	195	24
A.5	7	8-F	> 50	0	186	26
A.6	8	9-F	> 50	0	193	24
A.7	8	9-F	> 50	0	199	23
A.8	8	8-F	> 50	0	185	26
A.9	7	8-F	> 50	0	187	25
A.10	8	8-F	> 50	0	185	27
A.11	7	8-F	> 50	0	193	24
A.12	8	8-F	> 50	0	187	26
A.13	8	8-F	> 50	0	191	24
A.14	8	8-F	> 50	0	192	25
A.15	7	8-F	> 50	0	192	24
A.16	7	8-F	> 50	0	186	26
R	0	---	---	0	400	---

Nota: GO, grado de oxidación; GA, grado de ampollamiento; OI, índice de oxígeno; AL, avance de llama; CT, conductividad térmica y AI, altura de la intumescencia

Tabla I.31. Resultados experimentales de la Serie A (sistemas protectores anticorrosivo-ignífugos con pintura intermedia)

Muestra	GO	GA	OI, %	AL, mm	CT, °C	AI, mm
B.1	7	9-M	> 50	0	195	24
B.3	8	7-F	> 50	0	190	24
B.5	7	8-M	> 50	0	193	24
B.7	7	8-M	> 50	0	198	23
B.9	6	8-M	> 50	0	186	26
B.11	7	8-M	> 50	0	192	24
B.13	7	7-M	> 50	0	195	23
B.15	7	8-M	> 50	0	188	25
R	0	---	---	0	400	---

Nota: GO, grado de oxidación; GA, grado de ampollamiento; OI, índice de oxígeno; AL, avance de llama; CT, conductividad térmica y AI, altura de la intumescencia

Tabla I.32. Resultados experimentales de la Serie B (sistemas protectores anticorrosivo-ignífugos sin pintura intermedia)

Muestra	GO	GA	OI, %	AL, mm	CT, °C	AI, mm
A.17	10	10	> 50	0	190	25
A.18	10	10	> 50	0	188	24
A.19	10	10	> 50	0	196	23
A.20	10	10	> 50	0	190	24
A.21	10	9-F	> 50	0	191	25
A.22	10	10	> 50	0	195	24
A.23	9	10	> 50	0	199	25
A.24	10	10	> 50	0	187	24
A.25	9	10	> 50	0	189	24
A.26	10	10	> 50	0	192	25
A.27	10	9-F	> 50	0	185	22
A.28	9	10	> 50	0	188	23
A.29	9	10	> 50	0	193	23
A.30	9	9-F	> 50	0	195	27
A.31	9	10	> 50	0	197	26
A.32	10	10	> 50	0	192	25
R	0		---	0	400	---

Nota: GO, grado de oxidación; GA, grado de ampollamiento; OI, índice de oxígeno; AL, avance de llama; CT, conductividad térmica y AI, altura de la intumescencia

Tabla I.33. Resultados experimentales de la Serie A (sistemas protectores anticorrosivo-ignífugos con pintura intermedia)

Muestra	GO	GA	OI, %	AL, mm	CT, °C	AI, mm
B.17	8	8-F	> 50	0	195	25
B.19	8	8-F	> 50	0	185	27
B.21	8	8-M	> 50	0	191	23
B.23	7	8-F	> 50	0	192	26
B.25	7	8-M	> 50	0	189	28
B.27	8	7-F	> 50	0	196	25
B.29	7	8-M	> 50	0	192	24
B.31	8	9-M	> 50	0	183	28
R	0	---	---	0	400	---

Nota: GO, grado de oxidación; GA, grado de ampollamiento; OI, índice de oxígeno; AL, avance de llama; CT, conductividad térmica y AI, altura de la intumescencia

Tabla I.34. Resultados experimentales de la Serie B (sistemas protectores anticorrosivo-ignífugos sin pintura intermedia)

Muestra	GO	GA	OI, %	AL, mm	CT, °C	AI, mm
A.33	9	10	> 50	0	192	27
A.34	9	9-F	> 50	0	185	23
A.35	9	10	> 50	0	190	22
A.36	9	9-F	> 50	0	191	26
A.37	9	10	> 50	0	189	28
A.38	8	10	> 50	0	197	21
A.39	8	9-F	> 50	0	192	26
A.40	9	9-F	> 50	0	183	23
A.41	8	9-F	> 50	0	189	24
A.42	8	8-F	> 50	0	186	26
A.43	8	8-F	> 50	0	181	28
A.44	8	9-F	> 50	0	194	25
A.45	8	9-F	> 50	0	197	22
A.46	7	8-F	> 50	0	193	27
A.47	8	9-F	> 50	0	197	26
A.48	8	8-F	> 50	0	181	23
R	0	---	---	0	400	---

Nota: GO, grado de oxidación; GA, grado de ampollamiento; OI, índice de oxígeno; AL, avance de llama; CT, conductividad térmica y AI, altura de la intumescencia

Tabla I.35. Resultados experimentales de la Serie A (sistemas protectores anticorrosivo-ignífugos con pintura intermedia)

Muestra	GO	GA	OI, %	AL, mm	CT, °C	AI, mm
B.33	8	9-F	> 50	0	189	26
B.35	8	9-F	> 50	0	193	22
B.37	8	8-F	> 50	0	197	27
B.39	8	8-F	> 50	0	190	24
B.41	8	8-F	> 50	0	201	23
B.43	7	8-F	> 50	0	190	26
B.45	8	8-M	> 50	0	188	27
B.47	8	8-F	> 50	0	189	25
R	0	---	---	0	400	---

Nota: GO, grado de oxidación; GA, grado de ampollamiento; OI, índice de oxígeno; AL, avance de llama; CT, conductividad térmica y AI, altura de la intumescencia

Tabla I.36. Resultados experimentales de la Serie B (sistemas protectores anticorrosivo-ignífugos sin pintura intermedia)

Muestra	GO	GA	OI, %	AL, mm	CT, °C	AI, mm
A.49	9	10	> 50	0	191	27
A.50	10	9-F	> 50	0	181	25
A.51	9	10	> 50	0	197	23
A.52	10	10	> 50	0	190	28
A.53	9	9-F	> 50	0	181	27
A.54	9	10	> 50	0	195	23
A.55	9	10	> 50	0	193	26
A.56	9	9-F	> 50	0	189	28
A.57	9	10	> 50	0	189	24
A.58	8	9-F	> 50	0	185	26
A.59	8	9-F	> 50	0	190	25
A.60	9	10	> 50	0	195	26
A.61	8	9-F	> 50	0	190	25
A.62	8	10	> 50	0	197	22
A.63	8	9-F	> 50	0	194	26
A.64	8	10	> 50	0	189	25
R	0	---	---	0	400	---

Nota: GO, grado de oxidación; GA, grado de ampollamiento; OI, índice de oxígeno; AL, avance de llama; CT, conductividad térmica y AI, altura de la intumescencia

Tabla I.37. Resultados experimentales de la Serie A (sistemas protectores anticorrosivo-ignífugos con pintura intermedia)

Muestra	GO	GA	OI, %	AL, mm	CT, °C	AI, mm
B.49	7	8-M	> 50	0	189	26
B.51	7	8-F	> 50	0	183	28
B.53	8	8-M	> 50	0	195	25
B.55	7	7-M	> 50	0	190	24
B.57	7	8-M	> 50	0	189	27
B.59	7	8-M	> 50	0	183	23
B.61	6	8-M	> 50	0	186	26
B.63	7	7-M	> 50	0	191	24
R	0	---	---	0	400	---

Nota: GO, grado de oxidación; GA, grado de ampollamiento; OI, índice de oxígeno; AL, avance de llama; CT, conductividad térmica y AI, altura de la intumescencia

Tabla I.38. Resultados experimentales de la Serie B (sistemas protectores anticorrosivo-ignífugos sin pintura intermedia)

Se calculó la varianza y posteriormente se realizó la prueba de Fisher F. Los resultados indican que las variables (efectos principales) composición de la pigmentación de los “primers” y aplicación o no de pintura intermedia exhibieron una importante influencia sobre la eficiencia anticorrosiva-ignífuga de los sistemas protectores; en el caso del efecto tipo de material formador de película, no influyó significativamente sobre la performance de los sistemas protectores. En lo referente a las pinturas intumescentes diseñadas no se determinó una diferencia significativa de comportamiento atribuible a las variables de formulación consideradas.

Con el fin de establecer la *eficiencia de cada sistema protector desde un punto de vista anticorrosivo*, en una primera etapa se promedió el valor del grado de corrosión correspondiente a las áreas sin corte y el grado de ampollamiento, Tabla I.39.

Los silicatos metálicos del tipo autocurado (elevada relación sílice/álcali) conforman excelentes materiales formadores de película. Estos silicatos inorgánicos permiten formular eficientes imprimaciones anticorrosivas tipo “zinc-rich” (elevadas concentraciones de pigmento en volumen) como así también “primers” basados en zinc laminar modificados (se empleó un extendedor y/o un pigmento inhibidor con el fin de espaciar la partículas del zinc laminar, es decir para controlar la elevada actividad galvánica que conduce a ampollamientos del tipo osmótico en las películas aplicadas). Todos los “primers” formulados presentaron excelente resistencia a la acción del fuego, lo que permitiría su empleo como pinturas de fondo en sistema multicapa para la protección anticorrosiva/ignífuga de estructuras metálicas portantes.

La principal ventaja del empleo de silicatos alcalinos para el tratamiento de sustratos contra la acción del fuego, además de la elevada eficiencia ignífuga y mínima expansión térmica, es que conduce a una disminución en la cantidad de humos desprendidos durante la conflagración con nula toxicidad; su reducido costo constituye otro

factor sobresaliente. Entre las desventajas más importantes merece citarse la elevada alcalinidad de las soluciones lo cual exige cuidados especiales para su manipulación.

Para pinturas inhibidoras de la corrosión metálica, se concluyó que es posible seleccionar un extendedor de alta absorción de aceite como separador de las partículas de zinc laminar, resultando sin embargo muy importante definir adecuadamente la PVC y la composición del pigmento (relación zinc laminar/extendedor) para obtener el mejor comportamiento. Por ejemplo, para el silicato de etilo prehidrolizado las imprimaciones con silicato de calcio sintético (absorción de aceite, 280) como extendedor presentaron un excelente comportamiento. También se concluyó que la incorporación de un pigmento inhibidor de la corrosión metálica a las imprimaciones anteriormente citadas mejora aún la eficiencia de los mismos.

Para estas excelentes muestras, el reducido contenido de zinc en la película seca (aproximadamente 20% en volumen) parece ser suficiente para alcanzar un funcionamiento óptimo para los dos ensayos acelerados considerados, lo que implica obtener una protección catódica efectiva del sustrato y también una acción galvánica controlada evitando así la presencia de grandes cantidades de productos de zinc solubles que promueven el fenómeno osmótico y en consecuencia el ampollamiento de la película.

Los datos indican que algunas imprimaciones de zinc laminar son muy versátiles ya que ellas pueden ser formuladas en un rango amplio de PVC sin modificar su performance. Presentaron además adecuada adhesión a sustratos metálicos previamente arenados o granallados (valores superiores a los 20 kg.cm⁻², modelo Elcometer 106), atribuible a que los “primers” formulados a base de silicatos alquílicos presentan reactividad con el mismo; exhibieron además elevada dureza y resistencia a la abrasión.

Otras determinaciones sobre las pinturas arriba citadas pusieron de manifiesto su excelente comportamiento hasta una temperatura de 500 °C, con retención de sus propiedades filmógenas (adhesión, dureza y resistencia a la abrasión), luego de varios ciclos térmicos entre la temperatura ambiente y 500 °C; la cinética de calentamiento/enfriamiento tampoco afectó las propiedades de la película.

Otras conclusiones adicionales fueron obtenidas al establecer la influencia de la PVC de los “primers” anticorrosivos, a través del cálculo de los valores promedio de la resistencia a la oxidación y a la formación de ampollas, Tabla I.39. Se observa que a medida que disminuye la PVC también decrece la capacidad protectora; ello se podría fundamentar en una menor disponibilidad de zinc metálico en la película seca que acorta la vida útil en servicio y también en una permeabilidad más reducida por estar más alejado del valor crítico. No

obstante, resulta oportuno mencionar que inclusive aquellos “primers” de PVC más reducido exhibieron un satisfactorio comportamiento luego de 1500 horas de exposición en Cámara de Niebla Salina y 800 horas de envejecimiento en Cabina de Humedad Relativa 100%.

En relación a la *capa de terminación ignífuga* de los sistemas protectores diseñados (una de ellas de base solvente con PVC de 65,0% y la otra de base acuosa tipo látex con PVC de 75,0%), éstas presentaron un excelente comportamiento frente a la acción del fuego, no estableciéndose diferencias sensibles como ya se mencionara entre ambas formulaciones; además, la significativa altura de la intumescencia registrada se correlacionó directamente con los resultados obtenidos en los ensayos realizados.

PVC, %	Serie A			Serie B		
	“Primers”	CA	Valor medio	“Primers”	CA	Valor medio
47,5	A.1/A.4	8,1	7,8	B.1/B.3	7,3	6,8
45,0	A.5/A.8	7,9		B.5/B.7	7,0	
42,5	A.9/A.12	7,7		B.9/B.11	6,5	
40,0	A.13/A.16	7,7		B.13/B.15	6,6	
45,0	A.17/A.20	10,0	9,6	B.17/B.19	7,9	7,4
42,5	A.21/A.24	9,7		B.21/B.23	7,3	
40,0	A.25/A.28	9,5		B.25/B.27	7,2	
37,5	A.29/A.32	9,4		B.29/B.31	7,1	
40,0	A.33/A.36	9,0	8,4	B.33/B.35	8,1	7,8
37,5	A.37/A.40	8,8		B.37/B.39	7,9	
35,0	A.41/A.44	8,0		B.41/B.43	7,6	
32,5	A.45/A.48	7,9		B.45/B.47	7,6	
37,5	A.49/A.52	9,5	9,0	B.49/B.51	7,1	6,8
35,0	A.53/A.56	9,0		B.53/B.55	6,9	
32,5	A.57/A.60	8,8		B.57/B.59	6,8	
30,0	A.61/A.64	8,6		B.61/B.63	6,4	

Nota: CA, Capacidad anticorrosiva

Tabla I.39. Influencia de la PVC de los “primers” anticorrosivos

Con respecto al comportamiento frente al fuego, también se establecieron para los diferentes ensayos experimentales valores numéricos que oscilaron desde 0 hasta 10. Así por ejemplo, para el ensayo OI se le asignaron los valores 0 y 10 para 16 y $\geq 50\%$, respectivamente; para el avance de llama en el Túnel Inclinado 0 y 10 para 555 y 0 mm, respectivamente y finalmente para la conductividad térmica 0 y 10 para 400 y ≤ 200 °C, respectivamente; en todos los casos se consideraron valores intermedios. Se calcularon los valores promedios de los tres ensayos considerados.

En la última etapa de la interpretación estadística, se promediaron los valores que reflejan la capacidad anticorrosiva y la resistencia frente a

la acción del fuego. Así también se obtuvieron los valores promedio correspondientes a las variables (efectos principales) consideradas en este estudio. El valor promedio más elevado indica el mejor comportamiento, Tabla I.40.

Los resultados permiten corroborar lo concluido en el análisis por separado de la capacidad anticorrosiva y el comportamiento frente a la acción del fuego de los sistemas de pinturas.

INFLUENCIA DEL TIPO DE MATERIAL FORMADOR DE PELÍCULA	
Silicato de sodio	Silicato de etilo
8,9	9,0

INFLUENCIA DE LA APLICACIÓN DE PINTURA INTERMEDIA	
Serie A	Serie B
9,4	8,6

INFLUENCIA DEL TIPO DE PIGMENTACIÓN	
Zinc laminar/extendedor, relación 80/20 v/v	Zinc laminar/extendedor/inhibidor, relación 65/25/10 v/v
8,8	9,1

INFLUENCIA DEL TIPO DE PINTURA INTUMESCENTE	
Acrílica base solvente orgánico	Emulsión acrílica
9,0	8,9

Tabla I.40. Resultados estadísticos

CAPÍTULO II. TEORÍA Y PRÁCTICA DEL USO DE FIBRAS EN PINTURAS

II.1 GENERALIDADES SOBRE LAS FIBRAS

La mayoría de las tecnologías modernas requiere materiales con una combinación inusual de propiedades, imposibles de diseñar con los existentes en forma individual. Esta necesidad es muy evidente en aplicaciones espaciales, subacuáticas y en los transportes.

Así, por ejemplo, en la industria aeronáutica se solicitan cada vez más materiales de baja densidad que sean resistentes y rígidos, pero también con muy buen comportamiento frente a impactos, a la abrasión y a la corrosión simultáneamente.

Las combinaciones de propiedades de los materiales se han ampliado mediante el desarrollo de materiales compuestos. Estos son sistemas multifase obtenidos artificialmente (“composite” o FRP, “fiber-reinforced polymer”).

En el ámbito internacional, en muchos laboratorios de investigación y desarrollo en tecnología de pinturas y recubrimientos se está estudiando la influencia de fibras de refuerzo sobre el comportamiento de la película en servicio, las propiedades físico-mecánicas y su aspecto superficial. Estos sistemas híbridos se formulan y elaboran con fibras de refuerzo de diferentes características físicas y químicas.

Se define como fibra a cualquier material que tiene una relación mínima de largo/promedio de la dimensión transversal de 10/1. Además la dimensión transversal no debe superar los 250 μm .

Las fases constituyentes, separadas por una interfase, pueden ser química o físicamente distintas. Están conformadas por una matriz o fase continua (por ejemplo, un material polimérico) y otra discontinua o dispersa (por ejemplo, fibras de refuerzo); la Figura II.1 muestra fibras dispuestas unidireccionalmente.

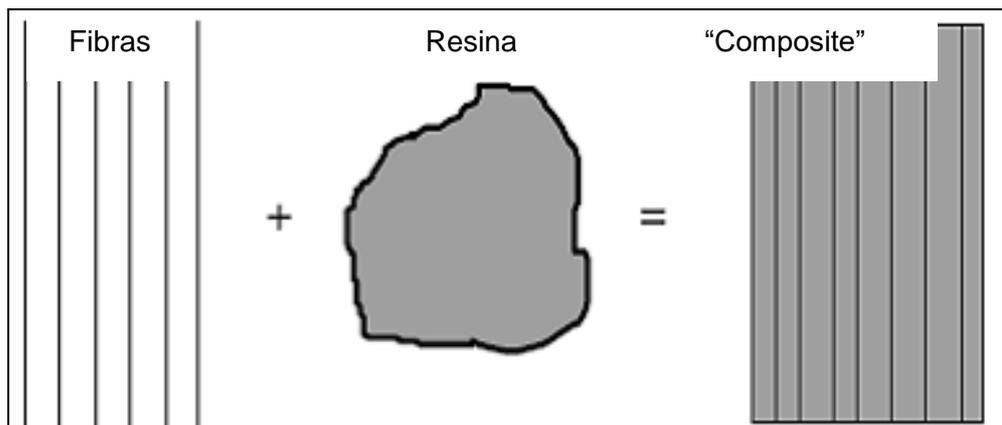


Figura II.1. Conformación de un material compuesto

Este diseño ha combinado entre otros, ciertos metales, cerámicas y polímeros, produciendo una nueva generación de materiales con una mejor rigidez, tenacidad y resistencia a la tracción tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas.

Las propiedades de los materiales compuestos dependen fuertemente de las características físicas y químicas de las fases constituyentes, de sus proporciones relativas y de la geometría de las fases dispersas.

II.1.1 Funciones de las fibras y de la matriz

Para comprender el comportamiento global de los materiales compuestos resulta importante conocer la función de cada componente del sistema. Con respecto a las fibras, estas son las siguientes:

- Aportar la resistencia a la tracción requerida al material compuesto.
- Soportar las tensiones internas para evitar la formación de grietas.
- Regular la dureza y la elasticidad.
- Proveer conductividad o aislamiento eléctrico.

Por su parte, la matriz debe realizar las siguientes acciones:

- Obligar a las fibras a trabajar en forma conjunta, para lo cual le debe transferir los esfuerzos de tracción.
- Aislar las fibras entre ellas para que trabajen en forma separada con el fin de controlar la propagación de fisuras en el soporte.

Lo más importante a tener en cuenta es que la fibra es el componente que “absorbe” los esfuerzos de tracción en la dirección axial a las mismas.

En sentido perpendicular a la dirección de las fibras, las propiedades resistentes serán exclusivamente las que aporta la matriz polimérica, siendo claramente inferiores.

Uno de los factores más importantes a la hora de seleccionar un sistema es la compatibilidad de la matriz con la fibra de refuerzo. Esto implica que no debe existir ninguna reacción química indeseable en la interfase matriz-fibra de refuerzo.

En algunas ocasiones, las reacciones en la interfase pueden conducir a la formación de compuestos intermetálicos los que pueden afectar negativamente la transferencia de carga a la que puede estar sometido el “composite” hacia las fibras. Los productos de reacción también pueden actuar como lugares para la nucleación de grietas.

La matriz actúa como un revestimiento de protección de las fibras, protegiéndolas frente a ataques mecánicos (golpes, fricción, etc.) y químicos (ácidos, álcalis, etc.).

En resumen, las principales funciones de la matriz en un material compuesto son mantener las fibras de refuerzo en su posición de trabajo y además distribuir eficientemente la carga entre ellos.

II.1.2 Clasificación de los materiales compuestos

En general, la fase continua del sistema es el componente más “débil” del material compuesto y por lo tanto el más susceptible a presentar defectos tanto de fabricación como de envejecimiento por reacciones internas del sistema o por la agresividad del medio en el cual se encuentra inserto.

La naturaleza de la matriz depende de las condiciones operativas para la que se diseña el material compuesto como así también de las características físicas y químicas del medio.

En los materiales compuestos, generalmente la fase continua es de naturaleza polimérica con refuerzos poliméricos, metálicos o cerámicos (90% de la producción mundial); metálica con materiales dispersos metálicos o cerámicos (8% del total) y cerámica con fibras metálicas o cerámicas (2% de la producción). Algunos ejemplos son los siguientes:

Matriz metálica. Este tipo de “composite” se elabora fundamentalmente para componentes aeroespaciales y para motores de diversas características. Está usualmente reforzada con fibras continuas y discontinuas y además con partículas de diferente morfología.

Un ejemplo característico está dado por las aleaciones de aluminio reforzadas con fibras de boro, de alúmina, carburo de silicio, etc.

Matriz cerámica. Las principales fibras de refuerzo que se emplean en este tipo de matrices son el carburo de silicio y el óxido de aluminio. Se elaboran diferentes materiales cerámicos con fines muy específicos.

Matriz polimérica. La principal característica de este tipo de material compuesto es, en general, su elevada resistencia a la corrosión y a los agentes químicos. Esto fundamenta su creciente empleo en la industria de la pintura.

Las principales matrices son formuladas con resinas poliéster, vinílicas, epoxídicas y fenólicas.

Las fibras de refuerzo más empleadas son las de vidrio, carbón, aramida (poliamidas aromáticas), boro, polietileno, alúmina y cuarzo, ya sea en forma simple o combinada.

En general, la matriz polimérica está constituida por alguna resina termoendurecible o termoplástica.

Ejemplos de “composites” de matriz termoendurecible incluyen materiales epoxídicos, cianatos, bismaleimidas, poliimidas, poliuretanos, poliisocianuratos y similares.

Entre los de matriz termoplástica apropiada se encuentran las poliamidas, poliolefinas, polioximetilenos, polisulfonas, polietersulfonas, polietercetonas, sulfuros de polifenileno, éteres de polifenileno, poliésteres (incluyendo los poliésteres cristalinos líquidos), poliestireno, poliuretanos termoplásticos y similares.

Desde luego, estas listas de polímeros termoendurecibles y termoplásticos son ilustrativas y no limitantes. Las combinaciones de estos polímeros termoendurecibles y termoplásticos también son apropiadas.

II.2 EMPLEO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

II.2.1 Fibras y “composites” diversos

En la actualidad estos tipos de materiales se consideran demandantes ideales para microprocesadores, placas de asiento de módulos de potencia y difusión de calor. También se ha incrementado su uso en la industria automotriz para intentar reducir los costos.

Además, se emplean en motores para disminuir el peso, para soportar los incrementos de temperatura, para mejorar propiedades como la resistencia al desgaste, lubricidad, etc.

En la industria aeroespacial, su uso también contribuye a la disminución de peso de sus componentes, al eficiente empaquetamiento de algunos dispositivos electrónicos para protegerlos de la humedad y otros riesgos ambientales, etc.

Este tipo de sistemas también han sido útiles para fabricar cañas de pescar, raquetas de tenis e incluso palos de golf.

Otros “composites” se elaboran directamente con el material usualmente empleado con fines específicos como matriz y con la incorporación de fibras especiales para cada caso. Así, por ejemplo, de carbono o poliméricas para mejorar las propiedades del hormigón, de polipropileno, aligeradas con perlas de poliestireno expandido para el refuerzo del yeso en la construcción, de diversa naturaleza química

para evitar fisuras en puentes y pavimentos; de diferentes características para reducir la conductividad térmica en cerámicas; etc.

En el campo de construcción civil el uso de las fibras de refuerzo se fundamenta en la búsqueda de la reducción de las densidades de los materiales (puede alcanzar hasta el 50% del valor original).

Por lo tanto y dado las mejoradas propiedades fisicomecánicas, el peso de los elementos constructivos que pueden elaborarse con estos “composites” disminuye sensiblemente.

Actualmente, frente a la explosión de la nanotecnología se están utilizando también fibras de refuerzo de dimensiones nanométricas. Así, por ejemplo, ya se desarrollado tecnologías que permiten manufacturar materiales compuestos laminados con nanofibras de carbono y microfibras de vidrio dispersadas en resinas poliésteres con vistas a su futura aplicación en la industria del automóvil.

En el campo textil (ropa de vestir, alfombras, cortinas, etc.), se están empleando fibras de refuerzo de diferente naturaleza química como materiales alternativos al amianto por los riesgos para la salud que este presenta. Las ventajas y desventajas en este campo de cada una de las fibras actualmente en uso, en relación con el amianto, son las siguientes:

Fibras de amianto. Se emplean para elaborar tejidos resistentes a la acción del fuego ya que soportan altas temperaturas de trabajo (500 °C) y para conferirle a los mismos excelente resistencia química.

Sin embargo, las telas que tienen incorporado este material como refuerzo son pesadas y de difícil lavado, además de la ya citada acción fuertemente agresiva para la salud humana.

Fibras de carbón. Los tejidos con esta fibra son livianos (baja densidad) y soportan también una elevada temperatura de trabajo continuo (alrededor de 450 °C). Por otro lado, resulta oportuno mencionar que presentan una reducida resistencia a la tracción y fundamentalmente que eliminan cianuro de hidrógeno durante su combustión (gas altamente tóxico).

Fibras de vidrio. Las ventajas fundamentales son la elevada resistencia química por su propia naturaleza, el satisfactorio comportamiento a temperaturas de exposición continua de hasta los 350 °C, su bajo costo, la alta resistencia a la tracción y su buena procesabilidad. La principal desventaja es que resulta altamente irritante para la piel.

Fibras de aramida. Estas poliamidas aromáticas tienen baja densidad, pueden elaborarse con un bajo módulo de elasticidad lo que permite la manufactura de textiles muy flexibles, otorgan suavidad a los tejidos y resisten una temperatura de trabajo de alrededor de los 250 °C.

Sin embargo, sus fibras son quebradizas, difíciles de procesar (cortar, tejer, etc.) y resisten pobremente a la acción de la fracción UV de la luz solar.

Fibras de polietileno. Se pueden fabricar con pesos moleculares muy altos, lo cual le confiere propiedades mecánicas similares a las fibras de aramida y con menor densidad que aquellas (alrededor de un 30%). Otras ventajas es que presentan elevada resistencia química y a la abrasión, baja absorción de humedad, etc.

Su desventaja más significativa es su reducida temperatura máxima de servicio (punto de fusión alrededor de los 140 °C), por lo que se emplean con regular suceso en textiles.

En función de lo arriba mencionado en cuanto al uso de fibras en diferentes materiales, las investigaciones científicas y tecnológicas en el campo de la tecnología de pinturas se han incrementado sensiblemente en los últimos tiempos en el ámbito internacional empleando ya sea fibras de diferente naturaleza química.

II.2.2 Fibras de refuerzo en pinturas y recubrimientos

Semiconductoras. Los términos “fibras de refuerzo conductoras”, “fibras conductoras” y similares se refieren a fibras que exhiben una marcada conductividad eléctrica.

Por ejemplo, las fibras de carbono (que abarcan desde fibras amorfas hasta fibras de grafito), las fibras de carburo de silicio, las fibras de nitruro de boro, las fibras de nitruro de silicio y similares, cuya conductividad se considera demasiado elevada para ser aislante. Generalmente, la conductividad de las mencionadas fibras las sitúa en la categoría de semiconductores.

Fibras de carbón. Las fibras de carbón se elaboran por pirólisis controlada y ciclización de ciertos precursores orgánicos tal como el poliacrilonitrilo (PAN), Figura II.2.

Estas fibras tienen como propiedades físicas una baja densidad (entre 1,5 y 2,0 g.cm⁻³), reducida resistencia a la tracción y elevada rigidez. Sus propiedades mecánicas, como se mencionara, no se deterioran por la acción de la temperatura hasta valores cercanos a los 450 °C. En pinturas se emplean fibras de carbón con valores promedio de 1100 µm y 90 µm para el largo y la dimensión transversal, respectivamente.

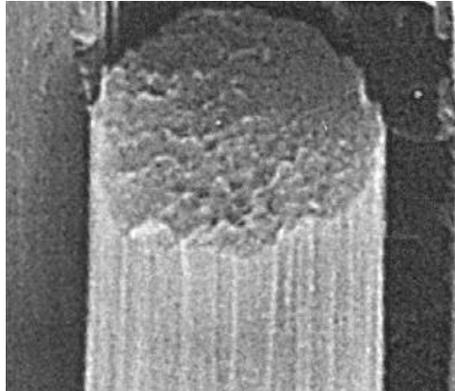


Figura II. 2. Fibra de carbón

Fibras de grafito. El grafito es una forma alotrópica del carbón (hexagonalmente cristalizado). Presenta color negro con brillo metálico, es refractario, se exfolia con facilidad y es no magnético; tiene una densidad a 25 °C de 2,267 g.cm⁻³. Las fibras de grafito se manufacturan a partir de dos tipos de materias primas:

- Fibras “pan” (poliacrilonitrilo), las cuales son del tipo polimérico de origen textil.
- Fibras “pitch”, las que se obtienen de la brea de alquitrán de hulla o bien petróleo purificado.

Las primeras, son las más extendidas en la producción de estas fibras, mientras que las fibras “pitch” aportan mayor rigidez aunque son más frágiles (se fracturan con menor elongación porcentual).

Durante el proceso de fabricación, las materias primas se exponen a la oxidación dado que se emplean para ello temperaturas extremadamente altas. Posteriormente, pasan por procesos de carbonización y grafitización. Durante estos últimos, las fibras originales sufren una serie de cambios a nivel químico que les aportan mayores relaciones de rigidez-peso y de resistencia a la tracción-peso.

Se emplea usualmente en pinturas como pigmento para otorgar propiedades conductoras a la película.

En la dirección perpendicular a las capas presenta una baja conductividad de la electricidad, la que aumenta con la temperatura, razón por la cual se comporta en esa dirección como un semiconductor. A lo largo de las capas la conductividad es mayor y aumenta también proporcionalmente con la temperatura, lo que le confiere características de un conductor semimetálico.

El grafito está conformado por escamas o láminas cristalinas adheridas entre sí, las que son responsables de la citada exfoliación. Los electrones que se encuentran entre capa y capa son los que conducen la electricidad. Estos son los que le confieren a su vez el aludido brillo (la luz se refleja sobre la nube electrónica).

En pinturas se emplean fibras de grafito con valores promedio similares a los ya citados para las fibras de carbón.

Fibras de carburo de silicio. El carburo de silicio (SiC), también llamado carborundo, es un carburo covalente de relación estequiométrica 1:1 y que tiene una estructura de diamante, a pesar del diferente tamaño de los átomos de C y de Si que podría impedir la misma. La citada estructura le confiere una elevada dureza.

Este compuesto se lo puede definir como una aleación sólida. Se basa en que sobre la estructura anfitriona (C en forma de diamante) se reemplazan átomos de este por otros de Si, siempre y cuando que el espacio disponible sea similar al tamaño del átomo que lo va a ocupar.

El carburo de silicio se trata de un material semiconductor y refractario. Presenta muchas ventajas para ser utilizado en dispositivos que trabajan en condiciones extremas de temperatura, tensión eléctrica y frecuencia.

El carburo de silicio puede soportar un gradiente de un campo eléctrico de hasta ocho veces mayor que el silicio puro o que el arseniuro de galio sin que la rotura tenga lugar, razón por la cual es de utilidad en la fabricación de diodos, transistores, etc. Además, presenta la ventaja de poder manufacturarse con una elevada densidad de empaquetamiento en los circuitos integrados.

Debido a la elevada velocidad de saturación de portadores de carga es posible emplear SiC para dispositivos que trabajen a altas frecuencias, ya sean radiofrecuencias o microondas.

Finalmente, resulta oportuno mencionar que exhibe una dureza de aproximadamente 9 en la escala de Mohs, la cual le proporciona una elevada resistencia mecánica que junto a sus propiedades eléctricas arriba citadas hacen que dispositivos basados en SiC ofrezcan numerosos beneficios frente a otros semiconductores. Además, estas fibras son muy estables incluso en condiciones muy oxidantes.

En pinturas se emplea carburo de silicio en forma de fibra con valores promedio de 1130 μm y 88 μm para el largo y la dimensión transversal, respectivamente.

Fibras de nitruro de silicio. El nitruro de silicio (Si_3N_4) se presenta en tres estructuras cristalográficas diferentes (α , β y γ). Industrialmente se

lo obtiene por reacción directa entre el silicio y el nitrógeno a temperaturas entre 1300 y 1400 °C.

El nitruro de silicio es un material frecuentemente empleado en la manufactura de cerámicas estructurales con elevadas solicitudes de tensión mecánica y resistencia al desgaste. Presenta un módulo de elasticidad moderadamente elevado y una resistencia a la fractura excepcionalmente alta, lo cual lo hace atractivo para su empleo en forma de fibra como material de refuerzo para películas de pintura. Se comporta como un semiconductor y tiene una densidad a 25 °C de 3,443 g.cm⁻³.

En pinturas se utiliza la forma hexagonal fase β en forma de fibra, con valores promedio respectivamente de 1205 μm y 102 μm para el largo y la dimensión transversal.

Fibras de nitruro de boro. El nitruro de boro (BN) es un compuesto binario del boro, que consiste en proporciones iguales de boro y nitrógeno. El compuesto es isoelectrónico al carbono (el boro aporta 3 electrones de valencia y el nitrógeno 5) por lo que el nitruro de boro tiene formas polimórficas, homólogas a los alótropos del carbono.

El nitruro cúbico de boro (c-BN) es un material artificial extremadamente duro, aunque de una dureza menor a la del diamante. Al igual que el anterior, el c-BN es un aislante eléctrico y un excelente conductor de la energía térmica. Es ampliamente utilizado como un abrasivo para herramientas industriales, en especial para el mecanizado de aceros aleados y materiales de gran dureza.

Los BN hexagonales se pueden preparar bajo la forma de fibras, estructuralmente similares a las fibras del carbón, razón por la cual frecuentemente se lo denomina "fibra blanca del carbón". Éstas pueden ser preparadas por la descomposición térmica, a aproximadamente 1800 °C, de fibras de borazina con la adición del óxido del boro en una atmósfera de nitrógeno.

También puede ser preparado por la descomposición térmica, alrededor de los 1000 °C, de fibras de celulosa impregnadas con ácido bórico o tetraborato del amonio en una atmósfera de amoníaco/nitrógeno.

Las fibras del nitruro del boro se utilizan como refuerzo en materiales compuestos basados en matrices poliméricas, cerámicas y metálicas.

En pinturas se utilizan en forma de fibras, con valores promedio respectivamente de 980 μm y 110 μm para el largo y la dimensión transversal.

Aislantes. Las fibras con características aislantes desde un punto de vista eléctrico más ampliamente usadas son las siguientes:

Fibras de vidrio. El vidrio es un material duro, transparente y amorfo. Se obtiene por fusión a aproximadamente 1.500 °C a partir de la sílice (SiO_2), el carbonato de sodio (Na_2CO_3) y la piedra caliza (CaCO_3). Tiene una densidad a 25°C de 2,491 g.cm⁻³.

Las propiedades más relevantes que presenta el vidrio son el satisfactorio comportamiento frente al ataque por agentes químicos, la alta resistencia eléctrica y el elevado módulo de elasticidad en relación a un material formador de película adecuadamente plastificado.

La fibra de vidrio (“fiberglass”) es un material fibroso obtenido al hacer fluir vidrio fundido a través de una pieza de agujeros muy finos. Al solidificarse, presenta la suficiente flexibilidad para ser empleado como fibra.

Las fibras de vidrio se las emplea, además de la ya citada industria textil, para construir cascos de veleros, terminaciones de tablas de surf, cables de fibra óptica utilizados en el mundo de las telecomunicaciones para transmitir señales lumínicas, producidas por láser o LEDs. También se utiliza habitualmente como aislante térmico en la construcción, en forma de mantas o paneles de unos pocos centímetros de espesor.

Entre sus principales propiedades para su empleo en pinturas, merecen citarse el buen aislamiento térmico, su inercia frente a ácidos, su bajo costo y su elevada resistencia térmica, etc. En pinturas se emplean fibras de vidrio con valores promedio de 955 y 86 µm para el largo y la dimensión transversal, respectivamente.

Fibras de alúmina. Las fibras de alúmina policristalina se pueden elaborar por extrusión partiendo de una densa mezcla de polvos finos de alúmina en suspensión en una matriz de alginato. Luego se sinteriza la masa fibrosa a alta temperatura.

Las fibras de alúmina son muy fuertes desde un punto de vista mecánico y además son resistentes a temperaturas tan elevadas como los 900-1000 °C.

Las fibras utilizadas para manufacturar diversos materiales compuestos son relativamente no inflamables, por lo que no requieren un tratamiento superficial previo. Sin embargo, a altas temperaturas se ablandan o se funden y por lo tanto su resistencia mecánica se reduce sensiblemente.

Las fibras de alúmina son muy rígidas (elevado módulo de elasticidad); usualmente tienen una densidad entre 3 y 4 g.cm⁻³. Estas fibras se utilizan con resinas epoxi, fenólicas, etc. con valores promedio de 1150 y 95 µm para el largo y la dimensión transversal, respectivamente.

Fibras de cuarzo. El cuarzo es una sílice cristalina (romboédrica) por lo que no es susceptible de exfoliación; químicamente es dióxido de silicio (SiO_2). Se presenta usualmente incoloro (estado puro), pero puede adoptar numerosas tonalidades si lleva impurezas; su dureza es tal que puede rayar los aceros comunes.

Es un material aislante desde el punto de vista eléctrico; su densidad a 25°C es $2,650 \text{ g.cm}^{-3}$.

Se emplea en pinturas con frecuencia como extendedor luego de ser molido y clasificado por tamaño (diámetro medio entre $1,5$ y $9,0 \mu\text{m}$). También se emplea en forma de fibra con valores promedio de 1118 y $95 \mu\text{m}$ para el largo y la dimensión transversal, respectivamente.

Fibras de aramida. Estas fibras están basadas en poliamidas aromáticas en las que al menos el 85% de los grupos amido están conectados directamente a un grupo aromático. Las fibras de aramida están generalmente disponibles en el mercado en las formas de alto y bajo módulo de elasticidad.

Como se mencionara, su principal ventaja es su baja densidad, $1,410$ a $1,450 \text{ g.cm}^{-3}$ (más reducida que las fibras de vidrio y carbón). Tienen una aceptable estabilidad térmica hasta los 250°C y requieren un elevado nivel de oxígeno para su combustión, Figura II.3.

En pinturas se emplean fibras de aramida con valores promedio de 1180 y $100 \mu\text{m}$ para el largo y la dimensión transversal, respectivamente.

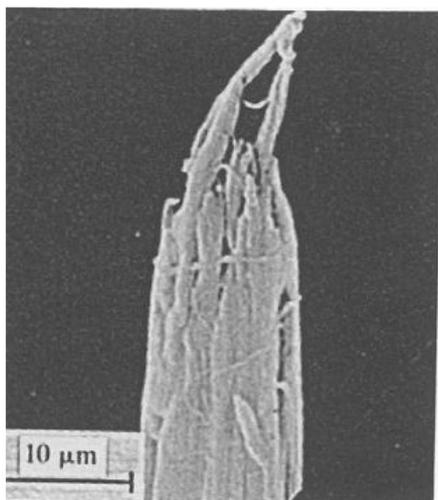


Figura II.3. Fibra de aramida

Fibras compuestas. Actualmente existen fibras compuestas por materiales diversos con el fin de aunar sus propiedades intrínsecas y disminuir costos, Figura II.4.

En la citada figura, se observa que el núcleo central está construido en tungsteno, rodeado de carburo de silicio (β -SiC) y un recubrimiento superficial de carbono.

Fibras de poliolefinas. Las poliolefinas constituyen un grupo de materias sintéticas cuya principal ventaja técnica estriba en su economía ya que proceden de los subproductos de la destilación y craqueo del petróleo.

A este grupo pertenecen los polietilenos apropiados para tejidos técnicos, cuerdas, telas filtrantes, etc. pero no, como se mencionara, para vestimenta por su bajo punto de ablandamiento y alta contracción.

Los polibutadienos y los polipropilenos no son apropiados para fabricar fibras, excepto los isotácticos que se emplean en la fabricación de alfombras, lonas, tapizados, mantas, medias, etc.



Figura II.4. Fibra compuesta

Las fibras de polietileno y de polipropileno se obtienen por hilado en fusión de las poliolefinas correspondientes, es decir, por extrusión del material en estado fundido a través de orificios. Los filamentos plásticos que salen de la tobera son estirados a varias veces su longitud para aumentar su resistencia mecánica, solidificando en el aire.

La polimerización del etileno puede llevarse a cabo en fase gaseosa a presiones y temperaturas altas siguiendo el mecanismo de radicales libres o bien a 60-70 °C y presión normal en presencia de aluminio trietilo según el mecanismo aniónico.

En el primer caso se obtienen polietilenos de bajo peso molecular, con ramificaciones metílicas que se caracterizan por su elasticidad y

flexibilidad y en el segundo caso resultan polietilenos de mayor peso molecular, no ramificados y más duros y rígidos que los anteriores.

El polipropileno isotáctico presenta en su cadena macromolecular una repetición regular de las unidades monómeras con átomos de carbono terciario de igual configuración estérica, es decir, los sustituyentes metílicos se encuentran todos por encima o todos por debajo del plano determinado por la cadena carbonada.

Se obtiene por polimerización del propileno mediante catalizadores heterogéneos estéreo-específicos, los cuales actúan absorbiendo y orientando el monómero en su superficie, formándose luego las cadenas poliméricas ordenadamente en dichas unidades orientadas.

El polipropileno isotáctico es la poliolefina que presenta mayor grado de cristalinidad y empaquetamiento molecular, junto con las propiedades mecánicas más favorables. Tiene la ventaja de poseer una temperatura de ablandamiento superior a la del polietileno, siendo además de menor densidad.

Las fibras son estables a los reactivos químicos y a la corrosión, no absorben agua ni humedad, pero son sensibles a las radiaciones ultravioletas.

Las fibras de poliolefinas se emplean exitosamente en la formulación de pinturas al látex, particularmente para exteriores. Las fibras tienen valores promedio de 150 y 85 μm para el largo y la dimensión transversal, respectivamente.

II.3 FIBRAS DE REFUERZO Y LIGANTES EN PINTURAS DE TERMINACIÓN SOBRE “PRIMERS” BASADOS EN ZINC METÁLICO

Establecida la naturaleza electroquímica de la mayoría de los procesos de corrosión, la tecnología de las pinturas anticorrosivas se orienta en el sentido de formular productos destinados ya sea a controlar el desarrollo de las reacciones electródicas o bien aislar la superficie metálica mediante la aplicación de películas de muy baja permeabilidad y elevada adhesión.

Las pinturas ricas en zinc y en aquéllas modificadas con extendedores y/o pigmentos inhibidores de la corrosión metálica, como se mencionara en el capítulo anterior, presentan una mayor eficiencia en relación con otros tipos de recubrimientos.

La película de las pinturas formuladas con zinc metálico necesita generalmente una capa de terminación para controlar la reacción del zinc metálico con el agua, vapor de agua, oxígeno, dióxido de carbono, etc. del medio ambiente. En muchos casos, también se la emplea para conferirle al sistema un mejor acabado. Además, son frecuentemente

utilizadas para recuperar el aspecto estético de superficies pintadas originalmente con pinturas de diferente naturaleza química que aún no presentan un significativo grado de corrosión, pero que se encuentran afectadas fundamentalmente por la exposición a la radiación ultravioleta.

En los últimos años la pintura de terminación también se la aplica para lograr mayor resistencia a la rotura por tracción de la película con el fin de controlar fundamentalmente la propagación de las grietas del “primer” formadas por la contracción volumétrica emergente del proceso de degradación.

En el caso de la industria del transporte terrestre, maquinarias agrícolas, aeronaves, etc., la formulación de las pinturas de terminación para alcanzar los citados objetivos se realiza con estructuras híbridas. Para ello se emplean diversos materiales fibrosos de refuerzo, algunos semiconductores y otros de naturaleza aislante.

El objetivo del trabajo fue estudiar la influencia del contenido y de la naturaleza de la fibra de refuerzo como así también del tipo de material formador de película en pinturas de terminación aplicadas sobre un fondo anticorrosivo epoxi-poliamida tripigmentado basado en zinc laminar.

II.3.1 Formulación y manufactura de las pinturas

Imprimación. Como se mencionara en el capítulo anterior, las propiedades físico-mecánicas de la película y la capacidad protectora de las pinturas basadas en zinc metálico dependen de la forma de la partícula del mismo y de la concentración del pigmento en volumen (PVC). El valor de la PVC crítica (CPVC) está fuertemente influido por la habilidad del ligante para humectar las partículas del pigmento. El zinc laminar permite formular imprimaciones con menor PVC que el zinc esférico. Se han obtenido formulaciones de elevada eficiencia reduciendo el nivel porcentual de zinc laminar en la película seca incluyendo diferentes relaciones extendedor/pigmento inhibidor.

En la presente experiencia, se seleccionaron los siguientes componentes:

- *Pigmentos.* Zinc laminar (diámetro D 50/50, 10,5 μm ; pureza, 99,5% en peso) como pigmento inhibidor de la corrosión metálica; silicato de calcio sintético (diámetro D 50/50, 12,1 μm) como extendedor o espaciador de las partículas de zinc metálico y wolframato de estroncio (diámetro D 50/50, 3,0 μm) como pigmento inhibidor complementario. Se seleccionó la relación 65/25/10 en volumen zinc laminar/extendedor/inhibidor complementario con el fin de obtener una imprimación que mantenga la excelente capacidad anticorrosiva que presenta el zinc laminar y que esté exento de la manifiesta tendencia a

la formación de ampollas que exhibe dicho pigmento cuando se lo emplea solo.

- *Material formador de película.* Se empleó una base epoxídica con un peso por epóxido (WPE, "Weight Per Epoxide") de 450 y un endurecedor poliamídico con un valor amina de 210-220. La mezcla solvente estuvo conformada por 42,7% de xileno, 14,6% de butanol y 42,7% de un hidrocarburo oxigenado (relación peso en peso).

- *Agente reológico.* Se escogió una arcilla modificada con aminas en forma de gel, la cual se incorporó al sistema luego de finalizada la dispersión de los pigmentos (1,0% en peso sobre la pintura).

- *Concentración de pigmento en volumen (PVC).* Se seleccionó un valor de la PVC de 40% para la citada formulación tripigmentada, ya que la capacidad protectora resulta satisfactoria en un amplio rango de la PVC. La CPVC, estimada en el ensayo de corrosión en Cámara de Niebla Salina y de los resultados de permeabilidad sobre películas libres de 75/80 μm de espesor empleando el método de Gardner, osciló entre 44 y 46%.

- *Manufactura.* El vehículo se incorporó en un molino de bolas de un litro de capacidad total; en una primera etapa, el pigmento extendedor y el inhibidor de la corrosión fueron dispersados durante 24 horas. El control reológico permitió corroborar la eficiencia y la estabilidad de la dispersión.

Previo a la aplicación de la imprimación, se dispersó el zinc metálico durante 180 segundos a 1400 rpm en un equipo de agitación de alta velocidad de agitación con el fin de evitar la reacción en el envase del zinc metálico con cualquier vestigio de humedad de alguno de los componentes.

Pintura de terminación. Los sistemas de pinturas pueden clasificarse en homogéneos o heterogéneos. En el primer caso el material formador de película es el mismo para todas las pinturas; sin embargo, frecuentemente se especifican las distintas capas con ligantes diferentes para optimizar la eficiencia del sistema.

La última capa del sistema de pinturas está conformada por la pintura de terminación que generalmente se aplica sobre el "primer" o bien sobre la pintura intermedia.

En exposición atmosférica, la película debe presentar adecuada resistencia mecánica, química y fundamentalmente a la fracción UV de la luz solar. Se pueden diseñar con materiales formadores de película de diferente naturaleza química y con pigmentos absorbentes de UV.

Habitualmente se formulan con valores de PVC reducidos (aproximadamente 18-20%).

- *Pigmentos.* Se empleó dióxido de titanio variedad rutilo como pigmento opaco, con tratamiento superficial R1 (contenido de TiO_2 , igual o superior a 97%; sin materiales solubles en agua y con un nivel de componentes volátiles igual o inferior a 0,5%), debido fundamentalmente a su buen rendimiento óptico-económico, buena blancura y escasa toxicidad. Los extendedores empleados fueron talco ($2\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{Mg}(\text{HO})_2$), barita (BaSO_4) y mica ($\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), en relación en peso 2,5/2,5/1,0. Finalmente la relación pigmento opaco/extendedores fue 15/85 en peso.

- *Material formador de película.* Se emplearon las siguientes materiales formadores de película:

Una *resina acrílica pura* (terpolímero de metacrilato de metilo, acrilato de butilo normal y ácido metacrílico), en forma de partículas esféricas de diámetro D 50/50 185 μm , con una temperatura de transición vítrea T_g de 50 °C determinada en un DSC (Differential Scanning Calorimeter) 20 °C/min, peso molecular medio 60.000 e índice de acidez 14 mg KOH/g.

Dado su elevada T_g , la resina fue plastificada con parafina clorada 54% en relación 6/1 en peso para otorgarle a la película un adecuado balance de sus propiedades mecánicas. Para la elaboración del vehículo se empleó una mezcla de Solvesso 150/acetato de etilen glicol, en relación 3,5/1,0 en peso.

Una *resina vinílica* basada en un copolímero parcialmente hidrolizado de cloruro de vinilo/acetato de vinilo, en relación 87/13% peso en peso. Esta presenta un aspecto de polvo fino blanco-amarillento, peso molecular medio 45.000 e índice de acidez 0,1 mg KOH/g. La resina fue plastificada con parafina clorada 54% en relación 5/1 peso en peso. Se empleó una mezcla solvente de acetato de cellosolve/metil isobutil cetona/tolueno en relación 4/1/1 peso en peso.

Una *resina alquídica mediana en aceite* (45% peso en peso), de tipo secante, en solución al 50% peso en peso en aguarrás, viscosidad Gardner a 25 °C Z-Z2, color Gardner 5 (ASTM D1544) e índice de acidez 14 KOH/g.

Como agentes secantes se emplearon 0,40% de zirconio, 0,04% de cobalto y 0,10% de calcio, en todos los casos expresados sobre no volátiles de la resina. Para prevenir la formación de capa superficial, se adicionó 0,3% de metiletilcetoxima peso en peso sobre el total de la formulación.

También se incorporó durante la preparación de la pintura una baja cantidad de una mezcla de tolueno y un éter glicólico para mejorar la estabilidad de las pinturas.

- *Material fibroso de refuerzo.* En la actualidad, en muchos materiales se emplean fibras de refuerzo para mejorar sus propiedades fisicomecánicas, la conductividad eléctrica, etc.

Los materiales compuestos (“composite” o FRP, “fiber-reinforced polymer”) se formulan y elaboran con el fin de obtener una combinación única de propiedades y en algunos casos efectos de sinergia. La incorporación de fibras de refuerzo a una pintura conforma una estructura híbrida.

Se define como fibra a cualquier material que tiene una relación mínima de largo/promedio de la dimensión transversal 10/1. Además la dimensión transversal no debe superar los 250 μm .

En las pinturas de terminación formuladas con estructuras híbridas, se emplearon los siguientes materiales fibrosos de refuerzo: grafito, nitruro de silicio, vidrio y cuarzo, Tabla II.1. Los niveles seleccionados para la experiencia fueron 0,0; 1,0 y 2,0% en peso sobre sólidos de la pintura.

Tipo de fibra	Resistencia a la tracción, MPa	Elongación específica	Módulo de elasticidad, GPa	Densidad, g.cm^{-3}
Grafito	12	$1,50 \cdot 10^{-3}$	8	1,73
Nitruro de silicio	390	$1,23 \cdot 10^{-3}$	317	3,31
Cuarzo	47	$0,65 \cdot 10^{-3}$	72	2,22
Vidrio	53	$0,82 \cdot 10^{-3}$	65	2,23

Tabla II.1. Principales características de las fibras de refuerzo

- *Agente reológico.* Se empleó aceite de “castor oil” en forma de gel al 15% en peso, el cual fue incorporado luego de finalizada la dispersión de los pigmentos en un nivel sobre la formulación en peso del 2% con el fin de obtener productos tipo alto espesor.

- *Concentración de pigmento en volumen (PVC).* Se seleccionó un valor de la PVC de 20% para todas las pinturas de terminación. Este reducido valor asegura la presencia de resina suficiente como para obtener una superficie brillante no interrumpida por exceso de partículas de pigmento, excepto por la eventual presencia de algunas las fibras de refuerzo.

- *Manufactura*. El vehículo se incorporó en un molino de bolas de un litro de capacidad total; una primera etapa, el pigmento opaco y los extendedores fueron dispersados durante 24 horas. Finalmente, en una dispersora de alta velocidad de corte se incorporó la fibra de refuerzo correspondiente a cada formulación.

Microscópicamente se observó la adecuada humectación de las fibras, aspecto esencial para que éstas puedan absorber los esfuerzos a través de la interfase conformada por la propia fibra y el material formador de película.

El control reológico permitió corroborar la eficiencia y la estabilidad de la dispersión. El contenido de sólidos se ajustó al 38% en volumen en todos los casos.

El diseño factorial implementado en la experiencia incluyó 3 ligantes para la pintura de terminación (resina acrílica pura, resina vinílica y resina alquídica) x 4 tipos de fibras de refuerzo (grafito, nitruro de silicio, vidrio y cuarzo) x 3 niveles de fibras de refuerzo peso en peso en la película seca (0,0; 1,0 y 2,0%); es decir, que en total se formularon 36 pinturas de terminación, las que fueron preparadas por duplicado y aplicadas en cada caso sobre una única imprimación epoxi-poliamida tripigmentada basada en zinc laminar/extendedor/pigmento inhibidor complementario.

II.3.2 Ensayos de laboratorio

Propiedades fisicomecánicas de la película libre de las pinturas de terminación. Las pinturas diseñadas y elaboradas en escala de laboratorio fueron aplicadas con un extendedor de luz regulable sobre una base de vidrio al cual se le aplicó previamente una capa de alcohol polivinílico para facilitar su despegue luego de completada la formación de la película.

Esta alcanzó en todos los casos valores de $80 \pm 5 \mu\text{m}$ de espesor; el correspondiente para cada película se determinó con precisión sobre una chapa de acero y patrones de referencia mediante un equipo electromagnético.

Se prepararon las probetas de tamaño adecuado y se evaluaron tanto la resistencia a la tracción como el módulo de elasticidad, empleando para ello un Instron Testing Machine con una carga de 1 kg y una velocidad de $2 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Resistencia alcalina de las pinturas de terminación. Estos productos también fueron aplicados con un extendedor de luz regulable sobre una base de vidrio previamente granallada para conferirle rugosidad (R_m , $28 \mu\text{m}$) y facilitar la adhesión de las películas en estudio.

El espesor alcanzó valores de $80 \pm 5 \mu\text{m}$, el cual fue determinado con un dispositivo que consta de una cuchilla que involucra el corte hasta el sustrato generando una discontinuidad en V con un ángulo de inclinación de 45° . Luego, se cuantificó microscópicamente la distancia en un plano paralelo al sustrato sobre una cara inclinada de la película cortada (la lectura en el dispositivo corrige esa distancia).

En este ensayo los paneles fueron parcialmente sumergidos en una solución de hidróxido de sodio al 5% peso en peso, a 25°C , durante 24 horas; la inmersión parcial permitió realizar la comparación directa de los efectos de la solución sobre las películas en estudio.

Luego de la remoción los paneles fueron lavados con agua destilada, expuestos en ambiente de laboratorio durante 24 horas para permitir su secado y finalmente examinados por espectroscopía infrarroja (IR). Para este último ensayo se empleó un espectrómetro Perkin Elmer (modelo Spectrun One), aplicando el método ATR (Resonancia Terminal Atenuada) y utilizando ventana de selenuro de zinc y diamante con un solo rebote.

Performance del sistema de pinturas en Cámara de Niebla Salina.

Primeramente se realizó la correspondiente preparación de los paneles. Los sustratos metálicos de $80 \times 160 \times 2 \text{ mm}$ (chapas de acero SAE 1010) seleccionados presentaron inicialmente un grado inicial A. Éstos fueron previamente desengrasados con solvente en fase vapor y posteriormente granallados al grado Sa $2\frac{1}{2}$ (SIS Specification 05 59 00/67, $35 \mu\text{m}$ de rugosidad máxima Rm).

Todos los paneles fueron protegidos inicialmente con las imprimaciones tripigmentadas. La aplicación fue realizada con pincel (sólo una capa); luego del secado de las películas, el espesor de los bordes fue reforzado aplicando por inmersión un sellador basado en derivados de acrílico estirenado.

Los paneles fueron preparados por duplicado y almacenados en laboratorio durante tres días a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ antes de iniciar la aplicación de las pinturas de terminación. Esto se realizó para permitir el secado pero no el curado completo de la película epoxi-poliámidica con el fin de alcanzar una adecuada adhesión entre capas.

Las pinturas de terminación también fueron aplicadas con pincel, en tres capas, con 24 horas de intervalo entre ellas. La tensión superficial de estas pinturas para la primera capa fue ajustada convenientemente antes de la aplicación ($38/40 \text{ dina.cm}^{-1}$) con el fin de evitar el fenómeno de burbujeo (eliminación de aire y humedad en forma de vapor desde el interior de las películas altamente porosas).

Finalmente, los paneles permanecieron en ambiente de laboratorio durante diez días a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ para cumplimentar el secado de todas las capas y el curado de la imprimación.

El espesor de cada capa del sistema protector en todos los paneles se evaluó empleando el citado método destructivo (corte en forma de X hasta el sustrato generando una discontinuidad en V con un ángulo de inclinación de 45°). Se determinó que el espesor de la película seca de la imprimación estuvo comprendida entre 75 y 80 μm mientras que la total correspondiente a la pintura de terminación osciló entre 350 y 400 μm .

El tiempo de envejecimiento acelerado se prolongó durante 300 horas, Norma ASTM B117. Posteriormente se realizó una observación visual en la zona del corte y finalmente una determinación por IR empleando el espectrómetro Perkin Elmer y el método arriba mencionados.

II.3.3 Resultados y discusión

Propiedades fisicomecánicas de la película libre de las pinturas de terminación. Los resultados del ensayo se incluyen la Tabla II.2. Se observa en general que todas las fibras incrementaron tanto la resistencia a la tracción a la rotura como el módulo de elasticidad (mayor rigidez, es decir menos flexibilidad porcentual en la zona elástica).

Este comportamiento podría atribuirse a que la matriz polimérica aísla las fibras entre sí como lo hace con los pigmentos durante la dispersión y a su vez le transfiere los esfuerzos de tracción a que eventualmente puede estar sometida la película en servicio por falta de estabilidad dimensional del sustrato. Igualmente estaría en condiciones de evitar o controlar la propagación de fisuras producidas en la película del “primer” por contracción durante el envejecimiento.

Se concluye que con el fin de que las fibras de refuerzo sean las responsables de absorber los esfuerzos de tracción, éstas deben poseer mayor tensión en el límite elástico y una flexibilidad en el entorno de la que posee la matriz.

Por otro lado se observa que en las películas libres de las tres pinturas de terminación modificadas con cuarzo, en los dos niveles considerados, se produjo un mayor incremento relativo tanto de la resistencia a la tracción como en el módulo de elasticidad en relación con el nitrato de silicio y el grafito, en ese orden.

Con la restante fibra de refuerzo estudiada (vidrio), se determinó una menor eficiencia para los tres materiales poliméricos. Probablemente porque el tratamiento superficial de las fibras no permitió en todos los casos una adecuada transferencia de los esfuerzos de tracción desde la matriz polimérica hacia las fibras debido a una pobre humectación de las mismas durante la dispersión. Se concluye que las tensiones superficiales de los vehículos y la de la fibra de vidrio serían marcadamente diferentes.

Pintura de terminación	Tipo de fibra	Nivel de fibra, %	Resistencia a la tracción, MPa	Elongación específica	Módulo de elasticidad, MPa
Resina acrílica pura	Sin fibra	0,0	5,5	1,20	4,6
	Grafito	1,0	6,2	1,26	4,9
	Grafito	2,0	6,9	1,28	5,4
	Nitruro de silicio	1,0	13,2	1,13	11,6
	Nitruro de silicio	2,0	17,6	1,06	16,6
	Vidrio	1,0	5,6	1,17	4,8
	Vidrio	2,0	5,9	1,16	5,1
	Cuarzo	1,0	8,2	1,08	7,6
Resina vinílica	Cuarzo	2,0	11,0	1,01	10,9
	Sin fibra	0,0	4,8	1,26	3,8
	Grafito	1,0	5,5	1,22	4,5
	Grafito	2,0	6,0	1,18	5,1
	Nitruro de silicio	1,0	11,6	1,21	9,6
	Nitruro de silicio	2,0	15,5	1,11	14,0
	Vidrio	1,0	4,9	1,20	4,1
	Vidrio	2,0	5,1	1,19	4,3
Resina alquídica	Cuarzo	1,0	7,2	1,12	6,4
	Cuarzo	2,0	9,7	1,06	9,1
	Sin fibra	0,0	4,7	1,27	3,7
	Grafito	1,0	5,2	1,21	4,3
	Grafito	2,0	6,1	1,17	5,2
	Nitruro de silicio	1,0	6,3	1,21	5,2
	Nitruro de silicio	2,0	15,5	1,12	13,9
	Vidrio	1,0	4,9	1,20	4,1
Resina alquídica	Vidrio	2,0	5,0	1,19	4,2
	Cuarzo	1,0	6,3	1,12	5,6
	Cuarzo	2,0	9,4	1,05	8,9

Tabla II.2. Propiedades mecánicas de las películas libres de las pinturas de terminación

En lo referente a los materiales formadores de película, la resina alquídica, la acrílica pura y finalmente la vinílica, en ese orden, fueron las que presentaron los cambios más significativos en las propiedades físico-mecánicas estudiadas. Ello se fundamentaría en las ya citadas diferentes capacidades de humectación de las fibras.

Resistencia alcalina de las pinturas de terminación. Sobre la película de las pinturas de terminación aplicadas directamente sobre vidrio granallado se observó por espectroscopía infrarroja, como era de esperar, una satisfactoria resistencia al hidróxido de sodio en solución al 5% de los productos basados tanto en la resina acrílica pura como en la vinílica. La observación visual de los paneles permitió corroborar las conclusiones alcanzadas al analizar los citados espectros.

La Figura II.5 permite observar a título de ejemplo los espectros de una pintura de terminación basada en la resina acrílica pura empleada en la experiencia, reforzada con nitruro de silicio al 2%. En la citada figura no se observan diferencias en los picos característicos en el panel original (parte inferior) y en el sumergido en el medio alcalino (parte superior).

El citado espectrograma muestra las características de la mencionada resina: las bandas de $600-800\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la vibración C-C, de $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ privativas de la vibración del enlace C-O, la zona de $1720-1740\text{ cm}^{-1}$ propia del enlace C=O del carboxilo y la comprendida en $2700-2900\text{ cm}^{-1}$ específica del enlace C-H.

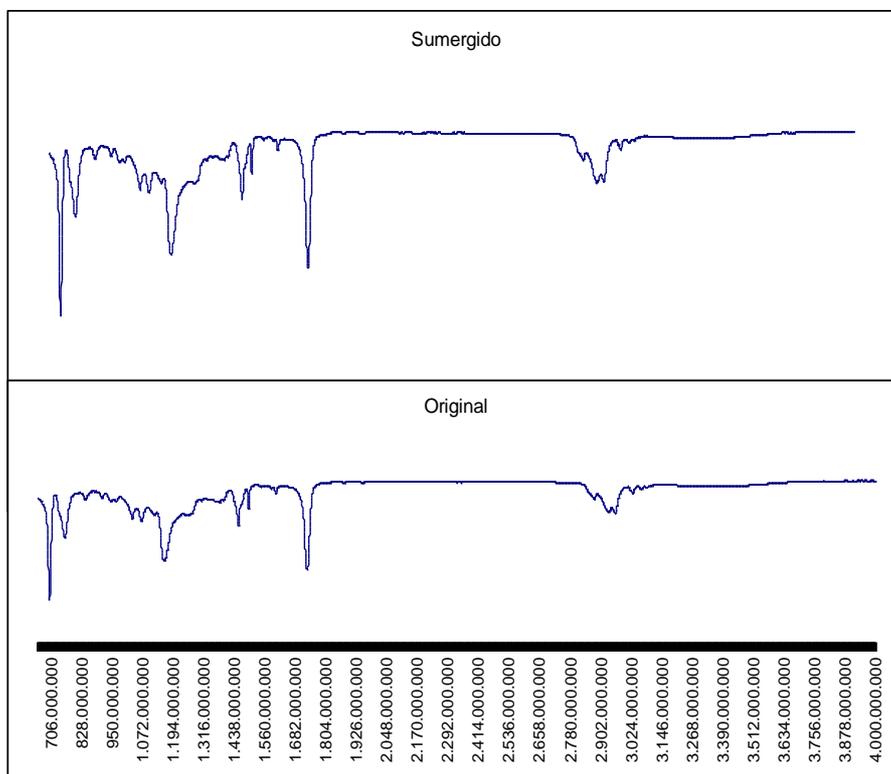


Figura II.5. Espectrogramas IR de una pintura de terminación

En lo referente a aquellas pinturas formuladas con la resina alquídica se determinó una marcada modificación estructural debido a la hidrólisis alcalina del poliéster modificado, lo que explica el cambio de las propiedades físico-mecánicas de la misma visualmente observada (pérdida de adhesión, ampollamiento, etc.).

La Figura II.6 muestra el espectro IR de una pintura de terminación basada en la resina alquídica empleada en la experiencia, reforzada en este caso también con nitruro de silicio al 2%. En el panel original se observan las bandas características de la resina.

En cambio, en el sumergido en la solución alcalina se pueden apreciar cambios significativos en las bandas de 1640-1650 cm^{-1} , característica de la vibración del enlace C=O del éster; de 1000-1200 cm^{-1} , correspondiente a la vibración C-O-C del éster; de 3000-3600 cm^{-1} , propio de la vibración de O-H y de 2800-2900 cm^{-1} , privativa de la vibración del C-H adyacente al éster.

Performance del sistema de pinturas en Cámara de Niebla Salina.

La evaluación de la capacidad anticorrosiva del sistema “primer” anticorrosivo/pintura de terminación, luego del envejecimiento acelerado en Cámara de Niebla Salina (Norma ASTM B117), permitió establecer significativas diferencias de comportamiento entre los sistemas con las capas híbridas basadas en fibras de naturaleza

semiconductora y con aquellas formuladas con los materiales de refuerzo con propiedades aislantes.

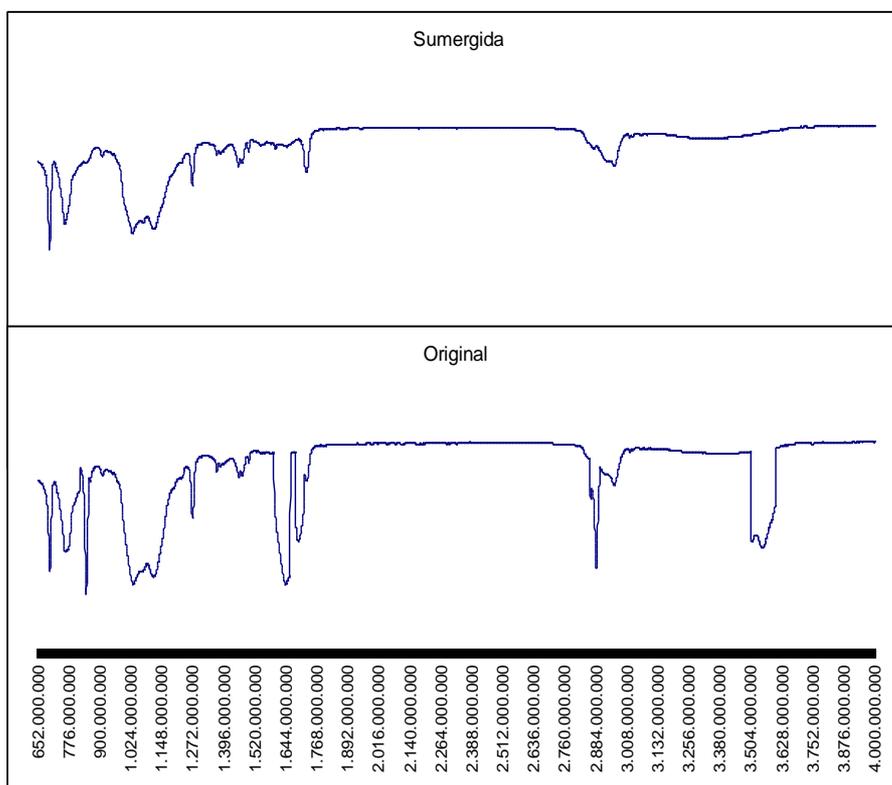


Figura II.6. Espectrogramas IR de una pintura de terminación

En los primeros se observó visualmente (particularmente en el corte en forma de X realizado para determinar el espesor de la película seca) una excesiva actividad galvánica (elevada cantidad de sales solubles de zinc), hecho que conduciría a una menor vida útil del sistema protector.

Paralelamente se determinó una degradación significativa en las películas de pintura basada en la resina alquídica como ligante. Los correspondientes espectros IR presentaron cambios muy similares a los obtenidos en los ensayos de resistencia alcalina por inmersión en hidróxido de sodio al 5%.

Cabe mencionar que este hecho no se detectó en el primer (epoxi-poliamida) ni en las películas de terminación resistente a los álcalis.

Estos resultados infieren que las estructuras híbridas semiconductoras provocaron la disolución del zinc metálico (ánodo), actuando las fibras como cátodos de la celda galvánica

Al ser la resina susceptible a una hidrólisis básica (Figura II.6) la acción de los iones hidroxilo formados sobre las fibras semiconductoras

produjo una degradación de su estructura y la consecuente pérdida de sus propiedades fisicomecánicas.

Resulta oportuno mencionar que en aquellos sistemas en los que en la capa de terminación se utilizaron fibras de refuerzo con características aislantes no se detectó ningún cambio en las propiedades físico-mecánicas de la película en ninguno de los sistemas considerados.

Incluso no se apreció cambio alguno cuando se empleó la resina alquídica como ligante en la pintura de terminación. El espectro IR en este último caso se correlacionó perfectamente con el obtenido a partir del panel original (no sumergido en medio alcalino).

En resumen, se concluye que las fibras de refuerzo, adecuadamente seleccionadas para cada sistema de pinturas en particular, son de gran utilidad para mejorar propiedades físico-mecánicas de la película, tales como resistencia a la tracción y módulo de elasticidad, sin afectar sensiblemente la flexibilidad original de la matriz polimérica plastificada interna o externamente.

Se debe considerar que la naturaleza química de dichas fibras puede modificar además la conductividad eléctrica de la película. En el caso de los sistemas protectores conformados por pinturas anticorrosivas basadas en zinc metálico, tanto la naturaleza de la fibra de refuerzo como la del material formador de película seleccionados para las pinturas de terminación influyen significativamente sobre la eficiencia.

II.4 PINTURAS INTUMESCENTES HÍBRIDAS PARA LA PROTECCIÓN DEL ACERO CONTRA LA ACCIÓN DEL FUEGO

El fuego es una manifestación energética que acompaña constantemente a la actividad humana, por lo que debe asumirse el riesgo emergente. El fuego desarrolla reacciones químicas fuertemente exotérmicas, iniciándose cuando comburente y combustible se encuentran en un estado energético suficiente (energía de activación).

El combustible incluye sustancias que no se encuentran en su estado máximo de oxidación; en general cualquier material que contiene carbono y/o hidrógeno puede oxidarse y por lo tanto resulta combustible.

El comburente más importante es el aire, el que está compuesto aproximadamente en su quinta parte por oxígeno. Durante la combustión los restantes componentes permanecen inalterados (excepto a temperaturas muy elevadas) y acompañan a los productos de la combustión en los humos.

Parte de la energía desprendida en la reacción se disipa generando un incremento de la temperatura del medio y la restante se transfiere a los

productos de la reacción aportando la energía de activación para que el proceso continúe. Si esta no es suficiente, la combustión se detiene.

Teniendo en cuenta la tecnología actual en el campo de las pinturas y recubrimientos, es importante mencionar el concepto genérico de “protección pasiva contra el fuego”. Este método presenta una eficiencia independiente de la actividad humana. El diseño de las construcciones y los materiales seleccionados desempeñan también un rol de elevada importancia.

Los estudios de investigación y desarrollo resultan así significativos con el objeto de mejorar el comportamiento de los materiales frente a la acción del fuego y disminuir la velocidad de propagación del frente de llama como así también mantener durante la conflagración las propiedades mecánicas de las estructuras basadas en materiales combustibles y no combustibles. Los esfuerzos realizados se remontan a épocas muy antiguas. Sin embargo, el conocimiento de la fisicoquímica de la combustión ha permitido recién en las últimas décadas el desarrollo de productos y medios de defensa eficaces para evitar las no deseadas consecuencias de la acción del fuego.

El citado incremento del nivel científico-tecnológico ha permitido redactar especificaciones y normas vinculadas al control de la inflamabilidad. En función de lo anteriormente citado, se definió como objetivo fundamental del presente estudio diseñar pinturas intumescentes de alta eficiencia frente a la acción del fuego.

II.4.1 Formulación y preparación de las pinturas intumescentes

Entre los pigmentos activos se seleccionaron el dipentaeritritol como proveedor de carbono (solubilidad a 20 °C, 4,05 g/100 ml), el polifosfato de amonio como agente catalizador (polvo blanco; 30,2% de fósforo y 14,5% de nitrógeno; solubilidad en agua a 20 °C, 0,18 g/100 ml) y la melamina modificada como generador de gases (temperatura de descomposición aproximada, 130 °C; solubilidad a 20 °C, 0,32 g/100 ml).

Como pigmentos retardantes del fuego fueron empleados hidróxido de magnesio nanoparticulado (contenido de MgO, 97,5%; diámetro medio, 78 nm) y alúmina trihidratada (polvo cristalino granulado; diámetro medio, 0,65 µm). Ambos compuestos inorgánicos tienen un elevado porcentaje de agua de hidratación. En este estudio se empleó una combinación de hidróxido de magnesio y alúmina trihidratada en relación 1,0/1,0 en volumen.

Estos sistemas híbridos se formularon y elaboraron con fibras de refuerzo de diferentes características físicas y químicas (relación mínima largo/promedio de la dimensión transversal, 10/1; dimensión transversal no superior a los 250 µm). Las formulaciones incluyeron

Protección de materiales metálicos

fibras de vidrio, grafito, aramida y alúmina en su composición, en un nivel porcentual sobre película seca del 3% v/v.

Además, se empleó dióxido de titanio, variedad rutilo (polvo blanco muy fino; diámetro medio, 0,25 μm) como pigmento opaco.

Para estas experiencias se seleccionaron una resina vinílica homopolimérica (cloruro-acetato de polivinilo), una epoxídica (base epoxídica con endurecedor poliamínico) y una fenólica (tipo resol modificada) como materiales formadores de película.

Se decidió formular las pinturas intumescentes con una PVC del 62%, lo cual implica un valor ligeramente inferior a la CPVC correspondiente. Esto se fundamenta en el hecho de que el grado de intumescencia es directamente proporcional al nivel porcentual de pigmento en la película seca según las conclusiones alcanzadas en trabajos previos.

En este caso, los valores de las CPVC fueron estimados por el método de Gardner; en todos los casos se ajustó la tensión superficial de los vehículos a 38 dina.cm⁻¹ con el fin de obtener similares CPVC (entre 64 y 68%).

La formulación tipo de las pinturas intumescente se presenta en la Tabla II.3.

Componentes	Porcentaje, v/v
Polifosfato de amonio	44,2
Pentaeritritol	16,8
Melamina	15,0
Dióxido de titanio, rutilo	6,8
Hidróxido de magnesio, nano-polvo	3,7
Alúmina trihidratada, polvo micronizado	3,7
Aditivos dispersantes y reológicos	6,8
Fibras de refuerzo	3,0
Material formador de película (sólidos)	100,0

Tabla II.2. Composición de las pinturas retardantes de fuego

La fabricación de las pinturas se llevó a cabo en un molino discontinuo de alta velocidad (Tabla I.12), provisto de una doble camisa para

controlar la temperatura durante la dispersión de los pigmentos, según las reglas del arte en la materia.

II.4.2 Ensayos de laboratorio

Los *paneles metálicos* (chapas de acero SAE 1010), de dimensiones acordes para cada ensayo y previamente desengrasados en fase vapor, fueron pintados con los productos intumescentes experimentales con pincel alcanzando aproximadamente 280-300 μm de espesor de película seca en tres capas (48 horas de intervalo entre ellas).

En todos los casos, y con el fin de asegurar el secado/curado de las películas, las probetas fueron mantenidas en condiciones de laboratorio controladas (25 ± 2 °C y $65\pm 5\%$ de humedad relativa) durante diez días.

Conductividad térmica. La determinación se llevó a cabo empleando la ley de Fourier. Esta ley afirma que el flujo térmico H (expresado en términos de energía por unidad de tiempo) es directamente proporcional al área transversal a la dirección del flujo S y al gradiente de temperatura ΔT entre ambas caras del sistema en estudio (grados centígrados por unidad de longitud L recorrido por la energía). La constante de proporcionalidad es la conductividad térmica K.

Para sistemas con varias placas o láminas superpuestas la ley de Fourier se expresa de la siguiente forma:

$$H = S \Delta T / \sum (L / K)$$

Los paneles se ensayaron con los tratamientos protectores diseñados, intumescidos y termostatizados a temperatura ambiente.

La temperatura de las caras con las pinturas en estudio se fijó en 100 °C (vapor de agua en ebullición a presión atmosférica normal) y la restante en 56,2 °C (temperatura a la que destila la acetona, la cual se dispuso en un recipiente de vidrio provisto de un refrigerante).

La cantidad de esta última condensada en términos máxicos, determinada por el producto del volumen destilado y su densidad ($0,791 \text{ g.cm}^{-3}$), multiplicada por el calor latente de ebullición ($524.10^3 \text{ Joule.kg}^{-1}$) y dividida por el tiempo transcurrido, permitió calcular el flujo térmico H.

Los sistemas estudiados presentaron en ambas caras una sección de flujo de 4 cm^2 , los bordes fueron aislados térmicamente para evitar la disipación lateral del calor.

Determinado el valor de H y conocidos la sección S, la diferencia de temperatura ΔT , la duración de la experiencia y el espesor de cada material que conformaba el sistema estudiado se calculó la

conductividad térmica K de la película de pintura intumescida con la expresión antes mencionada.

Avance de llama AL. Este ensayo se llevó a cabo en el Túnel Inclinado sobre paneles de 610x100x10 mm. La ecuación $AL=L_s-L_a$ permitió calcular el avance de llama, donde L_s y L_a son los promedios de los tres avances de llama observados respectivamente en los paneles pintados y en un panel de cemento desnudo seleccionado como referencia (distancia debida a la reflexión de la llama, 55 mm)

Se calculó el promedio de los tres valores consecutivos más altos del avance de llama, medidos con intervalos de 15 segundos, de acuerdo a la Norma ASTM D3806.

Índice de Oxígeno, OI. Para esta experiencia, las probetas de 150x10x3 mm fueron colocadas en posición vertical en el centro de la columna, con la parte superior a 100 mm por debajo del borde abierto de la misma. Posteriormente, las válvulas fueron reguladas para lograr una velocidad de flujo de 3,2 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; el sistema se purgó de la manera descrita durante 30 segundos.

La parte superior del panel de ensayo fue encendida, determinando la concentración crítica de oxígeno que mantuvo la combustión en condiciones de equilibrio. El ensayo fue realizado por triplicado, según los lineamientos de la Norma ASTM D2863.

Resistencia a la llama intermitente de un mechero Bunsen, RIB (Cámara Horizontal-Vertical UL 94). El objetivo consistió en determinar el comportamiento a la llama intermitente de probetas de forma de prisma rectangular de 200x100x3 mm. Las determinaciones se implementaron por triplicado.

El ensayo se llevó a cabo en la citada cámara para evitar corrientes de aire; este consistió en someter el frente inferior de la probeta a la acción intermitente de la llama de un mechero Bunsen dispuesto verticalmente.

Las probetas fueron sostenidas por una agarradera desde el extremo superior, dispuestas de tal manera que su eje longitudinal presente una inclinación de 45°, mientras que su eje transversal se mantuvo en posición horizontal. La llama se ajustó de manera de alcanzar 10 mm de altura del cono azul y el orificio de salida del mechero se dispuso a 15 mm de la superficie en examen.

El panel pintado, dispuesto en la posición mencionada, se sometió a la acción de la llama por 20 segundos, con períodos de descanso de 10 segundos. El ciclo de exposición a la llama/reposo se repitió hasta que la llama persista en la superficie por lo menos 5 segundos después de retirar el mechero.

Cuando el número de ciclos con comportamiento autoextinguible alcanzó el valor 30 (etapa A), la acción de la llama se extendió a 50 segundos con 10 segundos de reposo (etapa B).

Si el sistema persistió comportándose como autoextinguible, se continuó después con otros 35 ciclos manteniendo la incidencia de la llama de manera constante sobre el sustrato (etapa C) hasta 30 minutos como máximo.

El número de ciclos con un comportamiento autoextinguible se calificó con 1 y 2 puntos para las etapas A y B respectivamente y con 5 puntos para cada minuto correspondiente a la etapa C.

Luego se calculó el puntaje para cada panel y se promediaron los tres valores para la calificación y clasificación según lo indicado en la Tabla II.4.

Valor medio	Calificación	Clasificación
200 a 250	Aprobado	Clase A
150 a 199	Aprobado	Clase B
100 a 149	No aprobado	Clase C
99 o menos	No aprobado	Clase D

Tabla II.4. Calificación y clasificación de las probetas impregnadas

II.4.3 Resultados y discusión

Los resultados que presentaron las pinturas en los diferentes ensayos se incluyeron en la Tabla II.5.

Para analizar el comportamiento de las pinturas ensayadas contra la acción del fuego se fijaron valores numéricos correspondientes a los diferentes ensayos realizados.

Los valores 0 y 10 fueron asignados respectivamente para los resultados 0,123 y 0,020 W.m⁻¹.K⁻¹ en el ensayo de Conductividad Térmica; para 555 y 0 mm de avance neto en el Túnel Inclinado; para 16 y ≥ 50% obtenidos en la Cámara OI y finalmente para 15 y 250 para el RIB en la Cabina UL 94. En todos los casos fueron considerados valores intermedios. Por último, fueron calculados los valores promedio de los ensayos realizados.

En una última etapa de la interpretación estadística los valores de todos los ensayos fueron promediados para obtener un resultado global de

comportamiento frente al fuego. Los resultados están incluidos en la Tabla II.6.

Se concluye que: (i) se formularon pinturas retardantes de fuego, con características intumescentes, de excelente performance en los ensayos de Conductividad Térmica CT, Túnel Inclinado (Avance de llama), Cabina OI (Índice de oxígeno) y Cámara Horizontal-Vertical UL 94 (Resistencia a la llama intermitente de un mechero Bunsen); (ii) las formulaciones híbridas presentaron un significativo mejor comportamiento relativo que las diseñadas sin fibras de refuerzo (alúmina, grafito, aramida y vidrio, en ese orden) y (iii) la performance frente a la acción del fuego dependió significativamente del tipo de material formador de película (resina fenólica, seguida por la vinílica y finalmente la epoxídica).

TIPO DE PINTURA	CT, W m⁻¹ K⁻¹	AL, mm	OI, %	RIB
Resina vinílica, sin fibras	0,031	127	41	205
Resina vinílica, con fibras de grafito	0,030	102	46	230
Resina vinílica, con fibras de vidrio	0,029	85	48	240
Resina vinílica, con fibras de aramida	0,027	88	48	235
Resina vinílica, con fibras de alúmina	0,033	59	> 50	250
Resina epoxídica, sin fibras	0,033	154	38	165
Resina epoxídica, con fibras de grafito	0,028	127	44	220
Resina epoxídica, con fibras de vidrio	0,027	167	34	155
Resina epoxídica, con fibras de aramida	0,026	138	37	190
Resina epoxídica, con fibras de alúmina	0,038	94	45	235
Resina fenólica, sin fibras	0,026	98	44	210
Resina fenólica, con fibras de grafito	0,022	72	49	245
Resina fenólica, con fibras de vidrio	0,022	60	> 50	250
Resina fenólica, con fibras de aramida	0,020	83	47	235
Resina fenólica, con fibras de alúmina	0,032	55	> 50	250
Madera sin tratamiento	0,123	555	16	15

Tabla II.5. Resultados de los ensayos

Fibras de refuerzo	Valor medio
Sin fibras	8,2
Alúmina	9,4
Vidrio	8,8
Aramida	8,9
Grafito	9,2

Material formador de película	Valor medio
Resina fenólica	9,5
Resina vinílica	9,2
Resina epoxídica	8,0

Tabla II.6. Resultados estadísticos

II.5 FIBRAS DE REFUERZO EN PINTURAS ANTICORROSIVAS RICAS EN ZINC, BASADAS EN NANOSILICATO DE LITIO

Se estudia la influencia del contenido y de la naturaleza de las fibras de refuerzo, como así también del tipo de material formador de película, del diámetro medio de polvo de zinc esférico y de la concentración de pigmento en volumen sobre la eficiencia de pinturas inorgánicas, amigables con el medio ambiente, adecuadas para la protección de sustratos metálicos.

Las variables de formulación incluyeron: (i) dos ligantes, uno de ellos basado en una solución de nanosilicato de litio, preparada en laboratorio, con relación molar 7,5/1,0 sílice/álcali y otro, basado en un silicato de tetraetilo puro, conformado por 99% p/p de monómero, con un adecuado grado de hidrólisis; (ii) dos pigmentos, ambos basados en microzinc esférico de D 50/50, 4 y 8 μm ; (iii) tres tipos de fibras de refuerzo, nitruro silicio y grafito que se comportan como semiconductores (para mejorar el contacto eléctrico entre dos partículas adyacentes de zinc esférico) y cuarzo que es un no conductor como referencia; (iv) tres niveles de fibras de refuerzo, 1,0;

1,5 y 2,0% p/p expresados sobre los sólidos de la formulación y finalmente, (v) seis valores de concentración de pigmento en volumen, desde 57,5 a 70,0%.

II.5.1 Materiales y métodos

- Materiales formadores de película. Se emplearon los siguientes:

Nanosilicato de litio de base acuosa y con relación molar sílice/álcali 7,5/1,0. Experiencias previas con estas soluciones extendidas sobre vidrio como sustrato permitieron determinar que a medida que el contenido de dióxido de silicio en la composición aumenta, la velocidad de curado de la película también se incrementa.

Para este estudio, se seleccionó un silicato de litio coloidal comercial, en solución al 25% p/p (relación molar sílice/álcali 3,5/1,0); con el objetivo de aumentar la relación sílice/álcali, se utilizó una solución alcalina coloidal al 30% p/p de nanosílice (contenido de óxido de sodio, 0,32%). El objetivo fue desarrollar un sistema que consista en una matriz inorgánica (silicatos alcalinos) con un componente nanométrico (sílice) distribuido en esa matriz con el fin de determinar su comportamiento como ligante para pinturas anticorrosivas, amigables con el medio ambiente.

Ortosilicato de tetraetilo, parcialmente hidrolizado, de base solvente orgánico. Se sintetiza a partir de tetracloruro de silicio y alcohol etílico anhidro. Este producto se comercializa como silicato de etilo condensado; usualmente contiene 28% p/p de SiO₂ y al menos 90% p/p de monómero. La purificación adicional elimina productos de desecho de bajo punto de ebullición (principalmente etanol) y los dímeros, trímeros, etc. En algunos casos, este tratamiento permite obtener silicato de tetraetilo puro conformado por 99% p/p de monómero.

Teóricamente, la completa hidrólisis del silicato de etilo genera sílice y alcohol etílico. Sin embargo, la hidrólisis real nunca produce sílice en forma de SiO₂ (se generan diversas especies intermedias de polisilicatos). A través de una hidrólisis parcial bajo condiciones controladas, es posible obtener una mezcla estable de prepolímeros de polisilicatos. La ecuación estequiométrica permite calcular el grado de hidrólisis X.

El silicato de etilo puro o condensado no muestra buenas propiedades como material polimérico de naturaleza inorgánica. En esta experiencia, el silicato de etilo fue preparado con un grado de hidrólisis del 80% en medio ácido, ya que la catálisis llevada a cabo previamente en medios alcalinos condujo a una rápida formación de un gel.

La ecuación empírica de silicato de etilo hidrolizado con grado X fue usada para estimar el peso del polisilicato de etilo y el grado de hidrólisis, mediante el cálculo de la cantidad necesaria de agua. El peso

fue obtenido sustituyendo los pesos atómicos en la mencionada fórmula empírica; el resultado indica que es igual a 208-148X.

La concentración porcentual de dióxido de silicio en el polisilicato de etilo es igual a la relación peso molecular de SiO₂ por cien, dividido por el peso del polisilicato de etilo; en consecuencia, SiO₂, % = 60 x 100 / (208-148X). Por otra parte, para calcular la cantidad de agua para un peso dado de ortosilicato de tetraetilo y con el fin de preparar una solución de un predeterminado grado de hidrólisis, se utilizó la ecuación peso de agua = 36 (100 X) / 208.

Finalmente, se calculó la cantidad de alcohol isopropílico necesaria para alcanzar el nivel porcentual definido del contenido de sílice. Cabe mencionar que después de terminar la primera etapa de la hidrólisis del ortosilicato de tetraetilo que conduce a la formación de ácido silícico, la ausencia de alcohol generaría la policondensación del ácido mencionado con la precipitación de sílice y la nula capacidad para conformar un ácido silícico polimérico.

En una primera etapa, el silicato de tetraetilo puro y el alcohol isopropílico se mezclaron bajo agitación. Posteriormente, se adicionaron el agua y la solución de ácido clorhídrico seleccionado como catalizador (el pH final de la solución fue ligeramente ácido, 0,01% p/v, expresado como ácido clorhídrico); la agitación continuó hasta el final de la disipación de calor (reacción exotérmica).

Las conclusiones obtenidas en las experiencias indican que: una cantidad excesiva de agua (mayor que la calculada) genera una rápida gelificación en el envase; un pH alto conduce a una precipitación rápida de sílice que reduce la capacidad de formar un polímero inorgánico de elevado peso molecular y, además, una gran cantidad de ácido retarda la reacción de condensación debido a la repulsión de los grupos de hidroxilo protonados.

- **Pigmentación.** En este estudio, se utilizaron dos muestras de polvo de zinc esférico comercial; los diámetros de partícula promedio D50/50 fueron 4 μm (fino) y 8 μm (regular), Figura II.8. Las características principales son respectivamente 98,1 y 98,3% del zinc total; 94,1 y 94,2% de zinc metálico y finalmente, 5,0 y 5,1% de óxido de zinc. Además, los inhibidores de la corrosión metálica mostraron valores de área específica (BET) de 2.282 y 1.162 cm².g⁻¹, respectivamente.

- **Fibras de refuerzo.** En las formulaciones de los recubrimientos anticorrosivos con estructuras híbridas, se utilizaron los siguientes materiales fibrosos de refuerzo: grafito, el nitruro de silicio y cuarzo. Los niveles seleccionados para las experiencias fueron 1,0; 1,5 y 2,0% p/p expresados sobre los sólidos del recubrimiento.

En este trabajo, se utilizaron fibras con longitud y dimensión transversal, respectivamente de 1020 y 82 μm para el grafito, de 1205 y

102 μm para el nitruro de silicio (Si_3N_4 , estructura fase β hexagonal) y de 1118 y 95 μm para el cuarzo.

Resulta oportuno mencionar que las citadas fibras de refuerzo no se pueden clasificar como nanomateriales, ya que no tienen, al menos, una de las dimensiones con un valor inferior a 100 nm.

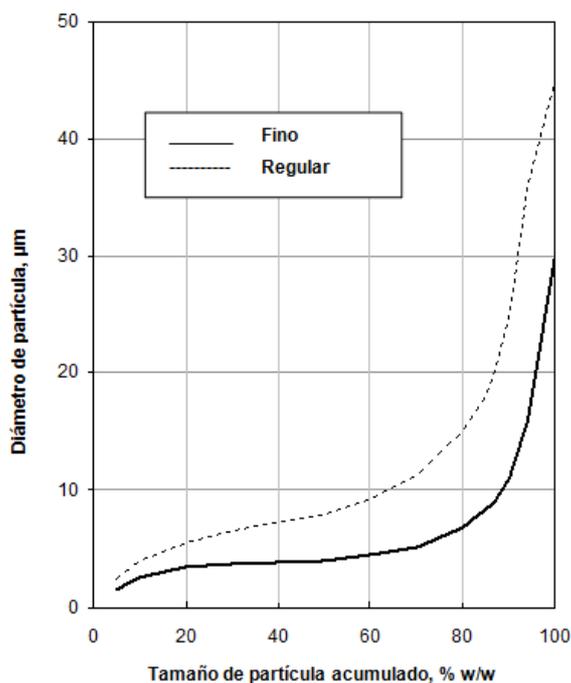


Figura II.8. Polvos de zinc esféricos comerciales; diámetros promedio de partícula D 50/50: 4 μm (fino) y 8 μm (regular)

- **Agente reológico.** Se seleccionó una arcilla modificada con aminas en forma de gel forma, la cual fue agregada al sistema después de finalizar la dispersión de pigmento (1,0% p/p sobre la pintura líquida).

- **Concentración de pigmento en volumen.** Las propiedades físicas y mecánicas de la película y su capacidad protectora dependen de la forma y el tamaño de las partículas de zinc, y además, de la PVC. El valor crítico (CPVC) está fuertemente influenciado por la capacidad del ligante de humectar superficialmente las partículas del pigmento.

En esta experiencia, los valores de la PVC oscilaron desde 57,5 a 70,0%; la variación de dos valores consecutivos de la PVC fue 2,5% en todos los casos. Ensayos preliminares de laboratorio (cámara de niebla salina), con valores de PVC desde 10 a 70% para todas las formulaciones, condujeron a definir el rango de valores de PVC más conveniente.

- **Manufactura de los recubrimientos.** La elaboración de los recubrimientos híbridos se realizó en el vehículo por dispersión ultrasónica. La eficiencia de la dispersión de la fibras en la matriz polimérica fue monitoreada reológicamente (viscosidad del sistema, medida a 10^{-3} s^{-1} , disminuyó durante el proceso de sonificación hasta alcanzar un valor estacionario); la observación por SEM corroboró tanto la eficiencia de dispersión de la fibra como su estabilidad en el envase después de 3 meses.

Como se mencionara, los productos se dispusieron en dos envases con el fin de evitar la reacción de zinc metálico con cualquier vestigio de humedad presente en algunos de los componentes, lo que daría lugar a la formación de hidrógeno gaseoso y cationes de zinc. Además, el sistema podría formar un gel debido a la reacción entre los ácidos silícicos y los iones de zinc. Por consiguiente, previo a la aplicación de la imprimación, el zinc metálico fue dispersado durante 180 segundos a 1400 rpm en un dispersor de alta velocidad.

- **Preparación de los paneles.** Paneles de acero SAE 1010 fueron previamente desengrasados con solvente en fase de vapor; luego fueron arenados al grado ASa 2½ (especificación SIS 05 59 00/67) obteniendo 25 μm de rugosidad máxima Rm. La aplicación se realizó en una sola capa, alcanzando un espesor de película seca entre 75 y 80 μm . En todos los casos, y para asegurar el curado de la película antes de comenzar los ensayos, las muestras se mantuvieron en condiciones controladas de laboratorio ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y $65 \pm 5\%$ de humedad relativa) durante siete días.

Para las experiencias, se realizó el siguiente diseño factorial: 2 (tipo de ligante) x 2 (diámetro medio de partículas microzinc esféricas) x 3 (tipo de fibras de refuerzo) x 3 (nivel de las fibras de refuerzo) x 6 (valores de PVC), lo cual hace 216 combinaciones. Además, se consideraron imprimaciones de referencia (sin fibras de refuerzo), basadas en los dos ligantes citados y en ambas partículas de microzinc esférico, para los seis valores de PVC mencionados; ello significa un total de 24 composiciones. Todos los paneles fueron preparados por duplicado; la identificación de las imprimaciones se incluye en la Tabla II.7.

- **Ensayos de laboratorio.** Después de la finalización del proceso de curado, paneles de 150 x 80 x 2 mm se sumergieron en una solución de cloruro de sodio 0,1 M durante 90 días a 25 $^\circ\text{C}$ y pH 7,0; se realizó una *inspección visual* a lo largo de la experiencia.

Además, se determinó el *potencial de electrodo* en función del tiempo de exposición; dos tubos cilíndricos transparentes de acrílico se fijaron en cada panel (los resultados fueron promediados). El tamaño del tubo fue de 10 cm de largo y 5 cm de diámetro, con el borde inferior aplanado; el área geométrica de la celda fue de 20 cm^2 . Una varilla de grafito colocada axialmente en los tubos y un electrodo de calomel saturado (SCE) se seleccionaron, respectivamente, como electrodo

auxiliar y de referencia. El potencial se midió con un electrómetro digital de alta impedancia de entrada.

Material formador de película	(A) Nanosilicato de litio, relación molar sílice/álcali 7,5/1,0 (base acuosa)
	(B) Ortosilicato de tetraetilo parcialmente hidrolizado (base solvente orgánico)
Microzinc esférico	(I) Microzinc esférico (fino), D50/50 4 μm
	(II) Microzinc esférico (regular), D50/50 8 μm
Fibras de refuerzo	Tipo: (1) sin fibra, (2) grafito, (3) nitruro de silicio y (4) cuarzo
	Nivel: (a) 1,0; (b) 1,5 y (c) 2,0% p/p, sobre sólidos de la pintura
PVC, %	Valores: 57,5; 60,0; 62,5; 65,0; 67,5 y 70,0

Tabla II.7. Identificación de las imprimaciones

Paneles similares, fueron ensayados cámara de niebla salina (1500 horas) bajo las condiciones operativas especificadas en ASTM B117. Después de terminar los ensayos, los paneles se evaluaron según la norma ASTM D1654 (Método A, corte en X y Método B, en el resto de la superficie) para establecer el *grado de oxidación*.

II.5.2. Resultados y discusión

- **Observación visual.** El ensayo de inmersión en solución de cloruro de sodio 0,1 M permitió observar, particularmente en los paneles con el corte en X, que las pinturas basadas en el material formador de película nano-estructurado mostraron mayor cantidad de productos blancos de corrosión del zinc metálico en comparación con los paneles protegidos con el ligante a base de silicato de etilo parcialmente hidrolizado. Este resultado se fundamenta en la menor capacidad de dispersión del polvo de zinc que presenta el primer ligante (generaría películas más porosas).

Por otro lado, las imprimaciones que incluyeron partículas de zinc fino (4 μm) también mostraron una actividad galvánica más importante que

aquellas basadas en partículas de zinc regular (8 μm). Una conclusión similar se alcanzó con las imprimaciones basadas en microzinc/fibras de refuerzo (nitruro de silicio y grafito) con respecto a aquellas formuladas con los polvos de microzinc esférico y fibra de refuerzo aislante (cuarzo). A su vez, también se observó un aumento de la actividad galvánica de zinc metálico cuando la cantidad de fibras conductoras se incrementó en la película.

Para los valores más bajos de PVC considerados, la incorporación de fibras de refuerzo conductoras en niveles crecientes condujo a imprimaciones con una actividad galvánica también creciente (similar cantidad de sales blancas que en las pinturas formuladas con valores de PVC cercanos a la CPVC).

- **Potencial de corrosión.** Inmediatamente después de finalizar la inmersión en el electrolito de todos los paneles, el potencial fue inferior a -1,10 V, un valor ubicado en el rango de protección del electrodo. Cabe destacar que la protección catódica se consideró terminada cuando el potencial de corrosión de panel pintado se incrementó a valores más positivos (más anódicos) que -0,86 V (referido al SCE), dado que fueron visualmente observados puntos de corrosión característicos de los óxidos de hierro.

Las mediciones de los potenciales de electrodo en función del tiempo de inmersión indican que ambos tipos de ligantes tuvieron una influencia significativa sobre el potencial de electrodo: en general, valores más negativos fueron observados con los materiales formadores de película nano-estructurados, lo cual significa que las imprimaciones basadas en silicato de litio mostraron mejor protección catódica que aquellas manufacturadas con silicato de etilo.

Por otra parte, ligeras diferencias en el potencial de electrodo podrían también ser atribuidas al diámetro medio de las partículas de zinc; se observó mayor actividad galvánica en las muestras preparadas con 4 μm que con 8 μm (valores más negativos de los potenciales de electrodo para los primeros).

Los valores experimentales indican un significativo cambio hacia valores más positivos de potencial en aquellas imprimaciones con cantidades decrecientes de fibras de refuerzo conductoras en su composición (2,0; 1,5 y 1,0% p/p, en ese orden).

Teniendo en cuenta la eficiencia, las peores imprimaciones fueron formuladas tanto con los polvos de microzinc solos como así también mezclados con fibras de refuerzo aislantes.

Finalmente, a bajos valores de la PVC, debido a la incorporación en niveles crecientes de fibras de refuerzo conductoras, se observó una eficiencia sólo ligeramente decreciente.

La Figura II.9 incluye los valores de potencial en función del tiempo de inmersión en solución de cloruro de sodio 0,1 M, a pH 7,0 y 25 °C, para las imprimaciones formuladas con valores de PVC de 57,5 y 70,0% y basadas en la relación molar 7,5/1,0 de nano-sílice/óxido de litio como material formador de película, polvo de microzinc fino (D 50/50, 4 μm) como pigmento inhibidor y grafito como fibra de refuerzo en los tres niveles estudiados. Además, se muestran los valores correspondientes a las imprimaciones de referencia.

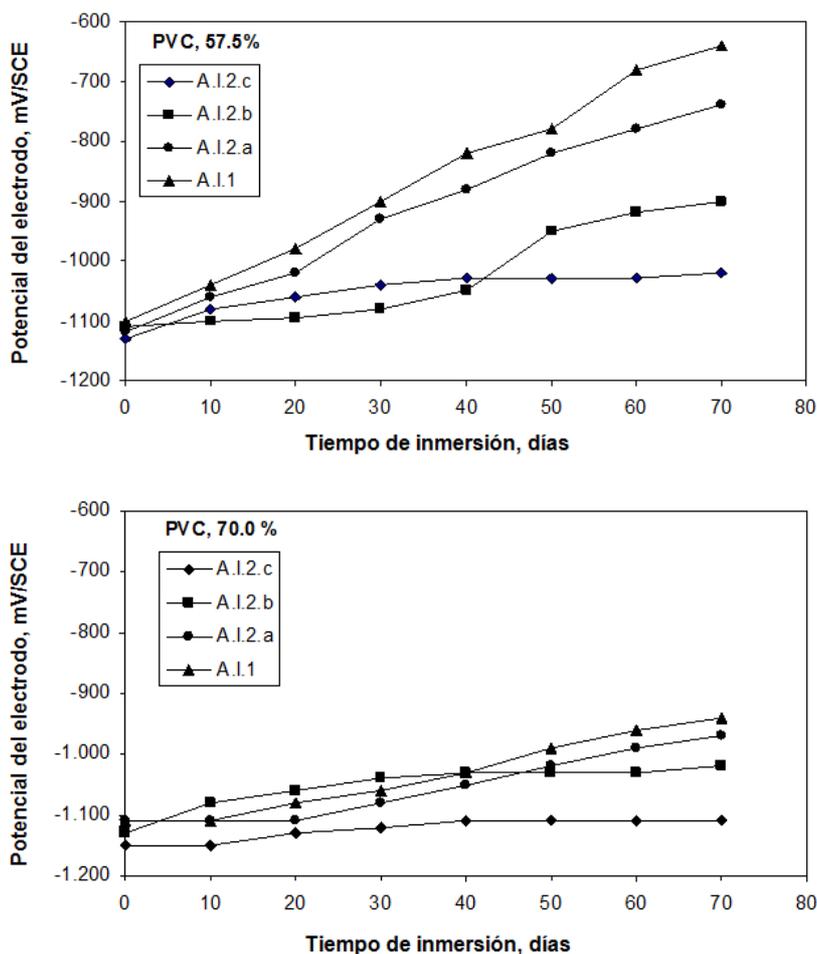


Figura II.9. Potencial de electrodo vs. tiempo de inmersión

Existe una correlación total entre las conclusiones de la observación visual y los resultados de los potenciales de electrodo obtenidos durante la inmersión en solución de cloruro de sodio 0,1 M; por lo tanto, el fundamento de los resultados cuantitativos de los potenciales de electrodo son los mismos que los descritos para la observación visual.

- **Grado de oxidación.** La eficiencia de los paneles ensayados durante 1.500 horas en cámara de niebla salina (35±1 °C; pH 6,5-7,2; pulverización continua de una solución de NaCl al 5±1% p/p) se muestra en la Figura II.10 y en la Figura II.11. Ellas Incluyen solamente

los valores promedio de los resultados correspondientes a las fallas observadas en las adyacencias del corte en X (Método A) y sobre el área general del panel (Método B).

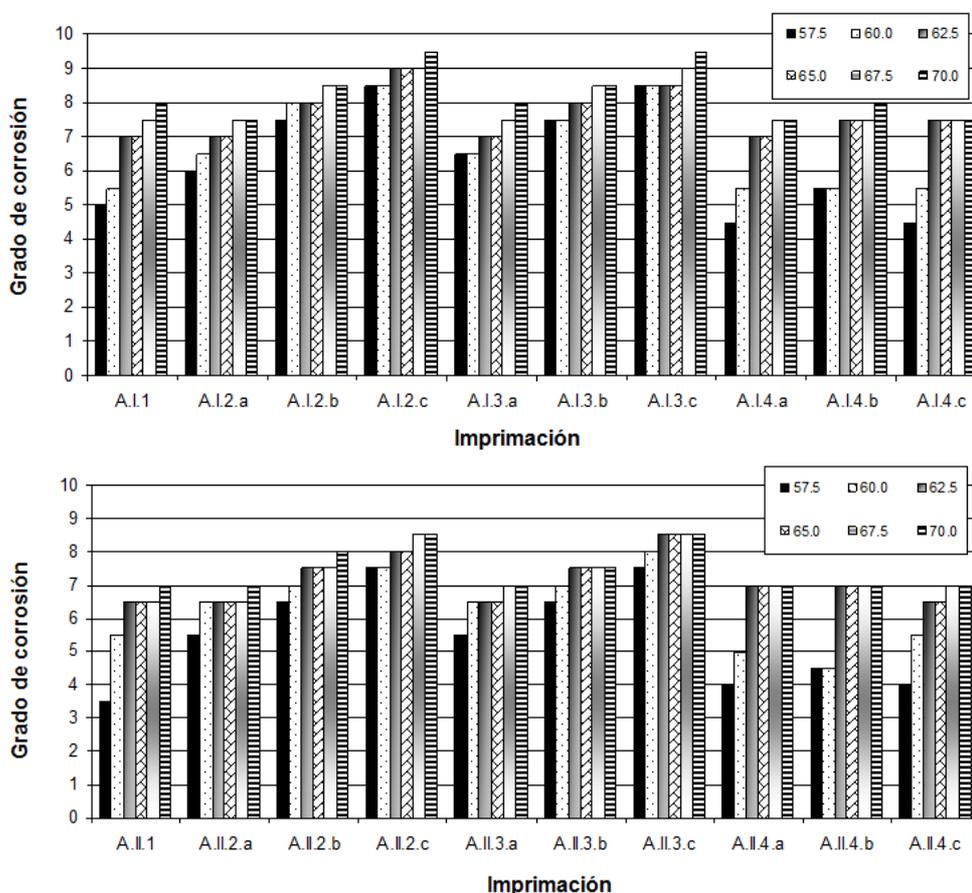


Figura II.10. Imprimaciones basadas en el ligante A: grado de oxidación en Cámara de Niebla Salina

Los resultados del Método A se evaluaron según el avance de la falla desde el corte en X: el valor 10 define una falla de 0 mm, mientras que el cero corresponde a 16 mm o más. Los resultados correspondientes al Método B fueron medidos considerando el porcentaje del área corroída: la escala varía de 10 a 0, lo que significa respectivamente sin falla y más del 75% de la superficie oxidada.

Por otro lado, Figura II.12 muestra una de las imprimaciones con mejor eficiencia en cámara de niebla salina para 1.500 horas de exposición: A.I.2.c; aplicando el Método A, esta imprimación mostró un grado de oxidación 10 (sin falla, lo cual significa 0 mm de avance desde el corte).

Para estudiar las variables consideradas (efectos principales), se realizó una interpretación estadística. En primer lugar, se calculó la varianza y posteriormente se realizó la prueba F de Fisher.

Los resultados indican que el tipo de ligante, el diámetro promedio de las partículas de microzinc, el tipo y el nivel de las fibras de refuerzo y, finalmente, los valores de PVC mostraron una importante influencia sobre la performance de las imprimaciones.

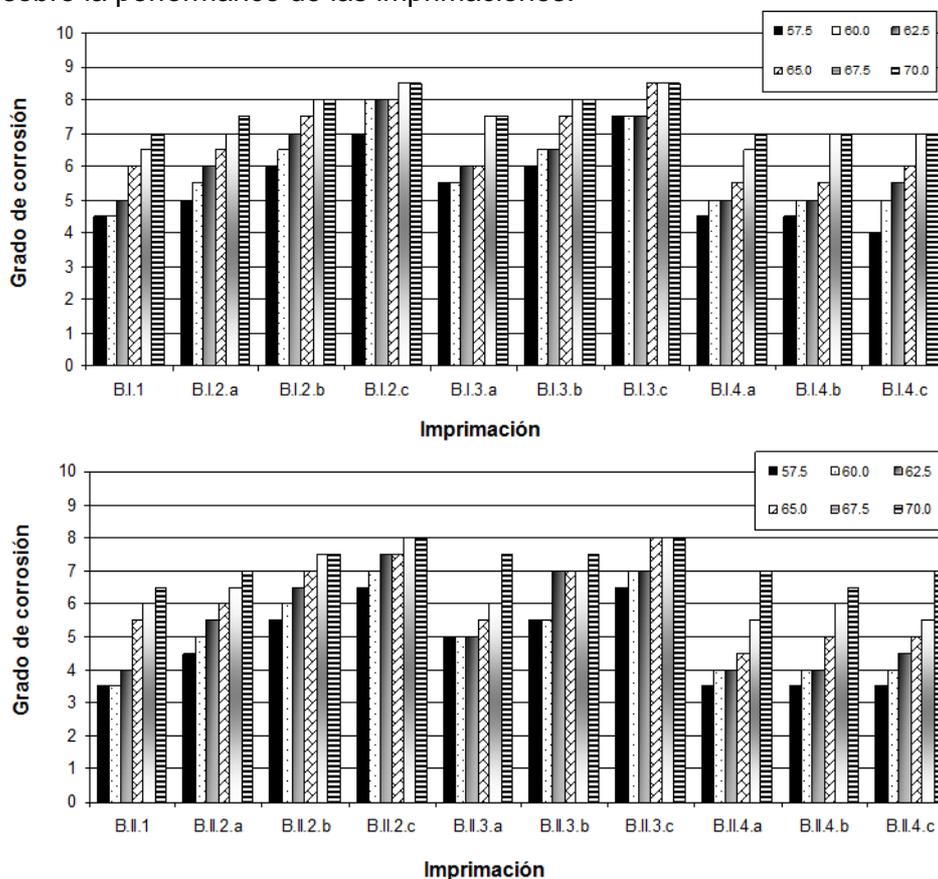


Figura II.11. Imprimaciones basadas en el ligante B: grado de oxidación en Cámara de Niebla Salina

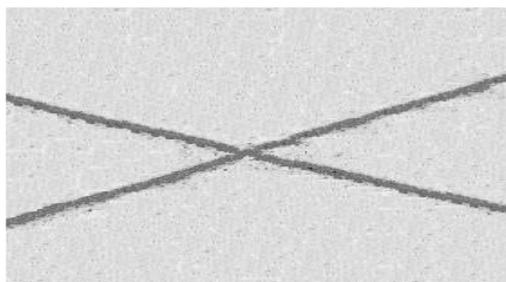


Figura II.12. Imprimación A.I.2.c, Cámara de Niebla Salina

Según los resultados, se consideró deseable para el análisis estadístico tener en cuenta todos los valores de PVC estudiados, con el fin de permitir un cierto margen de seguridad en la evaluación de la

performance, ya que es posible la generación de heterogeneidades en la composición de la imprimación atribuible a una incorrecta incorporación del zinc metálico previo a la aplicación y/o su sedimentación en el envase durante la misma.

Con el fin de establecer la eficiencia de cada pintura protectora desde el punto de vista anticorrosivo, se calculó el valor promedio del grado de oxidación para las áreas con y sin corte. Los resultados de la Tabla II.8 confirman la superior performance de las pinturas basadas en nanosilicato de litio de tipo acuoso con relación molar sílice/álcali 7,5/1,0 con respecto a aquellas formuladas con ortosilicato de tetraetilo parcialmente hidrolizado de base solvente, la mayor eficiencia de microzinc fino comparado con el de tamaño regular y la performance creciente de las imprimaciones a medida que el nivel de fibras de refuerzo se incrementó. Sobre esta última variable de formulación, es importante mencionar que las imprimaciones con 2,0% de fibras de refuerzo conductoras mostraron la mejor capacidad protectora, lo cual se produciría debido al mayor contacto eléctrico entre las partículas de zinc y con el propio sustrato metálico. Por el contrario, el cuarzo usado como fibra de refuerzo, debido a su característica no conductora, presentó una similar eficiencia que la imprimación de referencia correspondiente (sin fibra de refuerzo).

Naturaleza del efecto	Tipo de efecto	Grado de oxidación
		Valores promedio, Método A y Método B
Tipo de ligante	A	7,1
	B	6,2
Microzinc D 50/50	I	7,0
	II	6,3
Tipo de fibra de refuerzo	1	5,8
	2	7,2
	3	7,2
	4	5,8
Nivel de fibra de refuerzo	a	6,2
	b	6,8
	c	7,3

Tabla II.8. Valores promedio del tratamiento estadístico simultáneo de todas las variables

Por otra parte, la Tabla II.9 muestra los valores promedio y las desviaciones estándar del tratamiento estadístico para cada imprimación; además, muestra los valores promedio generales para cada tipo de fibra de refuerzo teniendo en cuenta ambos ligantes considerados. En esta tabla, el valor más alto también indica la mejor performance en cuanto a la capacidad para controlar la corrosión del metal de base. El análisis de los resultados obtenidos mediante el uso de ambos tipos de ligantes indica que las imprimaciones basadas sólo

en los dos polvos de microzinc esférico (imprimaciones de referencia) y fibras de refuerzo no conductoras (cuarzo), en los tres niveles considerados, formulados con valores reducidos de PVC, mostraron una fuerte disminución en la performance anticorrosiva. Por otro lado, aquellas que incluyeron fibras de refuerzo conductoras (nitruro de silicio y grafito), a pesar de haber sido formuladas con un significativamente menor nivel de pigmentación, mantuvieron su performance. Los correspondientes valores de desviación estándar correspondientes fundamentan esta conclusión. Estos resultados estarían basados en el reducido contacto eléctrico entre las partículas de ambos tipos de microzinc y el sustrato metálico, independientemente de que los productos de corrosión podrían no sólo aumentar la resistencia eléctrica de la película sino también disminuir la cantidad de zinc disponible.

La incorporación de fibras de refuerzo conductoras parece favorecer la conductividad, lo cual lleva a la reducción de la PVC más eficiente, lo cual se corrobora por la abundante cantidad de productos de corrosión del zinc observados visualmente, por los resultados de los potenciales de electrodo y por aquellos obtenidos en la cámara de niebla salina.

Pintura	Valor promedio	Desviación estándar, σ_{n-1}	Valor general promedio	Pintura	Valor promedio	Desviación estándar, σ_{n-1}	Valor general promedio
A.I.1	6,6	1,16	6,6	B.I.1	5,6	1,07	5,6
A.I.2.a	6,9	0,58		B.I.2.a	6,2	0,94	
A.I.2.b	8,2	0,41	8,0	B.I.2.b	7,2	0,82	7,1
A.I.2.c	8,9	0,38		B.I.2.c	8,0	0,55	
A.I.3.a	7,0	0,63		B.I.3.a	6,3	0,93	
A.I.3.b	8,0	0,44	7,9	B.I.3.b	7,1	0,86	7,1
A.I.3.c	8,8	0,42		B.I.3.c	8,0	0,55	
A.I.4.a	6,4	1,20		B.I.4.a	5,6	0,97	
A.I.4.b	6,7	1,13	6,5	B.I.4.b	5,7	1,08	5,7
A.I.4.c	6,4	1,28		B.I.4.c	5,8	1,17	
A.II.1	6,0	1,34	6,0	B.II.1	4,8	1,33	4,8
A.II.2.a	6,5	0,55		B.II.2.a	5,8	0,93	
A.II.2.b	7,3	0,52	7,2	B.II.2.b	6,7	0,82	6,6
A.II.2.c	7,8	0,49		B.II.2.c	7,4	0,53	
A.II.3.a	6,5	0,55		B.II.3.a	5,7	0,98	
A.II.3.b	7,2	0,42	7,3	B.II.3.b	6,6	0,86	6,6
A.II.3.c	8,2	0,41		B.II.3.c	7,2	0,66	
A.II.4.a	6,1	1,28		B.II.4.a	4,8	1,29	
A.II.4.b	6,1	1,24	6,1	B.II.4.b	4,8	1,21	4,8
A.II.4.c	6,1	1,16		B.II.4.c	4,9	1,24	

Tabla II.9. Valores promedio y desviación estándar

La Figura II.13 y la Figura II.14 muestran las películas de la imprimación basadas en el ligante A (nanosilicato de litio de tipo acuoso con relación molar sílice/álcali 7,5/1,0), microzinc I (fino, 4 μm) y fibra 2 (grafito) en el

nivel c (2,0% p/p), para valores de PVC de 57,5 y 70,0% respectivamente.

El análisis de las citadas figuras revela que para la imprimación con menor PVC, a pesar de tener una distancia mayor entre las partículas de microzinc, la actividad galvánica es igualmente importante que en el casos de la imprimación con mayor PVC (según lo evidenciado por la cantidad de sales blancas de zinc).

Además, los resultados de las figuras muestran que las fibras de refuerzo conductoras vincularon eléctricamente las partículas microzinc, incluso en la imprimación de menor PVC (todas las partículas, a pesar de no tener ningún contacto directo entre ellas, demostraron actividad como ánodos de sacrificio).

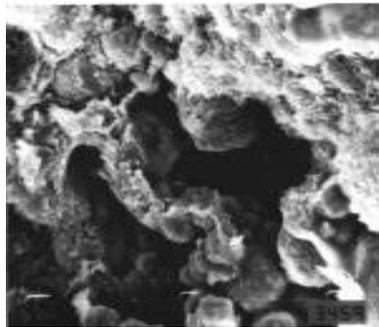


Figura II.13. Micrografía SEM de la imprimación A.I.2.c formulada con PVC 57,5%

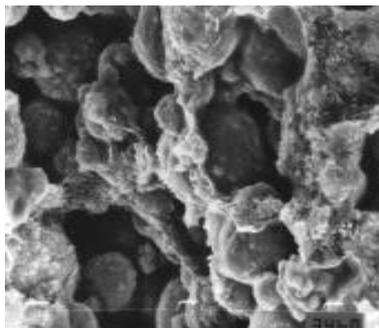


Figura II.14. Micrografía SEM de la imprimación A.I.2.c formulada con PVC 70,0%

II.5.3. Consideraciones finales

- Para explicar la gran tendencia de las partículas de zinc a corroerse en la superficie de la película de las imprimaciones acuosas basadas en nanosilicato de litio, en relación a aquellas de base solvente basadas en ortosilicato de tetraetilo parcialmente hidrolizado, es

necesario considerar que las primeras, como se mencionara, están formuladas con ligantes de mayor tensión superficial. Esto último implica inferior humectación, lo cual significa menor adhesión, penetración y propagación durante la incorporación de zinc metálico previo a la aplicación de la imprimación; en consecuencia, el ligante acuoso humecta con mayor dificultad las partículas de zinc, mientras que el de solvente orgánico lo hace de mejor manera (tensión de interfase más reducida). La mencionada característica explica la gran porosidad de las películas de nanosilicato de litio ricas en zinc y su mayor actividad catódica protectora en relación a las películas con ortosilicato de tetraetilo también ricas en zinc.

- Con respecto al diámetro promedio de las partículas de zinc, la disminución de tamaño aumenta significativamente la superficie para un peso dado. Dado que todas las superficies tienen un determinado nivel de energía libre, la relación de energía superficial a masa en las partículas pequeñas es tan grande que ellas se adhieren fuertemente entre sí. Por este motivo, las partículas de microzinc más pequeñas, en una pobre dispersión, originan flóculos de mayor tamaño (más alto número de partículas individuales asociadas), lo cual conduce a películas ricas en zinc de elevada porosidad y, por lo tanto, de satisfactoria protección catódica. Por otra parte, un tamaño de partícula más pequeño podría conducir a películas con un contacto eléctrico superior (mejor capacidad de empaquetamiento); dado que la densidad de corriente es inherente a la naturaleza química del polvo de zinc y las condiciones de operación de la celda de corrosión, el incremento del área específica eleva no sólo la corriente de protección sino que también genera una mejor distribución superficial (imprimaciones más eficientes). Durante el ensayo de inmersión en solución de cloruro de sodio 0,1 M la inspección visual de los paneles pintados (para ambos tipos de ligante) mostró un mayor ataque localizado del sustrato metálico cuando se utilizó polvo de microzinc con partículas de mayor tamaño.

- Con respecto a la incorporación de fibras de refuerzo, la característica conductora o no conductora resultó una variable muy importante. Las primeras mejoraron notablemente la performance de la imprimación ya que ellas incrementaron el contacto eléctrico entre las partículas y con el sustrato metálico, particularmente en los niveles más altos considerados en la formulación; la performance se correlaciona con la mayor cantidad de zinc efectivo en la película. Por otro lado, las fibras de refuerzo no conductoras no modificaron la eficiencia de las imprimaciones en comparación con las de referencia (pinturas sin fibras de refuerzo); por esta razón, su incorporación no se justificada desde un punto de vista técnico-económico.

- En relación a los valores de la PVC (contenido de zinc en la película seca), los resultados previos de laboratorio mostraron que una mayor cantidad de microzinc conduce a una mayor vida útil de las imprimaciones. Sin embargo, es importante mencionar que la selección

del contenido de zinc debe realizarse considerando las características físicas de la película protectora, necesaria para cada caso en particular. Cuando la concentración de pigmento en volumen excede en gran medida el valor de la CPVC, las propiedades de la película tales como adhesión, flexibilidad, resistencia a la abrasión, etc. se reducen drásticamente, mientras que cuando el nivel porcentual es inferior al valor crítico, la eficiencia anticorrosiva disminuye.

En el caso de las imprimaciones que tienen incorporadas fibras de refuerzo conductoras, los resultados permiten concluir que es posible reducir sensiblemente la PVC sin afectar significativamente la eficiencia en servicio. Además, es importante mencionar que la citada disminución del contenido de zinc en la película es directamente proporcional a la disminución de los costos de la imprimación, ya que es el componente más costoso de la composición.

CAPÍTULO III. PINTURAS DE ALTOS SÓLIDOS

III.1 FUNDAMENTOS DE LAS PINTURAS DE ALTOS SÓLIDOS

Las pinturas de altos sólidos (HS) han sido desarrolladas principalmente para cumplir con las regulaciones ambientales (control de la emisión de solventes volátiles a la atmósfera) y disminuir costos de energía.

En estas pinturas HS ambos aspectos se alcanzan reduciendo el contenido de volátiles en las formulaciones con respecto a los sistemas convencionales.

Un factor de significación para seleccionar un solvente y también una mezcla solvente es contemplar la *toxicidad*, la *inflamabilidad* y los *riesgos de explosión* de los mismos.

En lo referente a la *toxicidad* de los solventes, esta se encuentra ampliamente reconocida; se absorben por el aparato respiratorio y también a través de la piel. Una vez que penetran en el organismo se distribuyen por los tejidos y órganos internos dado que exhiben una manifiesta afinidad por los tejidos grasos del organismo, particularmente el sistema nervioso central. En consecuencia, se deben extremar las medidas de seguridad pertinentes para los operarios y controlar sistemáticamente su nivel el nivel de polución ambiental.

La toxicidad de los solventes se expresa usualmente a través de los valores de TLV (“Threshold Limit Values”); estos hacen referencia a concentraciones máximas admisibles en el aire debajo de las cuales se estima que un operario puede estar expuesto diariamente sin causarle efectos adversos.

Una categoría define la concentración límite admisible durante una jornada diaria de ocho horas a la cual pueden estar expuestos los operarios sin consecuencias negativas para su salud (TLV-TWA). Otra contempla el nivel máximo para un breve lapso de trabajo, normalmente inferior a los 15 minutos, sin ningún tipo de riesgos (TLV-STEL) y finalmente otra que precisa la concentración que nunca debe superarse durante la exposición laboral (TLV-C).

Por otro lado, los solventes orgánicos suelen presentar riesgos de inflamabilidad e incluso de explosión. El medio de extinción es otro factor a considerar en caso de una conflagración; no debe emplearse en ningún caso agua cuando se trata de siniestros generados por solventes.

Los matafuegos adecuados indican explícitamente que son aptos para combatir fuegos del tipo B (por ejemplo, aquellos basados en dióxido de carbono, polvo químico, etc.).

Los solventes y diluyentes usados en la formulación y fabricación de pinturas y recubrimientos de base no acuosa son compuestos orgánicos de bajo peso molecular.

En general, los solventes deben ser volátiles bajo las condiciones particulares en que se forma la película. Sin embargo, también existen los reactivos, los que se definen como aquellos que producen una reacción química durante la formación de la película para convertirse en parte del ligante, perdiendo en consecuencia sus propiedades como solvente.

Estos materiales se pueden clasificar en compuestos hidrocarbonados y compuestos oxigenados. Los compuestos primeros incluyen tanto a los de tipo alifático como a los aromáticos; por su parte, los solventes oxigenados tienen un rango mucho más amplio en el sentido químico ya que abarcan éteres, cetonas, ésteres, éter-alcoholes y alcoholes simples.

Resulta oportuno mencionar que los hidrocarburos clorados y las parafinas nitrogenadas son menos frecuentemente empleados en la industria de la pintura y recubrimientos.

El motivo del empleo de estos materiales de bajo peso molecular en pinturas líquidas está implícito en sus nombres.

La influencia de los solventes en las propiedades de las pinturas y sistemas de pinturas normalmente está subestimada. Así, un solvente solubiliza el material formador de película de una pintura o recubrimiento (material polimérico con un eventual plastificante externo) formando una verdadera solución (dispersión molecular).

En cambio, los diluyentes se incorporan a las pinturas y revestimientos, entre otras cosas, para ajustar su viscosidad a los efectos de controlar la sedimentación de los pigmentos y extendedores en el envase, optimizar la posible penetración del producto en sustratos absorbentes.

Además de otorgar los requerimientos de aplicación según el método seleccionado, controlar el flujo de la pintura húmeda sobre el sustrato para obtener una película con adecuadas características protectoras y decorativas (satisfactorio grado de nivelación, alta resistencia al escurrimiento en sustratos verticales, elevada adhesión, etc.) y regular el tiempo de secado al tacto y duro (proceso exclusivamente físico).

Además de lo anteriormente mencionado los solventes también modifican la tensión superficial y en consecuencia la de la interfase pigmento/vehículo, aspecto que incide en forma significativa sobre la eficiencia de la dispersión ya que compiten con el material formador de película y con los aditivos dispersantes por los espacios de adsorción en la superficie del pigmento, inciden sobre el brillo inicial de la película y finalmente, los solventes también pueden afectar las propiedades

mecánicas de una película de pintura. Un resumen del contenido de solventes en diferentes composiciones es la siguiente:

- Productos en polvo y basados en silicatos alcalinos, 0,0%.
- Pinturas en “emulsión” (látices) para interiores (agentes coalescentes), entre 0 y 2%.
- Pinturas en “emulsión” (látices) para exteriores (agentes coalescentes) e enduidos de resinas sintéticas, entre 3 y 5% (en productos económicos puede alcanzar aún valores mayores).
- Productos para aplicación por electrodeposición, entre 1 y 4%.
- Formulaciones industriales de base acuosa, entre 3 y 18%.
- Composiciones de alto contenido de sólidos, entre 20 y 30%.
- Pinturas alquídicas, epoxídicas, poliuretánicas, fenólicas, etc., entre 40 y 55%.

Debido a que en las pinturas convencionales se usan resinas de alto peso molecular para obtener satisfactorias propiedades de película, una reducción directa del contenido de volátiles, en otras palabras de la mezcla solvente, implica un tremendo aumento en la viscosidad, que puede causar problemas de aplicación.

Por este motivo, es esencial reducir el peso molecular de las resinas en paralelo a la reducción del contenido de no volátiles. Esto se hace para mantener la viscosidad de la solución inalterada al reducir la cantidad de solvente. Sin embargo, el uso de ligantes de bajo peso molecular lleva a pobres propiedades físico-mecánicas de la película.

Estas últimas se eliminan sometiendo a las películas de pinturas a reacciones de post-curado, luego de la aplicación sobre el sustrato. Las reacciones de post-curado convierten a los polímeros de bajo peso molecular en redes tridimensionales de alto peso molecular con la deseada resistencia química y propiedades mecánicas.

Además, estas reacciones necesitan que los polímeros u oligómeros de bajo peso molecular (usados como ligantes en sistemas de pinturas de altos sólidos) contengan grupos funcionales reactivos.

Debido a ello, resulta evidente que las formulaciones de las pinturas de altos sólidos involucran principalmente oligómeros con grupos funcionales que son más reactivos comparados con los de las resinas empleadas en sistemas convencionales.

Esto sugiere que se necesitan considerar aspectos especiales para formular pinturas de altos sólidos y que, para desarrollar sistemas

comerciales, es también esencial el conocimiento de la relación performance/composición.

Los factores más importantes que afectan las propiedades y las formulaciones de pinturas de altos sólidos pueden sintetizarse en los siguientes:

- Diseño de un vehículo apropiado que presente una adecuada relación de propiedades físicas y particularmente la viscosidad.
- Selección de un solvente adecuado que posea un buen comportamiento como diluyente.
- Efecto de pigmentación.
- Requerimientos de curado.
- Influencia de las variables que producen defectos en la película.

III.2 FACTORES QUE AFECTAN LA EFICIENCIA DE LAS PINTURAS DE ALTOS SÓLIDOS

Las pinturas de altos sólidos, al igual que otros sistemas de pinturas, están compuestas principalmente por resinas y sus correspondientes agentes de curado, solventes, pigmentos y extendedores y aditivos.

Para comprender el mecanismo de acción de estas pinturas es esencial revisar la influencia de cada componente sobre la performance final.

Dicho conocimiento provee una idea clara de la exigencia que debe requerirse a cada componente para obtener un sistema de comportamiento satisfactorio. La acción de cada uno de los componentes y sus características se detalla a continuación.

III.2.1 Influencia de las propiedades de las resinas

Contenido de sólidos, peso molecular y temperatura de transición vítrea. En estas pinturas HS, el contenido de sólidos está fundamentalmente limitado por las restricciones de viscosidad η que presentan las soluciones; η se incrementa fuertemente con la fracción en peso de la resina presente.

Generalmente, se observa una relación lineal entre el logaritmo de la viscosidad y el porcentaje en peso del polímero en la solución: un aumento de un orden de viscosidad (por ejemplo, de 10^2 a 10^3 cP) se registra con un incremento en peso del 20% en el rango de 40 a 90%.

Independientemente del contenido de sólidos, el peso molecular de la resina también muestra influencia sobre la viscosidad del sistema. Frecuentemente, se registra una dependencia también lineal entre el

logaritmo de la viscosidad y, en este caso, el logaritmo del peso molecular del material polimérico.

En pinturas de altos sólidos (por ejemplo, 80% en peso), duplicar el peso molecular del polímero (por ejemplo, de 1000 a 2000) generalmente conduce a un incremento del orden de 10 veces la viscosidad del sistema (por ejemplo, de 0,5 a 5,0 poises).

Además, en la citada relación logaritmo de la viscosidad versus logaritmo del peso molecular del oligómero, se puede verificar que la pendiente positiva aumenta más significativamente a medida que se incrementa el contenido de sólidos del sistema para un dado peso molecular.

En consecuencia, para formular pinturas de altos sólidos se concluye que para alcanzar las viscosidades de aplicación adecuadas (entre 2 y 4 poises, medidas a muy altos valores de velocidad de corte, tales como 10^4 ó 10^5 seg^{-1}) se debe seleccionar resinas de bajo peso molecular medio (1000 a 3000); decenas de mil se emplean para la formulación y elaboración de productos convencionales.

Finalmente, a título de resumen se concluye que resultan necesarios oligómeros de bajo peso molecular medio y de alta flexibilidad (baja dureza) para obtener una viscosidad de aplicación adecuada en pinturas de altos sólidos.

Resulta evidente también que la viscosidad de la solución polimérica, a similares pesos moleculares del polímero, depende también de la temperatura de transición vítrea T_g ; un aumento de la T_g conduce a un incremento de la viscosidad del sistema.

Distribución de los pesos moleculares. El peso molecular y su distribución dependen de las variables de polimerización. Se encontró que los polímeros que tienen una estrecha distribución de pesos moleculares son más adecuados para las pinturas de altos sólidos. Estas resinas otorgan menores viscosidades y mejor performance que las resinas con amplia distribución de pesos moleculares.

En síntesis, los sistemas con una amplia distribución de tamaño de partículas presentan mayor resistencia a fluir que los que están conformados por un alto porcentaje de partículas que tiene tamaños cercanos al diámetro promedio.

Por otro lado, la forma de las partículas también manifiesta una fuerte influencia sobre la viscosidad. Las de forma esférica son las que ofrecen la mejor capacidad de deslizamiento entre las diferentes capas del sistema durante la perturbación (aplicación del esfuerzo de corte o "shear stress") o sea que la viscosidad es más baja para un sistema en las que las otras variables permanecen constantes.

Presencia de grupos funcionales. Debido a que la mayoría de los sistemas de altos sólidos involucran reacciones de extensión de la cadena en la película aplicada para obtener las propiedades deseadas.

Los oligómeros empleados en estos sistemas deben contener grupos funcionales reactivos capaces de producir tanto reacciones de auto-entrecruzamiento como reacciones con los agentes de curado incorporados para tal fin. Sin embargo, se ha encontrado que un aumento en el contenido de grupos funcionales de la resina también incrementa la viscosidad del sistema. Esto se debe a que las interacciones intermoleculares e intramoleculares prácticamente compensan en muchos casos la caída de la viscosidad causada por la disminución del peso molecular.

Por otro lado, resulta importante mencionar que el uso de resinas de bajo peso molecular seleccionadas para reducir la viscosidad del sistema conduce generalmente a un incremento del contenido de volátiles ya que se produce la evaporación de polímeros de bajo peso molecular.

Por consiguiente, se concluye que es esencial obtener un óptimo compromiso entre el peso molecular y la funcionalidad de la resina.

III.2.2 Influencia de los solventes

Caracterización. Un gran número de compuestos orgánicos se usan como solventes en recubrimientos, solos o bien mezclados con otros líquidos. Estos usualmente se clasifican en tres categorías, dependiendo del tipo de unión por puentes de hidrógeno:

- **Solventes con uniones por puentes de hidrógeno débiles.** Pertenecen a este grupo fundamentalmente los hidrocarburos y también los denominados hidrocarburos clorados.

Los *hidrocarburos*, a su vez, pueden subdividirse en dos grandes grupos, alifáticos y aromáticos. Estos en general son químicamente muy resistentes y muestran un buen poder disolvente para materiales formadores de película relativamente no polares como aceites minerales, muchos aceites grasos, ceras y parafinas. Algunos también disuelven polímeros polares como el ácido poliacrílico, metacrilato de polibutilo o éter de polivinilo. Sin embargo, muchos otros materiales formadores de película son insolubles en ellos.

Entre los *hidrocarburos alifáticos*, se pueden mencionar los aguarrases con punto de ebullición especial. Estos son fracciones refinadas de petróleo que poseen un “flash point” por debajo de los 21 °C (por lo tanto, deben procesarse sólo en áreas a prueba de explosión) y un rango de ebullición fijo. Se emplean en pinturas de secado rápido.

Por su parte, los aguarrases especiales tienen un “flash point” como mínimo de 21 °C; son también conocidos como aguarrases minerales. Se usan principalmente como disolvente para pinturas basadas en resinas alquídicas y como diluyente en productos formulados con caucho clorado; pueden contener un bajo porcentaje de hidrocarburos aromáticos.

Los *hidrocarburos cicloalifáticos* están ubicados entre los alifáticos y los aromáticos en términos de su poder disolvente; son miscibles con la mayoría de los solventes orgánicos pero son insolubles en agua. Pueden solubilizar resinas susceptibles de ser disueltas en hidrocarburos alifáticos y además a resinas alquídicas, bitúmenes, etc.

Finalmente, el aguarrás de trementina es una mezcla de hidrocarburos alifáticos; son obtenidos por destilación a partir de varias coníferas. Tiene mayor poder disolvente que los aguarrases minerales y se usan en pinturas basadas en resinas alquídicas como solventes de alto punto de ebullición.

Los *hidrocarburos aromáticos* son generalmente más caros que los solventes alifáticos pero tienen un mayor poder disolvente. Pueden solubilizar resinas alquídicas, poliésteres saturados, poliácridatos, polímeros de vinilo y muchas resinas menos polares.

Por razones toxicológicas el benceno no se usa como solvente en pinturas; comúnmente se usa tolueno y en particular xileno, que es uno de los solventes más importantes.

El xileno es una mezcla de los varios isómeros de dimetil benceno con una pequeña porción de tolueno y altas cantidades de etil benceno. El tolueno y el xileno se emplean principalmente para pinturas formuladas con resinas alquídicas, caucho clorado y en algunos casos en aquellas curadas térmicamente basadas en resinas fenólicas o de amino formaldehído.

Los *hidrocarburos clorados* no se usan más en la industria de la pintura, a pesar de que su polaridad los convierte en un buen solvente para muchas resinas. El diclorometano todavía se lo incluye en removedores de pintura, pero también está siendo reemplazado por sistemas acuosos por razones ecológicas.

- **Solventes con uniones por puentes de hidrógeno moderadamente fuertes.** Entre estos solventes, las cetonas y los ésteres son ampliamente seleccionados en la formulación y elaboración de pinturas y recubrimientos. El grupo funcional característico es el carbonilo ($=C=O$), el que les confiere la propiedad de actuar como aceptores de hidrógeno; generalmente exhiben un excelente poder disolvente. En general, las cetonas son usualmente más económicas que los ésteres.

Las *cetonas* son translúcidas y exhiben un fuerte olor característico; aquellas de bajo peso molecular (por ejemplo, la acetona y la metil etil cetona) disuelven resinas polares y un conjunto importante de materiales poliméricos menos polares.

Por otro lado, las de alto peso molecular presentan una mayor característica correspondiente a los hidrocarburos, lo que las convierte en buenos solventes para resinas no polares.

La metil etil cetona presenta un reducido punto de ebullición, razón por la cual se la emplea en reemplazo del acetato de etilo. Por su parte, la metil isobutil cetona de punto de ebullición intermedio y la metil amil cetona de alto punto de ebullición y excelente poder disolvente se usan frecuentemente para pinturas.

En lo referente a los *ésteres*, se puede mencionar que en general son líquidos neutros y claros. Su elevado poder disolvente disminuye para sustancias polares a medida que la cadena hidrocarbonada crece, pero aumenta paralelamente para resinas menos polares.

En general, los ésteres de menor peso molecular son solubles en agua. Preferentemente son empleados en reemplazo de las cetonas ya que presentan un olor frutal característico más agradable, particularmente los acetatos. Así, por ejemplo, el etil acetato es el más importante para pinturas de secado rápido como las basadas en nitrato de celulosa y también en la formulación de sistemas poliuretánicos.

Otro de los ésteres más empleados, con punto de ebullición más elevado que el acetato de etilo debido a su mayor peso molecular, es el acetato de butilo; este exhibe una cinética de vaporización que permite la formación de películas sin "pinoles", adecuada nivelación, etc.

La mezcla conformada por acetato de butilo, xileno y butanol es frecuentemente seleccionada, en diferentes relaciones según la naturaleza del material formador de película, dado que presentan un adecuado poder disolvente. Además, la reducida viscosidad de esta mezcla la convierte en muy adecuada para su empleo como solventes auxiliares en pinturas de alto contenido de sólidos.

El acetato de butilglicol es miscible con solventes orgánicos pero no con agua; tiene un alto punto de ebullición y mejora sensiblemente el comportamiento reológico en pinturas horneables.

Por su parte, el acetato de etildiglicol se usa en la industria automotriz y en la del pre-pintado de bobinas ("coil-coatings") para mejorar el flujo y evitar el ampollamiento.

Los ésteres no deben usarse como solventes para resinas que poseen grupos amino primarios o secundarios ya que se corre el riesgo de formación de amidas por aminólisis.

En pinturas de base acuosa hay un riesgo adicional de saponificación o aminólisis debido a las aminas usadas como agentes neutralizantes.

Por otro lado, los éteres son menos empleados para formular pinturas por su alta volatilidad, excepto los éteres de glicol que por lo contrario se incluyen en numerosas composiciones.

- **Solventes con uniones por puentes de hidrógeno fuertes.** Los *alcoholes* se seleccionan cuando el sistema requiere solventes que reaccionen como dadores y aceptores de hidrógeno en las uniones por puentes de hidrógeno. Su poder disolvente depende de la longitud de la cadena hidrocarbonada no polar y de la posición de los grupos hidroxilo.

Los alcoholes de menor peso molecular como el metanol y el etanol tienen un elevado poder disolvente para los materiales formadores de película con características polares (resinas fenólicas y de amido formaldehído, derivados de la celulosa y acetato de polivinilo). No disuelven sustancias no polares ni débilmente polares.

En el caso de alcoholes de alto peso molecular, el poder disolvente de resinas polares disminuye a medida que la cadena hidrocarbonada aumenta; sin embargo, se seleccionan principalmente como diluyentes de los correspondientes acetatos. Estos alcoholes también se incluyen en formulaciones tipo "top coats" aplicados sobre un "primer" no reactivo, ya que su moderado poder disolvente no lo ablanda ni lo re-disuelve.

En la industria de la pintura se usan principalmente los alcoholes relativamente volátiles hasta el butanol. Así, por ejemplo, el n-butanol u otros alcoholes de bajo peso molecular miscibles con el agua en ciertas proporciones, son usados para solubilizar por ejemplo resinas alquídicas para elaborar productos diluibles con agua.

Los *éteres de etilén y propilén glicol* son buenos solventes para muchas resinas polares debido a sus grupos funcionales característicos; en general, son miscibles con un gran número de solventes tanto polares como no polares. El grupo hidroxilo los hace también miscibles con agua y por ello son ampliamente usados como co-solventes y agentes coalescentes en pinturas de base acuosa o en sistemas diluibles con agua. Su empleo está ligeramente restringido por su relativamente baja volatilidad.

Solventes en pinturas. Según el contenido de solvente, se puede mencionar lo siguiente:

- **Pinturas con baja y media cantidad de sólidos.** Como se mencionara, el perfil reológico de una pintura a diferentes velocidades de corte indican muchas propiedades de la misma (a baja perturbación,

nivelado, escurrimiento, etc.; a valores intermedios, agitación manual, bombeado, tendencia a salpicar durante la aplicación, etc.; a elevada velocidad específica, aplicabilidad, capacidad de transferencia, etc.) y depende en gran medida de la mezcla solvente empleada.

Además, para una dada temperatura involucrada en la operación de formación de película, el tiempo de secado está fuertemente influido por la composición del solvente.

Aquellas mezclas con componentes de bajo punto de ebullición pueden generar un secado forzado, es decir con defectos en la formación de la película; por su parte, los de punto de ebullición medio permanecen en la película de pintura por lapsos adecuados y por lo tanto podrían conducir a la formación de una perfecta película.

Finalmente, los solventes con alto punto de ebullición podrían causar la formación de películas con otras potenciales fallas, particularmente la fijación de materiales en suspensión generadores de indeseables discontinuidades y pobre efecto decorativo. La composición aproximada de una mezcla de solventes, para una pintura de características termoplásticas, que forma película a temperatura ambiente, es la siguiente: 45% de bajo punto de ebullición, 45% de medio punto de ebullición y finalmente 10% de alto punto de ebullición.

- **Solventes en pinturas de alta cantidad de sólidos.** Estas pinturas tienen generalmente aproximadamente la mitad de solvente que la que contienen los productos convencionales. Como consecuencia de esto, los solventes seleccionados deben ser capaces de reducir significativamente la viscosidad del vehículo incluso cuando son agregados en pequeñas cantidades.

Los materiales formadores de película aptos para formular pinturas con alta cantidad de sólidos exhiben bajo peso molecular medio y alto contenido de grupos funcionales polares. Por ello, es imposible determinar con precisión los límites del rango de solubilidad del material formador de película y además por la misma razón es muy difícil estimar la influencia de la composición del solvente en las interacciones material formador de película/solvente.

Para obtener buenas propiedades de flujo es esencial incluir solventes de alto punto de ebullición con buen poder disolvente. Por esta razón el acetato de butilo y el butanol son ampliamente usados en pinturas con alto contenido de sólidos, usualmente en combinación con éteres de glicol.

- **Solventes en pinturas al agua.** Las modernas pinturas de base acuosa contienen entre 0,1 y 15,0% de solvente auxiliar (conocido como co-solvente). En presencia del material formador de película, el co-solvente debe ser totalmente miscible con agua.

En muchos casos, estos solventes reducen la formación de espuma en el momento de la aplicación, tienen una influencia favorable durante el secado de la película y también previenen la ebullición masiva del solvente durante el horneado.

En ciertas composiciones, el co-solvente forma un azeótropo con el agua y por lo tanto se eliminan conjuntamente durante el secado a temperatura constante hasta que se evapore totalmente el co-solvente (la composición del sistema solvente/co-solvente no necesariamente coincide con la composición del azeótropo).

Los co-solventes más importantes empleados para pinturas base acuosa son éteres de glicol; entre ellos se pueden mencionar el butil glicol y el metoxi propanol.

Resulta oportuno mencionar que los ésteres no deben incluirse en pinturas base acuosa porque se saponifican con el agente neutralizante (amoníaco en productos económicos o derivados del amonio en pinturas de mejor calidad).

También en los látices (dispersiones acuosas con el material formador de película como fase discontinua) se emplean solventes orgánicos en pequeñas cantidades como agentes coalescentes y también como controladores del flujo.

Para asegurar la adecuada formación de la película, los agentes coalescentes necesitan permanecer en él por más tiempo que el agua: la película se mantiene relativamente blanda mientras todavía contiene solvente.

Debido a que la velocidad de evaporación del agua está fuertemente influenciada por la humedad relativa, en condiciones de alta humedad relativa todos los solventes orgánicos, incluso aquellos de alto punto de ebullición, pueden teóricamente dejar el filme de pintura antes que el agua y, de este modo, impedir su adecuada formación.

Por esta razón, la composición de la mezcla solvente que produce las mejores condiciones de formación de la película debe determinarse experimentalmente para cada caso en particular (temperatura y humedad relativa del medio ambiente de aplicación).

Los solventes afectan las propiedades mecánicas de las películas de pintura. Esto último puede atribuirse a muchos factores; dependiendo del poder solvente del sistema puede permitir la alineación de las moléculas del material formador de película o bien también puede prevenirla.

Algunos solventes pueden reaccionar parcialmente con el polímero y reducir en consecuencia la densidad de entrecruzamiento, produciendo

flexibilización interna. Otros, en cambio, pueden ser retenidos en el interior de la película seca y actuar como plastificante externo.

Resulta conveniente mencionar que raramente se utiliza un disolvente solo debido al requerimiento de solvencia del sistema y de la velocidad de evaporación buscados entre las propiedades del mismo hace necesario frecuentemente la formulación de una mezcla solvente.

Las variables a considerar para la correcta la selección de la mezcla solvente son su solvencia o poder de disolución, la viscosidad, el punto de ebullición o el rango de ebullición, la velocidad de evaporación, el "flash point", la naturaleza química, el olor, la toxicidad, tensión superficial y, obviamente, el costo.

Poder solvente. La mezcla solvente debe tener la capacidad de solubilizar el material formador de película. Se conocen y por lo tanto se emplean con frecuencia diferentes parámetros para determinar el poder solvente de una determinada sustancia.

- **Índices de solubilidad.** Primeramente se puede mencionar el *número Kauri-butanol KB* para hidrocarburos; este define la cantidad máxima de solvente que puede agregarse a una solución de resina Kauri (se extrae de una especie de coníferas, la *Agathis australis*) en butanol sin producir turbidez.

Dado que la resina es insoluble en hidrocarburos, cuanto más cantidad de solvente se puede incorporar mayor es su poder solvente; resulta oportuno mencionar que este método esta estandarizado por ASTM.

Otro índice similar es el *número de cera*; este indica también la cantidad máxima de solvente en consideración que puede incorporarse a una solución de cera en benceno sin generar turbidez.

Por su parte, en *punto de anilina* se refiere a la mínima temperatura en la que volúmenes iguales de solvente a ensayar y anilina son completamente miscibles.

Para estimar la solubilidad de un polímero usualmente se emplea el concepto *grado de solubilidad*; este contempla el mínimo porcentaje de tolueno que debe agregarse a una mezcla del polímero y n-dodecano, en relación 10/90 en volumen, para obtener una solución límpida. Una mayor solubilidad se correlaciona con una menor cantidad de tolueno a incorporar para alcanzar el citado estado final.

Para soluciones de materiales poliméricos en solventes orgánicos, se estima frecuentemente la solubilidad mutua; así, el *número de heptano* representa la cantidad máxima de n-heptano que puede adicionarse a una solución polímero/solvente sin que esta deje de ser límpida.

Los índices citados anteriormente tienen la ventaja de aportar valiosa información sobre el poder solvente, pero carecen de una base teórica y además ignoran el hecho que cada solvente resulta más o menos afín a determinada resina o tipo de resina por su naturaleza química, tamaño molecular y polaridad.

Se concluye que, por lo arriba mencionado, resulta de significación estudiar la termodinámica de la solvatación. En este capítulo se desarrolla un análisis de los estudios realizados por Hildebrand, Hansen y Teas.

- **Parámetro de Hildebrand.** La disolución espontánea de un soluto en un solvente (dispersión molecular), se desarrolla en aquellos casos en que la variación de energía libre ΔG es negativa. Resulta conveniente recordar que esta se define como la diferencia entre la variación entálpica del proceso ΔH y el calor reversible expresado como $T\Delta S$, donde ΔS representa la variación entrópica.

Los solventes líquidos presentan un gran desorden (elevada entropía) y una gran libertad molecular que les permite incluso escapar fácilmente de la fase líquida hacia la fase vapor. Los polímeros en cambio, a causa de su gran tamaño y forma, tienen una capacidad de movimiento molecular mucho más restringido.

Los polímeros en general se encuentran en estado amorfo y su disolución puede considerarse como una simple mezcla. El material polimérico, en presencia de las pequeñas moléculas de solvente, adquiere una mayor libertad y la posibilidad en consecuencia de reordenarse. Esto implica un aumento de entropía, lo que a su vez conduce a un valor negativo de la energía libre (proceso espontáneo y termodinámicamente irreversible).

Por otro lado, para separar las moléculas del solvente debe emplearse una determinada cantidad de energía, la que tiende a aumentar (y a hacer positivo) el valor de la energía libre. De este modo, la disolución será posible sólo si la energía necesaria para separar las moléculas del solvente es pequeña en comparación con la variación entrópica que presenta el polímero a una temperatura dada.

La *densidad de energía de cohesión* (CED) es una medida de la energía necesaria para separar las moléculas, tanto durante la evaporación como en la desolvatación. La relación propuesta es:

$$CED = (\Delta H_{\text{vap}} - RT) / V_m$$

donde ΔH_{vap} es el calor de vaporización, R la constante de los gases ideales, T la temperatura absoluta y V_m el volumen molar.

A su vez, Hildebrand propuso un parámetro de solubilidad δ , igual a la raíz cuadrada de la energía necesaria para separar las moléculas entre

sí en un volumen dado. Acorde con esta teoría, la similitud de los parámetros de solubilidad de dos sustancias conduce a una elevada miscibilidad entre ellas.

Por otro lado y en lo referente a un proceso de solvatación, la variación de entalpía involucrada está dada por:

$$\Delta H = \Phi_1 \Phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

donde Φ_1 y Φ_2 son respectivamente los volúmenes parciales del solvente y del soluto.

El análisis de esta expresión indica que una menor diferencia de los parámetros de solubilidad del soluto y del solvente (valor más bajo de ΔH) aumenta la posibilidad de que ellos resulten miscibles ($\Delta G < 0$).

Analizando la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Se concluye que ello depende de la magnitud del calor reversible involucrado en el proceso, es decir del producto de la variación entrópica (que ya se había establecido como positiva) por la temperatura.

El parámetro de Hildebrand se puede relacionar con los otros índices de solubilidad inicialmente desarrollados.

Así, por ejemplo, la correspondencia con el número de Kauri-butanol KB está dada por la ecuación:

$$\delta = 0,04 KB + 14,2$$

donde δ se debe expresar en $\text{MPa}^{0,5}$.

Resulta oportuno mencionar que esta relación se cumple aproximadamente para solventes con números de Kauri-butanol mayores a 35; para aquellos con valores menores se deberían realizar correcciones por el tamaño molecular. Este parámetro, al igual que los índices enumerados inicialmente, tiene la ventaja de caracterizar específicamente un solvente considerado.

Además, adicionalmente también ofrece información sobre los solutos, en un mismo formato, lo que permite inferir fácilmente la solubilidad entre ambos.

Como se mencionara anteriormente, para valores de δ (correspondientes al solvente y al soluto) no muy diferentes entre sí,

resulta altamente probable que conformen una solución homogénea, es decir una verdadera dispersión molecular. Sin embargo tiene las mismas limitaciones que los otros índices, en cuanto a que no predice la selectividad de los solventes. Esto indica que a su vez resulta necesario definir mejores modelos para predecir la solubilidad de un polímero en diversos solventes.

- Fuerzas de atracción intermoleculares y su relación con la solubilidad: modelo de Hansen y triángulo de solubilidad de Teas.

Las citadas diferencias entre el parámetro de solubilidad de Hildebrand y los datos experimentales motivaron a diferentes investigadores a estudiar las variables involucradas.

Algunos de ellos concluyeron que en realidad las fuerzas de atracción intermoleculares no corresponden a un parámetro único ya que presentan diferente naturaleza y por lo tanto no deben agruparse en un único parámetro unidimensional.

Las fuerzas de atracción intermolecular, también llamadas con frecuencia de van der Waals, agrupan fenómenos diferentes. Se las puede clasificar en fuerzas de London o fuerzas de dispersión (originadas por la presencia de dipolos transitorios), en fuerzas polares (estudiadas por Keesom, interacción dipolo-dipolo y las investigadas por Debye, dipolo-dipolo inducido) y en puentes de hidrógeno (producidas en las moléculas que posean un átomo de hidrógeno unido a un elemento muy electronegativo como ser O, N o F).

El estudio de estas fuerzas de atracción corroboró la idea que a mayor similitud entre las fuerzas predominantes en el soluto y en el solvente la solubilidad resulta creciente.

Los estudios implementados por Hansen concluyeron que en realidad el parámetro de Hildebrand se debe a la suma de los tres tipos de interacciones antes mencionadas. La ecuación que interpreta el fenómeno, conocido como modelo de Hansen, es:

$$\delta^2 = \delta_p^2 + \delta_d^2 + \delta_h^2$$

donde δ es el parámetro de solubilidad total de Hildebrand, δ_p el componente polar, δ_d la variable que interpreta la dispersión molecular y δ_h el factor que representa los puentes de hidrógeno.

Este modelo permite disponer de un sistema de coordenadas tridimensional que ubica los parámetros citados (δ_p , δ_d y δ_h) en cada uno de los ejes.

La solubilidad de un polímero en un solvente está dada por la distancia D entre los puntos correspondientes en este espacio tridimensional; si la citada D resulta menor que un radio R característico del polímero la

miscibilidad es total en todas las relaciones, si es igual o similar resultan parcialmente miscibles y si es mayor implica insolubilidad.

La ecuación propuesta por Hansen para calcular la citada distancia es:

$$D=[4(\Delta\delta_d)^2+(\Delta\delta_p)^2+(\Delta\delta_h)^2]^{1/2}$$

donde los Δ se refieren a las diferencias correspondientes a cada componente del modelo propuesto por Hansen para el soluto y el solvente.

Finalmente, resulta oportuno describir el método por el cual se determinan los componentes de este sistema. Primeramente se debe definir el término homomorfo: esta es una sustancia que tiene igual estructura molecular que la considerada; al homomorfo no polar se le asigna el total de las fuerzas de dispersión.

Por ejemplo, para estudiar el n-octanol se elige como homomorfo no polar al n-octano y el valor del parámetro de Hildebrand para el hidrocarburo se lo considera como el valor de la componente de dispersión de Hansen.

El resto de las componentes se obtiene posteriormente por métodos de ensayo y error sobre numerosos polímeros y solventes como así también de acuerdo a la evidencia experimental.

La estimación de solubilidad basada en los parámetros de Hansen es una de las más precisas y posee una sólida base teórica, razón por la cual constituye un excelente método. Sin embargo, resulta poco práctico debido a la dificultad de realizar y más aún de visualizar las figuras tridimensionales.

Teas resolvió la desventaja práctica del método de Hansen mediante el uso de los parámetros fraccionales f_d , f_h y f_p , definidos como su propio nombre lo indica por:

$$f_d=100 \delta_d/(\delta_p+\delta_d+\delta_h)$$

$$f_h=100 \delta_h/(\delta_p+\delta_d+\delta_h)$$

$$f_p=100 \delta_p/(\delta_p+\delta_d+\delta_h)$$

Estos se grafican en un triángulo equilátero; obviamente la suma de estos tres parámetros es siempre igual a 100. Su empleo es el que corresponde a este tipo de gráficos, en los que se ubican las ventanas de solubilidad de los polímeros. Para las mezclas de solventes se pueden estimar estos parámetros como la media aritmética de los

solventes puros, considerando las proporciones en la que se encuentran en el sistema considerado.

Velocidad de evaporación. La velocidad de evaporación depende de un gran número de factores a veces contradictorios entre sí; por lo tanto, resulta oportuno desarrollar previamente los siguientes conceptos:

- **Presión de vapor de saturación y punto de ebullición.** Un líquido ubicado en un recipiente abierto o extendido en una superficie, se evapora progresivamente hasta que todas las moléculas en estado líquido hayan pasado al estado vapor.

En cambio, si se cierra herméticamente el recipiente, se establece un equilibrio dinámico entre el líquido y su vapor; después de cierto tiempo, el vapor alcanza una presión característica para cada líquido a una temperatura determinada: es la llamada presión de vapor de saturación.

En un recipiente cerrado y a una temperatura dada, cuanto mayor es la presión de vapor más moléculas se encuentran en la fase vapor. Por otro lado, en un recipiente abierto, el líquido se evapora por lo tanto con una cinética más elevada.

La presión de vapor se incrementa en forma proporcional con la temperatura; así, la temperatura o punto de ebullición de un líquido puro corresponde al valor de la presión de vapor que es idéntica a la actuante sobre la superficie libre del líquido. La ebullición es en efecto, una forma particular de evaporación que se produce en el líquido.

En una mezcla de solventes, por el contrario, la temperatura a la cual la presión de vapor alcanza el valor de la presión exterior depende de la composición de la mezcla. Normalmente, el compuesto más volátil (mayor presión de vapor) es el que se evapora más rápido y por lo tanto el líquido se enriquece con el compuesto menos volátil.

En una mezcla de solventes totalmente miscibles y de comportamiento ideal, la temperatura de ebullición entonces aumenta progresivamente desde un componente puro hasta el del restante. Sin embargo, si el sistema presenta desviaciones positivas a la ley de Raoult en una magnitud tal que la curva presión de vapor/composición presenta un máximo, la curva correspondiente del punto de ebullición exhibe un mínimo.

Como a cada temperatura hay una mezcla de composición particular que tiene una presión de vapor total mayor que la de otra cualquier mezcla, hay una mezcla correspondiente que tiene un punto de ebullición más bajo que cualquier otra.

Los sistemas de este tipo que no son sustancias puras pero que destilan no obstante sin modificar su composición a una temperatura definida, se llaman mezclas azeotrópicas. Las composiciones y los puntos de ebullición varían con la presión, dejando en evidencia que no son sustancias puras.

Por otro lado, también existen mezclas no tan frecuentes en la práctica que presentan notables desviaciones negativas de la ley de Raoult. Son sistemas cuyas curvas de presión de vapor/composición presentan un mínimo y por lo tanto en un diagrama punto de ebullición/composición exhiben un máximo. En ese punto, las dos fases (líquido y vapor) conforman también un azeótropo y tienen exactamente la misma composición; destilan, por lo tanto, sin cambios en su composición. Al igual que en el caso anterior, el sistema no corresponde a un compuesto definido.

La temperatura de ebullición es una de las principales propiedades para clasificar los solventes. Así, se distinguen entre los de bajo punto de ebullición (inferior a 100 °C), los de mediano punto de ebullición (entre 100 °C y 150 °C) y los de alto punto de ebullición (más de 150 °C). Al igual que con las presiones de vapor, no se puede relacionar directamente la temperatura de ebullición con la velocidad de evaporación.

- **Calor latente de evaporación.** La cantidad de calor necesario para que un gramo de líquido sea convertido totalmente en vapor a temperatura constante recibe el nombre de calor latente de evaporación de ese líquido; obviamente, este valor depende de la presión atmosférica.

Se demostró experimentalmente que los valores más altos de calor latente de vaporización lo presentan el agua y los alcoholes. Esto se explica desde un punto de vista fisicoquímico por las muy fuertes interacciones intermoleculares que están presentes en estos compuestos al estado líquido.

Por su parte, la fase vapor de estas sustancias presenta sólo monómeros a menos que se encuentren en condiciones de presión muy elevadas. Por lo tanto, se requiere la aplicación al líquido de suficiente calor para romper las cadenas de polímeros presentes en esa fase con el fin de transformarlos en monómeros susceptibles de pasar al estado de vapor; el resultado es un valor elevado del calor latente de vaporización.

La absorción de energía térmica para producir la evaporación de un líquido provoca un descenso de temperatura (efecto "cooling"), lo cual permite que en algunos casos la humedad del medio ambiente condense en las inmediaciones de la superficie de evaporación.

Este fenómeno, más acentuado cuando se incluyen solventes de rápida evaporación, puede generar fallas en la formación de la película, particularmente si esta contiene sustancias sensibles al agua; en estos casos, se observan superficies mates, blanqueamientos y otros defectos ópticos.

En general y en forma de conclusión según lo expuesto, resulta conveniente que un solvente presente una elevada presión de vapor de saturación, un bajo punto de ebullición y un reducido valor del calor latente de vaporización, en forma relativa a las condiciones atmosféricas medioambientales.

- **La conductividad térmica.** El calor se transmite por conducción de un cuerpo caliente a otro más frío o de una zona de mayor temperatura a otra de menor valor en un mismo cuerpo. La velocidad de la transferencia depende de la conductividad térmica del o de los materiales involucrados.

Un solvente para evaporarse, como se mencionara, requiere el calor latente de vaporización; si el sistema sustrato/capa de pintura es conductor térmico absorberá muy fácilmente del medio ambiente la energía requerida. Se debe reiterar que si la evaporación ocurre muy bruscamente provocará un fuerte y brusco enfriamiento que puede frenar la continuación del proceso.

- **Velocidad de evaporación y secado de la película.** Se ha descrito que el secado de una película de pintura tiene lugar en dos etapas bien definidas; sin embargo resulta oportuno mencionar que ambas tienen lugar en realidad en forma simultánea:

La *primera* depende fuertemente de la facilidad que presenta el solvente para pasar a la fase gaseosa; las principales variables que influyen son el calor latente de evaporación del solvente, su tensión de vapor, el coeficiente de difusión del solvente en el aire, el movimiento del aire sobre la superficie pintada, etc.

La *segunda* etapa, la cual puede perdurar durante muchos años, depende fuertemente del coeficiente de difusión del solvente en el sistema. Esta es aún más lenta cuando la pintura se aplica sobre sustratos porosos, ya que el solvente absorbido se evapora más lentamente.

Además, el enfriamiento producido por la absorción del calor latente de vaporización retarda aún más este fenómeno físico; un mayor espesor de película húmeda aplicada prolonga a su vez el tiempo de secado.

III.2.3 Influencia de la interacción oligómero-solvente

Temperatura de transición vítrea. En el caso de oligómeros, la presencia de solventes ha demostrado influir sobre dos parámetros: reduce la T_g del polímero e introduce interacciones oligómero-solvente. Cuando la fracción en peso de solvente presente no excede el valor del 20%, la influencia en la adición de solvente sobre la T_g puede expresarse según la ecuación:

$$T_{g \text{ solución}} = T_{g \text{ polímero}} - k \cdot W_{\text{solvente}}$$

donde W_{solvente} es la fracción en peso del solvente y k es una constante que depende de la naturaleza del solvente y del polímero.

Esta ecuación sugiere que la selección del solvente debería hacerse en base a su eficiencia para reducir la $T_{g \text{ solución}}$ o sea con el mayor valor de k posible.

Para sistemas que contienen mayores fracciones de solvente, anteriormente se empleaban otras ecuaciones que incluían los valores de $T_{g \text{ solución}}$ y $T_{g \text{ polímero}}$ pero se demostró que en estos casos no deben usarse porque la mayoría de los solventes no tienen una T_g debido al hecho de que ellos se congelan en forma sólida cristalina más que en forma de vidrio.

Investigando la viscosidad del poliestireno (PS) y la del polimetilmetacrilato (PMMA) en diferentes solventes como función de la temperatura se determinó la influencia de los parámetros involucrados en la interacción solvente-oligómero.

Se observó que en el caso de PMMA, que es más polar que el PS, la adición de ciertos solventes causa una mayor disminución de la T_g que la esperada empleando la ecuación anteriormente citada. Esto se fundamenta en la interacción entre los solventes y la cadena del polímero, basándose en el concepto de volumen libre; se presume que el efecto de los solventes en el PS incluye sólo la alteración de los factores de fricción mientras que en el caso del PMMA están involucrados tanto factores friccionales como estructurales.

Se ha comprobado que las interacciones resina-solvente incluyen fuerzas como puentes de hidrógeno, dipolo-dipolo y efectos de dispersión que pueden estimarse mediante mediciones de parámetros de solubilidad.

Se observa que la metil etil cetona, con menos puentes hidrógeno que el metanol, muestra una reducción de la viscosidad similar a este último. Estos resultados análogos se han explicado basándose en que los solventes que se comportan sólo como aceptores de puentes de hidrógeno, más que los que se comportan como aceptores y dadores, eliminan eficientemente las interacciones oligómero-oligómero y de ese modo dan origen a la disminución de la viscosidad.

La metil etil cetona es un solvente eficiente para reducir la viscosidad; se ha demostrado que la influencia del peso molecular y la funcionalidad del oligómero puede ser contrabalanceada seleccionando solventes con diferentes comportamientos como aceptores de puentes de hidrógeno.

- **Concentración de la resina.** Además de las interacciones entre las cadenas, la concentración de la resina también juega un rol importante en la regulación de la viscosidad de las soluciones. Esto se debe a que las interacciones resina-solvente dependen de la concentración de resina y pueden comportarse en direcciones opuestas dependiendo de la concentración del polímero. Se ha observado que a altas concentraciones de resina los buenos solventes termodinámicos (aquellos que muestran buena eficiencia de interacción solvente-polímero) reducen la viscosidad de las soluciones de manera más eficiente que los termodinámicamente pobres; lo opuesto ocurre a bajas concentraciones de resina. Lo anteriormente mencionado se explica sobre la base del entrecruzamiento de cadenas.

A altas concentraciones de resina el entrecruzamiento de las cadenas juega un rol más importante en la determinación de la viscosidad de la solución; por otro lado, a bajas concentraciones de resina, donde los entrecruzamientos son pequeños, la conformación de la cadena es la que determina la viscosidad de la solución.

A bajas concentraciones de resina, las conformaciones extendidas de las cadenas en los buenos solvente son las que causan un incremento en la viscosidad de la solución y no las altas interacciones resina-solvente.

Sin embargo, la situación es diferente en el caso de pinturas de altos sólidos donde los entrecruzamientos de cadenas están ausentes debido a que el peso molecular medio de la resina es menor que el peso molecular crítico para el entrecruzamiento de las cadenas.

Se ha propuesto que en estos casos el efecto de los solventes en las reducciones de las viscosidades puede explicarse mejor en términos de las interacciones solvente-resina.

Generalmente, se observa una variación de la viscosidad aparente η_a con la interacción variable I_v , la cual es directamente proporcional al volumen molar del solvente y a la diferencia de los parámetros de solubilidad entre el oligómero y el solvente.

A bajos valores I_v , a medida que esta aumenta su valor, la η_a decrece; sin embargo, luego de alcanzar un punto mínimo la η_a aumenta. Esto se explica porque antes de alcanzar el citado mínimo, al decrecer I_v se incrementa la asociación entre el solvente y el oligómero (solvatación) resultando en la disminución de η_a y porque luego la formación de "clusters" de oligómeros genera el incremento de η_a .

Viscosidad del solvente. El perfil de viscosidad es una propiedad de fundamental importancia en la tecnología de pinturas y recubrimientos. Como anteriormente se mencionara, influye sobre una enorme cantidad de propiedades de la pintura líquida y como consecuencia de ello sobre la película seca.

El comportamiento reológico de las pinturas es finalmente ajustado con la incorporación de aditivos reológicos adecuados para cada sistema, por lo que la influencia del solvente es relativa.

En realidad, el perfil de la viscosidad de una pintura resulta de la influencia de varios factores, tales como la composición y naturaleza de la mezcla solvente; tipo, concentración y peso molecular del material polimérico; forma, área específica e índice de absorción de aceite de los pigmentos funcionales y pigmentos extendedores; relación en volumen material formador de película/pigmento; contenido de sólidos; tipo y cantidad de aditivos; etc.

En general, la viscosidad de una pintura aumenta con el peso molecular del solvente de una serie homóloga, a la vez que disminuye el poder solvente. Sin embargo, las comparaciones entre solventes de diferentes series, por otro lado, no parecen correlacionar el poder solvente con la viscosidad.

Se observa que cuando un solvente o una mezcla tienen los parámetros de solubilidad centrados en el área de solubilidad de una resina se genera un sistema de alta viscosidad; en oposición a lo anterior, resulta válido para lograr una baja viscosidad trabajar en el borde del área de solubilidad.

Lo anteriormente mencionado fundamenta que la incorporación de solventes no polares y con baja afinidad a la resina disminuye la viscosidad de la pintura, aún con el riesgo de producir turbidez.

Para considerar la influencia de la concentración del material polimérico sobre la viscosidad de la solución, primero resulta conveniente definir la viscosidad relativa η_r ; esta resulta de la relación de las viscosidades de una disolución de un polímero y la de la mezcla solvente.

El citado valor menos 1 se llama viscosidad específica η_{sp} ; por su parte, la viscosidad reducida η_{red} o índice de viscosidad se obtiene dividiendo η_{sp} por la concentración de la disolución (c).

Finalmente, la viscosidad intrínseca $[\eta]$ o índice de viscosidad límite se obtiene extrapolando η_{red} a una concentración del polímero igual a cero.

Investigaciones realizadas demostraron que la viscosidad intrínseca de una disolución $[\eta]$ y la viscosidad del producto fundido η están relacionadas con el peso molecular medio del polímero M. Esa relación está dada por la ecuación:

$$[\eta] = K M^\alpha$$

donde la constante de proporcionalidad K es característica del polímero y del disolvente y el exponente α es una función de la forma de la hélice del polímero en la dispersión molecular.

Usualmente el valor de α para la hélice estadística ideal es 0,5; cabe mencionar que este se incrementa a medida que la hélice se expande en disolventes más específicos, alcanzando en esos casos valores que oscilan entre 1,8 y 2,0 para una cadena de polímero rígida estirada en toda su longitud y 0,0 para las formas esféricas.

Por su parte, el valor de K es muy pequeño; oscila generalmente entre de 10^{-2} a 10^{-4} ml/g.

Por otro lado, tanto la viscosidad intrínseca de una disolución como la viscosidad de un producto fundido dependen fuertemente de la temperatura. Esta dependencia puede ser estimada adaptando la ecuación de Arrhenius para calcular velocidades de reacción en función de la temperatura; así, se obtiene:

$$[\eta] = A e^{E/(RT)}$$

donde A es una constante para cada sistema y $e^{E/(RT)}$ es el factor de Boltzmann, con E como el calor de disolución.

Aplicando logaritmos a la ecuación anterior y graficando $\log [\eta]$ versus $1/T$ se obtiene una línea recta que muestra valores idénticos a los experimentales. La pendiente de la recta permite calcular el valor de E mientras que de la ordenada al origen se obtiene el valor de la constante A.

Como en el caso de las pinturas convencionales de base solvente, para aquellas de altos sólidos se asume que la viscosidad del solvente influye sobre la del sistema. La siguiente fórmula correlaciona la viscosidad de la solución η con la del solvente η_s :

$$\log \eta = \log \eta_s + \frac{\omega}{k_a - k_b w}$$

donde w es la fracción en peso del oligómero. De esta ecuación se desprende que a medida que el valor de w se incrementa la contribución porcentual de η_s a η decrece. A altos valores de w, hay factores que son más importantes para la selección del solvente que su viscosidad (por ejemplo, la Tg y las interacciones específicas).

Hay estudios que muestran que en las pinturas de altos sólidos, la relación viscosidad vs. VOC (Contenido de Orgánicos Volátiles) puede

optimizarse con el uso de solventes de baja densidad y alta actividad como las cetonas. También se observó una relación directa entre la tensión superficial de los solventes usados y la de la pintura resultante.

III.2.4 Influencia de la temperatura

Se encontró que la temperatura tiene una mayor influencia en las pinturas de altos sólidos que en las convencionales. En ambos casos, la viscosidad obviamente disminuye con la temperatura, pero en las pinturas de altos sólidos el descenso es más significativo.

En el caso de los sistemas de altos sólidos, el desempeño de la viscosidad en función de la temperatura puede explicarse usando las siguientes ecuaciones:

$$\log \eta_T = \log \eta_{T_g} - \frac{17,44(T - T_g)}{51,6 + (T - T_g)}, \text{ cuando } (T - T_g) < 100 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\log \eta = \log K + \frac{E_a}{RT}, \text{ cuando } (T - T_g) > 100 \text{ }^\circ\text{C}.$$

donde η_T y η_{T_g} representan la viscosidad a la temperatura T y a la temperatura de transición vítrea, respectivamente; E_a es la energía de activación para el flujo viscoso, K es una constante y R es la constante de los gases.

Se presume que la razón por la que el comportamiento es diferente se debe a que en el rango de 100 °C de $T - T_g$, la resistencia al flujo está dominada por la disponibilidad de volumen libre mientras que cuando la temperatura está muy por encima en 100 °C sobre la T_g el volumen libre no es un factor limitante.

En este último caso, la movilidad está facilitada por la activación térmica de las rotaciones de enlaces y la presencia de interacciones secundarias segmento-segmento gobernadas por la correlación de Arrhenius presentada en la segunda ecuación.

Por otro lado, el hecho de que la temperatura no presente una gran influencia en la viscosidad de los sistemas convencionales se ha asignado a los bajos valores de energía de activación para flujo viscoso (4,0 kcal/mol). Este bajo valor de E_a no es causado por la naturaleza del polímero presente sino por el alto contenido de solvente.

III.2.5 Influencia del tipo y naturaleza del pigmento

Los cambios más significativos en las características reológicas se observan para elevados valores de la concentración de pigmento en

volumen en la película seca (PVC superiores a 30/35%) para similares contenidos de sólidos.

La evaluación de la viscosidad de la mezcla base se debe realizar a muy bajas velocidades de corte en función del tiempo de dispersión. De este modo, los ensayos experimentales indican que en la etapa inicial de la dispersión los cambios producidos resultan difíciles de evaluar reológicamente debido a la heterogeneidad del sistema.

Sin embargo, para valores crecientes de residencia en el molino, se detecta un ligero descenso de la viscosidad; la observación por microscopía óptica de películas extendidas sobre vidrio permite determinar una humectación parcial ya que el vehículo no penetra totalmente en el interior de los agregados.

Luego de la citada etapa inicial, el proceso de dispersión comienza a generar una disminución relativamente rápida de la viscosidad del sistema; la extensión de este lapso depende fundamentalmente de la composición de la mezcla base y es más prolongada con el aumento de la PVC. Durante esta etapa se visualiza, para una PVC dada, un descenso de la viscosidad a medida que evoluciona la dispersión (disminución del diámetro medio de las partículas asociadas); de igual manera, se concluye que para un definido tiempo de dispersión, el mayor nivel de pigmento incrementa la viscosidad del sistema.

La tercera etapa, denominada estabilización de la dispersión, muestra generalmente un ligero aumento de la viscosidad o bien un valor constante; no se observa una significativa variación en el diámetro medio de las partículas asociadas. En esta etapa generalmente el ligante del vehículo se adsorbe sobre las partículas, lo cual controla la atracción posterior y la consiguiente formación de flóculos en el envase; la adsorción del ligante explica el ligero aumento de viscosidad observado al final de la dispersión.

En resumen, la incorporación de pigmentos en pinturas de altos sólidos influye sobre la viscosidad del producto al estado líquido. Esto se debe a que la presencia de pigmentos en formulaciones de pinturas genera un sistema de dos fases: en ellos, se ha demostrado que la viscosidad depende del volumen de la fase dispersa (interna).

Este comportamiento viscoso anómalo de las pinturas de altos sólidos afecta no sólo la concentración de pigmento en volumen en la pintura sino también a la cantidad de la carga base del molino ("mill base").

La carga base del molino también depende de la capacidad de humectación del pigmento por parte del vehículo; un pobre mojado reduce la eficiencia de la dispersión, es decir que se procesa eficientemente una menor cantidad de carga base por unidad de tiempo.

Ambos efectos observados se deben a la alta viscosidad de la resina en solución y a la elevada concentración de la misma en pinturas de altos sólidos en comparación con los sistemas convencionales.

Se propone que los parámetros que afectan la viscosidad de los sistemas de altos sólidos con la pigmentación pueden predecirse usando la siguiente ecuación, la que expresa la dependencia de la viscosidad en función del volumen de la fase dispersa:

$$\log \eta = \log \eta_e + \frac{k_E V_i}{2,303(1 - (V_i / \phi))}$$

donde η y η_e representan la viscosidad total del sistema y la de la solución del polímero (fase externa); V_i la fracción en volumen de la fase externa; ϕ el factor de empaquetamiento y k_e una constante que depende de la forma de la partícula.

Esta ecuación es válida cuando no ocurren interacciones entre las partículas. Es evidente que un factor que afecte tanto a V_i como a ϕ influye sobre la viscosidad total del sistema.

En experiencias de laboratorio, se determina fácilmente la dependencia de la viscosidad con V_i , asumiendo valores constantes de η_e , ϕ y k_e .

Se concluye que la viscosidad tiende a infinito cuando V_i alcanza un valor de ϕ dado mientras que un incremento en el valor de ϕ se observa cuando hay una distribución variada del tamaño de partícula del pigmento.

Por ello se sugirió que el factor más importante que afecta la viscosidad de los sistemas de altos sólidos pigmentados involucra la floculación del pigmento y el espesor de la capa estabilizadora adsorbida en las partículas de pigmento.

El aumento de la viscosidad al incrementarse los grados de agregación de los pigmentos se atribuye a la inmovilización de la fase continua dentro y alrededor de la superficie irregular de los agregados y a la aglomeración o empaquetamiento de los agregados entre ellos.

La formación de estos agregados también puede explicar la dependencia de la viscosidad con el tiempo de dispersión en el molino y con el de envejecimiento en el envase.

Por ejemplo, en los casos en que la disminución de la cantidad de partículas de los agregados ocurre como resultado del esfuerzo de corte, se observa un comportamiento pseudoplástico; mientras que las formulaciones de altos sólidos que tienen pigmentos bien dispersos muestran en general un comportamiento newtoniano.

Durante la floculación en el envase, el comportamiento de la viscosidad, medida a bajas velocidades de corte, evoluciona generalmente de newtoniano a pseudoplástico.

Debido a que el volumen de la fase interna en la ecuación anterior (V_i) incluye no sólo el correspondiente al pigmento sino también a la capa de polímero o agente estabilizante de la dispersión adsorbida en la superficie del mismo, esta también desempeña un rol importante en la viscosidad final de los sistemas dispersos. En consecuencia, resulta evidente que la viscosidad aumenta con el incremento del espesor de la capa adsorbida. Por esto es necesario disminuir ese espesor tanto como sea posible para reducir la viscosidad del sistema pigmentado pero asegurando una adecuada estabilidad de la dispersión en el envase.

Por otro lado, se ha encontrado que la presencia de capas adsorbidas es esencial para otorgar estabilización estérica a las partículas de pigmento contra la floculación y esto ocurre al aumentar el espesor de la capa adsorbida. Esto sugiere que se necesita un balance entre estas dos propiedades para controlar la viscosidad del sistema; así se recomienda formular el espesor mínimo de capa adsorbida que otorgue la máxima estabilización contra la floculación.

III.2.6 Influencia del grado de entrecruzamiento

Se ha mencionado anteriormente que los sistemas de altos sólidos necesitan una mayor capacidad de entrecruzamiento del material polimérico que los sistemas convencionales con el fin de alcanzar pesos moleculares similares en la película de pintura luego de finalizado el curado.

Esto sugiere que en general, los factores que afectan el entrecruzamiento influyen sobre la performance de estos sistemas. Más aún, debido a que los pesos moleculares de los polímeros usados para sistemas de altos sólidos son mucho menores que los de los sistemas convencionales, la probabilidad de microheterogeneidad en los entrecruzamientos de los oligómeros generalmente es mayor.

Los factores que afectan la extensión de los entrecruzamientos y que influyen son las propiedades de los sistemas de altos sólidos son el peso molecular y la distribución de los grupos funcionales en los oligómeros, la relación oligómero/agente de curado, el grado de avance de las reacciones, la uniformidad de la distribución de los entrecruzamientos formados durante el curado y las variables que afectan la estabilidad de la mezcla en sistemas de dos componentes durante la aplicación ("pot life").

La importancia de la distribución de los pesos moleculares de los oligómeros para la viscosidad de la solución fue anteriormente mencionada. La distribución de los pesos moleculares, combinada con

la distribución de los grupos funcionales de los oligómeros, desempeña un rol importante en la reacción de entrecruzamiento durante la formación de la película de pintura.

La presencia de fracciones de bajo peso molecular sin grupos funcionales o con un solo grupo funcional influye sobre las propiedades de la película de las siguientes maneras: pueden actuar como un plastificante, alterando las propiedades mecánicas de las películas; debido a su alta presión de vapor, pueden evaporarse durante el curado desde la película y depositarse en varias partes del horno, los cuales a su vez pueden contaminar las películas y finalmente las fracciones mono funcionales de bajo peso molecular pueden también actuar como agentes de terminación durante el curado, afectando las propiedades mecánicas de las películas curadas.

Experiencias realizadas con polímeros acrílicos de bajo peso molecular mostraron la influencia de la distribución de los pesos moleculares sobre la variación del grado de polimerización.

Los resultados de estos estudios demostraron que la *distribución de los pesos moleculares* para una polimerización típica en forma de radical libre es casi tres veces mayor que para una polimerización iónica ideal y que no solamente la fracción en peso de los polímeros que tienen un alto grado de polimerización se incrementa sino también la de aquellos con bajo grado de polimerización.

Esto indica que los polímeros que tienen una alta distribución de pesos moleculares son indeseables en el caso de sistemas de altos sólidos ya que por un lado, la presencia de gran cantidad de fracciones de alto peso molecular produce aumento de viscosidad, y por otro lado, la presencia de gran cantidad de fracciones de bajo peso molecular produce un efecto crítico en la performance de las películas curadas.

También se mostró teóricamente que a bajos valores de funcionalidad, las fracciones en peso de los polímeros se incrementan marcadamente mientras que el peso molecular medio disminuye.

De los resultados se concluyó que el grado de polimerización medio no debe ser reducido más que a lo absolutamente necesario desde el punto de vista de la aplicación. Además, para optimizar las condiciones de polimerización se propuso minimizar la cantidad de grupos no-funcionales o monofuncionales en las fracciones del polímero formado.

Esto incluye la precipitación de las fracciones indeseadas luego de la copolimerización, la posfuncionalización de los oligómeros monodispersados preparados por polimerización iónica y el uso de polímeros telequélidos.

Debido a que la mayoría de las pinturas de altos sólidos involucran reacciones de poscurado, la selección de un *agente de curado*

adecuado, ya sea por su *estructura y/o cantidad* es esencial para alcanzar las propiedades deseadas de la película; las resinas de melamina constituyen el principal grupo de agentes de curado utilizados en sistemas de pinturas de altos sólidos.

El principal criterio para seleccionar la cantidad y la funcionalidad del agente de curado es contemplar el promedio del peso molecular por punto de ramificación.

También usualmente se considera que incluso los oligómeros que tienen muchas funcionalidades pueden ser usados con éxito como agentes de curado en una mezcla con agentes difuncionales y trifuncionales para obtener las propiedades deseadas de la película.

Un mejor criterio de selección de un agente de curado apropiado para sistemas de recubrimientos de altos sólidos está basado en el concepto de la elasticidad activa de las cadenas de la red. Este considera que los polímeros de las resinas de altos sólidos requieren un incremento en la conversión de los grupos funcionales durante el proceso de entrecruzamiento o bien que necesita un agente de curado de alta funcionalidad para lograr las características correspondientes a un sistema de pinturas convencional.

Se demostró que la cantidad de grupos funcionales potencialmente reactivos en resinas aminadas depende de la naturaleza del catalizador usado. Por ejemplo, bajo condiciones de catálisis ácida o débilmente ácida, se observa que no todos los grupos funcionales son reactivos y que en cambio los grupos metilol o metil alcoxi que presentan átomos de nitrógeno al lado de átomos de hidrógeno son los únicos sitios reactivos.

Asimismo, la máxima cantidad de grupos funcionales de las resinas aminadas, sensibles a la catálisis ácida débil, puede alcanzar sólo la mitad de la cantidad de grupos funcionales sensibles a una catálisis ácida específica.

Usando simulaciones computacionales de procesos de entrecruzamientos, se observó en el caso de resinas aminadas, bajo condiciones generales de catálisis ácida, que la principal reacción es de autocondensación y que menos del 50% de los grupos funcionales internos de la red del polímero tienen reacciones con el agente de curado.

Basándose en estos resultados, se propuso que la alta funcionalidad de los grupos internos es esencial en este caso, para la obtención de la elasticidad efectiva de la red ya que el entrecruzamiento que se produce es completamente imperfecto.

Las resinas aminadas curadas con catalizadores ácidos específicos o con ácidos fuertes han mostrado estar libres de esta limitación, lo cual

hace posible el uso de resinas aminadas con altas concentraciones de grupos funcionales con un entrecruzamiento predominantemente en grupos funcionales internos de la red y con un menor grado de autocondensación.

Se ha concluido que la resistencia mecánica y la química de las pinturas se ven especialmente perjudicadas si las redes de entrecruzamientos son imperfectas.

La influencia de la extensión de la alquilación de las resinas de melamina sobre la dureza de las películas también fue demostrada. Se ha observado que en el caso de resinas completamente alquiladas, la dureza es proporcional a la extensión de las reacciones de entrecruzamiento que están dadas por la pérdida de masa de los reactivos y son independientes de la composición de la resina melamínica, la naturaleza de los alcoholes alquilados y la cantidad de grupos triazina presentes en la resina. Sin embargo, en el caso de las resinas parcialmente alquiladas, no hay relación entre el desarrollo de la dureza y la pérdida de masa por reacción de volátiles.

La *estabilidad de la mezcla de los dos componentes* siempre es un gran problema en los sistemas de pinturas de altos sólidos. Esto se debe principalmente a la presencia de una alta concentración de grupos funcionales que tienden a incrementar su reactividad resultando en la generación de estructuras de red a temperaturas mucho más bajas. Se han recomendado muchas propuestas para inhibir esta tendencia de curado a bajas temperaturas y así incrementar la estabilidad del sistema una vez mezclado los dos componentes.

Esto puede lograrse empleando sistemas encapsulados o bien que posean como iniciador el oxígeno. También se ha observado la influencia de seleccionar un solvente adecuado en sistemas formulados con isocianato y acrílico.

Un análisis, sobre la base de estudios cinéticos de los factores que afectan la estabilidad en el envase sin afectar el plazo de curado mostró que la relación entre las constantes de velocidad k_1 y k_2 , a dos temperaturas de curado diferentes T_1 y T_2 , puede expresarse por la siguiente ecuación:

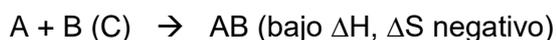
$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Esto sugiere que los valores de la energía de activación deben ser altos para obtener una elevada relación entre las constantes. Considerando la ecuación de Arrhenius:

$$\log k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

se observa que altos valores de E_a llevan a pequeñas constantes de velocidad, tornándolo desfavorable para alcanzar bajas temperaturas de curado; se ha sugerido que seleccionando un parámetro A alto se elimina el efecto del elevado E_a .

En términos de parámetros de estado de transición, un alto valor de E_a corresponde a una elevada entalpía de activación mientras que un alto valor de A corresponde a una entropía de activación positiva. Así, las condiciones cinéticas más favorables para optimizar la estabilidad de la mezcla, permitiendo el curado al más bajo tiempo-temperatura, se obtiene empleando sistemas con reactivos bloqueados o catalizadores bloqueados. Esquemáticamente:



donde A y B representan los reactivos, C el catalizador y X el grupo bloqueante. Se observa que muchas reacciones tienen alto ΔH pero muy pocas tienen ΔS positivo, Tabla III.1.

Reactivos	Complejo activado	Contribución a ΔS
A + B	A----B	(-)
AB	A----B	(+)
No polar	Más polar	(-)
Polar	Menos polar	(+)
No cíclico	Cíclico	(-)
Cíclico	No cíclico	(+)

Tabla III.1. Parámetros de estado de transición

Entonces, puede obtenerse una aceptable estabilidad de la mezcla sin afectar el plazo de curado a bajas temperaturas usando reactivos o catalizadores bloqueados que sean compuestos cíclicos relativamente polares y que sufran reacciones de apertura del anillo obteniéndose reactivos no cíclicos de baja polaridad. Así, los derivados de los isocianuratos, los isocianatos cíclicos bloqueados y las ureas bicíclicas cumplen con estos requerimientos.

También se debe considerar la viscosidad del sistema y el contenido de volátiles que pueden liberarse durante el curado. Por ejemplo, el uso de grandes cantidades de agentes de curado como la hexametoxi metil melamina para incrementar la funcionalidad de muchas resinas incrementa la cantidad de volátiles que se eliminan desde la película durante el curado (metanol) y que contribuyen por lo tanto en forma no deseada y no tan explícita a disminuir el contenido de sólidos del sistema.

III.2.7 Influencia de los aditivos

Al igual que las pinturas convencionales, las formulaciones de pinturas de altos sólidos contienen aditivos principalmente para el control del flujo durante la dispersión, para la estabilidad cinética en el envase y para regular el comportamiento de las pinturas en el momento de la aplicación.

Para entender la importancia de los aditivos en estas pinturas de altos sólidos, es importante tener conocimiento de varios de los problemas asociados a la aplicación de pinturas de altos sólidos. Los principales son la contracción y la formación de cráteres; el escurrimiento y la pobre orientación de pigmentos metálicos.

La *contracción y la formación de cráteres* son los típicos problemas que surgen en las formulaciones de las pinturas de altos sólidos debido a una inadecuada tensión superficial. La contracción ocurre cuando las pinturas que presentan una alta tensión superficial son aplicadas sobre sustratos que poseen una energía libre superficial relativamente baja.

Debido a que las pinturas de altos sólidos usualmente tienen altas tensiones superficiales por poseer resinas con alta funcionalidad y polaridad y solventes con altas tensiones superficiales, son esencialmente sensibles a la contracción durante la aplicación (pobre humectación).

Este problema, sin embargo, puede ser remediado incrementando la energía superficial del sustrato. Esta alta energía superficial requerida, para el caso de pinturas de altos sólidos, incrementa la necesidad de un tratamiento superficial más cuidadoso que para pinturas convencionales.

La formación de cráteres ocurre como resultado del flujo donde la tensión superficial es la fuerza impulsora. Los materiales que causan la formación de cráteres son los que poseen menor tensión superficial que la pintura fresca. En el caso de las pinturas de altos sólidos, la tensión superficial depende del tiempo y se ha visto que varía significativamente según la formulación de la pintura. Esta variación de la tensión superficial juega un papel importante en la fluidez de la pintura si las tasas de difusión de los compuestos activos a la superficie

de la pintura son similares o más lentas que las tasas de formación de nuevas superficies debidas al método de aplicación usado.

Por ejemplo, las altas tasas de formación de nueva superficie, en el caso de pinturas para bobinas, antes de que la tensión superficial de la pintura fresca se reduzca por la llegada de los componentes activos a la superficie, pueden producir un aumento de los cráteres. Una mayor probabilidad de variaciones de tensión superficial en las superficies de pinturas de altos sólidos frescas contribuye a la formación de cráteres.

Por otro lado, las pinturas de altos sólidos son susceptibles al *escurrimiento* ("sagging") durante el secado. La tendencia al escurrimiento durante el curado es inesperada debido al espesor de las películas y a las relaciones viscosidad-concentración consideradas. Este comportamiento se explica sobre la base de las estimaciones del contenido de sólidos en la pistola y en el sustrato inmediatamente después de la aplicación para pinturas convencionales y de altos sólidos.

Se observa que el contenido de sólidos sobre el sustrato es el mismo ya sea para pinturas convencionales o de altos sólidos; esto se explica sobre la base de que el cambio en el contenido de sólidos es menor para pinturas de altos sólidos comparado con las pinturas convencionales; por lo tanto el más bajo peso molecular de las resinas usadas para pinturas de altos sólidos causa mayor escurrimiento que en las pinturas convencionales.

La baja pérdida de solvente durante la aplicación de la pulverización ("spraying") en pinturas de altos sólidos se asigna a tres causas hipotéticas: (a) la pobre atomización que produce mayor tamaño de las gotas y por ende menor evaporación del solvente, (b) la incrementada interacción polímero-solvente necesaria para promover la reducción de la viscosidad y (c) la pérdida del solvente ingresa en una etapa controlada por la difusión más tarde que para los sistemas de pinturas convencionales.

La velocidad de escurrimiento puede reducirse sin sacrificar el nivelado al introducir tixotropicidad al sistema. Esto se puede generar por diferentes caminos; por ejemplo, con la inclusión de un aditivo inorgánico, como la bentonita o la sílice; de varios agentes tixotrópicos orgánicos y de dispersiones de cera de polietileno; también empleando una elevada carga de pigmentos, sujeto al control de la floculación después de que hayan sido dispersados y finalmente con el uso de otros agentes como el estearato de aluminio.

El método más conveniente para controlar el escurrimiento de una película de pintura depende del sistema resina-solvente usado y del grado de tixotropía.

Estudios realizados muestran que los agentes tixotrópicos son inadecuados para el control del escurrimiento en pinturas de altos sólidos porque reducen el contenido de sólidos y el brillo, además de perder su efectividad a elevadas temperaturas.

Otro enfoque para el control del flujo involucra el uso de un agente de curado del tipo copolímero acrílico micro-particulado dispersado en una solución acrílica o poliéster como ligante termo-endurecible. El uso de butirato-acetato de celulosa de bajo peso molecular mostró ser más apropiado como modificador reológico para pinturas acrílicas de altos sólidos y para pinturas de uretano. Este permite un rápido transporte del solvente a través de la pintura, resultando en una rápida evaporación y por lo tanto en un secado más rápido; por ello es muy utilizado en formulaciones de pinturas de terminación de altos sólidos.

La *apariciencia de las pinturas de altos sólidos metálicas* depende enteramente de la orientación de las láminas metálicas. Estas deberían presentar buena apariencia de la película durante la aplicación porque no tienen altas viscosidades; sin embargo, se observa el efecto contrario. Esta desviación puede ser explicada por la baja evaporación del solvente en las pinturas de altos sólidos, la cual conduce a su vez a una menor corriente de convección dentro de la película, resultado en una pobre orientación de las láminas metálicas.

El escurrimiento también es indeseable en el caso de pinturas metálicas ya que pequeños grados de escurrimiento afectan la orientación de las láminas. Este punto resulta más complicado para pinturas metálicas porque en aquellos casos en los que se requiere un recubrimiento perfectamente transparente no puede ser usado un agente tixotrópico común ya que su adición produce algunas dispersiones de la luz, perdiendo la transparencia.

El uso de micro-partículas entrecruzadas de resina acrílica como controlador el escurrimiento se ha mostrado apropiado porque en este caso se hace posible la armonización de los índices de refracción, cercanos entre sí, minimizando la dispersión de luz.

III.2.8 TIPOS DE SISTEMAS DE PINTURAS DE ALTOS SÓLIDOS

- ***Alquídicas y poliéster.*** Las *resinas alquídicas* que tienen pesos moleculares que oscilan en un rango de 1000-1300 son usualmente apropiadas para las pinturas de altos sólidos. Las resinas con un peso molecular menor a 1000 exhiben pobres propiedades de curado de la película.

Se conoce también que la apropiada selección de una resina según sus propiedades químicas resulta en una marcada disminución de la viscosidad de la solución. Por ejemplo, la sustitución de anhídrido ftálico por anhídrido hexahidroftálico y el uso de neopentil glicol o

trimetilpentanodiol como polialcoholes han mostrado una reducción de la viscosidad.

Las resinas alquídicas o poliéster usadas en pinturas de altos sólidos son usualmente hidroxí funcionales entrecruzadas sobre la superficie del sustrato por reacción con resinas melamínicas o isocianatos para obtener resinas de alto peso molecular. Cuando los isocianatos o poliisocianatos son usados como agentes de curado, las pinturas son usualmente de dos componentes por razones de estabilidad.

Al evaluar *resinas de poliéster* de altos sólidos conteniendo noepentilglicol y trimetilpentanodiol en un único envase comparadas con las de doble envase se encontró que las primeras tenían una excelente combinación de propiedades como ser adhesión al sustrato; estabilidad de color; resistencia a los solventes, a los detergentes, etc.; elevada dureza, flexibilidad y durabilidad; etc. Estas pinturas resultan adecuadas para la aplicación en bobinas.

Por otro lado, dado que las pinturas de base poliéster comercializadas en dos envases curan a bajas temperaturas y muestran propiedades de película requeridas para las pinturas de terminación son muy empleadas en la industria automotriz; estos sistemas poseen un bajo costo por la menor cantidad de poli-isocianato requerido.

La influencia de la estructura del poliéster en la performance de las pinturas de altos sólidos fue muy investigada; se conoce que las resinas de cadenas cortas incrementan la dureza de la película mientras que la mayor longitud de las mismas incrementa su flexibilidad.

Por otro lado, las resinas poliéster de bajo peso molecular otorgan efectos favorables para la resistencia a los solventes y la estabilidad de color. Se ha observado que constituyentes de alto peso molecular son más ventajosos desde el punto de vista de los ensayos en cámaras de envejecimiento acelerado; el brillo, el nivelado y la resistencia a la humedad no son afectados por el largo de las cadenas del poliéster. La resistencia a la corrosión está influida mayormente por la concentración de los grupos terminales sin convertir del poliéster y la resina aminadas que por el largo de las cadenas.

En el caso de las pinturas de altos sólidos, se conoce que la relación poliéster/resina aminada es crítica. La composición de la resina puede producir estrés interno en la película lo cual induce a fallas en la adhesión. Para prevenir esto durante la vida útil de la película se recomienda formular pinturas con la mayor resistencia al agua posible. La difusión de fracciones de resina de bajo peso molecular también disminuye el estrés interno en las películas de pintura.

El uso de solventes reactivos para disminuir el contenido de sólidos en formulaciones de pinturas también ha sido muy estudiado. Pueden

obtenerse pinturas alquídicas que contengan menos del 15% de solventes usando 1,1-bis (1'-metil-2'-vinil-4',6'-heptadienoxi) etano como solvente reactivo. El contenido de solventes puede ser reducido a sólo el 5% para obtener una pintura de súper altos sólidos usando muy largas cadenas oleosas de resinas alquídicas de bajo peso molecular.

En otros estudios se describe el uso de diclopenteniloxietil metacrilato como solvente reactivo de un sistema alquídico para secado al aire o secado forzado. Este solvente es adecuado para resinas alquídicas de cadenas oleosas cortas, medias o largas mejorando las propiedades de la película y su secado.

Además se evaluó el uso de dioxolano como solvente reactivo; sin embargo, el alto costo del mismo restringe su uso en escala comercial. Este posee una doble función: como solvente para resinas en un estado de ausencia de entrecruzamiento y para la disminución del contenido de sólidos en el sistema sometidos a reacciones de entrecruzamiento luego de que la pintura fue aplicada sobre el sustrato.

Debido a que en las pinturas de altos sólidos el grado de avance de las reacciones de entrecruzamiento afecta profundamente la performance de las propiedades de la pintura, es siempre esencial la elección de un eficiente agente de curado para obtener una performance satisfactoria del sistema. Como se mencionara, se utilizan catalizadores ácidos en los sistemas de altos sólidos de un solo envase con melamina como agente de curado.

El uso de un catalizador basado en ácido dinonil naftaleno disulfónico (DNNDSA) en sistemas poliéster/melamina o acrílico/melamina muestra una gran ventaja sobre el ácido p-tolueno sulfónico.

La selección del catalizador ácido está basada en la naturaleza de los pigmentos usados, en las especificaciones y en los requerimientos de performance de la pintura, en el tipo de sustrato, en las características de solubilidad y en la estabilidad en el envase. Los más usados son el ácido dodecilbenceno sulfónico (DDBSA), el p-TSA, ácido metano sulfónico, el ácido dinonilnaftaleno sulfónico (DNNDSA) y las variantes con bloqueadores.

- **Acrílicas.** Las resinas acrílicas de bajo peso molecular usadas en pinturas termoendurecibles pueden usarse para pinturas de altos sólidos de manera satisfactoria. Los pesos moleculares de estas resinas que resultan útiles para las mencionadas pinturas son los que están en el orden de los 3500.

- **Pinturas poliuretánicas de dos componentes.** Este tipo de pinturas se obtiene por la reacción de grupos hidroxilo del poliéster o del polialcohol con isocianatos o poliisocianatos. Estas pinturas muestran

una destacada performance y menor temperatura de curado que otros sistemas de pinturas de altos sólidos.

Debido a su reactividad a bajas temperaturas, la estabilidad en el envase para los sistemas de un componente es muy pobre y por esto se emplean los sistemas de dos componentes. Las mejores propiedades para estas resinas se obtienen cuando se utiliza una relación 1/1 de $-N=C=O/HO$; una menor relación produce películas muy flexibles de difícil curado y una mayor películas más duras de curado rápido.

Tanto la estructura de los polialcoholes como la de los poliisocianatos influyen sobre las propiedades de la película. Pueden obtenerse resistentes a las inclemencias del tiempo usando polialcoholes y poliisocianatos con cadenas alifáticas.

Los problemas de toxicidad de los isocianatos pueden eliminarse seleccionando poliisocianatos con baja presión de vapor. Sin embargo, para estos sistemas de pintura se requiere un cuidadoso control de la relación $-N=C=O/HO$ ya que, como se mencionara, ella es crítica en lo que concierne a las propiedades de la película.

- **Resinas epoxi.** Estas resinas presentan resistencia a la humedad equivalente a una resina acrílica o a una de uretano.

Se recomienda el uso de resinas epoxídicas cicloalifáticas para obtener las propiedades deseadas de resistencia a las inclemencias del clima. Algunas resinas son, por ejemplo, la bis-(4,5-epoxi-2-metil ciclohexil metil) adipato y la hexametoximetilmelamina (HMMM). Estas requieren una temperatura de curado de 130 °C por 20 minutos para paneles imprimados; exhiben excelente brillo y adhesión como así también elevada resistencia al impacto y a la intemperie. El uso de un catalizador como la sal del ácido tríflico (CF_3SO_3H) produce una efectiva apertura de los anillos y reacciones de condensación.

Se conoce que algunos ácidos policarboxílicos líquidos pueden ser usados en conjunto con epóxidos cicloalifáticos en sistemas de altos sólidos para obtener las deseables características de las pinturas industriales de terminación a bajas temperaturas.

III.3 PINTURAS HÍBRIDAS DE ALTO CONTENIDO DE SÓLIDOS BASADAS EN RESINA EPOXI ALIFÁTICA-ALCOXISILANOS

Entre los polímeros inorgánicos se encuentran los derivados del silicio; los alcoxisilanos, precursores de los polisiloxanos, tienen en su estructura molecular enlaces químicos del tipo $\equiv Si-O-$ de alta resistencia; en ellos, el valor de la energía de enlace supera holgadamente a la del $-C-C-$ presente en los polímeros orgánicos (por ejemplo, resinas epoxídicas y poliuretánicas).

Los alcoxisilanos de uso más frecuente en pinturas presentan cadenas hidrocarbonadas vinculadas por enlaces covalentes al silicio, preferentemente alifáticas para evitar el amarillamiento que generan las estructuras aromáticas expuestas a la luz solar; a medida que aumenta la longitud de la cadena la hidrofobicidad se incrementa.

Los restantes enlaces covalentes vinculan el silicio con átomos de oxígeno y a través de estos con hidrógeno o con grupos alquilo también con una cadena de longitud menor a los cinco o seis átomos de carbono para facilitar la cinética de las reacciones incluidas en el proceso sol-gel.

Los alcoxisilanos son solubles en alcoholes y en hidrocarburos tanto aromáticos como alifáticos.

Resulta oportuno explicitar que la reactividad de los alcóxidos se incrementa con el número de grupos -OH y -OC₂H_{2n+2} presentes en su estructura ya que estos permiten la obtención de redes macromoleculares que contienen átomos de oxígeno, a través de reacciones de hidrólisis y condensación (resulta conveniente que haya al menos dos grupos hidrolizables para la polimerización).

En este proceso, el pH juega un papel importante; a valores inferiores al punto isoeléctrico de la sílice se forma un gel polimérico mientras que a valores netamente alcalinos se forma un gel coloidal de menor superficie específica y densidad.

A medida que la gelificación progresa, se produce una contracción volumétrica espontánea e irreversible de la red gelificada, con la expulsión del líquido de los poros (alcohol y agua de las reacciones de hidrólisis y condensación) formando el llamado xerogel.

En pinturas conformadas particularmente sólo por polisiloxanos se debe evitar la formación de grietas durante el secado provocadas por la elevada tensión superficial (creciente diferencia de presión a medida que disminuye la distancia entre las partículas).

La solución más simple consiste en permitir la evaporación de los productos de reacción a una velocidad muy reducida; este método, si bien es efectivo, no resulta en muchos casos práctico debido a los prolongados tiempos de secado requeridos (semanas e incluso meses para formar un sistema seco sin grietas). El citado lapso puede disminuirse sustancialmente incorporando aditivos químicos que modifiquen la tensión superficial del líquido intersticial, permitiendo la eliminación rápida de los componentes volátiles sin formación de grietas.

Resulta oportuno mencionar que cuando los polisiloxanos se emplean conjuntamente con resinas orgánicas, generalmente no se observan grietas durante la formación de la película.

El objetivo de la presente investigación fue el diseño de pinturas híbridas de alto contenido de sólidos, recomendadas para la aplicación en una sola capa y destinadas a la protección de construcciones metálicas con necesidades de mínimo mantenimiento y alta durabilidad incluso expuestas a la intemperie, basadas fundamentalmente en una resina epoxi alifática, curada con un aminosilano y modificada químicamente con alcoxisilanos como material co-formador de película y dióxido de titanio como pigmento opaco, un polisilicato de estroncio y zinc como pigmento inhibidor y en un silicato de calcio sintético y barita como extendedores.

III.3.1 Materiales y métodos

Los experimentos incluyeron las siguientes etapas: (i) la selección de la resina epoxi alifática, (ii) la selección de un aminosilano como agente de curado de la resina epoxi alifática y de alcoxisilanos como material co-formador de película, (iii) el diseño de la pigmentación, (iv) la formulación y manufactura de las pinturas anticorrosivas híbridas, (v) la preparación de los paneles metálicos y, finalmente, (vi) los ensayos de laboratorio para establecer el comportamiento de los paneles experimentales.

- **Selección de la resina epoxi alifática.** Las pinturas epoxídicas son ampliamente conocidas y han logrado alta aceptación comercial como recubrimientos protectores y decorativos para su aplicación sobre sustratos diversos (acero, hormigón, etc.). Sin embargo, en general no presentan buena resistencia a la fracción ultravioleta de la luz solar cuando son expuestas por lapsos prolongados a la intemperie antes de la aplicación de la pintura intermedia o de terminación.

Por lo tanto, surgió la necesidad de desarrollar pinturas basadas en resinas epoxídicas con mejor retención de color y brillo. Ello se ha logrado modificando las resinas epoxi convencionales (glicídicas, elaboradas a partir del bisfenol A y epiclorhidrina) con resinas acrílicas y también empleando resinas melamínicas co-eterificadas con grupos epoxi y resinas de poliéster epoxidadas. Resulta oportuno mencionar que los desarrollos citados, si bien permitieron alcanzar mejor resistencia a la intemperie, en general presentan inferior resistencia a la corrosión que las pinturas basadas en las resinas epoxídicas convencionales.

Como es bien conocido, las resinas epoxi alifáticas parten de alcoholes (generalmente dioles y sólo en algunos casos mono y polioles) epoxi-funcionalizados con epichloridrina, generando glicidil éteres mono, di y polifuncionales. Los alcoholes alifáticos conducen a resinas de mayor flexibilidad mientras que los cicloalifáticos compatibilizan mejor el balance de la dureza con la flexibilidad.

En los últimos años se están estudiando sistemas híbridos conformados por resinas epoxi y polisiloxanos para pinturas de

terminación. En estos estudios se han empleado resinas epoxi alifáticas para mejorar el comportamiento frente a la luz solar (las estructuras aromáticas producen pérdida de color y brillo), con dos grupos epóxido por molécula, preferentemente en forma líquida (habitualmente incoloras a ligeramente amarillentas; densidad entre 1,05 y 1,10 g.cm⁻³) para reducir el nivel de componentes volátiles de la composición y con un peso equivalente de epóxido (WPE, "Weight Per Epoxide") generalmente entre 150 y 300.

Para las presentes investigaciones que involucran el estudio de pinturas híbridas de altos sólidos se ha seleccionado una resina epoxi alifática líquida: éter diglicídico del 1,4-butanodiol (WPE 171).

- Selección de un aminosilano como endurecedor de la resina epoxi alifática y de alcoxisilanos como material co-formador de película. En lo referente al aminosilano como agente de curado de la resina epoxi alifática, es importante mencionar que, en general, resulta conveniente seleccionar aminosilanos difuncionales (reactividad dos, es decir que presenten sólo dos hidrógenos amínicos) dado que reaccionan con la resina diepoxídica alifática para formar un polímero epoxídico lineal con una superior resistencia a la intemperie.

Teniendo en cuenta que a valores ácidos se forma un elevado número de oligómeros (reducido peso molecular) y que a valores alcalinos se constituyen pocas y grandes unidades poliméricas (alto peso molecular), se seleccionó para esta investigación el aminopropil metildietoxisilano (fórmula química, C₈H₂₁NO₂Si; peso molecular, 191,3; peso equivalente, 95,7; aspecto, líquido claro; densidad, 0,916 g.cm⁻³). Los grupos amino de los alcóxidos seleccionados le otorgan alcalinidad en solución acuosa y se comportan como catalizadores alcalinos de las reacciones de hidrólisis y condensación.

A partir del peso equivalente del aminosilano (peso molecular dividido por el número de átomos de hidrógeno activos) y el WPE de la resina epoxi alifática considerada, se calculó la cantidad estequiométrica de aminosilano a incorporar a una masa dada de la base epoxídica.

Con respecto al polisiloxano seleccionado como material co-formador de película, el peso molecular más conveniente depende del uso. Así, por ejemplo, para su empleo como único aglutinante en pinturas no debe ser inferior a 700-800 con el fin de producir una densa red macromolecular con adecuadas propiedades de película ni tampoco superior a 5000-6000 para no generar sistemas muy viscosos que obliguen a la incorporación de solventes para facilitar su aplicación y que incrementan además el contenido de componentes orgánicos volátiles de la formulación (VOC, "Volatile Organic Compounds"). En cambio, el peso molecular de los polisiloxanos como modificadores reactivos de otros materiales formadores de película que conducen a sistemas híbridos (epoxi, poliuretano, acrílico, etc.) resulta conveniente

que sea inferior a 300-400 para elaborar productos de alto contenido de sólidos.

Las características mencionadas de los compuestos inorgánicos derivados del silicio condujeron a la selección de los siguientes alcoxisilanos como coligante de la citada resina epoxi alifática: dimetildietoxisilano (fórmula empírica, $C_6H_{16}O_2Si$; peso molecular, 148,3; líquido claro; densidad, $0,851 \text{ g.cm}^{-3}$); metiltrietoxisilano (fórmula empírica, $C_7H_{18}O_3Si$; peso molecular, 178,3; líquido claro; densidad, $0,895 \text{ g.cm}^{-3}$); líquido claro; densidad, $0,865 \text{ g.cm}^{-3}$) y finalmente tetraetoxisilano (fórmula empírica, $C_4H_{20}O_4Si$; peso molecular, 208,3; líquido claro; densidad, $0,934 \text{ g.cm}^{-3}$).

Las películas híbridas fueron formuladas con las siguientes relaciones en volumen resina epoxi alifática/alcóxido en la composición del material polimérico base: 30/70, 40/60, 50/50, 60/40 y 70/30.

Resulta oportuno mencionar que se empleó como referencia una pintura basada en una epoxi convencional (WPE, 500) reticulada con un agente poliamínico (dietilentriamina, peso equivalente 20,6), empleando la misma pigmentación e idéntico valor de la PVC (32%) que en las pinturas híbridas orgánica-inorgánicas.

- **Diseño de la pigmentación.** Se incluyó un dióxido de titanio tipo R1 (según norma DIN 55912, un tratamiento de superficie con productos orgánicos e inorgánicos, hasta 3; densidad, $4,2 \text{ g.cm}^{-3}$; índice de absorción de aceite, 16) como pigmento opaco; un polisilicato de estroncio y zinc comercial de fácil dispersión (densidad, $3,3 \text{ g.cm}^{-3}$; índice de absorción de aceite, 34) como pigmento inhibidor y un silicato de calcio sintético (densidad, $2,3 \text{ g.cm}^{-3}$; índice de absorción de aceite, 280) y barita (densidad, $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$; índice de absorción de aceite, 9) como extendedores, en relación 3,0/3,0/1,0/1,5 p/p.

- **Formulación y manufactura de las pinturas híbridas.** En la presente experiencia, no se incorporó *agua para la hidrólisis de los alcóxidos y la policondensación de los silanoles* en las formulaciones, para no afectar la estabilidad en el envase de las pinturas híbridas. Se consideró suficiente la provisión de agua principalmente desde la atmósfera y aquella absorbida en el pigmento y los restantes componentes de la formulación.

En lo referente al contenido de componentes orgánicos volátiles, dado que los siloxanos tienen viscosidades muy bajas permiten la formulación de composiciones de alto contenido de sólidos, es decir pinturas con reducidos valores de VOC.

Por su parte, los sistemas epoxi alifáticos-siloxanos tampoco requieren teóricamente solventes en la formulación ya que ambos materiales formadores de película son líquidos; por lo tanto, estos sistemas híbridos podrían diseñarse con un volumen de sólidos de 100%. Sin

embargo, para sistemas pigmentados esto no resulta posible desde un punto de vista práctico.

Las pinturas diseñadas en esta experiencia, basadas en epoxi alifático-siloxano, fueron formuladas con un volumen de sólidos del 90% (como solvente se empleó acetato de butilo).

Con respecto a la *concentración de pigmento en volumen*, resulta oportuno mencionar que una serie preliminar de pinturas fue formulada en un amplio espectro de valores de concentración de pigmento en volumen (PVC, "Pigment Volume Concentration"), con el fin de estimar la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC, "Critical Pigment Volume Concentration"); la preparación de las citadas pinturas y de los correspondientes paneles, con la tensión superficial ajustada en todos los casos a un valor de 40 dina.cm^{-1} , fue realizada como se indica más abajo.

Los valores de la CPVC obtenidos en ensayos preliminares de corrosión (cámara de niebla salina) y de resistencia a la formación de ampollas (cámara de humedad relativa 100%) oscilaron en un estrecho rango comprendido entre 32 y 35% para un espesor de película seca entre 220 y 230 μm para todas las muestras. El bajo valor de la CPVC es atribuible al elevado índice de absorción de aceite del silicato sintético. El valor de la PVC seleccionado fue 32,0%.

Para la *manufactura*, los pigmentos se dispersaron en el vehículo consistente en la resina epoxi alifática, el solvente calculado para alcanzar aproximadamente el 90% de sólidos en volumen y el dispersante/estabilizante de la dispersión; el proceso se realizó en una dispersora de alta velocidad, durante aproximadamente 25-30 minutos (7-8 de la cuña Hegman); luego, se incorporó el correspondiente siloxano y finalmente el agente reológico.

Las formulaciones híbridas de resina epoxi alifática y siloxano se prepararon en dos envases libres de humedad; uno de ellos con la base pigmentada indicada y el segundo con el aminosilano.

En forma previa a la aplicación de las pinturas se mezclaron los componentes de ambos envases (la vida de la mezcla, es decir el "pot-life", osciló entre 5 y 7 horas a 20 °C, sin requerir tiempo de inducción).

- **Pintura de referencia.** En esta investigación, una resina comercial epoxi bisfenol A se usó como ligante para preparar la pintura de referencia basada en la misma pigmentación que las pinturas híbridas diseñadas; dietilentriamina en cantidad estequiométrica fue usada como agente de curado a temperatura ambiente. Dado que su peso equivalente es 20,6 (PM, 103,0; cantidad de H^+ , 5), para polimerizar 100,0 g de resina epoxi de WPE igual a 500, se requirió 4,1 g de agente de curado ($20,6 \times 100/500$).

La manufactura se realizó de manera similar a la indicada para las pinturas híbridas.

III.3.2 Ensayos de laboratorio

- **Performance anticorrosiva.** Para determinar el comportamiento de las pinturas diseñadas se implementaron los siguientes ensayos:

Permeabilidad al vapor de agua. Este ensayo sobre las películas de pinturas basadas en una resina epoxi alifática modificada en diferentes proporciones con alcoxisilanos se llevó a cabo bajo los lineamientos de la norma DIN 52615.

Se utilizaron placas de filtro de vidrio de borosilicato de 60 mm de diámetro, 4,5 mm de espesor y porosidad 3; el espesor de película seca osciló entre 220 y 230 μm . Las placas de filtro, con la cara pintada hacia arriba, se introdujeron en un recipiente también de 60 mm de diámetro, en cuyo interior se dispuso agua destilada que no entró en contacto directo con las placas; luego se selló el espacio anular entre la placa y el interior del recipiente de ensayo. Posteriormente, se determinó el peso de referencia.

La probeta se ubicó en una estufa de convección en condiciones de humedad y temperaturas controladas (50% y 23 °C, respectivamente); se determinó la cantidad de vapor que difundió en estado estacionario (peso constante en pesadas con intervalos de 24 horas).

Primeramente, se calculó la densidad de flujo de difusión de agua DDV, expresándola en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ y luego el espesor de aire equivalente a la difusión de vapor de agua Sd (capa de aire en reposo que tiene la misma resistencia a la difusión de vapor de agua que la película de pintura del espesor considerado), empleando la expresión $Sd = 20/DDV$ según DIN 52615 (valores crecientes se corresponden con menor permeabilidad al vapor de agua).

Grado de corrosión. Para la preparación de los paneles metálicos se emplearon paneles de acero SAE 1010, previamente desengrasados con solvente en fase vapor y arenados al grado Sa 2½ (SIS Specification 05 59 00/67) con 25 μm de rugosidad máxima Rm. El espesor de película seca osciló entre 220 y 230 μm . En todos los casos, y con el fin de asegurar el total secado/curado de las películas para ensayo, las probetas fueron mantenidas en condiciones controladas de laboratorio (25±2 °C y 65±5% de humedad relativa) durante diez días antes de comenzar los ensayos.

Los paneles experimentales fueron expuestos durante 2500 horas en cámara de niebla salina bajo condiciones operativas definidas en la norma ASTM D117. Se evaluó el grado de corrosión tanto en la totalidad del panel (Método B) como el progreso de la oxidación a partir

de un corte en X (Método A) realizado con un instrumento cortante hasta la base (ASTM D610).

La falla en el corte en X (Método A) fue evaluada de acuerdo al avance desde la zona de corte; el valor 10 define una falla de 0 mm mientras que cero corresponde a 16 mm o más. Sobre el área general del panel (Método B), la falla fue medida teniendo en cuenta el porcentaje de superficie corroída por el medio; la escala se extiende desde 10 (ninguna falla) a 0 (más del 75% del área oxidada).

Grado de ampollamiento. Este ensayo, realizado sobre paneles experimentales preparados de manera similar a los indicados anteriormente, se realizó durante 2500 horas en una cámara de humedad relativa 100%, bajo los lineamientos de la norma ASTM D2247. La evaluación de la resistencia al proceso osmótico se realizó aplicando la norma ASTM D714, en la que el tamaño de las ampollas se describe en una escala numérica arbitraria de 0 a 10, en la cual 10 representa ausencia mientras que la frecuencia es definida cualitativamente: D (densa), MD (medio densa), M (media) y P (poca).

- **Resistencia a la intemperie.** El envejecimiento acelerado de los paneles metálicos se realizó en un intemperiómetro de arco de xenón, según ciclo 1 de la Norma ASTM G155 (filtro, luz día; irradiancia, 0,35 W/m².mm; longitud de onda, 340 nm; ciclo, 102 minutos de luz a 63 °C de temperatura de panel negro y 18 minutos de luz y pulverización de agua destilada) durante 300 horas.

Retención de brillo. La determinación de brillo se implementó con un equipo BYK Gardner Spectro Guide, aplicando un ángulo de incidencia y de reflexión de 60°. A los efectos de calcular la retención del brillo de las películas híbridas, se calculó el porcentaje del brillo inicial retenido dividiendo el valor del brillo de la película envejecida por el valor del brillo inicial y multiplicando por 100.

Retención de color. La determinación de color (Sistema CIELAB) se realizó con un aparato BYK Gardner Spectro Guide, empleando la fuente C (representa la luz solar promedio) con un recorrido de los rayos luminosos 45°/0°. Para determinar la retención de color se utilizó la ecuación $\Delta E = (\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2)^{1/2}$, donde Δa y Δb representan el incremento o la disminución de los índices de cromaticidad y ΔL la diferencia de luminosidad.

III.3.3 Resultados y discusión

Se estima que la formación de película de las composiciones híbridas involucra la reacción de adición de los grupos funcionales oxirano, es decir los óxidos de etileno dispuestos en los extremos de la cadena lineal de la resina epoxídica alifática, con los hidrógeno reactivos del aminosilano empleado como agente de curado de la resina epoxi alifática y las reacciones de hidrólisis y condensación de los

alcoxisilanos empleados como coligantes de la citada resina epoxi alifática y de la parte alcoxisilano del propio agente de curado.

Se forma así un polímero totalmente reticulado de resina epoxi-polisiloxano, es decir una verdadera estructura híbrida ya que los componentes orgánico e inorgánico de la pintura se encuentran mutuamente vinculados a través de enlaces químicos (estructura no interpenetrante).

Ensayos de resistencia a la abrasión (método chorro de arena, ASTM D968 y desgaste por rotación, Taber Abraser) realizados en forma complementaria en laboratorio de los sistemas conformados por la resina epoxi alifática-aminosilano por un lado y alcoxisilanos por otro indican que la reacción de curado de la resina epoxi tiene una cinética sensiblemente más baja que las reacciones de hidrólisis y policondensación de los alcóxidos; esto fundamenta la formación de las citadas estructuras híbridas y además justifica la no incorporación de agua en la formulación de la pintura.

Paralelamente, las moléculas de alcóxidos que después de la hidrólisis conducen a la formación de silanoles, también establecen enlaces covalentes con el hierro del sustrato metálico: los grupos silanol son rápidamente adsorbidos sobre la superficie del metal mediante formación de enlaces hidrógeno con los grupos hidroxilo de la superficie metálica (Metal-OH); en una etapa posterior, tales enlaces se convierten en enlaces estables del tipo $\equiv\text{Si-O-Metal}$ en la interfase por pérdida de agua.

- **Performance anticorrosiva.** El diseño factorial incluyó 3 alcóxidos y 5 relaciones resina epoxi alifática/alcóxido; en consecuencia, el diseño condujo a un total de 15 pinturas híbridas de altos sólidos. Para estudiar las variables consideradas (efectos principales) se llevó a cabo una interpretación estadística. Primeramente, se calculó la varianza y luego se realizó la prueba F de Fisher. Los resultados indicaron que todas las variables mencionadas presentaron una importante influencia sobre la performance anticorrosiva.

Permeabilidad al vapor de agua. El espesor de aire S_d , que se corresponde con un índice de permeabilidad al vapor de agua de las películas formuladas con los productos híbridos diseñados, fue en general creciente (menor flujo difusional de vapor) con la disminución del contenido de alcoxisilanos en el material formador de película, Tabla III.2.

Los alcoxisilanos seleccionados, dado que en su estructura tienen sólo una o dos cadenas hidrocarbonadas cortas (uno o dos grupos metilo en el metiltrietoxisilano y en el dimetildietoxisilano, respectivamente) o ninguna cadena hidrocarbonada (tetraetoxisilano), no le confieren hidrofobicidad a la película. El contenido creciente de alcoxisilanos en

las muestras, dado que conduce a una disminución de los valores de Sd, corrobora lo arriba mencionado.

Los resultados obtenidos indican que, para cada una de las relaciones resina epoxi alifática/alcóxido estudiadas, los correspondientes valores de Sd se incrementaron para las pinturas basadas en dimetildietoxisilano, metiltrietoxisilano y tetraetoxisilano. Ello se fundamentaría en la creciente reactividad de los alcóxidos en el orden citado (mayor número de grupos hidrolizables y condensables), lo que conduciría a una estructura polimérica más compacta y por lo tanto con mayor resistencia al flujo difusional de vapor.

Los valores obtenidos también permiten mencionar que la pintura basada en la resina epoxi alifática presentaría mayor índice de permeabilidad que los tres alcoxisilanos seleccionados (extrapolando los valores obtenidos, el valor de Sd se incrementa con el contenido de resina epoxi en el ligante).

Por su parte, la pintura de referencia basada en una resina epoxi convencional presentó el mayor valor de Sd (0,67 m), es decir el menor valor de densidad de flujo de difusión de vapor de agua DDV.

Resistencia a la formación de ampollas. Los valores experimentales incluidos en la Tabla III.2 indican que, para todos los ligantes, la disminución de alcóxidos en el material formador de película (relación creciente de resina epoxi/alcóxido) condujo a un mayor grado de ampollamiento.

Por otro lado, el grado de ampollamiento se incrementó para los ligantes basados en dimetildietoxisilano, metiltrietoxisilano y tetraetoxisilano, en ese orden, para todos los niveles porcentuales incluidos en la composición.

La arriba citada diferente reactividad de los alcóxidos que conduce a estructuras poliméricas con diferente resistencia al flujo difusional de vapor e interacción química con el sustrato metálico (enlace Metal-O-Si \equiv) sustenta los resultados obtenidos.

Los valores obtenidos también permiten mencionar que la pintura basada en la resina epoxi alifática presentaría mayor grado de ampollamiento que los tres alcoxisilanos seleccionados (extrapolando los valores obtenidos, la formación de ampollas se incrementa con el contenido de resina epoxi en el ligante).

Por su parte, la pintura de referencia presentó el mayor valor de grado de ampollamiento, 4-D.

El grado de ampollamiento de las películas está en total concordancia con los datos del índice de permeabilidad de las películas: valores crecientes de Sd indican mayor dificultad para la disipación del vapor

de agua, lo cual contribuye a la formación de ampollas (proyecciones ocupadas con líquido o gas por pérdida localizada de adhesión de la película).

Resistencia a la corrosión. Tabla III.2 también indica que, para todos los ligantes, a medida que se incrementó la relación resina epoxi alifática/alcóxido mejoró la resistencia a la corrosión, en total concordancia con los valores de la permeabilidad Sd y el grado de ampollamiento.

Por otro lado, la eficiencia anticorrosiva mejoró para los ligantes basados en dimetildietoxisilano, metiltrietoxisilano y tetraetoxisilano, en ese orden. La ya citada diferente reactividad de los alcóxidos sustenta los resultados obtenidos; se observa que para permeabilidades similares (particularmente para reducidos valores de Sd) el grado de corrosión resulta más bajo a medida que aumenta la reactividad de los alcóxidos: la mayor interacción química con el sustrato metálico conduciría a la formación de productos de elevada estabilidad dimensional en la interfase (estos metalosiloxanes no producirían significativos cambios volumétricos por ganancia o pérdida de moléculas de agua de hidratación como lo hacen los óxidos de hierro que generan esfuerzos de corte en la interfase conducentes a la pérdida de adhesión).

Los resultados indican que todas las pinturas híbridas diseñadas presentaron excelente resistencia química a la solución salina de cloruro de sodio.

Los valores obtenidos también permiten mencionar que la pintura basada en la resina epoxi alifática presentaría el mayor valor de la escala que se asigna a la resistencia a la corrosión: 10 (extrapolando los valores obtenidos, la resistencia a la corrosión se incrementa con el contenido de resina epoxi en el ligante).

Por su parte, la pintura de referencia también presentó el mayor valor de la escala; este resultado de resistencia a la corrosión está en total concordancia con los datos del índice de permeabilidad.

Resistencia simultánea a la corrosión y a la formación de ampollas. Con el fin de establecer la eficiencia de cada pintura desde un punto de vista anticorrosivo, se promediaron inicialmente los valores de grado de oxidación correspondientes a las áreas con y sin corte; luego, ellos fueron promediados con los valores del grado de ampollamiento. Con respecto a esto último, inicialmente se calculó el valor medio correspondiente al tamaño y la frecuencia; para cuantificar la frecuencia, los siguientes valores numéricos fueron asignados: sin ampollamiento, 10,0; F (poco), 7,5; M (modio), 5,0; MD (medio denso), 2,5 and D (denso), 0,0.

Tipo de alcóxido	Relación resina epoxi/alcóxido	Sd, m	Grado de corrosión	Grado de ampollamiento
Dimetildietoxisilano	30/70	0,03	4-5	10
	40/60	0,05	6	10
	50/50	0,07	7	10
	60/40	0,11	8-9	8-MD
	70/30	0,20	9-10	7-MD
Metiltrietoxisilano	30/70	0,04	6-7	10
	40/60	0,06	7	10
	50/50	0,08	8	9-F
	60/40	0,17	9	7-MD
	70/30	0,24	10	6-D
Tetraetoxisilano	30/70	0,05	8	10
	40/60	0,08	9	9-F
	50/50	0,09	9	8-F
	60/40	0,21	10	7-MD
	70/30	0,37	10	5-D
Referencia	-----	0,67	10	4-D

Tabla III.2. Ensayos anticorrosivos

Los valores medio correspondientes al grado de corrosión y resistencia a la formación de ampollas permitieron evaluar la influencia de las variables consideradas (tipo de alcóxido y relación resina epoxi alifática/alcoxisilano) sobre la performance anticorrosiva.

Los resultados se muestran en la Tabla III.3; los valores medio más altos indican la mejor performance. Así, por ejemplo, se indica que (i) con respecto a la influencia del tipo de alcóxido, una mayor performance se alcanzó con tetraetoxisilano (valor medio 7,9) que con metiltrietoxisilano (valor medio 7,7) y con dimetildietoxisilano (valor medio 7,5); (ii) con respecto a la influencia de la relación resina epoxi alifática/alcóxido, para las dos relaciones más bajas, se observó un incremento de los valores medio (8,2 and 8,4, respectivamente para las relaciones 30/70 y 40/60) y una disminución de la performance anticorrosiva para las mayores relaciones (8,3, 7,0 y 6,6, respectivamente para 50/50, 60/40 y 70/30) y, finalmente, (iii) con respecto a la pintura de referencia, se alcanzó el más bajo valor medio (6,0).

En resumen, el análisis simultáneo de todas las variables indica que entre todas las pinturas híbridas estudiadas, la más adecuada para la protección anticorrosiva de sustratos metálicos expuestos al medio ambiente está basada en la relación 40/60 de resina epoxi alifática/tetraetoxisilano, seguida muy cercanamente por la relación 50/50. En estas composiciones, la permeabilidad de la película no resulta la más baja posible, lo cual compatibiliza aceptablemente la resistencia a la corrosión con la formación de ampollas.

Tipo de alcóxido	Valor medio
Dimetildietoxisilano	7,5
Metiltrietoxisilano	7,7
Tetraetoxisilano	7,9

Relación resina epoxi/alcóxido	Valor medio
30/70	8,2
40/60	8,4
50/50	8,3
60/40	7,0
70/30	6,6
Referencia	6,0

Tabla III.3. Eficiencia anticorrosiva promedio

Estos resultados fundamentan las conclusiones alcanzadas a partir del análisis de la Tabla III.2 con respecto al grado de oxidación y ampollamiento, dado que valores crecientes de permeabilidad al vapor permiten una mejor disipación de agua promoviendo mayor resistencia a la formación de ampollas y simultáneamente causando un mayor grado de corrosión. La pintura basada en la relación 40/60 de resina epoxi alifática/tetraetoxisilano mencionada como la de más alta performance anticorrosiva presentó la mejor solución de compromiso en ambos ensayos (cabina de humedad relativa 100% y cámara de niebla salina).

Por su parte, la pintura de referencia, si bien ejerció una óptima protección anticorrosiva, la muy baja disipación de vapor condujo a un elevado grado de ampollamiento responsable de la baja performance simultánea.

- **Resistencia a la intemperie.** Considerando el citado diseño factorial, la interpretación estadística por la prueba de Fisher F indicó que el efecto principal relación resina epoxi alifática/alcóxido presentó una importante influencia sobre la resistencia a la intemperie; por su parte, la influencia del tipo de alcóxido no fue significativa.

Retención de brillo. En una primera etapa, se promediaron los valores iniciales de brillo correspondientes a cada relación resina/alcóxido para

los tres tipos de alcóxido; los valores medio para las relaciones en volumen 30/70, 40/60, 50/50, 60/40 y 70/30 fueron respectivamente 72,7, 70,5, 69,7, 67,3 y 63,1 (los valores de desviación estándar oscilaron entre 0,8 y 1,2), Tabla III.4.

Con respecto a la retención de brillo luego del envejecimiento de las películas, los valores medio para los tres tipos de alcóxido fueron decrecientes con el aumento de la relación resina epoxi alifática/alcóxido en la composición del material polimérico base; respectivamente para las relaciones en volumen 30/70, 40/60, 50/50, 60/40 y 70/30, dichos valores fueron 91,3, 90,6, 89,1, 85,7 y 73,2% (los valores de desviación estándar oscilaron entre 0,7 y 1,3), Tabla III.4.

Relación resina epoxi/alcóxido	Brillo		Retención de color ΔE
	Inicial	Retención, %	
30/70	72,7	91,3	1,1
40/60	70,5	90,6	1,4
50/50	69,7	89,1	1,8
60/40	67,3	85,7	2,3
70/30	63,1	73,2	4,0
Referencia	62,0	2,3	22,4

Tabla III.4. Resistencia a la intemperie

Los muy bajos valores de desviación estándar para los valores de brillo inicial y de retención de brillo corroboraron la influencia no significativa del tipo de alcóxido sobre el brillo de las películas híbridas.

Resulta oportuno mencionar que la película de pintura de epoxi convencional empleada como referencia, la retención del brillo alcanzó el valor 2,3 (brillo inicial 62,0); como se esperaba, la baja retención de brillo corrobora que las pinturas convencionales a base de resina epoxi se degradan rápidamente por la acción de la luz solar.

El brillo inicial de las diferentes películas se debe fundamentalmente a las características intrínsecas de los propios materiales formadores de película, de los pigmentos y de su relación en volumen. Por su parte, la mayor retención de brillo con el incremento de alcóxido en las películas híbridas estudiadas está sustentada en las características inorgánicas del material co-formador de película (menos degradable que la resina epoxi alifática empleada).

Retención de color. El color es una propiedad óptica que depende fundamentalmente de la pigmentación (invariable en la formulaciones estudiadas); por lo tanto, en el presente trabajo se consideró sólo la retención de color, ya que durante los ensayos de envejecimiento a la acción de la luz solar, esta propiedad depende conjuntamente de la

estabilidad del material formador de película y de los pigmentos empleados en la composición.

La excelente estabilidad del color de las películas formuladas con los productos híbridos queda reflejado por los valores de ΔE , Tabla III.4; estos fueron decrecientes (mayor estabilidad) con el aumento del contenido de alcóxido en el material formador de película: respectivamente para las relaciones en volumen 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 y 30/70 los valores fueron 4,0; 2,3; 1,8; 1,4 y 1,1.

Con respecto al comportamiento de la película empleada como referencia (pintura epoxi convencional), el valor de ΔE fue 22,4, lo cual indica una fuerte degradación del material polimérico orgánico que contrasta fuertemente con la estabilidad de los alcóxidos hidrolizados y condensados.

Análisis simultáneo de brillo y color. Debido a que las películas de pintura pueden presentar el mismo valor de retención de brillo pero partiendo de valores iniciales diferentes, se calculó en una primera etapa el valor medio de brillo y de la retención de brillo. Los valores, que varían de 0 a 100, fueron proporcionalmente expresados en la escala de 0 a 10.

En el caso de la retención de color, para un valor de ΔE inferior a 10, se calculó el complemento a 10; para 10 o mayor, se consideró 0.

Con el propósito de establecer la eficiencia de cada pintura sobre la resistencia a la intemperie, se calcularon los valores medio de ambas propiedades ópticas. Los resultados se muestran en la Tabla III.5; los valores medio más altos indican la mejor performance frente a la intemperie.

Por ejemplo, la Tabla III.5 indica que (i) respecto a la influencia de la relación resina epoxi alifática/alcóxido, se observó un decrecimiento de los valores medio (i.e. 8,6 y 6,4, respectivamente para las relaciones 30/70 y 70/30) y, finalmente, (ii) respecto a la pintura de referencia, el valor medio alcanzado fue el menor (1,6).

Estos resultados apoyan las conclusiones que surgen del análisis de la Tabla III.4, en relación a brillo/retención de brillo y retención de color.

Por su parte, la pintura de referencia, si bien presentó un valor aceptable de brillo inicial (brillante), la muy baja retención de brillo y de color condujo a una baja performance en la resistencia a la intemperie.

- Eficiencia global de las pinturas híbridas de altos sólidos. Con el propósito de establecer la eficiencia global de cada pintura, se calcularon los valores medio correspondientes a la performance anticorrosiva y a la intemperie, Tabla III.6; el valor medio más alto indica la mejor eficiencia global.

Relación resina epoxi/alcóxido	Valor medio
30/70	8,6
40/60	8,3
50/50	8,1
60/40	7,7
70/30	6,4
Referencia	1,6

Tabla III.5. Performance promedio en exposición a la intemperie

Los resultados indican que (i) con respecto a la influencia de tipo de alcóxido, las eficiencias son las mencionadas en el estudio de la performance anticorrosiva ya que frente al envejecimiento por la acción de la luz solar no se observaron diferencias; (ii) respecto a la influencia de la relación resina epoxi alifática/alcóxido, las dos más bajas (30/70 y 40/60) presentaron el mejor comportamiento (valor medio más elevado, 8,4), el cual fue decreciendo con el incremento de epoxi alifático en la composición (valores medio 8,2, 7,4 y 6,5, respectivamente para las relaciones 50/50, 60/40 y 70/30) y, finalmente, (iii) respecto a la pintura de referencia, el valor medio alcanzado fue el más bajo de la serie (3,8).

Relación resina epoxi/alcóxido	Valor medio
30/70	8,4
40/60	8,4
50/50	8,2
60/40	7,4
70/30	6,5
Referencia	3,8

Tabla III.6. Performance global

En resumen, el análisis simultáneo de todas las variables indica que entre las pinturas híbridas estudiadas, la más adecuada para su aplicación en una sola capa con el objeto de proteger sustratos metálicos expuestos en el medio ambiente estuvo basada en tetraetoxisilano como co-ligante en los dos niveles superiores, seguido cercanamente por la relación 50/50; la selección final debe realizarse a través de estudios técnico-económicos.

III.3.4 Conclusiones

- El silicato de calcio sintético, debido a su elevado OA, permitió alcanzar un bajo valor de CPVC para las películas híbridas de 220-230 μm de espesor de película seca. A su vez, la reducida PVC empleada permitió formular pinturas con una elevada relación PVC/CPVC como resulta aconsejable para las imprimaciones y a la vez con adecuada retención de brillo y de color, requisito para pinturas de terminación que se formulan con bajo nivel de pigmentación.

- Los resultados indican que con la pigmentación (dióxido de titanio rutilo como pigmento opaco, un polisilicato de estroncio y zinc como pigmento inhibidor y silicato de calcio sintético y barita como extendedores) y con la PVC (igual o ligeramente inferior a la CPVC) consideradas, en función de la diferente composición del material híbrido formador de película (relación resina epoxi alifática/alcóxido), se dispone de un amplio espectro de valores de permeabilidad conducentes a permitir la selección de aquel que se correlacione con una adecuada resistencia a la formación de ampollas y aceptable grado de corrosión.

- Se infiere que las pinturas híbridas epoxi alifática/alcóxido presentaron elevada capacidad anticorrosiva dado que son capaces de formar uniones covalentes con el metal; los grupos silanol ($\equiv\text{Si-OH}$), provenientes de la reacción de hidrólisis de la unión $\equiv\text{Si-O-C}_n\text{H}_{2n+2}$, reaccionan con los óxidos y/o hidróxidos presentes en la superficie del metal formando uniones covalentes del tipo $\equiv\text{Si-O-Metal}$. El alcóxido más reactivo, el tetraetoxisilano (4 grupos etoxi), presentó la mejor performance, seguido del metiltrietoxisilano (3 grupos etoxi) y finalmente, el dimetildietoxisilano (2 grupos etoxi).

- El nivel creciente de polisiloxano en el ligante (menor relación resina epoxi alifática/siloxano) condujo a un incremento de la resistencia a la intemperie; desde este punto de vista, la pintura híbrida orgánico-inorgánica más conveniente debe ser seleccionada según los requisitos de retención de color y brillo.

- El empleo de alcóxidos como modificadores de resinas epoxi alifáticas permitieron elaborar pinturas híbridas con una sustancial mejor performance que la pintura de referencia a base de la resina epoxi convencional.

- Las formulaciones híbridas de la resina epoxi alifática y los siloxanos, preparadas en dos envases libres de humedad (como se mencionara, uno de ellos con la base pigmentada indicada y el segundo con el aminosilano), presentaron una excelente estabilidad durante 12 meses en condiciones de laboratorio, corroborada a través de determinaciones de viscosidad a muy bajas velocidades de corte (control reológico).

- A pesar del reducido VOC de las composiciones híbridas epoxi/polisiloxanos formuladas (aproximadamente 90% de sólidos en volumen), no se requirió adelgazamiento para su aplicación y por lo tanto se logró una reducción significativa de las emisiones de disolventes a la atmósfera cumpliendo así holgadamente con las regulaciones ambientales internacionalmente aceptadas.

**CAPÍTULO IV. ESTRUCTURAS METÁLICAS
SUMERGIDAS: PINTURAS
ANTIINCRUSTANTES**

IV.1 INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS O “BIOFOULING”

Desde tiempos muy remotos se ha conocido el hecho de que cualquier objeto sumergido en el mar es rápidamente colonizado por organismos de variado tipo, Figura IV.1.

Este fenómeno comenzó a preocupar al hombre principalmente en relación a las embarcaciones, ya que las mismas debían ser carenadas periódicamente para liberarlas de adherencias indeseables.

En la actualidad, el conjunto de organismos animales y vegetales que colonizan sustratos artificiales se conoce con el nombre de “biofouling” o incrustaciones biológicas y su estudio tiene gran importancia a nivel mundial. La fijación de micro y macroorganismos puede definirse como el fenómeno de adherencia y acumulación de depósitos bióticos, sobre una superficie artificial o natural, sumergida o en contacto con el agua del mar.

Esta acumulación o incrustación consiste en una película orgánica compuesta por microorganismos empotrados en una matriz polimérica creada por ellos mismos (biopelícula), a la cual pueden llegar y quedar retenidas partículas inorgánicas (sales y/o productos de corrosión), consecuencia de otros tipos de ensuciamientos desarrollados en el proceso.

Esta biopelícula compuesta por microorganismos (fijación microbiana o “microfouling”) puede dar lugar a la acumulación de macroorganismos por epibiosis (fijación macrobiana o “macrofouling”).



Figura IV.1. Casco colonizado por organismos marinos

IV.1.1 Principales organismos del “biofouling” marino

Todas las embarcaciones que permanecen inmóviles en el agua resultan colonizadas por los organismos bentónicos reduciendo notablemente sus prestaciones.

La obra viva o carena de la embarcación, en general, no puede visualizarse totalmente desde la superficie (la profundidad depende de las partículas en suspensión, intensidad de la luz, etc.), por lo que la incrustación podría desarrollarse de manera inadvertida; la inspección submarina periódica permite evaluar el estado de la superficie. La carena libre de incrustación permite ahorrar combustible a una dada velocidad de desplazamiento de la embarcación (el incremento de peso por la fijación de micro y macro organismos alcanza usualmente 5 ó 6 g.cm⁻²), como así también, controlar la cinética del proceso corrosivo generado fundamentalmente por aireación diferencial (pilas de corrosión).

La intensidad de la incrustación biológica y la velocidad de su desarrollo dependen de factores diversos, entre los que pueden citarse la temperatura, la luz y la salinidad del agua. La incrustación biológica está conformada por:

- **Microorganismos.** Se desarrollan tanto en el mar como en agua de ríos, en la tierra o en el aire, resistiendo condiciones extremas que producirían la muerte de cualquier otro organismo superior.

Son los primeros organismos que colonizan cualquier objeto sumergido, formando una delgada película en su superficie (“slime film”), la que a su vez puede contribuir a la fijación de otras especies (epibiosis). En general, presentan alta resistencia a los tóxicos usuales empleados en la elaboración de pinturas antiincrustantes, Figura IV.2.

Se pueden mencionar fundamentalmente bacterias, hongos, diatomeas, algas, protozoos, poríferos (esponjas), celenterados y briozoos.

- **Macroorganismos.** Los macroorganismos son aquellos que pueden ser observados a simple vista; necesitan adherirse a una superficie dura para poder sobrevivir durante alguna fase de su desarrollo biológico, Figura IV.3. Se pueden citar moluscos, anélidos, crustáceos, tunicados y peces.

IV.1.2 Factores físicos que condicionan la incrustación biológica

Entre los factores más importantes que condicionan el desarrollo biológico se encuentran los que se enumeran a continuación.

- **Temperatura.** La fijación es más significativa en zonas tropicales a lo largo de todo el año; aparecen solo pequeñas diferencias entre las distintas especies con los cambios estacionales. En las zonas templadas, en cambio, se identifican periodos de gran fijación (meses cálidos) y otro en los que la fijación es mínima o nula (meses fríos).

Se debe contemplar que la temperatura del agua, si bien está íntimamente ligada a la latitud geográfica, puede ser modificada por la presencia de corrientes marinas. Por este motivo, existen zonas cuya actividad biológica es mayor o menor que la correspondiente a su ubicación geográfica.



Figura IV. 2. Microorganismos marinos: Izquierda, fitoplancton; medio, bacterias marinas y derecha, briozoos y algas rojas calcáreas



Figura IV.3. Macroorganismos marinos: Izquierda, tunicados; medio, moluscos y derecha, anélidos

Existen temperaturas letales, tanto máximas como mínimas. Más importantes que los valores absolutos alcanzados es el tiempo de permanencia de las especies en estas condiciones extremas. Temperaturas muy altas producen la muerte de los organismos; en cambio, las temperaturas bajas disminuyen las funciones vitales e influyen sobre el desarrollo larval.

- **Salinidad.** Es un factor importante pero no tan significativo como la temperatura. El agua de mar posee una concentración de sales que varía entre 33 y 35 gramos por cada 1000 gramos de agua; resulta oportuno mencionar que estos valores pueden ser menores en la

desembocadura de ríos o bien mayor en zonas estancas donde se produce una evaporación conducente al citado incremento de la salinidad.

La variación de salinidad afecta a los organismos debido a la modificación de la densidad del agua y de la presión osmótica. El cambio de densidad resulta más significativo en las especies nadadoras ya que las mismas deben permanecer suspendidas en el agua; en lo referente a la modificación de la presión osmótica (el contenido de sales del medio es diferente al de las células), los organismos ponen en práctica un mecanismo regulador que les permite mantener la concentración normal de sales correspondientes a la especie.

- **Oxígeno disuelto.** Tiene elevada importancia en el desarrollo de los micro-organismos marinos y de algunos organismos superiores, excepto las bacterias anaeróbicas las cuales no requieren oxígeno para el desarrollo de su ciclo biológico.

En el mar, el contenido de oxígeno superficial es uniforme debido a que los movimientos turbulentos del agua generan solubilización del oxígeno del aire; los valores decrecen con el aumento de la profundidad, con el consiguiente descenso de la actividad biológica (menor incrustación sobre los sustratos).

- **Luz.** Constituye otro parámetro relevante para el desarrollo de los organismos marinos; las algas verdes (clorófitas) son especies que al requerir mayor cantidad de luz se desarrollan en zonas cercanas a la superficie marina, mientras que las algas rojas o marrones, por necesitar menor cantidad de energía, se fijan a mayores profundidades. Lo anteriormente citado genera estratificación vertical de las diferentes especies; esta, a su vez, está fuertemente influida por la transparencia del agua, que depende de la cantidad de partículas en suspensión.

- **pH del agua.** El valor normal resulta ligeramente alcalino, oscilando en general, entre 8,0 y 8,2. La resistencia de los organismos a los cambios de pH es variable. Ciertas algas verdes resisten un pH de hasta 9,4 pero en esas condiciones no sobreviven las algas rojas. Sin embargo, ambas especies pueden soportar descensos importantes de pH hasta 5 ó 6.

Cabe mencionar que paralelamente, el pH es una variable de mucha importancia en el funcionamiento de las pinturas antiincrustantes, especialmente las del tipo matriz soluble, ya que afecta la velocidad de disolución de los diversos componentes de la misma.

- **Tipo y textura del sustrato.** Los sustratos blandos, formados por fango y arena de granulometría diversa, generan un sustrato de características adecuadas para la fijación de algunos organismos; sin embargo, la mayoría de ellos requiere sustratos duros (por ejemplo, rocas) para desarrollar su ciclo biológico. En general, la intensidad de la adhesión y la cantidad de la fijación se incrementa con el aumento de la rugosidad superficial.

- **Mareas.** Las estructuras fijas registran la influencia de las mareas; por lo tanto, se observan sobre ellas diferencias en el desarrollo y la fijación de las especies.

Por otro lado, las estructuras flotantes dado que presentan permanentemente la misma zona sumergida (sin modificación de la carga) no muestran una estratificación de la fijación por esta variable.

IV.1.3 Problemas generados por las incrustaciones biológicas

En primer lugar, cabe analizar la causa rápida de colonización de cualquier sustrato que se introduce en el mar. Como se mencionara, en el ambiente marino existen fondos blandos (arenas, fangos, etc.) y duros (rocas, toscas, etc.). El primer tipo predomina ampliamente sobre el segundo, por lo cual los organismos adaptados a vivir en fondos duros deben competir fuertemente entre sí para obtener un sustrato sobre el cual fijarse y desarrollarse. Un gran porcentaje no logra hacerlo y muere durante las primeras etapas de vida, ya que es mayor la cantidad de organismos dispuestos a fijarse que los espacios disponibles para ello.

Es por esta razón, que cualquier superficie artificial expuesta en el medio marino resulta una interesante alternativa ante la escasez de fondos naturales adecuados.

El problema de la fijación biológica radica en las consecuencias negativas que ejerce sobre la actividad que el hombre desarrolla en el mar. Por ello, los estudios relacionados con el tema tienden a diseñar sistemas de control para evitar la fijación de organismos sobre estructuras sumergidas, Figura IV.4 y Figura IV.5.

Sin embargo, en otros casos el hombre ha sabido aprovechar este fenómeno para beneficio propio, principalmente en relación a cultivos comerciales de moluscos. Con este fin, se sumergen sustratos adecuados que incrementan la fijación natural de las especies que se desea obtener (mejillones, ostras, etc.), generalmente con excelentes resultados.

Los problemas creados por organismos incrustantes pueden ser agrupados en dos tipos: (i) aquellos que resultan de la fijación de organismos marinos en el exterior de las estructuras y (ii) los que resultan de la fijación de organismos en el interior de cañerías o sectores igualmente inaccesibles de plantas industriales o de energía.



Figura IV.4. Carena colonizada con “biofouling” marino



Figura IV.5. El “biofouling” coloniza sustratos naturales y artificiales

Los primeros están íntimamente relacionados con la industria naviera. Toda embarcación consume una cierta cantidad de combustible que le permite mantener una velocidad óptima y que depende fundamentalmente de la forma del casco.

La fijación de organismos sobre la carena produce una capa de espesor variable que altera la hidrodinámica de la embarcación, modificando su normal funcionamiento y produciendo un importante aumento en el consumo de combustible.

Por otra parte, los organismos ocasionan problemas de corrosión (básicamente por aireación diferencial y en menor medida por la

liberación de ácidos orgánicos e inorgánicos como productos de su metabolismo), que hacen necesario el periódico retiro de las naves en servicio, su instalación en dique seco, la posterior preparación de superficie y el pintado de las mismas e incluso, en los casos de corrosividad más importantes, el recambio de chapas de acero del casco.

Este costoso proceso trae como consecuencia la inactividad de la nave, provocando además lucro cesante por falta de actividad en los casos de barcos mercantes y problemas operativos en las embarcaciones de guerra.

La acción de los organismos también se verifica sobre estructuras fijas tales como construcciones portuarias, si bien con consecuencias menos graves que las mencionadas.

Esencialmente, el "fouling" es un fenómeno vinculado con ambientes portuarios, ya que el mismo adquiere significativa magnitud cuando las embarcaciones se encuentran fondeadas en dichas áreas o se desplazan con velocidades inferiores a 4 nudos ($7,4 \text{ km.h}^{-1}$), aunque en el caso de algunas algas dicha fijación puede tener lugar entre 8 y 10 nudos.

Esto obedece a varios factores; debe considerarse que la mayor parte de los organismos incrustantes al estado adulto poseen estructuras especiales que les permiten vivir adheridos a un sustrato en íntimo contacto con él. A partir de su nacimiento, estos organismos atraviesan por una serie de estados larvales muy diferentes a los adultos en su morfología y forma de vida; se trata de larvas microscópicas, planctónicas, que viven suspendidas en la masa de agua y permanecen allí un cierto tiempo. Finalizada la etapa larval y en presencia de un sustrato adecuado, estas larvas se fijan y sufren una serie de cambios hasta transformarse en individuos adultos.

El proceso de fijación se ve dificultado cuando el sustrato se encuentra en movimiento, como en el caso de una embarcación en navegación y en cambio, se ve facilitado durante los periodos de inactividad de la misma y en aguas poco agitadas, condiciones que se conjugan en el interior de los puertos.

Otro factor a tener en cuenta es la alta productividad que caracteriza a las zonas portuarias, y que se debe en gran medida a la eliminación de desechos industriales y domésticos en sus aguas que se comportan como nutrientes. Estos desechos representan un aporte adicional de materia orgánica que, siempre que no exceda ciertos límites, constituye

una importante fuente de alimento para numerosos organismos y contribuye a un acelerado desarrollo de los mismos.

A ello debe sumarse que, aún en condiciones naturales, las aguas costeras suelen ser más productivas que las correspondientes a zonas de mar abierto. En estas últimas, la densidad de larvas de organismos de fondos duros es significativamente menor que en zonas costeras.

En aguas abiertas, el “fouling” está relacionado fundamentalmente con estructuras diversas, tales como construcciones “off-shore”, boyas oceanográficas, viviendas y estaciones submarinas, si bien su incidencia es menor que en zonas de puertos por los motivos mencionados anteriormente.

La fijación de organismos marinos en el exterior de las estructuras se controla aplicando pinturas antiincrustantes eficientes; la investigación y desarrollo de estas pinturas constituye el objetivo muchos laboratorios especializados del mundo.

En cuanto a la fijación de organismos en el interior de cañerías, el problema del “fouling” adquiere especial importancia en el caso de centrales de energía o plantas industriales de otro tipo que utilizan agua de mar en sus sistemas de refrigeración.

La obstrucción de estos sistemas por fijación de organismos en el interior de las tuberías trae aparejado un elevado costo adicional debido fundamentalmente a la necesidad de interrumpir el funcionamiento de la planta para su limpieza periódica.

Además, algunos organismos con caparazones duros (por ejemplo, mejillones) pueden desprenderse e introducirse en los tubos de condensación induciendo procesos de corrosión por aireación diferencial que causan perforaciones en dichos tubos. Un problema similar se presenta en las embarcaciones que utilizan agua de mar en sus circuitos de refrigeración.

En el caso de las centrales refrigeradas con agua de mar se utilizan sustancias tóxicas incorporadas al agua que ingresa en la toma, en forma intermitente.

IV.2 PROTECCIÓN ANTIINCRUSTANTE

La existencia de las bioincrustaciones y sus efectos perjudiciales se conocen desde épocas muy remotas. Los registros sobre tratamientos de carenas de barcos más antiguos se remontan al siglo V a.C.,

aunque es probable que desde mucho tiempo antes se hubiera puesto en práctica sistemas tendientes a la solución de este problema.

Las numerosas experiencias realizadas al respecto, según las referencias y la evidencia de patentes disponibles en la actualidad, pueden ser agrupadas en tres etapas o enfoques fundamentales.

Una de ellas se refiere a los sistemas de protección de cascos basados en el recubrimiento de los mismos por planchas metálicas de diverso tipo. Dicho enfoque fue evolucionando hasta que se demostró que las láminas de cobre constituían un sistema eficaz para el control de la fijación biológica en los buques con casco de madera.

A partir de este desarrollo, que por otra parte implicaba costos muy altos, se comprobó que su aplicación en cascos de hierro producía serios problemas de corrosión debido al efecto galvánico. Dado que para esta fecha los cascos de hierro tendían a ser mayoría, se intentó la aplicación de sistemas de aislación entre los dos metales, pero en definitiva las experiencias condujeron a la invalidación de este método antiincrustante.

La tercera etapa corresponde al desarrollo de pinturas antiincrustantes. Estas pinturas se aplican sobre una capa anticorrosiva protectora del casco metálico. El mecanismo de acción de las pinturas antiincrustantes consiste en la liberación de sustancias bioactivas, que se solubilizan en una capa laminar adyacente a la superficie tratada, controlando así la fijación de los organismos.

Resulta recomendable que las pinturas, en latitudes con estaciones bien definidas, se apliquen en primavera para que exhiban su máximo poder biocida durante el verano, estación con mayor actividad biológica.

Las investigaciones sobre nuevas formulaciones de pinturas antiincrustantes, que como se mencionara conforman la capa de terminación del sistema de pinturas, se desarrollan en muchos laboratorios especializados del mundo por las consecuencias no deseadas que genera la fijación de organismos y, simultáneamente, para disminuir el impacto ambiental de los biocidas actualmente empleados.

IV.2.1 Áreas de una estructura flotante

El desarrollo actual de la industria naval y las exigencias en servicio para los diferentes tipos de embarcaciones, plantean requerimientos

cada vez más rigurosos en todo lo relativo a la conservación y protección, tanto del casco como la superestructura.

Un sistema protector de alto rendimiento exige una alta inversión inicial pero se espera en contrapartida una larga vida útil, una amortización segura de la inversión y un costo mínimo en mantenimiento preventivo

La mejor performance requiere una adecuada preparación de superficie, la correcta selección de los materiales y definidas condiciones de aplicación y secado/curado

El problema es muy complejo por la diversidad de características de las zonas a proteger y en consecuencia, las pinturas o esquemas de pintado que se van a emplear se deben seleccionar criteriosamente. La Figura IV.6 muestra las diferentes partes de una embarcación:

- **Superestructura y casco.** Están sujetas usualmente a la acción de niebla salina, humectación y secado alternado, calentamiento y enfriamiento, deposición de sales, abrasión mecánica, radiación solar, viento y lluvia. Ocasionalmente pueden estar sometidas a salpicaduras de aceites hidráulicos, solventes y productos químicos diversos.

El sistema de pinturas para la superestructura debe presentar excelente capacidad anticorrosiva y muy buenas propiedades de resistencia a la humedad y a la luz ultravioleta. Para el caso del casco, además de las propiedades para la superestructura, el sistema protector debe poseer una alta resistencia a los procesos alternados de humidificación y de secado.

- **Línea de flotación.** Esta área está sumergida en forma permanente en agua altamente oxigenada o bien expuesta a salpicaduras y/o niebla salina. También está sujeta al impacto de las olas y a la acción abrasiva de los objetos flotantes y en suspensión. Además, la fijación de los organismos marinos la convierte en la zona más dificultosa para lograr una protección adecuada.

En la línea de flotación la pintura de franja variable debe proporcionar una película suficientemente dura e impermeable como para resistir el contacto permanente con el agua de mar y además la exposición al aire según las condiciones de carga del barco.

- **Carena u obra viva.** Esta zona está en permanente contacto con agua altamente oxigenada y además conductora de la corriente eléctrica. Sin protección adecuada, la superficie es rápidamente colonizada por organismos marinos, Figura IV.7.

La protección de las estructuras en medio marino requiere sistemas multicapa, los que en muchos casos están conformados por imprimantes, productos anticorrosivos, pinturas intermedias y pinturas antiincrustantes.

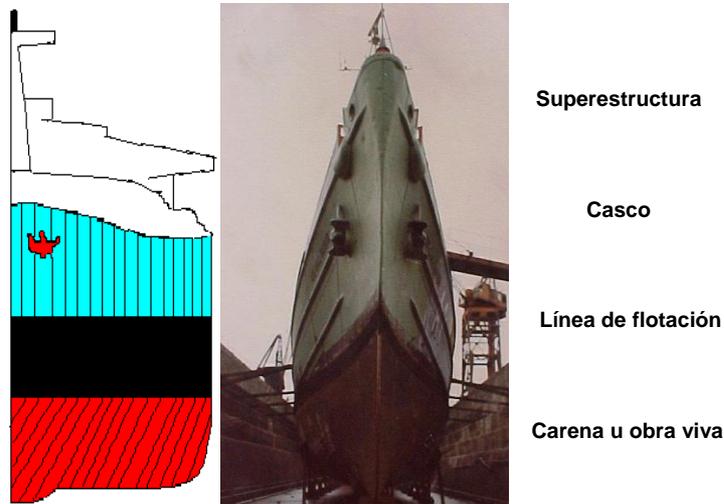


Figura IV.6. Áreas principales de una embarcación

El sistema de pinturas debe controlar la fijación de los mencionados organismos incrustantes; si no está correctamente formulado, algunos organismos podrían deteriorarlo, contribuyendo al ataque de la superficie base.

La pintura antiincrustante debe proporcionar: (i) resistencia al contacto permanente con el agua de mar (parte inferior de la línea de flotación y carena) y además a la exposición alternada con incidencia de la luz solar (parte emergente de la franja variable) y (ii) acción tóxica para controlar la fijación de organismos marinos en la obra viva y según criterio, también en línea de flotación.



Figura IV.7. “Biofouling” en carenas de embarcaciones

En general, para todas las áreas de una estructura flotante, el comportamiento del esquema protector depende del grado de preparación de la superficie metálica, de la eficiencia de las diferentes capas de pintura que conforman el sistema, de la calidad de la aplicación, de las condiciones ambientales y de las características operativas de la estructura en servicio.

IV.2.2 Pinturas antiincrustantes para el control de la incrustación en el exterior de las estructuras

El empleo de recubrimientos para la protección de carenas de embarcaciones data de 400 años a.C. Se usaban compuestos de arsénico y azufre, que mezclados con aceite, eran aplicados sobre la superficie de la carena.

El primer revestimiento registrado explícitamente como protección contra las incrustaciones parece ser una formulación patentada por William Beable en 1625; tenía en su composición polvo de hierro, cemento y compuestos de cobre.

A lo largo del desarrollo científico y tecnológico de los estudios vinculados con la fijación biológica y sus efectos, han existido etapas de distinta intensidad, hecho por lo general vinculado con los períodos en los cuales se produjeron las grandes guerras.

Por otra parte, en los años que transcurrieron desde entonces hasta nuestros días, se han llevado a cabo estudios con resultados altamente fructíferos, tanto en lo que hace al conocimiento biológico del problema como a las variables fisicoquímicas del sistema protector.

Probablemente el rasgo más sobresaliente de los estudios iniciados durante el presente siglo es que se tendió a integrar los conocimientos biológicos con aquellos en los que se basan los sistemas de control, lo cual es imprescindible para desarrollar cualquier tipo de sistema de que regule la fijación biológica.

- **Mecanismo de acción de las pinturas antiincrustantes.** Como se mencionara, las pinturas antiincrustantes actúan liberando tóxico, formando una capa de alta concentración en la superficie de la película.

La acción protectora se debe a la *repelencia* a los organismos y/o por alteración orgánica que provoca la *mortalidad prefijación* o *mortalidad post-fijación*.

- **Propiedades de las pinturas antiincrustantes.** Ellas modifican permanentemente sus características cuando están sumergidas en el

mar. A lo largo de su vida útil van perdiendo permanentemente tóxico; su eficiencia en servicio está dada por la cantidad de tóxico presente en la película y por su capacidad de lixiviación. Trascurrido un cierto lapso, la película se agota y pierde capacidad biocida.

Las principales variables a la que están expuestas las películas de pintura son la salinidad, el pH, el contenido de O₂, la temperatura, la profundidad (incidencia de la luz), la cantidad de tóxico disuelto en la interfase, los tipos de contaminantes, el movimiento relativo de la estructura o del agua, etc.

En la formulación de estas pinturas se utilizan tóxicos inorgánicos u orgánicos; la pérdida de este a lo largo del tiempo es lo que marca la eficiencia en el control de la fijación. Hasta el presente, tiene relación con la liberación de biocidas en la interfase película protectora/agua de mar; debe existir un compromiso entre eficiencia, economía y ecología.

Esto está medido según la “velocidad de lixiviación del tóxico” el que se define como la cantidad de tóxico liberado por unidad de área y de tiempo, $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ y por “velocidad crítica de lixiviación del tóxico” que precisa la mínima velocidad de lixiviación para controlar o evitar la fijación; ambas variables dependen exclusivamente del tipo de tóxico.

También se pueden enumerar otras importantes propiedades de las pinturas antiincrustantes, tales como buena estabilidad en el envase, facilidad de aplicación, adecuado tiempo de secado/curado, alta resistencia a golpes e impactos, elevada tensión de adhesión, mínima rugosidad superficial, prolongada vida útil, bajo costo, reducido o nulo impacto ambiental, etc.

- **Tipos de pinturas antiincrustantes.** Difieren entre sí en la forma en la que liberan las sustancias biocidas. Se clasifican en:

Matriz insoluble. Estos productos antiincrustantes en la primera etapa de inmersión se saturan de agua en la que se disuelve el o los biocidas, los cuales están en una concentración cercana a la CPVC (“Critical Pigment Volume Concentration”) con el fin de asegurar el íntimo contacto entre las partículas del tóxico. Por su parte, el material formador de película insoluble genera una estructura porosa por cuyo interior difunde el biocida hacia la interfase. El camino difusional se incrementa con el tiempo de inmersión llegando en algún momento a liberar tóxico en un nivel inferior al crítico: a partir de ese momento, la película agotada resulta incrustada por los organismos bentónicos, Figura IV.8.

Se concluye que el espesor de película no disminuye durante la inmersión, permaneciendo la matriz polimérica porosa antes mencionada. No son muy confiables ya que usualmente se bloquean luego de un limitado tiempo de inmersión; por este motivo, no son empleadas en la actualidad.

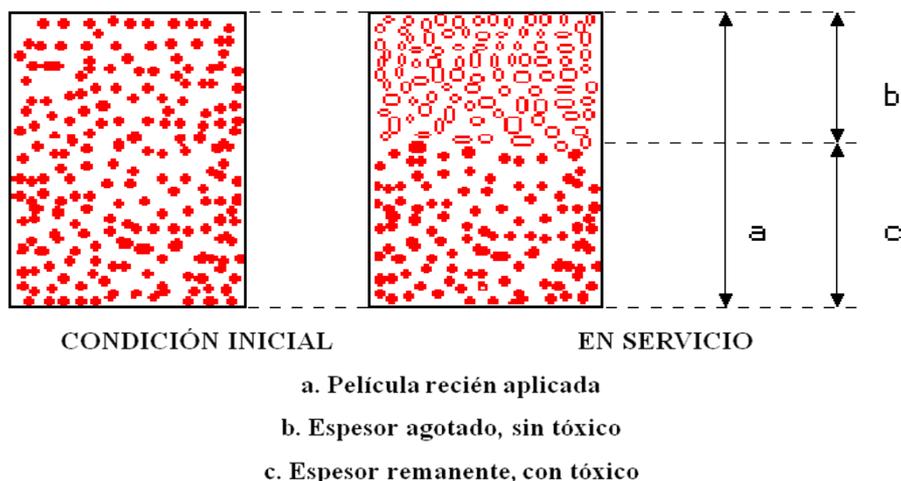


Figura IV.8. Pinturas de matriz insoluble

Matriz soluble. Es una mezcla de los anteriores. El tóxico y el material formador de película se disuelven simultáneamente. El espesor de película disminuye en servicio.

El ligante está formado por una resina soluble (colofonia, resinosos alcalinos, etc.) y un coligante para regular la velocidad de disolución (barniz fenólico, caucho clorado, resina vinílica, etc.).

El óxido cuproso rojo es frecuentemente el tóxico fundamental. El "leaching rate" crítico del óxido cuproso es de 9 y 13 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ para *balanus* y algas, respectivamente.

Productos más confiables incluyen ligantes de alta velocidad de disolución, Figura IV.9 y Figura IV.10.

El espesor de película es una variable muy importante; pinturas tipo "high build" son frecuentemente formuladas.

Autopulimentables. Reciben este nombre porque el polímero que tiene en su estructura el biocida se va hidrolizando en contacto con agua, liberando en la interfase el principio activo que controla la fijación de los organismos bentónicos mientras esté en una concentración superior al valor crítico.

El agente biocida es generalmente un producto organoestánnico: un monómero tóxico usual es el metacrilato de tributil estaño; su copolimerización con metacrilato de metilo genera productos resinosos de diferente concentración de estaño y velocidad de disolución.

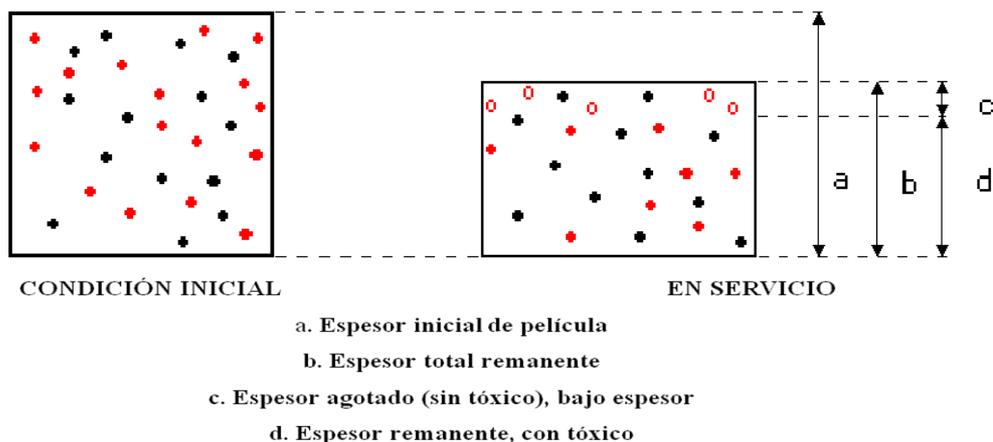


Figura IV.9. Pinturas de matriz soluble de alta velocidad de disolución

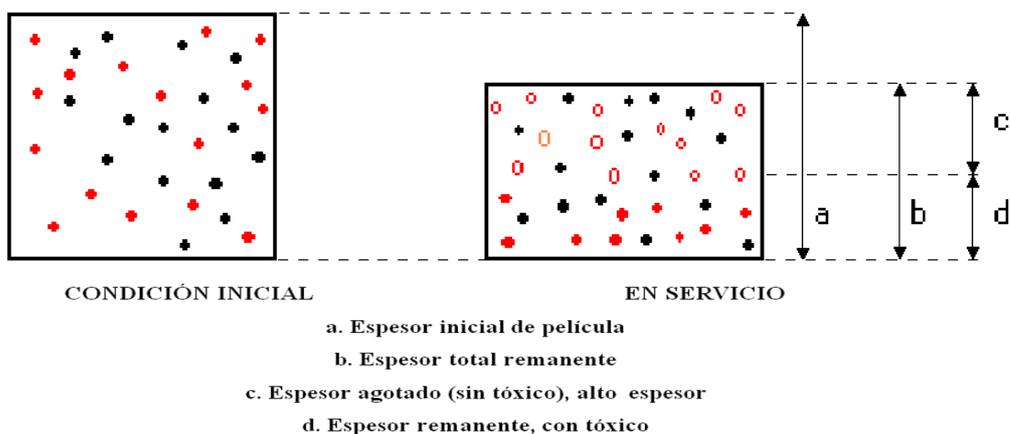


Figura IV.10. Pinturas de matriz soluble de baja velocidad de disolución

La composición química del copolímero formador de película influye sobre el "toxicant leaching rate". El espesor de película disminuye durante la vida útil.

En servicio, por el proceso abrasivo del flujo de agua y la mencionada hidrólisis, se genera una superficie muy lisa, conducente a excelentes

características hidrodinámicas (reducido coeficiente de fricción dinámico).

Estos sistemas requieren la aplicación de altos espesores de película seca (700-800 micrones) sobre superficies nuevas o de muy baja rugosidad. Evitan la acumulación de películas agotadas (sin biocidas lixiviables), lo cual facilita la limpieza con agua a presión). Se pueden emplear sobre cualquier tipo de estructura en contacto con agua, Figura IV.11.

Resulta importante mencionar que en los últimos años en muchos países se limitó el contenido de estaño por razones ecológicas mientras que en otros directamente se prohibió ya que no resultan biodegradables en el medio marino como se aseveraba en los primeros años del desarrollo de esas tecnologías.

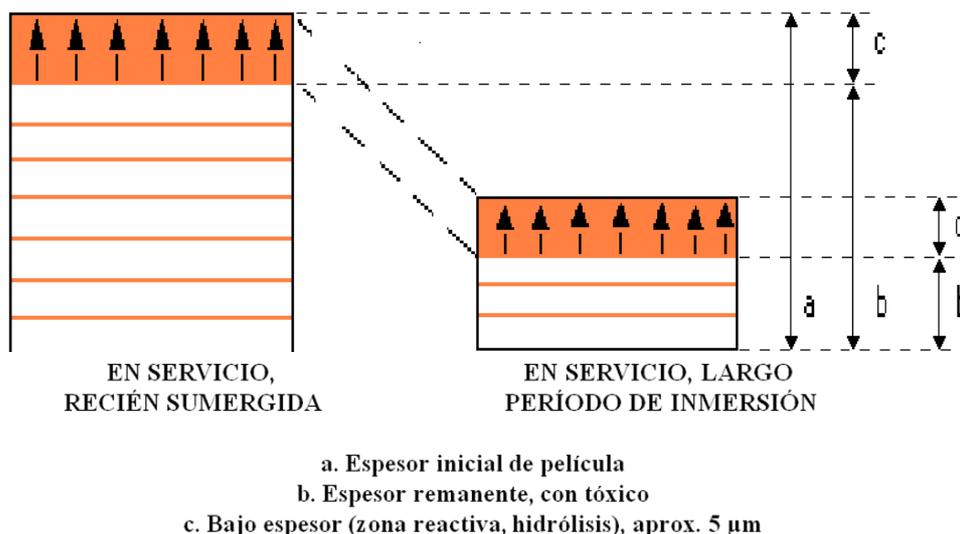


Figura IV.11. Pinturas autopulimentables

IV.2.3. Consideraciones técnicas y económicas

La vida útil en servicio de un esquema protector depende principalmente del grado de preparación de superficie, del tipo y calidad de las pinturas, de las condiciones de aplicación y secado, y de la velocidad relativa del flujo de agua respecto al sustrato.

En el caso de una embarcación con una pintura antiincrustante ineficiente, la reducción de la velocidad media luego de 12-15 meses es de 1,5 nudos. Considerando esta última disminución de velocidad, las pérdidas anuales (sin tener en cuenta el lucro cesante, alquiler de dique

seco, etc.) para una embarcación de aproximadamente 80 metros de eslora, que navega en aguas cálidas durante 6 meses, son las siguientes: por mayor consumo de combustible, U\$S 220.000 y por reposición de materiales, U\$S 190.000, lo que hace un total anual de U\$S 410.000; se estima que para la vida útil de la citada embarcación (20 años), las pérdidas por una ineficiente protección antiincrustante resultan aproximadamente U\$S 8.200.000. Se concluye que el uso de una eficiente pintura antiincrustante es una propuesta altamente atractiva tanto a corto como a largo plazo.

IV.3. COMPORTAMIENTO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES EXPERIMENTALES TIPO ALTO ESPESOR EN AGUA DE MAR

IV.3.1 Resina colofonia en pinturas a base de caucho clorado

Como se mencionara, en un producto de tipo matriz soluble la velocidad de liberación del tóxico, que define el poder biocida, puede ser controlada tanto por el contenido de dicha sustancia en la película como también por la velocidad de disolución de la matriz. El contenido de tóxico puede ser variado entre límites muy amplios y la pintura mantendrá su efectividad si se ajusta correctamente la velocidad de disolución del ligante.

Un aumento de la vida útil de estos productos puede lograrse aplicando un mayor espesor de película de pintura antiincrustante ya sea empleando mayor número de capas de un producto convencional o una de pintura tixotrópica ("high-build").

El objetivo de la experiencia fue evaluar la influencia de diversas variables de formulación sobre el poder biocida de pinturas antiincrustantes tipo alto espesor, en relación con productos no tixotrópicos de comportamiento conocido.

- **Parte experimental.** Todos los productos estudiados son de tipo matriz soluble, Tabla IV.1.

Composición de las muestras. Fueron elaboradas empleando resina colofonia WW como material soluble formador de película y caucho clorado grado 10 como regulador de la velocidad de disolución.

En las pinturas no tixotrópicas empleadas como testigo, se utilizó para dicho fin caucho clorado grado 20. Se ensayaron las relaciones resina colofonia/caucho clorado 2/1, 1,5/1 y 1/1 en peso; con la primera de dichas relaciones se obtiene el ligante con mayor velocidad de disolución en agua de mar. Para lograr una película de adecuadas

propiedades fisicomecánicas, el caucho clorado fue plastificado con parafina clorada 42% (relación resina/plastificante 70/30 en peso). A fin de estudiar la influencia del contenido de ligante, se seleccionaron dos niveles: 24,3 y 31,8% en peso sobre la pintura.

Como tóxico fundamental se empleó el óxido cuproso rojo, debido a su comprobada acción letal sobre los organismos incrustantes, en la proporción de 20,2 y 25,3% en peso sobre la pintura. Como tóxico de refuerzo se utilizó óxido de cinc (10% en peso con respecto al tóxico fundamental).

Se empleó como aditivo reológico aceite de ricino hidrogenado estabilizado ("castor oil"). A cada muestra de las pinturas tipo alto espesor se le incorporó 2% en peso de este aditivo, mientras que a las convencionales se le agregó 1%.

Pintura	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Óxido cuproso rojo	25,3	25,3	20,2	20,3	25,4	25,2	20,1	20,2	25,3	25,4	20,1	20,1
Óxido de cinc	2,5	2,5	2,0	2,0	2,5	2,5	2,0	2,0	2,5	2,5	2,0	2,0
Carbonato de Ca	24,1	16,1	29,7	21,6	24,0	16,2	29,3	21,2	24,1	16,1	20,3	21,4
Colofonia WW	13,9	18,1	13,9	18,1	12,1	15,8	12,1	15,8	9,7	12,6	9,7	12,6
Caucho clorado (*)	6,9	9,1	6,9	9,1	8,1	10,6	8,1	10,6	9,7	12,6	9,7	12,6
Parafina clorada 42%	3,5	4,6	3,5	4,6	4,0	5,3	4,0	5,3	5,0	6,5	5,0	6,5
Aditivos	0,3	0,4	0,3	0,3	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4
Disolventes y diluyentes	23,5	23,9	23,5	24,0	23,4	24,0	24,0	24,6	23,4	23,9	23,9	24,4
Relación colofonia/caucho	2/1	2/1	2/1	2/1	1,5/1	1,5/1	1,5/1	1,5/1	1/1	1/1	1/1	1/1

(*) Las pinturas antiincrustantes tipo "high build" se elaboraron con caucho clorado grado 10 y 2,0% de aditivo tixotrópico; las pinturas antiincrustantes convencionales se prepararon con caucho clorado grado 20 y 1,0% de aditivo reológico

Tabla IV.1. Composición de las pinturas antiincrustantes

Preparación de las pinturas. La elaboración de las muestras se llevó a cabo en un molino de bolas de 28 litros de capacidad total, ajustando las condiciones operativas de modo de lograr una buena dispersión de los pigmentos reduciendo al mínimo la reacción entre el ácido abiético de la resina colofonia y los compuestos de cinc, calcio y cobre cúprico presentes. El aditivo reológico fue incorporado a cada una de las muestras en forma de gel, luego de finalizada la dispersión de los

pigmentos. La operación se llevó a cabo en un equipo de alta velocidad, termostatazando el sistema a 40-45 °C. El gel fue preparado previamente dispersando el aditivo en xileno (15% en peso) mediante la aplicación de un esfuerzo de corte y trabajando a 40-45 °C, hasta alcanzar una estructura coloidal estable.

Ensayos de inmersión. La capacidad antiincrustante de las muestras (poder biocida) fue evaluada en el medio natural (agua de mar), empleando para tal fin una balsa experimental. Las pinturas con mayor contenido de tóxico (25,3% en peso) fueron ensayadas también sobre la carena de una embarcación de la Armada Argentina.

Para la experiencia en balsa se utilizaron chapas de acero SAE 1010, arenadas a grado ASa 2½ (SIS 05 59 00/67). Los paneles se protegieron con una pintura anticorrosiva (120-150 µm de película seca) y un sellador (40-50 µm), ambos de eficacia comprobada en experiencias anteriores. Sobre dichas pinturas se aplicaron las muestras experimentales, con espesores de 100-120 µm en el caso de los productos tipo alto espesor (1 capa) y de 50-60 ó 100-120 µm (según el número de capas) en el de las pinturas convencionales. El tiempo de secado entre capas fue de 24 horas, dejándose transcurrir, antes de la inmersión igual lapso luego de la última capa. La balsa fue fondeada en Puerto Belgrano (38°54' S y 62°06' W), zona de condiciones hidrológicas y biológicas conocidas. Las inspecciones se realizaron a los 14, 26 y 36 meses, lapso en el cual estuvieron involucrados tres períodos de intensa actividad biológica de los organismos (primavera-verano).

Para el ensayo en carena, se procedió a lavar con agua a presión la obra viva de la embarcación, se realizaron retoques en diversas zonas con pintura anticorrosiva y luego se aplicó una capa del sellador. Ambos productos fueron de composición similar a la de los aplicados en los paneles de la balsa. Las zonas pintadas (paneles de 16 m² cada una) se dispusieron a ambos costados de la carena, desde la línea de flotación hasta las aletas antirrolido. En servicio, sólo se aplicaron las formulaciones 1, 2, 5, 6, 9 y 10, tixotrópicas y convencionales. En el primer caso se utilizó soplete tipo "airless" y en el segundo soplete con aire comprimido; en ambos casos la operación estuvo a cargo de operadores expertos y el tiempo de secado fue similar al de los paneles de la balsa. Esta experiencia en servicio se prolongó durante 25 meses, durante los cuales la embarcación navegó en mar abierto o estuvo fondeada en un lugar próximo al de la balsa experimental, lo cual aseguró similares características en cuanto a factores abióticos y actividad biológica.

- **Resultados y discusión.** El comportamiento de las pinturas antiincrustantes fue evaluado mediante la siguiente escala de fijación: 0, superficie exenta de fijación; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4, abundante; 5, superficie completamente incrustada.

Los valores de fijación sobre los paneles de la balsa y sobre la carena de la embarcación se indican en la Tabla IV.2 y la Tabla IV.3, respectivamente. Se consideró el valor 1 (poco) como el máximo admisible para calificar una pintura como de bioactividad aceptable (80% de eficiencia).

Pintura	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Producto "high build"												
14 meses (100-120 μm)	0	0	0-1	0	0	0	0-1	0	0-1	0	0-1	0-1
26 meses (100-120 μm)	0	0	0-1	1	0	0-1	1	0-1	1	0-1	1	1
36 meses (100-120 μm)	0	0	1-2	1-2	0-1	1	3	2	2	1-2	3	2-3
Producto convencional												
14 meses (50-60 μm)	0-1	1-2	1	1-2	0-1	2	1	1-2	0	0-1	0-1	0-1
14 meses (100-120 μm)	0	0	0-1	0-1	0	0	0-1	0-1	0-1	0	0	0
26 meses (50-60 μm)	2-3	3-4	3-4	4	1-2	2-3	2-3	3-4	0-1	1	1	0-1
26 meses (100-120 μm)	0	0	1	1	0-1	0-1	1	1	1	0	1	0
36 meses (50-60 μm)	4-5	5	5	5	3-4	4-5	4	5	3-4	4	4-5	5
36 meses (100-120 μm)	0-1	0	2	1-2	1	1	2-3	2	1-2	1-2	2-3	2

Tabla IV.2. Fijación biológica en el ensayo en balsa

En el ensayo en balsa, luego de 14 meses de inmersión, los resultados obtenidos indicaron que el espesor de película influyó decisivamente en el comportamiento de las formulaciones. Las muestras tipo alto espesor y las convencionales aplicadas con espesores de 100-120 μm cumplieron con los requerimientos del ensayo (fijación 0 ó 0-1), mientras que las últimas citadas, con espesores de 50-60 μm , manifestaron un poder biocida similar o inferior (fijación 0 a 2). En el caso de los productos elaborados con ligantes con una relación resina colofonia/caucho clorado 2/1 y 1,5/1 (mayor velocidad de disolución) y

con el menor espesor de película, se observaron zonas de completo desgaste, lo que permitió la fijación biológica en las mismas. Al cabo de 26 meses de inmersión, la influencia del espesor de película se acentuó, con fijación sensiblemente mayor en los paneles de menor espesor de la película antiincrustante y fundamentalmente en los productos con mayor velocidad de disolución (relación colofonia/caucho dorado 2/1 y 1,5/1).

Se debe remarcar que para las pinturas tipo alto espesor ("high build") y en las convencionales aplicadas con el espesor más alto, en todos los casos se obtuvo un satisfactorio poder antiincrustante; los valores fueron 0, 0-1 ó 1.

Pintura (*)	1	2	5	6	9	10
Producto tipo alto espesor						
Babor	0	0	0	0-1	0-1	0
Estribor	0	0	0-1	0	0	0
Producto convencional						
Babor	0	0	0-1	0	0-1	0
Estribor	0	0-1	0	0-1	0-1	0-1

* El espesor de película varió entre 90 y 110 µm

**Tabla IV.3. Fijación biológica en carena de embarcación
(25 meses de inmersión)**

En la observación final (36 meses) de la experiencia en balsa, se pudo constatar que en los paneles de pinturas convencionales con menor espesor de película, la fijación aumentó significativamente. Las mismas pinturas, aplicadas con un espesor de película de 100-120 µm mostraron, en algunos casos, elevado poder biocida. Al respecto, se deben citar en primer término las pinturas 1 y 2 (mayor relación colofonia/caucho clorado, mayor contenido de tóxico), seguidas luego por las formulaciones 5 y 6 (relación 1/1 y mayor contenido de tóxico) que también cumplieron el ensayo (fijación 0-1 ó 1).

En la carena del navío, tanto en las pinturas tipo "high-build" como en las formulaciones convencionales aplicadas con espesores de película de 90-110 µm, se observó satisfactorio poder biocida, sin fijación o con

muy poca fijación (0 ó 0-1), luego de 25 meses de inmersión. No se registró influencia de las otras variables consideradas en este estudio.

- **Conclusiones.** Del análisis de los resultados de los ensayos realizados se puede concluir:

1. Con respecto a la influencia del espesor de película sobre la eficiencia de las pinturas, fundamentalmente en aquellas formulaciones elaboradas con los ligantes de mayor velocidad de disolución (relaciones colofonia/caucho clorado 2/1 y 1,5/1 en peso), es necesario remarcar la trascendencia del empleo de las pinturas tipo "high-build". Estas formulaciones permitieron obtener espesores de película seca de 100-120 μm con una sola capa (aplicación sistema "airless"), lo cual representa una importante economía de mano de obra.

Todas las pinturas ensayadas sobre la carena resultaron aptas para la prevención de las incrustaciones biológicas por un periodo de 25 meses (la experiencia no continuó por la necesidad de entrada de la embarcación a dique seco por problemas ajenos a la protección antiincrustante). Sólo algunas pinturas ensayadas en balsa durante 36 meses, mostraron comportamiento satisfactorio; en el caso de las muestras 1, 2, 5 y 6, tixotrópicas y convencionales aplicadas con dos capas, de acuerdo a los espesores remanentes al final de la experiencia, cabría esperar efectiva acción tóxica durante un lapso mayor.

2. La influencia de las variables velocidad de disolución del ligante y contenido de pigmento resultó altamente significativa. Esto se fundamenta en que la primera de ellas es un factor determinante de la puesta en libertad del tóxico (aspecto esencial en cuanto al poder biocida de la pintura y al lapso de adecuada bioactividad) y en que la segunda también tiene influencia sobre el tiempo total de la protección (un contenido de 20% sobre la pintura significa un compromiso razonable entre calidad y economía).

3. Las pinturas tipo alto espesor presentaron buena resistencia al escurrimiento ("sagging"), buen nivelado de la película ("levelling") y adecuadas características de pintabilidad.

IV.3.2 Pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble basadas en resina colofonia desproporcionada

El empleo de resina colofonia como componente fundamental de un ligante soluble en agua de mar se ha extendido con el transcurso del tiempo debido a su elevado punto de ablandamiento, alto número

ácido, adecuada solubilidad en la mayoría de los solventes industriales y satisfactoria versatilidad para obtener pinturas con buenas propiedades sobre sustratos diversos, sumergidos tanto en agua de mar como de río y expuestos en condiciones estáticas y/o dinámicas.

No obstante, su incorporación en pinturas antiincrustantes muestra algunos inconvenientes debidos a la oxidación que presenta tanto en la exposición al aire previo a la inmersión, lo cual conduce a ligantes de solubilidad variable y por lo tanto de incierta bioactividad en servicio.

En consecuencia, resulta indispensable la obtención de productos derivados de la resina colofonia, con características físico-químicas estables durante largos periodos de exposición al aire y, por lo tanto, con predecible velocidad de disolución en agua de mar.

En la presente experiencia, se elaboró una resina colofonia desproporcionada. En laboratorio, se determinaron sus principales propiedades para su caracterización; luego, la resina modificada se empleó para formular pinturas antiincrustantes con el fin de establecer su influencia sobre capacidad biocida de las mismas.

- **Resina colofonia desproporcionada.** La resina colofonia es obtenida en Argentina a partir de la resinación de los pinos vivos, fundamentalmente de variedad *Elliotii*, forestados artificialmente y comercializada en tambores de aluminio. La obtención de la resina o miera se realiza produciendo un corte en V a través de la corteza del pino y colocando una canaleta de aluminio o acero inoxidable para que la exudación fluya. La miera contiene 68% de resina colofonia, 20% de trementina y 12% de agua, dependiendo del origen y de la época del año. La trementina posee aproximadamente 90% de pinenos totales, fundamentalmente β pineno y alta reactividad que permite la obtención de numerosos derivados.

La resina colofonia está compuesta fundamentalmente por ácidos resínicos (ácido abiético y sus isómeros en aproximadamente 85%); el resto, son ésteres complejos de estos ácidos junto con algunos materiales insaponificables. Los ácidos resínicos contienen un grupo fenantreno con dobles ligaduras y otros grupos funcionales en diferentes posiciones de la molécula; presenta diferentes isómeros. La fórmula empírica es $C_{20}H_{30}O_2$, con un peso molecular de 302.

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

nafténicos; posteriormente, se calentó a 260 °C y se continuó agitando lentamente durante aproximadamente una hora. A continuación, se enfrió a 70 °C, se agregó furfural diluido con la mezcla de hidrocarburos mencionada y se llevó a temperatura ambiente. La resina colofonia desproporcionada se obtuvo por evaporación de los hidrocarburos nafténicos, recuperando el furfural por una destilación posterior. Finalmente, se extrajeron muestras de ambas resinas (natural y desproporcionada) para su caracterización.

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

Para la determinación del número ácido, se aplicó la técnica del indicador interno (ASTM D465-59), ya que la resina colofonia WW es de color claro. Se usó una solución alcohólica de fenolftaleína/azul de timol como indicador y se tituló con una solución alcalina patrón 0,5 N de NaOH. La misma técnica se empleó para la determinación del número ácido de los diferentes ligantes que posteriormente se detallan.

Determinación del punto de fusión por el método del capilar. Para ello, se empleó un equipo Büchi modelo SMP 20; dicho aparato dispone de un baño termostatzado (precisión 0,1 °C) con elevación regulable de la temperatura. Se alcanza el punto final del ensayo cuando se observa el escurrimiento de la resina en el interior del capilar.

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

En este caso, se seleccionó el método de anillo y bola (Norma ASTM E28-67), el cual consiste esencialmente en preparar previamente por fusión, a la menor temperatura posible, un disco de la resina a ensayar; posteriormente, luego de introducido el disco en el equipo se lo suspende sobre un anillo horizontal y se ubica una bola de acero en el centro del mismo, mientras el conjunto se calienta a una velocidad prefijada en un baño de glicerina. Se elige como punto final de la

determinación, la temperatura a la cual la bola toca la base existente a una pulgada de profundidad.

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

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

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

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

En lo referente a los ligantes (Tabla IV.4), se consideraron cuatro composiciones con contenido decreciente de coligante (relación en volumen 1/2, 1/1, 2/1 y 3/1 resina colofonia/coligante). Se elaboraron dos series, la primera de ellas con la resina colofonia natural y la otra con la resina desproporcionada preparada en laboratorio.

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

En todos los casos, se empleó una única relación de plastificante en volumen, ligante/plastificante 5,7/1. Los ocho ligantes formulados (2 resinas x 4 relaciones resina colofonia/coligante) se elaboraron en un equipo de alta velocidad de agitación.

Los paneles para determinar la velocidad de disolución se prepararon en forma similar a la mencionada para las resinas colofonia natural y desproporcionada.

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

Tabla IV.4. Composición de los ligantes estudiados, % en volumen

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

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

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

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

- Preparación de las pinturas y determinación de la bioactividad.

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

La elaboración de las pinturas se realizó en un molino de bolas con jarras de porcelana de 3,3 litros de capacidad total. Primeramente, se efectuó la dispersión del óxido de zinc y de la tiza durante 21 horas, incorporando posteriormente el óxido cuproso hasta completar un lapso de 24 horas.

La capacidad biocida de las pinturas se determinó por inmersión en el medio natural, empleando una balsa experimental. Si bien se trata de un ensayo estático, numerosas experiencias demuestran que reproduce satisfactoriamente las condiciones de la carena de una embarcación anclada en puerto, donde la acción biológica es más intensa. En este caso, la balsa también estuvo fondeada en Puerto Belgrano.

Para la experiencia, se utilizaron placas de acero doble decapado nuevas, de 20 x 30 cm, las que fueron arenadas, desengrasadas y protegidas mediante la aplicación de un "wash primer" vinílico y tres capas de una pintura anticorrosiva de alta resistencia; el espesor total del esquema anticorrosivo fue de aproximadamente 120 μm . Sobre dicho fondo, se aplicaron con pincel dos capas de las diferentes pinturas antiincrustantes experimentales lográndose espesores de 40 μm de película seca por capa; se dejó transcurrir 24 horas entre capas. Posteriormente, los paneles fueron expuestos al aire para su envejecimiento durante 30 días y luego, dispuestos en los bastidores de la balsa experimental y sumergidos en el mar.

- **Resultados y discusión.** A continuación, se indican los valores obtenidos en los ensayos de laboratorio y se realiza un análisis de los mismos.

Caracterización de las resinas. En la Tabla IV.5, se puede observar que las propiedades de la resina colofonia desproporcionada presentan, con respecto a las de la resina natural, algunas modificaciones importantes. Así por ejemplo, se redujo el número ácido de 160 a 139, el punto de fusión de 57 a 50 $^{\circ}\text{C}$ y el punto de ablandamiento de 75 a 68 $^{\circ}\text{C}$.

Ensayo	Resina colofonia natural	Resina colofonia desproporcionada
Número ácido, ASTM D465/59	160	139
Punto de ablandamiento, ASTM D28/67, $^{\circ}\text{C}$	57	50
Punto de fusión (capilar), $^{\circ}\text{C}$	75	68

Tabla IV.5. Características de la resina natural y de la desproporcionada

Por medio de cromatografía gaseosa, espectrometría de masa y resonancia magnética nuclear se determinó que la resina colofonia natural está constituida fundamentalmente por ácido abiético y sus isómeros, el ácido levopimárico y el isodextropimárico, Figura IV.12.

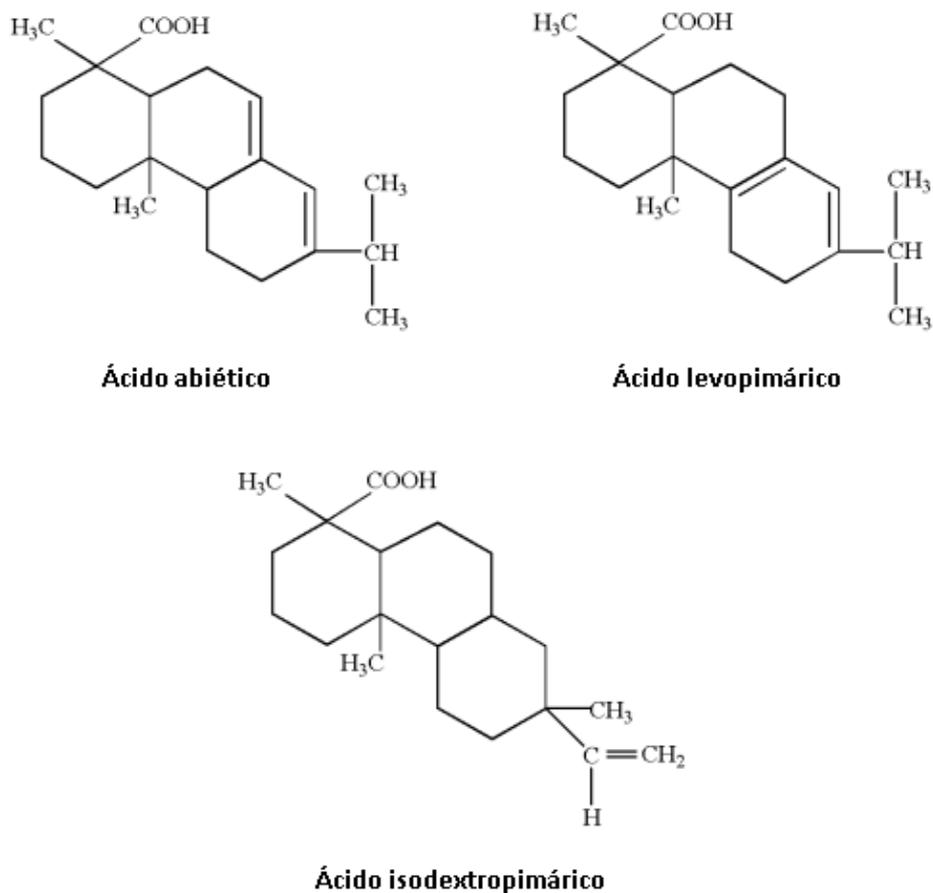
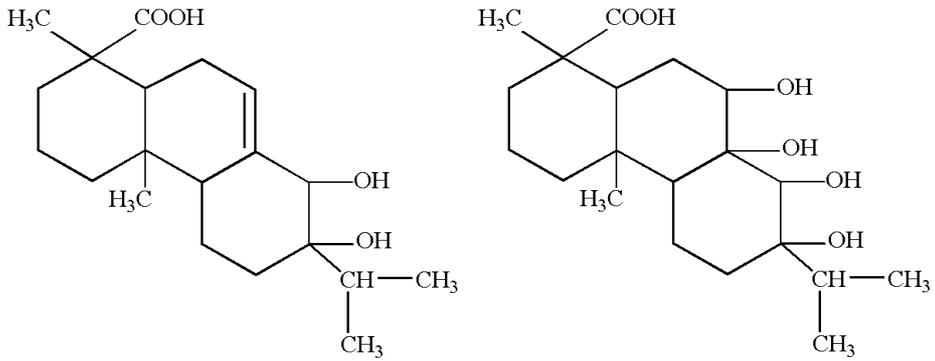


Figura IV.12. Principales ácidos resínicos constituyentes de la resina colofonia natural

En la resina expuesta al aire, se observó la presencia en primer término del ácido dihidroabiético y posteriormente, y a medida que se prolongó el tiempo de oxidación, la del ácido tetrahidroabiético. Estos resultados indican que el ácido abiético de la resina colofonia es el más susceptible de oxidarse, Figura IV.13.

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

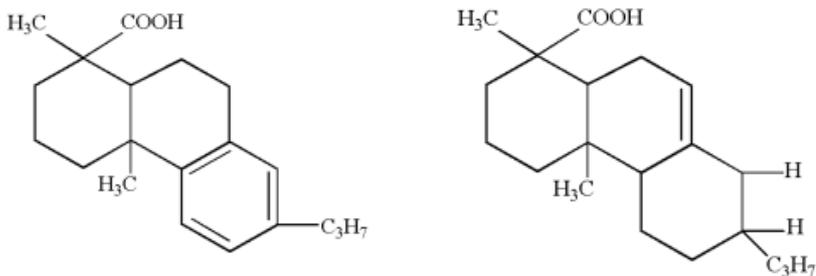


Ácido dehidroxiabiético

Ácido tetrahidroxiabiético

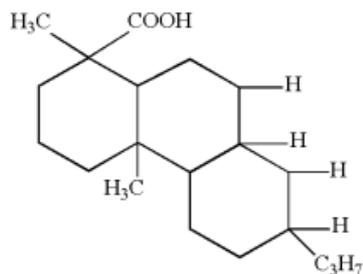
Figura IV.13. Ácidos presentes en la resina colofonia expuesta al aire

La estructura de algunos ácidos resínicos presentes en la resina desproporcionada se muestra en la Figura IV.14.



Ácido dehidroabiético

Ácido dihidroabiético



Ácido tetrahidroabiético

Figura IV.14. Algunos ácidos resínicos presentes en la resina colofonia desproporcionada

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

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

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

Estos cambios se observan en el laboratorio con mayor claridad y rapidez empleando una solución fuertemente alcalina "buffer" de pH 9,18 (tetraborato disódico). En la Figura IV.15 se representa la evolución de la velocidad de disolución de la resina colofonia natural, cuando paneles revestidos con esta resina son sumergidos en la solución alcalina mencionada, en función del tiempo de exposición al aire. Al cabo de 30 días la velocidad de disolución registrada triplica el valor determinado inicialmente, es decir la de un panel no expuesto. Posteriormente, los valores de la velocidad de disolución continuaron incrementándose luego de 60 y 90 días de exposición.

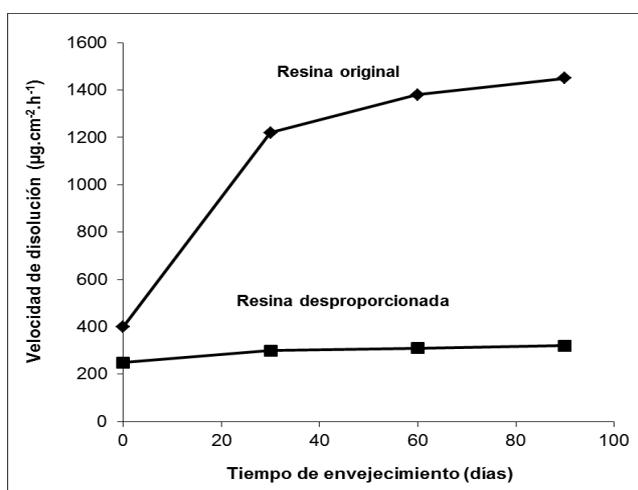


Figura IV.15. Velocidad de disolución de la resina colofonia natural y desproporcionada en solución "buffer"

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

En cambio, en el ensayo correspondiente a la resina colofonia desproporcionada, la velocidad de disolución inicial resultó algo menor respecto del llevado a cabo con la resina colofonia natural, manteniéndose los valores obtenidos próximos al inicial luego de 30, 60 y 90 días de exposición al aire, Figura IV.15.

Teniendo en cuenta que la preparación de los ligantes involucró la disolución de resinas, aditivos y plastificante, resulta razonable esperar valores de índice de acidez superiores para los ligantes con la resina colofonia natural en relación a aquellos con resina colofonia desproporcionada y mayores aún a medida que aumenta su presencia en el ligante. Los valores experimentales indicados en la Tabla IV.6 confirman lo anteriormente mencionado.

Sin embargo, analizando los valores de la Figura IV.16 y de la Tabla IV.6 se observa que no existe una relación directa entre el índice de acidez y la velocidad de disolución de los ligantes sin envejecer, ya que el índice de acidez para el ligante con relación 1/2 resina/coligante (basado en la resina colofonia natural) es inferior al índice del ligante con relación 1/1, basado en colofonia desproporcionada (61 y 76, respectivamente) pero la velocidad de disolución del primero (85 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) resulta superior a la velocidad de disolución del segundo 81 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). Esto indica la importancia que tiene el índice de acidez de cada uno de los componentes del ligante, las fuerzas intermoleculares actuantes y fundamentalmente, la composición de los diferentes tipos de resina colofonia.

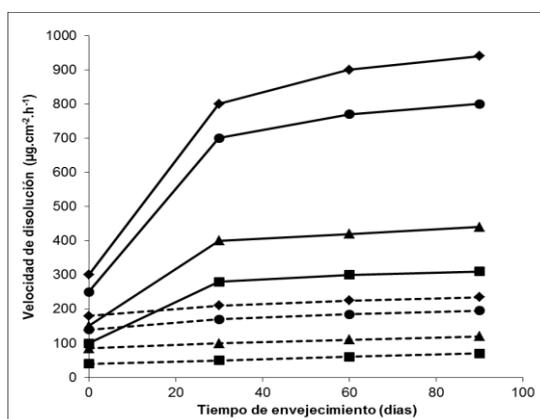


Figura IV.16. Velocidad de disolución de los ligantes en solución "buffer", envejecidos al aire

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

Tabla IV.6. Índice de acidez de los ligantes

El análisis de la Figura IV.15 y Figura IV.16 indica que los valores de velocidad de disolución para los distintos ligantes resultan sensiblemente inferiores con respecto a las velocidades observadas para la resina sola. Esto se fundamenta en que tanto el coligante como el plastificante (índice de acidez 10 y 8, respectivamente) tienen velocidades de disolución muy pequeñas comparadas con la resina colofonia natural; los aditivos, dado el reducido nivel porcentual, no ejercen una influencia significativa.

Ensayo de inmersión. El ensayo en balsa experimental fue diagramado para realizar observaciones periódicas y registrar la fijación de incrustaciones biológicas luego de 16, 20, 24, 30 y 35 meses de inmersión. Como referencia, se emplearon paneles de acrílico sumergidos a la misma profundidad que los pintados.

La evaluación de la fijación de las incrustaciones biológicas, que permite juzgar el grado de bioactividad o eficiencia de cada pintura, se efectuó empleando la escala mencionada.

En lo referente a las formulaciones con ligante a base de resina colofonia natural, pudo observarse una adecuada bioactividad hasta los 20 meses de inmersión, Tabla IV.7; posteriormente, resultó evidente el agotamiento, particularmente en las pinturas con mayor contenido de resina colofonia.

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

En las observaciones posteriores, luego de 30 y 35 meses de inmersión, se registró una reducida capacidad biocida de las muestras basadas en la resina colofonia natural. Esto tiene su justificación en la escasa cantidad de tóxico remanente en la película de pintura, dado la liberación en exceso en las primeras etapas del ensayo como

consecuencia de la oxidación de la resina colofonia natural del ligante por exposición al aire, con el consiguiente incremento de la velocidad de disolución y reducción del espesor de película. En cambio, contrastando con el comportamiento citado, todas las pinturas elaboradas a base de resina colofonia desproporcionada cumplieron con el objetivo del ensayo (fijación 1 o menor), luego de 30 meses de inmersión.

Es importante también analizar el comportamiento de las muestras con resina colofonia desproporcionada luego de 35 meses de inmersión. Mientras las muestras con relación 2/1 y 3/1 resina/coligante tuvieron respectivamente fijación 0-1 y 1, las muestras con relación 1/2 y 1/1 resina/coligante superaron el valor límite 1, lo que puede adjudicarse a la disolución de los componentes solubles de la resina colofonia desproporcionada y a un incremento porcentual de las sustancias insolubles remanentes (descenso de la velocidad de disolución a medida que se prolongó el tiempo de inmersión).

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

Tabla IV.7. Bioactividad de pinturas antiincrustantes expuestas al aire durante 30 días previo a su inmersión en balsa experimental

IV.3.3 Pinturas antiincrustantes basadas en resinato de calcio

En trabajos anteriores, los autores demostraron la significativa influencia que ejerce el ligante de la matriz soluble de una pintura antiincrustante en la velocidad de lixiviación del óxido cuproso desde la superficie de la película en contacto con agua de mar. Usualmente, los tóxicos se disuelven más rápido que los ligantes y, por lo tanto, la velocidad de disolución del ligante controla la liberación del material bioactivo.

Como se mencionara, estas pinturas antiincrustantes están basadas en resinas solubles en agua de mar, tal como la resina colofonia WW; su componente fundamental es el ácido abiético, el cual posee un grupo carboxilo que resulta responsable de la reacción con los iones sodio y potasio para generar compuestos solubles y con los iones calcio y magnesio para formar resinatos alcalinos de menor solubilidad en agua de mar que la resina natural (los iones divalentes reaccionan con dos moléculas de ácido abiético, duplicando prácticamente el peso molecular).

La mencionada reacción con iones divalentes también tiene lugar durante la manufactura en la operación de dispersión del pigmento, particularmente cuando se usan óxido cuproso y carbonato de calcio. El óxido cuproso genera óxido cúprico y cobre metálico, formando resinatos cúpricos, que disminuyen la velocidad de disolución del ligante y por este motivo, la del tóxico.

Previamente, fueron diseñadas pinturas antiincrustantes eficientes para largos períodos de inmersión empleando resina WW o resinato de calcio como material soluble.

En el caso de las muestras con resina WW en su composición, los resultados de los ensayos indicaron que la dispersión del óxido cuproso en presencia de este material resinoso conduce a una reducción muy importante del valor ácido; un decrecimiento todavía más significativo se registró cuando el óxido cuproso fue dispersado por mayor cantidad de tiempo. La reacción pigmento-ligante modifica la composición de la pintura y reduce la bioactividad de la película.

Por otro lado, las mismas formulaciones basadas en resina WW pero en las que la dispersión del óxido cuproso se realizó en ausencia del material resinoso, no mostraron una reducción del valor ácido de los ligantes y la bioactividad no sufrió modificaciones.

El empleo del resinato de calcio, en lugar de la resina WW, conduce a pinturas con similar eficiencia, siempre que se disperse el óxido cuproso en ausencia de la citada resina ácida. En este caso, la dispersión del tóxico en ausencia o en presencia del material resinoso soluble y el tiempo de procesamiento del pigmento no mostraron una influencia significativa en la bioactividad de la película; sin embargo, se simplifica notablemente la manufactura de la pintura (no es necesario un exhaustivo control de la dispersión del óxido cuproso).

El objetivo fundamental de esta experiencia fue estudiar el comportamiento antiincrustante durante la inmersión en agua de mar de

películas de pinturas basadas en resinato de calcio o bien en resina colofonia WW, seleccionando óxido cuproso como tóxico principal.

- Materiales y métodos

Composición de las pinturas y su manufactura. La composición de las distintas pinturas formuladas se muestra en la Tabla IV.8. Las variables de formulación consideradas fueron el tipo de material resinoso (resinato de calcio o resina WW, Tabla IV.9), la relación material resinoso/resina vinílica VYHD (1/1 y 2/1 en peso) y el contenido de ligante (27,4 y 36,6% expresado sobre la cantidad de sólidos totales de la pintura).

Las muestras se prepararon en un molino de bolas de 3,3 litros de capacidad; en forma previa, se preparó una solución de la resina vinílica en la mezcla solvente (acetato de cellosolve/metil isobutil cetona/xileno, relación 60/10/30 en peso), a la cual se le incorporó el plastificante. El molino de bolas fue cargado con esta solución y se agregó el óxido de zinc y el carbonato de calcio; esta mezcla se dispersó durante 21 horas, bajo condiciones operativas controladas. Luego, se incorporó el óxido cuproso, continuando la dispersión hasta completar las 24 horas. Al final del proceso, se adicionó el material resinoso (resinato de calcio o resina WW), previamente disuelto en una fracción de la mezcla solvente; por último, se ajustó la viscosidad a 2,5 poise.

Componentes	Pintura 1	Pintura 2	Pintura 3	Pintura 4
Óxido cuproso rojo	34,0	34,0	29,6	29,6
Óxido de zinc	3,4	3,4	3,0	3,0
Carbonato de calcio	33,0	33,0	28,6	28,6
Aditivos	2,2	2,2	2,2	2,2
Resinato de calcio	11,3	16,0	15,1	21,4
Resina vinílica VYHD	11,3	8,8	15,1	10,7
Parafina clorada, 42%	4,8	3,4	6,4	4,5

Serie A, con resinato de calcio (pinturas 1A a 4A);
Serie B, con resina colofonia WW (pinturas 1B a 4B)

Tabla IV.8. Composición de las muestras, % en peso

Velocidad de disolución del ligante. Los pigmentos (óxido cuproso rojo, óxido de zinc y carbonato de calcio) y los resinosos de calcio, magnesio

y cúprico fueron separados por centrifugación. Luego, los resinatos y el material resinoso remanente correspondiente al ligante fueron disueltos; la solución fue puesta al vacío, secada y los sólidos fueron incorporados al líquido remanente de la centrifugación inicial. Así, el vehículo líquido contenía los productos no saponificables y los ácidos resínicos libres del material resinoso soluble en agua de mar, resina vinílica y el plastificante, además de los resinatos inorgánicos (incorporados como resinato de calcio o formados por reacción durante la dispersión de los pigmentos).

Los vehículos extraídos de las pinturas fueron aplicados en paneles acrílicos previamente arenados (40 μm de rugosidad máxima). Se obtuvieron películas secas de 110-130 μm de espesor). Los paneles se colocaron en un desecador hasta peso constante y luego sumergidos en posición vertical en agua de mar artificial (ASTM D1141/67), a temperatura controlada (20 ± 2 °C). Los ensayos se realizaron por duplicado para cada período de inmersión.

Para determinar la velocidad de disolución, los paneles fueron retirados de la inmersión, lavados con agua destilada y puestos en un desecador, hasta peso constante. Luego, se calculó la masa disuelta por unidad de área para cada período. La diferencia entre dos valores consecutivos correspondió al peso perdido durante el período de inmersión considerado.

Propiedad	Resinato de calcio	Resina colofonia WW
Densidad (20 °C), g.cm ⁻³	1,08	1,13
Punto de fusión, °C	130	137
Valor ácido	35	147
Contenido de calcio	4,2	----

Tabla IV.9. Características de los materiales resinosos

Disminución del espesor de película seca y contenido de cobre remanente. Para realizar este ensayo, las películas también fueron aplicadas sobre sustratos de acrílico previamente arenados; en este caso, el espesor de película seca osciló entre 150 y 160 μm . Se tomaron similares precauciones a las indicadas para el ensayo de la velocidad de disolución del ligante. La disminución del espesor de película seca se midió por fotomicroscopía para diferentes períodos de inmersión. La cantidad de cobre remanente en las películas secas,

durante la inmersión, se realizó por electrodeposición catódica; los resultados se expresaron como porcentaje en peso.

Velocidad de lixiviación de cobre. Para este ensayo, se usaron paneles de vidrio arenados a los que se les aplicaron las muestras; luego de 24 horas de secado, fueron sumergidos en agua de mar artificial. La concentración de cobre en la solución no excedió en ningún caso las 0,5 ppm; de esta manera, no se afecta la velocidad de disolución. Las concentraciones de cobre inicial y final se obtuvieron por colorimetría usando el método de dietilditiocarbamato de sodio; permite determinar una parte de cobre en cien millones de partes, para concentraciones entre 0,1 y 1,0 ppm.

Inmersión en agua de mar natural (ensayo en balsa). Para establecer el comportamiento tóxico de las pinturas en el ambiente natural, se llevó a cabo un ensayo de 24 meses de inmersión en la balsa fondeada en la Base Naval Puerto Belgrano. Se usaron paneles de acero SAE 1010 (20 x 30 x 3,3 cm) previamente arenados (40 μm de rugosidad máxima) protegidos con una pintura anticorrosiva eficiente (150-180 μm de espesor de película seca) a los que luego se les aplicó la pintura antiincrustante experimental en dos capas, dejando 24 horas de secado entre ellas y alcanzando un espesor de película seca final de 150-160 μm . Antes de la inmersión, se dejó transcurrir un período de 48 horas.

Los paneles fueron colocados verticalmente en la balsa a una profundidad de 0,30-0,60 metros. Para determinar la bioactividad del tóxico, se realizaron observaciones en períodos de inmersión de 13, 19 y 24 meses. Para comparar la fijación y para ajustar los diferentes valores al final del ensayo, se usaron patrones fotográficos.

- Resultados y discusión

Velocidad de disolución del ligante. Los valores experimentales obtenidos se muestran en la Figura IV.17. Sólo se incluyen los resultados de las muestras 1 y 2 debido a que los ligantes elaborados con igual relación material resinoso/resina vinílica mostraron un comportamiento similar para los mismos tiempos de inmersión.

En la Figura IV.17 y para ambas relaciones consideradas, se observó una mayor velocidad de disolución en los ligantes basados en resina colofonia WW que en los basados en resinato de calcio. Además, los dos ligantes formulados con dicha resina alcanzaron un estado estacionario de disolución en un período de aproximadamente 2 meses. Este estado se alcanzó con valores de alrededor de 12 and 14 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ para los ligantes con relaciones 1/1 y 2/1 material

resinoso/resina vinílica, respectivamente. La duración del período de estado estacionario fue mayor para la relación 2/1. Para 24 meses de inmersión, los ligantes con relación 2/1 mostraron un mayor valor para la velocidad de disolución ($12 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) comparado con el de la relación 1/1 ($3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$).

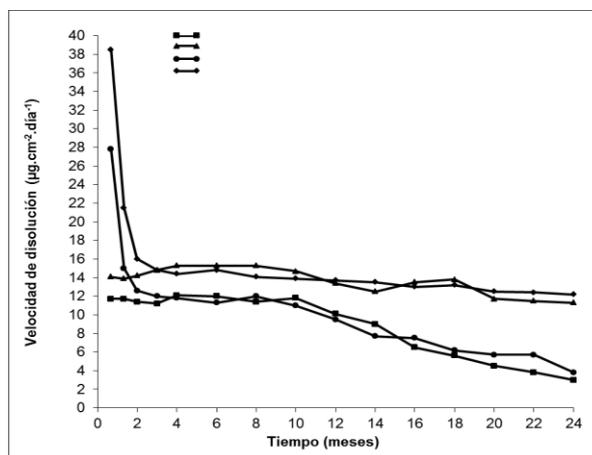


Figura IV.17. Velocidad de disolución en función del tiempo de inmersión

Disminución del espesor de película y contenido de cobre remanente. La disminución del espesor promedio de película durante la inmersión en agua de mar artificial se muestra en la Tabla IV.10. El análisis de los valores correspondientes a los primeros dos meses de inmersión indica una menor disminución en las muestras basadas en resinato de calcio (pintura 1A a 4A) que en las basadas en resina WW (pintura 1B a 4B). Luego de ese período, los resultados presentaron una similar velocidad de reducción en las formulaciones con resinato de calcio y resina colofonia WW, pero manteniendo en todos los casos las primeras un mayor espesor (atribuible al comportamiento inicial).

Las muestras con relación material resinoso soluble/resina vinílica 2/1 tuvieron una mayor disminución del espesor que fue aún más significativa en las muestras con el mayor contenido de ligante. Así, para 24 meses de inmersión las películas que mostraron el mayor espesor remanente fueron las correspondientes a la muestra 1A (relación resinato de calcio/resina vinílica 1/1 y 36,6% de ligante).

Con relación al contenido de cobre en la película, se observó una significativa disminución durante el ensayo de inmersión. Los valores experimentales mostrados en la Tabla IV.11 (expresados en porcentaje de óxido cuproso en la película remanente) indican una mayor

retención de cobre en las muestras formuladas con 27,4% de ligante (pinturas 1 y 2, resinato de calcio y resina colofonia WW) que en las formuladas con 36,6% de ligante (pinturas 3 y 4, también para ambos materiales resinosos). Sin embargo, cuando los valores del contenido de cobre residual se expresan sobre el peso inicial de la película (considerando la disminución del espesor), se registró un mayor contenido de cobre en las muestras con resinato de calcio; además, se observó una disminución del contenido de cobre a medida que se incrementó tanto el material resinoso como el contenido de ligante, Tabla IV.12.

Pintura	Inicial	1 mes	2 meses	6 meses	12 meses	18 meses	24 meses
1A	157	154	151	135	118	107	101
2A	152	148	144	126	103	85	67
3A	156	152	149	130	103	90	80
4A	150	145	139	118	93	68	45
1B	157	147	140	121	103	91	82
2B	157	142	132	108	86	66	49
3B	156	142	135	113	90	72	60
4B	147	132	126	103	73	50	29

Tabla IV.10. Espesor de película durante inmersión en agua de mar, μm

Período de inmersión	Pintura 1A	Pintura 2A	Pintura 3A	Pintura 4A
Valor inicial	34,0	34,0	29,6	29,6
1 mes	33,8	33,7	29,4	29,5
2 meses	33,6	33,4	29,0	29,2
6 meses	31,5	31,4	27,2	26,8
12 meses	29,0	28,6	23,8	22,2
18 meses	26,8	24,8	17,2	14,1
24 meses	22,5	21,1	10,1	4,1
Período de inmersión	Pintura 1B	Pintura 2B	Pintura 3B	Pintura 4B
Valor inicial	34,0	34,0	29,6	29,6
1 mes	33,7	33,9	29,4	29,2
2 meses	33,3	33,7	28,1	27,1
6 meses	32,8	32,3	24,9	23,7
12 meses	30,6	28,1	21,7	11,0
18 meses	25,9	25,2	17,1	4,7
24 meses	23,2	21,2	10,6	0,0

Tabla IV.11. Contenido de cobre en la película, expresado como % de óxido cuproso

Liberación de cobre total durante la inmersión. Los resultados experimentales se muestran en la Tabla IV.13. Para el primer período de inmersión, se observó una gran influencia del tipo de material resinoso soluble: las muestras con resinato de calcio mostraron una menor velocidad de liberación de cobre que las formuladas con resina colofonia WW. Sin embargo, para 12 meses de inmersión, el comportamiento de las películas condujo a valores comparables entre 10,0 y 13,3 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$. Finalmente, para 24 meses de inmersión el valor más alto se alcanzó para las pintura 2A y 4A (ambas con resinato de calcio, relación 2/1 y, respectivamente, 27,4 y 36,6% de ligante) mientras que la menor velocidad de liberación de cobre la exhibió la muestra 4B (resina WW, relación 2/1 y 36,6% de ligante).

Período de inmersión	Pintura 1A	Pintura 2A	Pintura 3A	Pintura 4A
Valor inicial	34,0	34,0	29,6	29,6
1 mes	33,2	32,8	28,6	28,5
2 meses	32,3	31,6	27,7	27,0
6 meses	27,1	26,0	22,7	21,1
12 meses	22,0	19,4	15,7	13,8
18 meses	18,3	13,9	9,9	6,4
24 meses	14,5	9,3	5,2	1,2
Período de inmersión	Pintura 1B	Pintura 2B	Pintura 3B	Pintura 4B
Valor inicial	34,0	34,0	29,6	29,6
1 mes	31,6	30,7	26,8	26,2
2 meses	29,7	28,3	24,3	23,2
6 meses	25,3	22,4	18,0	16,6
12 meses	20,1	15,4	12,5	5,5
18 meses	15,0	10,7	7,9	1,6
24 meses	12,1	6,6	4,1	0,0

Tabla IV.12. Contenido de cobre en la película, expresado en porciento de óxido cuproso sobre el valor inicial en la película

Balance de cobre. Un balance de cobre se muestra en la Tabla IV.14 (el contenido de cobre está expresado como óxido cuproso). Para 24 meses de inmersión, la suma del cobre total que permanece en la película y el cobre total liberado al agua de mar arroja un valor comparable con la cantidad de cobre incluida en la composición de la película.

Bioactividad de las pinturas antiincrustante. Los valores de fijación biológica grabados en los paneles colocados en la balsa experimental se exhiben en la Tabla IV.15 (13, 19 y 24 meses de inmersión); la

interpretación de los resultados se observa en la nota al pie de la tabla. Los valores correspondientes al período de 24 meses fueron tratados estadísticamente con un diseño factorial del tipo 2 x 2 x 2 (8 muestras); cada muestra se estudió, a su vez, por duplicado. Se encontró una importante influencia de las variables estudiadas (tipo de material resinoso, relación material resinoso/resina vinílica y contenido del ligante).

Período de inmersión	Pintura 1A	Pintura 2A	Pintura 3A	Pintura 4A
1 mes	12,6	15,0	13,0	14,0
2 meses	12,4	14,9	12,9	13,8
6 meses	11,4	14,0	12,5	13,6
12 meses	10,0	12,2	11,4	12,9
18 meses	8,1	9,9	8,8	11,4
24 meses	6,0	8,1	6,2	9,3
Período de inmersión	Pintura 1B	Pintura 2B	Pintura 3B	Pintura 4B
1 mes	21,3	26,3	24,3	28,3
2 meses	19,5	24,5	22,5	25,5
6 meses	15,1	17,1	15,1	20,0
12 meses	11,0	13,3	11,1	13,0
18 meses	8,2	10,0	8,3	7,1
24 meses	6,0	6,9	6,0	1,3

Tabla IV.13. Cobre total liberado, $\mu\text{g Cu}_2\text{O}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$

	Pintura 1A	Pintura 2A	Pintura 3A	Pintura 4A
Inicial *	12,6	15,0	13,0	14,0
Remanente **	12,4	14,9	12,9	13,8
Liberado ***	11,4	14,0	12,5	13,6
	Pintura 1B	Pintura 2B	Pintura 3B	Pintura 4B
Inicial *	21,3	26,3	24,3	28,3
Remanente **	19,5	24,5	22,5	25,5
Liberado ***	15,1	17,1	15,1	20,0

* Calculado usando espesor de la película, densidad y contenido de cobre

** Determinado en ensayo de laboratorio

*** Evaluado usando cobre total liberado y tiempo de inmersión

Tabla IV.14. Balance de cobre expresado como $\mu\text{g Cu}_2\text{O}\cdot\text{cm}^{-2}$ (24 meses de inmersión)

De acuerdo al análisis estadístico de los resultados, las pinturas antiincrustantes con mayor bioactividad para 24 meses de inmersión fueron las formuladas con resinato de calcio, relación material

resinoso/resina vinílica 2/1 y 27,4% en el ligante. Sin embargo, debido a que los resultados de tratamiento estadístico indican un mejor comportamiento de las muestras con 27,4% de ligante (composición inicial) y que podría ser atribuida a que la muestra 4B (resina colofonia, relación 2/1 y 36,6% de ligante) se agotó para el período considerado, se realizó un análisis estadístico por separado para las muestras con resinato de calcio.

Período de inmersión	Pintura 1A	Pintura 2A	Pintura 3A	Pintura 4A
13 meses	0	0	0	0
	0	0	0	0
19 meses	0-1	0	0	0
	1	0-1	0	0
24 meses	2	0-1	1-2	0
	1-2	0-1	2	0
Período de inmersión	Pintura 1B	Pintura 2B	Pintura 3B	Pintura 4B
13 meses	0	0	0	0
	0	0	0	0
19 meses	0-1	0	1	1
	2-3	1-2	3	4-5
24 meses	2	0-1	1-2	0
	3	1-2	2-3	5

Tabla IV.15. Fijación biológica

Los valores obtenidos revelan que en las probetas que incluyeron resinato de calcio en su composición (pinturas 1A a 4A), se alcanzó la mejor bioactividad con la muestra elaborada con relación 2/1 y 36,6% de ligante, es decir la pintura que se formuló con el más alto contenido de resinato de calcio.

- Conclusiones

1. Los valores de velocidad de disolución del ligante están de acuerdo con la disminución del espesor de película registrada durante la inmersión en agua de mar. El tipo de material resinoso, la relación material resinoso/resina vinílica y el contenido de ligante explican satisfactoriamente el comportamiento de la película.
2. El contenido de cobre remanente en la película de pintura durante la inmersión de agua de mar y el valor de la velocidad de lixiviación de cobre para cada muestra ensayada mostró un valor comparativo con el del cobre incluido en la formulación de la película.

3. Algunas de las pinturas estudiadas tuvieron un alto efecto antiincrustante en los ensayos de 24 meses de inmersión en balsa (incrustación menor que 1, 80% de efectividad). Los resultados experimentales de los ensayos de laboratorio explican el comportamiento biocida; algunas pinturas expusieron buena bioactividad con una velocidad de lixiviación de cobre menor de $10 \mu\text{g Cu}_2\text{O}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$, corroborando las conclusiones alcanzadas por otros autores.

4. Las pinturas a base de resinato de calcio alcanzan un estado estable de forma rápida después de la inmersión, evitando así la pérdida inmediata de tóxico inicial y la disminución del espesor de la película de pintura antiincrustante que presenta la resina colofonia como material resinoso soluble.

IV.3.4 Pinturas antiincrustantes tipo alto espesor basadas en resinato de calcio desproporcionado

La investigación tecnológica ha permitido el desarrollo de nuevas materias primas para su aplicación en pinturas antiincrustantes. El empleo de estos modernos materiales, de bajo impacto ambiental, conduce necesariamente a modificar las formulaciones con el objeto de alcanzar una bioactividad mejorada.

En esta experiencia, se preparó en escala de laboratorio resinato de calcio desproporcionado para su empleo en reemplazo de la tradicional resina colofonia WW; como materiales formadores de película solubles de referencia se emplearon resina colofonia desproporcionada y resinato de calcio.

- **Elaboración del resinato de calcio desproporcionado.** Partiendo de resina colofonia WW, se elaboró como se mencionara la resina colofonia desproporcionada. Empleando esta resina modificada, finamente molida, se preparó el resinato de calcio desproporcionado agregando una solución acuosa de hidróxido de sodio y calentando hasta $80\text{ }^\circ\text{C}$ para su completa solubilización. En estas condiciones, se agregó una solución de cloruro de calcio, bajo intensa agitación; luego de cinco minutos se formó una pasta homogénea. Esta última fue lavada varias veces con agua destilada con el fin de eliminar el cloruro de sodio formado.

Luego de aproximadamente 10 horas a $45\text{ }^\circ\text{C}$, se formó un polvo de pequeñas partículas de resinato de calcio desproporcionado.

- **Variables de formulación.** La composición de las pinturas está incluida en la Tabla IV.16.

Composición	A	B	C	D
Óxido cuproso	10,0	10,0	12,7	12,7
Óxido de zinc	1,0	1,0	1,3	1,3
Carbonato de calcio	28,4	28,4	25,4	25,4
Resina soluble*	24,4	34,0	24,4	34,0
Coligante	24,4	17,0	24,4	17,0
Plastificante	7,0	4,8	7,0	4,8
Aditivos	4,8	4,8	4,8	4,8
Relación resina/coligante	1/1	2/1	1/1	2/1

* Resina colofonia, resina colofonia desproporcionada, resinato de calcio o resinato de calcio desproporcionado

Tabla IV.16. Composición de las pinturas antiincrustantes, % de sólidos en volumen

Las variables consideradas fueron las siguientes:

Tipo de material resinoso soluble. Como material formador de película, se seleccionó la resina colofonia, la resina colofonia desproporcionada, el resinato de calcio o el resinato de calcio desproporcionado.

Con el objeto de evaluar las principales características de los citados materiales resinosos, se determinaron el punto de fusión (método del capilar), el punto de ablandamiento (anillo y bola, ASTM E28-92) y el número ácido (método del indicador interno, ASTM D465-92).

También se determinó el color de las soluciones transparentes de las mencionadas resinas, solubilizadas en tolueno, por comparación con soluciones Gardner estándar (ASTM D1544-80); adicionalmente, se cuantificó a 20 °C la densidad de las muestras sólidas.

Relación material formador de película soluble/coligante. Con el fin de establecer la influencia de esta variable sobre la velocidad de disolución de las pinturas antiincrustantes, se establecieron dos relaciones ligante/coligante: 1/1 y 2/1 en volumen; la mayor relación se corresponde con una más alta velocidad del ligante (superior contenido de resina soluble).

El coligante empleado fue un copolímero de mediano peso molecular, elaborado a partir de cloruro de vinilo/acetato de vinilo en relación 86/14 en peso; este coligante ofrece un adecuado balance de las siguientes características: (i) presenta fácil disolución en una mezcla de acetato de cellosolve/xileno/metilisobutilcetona (relación 60/30/10 en peso) y (ii)

genera películas con adecuadas propiedades físicas (plastificado con parafina clorada 42% con el fin de compatibilizar la flexibilidad y la dureza de la película).

Pigmentación. Se seleccionó óxido cuproso rojo como tóxico fundamental y óxido de zinc como biocida de refuerzo, en relación 90/10 en peso; se consideraron dos niveles de óxido cuproso, 10,0 y 12,7% expresados en volumen sobre sólidos de la pintura. Se usó carbonato de calcio natural como pigmento extendedor. La concentración de pigmento en volumen (PVC) fue, en todos los casos, 39,4%.

En función de los efectos principales y el nivel de cada uno de ellos, el diseño experimental contempló 16 pinturas (4 resinas solubles x 2 relaciones resina soluble/coligante x 2 contenidos de tóxico), las cuales fueron elaboradas por duplicado.

- Manufactura de la pinturas. Se realizó empleando un molino de bolas de 3,3 litros de capacidad total. Las cuatro series de pinturas basadas en colofonia, colofonia desproporcionada, resinato de calcio y resinato de calcio desproporcionado fueron preparadas dispersando en una primera etapa el óxido de zinc y el carbonato de calcio natural durante 21 horas; luego, se incorporó al molino el óxido cuproso rojo prolongando otras tres horas el tiempo de dispersión. Finalmente, se agregó el aditivo reológico utilizando un equipo de alta velocidad: (i) para pinturas tipo alto espesor, el gel de ácido silícico amorfo elaborado al 5% en peso se incorporó en un nivel del 2% en peso expresado sobre la formulación final, con el fin de otorgarle a los productos experimentales adecuado comportamiento reológico para su aplicación con soplete sin aire comprimido y, especialmente, satisfactoria resistencia al escurrimiento (“sagging”) y facilidad de nivelación (“levelling”) de la película y (ii) para pinturas de espesor convencional, el gel arriba citado se adicionó sólo en un nivel del 1% para facilitar su aplicación con pincel.

Las pinturas convencionales fueron coloreadas con pigmentos orgánicos azul, rojo o amarillo, con el fin de permitir la rápida estimación de la disminución del espesor de película seca en servicio durante la observación visual.

- Variables del ensayo en balsa. La performance de las pinturas durante la inmersión en la balsa experimental fondeada en Puerto Belgrano, se realizó preparando los paneles de la siguiente manera: se empleó acero SAE 1010, previamente arenado al grado ASa 2 ½,

enjuagado con xileno en fase vapor y recubierto, inmediatamente luego de finalizada la limpieza, con un sistema protector de reconocida eficiencia (pintura anticorrosiva, dos capas, 120-150 μm de espesor de película seca; pintura intermedia, una capa, 50-60 μm). Luego de 24 horas de exposición en laboratorio, para permitir el secado de las películas, se aplicaron sobre los citados paneles las pinturas antiincrustantes experimentales: una serie, con tres capas de los productos tixotrópicos (aproximadamente, 300 μm de espesor de película seca) y una segunda, con seis capas de los productos convencionales coloreados (aproximadamente, también 300 μm de espesor de película seca). En todos los casos, el tiempo de aplicación entre capas fue de 24 horas, retocando con pincel los bordes de los paneles.

Un grupo de paneles fue expuesto al aire durante 24 horas y otro grupo 30 días, antes de la inmersión en agua de mar.

- **Resultados y discusión.** Los *puntos de fusión y ablandamiento* de las resinas colofonia natural y desproporcionada, determinados en ensayos de laboratorio, se observan en la Tabla IV.17; estos dos materiales tienen valores perfectamente definidos los cual permite su caracterización. Sin embargo, los métodos empleados no se aplicaron sobre los dos resinatos solubles ya que ellos presentaron claros signos de descomposición cuando fueron calentados a temperaturas superiores a los 200 °C.

La determinación del *número ácido* resultó de mucha utilidad; este valor disminuyó desde 160 para la resina colofonia natural al entorno de 139 para la resina colofonia desproporcionada (mezcla de los ácidos dehidro, dihidro y tetrahidroabiético). El valor ácido del resinato de calcio y del resinato de calcio desproporcionado, como era de esperar, resultó inferior al de ambas resinas colofonia, Tabla IV.17.

La *determinación de color* por comparación de las soluciones resinosas, aplicando la Norma ASTM D544-80, resultó un método de fácil aplicación; en relación con la resina colofonia natural, se observó una disminución de color en la resina colofonia desproporcionada, en la parcialmente neutralizada y también en la resina modificada y parcialmente neutralizada, Tabla IV.17.

Con respecto a las *densidades* de los ligantes estudiados, se registró un ligero incremento en la secuencia citada para el cambio de color, Tabla IV.17.

Ensayo de inmersión en balsa experimental. Las inspecciones fueron programadas con el fin de observar periódicamente los paneles y registrar la fijación de “biofouling” luego de 4, 16, 28 y 33 meses de inmersión; este último lapso incluye tres períodos de intensa actividad biológica de los organismos marinos (primavera/verano).

Para cuantificar la actividad biológica, fueron usados paneles de acrílico arenados, sin ninguna protección antiincrustante; ellos fueron sumergidos simultáneamente, a la misma profundidad, con aquellos de acero que incluían en el sistema protector las pinturas antiincrustantes en estudio.

Ensayo	Resina colofonia natural	Resina colofonia desproporcionada	Resinato de calcio	Resinato de calcio desproporcionado
Punto de fusión, °C	75	68	---	---
Punto de ablandamiento, °C	57	50	---	---
Número ácido	160	139	29	25
Color Gardner	7	4	3	2
Densidad (20 °C), g.ml ⁻¹	1,08	1,11	1,13	1,18

Tabla IV.17. Caracterización de los materiales resinosos

La evaluación de la fijación, la cual permite el juzgamiento de la performance o grado de bioactividad de cada una de las muestras, fue implementada aplicando una escala desarrollada por los autores. Así, por ejemplo, el valor cero corresponde a un panel sin fijación (100% de eficiencia) mientras que el valor cinco a uno totalmente incrustado o colonizado por los organismos del “fouling” marino (0% de eficiencia). Por otra parte, el valor uno (80% de eficiencia) fue fijado como el límite máximo aceptable para una pintura antiincrustante; este criterio fue adoptado, dado que luego de formado el “slime film”, la colonización por los macroorganismos se produce rápidamente (fenómeno de epibiosis).

En todos los casos, las observaciones visuales fueron complementadas por medio de fotos color, con el fin de permitir la comparación de los registros sobre los paneles en laboratorio, de una manera conjunta, y por lo tanto, la unificación del criterio de evaluación.

Las conclusiones de las inspecciones están incluidas en la Tabla IV.18 y la Tabla IV.19 (24 horas y 30 días de exposición al aire luego del

pintado y antes de la inmersión, respectivamente). Para una eficiencia biocida mínima de 80% (fijación 1, poca), también se puntualiza la vida útil de cada pintura y el espesor de película seca requerido para alcanzar el comportamiento antes mencionado.

Se observó una gran influencia de las diversas variables consideradas (tipo de material resinoso soluble, relación material resinoso soluble/coligante, contenido de tóxico y tiempo de exposición al aire antes de inmersión en agua de mar).

Formulación	Resina soluble	Tiempo de eficiencia, meses	Grado de fijación, %	Espesor de película requerido, μm
A	Resina WW	16	80	150
B		28	80	250
C		16	90	150
D		33	100	250
A	Resina WW desproporcionada	16	80	150
B		28	90	250
C		16	90	150
D		33	90	250
A	Resinato de calcio	16	80	100
B		28	90	200
C		16	80	100
D		33	90	200
A	Resinato de calcio desproporcionado	16	80	100
B		28	90	200
C		16	90	100
D		33	100	200

Tabla IV.18. Comportamiento biocida de las pinturas, luego de 24 horas de exposición al aire antes de la inmersión

- **Conclusiones.** La intensa actividad biológica del área de ensayo se visualiza en la Figura IV.18; la performance del panel de referencia (acrílico ligeramente granallado) alcanzó el grado 5 (0% de eficiencia) de la escala empleada para la evaluación, luego de finalizar la experiencia en la balsa experimental.

Paralelamente, la citada actividad biológica se ve reflejada en el alto grado de corrosión alcanzado por un panel sobre el cual se aplicó una pintura antiincrustante de reducida eficiencia; la Figura IV.19 muestra el citado panel luego de eliminada en forma manual y cuidadosamente la fijación biológica.



Figura IV.18. Panel de referencia sin protección antiincrustante, 33 meses de inmersión



Figura IV.19. Panel corroído, pintura antiincrustante de reducida eficiencia, 33 meses de inmersión

El análisis de los resultados correspondientes a las experiencias llevadas a cabo en el presente estudio y algunas conclusiones previamente alcanzadas permiten precisar una serie de ventajas y desventajas que presentan los materiales formadores de película de tipo soluble.

1. Resina colofonia WW natural

Ventajas: Debido a sus propiedades físicas y químicas, esta resina natural es ampliamente usada en la industria de la pintura; básicamente, consiste en aproximadamente 85% de ácidos resínicos

(ácido abiético y sus isómeros) y el 15% restante en ésteres complejos de ácidos insaponificables. Considerando la naturaleza ácida de sus principales componentes, la resina colofonia se incluye como principal componente de la matriz de pinturas antiincrustantes solubles ya que ella regula la velocidad de disolución de los pigmentos tóxicos.

El nivel de los biocidas en la composición puede variar entre límites bastante amplios; depende de la velocidad de disolución del ligante. Las dos variable consideradas se regulan con el fin de alcanzar en la interfase sustrato pintado/agua de mar la concentración letal mínima de tóxico para prevenir adecuadamente la fijación de los organismos del medio marino.

Formulación	Resina soluble	Tiempo de eficiencia, meses	Grado de fijación, %	Espesor de película requerido, μm
A	Resina WW	28	80	250
B		33	100	>300
C		33	100	250
D		33	100	>300
A	Resina WW desproporcionada	16	80	150
B		28	80	250
C		16	90	150
D		33	100	250
A	Resinato de calcio	16	80	150
B		28	100	250
C		28	90	200
D		33	100	300
A	Resinato de calcio desproporcionado	16	80	100
B		28	90	200
C		16	80	100
D		33	100	200

Tabla IV.19. Comportamiento biocida de las pinturas, luego de 30 días de exposición al aire antes de la inmersión

Las pinturas antiincrustantes basadas en el ligante con relación 2/1 en peso resina colofonia WW/coligante presentaron mayor velocidad de disolución en agua de mar (menor espesor de película seca remanente), como así también vida útil más prolongada que la demostrada por la formulación con relación 1/1. Así por ejemplo, la película de la pintura D (resina colofonia WW natural y 24 horas de exposición al aire antes de la exposición en agua de mar) presentó durante 33 meses en balsa experimental una excelente performance (100% de eficiencia). Se requiere como mínimo 250 μm de espesor de película seca.

Desventajas: La molécula de ácido abiético tiene en su estructura, como se mencionara, un grupo carboxilo; esta función química es la responsable durante la inmersión de la reacción con los iones sodio y potasio que se encuentran presentes en el agua de mar, generando sales solubles que conducen a películas antiincrustantes de elevada velocidad de disolución inicial. Ello conduce a una elevada y por lo tanto innecesaria liberación de tóxico en la interfase película de pintura/agua de mar.

Por otro lado, el grupo carboxilo de la molécula de la resina colofonia también reacciona con los iones calcio y magnesio solubilizados en el agua de mar; la mencionada reacción con los citados iones divalentes aumenta sensiblemente el peso molecular y, por lo tanto, conduce a una marcada reducción de la velocidad de disolución del ligante en agua de mar (menor lixiviación de tóxico en la interfase).

La mencionada reacción con los cationes divalentes también tiene lugar durante la etapa de dispersión de los pigmentos, particularmente cuando se emplean óxido cuproso rojo como biocida (cuando el tiempo de dispersión se prolonga más de tres horas en molino de bolas, este óxido se dismuta significativamente en cobre metálico y óxido cúprico verde) y carbonato de calcio precipitado o natural como extendedor. El ion cúprico genera resinato de muy baja velocidad de disolución en agua de mar, lo cual limita la velocidad de disolución del ligante y, en consecuencia, la lixiviación del tóxico.

En resumen, la reacción ligante/pigmento modifica la composición de la pintura en una magnitud no prevista por el formulador (depende de las condiciones operativas del molino durante la dispersión del pigmento), reduciendo además la bioactividad de la película. Sin embargo, cuando la citada dispersión del pigmento se lleva a cabo en ausencia de la resina colofonia WW o bien cuando el citado proceso se implementa de manera cuidadosa, la bioactividad de la pintura permanece prácticamente invariante.

Otra importante desventaja está dada por el hecho de que cuando las películas se exponen al aire de una manera prolongada previo a la inmersión en agua de mar, se produce la oxidación de la resina colofonia WW; ello incrementa la velocidad de disolución del ligante en forma directamente proporcional al tiempo de exposición. Consecuentemente, se requiere un mayor espesor de película para alcanzar la misma vida útil, lo cual no resulta conveniente desde un punto de vista técnico, económico y ecológico ya que se libera en la interfase un mayor nivel de tóxico que el crítico requerido.

Considerando nuevamente la muestra D por ser la que presentó la mayor eficiencia para los cuatro materiales formadores de película empleados, se observa que con 30 días de exposición al aire previo a la inmersión, también presentó durante 33 meses de inmersión en balsa una excelente capacidad biocida (100% de eficiencia); resulta oportuno mencionar, en concordancia con lo descrito, que resulta necesario como mínimo 300 μm de espesor de película seca.

2. Resina colofonia WW desproporcionada

Ventajas: Esta resina exhibe importantes modificaciones en relación con la resina colofonia WW natural. Como se mencionara, esta última está conformada principalmente por el ácido abiético y sus isómeros (ácidos levopimárico e isodextropimárico) mientras que luego de su exposición al aire se observa primeramente la presencia de ácido dihidroabiético y con mayor tiempo de exposición (más oxidación), el principal componente es el ácido tetrahidroabiético.

La resina colofonia WW desproporcionada está constituida por remanentes de la resina colofonia natural y, principalmente, por una mezcla de ácidos dehidroabiético (tres dobles enlaces), dihidroabiético (sólo un doble enlace) y tetrahidroabiético (sin dobles enlaces).

Consecuentemente, la velocidad estacionaria de disolución de los ligantes basados en resina colofonia desproporcionada se hace prácticamente independiente del tiempo previo de exposición al aire antes de la inmersión en agua de mar; este hecho resulta muy importante desde un punto de vista técnico y económico para establecer los programas de carenado. Continuando con el análisis de la pintura D por los motivos arriba citados, se concluye que para ambos tiempos considerados de exposición al aire, presentó similar bioactividad (90% y 100% de eficiencia, respectivamente); ambas pinturas requirieron el mismo espesor de película seca para 33 meses de inmersión en balsa experimental (250 μm de espesor de película seca).

Desventajas: las pinturas antiincrustantes, basadas en resinas colofonias WW natural y desproporcionada como material formador de película, presentaron una elevada velocidad de disolución inicial. En una primera etapa, la reacción entre los componentes ácidos de la resina y los cationes monovalentes (potasio y, especialmente, sodio) del agua de mar resulta responsable de la significativa reducción del espesor de película seca y, por lo tanto, del elevado nivel de tóxico lixiviado.

3. Resinato de calcio

Ventajas: Las pinturas antiincrustantes basadas en resina colofonia exhiben una rápida reducción del contenido de ácidos resínicos en las capas externas de la película, disminuyendo gradualmente a medida que se aleja de la interfase con el agua de mar luego de la inmersión.

En general, estas películas muestran un importante incremento de la concentración de resinatos metálicos y una marcada reducción luego de alcanzar un nivel máximo.

Luego de un prolongado tiempo de inmersión, los resultados indican que los ácidos orgánicos no están prácticamente presentes en la película; consecuentemente, es posible deducir que la disolución de la película tiene lugar por solubilización de los resinatos metálicos luego de alcanzado el estado estacionario.

El empleo de resinato de calcio en lugar de la resina colofonia conduce a películas antiincrustantes que alcanzan en servicio más rápidamente el estado estacionario de disolución; así, estas películas no presentan, en la etapa inicial de la inmersión, las desventajas características de aquellas con resina WW natural y desproporcionada (significativa reducción del espesor de película seca y, por lo tanto, excesiva lixiviación de tóxico).

Además, las películas antiincrustantes formuladas con resinato de calcio como resina soluble presentan, en servicio, similar eficiencia que aquellas basadas en óxido cuproso dispersado en ausencia de la resina colofonia WW (natural y desproporcionada).

También se concluye que tanto la dispersión del tóxico (en ausencia o presencia del resinato de calcio) y el tiempo seleccionado para el proceso de manufactura de las pinturas (dispersión de los pigmentos) no ejercen una significativa influencia sobre la capacidad biocida. Sin embargo, es importante mencionar explícitamente que lo arriba citado simplifica notablemente la fabricación de las pinturas ya que no se requiere un exhaustivo control de la eficiencia de la dispersión del óxido cuproso.

Desventajas: Las películas formuladas con resinato de calcio como material soluble muestran un incremento en la velocidad de disolución del ligante, similar a aquellas basadas en resina colofonia, expuestas al aire previo a la inmersión (innecesario incremento de costos y fundamentalmente de la polución marina), Tabla IV.18 y Tabla IV.19. El análisis del comportamiento de la muestra D, para 24 horas y 30 días de exposición al aire previo a la inmersión, indica que la misma presentó en ambos casos una excelente bioactividad; sin embargo, el espesor de película seca mínimo requerido para 33 meses de

inmersión es significativamente más elevado cuando la pintura fue expuesta al aire durante 30 días.

4. Resinato desproporcionado de calcio

Ventajas. Este compuesto resinoso combina las excelentes propiedades que caracterizan a la resina colofonia WW, a la resina colofonia WW desproporcionada y al resinato de calcio como materiales formadores de película solubles. Así, las pinturas antiincrustantes formuladas con resinato desproporcionado de calcio alcanzan un rápido estado estacionario de disolución sin lixiviar una cantidad innecesaria de tóxico durante la primera etapa de la inmersión.

La velocidad de disolución del ligante, con la consiguiente disminución del espesor de película seca, se hace prácticamente independiente del tiempo de exposición al aire previo a la inmersión y de las reacciones de los cationes divalentes presentes en el sistema (especialmente provenientes de los pigmentos y extendedores) con algunos componentes ácidos de la resina soluble durante la manufactura; resulta conveniente mencionar que en caso de producirse la oxidación de la resina y/o reacciones de neutralización parcial se vería afectada indeseablemente la composición de la pintura y, en consecuencia, la bioactividad en servicio.

La Figura IV.20 permiten visualizar el excelente comportamiento biocida (100% de eficiencia) de la pintura D, con 30 días de exposición al aire antes de la inmersión, para un lapso de 33 meses de inmersión en balsa experimental.

Las pinturas antiincrustantes, formuladas y manufacturadas con resinato desproporcionado de calcio, resultan las más convenientes desde los puntos de vista tanto técnico, como económico y ecológico.

Desventajas. El resinato desproporcionado de calcio no exhibe desventajas relativas teniendo en cuenta las variables consideradas en este estudio.

IV.4. EVOLUCIÓN DE LOS TRATAMIENTOS ANTIINCRUSTANTES

Diversos laboratorios del mundo desarrollan actualmente investigaciones en escala de laboratorio, balsas experimentales e incluso en carenas de embarcaciones de diversas condiciones operativas. Los mecanismos de acción estudiados incluyen el desarrollo de recubrimientos no tóxicos, los cuales están basados en:

- Lograr el adecuado balance de los componentes hidrofóbicos e hidrofílicos. La fijación de organismos comienza con la adsorción de proteínas flotantes, sucedida por la adhesión de los microorganismos y, finalmente, por la epibiosis de los macroorganismos.

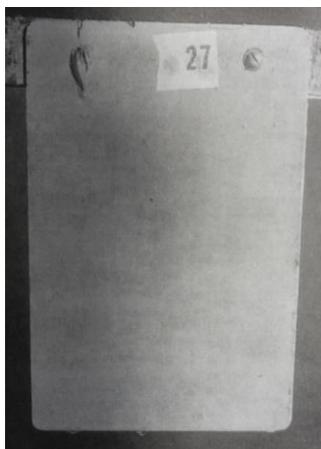


Figura IV.20. Pintura antiincrustante D (resinato desproporcionado de calcio; 30 días de exposición al aire antes de la inmersión), eficiencia 100% luego de 33 meses de inmersión

La microestructura de un organismo consiste de componentes hidrofóbicos e hidrofílicos en una relación de equilibrio; si se altera, conduce a la trombosis. Se debe alcanzar el balance adecuado en la pintura para lograr un efecto óptimo sobre los organismos.

- *Modular la energía superficial.* Una película antiincrustante de baja tensión superficial es repelente para los organismos; ello controla la adsorción/absorción de agua en la película y, por lo tanto, evita la fijación de organismos marinos.

- *Desarrollar alta elasticidad.* Las fuerzas actuantes en la fijación de los organismos producen deformación en la película; los organismos permanecen adheridos si no son afectados por otras fuerzas.

Las películas de caucho siliconado tienen suficiente elasticidad para permitir su recuperación por acción de una fuerza externa que expulsa a los organismos que intentan adherirse.

- *Reproducir la piel de animales marinos.* Los delfines y muchos otros peces producen una sustancia húmeda blanda sobre su piel que previene la fijación de organismos. Este fenómeno fisiológico podría ser aplicado para controlar el “biofouling”.

CAPÍTULO V. PROTECCIÓN CATÓDICA

V.1. GENERALIDADES DE LA PROTECCIÓN CATÓDICA

La protección catódica es una técnica de control de la corrosión que se aplica en el mundo entero en instalaciones de ductos para transportar petróleo, productos terminados, agua, etc., así como también en tanques de almacenamiento, cables eléctricos y telefónicos enterrados, y otras instalaciones metálicas importantes.

En la práctica, se puede aplicar protección catódica en metales como acero, cobre, plomo, latón y aluminio en contacto con todos los suelos y con casi todos los medios acuosos con el objeto de controlar o eliminar el deterioro por corrosión en todas sus formas (bajo tensión, intergranular, picadura, ataque generalizado, etc.).

Como condición fundamental, las estructuras componentes del objeto a proteger y del elemento de sacrificio deben mantenerse en contacto eléctrico e inmerso en un electrolito.

Los estudios de protección catódica usualmente emplean potenciales de reducción; la protección consiste en disminuir el potencial (más negativo) del metal a proteger por debajo de un valor definido para cada metal en el que termodinámicamente no se observa corrosión electroquímica.

La protección catódica es el único medio preventivo que asegura la inmunidad del metal contra la corrosión; además, neutraliza toda corriente que circula por la estructura y que origina corrosión (corrientes vagabundas).

V.1.1 Curvas de polarización

Las curvas de polarización permiten determinar el comportamiento anódico y catódico de un electrodo; se logran pares de valores de corriente/potencial, Figura V.1.

La celda para obtener las curvas de polarización consta de tres electrodos: (i) electrodo de trabajo (por ejemplo, la estructura a proteger); (ii) electrodo de referencia (por ejemplo, $\text{Cu}(\text{CuSO}_4)$ o Ag/AgCl) y (iii) un contra electrodo (por ejemplo, platino o grafito). El dispositivo de medida es un potencióstato, Figura V.2.

V.1.2 Diagrama de Evans

La mayoría de los factores que afectan la velocidad de corrosión se pueden comprender a partir de la superposición gráfica de las curvas corriente/potencial para las reacciones de oxidación y de reducción.

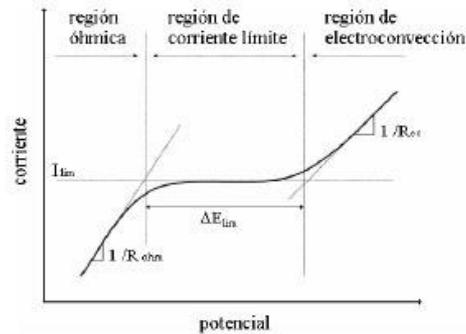


Figura V.1. Curva de polarización tipo

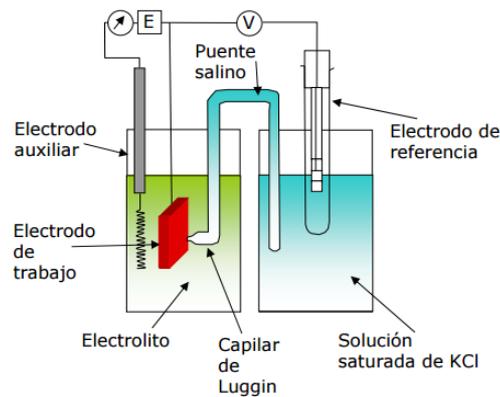


Figura V.2. Celda con puente salino

Usualmente, en ordenadas se incluyen los valores crecientes del potencial y en abscisas las densidades de corriente i (intensidad por unidad de área). Estas últimas son directamente proporcionales a la velocidad de corrosión V ; la ecuación que vincula ambas variables es la siguiente:

$$i = z F V$$

donde z es el número de electrones puestos en juego en las reacciones de oxidación y reducción de la especie química considerada y F es la constante de Faraday (96.500 culombio/equivalente gramo).

Resulta oportuno mencionar que cuando las áreas anódicas y catódicas son idénticas, usualmente se incluyen en el diagrama directamente las intensidades de corriente de oxidación y de reducción, en valores absolutos.

Para elevados valores de sobrepotencial eléctrico η (diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de Nernst superior a 120 mV), resulta

frecuente representar el potencial en función del logaritmo de la densidad de corriente; en estas condiciones, la evolución de los potenciales catódico y anódico en función de la corriente que circula por la pila de corrosión toma la forma de líneas rectas, Figura V.3; lo arriba citado está representado en la ecuación de Tafel:

$$\eta = a \pm b \ln i$$

donde **a** es la ordenada al origen, **b** la pendiente de Tafel e **i** la densidad de corriente.

Existe un valor para el cual la corriente anódica es igual a la corriente catódica: se denomina I_{corr} o bien i_{corr} (según como grafique la ecuación de Tafel), la cual corresponde al valor del potencial de corrosión E_{corr} .

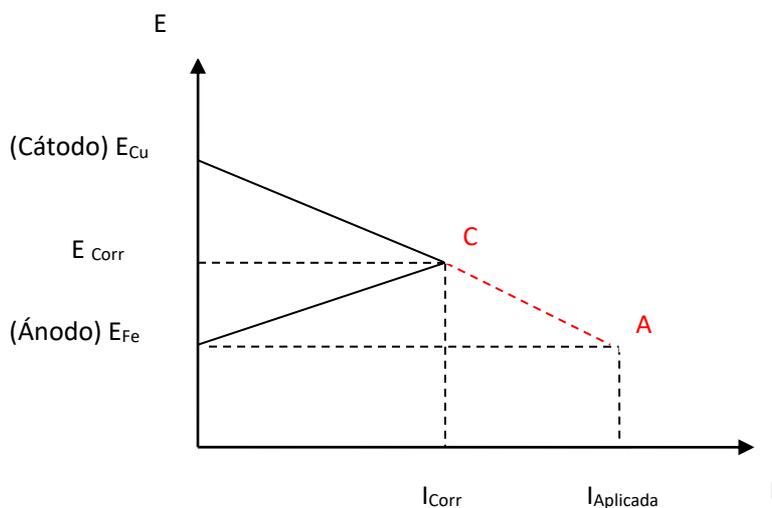


Figura V.3. Diagrama de Evans

La Figura V.3 indica la polarización del cátodo (el cobre en el caso del ejemplo), por medio de una corriente externa negativa (parte C-A) que lleva el potencial de corrosión E_{corr} de la pila al potencial del ánodo E_{Fe} a circuito abierto (sin circulación de corriente).

En tal caso, ambos electrodos (cátodo y ánodo) se encuentran al mismo valor de potencial y por lo tanto, no hay un gradiente de energía libre que genere la disolución del hierro en el ejemplo mencionado. Este es el fundamento en que se basa la protección catódica para inmunizar el metal en contacto con un electrolito contra la corrosión.

El funcionamiento más detallado de este método se fundamenta a través del análisis de la Figura V.4. La zona en la que la corriente negativa (electrones) penetra en la estructura se comporta como catódica en relación al medio circundante; es decir, que sobre la superficie total de la estructura sumergida en un electrolito se desarrollan reacciones de reducción y por lo tanto se impide la salida de los iones metálicos positivos (oxidación del metal) que genera la consiguiente pérdida de sus propiedades fisicomecánicas.

Esta figura muestra una estructura metálica protegida catódicamente. Se han identificado las áreas catódicas con la letra C y las anódicas con la letra A; existe una fuente de corriente continua exterior que provee el flujo electrónico y que completa el sistema.

Cuando las áreas catódicas son polarizadas por la corriente externa negativa al potencial del ánodo, toda la superficie del metal está al mismo potencial y por lo tanto no hay circulación de corriente eléctrica (se evita el proceso corrosivo). Esta situación se mantiene mientras circula la corriente.

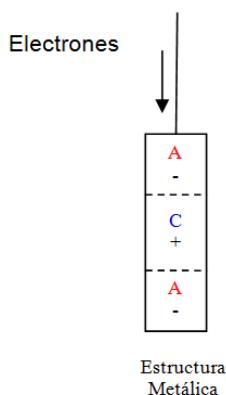


Figura V.4. Esquema conceptual de la protección

En resumen, la protección catódica necesita una corriente continua externa negativa capaz de llevar el potencial de corrosión de la pila al potencial del ánodo a circuito abierto.

Desde un punto de vista aplicado, se comienza efectuando un reconocimiento visual del estado superficial de la estructura y midiendo al mismo tiempo los potenciales respecto al medio en diferentes puntos, con referencia a un electrodo impolarizable (por ejemplo, cobre-sulfato de cobre).

Estos potenciales son naturales, es decir que son los que adquiere la estructura luego de sumergida en el electrolito (exentos de campos perturbadores). También, se determinan los parámetros fisicoquímicos del medio electrolítico, particularmente las especies agresivas y la resistividad.

Efectuado el reconocimiento quedan determinadas las áreas anódicas y catódicas; luego, el estudio tiene como objeto seleccionar el sistema de protección más adecuado (revestimientos, protección catódica y, eventualmente, la compatibilidad entre ambos).

El criterio que debe primar es el técnico-económico, teniendo en cuenta el tipo de metal a proteger, las dimensiones de la estructura y el estado de su cubierta (desnuda, pobre o bien revestida), características del medio electrolítico (pH, sulfato, resistividad, etc.) y condiciones particulares (por ejemplo, disponibilidad de suministro eléctrico, personal capacitado y accesibilidad, problemas de interferencias con estructuras, zonas anegadas, etc.).

Dado que son conocidos experimentalmente los potenciales de protección de los metales que dan inmunidad a las estructuras contra la corrosión, en la práctica se utilizan ellos en lugar de fijar la corriente I aplicada en la Figura V.3. En consecuencia, para cualquiera metal de la estructura a proteger existe un potencial negativo mínimo respecto al medio (suelo o agua) que se debe alcanzar mediante la aplicación de los sistemas de protección catódica.

En particular para las estructuras de acero y de plomo, se obtiene una protección efectiva de las mismas llevando su potencial natural respecto al medio a $-0,85$ V (preferiblemente $-0,90$ V) y a $-0,60$ V respectivamente, referidos al electrodo impolarizable de cobre-sulfato de cobre saturado.

V.1.3 Protección catódica con ánodos galvánicos

Se atribuye al inglés Davy la paternidad del descubrimiento de la protección catódica, ya que en 1824 para proteger la envoltura de cobre de los buques de guerra británicos utilizó, por vez primera, bloques o panes de zinc de elevada pureza.

En este método, se conecta el metal que se trata de proteger a otro menos noble que él, es decir, más negativo en la serie electroquímica, Tabla V.1. Este sistema se conoce como protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio y consiste realmente en la creación de una pila galvánica en la que el metal a proteger actúa forzosamente

de cátodo (polo positivo de la pila), mientras que el metal anódico se "sacrifica" o sea que se disuelve (polo negativo), Figura V.5.

Equilibrio	d.d.p (Volt)	Equilibrio	d.d.p (Volt)
$Mg \leftrightarrow Mg^{+2} + 2e^-$	-2,340	$Co \leftrightarrow Co^{+2} + 2e^-$	-0,277
$Ti \leftrightarrow Ti^{+2} + 2e^-$	-1,750	$Ni \leftrightarrow Ni^{+2} + 2e^-$	-0,230
$Al \leftrightarrow Al^{+3} + 3e^-$	-1,610	$Sn \leftrightarrow Sn^{+2} + 2e^-$	-0,136
$Mn \leftrightarrow Mn^{+2} + 2e^-$	-1,050	$Pb \leftrightarrow Pb^{+2} + 2e^-$	-0,126
$Zn \leftrightarrow Zn^{+2} + 2e^-$	-0,762	$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$	0,000
$Cr \leftrightarrow Cr^{+3} + 3e^-$	-0,710	$Cu \leftrightarrow Cu^{+2} + 2e^-$	+0,345
$Fe \leftrightarrow Fe^{+2} + 2e^-$	-0,441	$Ag \leftrightarrow Ag^+ + e^-$	+0,800
$Cd \leftrightarrow Cd^{+2} + 2e^-$	-0,402	$Au \leftrightarrow Au^{+3} + 3e^-$	+1,420

Tabla V.1. Potenciales de Nernst (reducción)

Como el metal más comúnmente utilizado en la práctica por su bajo precio y alta resistencia mecánica es el acero, los metales que se puedan conectar a él y que tienen un potencial más negativo quedan reducidos en la práctica al zinc (Zn), al aluminio (Al) y al magnesio (Mg) y sus aleaciones.

El zinc ha sido siempre el material anódico clásico y es el pionero en el desarrollo de la protección catódica.

Los ánodos de aleaciones de magnesio han sido también utilizados con éxito; principalmente, se emplean para la protección de estructuras que requieren de una polarización rápida, o en medios agresivos de resistividad elevada, como los que presentan algunos suelos.

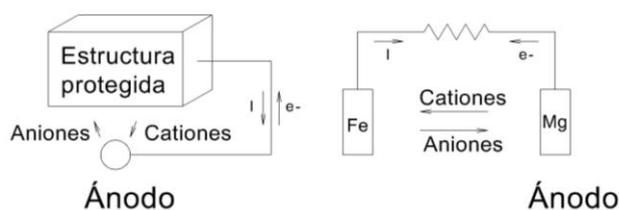


Figura V.5. Protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio

El aluminio es un material anódico de gran interés por sus características electroquímicas. Sin embargo, el desarrollo tecnológico de aleaciones de aluminio adecuadas para su empleo como ánodos de sacrificio ha sido más lento en el tiempo que las de los dos otros

metales; cabe mencionar, que en los últimos años han tenido un gran desarrollo.

- **Propiedades de un material anódico.** Analizando la serie electroquímica presentada en la Tabla V.1, un metal tendrá carácter anódico respecto de otro si se encuentra arriba de él en dicha serie. Así, por ejemplo, el hierro es anódico con relación al cobre y catódico respecto al zinc. La Figura V.6 ilustra el mecanismo de protección catódica con un ánodo de sacrificio.

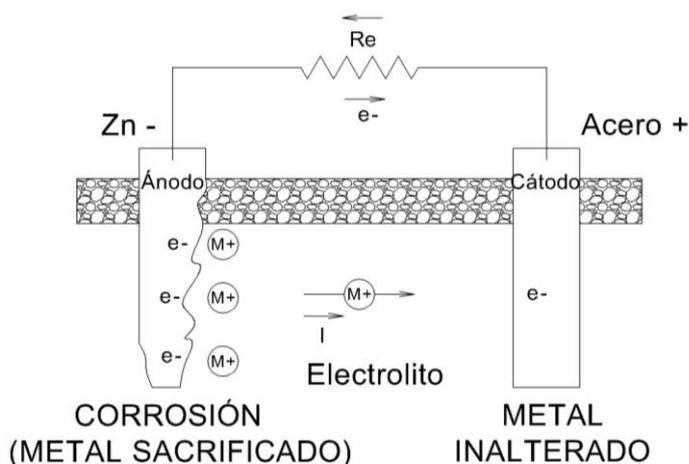


Figura V.6. Mecanismo de protección catódica con ánodo de sacrificio

Las propiedades que debe presentar un material anódico son las siguientes:

- Potencial de disolución lo suficientemente negativo como para polarizar la estructura metálica (en el caso del acero, igual o inferior a $-0,80$ V con respecto a un electrodo de Cu/CuSO_4). Sin embargo, el potencial no debe ser excesivamente negativo, ya que eso motivaría un gasto innecesario de corriente y además, fundamentalmente, la fragilización por hidrógeno (reducción de protones, con generación de gas hidrógeno, en discontinuidades o fallas en la estructura atómica del metal). El potencial práctico de disolución puede estar comprendido entre $-0,95$ y $-1,70$ V.

- Tendencia pequeña a la polarización, es decir que no debe desarrollar películas pasivantes protectoras (elevado sobrepotencial para la formación de hidrógeno).

- Elevado rendimiento eléctrico, expresado en Amper-hora por kg de material (A.h/kg); ello constituye la capacidad de drenaje de corriente.
- Proceso de disolución anódica uniforme.
- Fácil adquisición y susceptible de fundir en diferentes formas y tamaños.
- Costo razonable, en conjunción con adecuadas características electroquímicas, con el fin de que resulte posible lograrse una protección con reducido costo de la carga eléctrica requerida para la protección (habitualmente expresada en Ampere-año).

- Características electroquímicas del zinc, magnesio y aluminio.

Las exigencias antes mencionadas ponen de manifiesto que solamente el zinc, el magnesio y el aluminio y sus aleaciones pueden ser considerados aptos como materiales para ser utilizados desde un punto de vista práctico como ánodos de sacrificio. Las propiedades de estos metales se incluyen en la Tabla V.2.

Otras alternativas, como los metales alcalinos (Li, Na, K) y los alcalino-térreos (Be, Ca, Sr), quedan descartadas porque estos metales son demasiado activos (sobrepotencial de hidrógeno pequeño y potencial de disolución muy elevado); otros, como el cromo (Cr), no son aptos porque son fácilmente pasivables.

En una reacción electroquímica, un metal se disuelve de acuerdo con las leyes de Faraday: el paso de una cantidad de corriente de 96.500 Coulomb (número de Faraday) disuelve una cantidad equivalente de cualquier elemento químico.

Por lo tanto, si circula una dada intensidad de corriente (el requerido para alcanzar la protección catódica adecuada), durante un tiempo prefijado (vida útil en servicio), la masa de metal disuelto se calcula de la siguiente manera:

$$M = I t PA / (z 96500)$$

donde M es la masa del metal disuelto, en gramos (g); I la intensidad de la corriente, en Ampere (A); t el tiempo, en segundos (s); PA el peso atómico del metal (átomo gramo), en gramos (g) y z la valencia del elemento (número de electrones en la reacción reversible de óxido-reducción).

Estos valores de la masa disuelta, calculados de la forma citada, consideran que el metal no sufre autocorrosión, es decir que se consume íntegramente para producir el flujo electrónico protector.

Para un rendimiento de corriente del 100%, el aluminio es el que sufre la pérdida de peso más pequeña ya que es el que proporciona mayor capacidad eléctrica o sea el mayor número de coulombios por kg de metal disuelto, Tabla V.2.

Propiedades	Mg	Zn	Al
Peso atómico	24,32	65,38	26,97
Densidad a 20 °C, g.cm ⁻³	1,74	7,14	2,70
Punto de fusión, °C	651,0	419,4	660,1
Resistividad eléctrica, Ω.cm	4,46.10 ⁻⁶	6,00.10 ⁻⁶	2,62.10 ⁻⁶
Valencia	2	2	3
Equivalente gramo	12,16	32,69	9,00
Capacidad eléctrica teórica, A.h/dm ³	2204	820	2982
Capacidad eléctrica práctica, A.h/kg	1322	738	1491
Rendimiento de corriente, %	60	90	50
Consumo teórico, kg/A.año	3,98	10,69	2,94
Potencial normal a 25 °C, V vs. Ag/AgCl	-2,63	-1,05	-1,93
Potencial de disolución en agua de mar a 25 °C, V vs. Ag/AgCl	-1,55	-1,05	-1,85

Tabla V.2. Propiedades físicas y electroquímicas del zinc, magnesio y aluminio

Continuando con el análisis, para suministrar una misma intensidad de corriente y sobre la base de un rendimiento de corriente del 100% (2.982 A h), se necesitan 1 kg de aluminio; 3,64 kg de zinc y 1,35 kg de magnesio; esto último implica, en relación al aluminio, un rendimiento práctico para el zinc de 27,5% y para el magnesio de 74,0% de corriente, aproximadamente.

A su vez para cada metal, los rendimientos prácticos no alcanzan nunca el 100%, ya que industrialmente no se pueden fabricar ánodos galvánicos puros debido a sus costos muy elevados. Los rendimientos usuales están entre el 50% y el 90% del rendimiento teórico. En la Tabla V.3 se presentan los valores teóricos y prácticos de la capacidad eléctrica para los metales comúnmente utilizados como ánodos de sacrificio.

Metal anódico	Capacidad de corriente teórica, A.año/kg	Rendimiento, %	Factor de utilización, %
Zinc	0,094	90	85
Aluminio	0,340	90	85
Magnesio	0,251	50	85

Tabla V.3. Valores electroquímicos para el cálculo de la vida de los ánodos

- **Intensidad de la corriente anódica.** Como se mencionara, a partir de las leyes de Faraday se puede calcular la intensidad de corriente que es capaz de suministrar 1 kg de metal, en un tiempo dado, en su actividad en servicio. Ahora bien, este valor está muy lejos de la realidad, ya que no se tiene en cuenta que:

- La intensidad que es capaz de generar un metal en su actuación anódica es función de su forma geométrica, Figura V.7; es decir, por ejemplo, 1 kg de metal de geometría cilíndrica suministra una intensidad de corriente menor que uno prismático de base rectangular. Por otra parte, hay que tener en cuenta que cualquiera que sea su superficie, esta va disminuyendo a medida que el ánodo se va desgastando, lo cual es un factor que debe tenerse en cuenta en el cálculo real de la intensidad.



Figura V.7. Ánodos de sacrificio

- El valor obtenido a partir de las leyes de Faraday equivale a un rendimiento electroquímico de 100%, que como ya se ha indicado, nunca se puede alcanzar en la práctica. La pila formada por el ánodo

galvánico y la estructura genera un valor máximo de corriente en el inicio de su funcionamiento, el cual decrece posteriormente debido a los procesos de polarización que tienen lugar sobre los electrodos. Por otra parte, la autocorrosión que, en mayor o menor grado presentan los tres metales empleados como ánodos galvánicos, conduce siempre a un rendimiento inferior al 100%.

Cada tipo de ánodo, sumergido o enterrado, tiene una resistencia que depende de la resistividad del medio, de su longitud y del llamado radio equivalente; esta resistencia se calcula con la siguiente ecuación empírica:

$$R = [\rho / 2 \pi L] [2,3 \log (4 L / r) - 1]$$

donde R es la resistencia del ánodo, en ohm (Ω); L la longitud, en cm; ρ la resistividad del medio, en ohm por cm (Ω cm) y r el radio equivalente, en cm.

El radio equivalente de un ánodo es el radio de un cilindro de igual superficie transversal, cuando se consume un 40%. Si la sección del ánodo S es igual a πr^2 , para el 60 % de área remanente el valor del radio equivalente está dado por:

$$r = (0,60 S / \pi)^{-1/2}$$

Cada ánodo puede suministrar una intensidad de corriente I que está fijada por la ley de Ohm $I R = V$, donde V es la diferencia de potencial entre el potencial de disolución del metal anódico en el medio agresivo y el potencial de protección (para el acero, 0,80 V con respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl) y R es la resistencia del ánodo, calculada según la fórmula anterior.

- **Vida de los ánodos.** Un factor importante que se debe tener en cuenta es la duración o vida de los ánodos. La vida, para cada valor de intensidad de corriente, es una función del peso del ánodo (leyes de Faraday) y no del número de ánodos que se coloquen. Si se conoce la intensidad que es capaz de suministrar un ánodo (I) y su peso (kg), teniendo en cuenta su capacidad de corriente calculada teóricamente así como su rendimiento y su factor de utilización (Tabla V.3), se puede calcular fácilmente su duración en servicio.

El factor de utilización puede alcanzar un valor de hasta 85%, ya que cuando el ánodo se consume debe sustituirse, pues el material remanente es insuficiente para mantener la intensidad de corriente que inicialmente era capaz de suministrar.

La vida del ánodo puede calcularse de la siguiente manera:

$$V = C P R F / I$$

donde V es la vida útil (años); C la capacidad de corriente (A.año/kg); P el peso del ánodo (kg); R el rendimiento (%); F el factor de utilización (adimensional) e I la intensidad de corriente (A).

Por ejemplo, la vida de un ánodo de Zn de 14 kg de peso, capaz de suministrar una intensidad de corriente de 0,1 A, se calcula con los siguientes datos:

- Capacidad de corriente C (Tabla V.2) = 820 A.h/kg
- Capacidad de corriente C (un año, 8.760 horas) = 0,094 A.año/kg
- Rendimiento = 90%
- Factor utilización = 85%

Por tanto, su vida es la siguiente:

$$V = 0,094 \text{ (A año / kg)} 14 \text{ (kg)} 0,85 / 0,1 \text{ (A)}$$

$$V = 10,07 \text{ años}$$

- **Fijación de los ánodos.** Los ánodos se pueden colocar en la estructura a proteger de maneras diferentes, pero siempre con ayuda del alma que los atraviesa, la que suele ser de forma cilíndrica y de acero zincado.

Los extremos que sobresalen del alma usualmente se doblan ligeramente y se sueldan al material metálico a proteger, Figura V.7; también, se utilizan con frecuencia sistemas de grapas o espárragos o simplemente se atornillan.

Cuando se entierran, previamente se introducen en una bolsa de tela y se rodean de una mezcla de componentes de baja resistividad que proporcionan un funcionamiento homogéneo del ánodo ("back-fill"). Por medio de un cable, se une el alma de acero del ánodo con la estructura que se quiere proteger; la Figura V.9 presenta el detalle de instalación de ánodos de sacrificio.

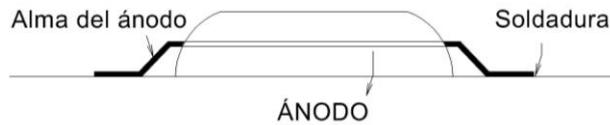


Figura V.8. Detalle de la instalación de ánodos de sacrificio

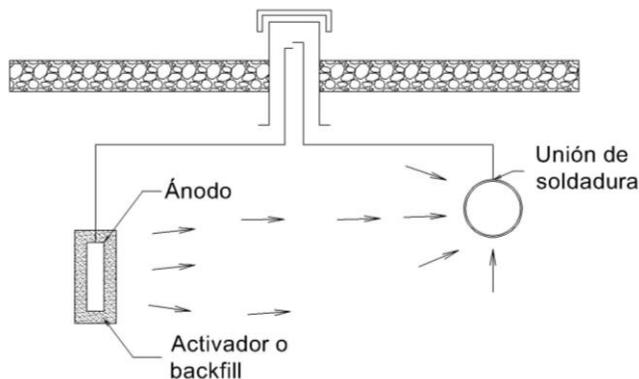


Figura V.9. Detalle de la instalación de ánodos de sacrificio

En forma genérica, se puede mencionar que el procedimiento de instalación consiste básicamente en realizar una perforación en el terreno, de aproximadamente 2 m de profundidad y 0,25 m de diámetro, a una distancia de 2 a 3 m del eje de la estructura.

Finalizada la excavación, se introduce el ánodo dispuesto en la citada bolsa de tela que contiene el material de baja resistividad.

Como se mencionara, la pieza metálica posee axialmente un alma de acero zincado que se suelda al cable que permite su conexión a la estructura a proteger.

Generalmente, el “back-fill” es una mezcla bien homogeneizada y apisonada de yeso hidratado, bentonita y sulfato de sodio; su finalidad es regular que la corrosión del ánodo resulte homogénea.

Luego de introducir la bolsa, se rellena el pozo con suelo seleccionado de buena conductividad, carente de piedras.

Se debe prestar especial atención en que la cabeza del ánodo quede a la profundidad del eje de la estructura.

El ánodo puede conectarse directamente a la estructura o indirectamente por medio de bornes a una caja de medición montada especialmente. Estas cajas facilitan la medición de los potenciales de la estructura y de las corrientes drenadas por los ánodos. Generalmente, se las pinta con fines de señalización.

Es importante señalar que la instalación de electrodos y ánodos requieren técnicas especializadas que, de no llevarse a cabo, reducen o eliminan la protección deseada.

- **Cálculo del número de ánodos.** Con el fin de conocer el número de ánodos requeridos para llevar a cabo la protección catódica es necesario inicialmente determinar la superficie a proteger y calcular la densidad de corriente de protección.

El producto de la superficie a proteger (en m²) por la densidad de corriente de protección (en mA/m²) permite calcular la intensidad total necesaria para la protección catódica (I_t).

Por otra parte, como se conoce la intensidad que es capaz de suministrar un ánodo, resulta que el número de ánodos N está dado por la siguiente ecuación:

$$N = I_t / I$$

- **Aleaciones para los ánodos.** La elección del material de ánodos depende fundamentalmente de la resistividad del electrolito.

La composición de los ánodos tiene una gran importancia ya que actúa de una forma muy directa sobre las cuatro propiedades que permiten apreciar el valor de un metal o aleación para poder ser utilizado como ánodo de sacrificio: el potencial de disolución, el rendimiento de corriente, la polarizabilidad y la homogeneidad en la corrosión del ánodo.

Asimismo, la composición de los ánodos tiene una gran influencia sobre las propiedades de los productos de corrosión formados en el ánodo durante su actuación en servicio: porosidad, adherencia, dureza, conductividad eléctrica, etc.

Ánodos de zinc. Entre sus impurezas, las más perjudiciales son el hierro (Fe) y el plomo (Pb). Se ha encontrado que niveles de hierro

superiores al 0,010% causan la pérdida de actividad del ánodo; trabajos posteriores recomiendan no sobrepasar el 0,002%.

En aplicaciones de ánodos de Zn en agua de mar, resulta recomendable un límite máximo de 0,0002% de Fe, aunque los ánodos de esta composición resultan muy difíciles de obtener comercialmente.

Por otro lado, se ha demostrado que la adición de pequeños porcentajes de Al, de Al y Cd o Al y Si es un recurso útil para contrarrestar los efectos del Fe como impureza.

Para mejorar el comportamiento general de los ánodos de sacrificio de Zn, entre los elementos de aleación utilizados con resultados satisfactorios figuran principalmente el Li, el Cr, el Mg, el Al y el Cd.

Ánodos de magnesio. Se estudiaron una amplia serie de aleaciones de Mg con vistas a ser utilizadas como ánodos de sacrificio. En el mercado están disponibles aleaciones de comportamiento altamente satisfactorio en agua de mar; ellas presentan buena distribución del ataque anódico y consumo homogéneo del ánodo, susceptibilidad muy pequeña a la polarización con el tiempo y rendimiento de corriente entre los más elevados que se pueden obtener con ánodos de Mg (55-65%).

La mayoría de los metales son catódicos en relación al Mg; así pues, las impurezas constituyen un peligro de corrosión espontánea. Si se desean obtener buenos rendimientos, es necesario mantenerlas dentro de límites bien determinados.

El hierro es particularmente perjudicial; su influencia es pequeña en tanto no exceda el 0,014%, pero si alcanza el 0,030%, la corrosión espontánea del ánodo se multiplica aproximadamente 500 veces.

Por su parte, el níquel ocasiona efectos desastrosos sobre los ánodos de Mg. Se ha comprobado que contenidos superiores al 0,001% dan lugar a la disolución del ánodo por corrosión espontánea y a potenciales de disolución sensiblemente nobles (positivos).

El cobre es otro elemento que ejerce una acción nociva sobre el Mg. Si el contenido de Cu es inferior al 0,50%, no se observan cambios notables en el potencial de disolución del ánodo. Contenidos superiores dan lugar a un aumento en el potencial y a una disminución de la intensidad de corriente proporcionada por el ánodo para la protección de una estructura determinada. Cuando el contenido de Cu alcanza 4,00%, el potencial de disolución se vuelve tan positivo que se produce una inversión de la polaridad del magnesio.

La acción que ejerce el Al como elemento de aleación del magnesio consiste en eliminar gran parte del Fe durante la preparación de la aleación. Las aleaciones Mg-Al tienen una buena resistencia a la corrosión espontánea.

El zinc produce efectos favorables como elemento de aleación del Mg. Por una parte, favorece el consumo homogéneo del ánodo (especialmente con contenidos entre 2,5 y 3,5%) y por otra, porque actúa dando un margen mayor a la acción de las impurezas (se puede admitir hasta un 0,01% de Fe sin afectar el rendimiento).

Por último, el manganeso ejerce, en general, una acción favorable ya que tiende a eliminar los efectos del hierro y a compensar los del cobre.

Ánodos de aluminio. El Al, a pesar de ser por sus características electroquímicas el material idóneo para ser utilizado como ánodo de sacrificio, se emplea como tal en forma relativamente reciente. La razón estriba en que este metal, aleado o no, presenta un serio inconveniente: se le forma una película de óxido de aluminio (pasivación anódica) que lo hace muy resistente a la corrosión y por tanto al "sacrificio".

Para la utilización de Al como ánodo galvánico se han realizado numerosas investigaciones cuyo objetivo principal ha sido la búsqueda de elementos de aleación que limiten la pasivación anódica del mismo.

El camino seguido en estas investigaciones fue determinar los efectos que un gran número de elementos, en forma aislada, ejercen sobre el potencial del Al. Se concluyó que el Cu y el Mn hacen más catódico el potencial del Al mientras que el Zn, el Cd, el Mg y el Ba hacen dicho potencial de -0,1 a -0,3 V más anódico; también se demostró que el Ga, el Hg, el Sn y el In lo hacen también más anódico, entre -0,3 y -0,9 V.

Las combinaciones que en principio tuvieron un interés especial son las de Al-Hg-Sn y las de Al-Hg-Bi, de similar comportamiento entre sí y con potenciales parecidos a los de las aleaciones Al-Hg.

Por su parte, las aleaciones Al-Hg-Zn, Al-Sn-Zn y Al-In-Zn tienen potenciales alrededor de -1,05 V y rendimientos elevados.

La aleación Al-Hg-Zn ha sido estudiada sistemáticamente; se ha tenido en cuenta el efecto de la variación de la composición, la densidad de corriente y la pureza del Al empleado; para este tipo de aleación se alcanzan rendimientos del 95%. Esta aleación y la de Al-In-Zn son de las más utilizadas en la actualidad.

Las aleaciones con Hg tienen un problema específico que vale la pena señalar y que, a pesar de sus importantes características electroquímicas, hace que su utilización tienda a ser cada vez más reducida: la acción contaminante del Hg.

- Campo de aplicación de los ánodos galvánicos. Las características electroquímicas de los diferentes materiales sacrificables y las del medio en el cual está inserta la estructura son las variables fundamentales a considerar para la selección de la naturaleza química del electrodo.

Ánodos de zinc. Su gran utilización como ánodo de sacrificio está justificada porque tiene un satisfactorio potencial de disolución (aproximadamente $-1,05$ V, respecto al electrodo Ag/AgCl), que le confiere un adecuado potencial de protección a la estructura (alrededor de $-0,25$ V), y un rendimiento de corriente apto para la protección de numerosas estructuras (780 A h / kg).

Uno de los factores que más puede limitar la utilización del Zn es la resistividad del medio agresivo; es aconsejable que su empleo quede limitado a resistividades inferiores a los 5.000 ohm.cm.

También se debe limitar su empleo en aguas dulces con temperaturas superiores a los 65 °C, ya que en estas condiciones puede invertir su polaridad y hacerse catódico con relación al acero.

Como ánodo galvánico o de sacrificio se utiliza masivamente, sobre todo para la realización de la protección catódica en agua de mar: buques, andenes marítimos, refuerzos metálicos, diques flotantes, boyas, plataformas de perforación de petróleo, depósitos de agua, condensadores, etc.

Ánodos de aluminio. Este metal, por su ubicación en la serie electroquímica, resulta idóneo para la protección catódica (ocupa una posición intermedia entre el Zn y el Mg); presenta adecuado potencial de disolución ($-1,15$ a $-1,50$ V según el tipo de aleación, respecto al electrodo Ag/AgCl) y un satisfactorio potencial que le confiere a la estructura ($-0,25$ a $-0,35$ V); posee, además, un elevado rendimiento de corriente (2420 a 2830 A h / kg).

El campo de aplicación de los ánodos de Al es semejante al de los de Zn, ya que su comportamiento es satisfactorio en la protección catódica de estructuras sumergidas en aguas dulces.

Debido precisamente a su elevada capacidad de corriente, un solo ánodo de Al puede ejercer la acción de tres de Zn de iguales

características, para una misma duración del ánodo. Las citadas características han motivado que estos ánodos se utilicen frecuentemente en construcciones navales, para la protección catódica de tanques de lastre y en buques petroleros.

Aunque el precio del Al es más elevado que el del Zn, al tener que colocar menos ánodos esta diferencia se compensa y si se considera además el ahorro de mano de obra de la colocación, estos pueden llegar a ser incluso más económicos que los de Zn.

Ánodos de magnesio. La utilización de Mg y sus aleaciones se fundamenta en el valor que presenta su potencial de disolución (-1,5 a -1,7 V, respecto al electrodo Ag/AgCl) y en el potencial que le confiere a la estructura a proteger (-0,7 a -0,9 V); sin embargo, una desventaja significativa está dada por el bajo rendimiento de corriente (1050 a 1200 A h / kg).

El magnesio se utiliza para la protección catódica de estructuras provistas de un recubrimiento de mala calidad situadas en un medio de baja conductividad, tal como es el caso de un suelo arenoso; así, su mejor campo de aplicación es para resistividades elevadas (entre 5.000 y 20.000 ohm.cm).

Estos ánodos no son recomendables para su utilización en agua de mar, ya que su elevada autocorrosión hace que los rendimientos sean muy bajos. La Tabla V.4 indica lo anterior mencionado y resulta valiosa para su consulta previo a la selección de un material anódico en función de la resistividad del medio.

Material	Medio	Resistividad, Ω .cm
Aluminio	Agua	Hasta 150
Zinc		Hasta 500
Magnesio (-1,5 V)		Mayor de 500
Zn con "backfill"	Suelo	Hasta 1500
Mg (-1,5 V) con "backfill"		Hasta 4000
Mg (-1,7 V) con "backfill"		4000-6000

Tabla V.4. Ánodos de sacrificio recomendables en función del medio y su resistividad

V.1.4 Protección catódica con corriente impresa

En este método se conecta el polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua (pura o rectificada) al metal a proteger y el polo positivo de dicha fuente a un electrodo auxiliar que puede estar constituido por chatarra de hierro, ferro-silicio, plomo-plata, grafito, etc. Un esquema simplificado del mismo se presenta en la Figura V.10.

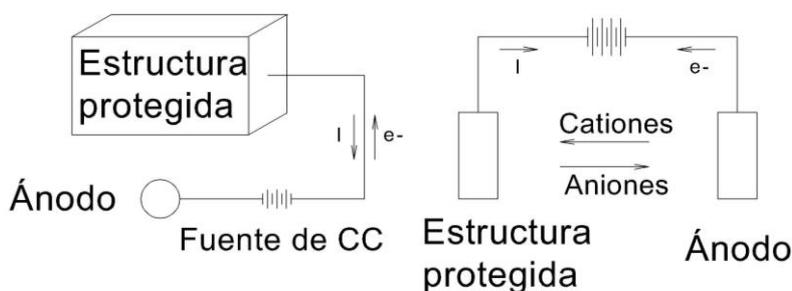


Figura V.10. Protección catódica con corriente impresa

El método de protección catódica con corriente impresa se comenzó a aplicar aproximadamente cien años después que el de ánodos galvánicos. En este sistema, se utiliza la corriente suministrada por una fuente continua para inyectar la corriente necesaria para la protección de una estructura.

- **Unidades rectificadoras y lecho anódico dispensor.** Una instalación tipo para la protección por corriente impresa se esquematiza en la Figura V.11. Por su parte, la Figura V.12 muestra algunos detalles de la instalación.

La unidad rectificadora está constituida por transformadores y celda rectificadora. El transformador permite obtener distintas potencias de salida, mediante regulación en el primario o secundario del mismo; por su parte, la celda rectificadora puede estar constituida con placas de selenio o diodos de silicio, con tendencia a utilizar cada vez más estos últimos.

Las unidades rectificadoras se alimentan mediante corriente alterna (por ejemplo, 220/380 V y 50 Hz) y poseen dos robustos bornes de salida que permiten las conexiones de las mismas con la estructura a proteger (borne negativo) y con el electrodo auxiliar (borne positivo), también llamado lecho anódico dispensor o dispensor superficial ("ground-bed").

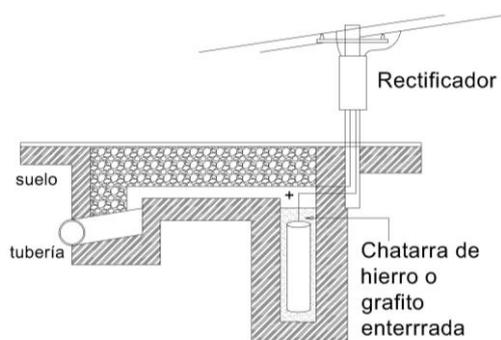


Figura V.11. Esquema de una instalación del sistema de protección catódica por corriente impresa

El "ground-bed" es una toma de tierra destinada a drenar la corriente hacia la estructura a proteger. Su eficiencia es mayor cuanto menor sea la resistencia del electrolito (suelo o agua) en el lugar de su instalación y cuanto mayor sea la conductividad del lecho dispersor utilizado.

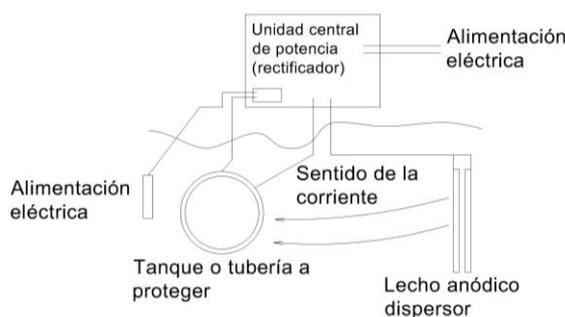


Figura V.12. Detalle de la instalación

Para el conocimiento de la resistividad del electrolito, previamente se realiza una medición utilizando instrumental especializado, en el lugar donde se contempla la instalación del "ground-bed". Los materiales componentes del electrodo auxiliar se actualizaron de acuerdo a la evolución científico-tecnológica. Inicialmente, como se mencionara, se utilizó chatarra de hierro, rieles de ferrocarril, grafito, etc. Actualmente, en Argentina se fabrican y emplean electrodos para corriente impresa de alto tenor de hierro-silicio (dos tipos de aleación), por su elevadísima eficiencia con respecto a los anteriormente citados.

Una aleación base está constituida por aproximadamente 14,40% de silicio, 0,95% de carbono, 0,70% de manganeso y el resto, por hierro. Se diseñan, en distintos tipos, formas y tamaños, para la protección de gasoductos, oleoductos, acueductos, cables de energía y telefónicos, etc. como así también para tanques de almacenamiento, conductos

telefónicos, intercambiadores de calor, cañerías, etc. Resulta oportuno mencionar que se disponen de electrodos flexibles especialmente diseñados para su empleo, donde física o bien económicamente no es conveniente instalar el "ground-bed" convencional.

Otra aleación, además de los componentes anteriores, posee alrededor de 4,50% de cromo, particularmente para su utilización en agua de mar y suelos salitrosos.

Las ventajas que ofrecen los electrodos auxiliares dispersores de alto tenor de hierro-silicio son, entre otras, las que se detallan a continuación:

- No tienen restricciones de densidad de corriente; prácticamente no experimentan pérdida de peso para valores de hasta 50 A/m².
- No sufren ataques selectivos ni deterioros prematuros durante la instalación.
- Poseen las mejores propiedades eléctricas y mecánicas; estas últimas de capital importancia para el transporte, almacenamiento e instalación.

Cualquiera sea el material del "ground-bed" a utilizar, instalado el mismo, es conveniente obtener una resistencia respecto al medio de un ohm o menor.

Una vez determinado el sitio de la instalación de la protección catódica dentro de las posibilidades prácticas (lugar con suministro de energía eléctrica, espacio para ubicar los electrodos, etc.), se procede a efectuar las excavaciones destinadas a albergar los electrodos de corriente impresa. Estas excavaciones se realizan dentro de lo posible en dirección paralela a la estructura a proteger, a no menos de 30 metros de la misma, separando los pozos entre sí a 6 m aproximadamente.

En el caso que las dimensiones del terreno no lo permitan, se pueden instalar los electrodos en dirección normal a la estructura, pero con una disminución del rendimiento de los mismos por superposición de las líneas de fuerza del campo eléctrico.

Previo a la realización de los trabajos, es necesario estimar la potencia nominal de salida del rectificador y el número de electrodos a instalar. Para ello, se deben efectuar ensayos de necesidades de corriente para obtener en toda la estructura el potencial mínimo de inmunidad adecuado al metal y medio agresivo.

Además, se debe estimar la cantidad de material sacrificable para el "ground-bed", fijando el número de años de la estructura (5, 10, 15, etc.).

Cuando la potencia de protección supera cierto valor, se utilizan rectificadores convenientemente distribuidos a lo largo de la estructura.

En el punto de conexión del o de los rectificadores se puede suministrar a la estructura un potencial negativo de 2,5 V respecto al electrolito, referido al electrodo de cobre-sulfato de cobre.

Desde hace algunos años se están instalando con remarcado éxito generadores termoeléctricos alimentados a gas propano o natural cuando no existe alimentación eléctrica y no se recomienda instalar ánodos galvánicos.

En muchos casos se emplea conjuntamente un sistema de protección híbrido conformado por pinturas o revestimientos y protección catódica; en todos los casos, resulta conveniente especificar adecuados tratamientos de superficie, indicados en cada caso por el proyectista especializado. Ello permite mejorar sensiblemente la resistencia de aislación estructura-medio.

V.1.5 Criterios para la aplicación de la protección catódica

Existen varios criterios para la selección del potencial de protección catódica.

Un primer criterio consiste en llevar el potencial del cátodo a un valor cercano al potencial del ánodo a circuito abierto; por ejemplo, un cambio negativo en el potencial estructura-electrolito de 0,25 a 0,30 V (la velocidad de corrosión es aceptable y compatible con la vida útil de la estructura).

Un segundo criterio se basa en producir un cambio catódico de una estructura exactamente al potencial del ánodo a circuito abierto (la estructura está, desde un punto de vista teórico, totalmente protegida).

Un tercer criterio se sustenta en producir una variación catódica del potencial de toda la estructura a un valor más negativo que el potencial del ánodo a circuito abierto (se asegura así una protección total desde un punto de vista práctico).

Finalmente, un cuarto criterio contempla proteger catódicamente una estructura metálica exclusivamente en sus puntos anódicos ("hot spot").

Para hacer efectivo el control de la corrosión empleando alguno de los criterios enunciados, se puede utilizar uno de los dos sistemas de protección catódica ya descriptos. La aplicación de uno u otro sistema depende de un número de consideraciones técnicas y económicas. Algunas de ellas son las que se detallan a continuación:

- **Ánodos galvánicos.** Como se mencionara, en general, los ánodos galvánicos son aplicables y efectivos donde los requerimientos de corrientes son bajos, donde la estructura a proteger se encuentra bien revestida y donde existe baja o media resistividad del medio circundante.

Puede usarse, además, como complemento de la protección catódica con corriente impresa, para proteger alguna parte de la estructura o bien para eliminar la posibilidad de corrosión por corrientes vagabundas.

Las ventajas y desventajas de la protección con ánodos galvánicos se resumen en la Tabla V.5.

Ventajas	Desventajas
Fácil de instalar	Limitada provisión de corriente
No requiere fuente de corriente continua ni regulador de voltaje	No aptos para medios de alta resistividad
No genera interferencias	Elevado costo inicial
Costo de mantenimiento reducido	Consumo excesivo en estructuras enterradas, mal revestidas o sin revestimiento, en agua de mar
Distribución de corriente uniforme	
Aumento del número de ánodos en condiciones operativas	

Tabla V.5. Ventajas y desventajas de la protección catódica con ánodos de sacrificio

- **Corriente impresa.** Resumiendo lo anteriormente explicitado, para la utilización del sistema rectificador "ground-bed" deben ser considerados los siguientes factores: tipo de estructura, características físico-químicas del medio agresivo, disponibilidad de suministro de energía eléctrica, resistividad del suelo o del agua, requerimiento de corriente, equipos y materiales necesarios, problemas de interferencia con otras

estructuras, disponibilidad de recursos humanos calificados, accesibilidad y facilidad de las tareas operativas de mantenimiento.

Las ventajas y desventajas que presenta el método de protección catódica por corriente impresa se resumen en la Tabla V.6.

Esencialmente, se puede decir que este método es más conveniente que el de los ánodos de sacrificio cuando se trata de proteger estructuras muy grandes, con una gran demanda de corriente y/o cuando la resistividad del ambiente es elevada.

Ventajas	Desventajas
Resulta aplicable en un amplio intervalo de potencial y corriente, regulables	Usualmente genera problemas de interferencia en estructuras cercanas
Un ánodo suministra elevada corriente	La provisión de energía requiere fuentes alternativas
Se protegen grandes superficies con sólo una instalación	Requiere corriente continua
Protege estructuras en medios de elevada resistividad	Posibilidad de roturas de los recubrimientos y fragilización del sustrato por generación de gas hidrógeno
Eficiente para la protección de superficies sin protección o pobremente recubiertas	Costo elevado de funcionamiento

Tabla V.6. Ventajas y desventajas de la protección catódica por corriente impresa

Una gran ventaja de este método es su posibilidad de proteger una gran superficie con un solo ánodo. Por otra parte, tanto la diferencia de potencial como la corriente suministrada son variables y de aquí se desprende que el sistema presenta una gran flexibilidad operacional.

Este tipo de sistema debe ser proyectado con cuidado para no causar problemas de corrientes erráticas (vagabundas o parásitas), las que pueden provocar la corrosión de estructuras vecinas.

También una densidad de corriente excesiva puede provocar fallas por desprendimiento de hidrógeno gaseoso, el cual permanece ocluido en la estructura del metal generando fallas en sus propiedades.

Cuando no es posible utilizar equipos rectificadores por falta de alimentación de energía eléctrica, se emplean generadores

termoeléctricos, diseñados especialmente en los últimos años para ser aplicados en protección catódica.

La fuente de alimentación de los generadores termoeléctricos depende del tipo de cañería a proteger; en el caso de gasoductos, la alimentación proviene del propio gas natural transportado mientras que en poliductos, oleoductos, acueductos u otro tipo de cañería, la alimentación se efectúa mediante garrafas o tanques de gas propano.

Los generadores termoeléctricos suministran corriente continua proveniente del contacto galvánico de metales preciosos (termoelemento) en un medio con temperatura por calentamiento catalítico, es decir sin llama directa.

Estos generadores están estandarizados en sus diseños mediante módulos de 40, 60 y 80 W de potencia de salida.

Para lograr un alto rendimiento en su aplicación es recomendable valores de resistencia de "ground-bed" entre 0,3 y 0,5 ohm. En tales casos, las salidas en corriente continua alcanzan los siguientes valores: módulo 40 W, de 9,0 a 11,5 A; módulo 60 W, de 11,0 a 14,0 A y módulo 80 W, de 12,5 a 16,5 A.

Cuando son requeridas intensidades de corriente superiores a las señaladas, se pueden instalar en grupos de 2 o más módulos.

V.1.6 Etapas en el diseño de la protección catódica

Los aspectos específicos, es decir el mecanismo de protección ("inyección" de electrones para llevar el potencial del cátodo al del ánodo a circuito abierto), la forma práctica de su implementación (ánodos de sacrificio y corriente impresa) y algunos aspectos generales de diseño e instalación (tipo, forma, tamaño y ubicación de ánodos sacrificables; sistema transformador/rectificador y tipo de ánodos dispersores para corriente impresa; etc.) fueron mencionados con anterioridad en el presente capítulo.

En lo referente a las etapas en el diseño de la protección catódica, resulta oportuno mencionar que previo al diseño se deben implementar las siguientes acciones:

- Determinación de la naturaleza, tamaño, forma y ubicación de la estructura a proteger.
- Evaluación del estado del revestimiento (protección pasiva): continuidad, adhesión, espesor, características fisicoquímicas, etc.

- Estudio de la agresividad del medio electrolítico: resistencia específica, acidez (pH), análisis químico (cloruro, sulfato, sales solubles, etc.), etc.
- Cálculo de la densidad de corriente de protección: resistividad del medio, cantidad de lluvias anuales y ubicación de la napa freática en suelos, área de la estructura, existencia de otras estructuras cercanas, accesibilidad, etc.
- Medición de potenciales de la estructura-medio electrolítico: electrodo de referencia, estudio de corrientes vagabundas (diseño de drenajes), perfil de potenciales, etc.
- Inyección de corriente en casos especiales (no sistemática) para determinar la evolución del potencial de la estructura-medio con respecto a un electrodo no polarizable.
- Proyecto constructivo de la protección catódica: por ánodos de sacrificio o por corriente impresa.

V.2. PROTECCIÓN CATÓDICA EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

La protección catódica es el procedimiento más efectivo para evitar la corrosión, aplicándose en estructuras de hormigón desde hace más de 30 años. Este sistema de protección de las barras de refuerzo es eficaz, tanto en estructuras nuevas como existentes, particularmente afectadas por aniones cloruro.

El proceso electroquímico consiste en convertir toda la estructura a proteger en el cátodo, receptor de electrones procedente de un ánodo externo. Esta inyección de electrones se logra mediante la conexión de la estructura a un metal más electronegativo que el acero (zinc, aluminio o magnesio) o bien conectando la estructura al polo negativo de una fuente de corriente continua, cuyo polo positivo irá conectado a un elemento conductor (ánodo). La estructura a proteger y el ánodo deben estar inmersos en el mismo electrolito.

El ánodo es el componente más crítico del sistema, ya que debe distribuir la corriente uniformemente por toda la superficie de las barras de acero, las que a su vez se encuentran muy próximas a la cara externa de la estructura de hormigón.

Se deben establecer múltiples conexiones entre las barras y el rectificador y las barras y el metal de sacrificio, según el caso.

Para el seguimiento de la eficiencia del sistema de protección, se deben establecer estaciones de medida de potencial mediante la inclusión de electrodos de referencia (por ejemplo, Ag/ClAg o Cu/CuSO₄).

V.2.1. Factores que aceleran el proceso de corrosión

Los factores normalmente encontrados en las estructuras de hormigón son los siguientes:

- **Carbonatación.** El mecanismo básico de la carbonatación es la penetración del dióxido de carbono (CO₂) en el hormigón. La protección del acero se pierde por reducción de la alcalinidad en el hormigón; esto ocurre cuando el dióxido de carbono, presente en la atmósfera, reacciona con los hidróxidos de calcio y magnesio que existen en el mismo.

El consumo de hidróxido cálcico provoca una reducción del pH hasta valores inferiores a 9, lo que sitúa al acero fuera de la zona de pasividad. Por ello, se debe evitar que el proceso de carbonatación logre llegar a las proximidades de las armaduras. El resultado final es que deja el acero embebido como si estuviera expuesto a la atmósfera, es decir, sin protección química.

La realcalinización se puede llevar a cabo aplicando alguno de los siguientes métodos:

Realcalinización sin corriente eléctrica. Se basa en la elevada movilidad de los iones HO⁻ que son capaces de difundir desde zonas de elevado pH a otras de menor pH. En un hormigón carbonatado, se realiza un engrosado con un mortero rico en cemento. Este cemento, al ser muy alcalino, puede realcalinizar el interior del hormigón en una profundidad de 1 ó 2 cm. Por ello, es fundamental mantener húmeda la capa de recocado, favoreciendo así la difusión de los HO⁻ desde el exterior hacia el interior.

Realcalinización con corriente eléctrica. Este método actúa más rápidamente; consiste en aplicar una corriente eléctrica (la estructura de hierro se hace cátodo) que produzca HO⁻ en las armaduras por electrólisis. El dispositivo es similar al de la protección catódica. La eficiencia de este método es muy discutida tanto por los costos económicos, como por el alcance y duración de los efectos, ya que el pH que se alcanza llega hasta 9 ó 10, pero no restaura la reserva alcalina ni los pH habituales en el hormigón. Este método es utilizado

para colocar una barrera anticarbonatación en las superficies del hormigón tratado.

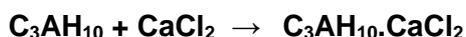
- **Acción del anión cloruro.** A diferencia de la carbonatación, la oxidación por ataque del anión cloruro se produce de forma localizada en la armadura. Dicha oxidación resulta más severa y destructiva que la provocada por la carbonatación, produciendo fallas de gran alcance en las estructuras de hormigón.

El anión Cl^- penetra en el hormigón a través de la red de poros. Estos iones se disuelven en el agua que contienen los poros y avanzan hacia el interior por difusión u otros mecanismos de transporte. El medio más frecuente de ingreso de iones es desde el exterior, ya sea porque la estructura está localizada en zonas costeras, piscinas, industrias papeleras, industrias químicas, etc. o por el elevado nivel freático en suelos con elevados niveles de cloruro.

En la reacción de oxidación que ocurre en el acero, los iones cloruro actúan fundamentalmente despolarizando la superficie metálica, más allá de actuar como transportadores de carga eléctrica; la despolarización aumenta la cinética del proceso. Además, el anión no se “consume” (no forma complejos estables, no precipita formando sales insolubles, etc.) en dicha reacción, por lo que pequeños niveles son altamente agresivos.

El cloruro dentro del hormigón puede encontrarse en dos estados: *cloruro libre* (permanece disuelto en el agua que contiene los poros; se desplaza por el interior del hormigón mediante difusión u otros mecanismos) y *cloruro ligado* (permanece unido a las fases sólidas del hormigón, es decir que queda inmovilizado y sin posibilidad de desplazarse hacia el interior del hormigón). El llamado *cloruro total* es la cantidad total de cloruro que contiene el hormigón, sin hacer distinción entre cloruro libre y ligado.

Los procesos mediante los cuales se unen los aniones cloruro a las sales sólidas, son tanto de tipo químico como físico. El principal responsable de la unión química de los aniones cloruro es el aluminato tricálcico. Este componente del cemento reacciona con el cloruro de los poros, para formar el monocloroaluminato hidratado o “sal de Friedel” $\text{C}_3\text{AH}_{10} \cdot \text{CaCl}_2$ y el tricloroaluminato hidratado $\text{C}_3\text{AH}_{32} \cdot 3\text{CaCl}_2$, según las siguientes reacciones:



La unión física del cloruro a las fases sólidas del hormigón se produce mediante el fenómeno conocido como adsorción. El cloruro disuelto en el agua de los poros se une a la superficie de las partículas sólidas del hormigón. El principal sólido responsable de la adsorción es el gel CSH, que durante la hidratación del hormigón precipita en forma coloidal, presentando un área superficial muy elevada. Sobre esta gran superficie se adsorben los cloruros.

El cloruro libre es el más peligroso, ya que al quedar disuelto en el agua de los poros, es capaz de despasivar la armadura e iniciar su corrosión, localizándose en determinados puntos del acero. Es muy importante conocer la capacidad de ligar aniones cloruro que presenta cada hormigón: los más eficientes son menos susceptibles de sufrir la corrosión de sus armaduras.

También debe tenerse en cuenta, que aunque el cloruro ligado no puede inducir la corrosión de las armaduras, puede ser liberado en determinadas circunstancias. Por ejemplo, la carbonatación del hormigón produce la liberación del cloruro ligado, pasando este a ser cloruro libre e incrementando, por tanto, el riesgo de corrosión. En todos los casos, las normativas siempre se refieren al límite de cloruro total.

Además del mecanismo de difusión que es relativamente lento, el cloruro y en general todas las sales pueden penetrar mucho más rápidamente por capilaridad, muy propio de ambientes de niebla salina existente en climas cálidos marinos en los que los aniones cloruro están suspendidos en las gotitas de humedad del aire. En este fenómeno, incide mucho la dirección predominante del viento y la luz solar.

Todas las normativas limitan el contenido de cloruro en el hormigón fresco, pero estos límites varían de un país a otro. Ello es debido a la dificultad de establecer un límite seguro, por debajo del cual no exista riesgo de despasivación del acero, ya que este límite depende de numerosas variables, algunas de las cuales son: tipos de cemento (finura, contenido de yeso, contenido en aluminato tricálcico, etc.), proporción del cemento, relación agua/cemento, contenido de humedad, etc. El contenido de cloruro se limita, en muchos casos, a 0,4% en peso en estructuras de acero-concreto y a 0,2% en estructuras de concreto pretensadas.

La técnica de extracción electroquímica de cloruro (EEC) es similar a la de la protección catódica, aunque se aplica una corriente mayor para forzar a los iones cloruro a migrar hacia el ánodo, Figura V.13. En muchos casos, se recomienda el uso de una malla de titanio disponible

comercialmente como ánodo y el empleo de un electrolito alcalino para prevenir la formación del gas cloro que deteriora el hormigón en la vecindad del hierro. Las densidades de corriente oscilan entre 1 y 5 A/m²; así, el 10-30% de la corriente se emplea para transportar el cloruro. Después de una carga de $2 \cdot 10^6$ a $5 \cdot 10^6$ Coulomb/m² (usualmente entre 10 y 50 días de aplicación), la extracción de cloruro se hace ineficiente. La vida de la estructura puede prolongarse de 5 a 10 años.

Una interesante variación consiste en emplear, en lugar de la malla de titanio, una lámina de papel de aluminio como ánodo exterior. El mecanismo de este método es que el papel de aluminio actúa como un ánodo de sacrificio y se disuelve a una velocidad proporcional a la densidad de corriente. En las zonas donde, debido a algún tipo de defecto local, la resistividad del hormigón es muy pequeña, pasa una gran cantidad de corriente, disolviéndose el aluminio e impidiendo el paso posterior de corriente, funcionando como un regulador de corriente en el caso de hormigones muy heterogéneos.

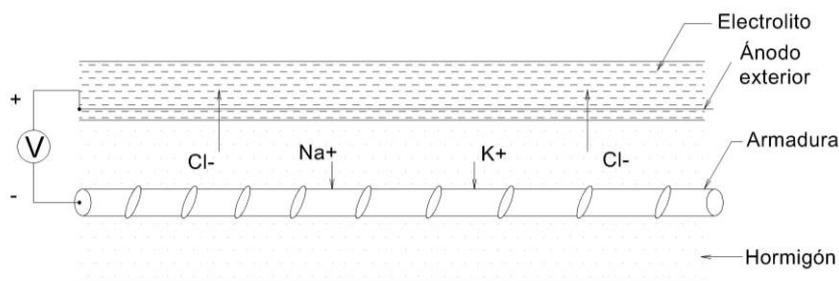


Figura V.13. Esquema de funcionamiento de la EEC

El incremento de iones OH⁻ alrededor de la armadura, junto con la disminución de iones cloruro, puede repasar el acero si es posible llegar a concentraciones de cloruro inferiores a los valores críticos.

La velocidad a la que el cloruro se extrae es directamente proporcional a la cantidad de corriente que pasa por el hormigón. Para un voltaje dado, la corriente es mayor cuanto menor es la resistencia eléctrica del hormigón; de este modo, cuanto más húmedo está el hormigón, más eficaz resulta el tratamiento. La parte de corriente que es transportada por los iones cloruro es proporcional a su concentración.

En el caso de estructuras protegidas con recubrimientos, el espesor del mismo juega un papel importante. En el área en reparación, las densidades de corriente más altas se logran en las zonas donde el espesor de la cobertura es más bajo; esto significa que la eficiencia de

la EEC en hormigón depende de los diferentes espesores que eventualmente se hayan aplicado.

Es importante, prestar atención especial en áreas donde el electrolito externo pueda acceder directamente a la superficie del acero: las grietas y otros defectos deben sellarse antes de comenzar el tratamiento de EEC.

- **Eliminación de la capa pasivada.** El pH fuertemente básico del hormigón (aproximadamente 12,5) conduce a la formación de una película protectora sobre las armaduras; en estas condiciones, se dice que el acero está pasivado.

Esta característica permite asegurar una prolongada vida útil al material y a las estructuras, la que depende de cuándo se inician los procesos de corrosión y con qué velocidad avanzan una vez que se hayan iniciado.

- **Electrólisis.** En el proceso de corrosión, se produce una transformación química del hierro debido al flujo de corriente eléctrica; ello genera una polarización en las zonas anódica y catódica.

En aquellas estructuras donde existen corrientes erráticas o metales con potenciales eléctricos menos activos que el acero en contacto con él, pueden polarizarlo y obligarlo a comportarse como ánodo, forzando un proceso corrosivo.

- **Bajo recubrimiento de hormigón.** Existe una relación directa entre el espesor y la porosidad del recubrimiento con la velocidad de corrosión de una estructura de hormigón armado. La mejora en los diseños estructurales, con mayores espesores de recubrimiento y hormigones de mejor calidad, ofrecen mayor protección a dichas estructuras.

- **Grietas.** Quizás es uno de los síntomas más elocuentes en cualquier estructura dañada. Dependiendo de su localización, forma, trayectoria, evolución en el tiempo, condiciones ambientales, etc., es fácil, en la mayoría de los casos, establecer un diagnóstico, o bien tener una buena base de partida para seguir investigando. Las fisuras pueden tener su origen en acciones de tipo mecánico, químico, electroquímico y/o físico.

V.2.2. Inspección y análisis

Las técnicas de análisis de corrosión son cualitativas y cuantitativas (visuales, gravimétricas, etc.). Estas últimas son más eficaces para determinar las zonas de mayor riesgo de corrosión.

Un diagnóstico del posible daño debe ser realizado antes de comenzar las reparaciones. Resultan de especial importancia las investigaciones de la calidad del concreto (resistencia, tipo y contenido de cemento, relación agua/cemento), de la profundidad de la carbonatación, del perfil de concentración de los iones cloruro, de la distribución de la humedad, y de la situación relacionada con grietas y desplazamientos.

El grado de corrosión se muestra cerca de grietas y desplazamientos proviniendo del crecimiento de productos sólidos de corrosión. Un método simple usado para encontrar estas zonas es golpear ligeramente la superficie concreta con un martillo; esto permite distinguir claramente las regiones huecas y grietas de regiones indemnes por medio de la acústica. Estos métodos simples no pueden, sin embargo, dar respuesta a la cuestión de si el acero reforzado está realmente despasivado.

- **Medición de la resistividad del hormigón.** Una propiedad que se puede medir es la resistencia eléctrica específica. Su valor depende de la relación agua/cemento, del tipo de cemento (alto horno, cemento Pórtland), del contenido de cemento, de los aditivos (escorias), de los materiales adicionales (polímeros), del contenido de humedad, del contenido de sal (cloruro), de la temperatura y de la edad del concreto. Generalmente, la resistencia muestra una variación amplia, dependiendo fundamentalmente de la temperatura y del contenido de agua para el estado saturado.

El proceso electroquímico de la corrosión en las armaduras del hormigón involucra un flujo iónico entre el ánodo y el cátodo, a través del conjunto de poros. Establecer la resistencia que ofrece el hormigón a ese flujo indica el grado de inhibición por resistencia que puede presentar la estructura.

Para la medición de la resistividad en estructuras de hormigón usualmente se emplea el principio de la sonda Wenner (electrodos equidistantes), Figura V.14 y Figura V.15. Se considera el hormigón como un elemento de resistividad homogénea. Se inyecta una corriente I entre el par de electrodos exteriores y se mide la diferencia de potencial ΔV entre el par de electrodos interiores; la corriente es transportada por iones en el líquido presente en los poros. La resistividad calculada ρ , expresada en $k\Omega \cdot \text{cm}$, depende de la distancia entre las sondas:

$$\rho = 2 \pi a \Delta V / I$$

Dado que el hormigón es en realidad un material no homogéneo, una distancia mayor entre sondas proporcionaría en principio una lectura más consistente. Sin embargo, si la distancia es demasiado grande, hay un mayor riesgo de que la medida quede afectada por el acero de la armadura. La distancia entre sondas de 50 mm ha sido la convencional durante mucho tiempo; también, para determinar la resistividad superficial como indicación de la aptitud del hormigón a resistir la penetración de iones de cloruro, se considera la distancia de 38 mm.

La interpretación de los resultados de las mediciones, según la experiencia en servicio, se indica en la Tabla V.7.

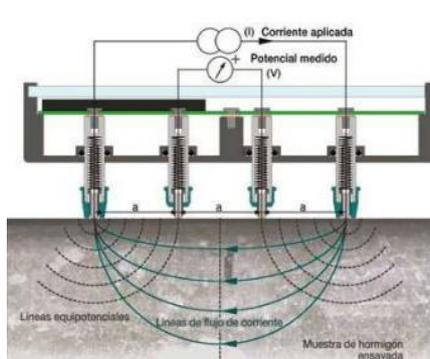


Figura V.14. Medición de resistividad con sondas Wenner



Figura V.15. Dispositivo comercial portátil para la medición de resistividad con sondas Wenner

Resistividad, kohm.cm	Riesgo de corrosión
> 20	Bajo
10-20	Intermedio
5-10	Alto
< 5	Muy alto

Tabla V.7. Riesgo de corrosión según la resistividad en el hormigón armado

- **Medición de potenciales eléctricos en la interfase acero-hormigón.** La medición de potenciales eléctricos presentes entre un electrodo de referencia y las armaduras embebidas en el hormigón parten del diseño básico de la formación de una célula electroquímica, Figura V.16.

Una hemicelda está representada normalmente por un electrodo de cobre en sulfato de cobre o plata en cloruro de plata. La segunda hemicelda está representada por el acero embebido en el hormigón; su potencial varía según humedad, temperatura, tipo y contenido de sales solubles, pH, etc.

La unión de ambas hemiceldas a través de un potencióstato digital de alta impedancia indica los valores termodinámicos que permiten obtener una visión comparativa de la actividad de corrosión del acero en el hormigón. Los valores indicados en la Tabla V.8 se corresponden con las experiencias en servicio.

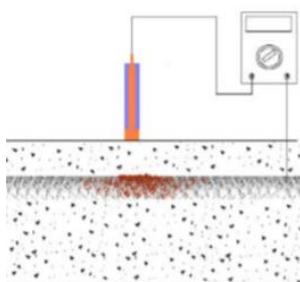


Figura V.16. Medición de potenciales eléctricos entre un electrodo de referencia y las armaduras embebidas en el hormigón

Electrodo de referencia		Tipo de corrosión
Cu / CuSO ₄	Ag / AgCl / 4M KCl	
> -200 mV	> -106 mV	Débil
- 201 a -350 mV	-107 a -256 mV	Intermedio
- 351 a -500 mV	-257 a -406 mV	Alto
< -500 mV	< -407 mV	Severo

Tabla V.8. Riesgo de corrosión según los potenciales eléctricos en el hormigón armado

- **Medición de la velocidad de corrosión.** Esta técnica, también llamada polarización lineal, se fundamenta en la medición de la resistencia de polarización del hormigón armado; se puede medir de dos formas:

Medición galvanoestática. Se aplica una pequeña corriente (ΔI) al acero y se controla la variación del potencial (ΔV).

Medición potencioestática. Se emplea un pequeño cambio de potencial ($\Delta V = 10-20$ mV) al acero y se mide el flujo resultante de corriente (ΔI).

Así, la resistencia a la polarización resulta el cambio de potencial sobre la corriente aplicada; con este valor y con una constante que depende de la pasivación del acero, se obtiene el valor de la densidad de corriente (velocidad de la corrosión), Tabla V.9. La ecuación desarrollada por Stern y Geary es la siguiente:

$$i_{\text{corr}} = B / R_p$$

donde $B = b_a b_c / [2,303 (b_a + b_c)]$

En la citada ecuación b_a y b_c son las pendientes anódica y catódica de la ecuación de Tafel.

Los tres ensayos mencionados son no destructivos y varían con la humedad, la presencia de aniones cloruros u otro tipo de iones que actúen como transportadores de carga eléctrica, el grado de carbonatación del hormigón, la temperatura, la porosidad, etc. En consecuencia, se concluye que la interpretación de los resultados en su conjunto resulta fundamental.

Estado de corrosión	i_{corr} ($\mu\text{A} / \text{cm}^2$)
Sin corrosión prevista	< 0,2
Corrosión previsible de 10-15 años	0,3-1,0
Corrosión previsible de 2-10 años	1,1-10,0
Corrosión previsible de 2 años o menos	> 10

Tabla V.9. Riesgo de corrosión según la medición de la velocidad de corrosión en estructuras de hormigón armado

V.2.3 Aspectos de la instalación y montaje

La protección natural contra la corrosión del acero en el hormigón armado y las estructuras concretas pretensadas funciona naturalmente cuando la alcalinidad del agua contenida en los poros del concreto pasiva el acero. Esta protección contra la corrosión es a largo plazo, si

el trabajo de construcción ha sido realizado según las reglas del buen arte y si no hay cambios probables que deterioren la pasividad en el periodo de vida útil. Sin embargo, deficiencias en el proceso de construcción en la grava y la densidad de la cubierta de concreto, así como la acción del cloruro y de los electrolitos (sales anticongelantes, agua de mar, gases de incineradores, etc.) pueden conducir a la despasivación; en esos casos, se requiere medidas adicionales de protección contra la corrosión.

Estas medidas deben conceder al concreto la mayor resistencia a los ambientes corrosivos o, si la despasivación ya tuvo lugar como resultado de un ataque severo contra el concreto, ellas deben implicar la acción protectora directa adicional. Existen básicamente tres formas de frenar el proceso de corrosión:

- Efecto barrera: normalmente se aplican revestimientos externos para frenar la entrada de CO₂, agua, cloruro, etc.
- Protección catódica: se diseñan sistemas para que la oxidación tenga lugar sobre otro metal y no en las armaduras del hormigón, ya sea por corriente impresa o por ánodos de sacrificio.
- Pasivación: se devuelve al hormigón las características originales (alta alcalinidad).

Actualmente la protección catódica se utiliza para proteger el acero del hormigón en puentes, muros de contención, estructuras marinas, depósitos para sal, plantas incineradoras de basura, etc.

La protección catódica no funciona en las estructuras de concreto pretensadas que tienen tubos revestidos (eléctricamente aislados); sin embargo, hay experiencias positivas con ánodos de zinc con conexión directa sin los tubos revestidos.

- **Criterios para la protección catódica.** Las investigaciones sobre hormigón armado protegido catódicamente han demostrado, que en condiciones desfavorables con cátodos aireados de gran área y ánodos húmedos de área pequeña, incluso en medios alcalinos ricos en aniones cloruro y también en medios descalcificados con adición de cloruro (neutros), la formación de la pila no se produce en potenciales desde -0,75 a -0,85 V (en relación a un electrodo de referencia de Cu/CuSO₄ saturado). Después de continuar los ensayos durante 6 meses, las muestras no evidenciaron ningún ataque corrosivo reconocible.

Las pruebas de drenaje y las mediciones iniciales no se deben hacer antes de los 28 días, desde que los ánodos se introducen en el sistema para permitir la hidratación del hormigón y asegurar el equilibrio de la humedad, ya que pueden afectar los valores de los potenciales eléctricos determinados.

La densidad de corriente de protección se limita a 20 mA/m² para evitar la posible reducción de protones en la interfase acero-hormigón (fragilización por hidrógeno). Las densidades de corriente usuales están entre 1 y 15 mA/m².

- **Diseño e instalación.** La decisión para proteger catódicamente las estructuras de hormigón armado depende de consideraciones técnicas y económicas. La protección catódica no resulta económica para para la protección del acero reforzado con una cubierta escasa de concreto.

Por otra parte, todas las áreas de las estructuras de hormigón armado deben ser tenidas en cuenta, particularmente donde hay altas concentraciones de iones cloruro en profundidades considerables. Para reparar esto, el concreto viejo contaminado con aniones cloruro debe ser previamente removido hasta niveles aceptables.

Si persiste un alto contenido de cloruro en profundidades mayores, entonces la corrosión continuará en esa zona. Dado que la capa superior reparada representa una nueva superficie que se comporta como cátodo, se incrementa el gradiente de potencial de la pila y consecuentemente, se promueve la corrosión en la capa más profunda. Experiencias negativas con reparaciones de esta clase son desafortunadamente bastantes frecuentes.

La protección catódica del acero en el hormigón requiere una continuidad eléctrica adecuada, para evitar pérdidas de corriente y asegurar la protección en toda la estructura. Para ello, los cables de medición se deben conectar al acero después de retirar el concreto en diversos puntos, separados extensamente uno de otro. Además, el acero se debe limpiar totalmente eliminando los productos de corrosión y cualquier tipo de suciedad en los puntos de contacto.

Valores superiores a 1 Ω indican baja continuidad; en esos casos, el acero de la estructura se debe entonces poner en cortocircuito con el resto del refuerzo que presenta una adecuada continuidad eléctrica.

El concreto flojo envejecido se debe eliminar antes de instalar el sistema de ánodos. Esto usualmente se logra con hidrolavado a alta presión o arenado; este método de limpieza produce una deseada

rugosidad de la superficie que asegura una buena adherencia del concreto que se aplica para la fijación de los ánodos. Las grietas en el concreto se deben cincelar hacia fuera de la base.

Cuando el concreto es nuevo o está envejecido pero firme sobre la superficie del acero, los ánodos pueden ser fijados con una sola capa de concreto a la superficie de la estructura, Figura V.17.

Por otro lado, cuando el concreto existente está flojo, usualmente se especifican dos capas de concreto rociado: el concreto pobremente adherido sobre la capa más alta del refuerzo se debe remover y luego se debe aplicar la primera capa de concreto. El ánodo se fija a esta capa y luego, se aplica una segunda capa de concreto, Figura V.18.

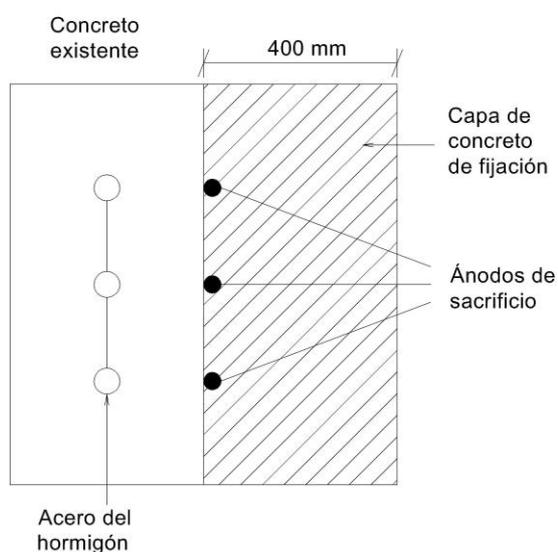


Figura V.17. Fijación de ánodos de sacrificio en concreto nuevo o envejecido pero firmemente adherido

- **Protección catódica con ánodos de sacrificio.** Como se mencionara, la protección catódica por ánodo de sacrificio se realiza normalmente con tres metales característicos: zinc (Zn), magnesio (Mg), aluminio (Al) y sus aleaciones. El zinc ha sido el material anódico clásico en el desarrollo de la protección catódica. Los ánodos de aleaciones de magnesio han sido también empleados con éxito, principalmente en la protección de estructuras que se encuentran en medios agresivos o de resistividad elevada, logrando una rápida polarización. El aluminio y sus aleaciones han sido empleados en los últimos años en protección de elementos en contacto con agua de mar.

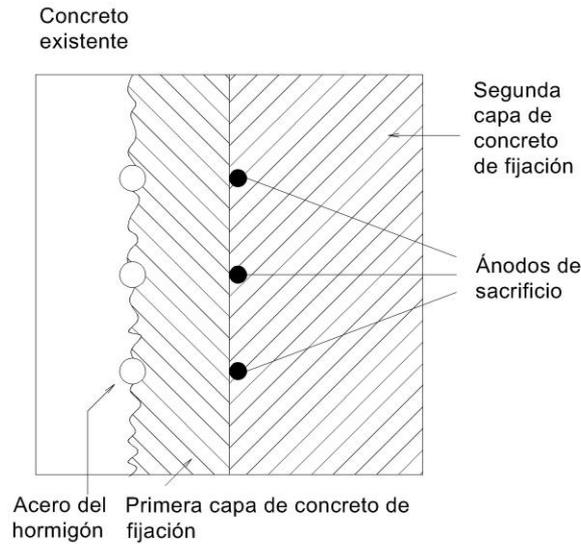


Figura V.18. Fijación de ánodos de sacrificio en concreto envejecido

Conociendo la superficie a proteger, la intensidad de corriente que drena cada ánodo, su peso y geometría, su resistencia eléctrica y la del medio, se puede diseñar un sistema galvánico de protección con una duración media de vida estimada.

La distribución superficial de la corriente en este sistema de protección catódica se logra ubicando el metal de sacrificio en toda la superficie del hormigón, Figura V.19.

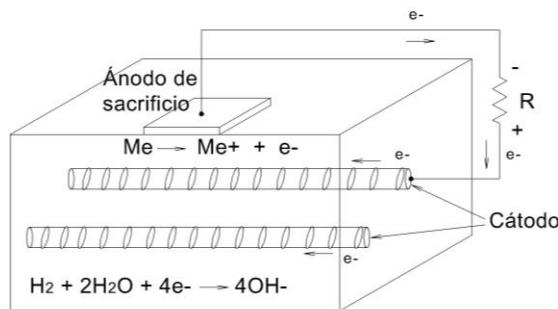


Figura V.19. Distribución de los ánodos de sacrificio sobre la superficie del hormigón armado

En estructuras de hormigón armado, resulta oportuno reiterar que el requerimiento de densidad de corriente varía según las condiciones que rodean a las armaduras. De esta forma, no resulta igual desde un punto

de vista técnico-económico, proteger una estructura de bajo riesgo de corrosión que un elemento expuesto a procesos corrosivos severos.

- **Protección catódica por corriente impresa.** De acuerdo a lo mencionado, este procedimiento consiste en unir eléctricamente la estructura a proteger al polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua (pura o rectificada) y un electrodo auxiliar que cierra el circuito al polo positivo. Los electrodos auxiliares se elaboran a base de ferrosilicio, grafito, titanio platinado, titanio-óxido de rutenio, etc.

La presencia de un electrolito (medio agresivo), que completa el sistema para que el proceso electrolítico se lleve a cabo, resulta indispensable, Figura V.20.

Un sistema de protección catódica por corriente impresa emplea un material anódico relativamente inerte, que cubra toda la superficie del hormigón cuyas barras de refuerzo se desean proteger. La utilización de una malla de titanio activado (MMO), cubriendo el exterior de la estructura de hormigón, proporciona una distribución de corriente uniforme. Una vez forrada la estructura con la malla, se aplica una capa de mortero para dejar la malla anódica integrada en el mismo electrolito en el que se encuentran las barras de acero, Figura V.21.

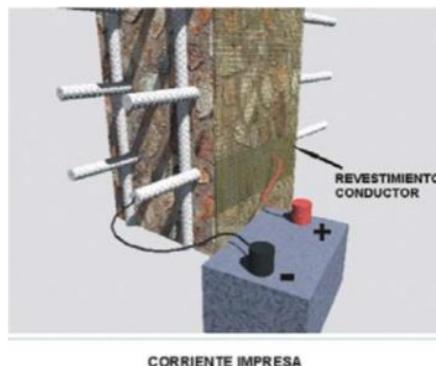


Figura V.20. Esquema general de la protección catódica del acero empotrado en el hormigón

La posibilidad de obtener mayor corriente drenada desde el transformador-rectificador hace que la protección catódica por corriente impresa sea aplicable, en muchas circunstancias, en donde los ánodos de sacrificio son poco efectivos o muy costosos por la cantidad necesaria.

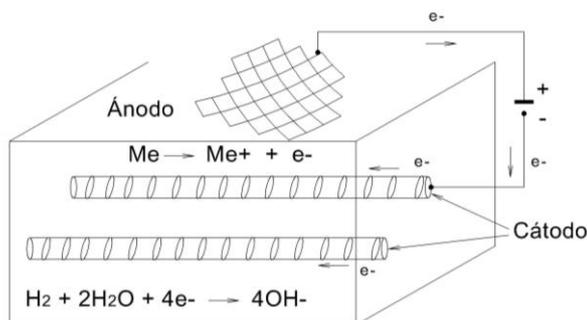


Figura V.21. Protección catódica por corriente impresa: malla de titanio activado (MMO) que reviste la estructura de hormigón

El diseño de protección es muy similar a la protección galvánica, pero el cálculo parte de la geometría de la estructura y la capacidad de corriente de los ánodos dispersores. A diferencia de los ánodos de sacrificio, la protección catódica por corriente impresa ofrece un tiempo de protección muy superior. El menor desgaste de los electrodos inertes y la regulación posterior de corriente una vez pasivada la estructura, hace que el requerimiento de corriente sea menor y así, mayor su durabilidad.

Los ánodos dispersores usados actualmente consisten en mallas finas de titanio cubiertas con óxidos, ánodos flexibles conformados por un alambre de cobre rodeado por un polímero de alta conductividad, y revestimientos de metal noble conductor.

Criterios basados en consideraciones termodinámicas (particularmente potencial eléctrico reversible y energía libre) y electroquímicas (especialmente sobrepotenciales, pasivación/despasivación y densidad de corriente de intercambio) permiten inferir la eficiencia de los sistemas de protección catódica.

Además de su función específica contra la corrosión, la protección catódica tiene efectos secundarios tales como la realcalinización del entorno de las armaduras, la descomposición del agua y reducción del contenido de humedad, la inactivación de bacterias anaeróbicas y aeróbicas por aumento del pH y la liberación de los aniones cloruro por generación de cloro.

V.3 PROTECCIÓN CATÓDICA EN ESTRUCTURAS PROTEGIDAS CON SISTEMAS DE PINTURA

Durante largo tiempo, la protección catódica y la protección por pinturas se ubicaron en lugares opuestos y exclusivos en lo referente a la protección contra la corrosión.

Los fabricantes de pinturas sostenían que un esquema protector de alta resistencia, adecuadamente diseñado y aplicado, resultaba el método anticorrosivo más efectivo.

Por su parte, los diseñadores de sistemas de protección catódica sostenían, que un sistema de este tipo construido en base a una buena ingeniería, resultaba suficiente para lograr la protección de todo tipo de estructuras.

Si bien ambas posiciones son correctas para ciertas estructuras, la protección más adecuada contra la corrosión, desde un punto de vista técnico-económico, se alcanza en la mayoría de los casos empleando el uso combinado de ambos sistemas.

V.3.1 Consideraciones generales sobre la protección combinada

El mecanismo de protección por sistema de pinturas, combinado con protección catódica por corriente impresa, se muestra en la Figura V.22.

La función de las películas de pintura, en un sistema mixto de protección, consiste en controlar el proceso de corrosión en alrededor del 98-99% del área total de la estructura. El área remanente no está protegida desde un punto de vista práctico en la mayoría de las situaciones ya que resulta inevitable la presencia de algunas fallas de la película inherentes a las operaciones involucradas particularmente durante la aplicación ("pinholes", gradientes de espesor de película seca, etc.) y a las condiciones operativas de la propia estructura (pérdida de adhesión por impactos, rayaduras por acción mecánica, desgaste por procesos abrasivos, etc.).

Por su parte, la protección catódica debe evitar o bien controlar la cinética del proceso corrosivo que eventualmente puede tener lugar en el 1-2% del área total de la estructura no protegido por el sistema de pinturas.

Como se mencionara, la velocidad de la corrosión metálica (pérdida de masa por unidad de área y tiempo) es directamente proporcional a la densidad de corriente que se debe inyectar para la protección de la misma, Tabla V.10. Lo citado implica que sólo una reducida área de la estructura es la que se debe multiplicar por la citada densidad de

corriente de protección requerida para calcular la intensidad de corriente.

La reducida cantidad de corriente conduce, a un dado potencial eléctrico, a un bajo consumo de energía en un tiempo considerado para la protección por corriente impresa y a una mayor vida útil de los ánodos de sacrificio; esto implica que los costos de protección catódica son mínimos cuando se complementa con un sistema de pinturas eficiente.

Resulta oportuno también mencionar, que a través del tiempo, el sistema de pinturas envejece y por lo tanto mayor área de la estructura debe estar protegida catódicamente; dado que ello, por lo arriba citado, incrementa los costos, usualmente resulta conveniente desde un punto de vista técnico-económico el reemplazo del sistema de pinturas cuando el área deteriorada alcanza aproximadamente el 10% del total.

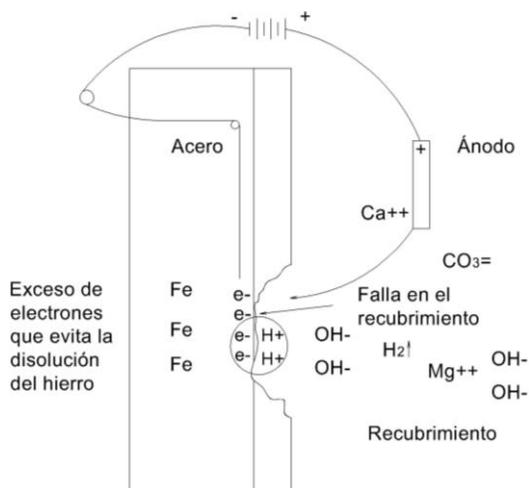


Figura V.22. Mecanismo combinado de protección por sistema de pinturas/protección catódica por corriente impresa

V.3.2. Propiedades deseables de los recubrimientos en el uso combinado con protección catódica

Las pinturas protectoras deben presentar tolerancia a los defectos de preparación de superficies, facilidad de aplicación por métodos diversos, aptitud para un secado/curado adecuado y rápido en diferentes medios ambientales, cumplimentar las exigencias en servicio y fácil reparación de las zonas dañadas. Los aspectos económicos y ecológicos también resultan fundamentales.

Medio agresivo	mA/m^2
Agua de mar	
Mar del Norte	90-160
Golfo Pérsico	80-110
Costa Oeste EE.UU.	80-90
Golfo de México	50-60
Suelo (no determinado)	10-30
Acero en suelo o agua de mar	
Revestimiento malo	Hasta 1,0
Revestimiento bueno	Hasta 0,03
Revestimiento excelente	0,003 o menor

Tabla V.10. Valores de corriente requeridos para lograr protección del acero en diferentes medios agresivos

Las reacciones de óxido-reducción (particularmente estas últimas), que ocurren cuando la protección catódica se aplica sobre una superficie pintada, tienen una influencia decisiva sobre la eficiencia del recubrimiento seleccionado.

El revestimiento, definido como de excelente performance y que requiere una baja densidad de corriente de protección ($0,003 \text{ mA/m}^2$ o menor, Tabla V.10), debe tener las siguientes propiedades:

- **Constante dieléctrica.** Debe ser lo suficientemente elevada para que con los potenciales aplicados en la protección catódica, los flujos de corriente sean reducidos; así, no se disminuye la capacidad de la película para actuar como membrana anticorrosiva.

Una alta constante dieléctrica de la película impide que la corriente fluya hacia el sustrato a través de la misma.

Por otro lado, las pinturas con baja constante dieléctrica permiten el flujo de corriente y el posterior desarrollo de depósitos catódicos sobre o debajo de la superficie del revestimiento, causando indeseables heterogeneidades estéticas y funcionales o bien su desprendimiento, respectivamente.

- **Adhesión de la película.** Debe presentar elevados valores en las condiciones operativas de la estructura. La adhesión de la película es una propiedad esencial; esta resulta sensiblemente menor en condiciones húmedas ya que el agua o vapor de agua en la interfase, por su característica fuertemente polar y reducido tamaño, compite con el material polimérico. El deterioro por desprendimiento producido por rozaduras, impactos, choques, etc. debe ser mínimo o nulo.

Se reconocen tres tipos de enlaces adhesivos: químico, polar y físico.

El enlace químico usualmente se debe a la reacción directa entre el material formador de película y el sustrato; un ejemplo clásico está constituido por las pinturas basadas en silicato de etilo hidrolizado (base solvente orgánico) o en silicatos alcalinos de alta relación sílice/álcali (base acuosa) como ligantes y en zinc metálico como pigmento. El enlace químico conduce a elevados valores de tensión de adhesión de la película.

La adhesión del tipo polar ocurre por las fuerzas atractivas que actúan entre el material polimérico y el sustrato; son idénticas a las que interaccionan entre átomos, moléculas y iones, estudiadas intensamente por van der Waals (dipolo-dipolo, Keeson; dipolo-dipolo inducido, Debye y distribución fluctuante de la densidad electrónica, London).

En las estructuras polares, los centros de las cargas eléctricas positivas y negativas no coinciden; la interacción se debe a la presencia de los dipolos que generan fuerzas de atracción debido a la presencia de cargas eléctricas opuestas. La adhesión debida sólo a las fuerzas de naturaleza polar es muy débil; en estos casos, la acción de la corriente debida a la protección catódica puede producir la delaminación y/o el ampollado de la película de pintura.

La adhesión física está asociada a la rugosidad superficial; el perfil que produce el anclaje está conformado por picos y valles dispuestos en la superficie del sustrato. El valor de la rugosidad superficial, generalmente se define en las especificaciones especialmente redactadas para la aplicación del sistema de pinturas; hay muchas formas de interpretar la rugosidad superficial, siendo la más frecuente la rugosidad máxima R_m (mayor distancia entre pico y valle adyacentes a lo largo de una determinada distancia).

El incremento de la rugosidad superficial aumenta el área real del sustrato; en consecuencia, ello conduce a una mejor adhesión de la película. Una superficie sin una adecuada limpieza y preparación previa, frecuentemente se encuentra contaminada con óxidos, material particulado generalmente de naturaleza higroscópica, suciedad biológica, etc.; esto impide la adecuada adhesión de la película al sustrato.

Las fallas de adhesión de la película, en estructuras protegidas sólo con un sistema multicapa de pinturas y especialmente en conjunción con protección catódica, pueden ser de dos tipos: (i) *Adhesiva*, cuando se produce totalmente en la interfase película/sustrato, Figura V.23 y (ii) *Cohesiva*, cuando la rotura se genera en la interfase entre dos

capas que constituyen el sistema protector o bien en el cuerpo de una misma capa, Figura V.24.

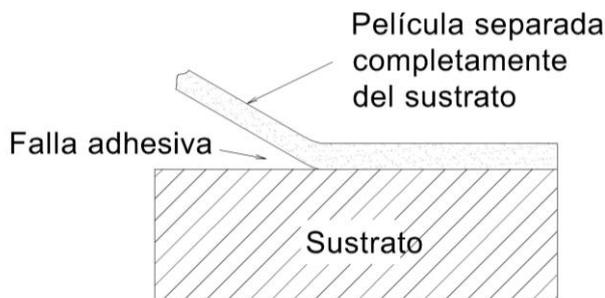


Figura V.23. Las fallas de adhesión en una pintura: falla adhesiva

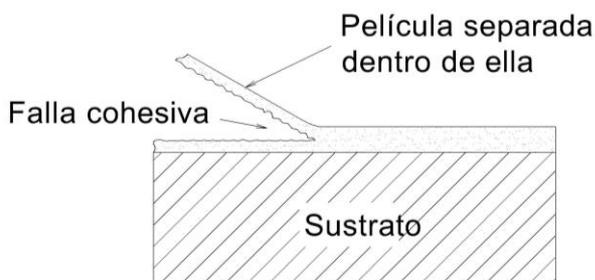


Figura V.24. Falla de adhesión cohesiva entre dos capas del sistema de pinturas

- **Ausencia de pigmentos reactivos.** La estabilidad dimensional de estos pigmentos se ve afectada por reacciones químicas en el interior de la película, en condiciones operativas de la estructura. Particularmente, cuando la reacción se produce en medios fuertemente alcalinos; así, por ejemplo, resulta oportuno mencionar el caso especial del aluminio laminar, que usualmente se incorpora a las pinturas para aumentar su resistencia a la transferencia de vapor de agua, dado que provoca por expansión volumétrica la destrucción de la película, generando fallas similares a las producidas por agrietado, cuarteado y escamación.

- **Resistencia iónica.** Debe ser elevada para controlar, en primera instancia el acceso de contaminantes desde el medio ambiente y, fundamentalmente, para generar una adecuada barrera física (inhibición por resistencia) que limite la migración; esto último, se corresponde con un incremento de la resistencia interna de la pila de

corrosión y, por lo tanto, con una sensible disminución de las corrientes anódicas y catódicas. Se concluye que la membrana debe actuar como barrera para controlar los procesos conducentes a la penetración de iones cloruro, sulfato, carbonato, etc. que inician o aceleran la cinética de los procesos corrosivos.

En aquellas pinturas susceptibles a la penetración iónica o que sean afectadas por la presencia del medio alcalino en la interfase película-acero que favorezca la penetración iónica, se produce el fenómeno de delaminación. Cuando esto ocurre, la película se desprende por la precipitación de un depósito calcáreo en dicha interfase.

- **Resistencia eléctrica.** En general, las películas de pintura orgánica e inorgánica presentan baja conductividad eléctrica, lo cual resulta deseable para controlar la cinética del proceso corrosivo.

La resistencia eléctrica de la película depende de la conductividad de sus componentes, es decir, de la polaridad de los mismos.

Por su parte, los pigmentos inorgánicos en general y los óxidos en particular son neutros para el balance de conductividad mientras que los orgánicos y los metálicos usualmente influyen en forma marcada.

En lo referente a los materiales formadores de película, ellos pueden ser muy polares (por ejemplo, resinas vinílicas de polivinil butiral), no polares (por ejemplo, caucho ciclizado) y otros con características de polaridad intermedia (por ejemplo, resinas epoxídicas).

Contemplando lo anteriormente mencionada, se concluye que el tipo y naturaleza de los componentes sólidos de la pintura deben ser cuidadosamente seleccionados.

- **Absorción de agua.** El valor de esta propiedad debe ser el más bajo posible para que un sistema de pinturas sea altamente eficiente, particularmente en condiciones de inmersión de la estructura y con protección catódica combinada; está relacionado con la cantidad de agua que resulta absorbida por la película, en condiciones de equilibrio, en los espacios intermoleculares del polímero pero muy particularmente en todas las interfases presentes en el sistema (sustrato/película de pintura, partículas de pigmento/ligante o agente tensioactivo, etc.), poros, discontinuidades, etc.

La absorción de agua resulta de significación debido a que de ella depende la constante dieléctrica del sistema; además, valores reducidos de agua de saturación conducen a baja conductividad eléctrica.

Además y como se mencionara que resulta altamente probable que la película en servicio se encuentre en contacto continuo o al menos en forma alternada (ciclos de humectación/secado) con agua, en esas condiciones, no deberá manifestar pérdida de adhesión (ampollamiento, escamación, delaminación, etc.), ablandamiento (disminución de la dureza, resistencia a la abrasión, excesiva flexibilidad, etc.) ni elevada retención (hinchamiento).

- Resistencia a la transferencia al vapor de agua. Este fenómeno es particularmente importante en los casos que el sustrato es de naturaleza metálica. Se refiere al pasaje de agua en forma molecular a través de la película seca que se comporta como una membrana permeable.

Esta característica depende fundamentalmente de la naturaleza del material formador de película; resulta importante relacionar la menor transferencia al vapor de agua con una mayor capacidad anticorrosiva.

Los sistemas de pinturas con elevadas velocidades de transferencia de vapor de agua son menos adherentes; el ingreso de vapor de agua a través de los poros de la película, cuyas paredes internas pueden presentar alta o baja polaridad, condensa en las discontinuidades de la película; dado que la mayor de ellas es generalmente la interfase sustrato/primera capa del sistema protector, el agua líquida altamente polar y de bajo tamaño molecular disminuye la adhesión polar de la película por “desplazamiento” del material formador de película.

- Resistencia a la formación de ampollas por hidrógeno. Se produce en sistemas de pinturas con elevados valores de *absorción de agua* y de *permeabilidad al vapor de agua*, en medios fuertemente ácidos (la reacción de reducción fundamentalmente es la del protón proveniente de la disociación del agua) y, como se mencionara, con potenciales de protección catódica muy negativos.

El hidrógeno atómico rápidamente forma la molécula de gas hidrógeno, ya sea en las fallas presentes en la estructura atómica del metal (vacancias, escalones, etc.) y también en la interfase metal-película de pintura; en este último caso, la presión del hidrógeno gaseoso, si supera la tensión de adhesión de la película, genera proyecciones usualmente denominadas ampollamiento.

Cuando la película es suficientemente porosa como para permitir el paso del gas hacia el exterior rápidamente sin permitir la acumulación, no se produce el ampollado. Entonces, habrá un exceso de iones hidroxilo que crearán un medio alcalino fuerte debajo de la película, disminuyendo la adhesión de aquellas que contengan pigmentos ácidos

o ligantes de acidez media a fuerte y destruyendo así, la película de pintura.

- **Resistencia a los álcalis.** Las estructuras pintadas, particularmente las industriales, están expuestas a eventuales salpicaduras de álcalis, ácidos, solventes, etc. Las películas deben presentar un adecuado comportamiento tanto durante contactos circunstanciales como prolongados (retención de brillo y color, ausencia de corrosión, etc.).

Cuando el sistema de pinturas actúa en conjunción con la protección catódica resulta esencial que las mismas presenten particularmente resistencia a los álcalis, dado que una de las reacciones catódicas principales desarrolla una alta concentración de iones hidroxilos (en este electrodo, se produce hidrógeno molecular y deja una alta concentración de iones hidroxilo que conducen a una elevada alcalinidad en la zona, valores de pH cercanos a 10).

Se concluye que las pinturas con material formador de película saponificable y componentes reactivos en medio alcalino no deben emplearse en sistemas combinados con protección catódica.

- **Resistencia a los fenómenos osmóticos.** Este fenómeno involucra el pasaje de agua a través de una membrana semipermeable (sistema multicapa de películas de pintura), de una solución más diluida a otra más concentrada, hasta alcanzar la condición de equilibrio (igual energía libre).

Todas las membranas orgánicas se comportan como semipermeables y la ósmosis tiene lugar principalmente cuando se aplica la cubierta protectora sobre superficies contaminadas con sales; esto último resulta frecuente en ambiente marino. Los pigmentos anticorrosivos solubles también promueven el citado pasaje de agua.

Los fenómenos osmóticos pueden conducir a elevadas presiones (algunas decenas de atmósferas) en la interfase sustrato/película de pintura y también entre capas, que promueven respectivamente la pérdida de adhesión propiamente dicha y la delaminación.

El movimiento de agua que se produce a través de la membrana cuando hay un gradiente de potencial eléctrico (protección catódica), agregado al gradiente de concentración, se conoce con el nombre de electroendósmosis; este fenómeno se produce cuando la película de pintura permite el flujo de corriente eléctrica a través de ella.

Las películas de pintura pueden absorber solamente una limitada cantidad de agua cuando se sumergen en agua de mar. El equilibrio se

alcanza cuando la presión relativa de vapor dentro de la película resulta igual a la presión relativa del vapor en el exterior.

Cuando la estructura además está protegida catódicamente (gradiente de potencial), más agua puede ser transportada hacia el interior de la película por el flujo de cationes solvatados: la solución interna se diluye ya que los cationes se desolvatan; por lo tanto, la presión de vapor se incrementa (Ley de Raoult).

Por otro lado, el gradiente de concentración actúa en sentido inverso y el agua puede ser transportada hacia la superficie de la película, es decir en sentido inverso al que genera el gradiente de potencial eléctrico: (i) el agua fluye libremente y abandona la película, mientras igual cantidad de líquido ingresa (equilibrio dinámico) o (ii) el agua se acumula en la interfase película-sustrato, incrementando su volumen y produciendo consecuentemente el ampollado de la película.

- **Espesor de película.** Es una variable muy importante dado que influye sobre todas las propiedades antes mencionadas; el espesor de película resulta en general directamente proporcional a los valores característicos de cada una de ellas.

La naturaleza del sustrato y las características del medio agresivo definen un espesor óptimo para cada sistema de pinturas. Altos espesores aseguran buenas propiedades de flujo, satisfactorio poder cubriente y reducida permeabilidad al vapor de agua, gases, etc. Sin embargo, espesores elevados generalmente conducen al deterioro de las propiedades fisicomecánicas y consecuentemente, a un desempeño en servicio menos eficiente.

La distribución del espesor de película y el valor medio óptimo son variables a controlar con el fin de asegurar la calidad del sistema. Generalmente la rugosidad del sustrato constituye una importante dificultad para su determinación; el espesor de película resulta un valor medio y depende, además de la rugosidad, del método de medida. El método de medida debe ser previamente seleccionado y exactamente definido.

Otras características igualmente deseables son las siguientes:

- **Resistencia al medio.** Esta propiedad se manifiesta, luego de prolongada exposición en las condiciones operativas de la estructura.

Las películas de pintura deben presentar adecuada dureza compatibilizada con la requerida flexibilidad (satisfactoria eficiencia plastificante durante el envejecimiento). Los sustratos en general y muy particularmente los metálicos presentan elevados coeficientes de

expansión lineal y volumétrica. La película de pintura, aún envejecida, debe acompañar los movimientos de contracción y expansión del material de base; para ello, debe presentar un comportamiento elástico (sin deformación permanente), luego de una elongación.

La naturaleza del polímero (las largas ramificaciones de las estructuras poliméricas) le confieren elasticidad; en caso de ausencia de estas últimas, se incorporan plastificantes en nivel adecuado para presentar un satisfactorio Índice de Young (relación entre la tensión y la deformación específica), sin disminuir excesivamente la dureza.

Igualmente deseables resultan la ausencia de cuarteado y agrietado (correcta selección del ligante según el medio de exposición, empleo de pigmentos no reactivos, etc.) y la mínima pérdida de adhesión de la película (óptima limpieza y perfil de rugosidad de la superficie, etc.).

- **Resistencia a la abrasión.** Las películas de pinturas en general, pero muy particularmente las industriales, están aplicadas sobre áreas expuestas a procesos abrasivos generados por desplazamiento relativos.

- **Resistencia a las bacterias y hongos.** Los microorganismos (bacterias y hongos) particularmente actúan en pinturas y recubrimientos de base acuosa (tipo "emulsión", diluibles con agua, etc.). La actividad biológica no es significativa en pinturas líquidas de base solvente orgánico, ni tampoco en la película seca de estos materiales.

Las bacterias desarrollan su ciclo biológico esencialmente en el envase, tomando como nutrientes algunos componentes orgánicos (aditivos reológicos, etc.). Generalmente, en primera instancia se observa una disminución de la viscosidad, luego un descenso del pH y finalmente un fuerte olor característico. Los bactericidas deben ser solubles en agua e incorporados en niveles adecuados.

Los hongos, por su parte, se desarrollan fundamentalmente en películas con elevados índices de absorción de agua. Los fungicidas deben ser oleosolubles para evitar ser lixiviados por la lluvia, por el agua de condensación en superficies frías, etc.

V.3.3 Selección del sistema de pinturas compatible con la protección catódica

En el intervalo de -0,8 a -0,9 V, las pinturas que exhiben adecuada compatibilidad con los sistemas de protección catódica están basadas en resinas fenólicas puras, en urea-formaldehído, en melamina-

formaldehído, en ésteres epoxídicos y en pinturas bituminosas. Los pigmentos inertes más utilizados son los óxidos de hierro de bajo contenido de sales solubles, el dióxido de titanio y el aluminio metálico.

Un caso particular es el de las películas inorgánicas de zinc, las que poseen la particularidad de permitir el pasaje de electrones (las mismas están concebidas para que el zinc se disuelva y provea al sustrato de protección catódica). Este tipo de pinturas no son afectadas si el potencial empleado en la protección catódica es igual o menor que el potencial desarrollado por la cupla hierro-zinc.

En el intervalo de -0,9 a -1,4 V se deben emplear pinturas de mayor calidad y por lo tanto, de mayor costo. El ligante puede ser del tipo epoxibituminoso, vinílico, caucho colorado, poliuretánico, etc. y el pigmento, aluminio metálico.

De las pinturas mencionadas, las epoxibituminosas y caucho clorado plastificado son las usualmente especificadas para estructuras enterradas e inmersión continua.

Por su parte, las poliuretánicas se suelen usar en estructuras industriales en contacto con aceites minerales y grasas; tienen, en general óptima elasticidad, flexibilidad y resistencia a la abrasión y al corte. Los usos más conocidos son en tubos hidráulicos, juntas, empaquetaduras, etc.

Resulta oportuno mencionar que las pinturas vinílicas, en conjunción con protección catódica, no deben aplicarse sobre una imprimación reactiva (*"wash primer" vinílico*), dado que se produce directamente la pérdida de adhesión (desprendimiento de la totalidad de la película), sin la formación de ampollas en forma previa; la falla descrita se atribuye a que la presencia de los iones hidroxilo producidos en la hemi-reacción catódica por reducción del agua (destruye la adhesión original que proporciona el ácido fosfórico de la impresión reactiva).

En el rango de -1,4 a -6,0 V, las pinturas que resisten las citadas tensiones son usualmente llamadas antigalvánicas; su aplicación está restringida a las cercanías de los ánodos.

Las pinturas antigalvánicas se formulan con pigmentos inertes y ligantes diversos, tales como cloropreno, resinas epoxídicas, epoxídicas combinadas con polietileno, poliésteres reforzados con fibra de vidrio, thiokol, etc. Usualmente, se formulan con aditivos reológicos que le confieren tixotropía, es decir, productos cuya viscosidad depende fuertemente del esfuerzo de corte a que se encuentran sometidos; se aplican con altos espesores de película seca (en algunos

casos, con valores superiores a los 1000 μm). La aplicación debe implementarse con equipos que permitan la proyección de productos tixotrópicos, de alto contenido de sólidos, etc. (por ejemplo, sopletes tipo "airless").

En todos los casos, la preparación de la superficie tiene fundamental importancia; en una primera instancia, se debe limpiar el sustrato (agua a presión, aplicación de desengrasantes, etc.) para eliminar por completo la suciedad (sales, polvos, micro y macro organismos, restos de pinturas, grasa y aceites, etc.) y además, posteriormente, se le debe conferir adecuada rugosidad superficial (arenado, granallado, etc.) para alcanzar una satisfactoria tensión de adhesión de la película de pintura.

En resumen, dado que el comportamiento de un sistema protector depende de las propiedades intrínsecas de la película de pintura, particularmente del material formador de película y de las del electrolito (temperatura, salinidad, pH, etc.), se concluye que el sistema de pintura debe seleccionarse contemplando fundamentalmente el potencial eléctrico que le otorga la protección catódica a la estructura.

V.3.4 Ensayos de despegue catódico

- **Generalidades del método.** Los productos de la reacción catódica afectan negativamente la adhesión entre el revestimiento y el sustrato; así, en muchos casos, el recubrimiento se separa del metal: este fenómeno se denomina delaminación catódica.

La reacción catódica, que tiene lugar en el borde de la delaminación, genera iones hidroxilo; estos ejercen la principal influencia destructiva sobre la adhesión del recubrimiento en la interfase con el sustrato metálico (pérdida de adhesión propiamente dicha). El valor del pH, en el frente de la delaminación, está determinado por los siguientes factores: (i) la velocidad a la que se produce la reacción catódica; (ii) la forma del frente de delaminación y (iii) la velocidad de difusión de los iones de hidroxilo en el frente de la delaminación.

La evidencia sugiere que el medio fuertemente alcalino ataca el óxido en la interfase y también puede hacerlo con el polímero, particularmente si el mismo es saponificable. La disolución de las capas de óxido de hierro deteriora el enlace entre el recubrimiento y el metal de base; además, el elevado pH conduce en muchos casos a una degradación localizada del polímero en la interfase.

El ensayo de despegue catódico consiste en un método de laboratorio para determinar, en forma relativa, la performance protectora contra la

corrosión de revestimientos aplicados sobre superficies exteriores de acero de estructuras enterradas o sumergidas (medio electrolítico); resulta oportuno mencionar que dichas estructuras pueden estar o no catódicamente protegidas (ánodos de sacrificio o corriente impresa), ya que las hemi-reacciones de reducción, en el propio proceso corrosivo, también alcalinizan dicha zona a elevados valores de pH (aproximadamente 11).

El método se basa en someter los recubrimientos aplicados sobre paneles de acero a tensiones eléctricas perfectamente definidas, en presencia de un electrolito altamente conductor; el ensayo se debe realizar a la máxima temperatura de operación continua que se estima estará expuesta la estructura en servicio, durante un lapso especificado. La temperatura máxima de operación de los sustratos revestidos la establece el fabricante.

El gradiente de potencial eléctrico es producido por una fuente de tensión constante. El revestimiento se discontinúa hasta el sustrato, de manera premeditada, simulando una falla que se puede producir durante el transporte o instalación (se provoca con mechas convencionales). Los resultados se determinan visualmente.

Las reacciones químicas que se desarrollan en el área de acero expuesta, propias de los procesos corrosivos y/o de la circulación controlada de corriente “inyectada” por el sistema de protección catódica, generan la delaminación del revestimiento en los bordes de dicha fallas; esta delaminación incrementa el área del acero expuesta al medio electrolítico.

En el ensayo de despegue catódico se supone que: (i) el área con reducida adhesión del revestimiento o directamente delaminada se genera por la tensión eléctrica aplicada, es decir que no atribuye a fallas de aplicación del revestimiento y (ii) que la cantidad de corriente eléctrica que circula por el panel de ensayo permite inferir la superficie con revestimiento dañado que demanda protección catódica.

El sistema de ensayo requiere un recipiente no conductor de la electricidad (vidrio, plástico, etc.), en el cual se dispone el electrolito (solución de carbonato de sodio, cloruro de sodio o sulfato de sodio); el nivel del electrolito se debe mantener constante, reponiendo con agua destilada si fuese necesario. La agitación debe mantener una temperatura uniforme; el gradiente en el interior de la celda no debe exceder 3 °C entre la parte superior e inferior del recipiente de ensayo.

El tamaño de la celda debe admitir la ubicación de los paneles a ensayar, adecuadamente distanciados entre sí como así también de los

laterales y del fondo de la cuba, con el fin de no perturbar las líneas del campo eléctrico generadas por la tensión eléctrica.

La fuente debe permitir alcanzar un potencial del panel a ensayar de 1,5 y 3,5 V, con respecto a un electrodo de referencia (usualmente Cu/CuSO₄ saturado, de tubo convencional de plástico o vidrio, con tapón poroso), medido con un voltímetro electrónico. El electrodo de referencia se coloca en el electrolito por un breve lapso para evitar la contaminación de la solución de CuSO₄ (por ejemplo, no más de 20 s).

Los citados potenciales se deben a que usualmente se especifican ensayos de despegue catódico que implican las siguientes condiciones: (i) ensayos acelerados de control de calidad a 3,5 V, termostalizando el sistema a 65 °C durante 24 h o bien a 1,5 V, a la citada temperatura pero con una extensión de 48 h y (ii) ensayos de aprobación del revestimiento a 1,5 V, 20 °C y durante 30 días.

En el interior de la cuba se dispone como contra-electrodo un ánodo dispersor de acero, platino, titanio o titanio platinado.

Finalizado el ensayo, la probeta se lava con abundante agua corriente; luego, se realiza la evaluación de la performance de la siguiente manera:

- Se observa toda la superficie para detectar posibles nuevas fallas y los eventuales desprendimientos del revestimiento en los bordes de la falla previamente generada.
- Se realizan cortes en cruz sobre el revestimiento hasta el sustrato metálico, con una separación aproximadamente de 45° entre sí; el largo del corte alcanza generalmente 80 mm, contabilizados a partir de la falla provocada.
- Se mide la longitud despegada del revestimiento, en el sentido radial, a lo largo de cada uno de los cuatro cortes; el examen físico de la falla se realiza habitualmente empleando un cuchillo de punta afilada.
- Se informa la longitud del revestimiento despegado en milímetros, en cada uno de los cuatro cortes o bien se calcula el área de un círculo equivalente con la longitud promedio despegada.

- Ejemplo de despegue catódico con pinturas epoxi en cañerías.
Los revestimientos epoxídicos se obtienen por polimerización sobre la propia superficie de acero; generalmente, en el caso de las pinturas epoxi líquidas (resinas de bajo peso molecular) se emplean catalizadores para producir el curado a temperatura ambiente y en el

caso de las resinas epoxi en polvo (polímeros de elevado peso molecular) el curado se produce por acción térmica a la temperatura recomendada por el fabricante.

La superficie de acero, previo a la aplicación del revestimiento, se debe limpiar con el fin de eliminar la suciedad orgánica y/o inorgánica como así también todo contaminante del medio ambiente; luego, la cañería debe granallarse o arenarse al grado Sa 2½ de la norma SIS 05 59 00/67, con el fin de obtener una rugosidad máxima Rm de 80 ± 20 µm.

El espesor mínimo de película, para recubrimientos convencionales, es de 350 µm y para protecciones especiales de 500 µm. La aplicación debe realizarse a una humedad relativa (HR) inferior al 85%; en todos los casos, la temperatura de la superficie a pintar debe estar 3 °C por encima del punto de rocío para evitar la condensación de la humedad ambiente.

El despegue catódico debe evaluarse a la máxima temperatura de operación de la cañería. Los requisitos para la homologación, por ejemplo para pinturas epoxi en polvo y líquidas con solventes, se llevan a cabo durante 28 días; en cambio, para la confirmación de la eficiencia de la pintura, se puede realizar un ensayo de 24 horas de duración, a 65 °C y 3,5 V. La Tabla V.11 incluye los citados requisitos y el método de ensayo, CAN/CSA-Z245.20.

Propiedad	Radio máximo de despegue, mm
Despegue catódico (24 h; 65 °C; 3,5 V)	6,5
Despegue catódico (28 días; 20 °C; 1,5 V)	8,5
Despegue catódico (28 días; 65 °C; 1,5 V)	20,0

Tabla V.11. Requisitos de despegue catódico para pinturas epoxi

Los citados valores de aceptación para 20 °C resultan admitidos para temperaturas de trabajo entre 20 y 64 °C, mientras que los establecidos para el ensayo a 65 °C para temperaturas operativas entre 65 y 94 °C.

Resulta oportuno mencionar que la aparición de otras fallas de la película motiva el rechazo de la pintura ensayada.

- **Control de la delaminación catódica.** Los metales empleados en la industria se procesan especialmente para minimizar la delaminación catódica; la superficie metálica se modifica químicamente en forma previa aplicando un pretratamiento (fosfatos alcalinos, silicatos solubles, imprimantes vinílicos, etc.).

Las principales variables que influyen sobre la delaminación catódica en la interfase sustrato/recubrimiento orgánico son las siguientes:

- La superficie del metal no debe estar sin protección o presentar discontinuidades en la película protectora con el fin de limitar el acceso de reactivos del medio de exposición a la superficie metálica (agua, oxígeno, etc.). La presencia de óxidos cataliza positivamente la reacción de reducción de oxígeno generando, como se mencionara, iones hidroxilo en la interfase que promueven el proceso de delaminación; se concluye que la velocidad de formación de los iones hidroxilo debe ser minimizada.

- La interfase sustrato metálico/revestimiento debe presentar muy baja conductividad eléctrica; los electrones para la reacción catódica pueden ser suministrados por una fuente de alimentación externa o por la reacción anódica de la pila de corrosión. La reducción de la velocidad de la reacción catódica (etapa determinante de la velocidad global del proceso corrosivo) se puede implementar aplicando directamente sobre el metal una capa no metálica con pobres propiedades conductoras de electrones y con mínima o nula características catalíticas de las posibles reacciones catódicas: (i) reducción de protones en medios fuertemente ácidos ($2 \text{H}^{++} + 2 \text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$) o (ii) reducción de oxígeno a valores de pH neutros y alcalinos ($\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e} \leftrightarrow 2 \text{OH}^-$). Ambas reacciones tienen lugar sólo sobre la superficie de un sólido; la primera reacción ocurre más fácilmente sobre el metal desnudo mientras que la segunda sobre el metal oxidado, pero ambas alcanzan el área (aumento de pH), lo cual desempeña un rol fundamental en la delaminación catódica. Se concluye que la capa en la interfase debe ser catalíticamente inactiva para ambas reacciones.

- La superficie del sustrato debe ser rugosa para mejorar la adhesión en la interfase; la rugosidad se incrementa por ataque químico pero preferentemente por arenado y granallado o bien generando la formación de un producto de reacción de elevada área superficial (poroso). Además, estas superficies rugosas tienen la característica de reducir la delaminación catódica ya que disminuyen la cinética del proceso corrosivo al proporcionar un mayor camino difusional de los cationes hacia el lugar de la generación de los iones hidroxilo (formación de los productos de la corrosión metálica).

- La región de la interfase sustrato/revestimiento debe ser resistente al ataque alcalino: el proceso de delaminación se produce como consecuencia del ataque del óxido formado en la superficie del metal o bien por la degradación de algunos componentes del revestimiento (por ejemplo, saponificación). Si bien la delaminación tiene lugar en todos

los casos por la disminución de la adhesión del revestimiento, es más rápido y frecuente el deterioro de este último que la disolución de los óxidos. La interfase ideal incluye un revestimiento altamente resistente a los álcalis.

BIBLIOGRAFÍA

- Andr ea Kalendova. Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings. *Progress in Organic Coatings*, 46 (4), 324-332, 2003.
- P.A. S rensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell. Anticorrosive coatings: a review. *Journal of Coatings Technology and Research*, 6 (2), 135-176, 2009.
- C.A. Giudice, J.C. Ben tez. Optimising the corrosion protective abilities of micaceous iron oxide containing primers, *Anticorrosion Methods and Materials*, 47 (4), 226-232, 2000.
- C.A. Giudice, J.C Ben tez, A.M. Pereyra. Influence of extender type on modified lamellar zinc rich primers, *Journal of Coatings Technology Research*, 4 (1), 291-306, 2004.
- L.H. Yang, F.C. Liu, E.H. Han. Effects of P/B on the properties of anticorrosive coatings with different particle size. *Progress in Organic Coatings*, 53 (2), 91-98, 2005.
- G. Canosa, P.V. Alfieri, C.A. Giudice. Environmentally friendly, nano lithium silicate anticorrosive coatings. *Progress in Organic Coatings*, 73, 178-185, 2012.
- J. Havl k, A. Kalendova, D. Vesely. Electrochemical, chemical and barrier action of zinc dust/anticorrosive pigments containing coatings. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68 (5-6), 1101-1105, 2007.
- A.M. Pereyra, G. Canosa, C.A. Giudice. Nanostructured Protective Coating Systems, Fireproof and Environmentally Friendly, Suitable for the Protection of Metallic Substrates. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49, 2740-2746, 2010.
- A. Bastos, M. Zheludkevich, M.A. Ferreira. SVET investigation on the modification of zinc dust reactivity. *Progress in Organic Coatings*, 63, 282-287, 2008.
- B. Muller, B.; Langenbucher, J. Complete corrosion inhibition of lamellar zinc pigment in aqueous alkaline media. *Corrosion Science*, 45, 395-408, 2003.
- C.A. Giudice, G. Canosa, P.V. Alfieri. Hybrid Finishing Coatings Applied on Laminar Zinc Primers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 8223-8229, 2013.
- I. D az, B. Chico, D. De La Fuente, J. Simancas, J.M. Vega, M. Morcillo. Corrosion resistance of new epoxy-siloxane hybrid coatings. A laboratory study. *Progress in Organic Coatings*, 69, 278, 2010.
- J.R. Vilche, E.C. Bucharsky, C.A. Giudice. Application of EIS and SEM to evaluate the influence of pigment shape and content en ZPR formulations on the corrosion prevention of naval steel. *Corrosion Science*, 44, 1287, 2002.

- A.C. Bastos, M.L. Zheludkevich, I. Klüppel, G. Grundmeier, M.G.S. Ferreira. Modification of zinc powder to improve the corrosion resistance of weldable primers. *Progress in Organic Coatings*, 69,184, 2010.
- A. Gergely, E. Pfeifer, I. Bertóti, T. Török, E. Kálmán. Corrosion protection of cold-rolled steel by zinc-rich epoxy paint coatings loaded with nano-size alumina supported polypyrrole. *Corrosion Science*, 53, 3486, 2011.
- C.A. Giudice, A.M. Pereyra. *Tecnología de pinturas y recubrimientos. Componentes, formulación, manufactura y control de calidad*; Editorial edUTecNe: Argentina, 2009.
- N. Arianpouya, M. Shishesaz, A. Ashrafi. Analysis of synergistic effect of nanozinc/nanoclay additives on the corrosion performance of zinc-rich polyurethane nanocomposite coatings. *Polymers Composition*, 33, 1395, 2012.
- A.M. Pereyra, C.A. Giudice, L. Herrera, F. Echeverría, J. Castaño. Tri-pigmented anticorrosive coatings based on metallic zinc as inhibitor. *Surface Coatings International*, 89, 245, 2006.
- H. Gardner, G. Sward. *Paint Testing Manual, ASTM STP 500*; ASTM: West Conshohocken, PA, 1972; Chapter 6.1.
- Y. Mao, M. Jia. Application of glass flakes in novolac-epoxy vinyl ester resin anticorrosive coatings. *Beijing Huagong Daxue Xuebao (Ziran Kexueban)*. *J. Beijing Univ. Chem. Technol. (Nat. Sci. Ed.)*, 34, 145, 2007.
- M.A. Al Maadeed, R. Kahraman, P. Noorunnisa Khanam, N. Madi. Date palm wood flour/glass fiber reinforced hybrid composites of recycled polypropylene: Mechanical and thermal properties. *Materials and Design*, 42, 289, 2012.
- N. Kouloumbi, L.G. Ghivalos, P. Pantazopoulou. Effect of quartz filler on epoxy coatings behavior. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 12, 135, 2003.
- A.M. Gómez, C.C. Alzate, A. Márquez, J.W. Restrepo, F. Jaramillo. Efecto de la temperatura sobre la resistencia a la tracción de algunos refuerzos de fibras para matrices cerámicas o poliméricas. *Revista EIA*, 11, 65, 2009.
- D. Kunal, D. Ray, C. Banerjee, N.R. Bandyopadhyay, S. Sahoo, A.K. Mohanty, M. Misra, M. Physicomechanical and Thermal Properties of Jute-Nanofiber-Reinforced Biocopolyester Composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 2775, 2010.
- K.F. El-Nemr, M.A. Ali, M.M. Hassan. Waste newsprint fibers for the reinforcement of radiation-cured (styrene-butadiene rubber)-based composites. Part II characterization and thermal properties. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 18, 228, 2012.

- M. Breusing, C. Ropers, T. Elsaesser. Ultrafast Carrier Dynamics in Graphite. *Physical Review Letters*, 102, 1, 2009.
- F.L. Riley. Silicon Nitride and Related Materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 245, 2004.
- G. Canosa, P.V. Alfieri, C.A. Giudice. High-solids, one-coat paints based on aliphatic epoxy resin-siloxanes for steel protection. *Progress in Organic Coatings*, 77, 1459-1464, 2014.
- I. Marcu, E.S. Daniels, V.L. Dimonie, C. Hagiopol, J.E. Roberts, M.S. El-Aasser. Incorporation of Alkoxysilanes into Model Latex Systems: Vinyl Copolymerization of Vinyltriethoxysilane and n-Butyl Acrylate. *Macromolecules*, 36, 328-332, 2003.
- M.K. Beyer. The mechanical strength of a covalent bond calculated by density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 112, 7307-7312, 2000.
- M.V. Kahraman, M. Kuşçu, Y. Menciloğlu, N. Kayaman-Apohan, A. Güngör. The novel use of organo alkoxy silane for the synthesis of organic-inorganic hybrid coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 2143-2151, 2006.
- A. Durán, Y. Castro, M. Aparicio, A. Conde, J.J. de Damborenea. Protection and surface modification of metals with sol-gel coatings. *International Materials Reviews*, 52, 175-192, 2007.
- J.P. Pascault, R.J.J. Williams. *Epoxy Polymers*, first ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2009.
- A. Prabu, M. Alagar. Mechanical and thermal studies of intercross-linked networks based on siliconized polyurethane-epoxy/unsaturated polyester coatings. *Progress in Organic coatings*, 49, 236-243, 2004.
- E. Sharmin, L. Imo, S.M. Ashraf, S. Ahmad. Acrylic-melamine modified DGEBA-epoxy coatings and their anticorrosive behavior. *Progress in Organic coatings*, 50, 47-54, 2004.
- D.K. Chattopadhyay, S.S. Panda, K.V.S.N. Raju. Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings. *Progress in Organic coatings*, 54, 10-19, 2005.
- R. Mafi, S.M. Mirabedini, R. Naderi, M.M. Attar. Effect of curing characterization on the corrosion performance of polyester and polyester/epoxy powder coatings. *Corrosion Science*, 50, 3280-3286, 2008.
- P. Liu, J. Song, L. He, X. Liang, H. Ding, Q. Li. Alkoxysilane functionalized polycaprolactone/polysiloxane modified epoxy resin through sol-gel process. *European Polymer Journal*, 44, 940-951, 2008.

- R.R. Pant, J.L. Buckley, P.A. Fulmer, J.H. Wynne, D.M. McCluskey, J.P. Phillips. Hybrid siloxane epoxy coatings containing quaternary ammonium moieties. *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 3080-3086, 2008.
- S. Ahmad, A.P. Gupta, E. Sharmin, M. Alam, S.K. Pandey. Synthesis, characterization and development of high performance siloxane-modified epoxy paints. *Progress in Organic coatings*, 54, 248-255, 2005.
- W. Ji, J. Hu, L. Liu, J. Zhang, C. Cao. Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers. *Surface and coatings technology*, 201, 4789-4795, 2007.
- J.R. Svendsen, G.M. Kontogeorgis, S. Kiil, C.E. Weinell, M. Grønlund. Adhesion between coating layers based on epoxy and silicone. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, 678-686, 2007.
- M. Shon, H. Kwon. Comparison of surface modification with amino terminated polydimethylsiloxane and amino branched polydimethylsiloxane on the corrosion protection of epoxy. *Corrosion Science*, 51, 650-657, 2009.
- P.H. Suegama, H.G. de Melo, A.A.C. Recco, A.P. Tschiptschin, I.V. Aoki. Corrosion behavior of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*, 202, 2850-2858, 2008.
- X. Wang, G. Li, A. Li, Z. Zhang. Influence of thermal curing on the fabrication and properties of thin organosilane films coated on low carbon steel substrates. *Journal of materials processing technology*, 186, 259-264, 2007.
- D. Wang, G.P. Bierwagen. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in organic coatings*, 64, 327-338, 2009.
- M.P. Schultz. Frictional Resistance of Antifouling Coating Systems. *Journal of Fluids Engineering*, 126 (6), 1039-1047, 2005.
- M.W. Mittelman, J. Packard, A.A. Arrage, S.L. Bean, P. Angell, D.C. White. Test systems for determining antifouling coating efficacy using on-line detection of bioluminescence and fluorescence in a laminar-flow environment. *Journal of Microbiological Methods*, 18 (1), 51-60, 1993.
- B. Mizrahi, X. Khoo, H.H. Chiang, K.J. Sher, R.G. Feldman, J.J. Lee, S. Irusta, D.S. Kohane. Long-Lasting Antifouling Coating from Multi-Armed Polymer. *Langmuir*, 29 (32), 10087-10094, 2013.
- D. Howell, B. Behrends. A methodology for evaluating biocide release rate, surface roughness and leach layer formation in a TBT-free, self-polishing antifouling coating. *The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, 22 (5), 303-315, 2006.

- L.D. Chambersa, K.R. Stokes, F.C. Walsh, R.J.K. Wood. Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201 (6), 3642-3652, 2006.
- P. Buskens, M. Wouters, C. Rentrop, Z. Vroon. A brief review of environmentally benign antifouling and foul-release coatings for marine applications. *Journal of Coatings Technology and Research*, 10 (1), 29-36, 2013.
- P. Pedefferri. Cathodic protection and cathodic prevention. *Construction and Building Materials*, 10 (5), 391-402, 1996.
- J. Morgan. Cathodic protection, 2nd printing edition. ARRB Group Limited, Vermont South, Victoria, 519 pp, 1993.
- Handbook of Cathodic Corrosion Protection. Walter von Baeckmann, Wilhelm Schwenk, Werner Prinz editors. Gulf Professional Publishing, USA, 567 pp, 1997.
- X. Chen, X.G. Li, C.W. Du, Y.F. Cheng. Effect of cathodic protection on corrosion of pipeline steel under disbanded coating. *Corrosion Science*, 51 (9), 2242-2245, 2009.
- C.L. Page, G. Sergi. Developments in Cathodic Protection Applied to Reinforced Concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 12 (1), 8-15, 2000.
- S. Touzain, Q. Le Thu, G. Bonnet. Evaluation of thick organic coatings degradation in seawater using cathodic protection and thermally accelerated tests. *Progress in Organic Coatings*, 52 (4), 311-319, 2005.
- A.M. Hassanein, G.K. Glass, N.R. Buenfeld. Protection current distribution in reinforced concrete cathodic protection systems. *Cement and Concrete Composites*, 24 (1), 159-167, 2002.
- S.A. Shipilov, I.L. May. Structural integrity of aging buried pipelines having cathodic protection. *Engineering Failure Analysis*, 13 (7), 1159-1176, 2006.
- Cathodic Protection of Steel in Concrete. P.M. Chess, J.P. Broomfield editors. Taylor and Francis. USA, 188 pp, 2005.

ANTECEDENTES CURRICULARES DE LOS AUTORES

Giudice, Carlos Alberto. Ingeniero Químico y Doctor en Ingeniería (PhD), Universidad Nacional de La Plata. Secretario de Ciencia, Tecnología y Posgrado de la Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional La Plata (UTN - FRLP). Director de la Carrera Doctorado en Ingeniería, mención Materiales (UTN), Profesor Titular en la Facultad Regional La Plata, ex Investigador Principal del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Profesor de cursos de posgrado dictados en Latinoamérica, Europa y Asia. Autor y coautor de más de 200 trabajos en revistas y memorias de congresos internacionales, 5 libros y 40 capítulos de libros. Premios: Rodolfo Milione, Sociedad Argentina de Tecnólogos en Recubrimientos (SATER) y Cámara de la Industria de la Pintura de la República Argentina (CIP), 2008 e Ingeniero Juan Sábató, Universidad Tecnológica Nacional, 2009. Nominaciones y distinciones: Research Board of Advisors 1999, The American Biographical Institute, North Carolina, USA, 1999; Profesor Visitante Sembrador de Estrellas, Universidad de Antioquia, Colombia, 2005; Top 100 Scientists, International Biographical Centre IBC, Cambridge, England, 2004, 2012 y 2016; datos biográficos y actividad desempeñada en Who's Who in America y Who is Who in the World, Marquis Who's Who, USA, 1998-2016.

Canosa, Guadalupe. Ingeniera Química y Doctora en Ingeniería, mención Materiales (PhD), Universidad Tecnológica Nacional (UTN); el tema de su tesis doctoral, dirigida por el Dr. Giudice, fue tratamiento de maderas por impregnación y aplicación de cubiertas superficiales para la protección contra el deterioro biológico y la acción del fuego. Investigadora Adjunta del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y Profesora Adjunta DE en la Facultad Regional La Plata (FRLP) de la UTN. Coordinadora en la FRLP de la Carrera Doctorado en Ingeniería, mención Materiales. Responsable de la línea de investigación "Tratamientos protectores de materiales" en el CITEMA (Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales). Profesora de cursos de posgrado y co-autora de numerosos trabajos de investigación científico-tecnológicos presentados en congresos de la especialidad y publicados en revistas indizadas de difusión internacional.
