

Tópico: S06. Corrosión, protecciones y electroquímica

Pinturas anticorrosivas inteligentes: una alternativa eco-amigable para la protección del acero

S. Roselli^{a*}, M.V. Revuelta^a, M.C. Deyá^a, R. Romagnoli^a

^a CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas. (CICPBA-CONICET, La Plata). Av. 52 s/n entre 121 y 122, La Plata, C.P. B1900AYB, Argentina

* Autor correspondiente. Dirección de correo electrónico: estelectro@cidepint.gov.ar

ABSTRACT

Organic coatings are the most common option to protect metal structures from corrosion. Phosphates have been, for long, the principal substitutes of traditional inhibitors in anticorrosive paints, however, they also cause a negative impact on the environment.

Currently, rare earth ions (cerium, lanthanum, etc.) are a considered alternative due to their use as cathodic inhibitors forming insoluble hydroxides. Their low toxicity and relative abundance in nature, make them economically competitive.

Zeolites are natural aluminosilicates with the ability of exchanging cations reversibly without important changes in their structure.

The aim of this work was to formulate, elaborate and evaluate anticorrosive paints employing modified zeolites with lanthanum ions in order to replace, partially or totally, zinc phosphate.

In a first step, the corrosion inhibitory capacity of lanthanum ions was studied by corrosion potential measurements, employing a steel electrode immersed in suspensions containing different concentrations of the inhibitive ion. After 24 h of immersion, the formed film was observed by SEM and the composition determined by EDXs. The corrosion rate (I_c) of steel immersed in the solution, was also obtained from polarization curves. Finally, zeolites were modified with lanthanum ions by cationic exchange.

The protective capacity of paints was evaluated applying different electrochemical techniques: corrosion potential (E_c), ionic resistance (R_i) and electrochemical noise (ENM). In every case, a 0.5 M NaCl solution was used as the electrolyte. Likewise, accelerated aging tests in salt spray and humidity chambers were performed.

Results show that zinc phosphate could be replaced by lanthanum-exchanged zeolites, observing a good correlation between results obtained by electrochemical techniques and accelerated tests.

Keywords: Anticorrosive paints, Zeolites, Rare earth ions.

RESUMEN

Las cubiertas orgánicas, son la opción más empleada para la protección de estructuras metálicas. Los fosfatos han sido los principales sustituyentes de los inhibidores tradicionales empleados en la elaboración de pinturas anticorrosivas, aunque también causan un negativo impacto al medio ambiente.

Actualmente, los iones de tierras raras (cerio, lantano, etc.) son una alternativa que está siendo considerada debido a que estos compuestos forman hidróxidos insolubles, lo que les permitiría actuar como inhibidores catódicos. Además, poseen baja toxicidad y son económicamente competitivos debido a su abundancia relativa en la naturaleza.

Las zeolitas, aluminosilicatos naturales, poseen la capacidad de intercambiar cationes reversiblemente sin importantes cambios en su estructura.

El objetivo de este trabajo fue formular, preparar y evaluar pinturas anticorrosivas empleando zeolitas modificadas con iones lantano; las que reemplazarían total o parcialmente el contenido de fosfato de zinc.

Inicialmente se evaluó la capacidad inhibidora del ion lantano mediante medidas de potencial de corrosión, empleando un electrodo de acero sumergido en suspensiones con distintas concentraciones del ion inhibidor. Luego, la película formada fue observada tras 24 horas de inmersión mediante SEM y su composición determinada por EDXs. La velocidad de corrosión (I_c) del acero inmerso en las soluciones fue obtenida de las curvas de polarización. Por último, se modificaron zeolitas con iones lantano mediante intercambio iónico.

La capacidad protectora de las pinturas fue evaluada aplicando diferentes técnicas electroquímicas: potencial de corrosión (E_c), resistencia al flujo de iones (R_i), y ruido electroquímico (ENM). En todos los casos el electrolito empleado fue una solución 0,5M de NaCl. Asimismo, se efectuaron ensayos de envejecimiento acelerado en cámaras de niebla salina y humedad.

Los resultados muestran que el contenido de fosfato de zinc podría ser reemplazado por zeolitas intercambiadas con lantano, observando una buena correlación entre los resultados obtenidos mediante ensayos electroquímicos y por envejecimiento acelerado.

Palabras Clave: Pinturas anticorrosivas, Zeolitas, Iones de tierras raras.

1. Introducción

El fosfato de zinc y sustancias relacionadas se convirtieron en los principales sustitutos de inhibidores tóxicos empleados comúnmente en las pinturas. Tres generaciones de fosfatos se han introducido en el mercado, siendo el precursor de fosfato de zinc [1-3]. Sin embargo, este también está siendo cuestionado por su impacto negativo en el medio ambiente. Más recientemente, el reto en el campo de la tecnología de pinturas es formular recubrimientos inteligentes que proporcionen una respuesta selectiva óptima a algún estímulo externo; por ejemplo la corrosión. Idealmente, un recubrimiento anticorrosivo a base de un pigmento inhibidor inteligente, generará o liberará el inhibidor sólo cuando sea demandado por el inicio del proceso de corrosión [4]. El objetivo de esta investigación fue desarrollar una zeolita modificada, destinada a sustituir los fosfatos en pinturas anticorrosivas. La zeolita modificada se obtuvo por intercambio iónico con nitrato de lantano (III). Las propiedades anticorrosivas de los iones La(III) se estudiaron mediante técnicas electroquímicas sobre acero SAE 1010. Luego, se formularon pinturas con la zeolita intercambiada. El comportamiento anticorrosivo de las pinturas fue evaluado mediante ensayos de envejecimiento acelerado (cámaras de niebla salina y de humedad) y electroquímicos (resistencia iónica, potencial de corrosión y ruido electroquímico). Los resultados demostraron que el empleo de esta zeolita modificada con iones lantano permitiría reemplazar totalmente el contenido de fosfato de zinc en una pintura anticorrosiva.

2. Procedimiento experimental / Metodología

2.1. Estudio de la capacidad inhibidora de los iones lantano

El comportamiento protector de los iones La(III), fue evaluado mediante técnicas electroquímicas. El potencial de corrosión fue medido en función del tiempo respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS). La concentración de nitrato de lantano (III) fue variada entre $3,3 \times 10^{-5}$ y $17,0 \times 10^{-5}$ M. Estas soluciones fueron empleadas a fin de simular la concentración de iones lantano liberados de la zeolita. El electrolito soporte utilizado fue una solución 0,025M de NaCl. Las medidas fueron realizadas durante 4 h. Los paneles ensayados fueron luego observados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y la composición del film protector formado determinada mediante análisis EDX.

La velocidad de corrosión (I_c) del acero en el mismo electrolito fue obtenida de curvas de polarización (con compensación de caída óhmica), a partir de los valores de la resistencia a la polarización (R_p). Un ECS y un electrodo de platino fueron usados como electrodo de referencia y contraelectrodo respectivamente. La amplitud del barrido de potencial fue $\pm 0,020$ V respecto al potencial a circuito abierto y la velocidad de barrido de $0,166$ mV/s. El área expuesta fue de $0,28$ cm². Las medidas fueron realizadas luego de 2, 5 y 24 h de inmersión con un potencióstato/galvanostato PAR modelo 273A.

2.2. Caracterización de la zeolita

La zeolita utilizada fue extraída del depósito de San Andrés, Cuba y la composición mineralógica cualitativa fue obtenida por difracción de rayos X (DRX) en muestras de roca total. La densidad de la zeolita fue determinada por el método picnométrico según la norma ASTM D1475, con el fin de formular las pinturas en volumen y convertir la formulación en peso al momento de elaborarlas.

2.3. Preparación y caracterización de la zeolita modificada con iones lantano

La zeolita fue molida hasta obtener un polvo de grano fino con tamaño de partícula menor o igual a $10 \mu\text{m}$, luego fue lavada con agua destilada (AD) dos veces y colocada en contacto con una solución 0,2 M de HNO₃. La suspensión se calentó hasta la temperatura de ebullición y se mantuvo la misma durante 1 hora, reponiendo el ácido nítrico para mantener constante el volumen. Este procedimiento fue realizado para eliminar los minerales de hierro. La zeolita se separó del sobrenadante por centrifugación a $2200 \times g$ durante 10 minutos y se lavó con AD. En un vaso de precipitado se colocaron 15 g de zeolita en 100 mL de una solución 2M de NaCH₃COO durante 3 horas, con agitación, a fin de obtener la zeolita en su forma sódica. A continuación, la zeolita se separó por centrifugación y se lavó con AD. Por último, la muestra de zeolita se intercambió con iones La(III) provenientes de una solución 1M de La(NO₃)₃ en 1×10^{-3} M de HNO₃, por inmersión del mineral, bajo agitación constante, durante 24 h. Transcurrido este tiempo, la zeolita se lavó cuatro veces con AD, por decantación, se filtró y se secó en estufa a 90°C hasta peso constante.

El La(III) sorbido por la zeolita modificada (ZLa) se extrajo de 1 g de zeolita tratada con 100 mL de una solución 1M de NH₄CH₃COO, durante 24 h, con agitación. El sobrenadante se separó por centrifugación. La cuantificación del La(III) de los extractos se realizó mediante ICP-MS (Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo) y por una técnica gravimétrica [5]. En este último caso, a 70 mL de solución que contiene los iones lantano se agregaron 10 ml de ácido acético 2M y un exceso de una solución al 3% (p/v) de 8-hidroxiquinolina (C₉H₇NO) preparada en alcohol etílico. Luego, el "oxinato" de lantano se precipitó con la adición de 20 mL de solución de hidróxido de amonio al 10% (p/v) y se calentó el sistema hasta ebullición. El precipitado de color amarillo se separó por centrifugación a $2200 \times g$ durante 5 min., se lavó con agua caliente, se secó en estufa a 110°C y se pesó en una balanza analítica (precisión 0,1 mg). La muestra de control se preparó con 70 mL de una solución acuosa de nitrato de lantano que contenía hasta 0,1 g de iones lantano. El precipitado formado tiene la fórmula La(C₉H₆ON)₃ y contiene 24,33% (p/p) de lantano.

2.4. Formulación, preparación y aplicación de las pinturas

Las pinturas anticorrosivas se formularon con una resina alquídica de base solvente de mediano contenido de aceite y de composición: 50 % aceite de lino, 30 % anhídrido o-ftálico, 8 % pentaeritritol y glicerol y 12 % de resinato de pentaeritritol. Se utilizó como pigmento anticorrosivo 30% de una zeolita intercambiada con iones La(III) y una mezcla de esta zeolita con 10% de fosfato de cinc comercial (PZ). Como referencia, se formularon dos pinturas con 10 y 30% de fosfato de cinc,

respectivamente. Los porcentajes son en volumen con respecto al contenido total de pigmentos. Las formulaciones pigmentarias se completaron con barita, dióxido de titanio y talco. El solvente empleado fue aguarrás mineral. La composición de las pinturas puede verse en la Tabla 1. Se utilizaron distintos aditivos: humectante y dispersante (1%), humectante del sustrato (1%), nivelante (1%), secantes a base de cobalto (0,05-0,07%) y de calcio (0,10-0,15%). Estos porcentajes son referidos al total de pintura. En todos los casos, la relación PVC/CPVC (concentración de pigmento en volumen / concentración crítica de pigmento en volumen) fue de 0,7 y las pinturas fueron preparadas en un molino a bolas dejando dispersar los pigmentos en el vehículo (solvente y resina) durante 24 horas hasta alcanzar un grado de dispersión aceptable (grado 5 en la escala Hegdman). Las pautas para la formulación de las pinturas anticorrosivas figuran en la literatura especializada sobre el tema [6, 7].

Las pinturas formuladas se aplicaron con pincel sobre paneles de acero SAE 1010 (15,0 x 7,5 x 0,2 cm), arenado, hasta un grado Sa 2 ½ (norma SIS 05 59 00), con una rugosidad superficial promedio de $20 \pm 2 \mu\text{m}$, previamente desengrasados con tolueno. El espesor final de película seca fue de $80 \pm 10 \mu\text{m}$. Los paneles pintados fueron mantenidos durante 7 días en ambiente de laboratorio ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y 65% de humedad relativa) antes de ser ensayados.

Tabla 1—Composición de las pinturas (% en volumen)

Componentes	1	2	3	4
Fosfato de cinc	7,0	2,5	--	2,5
Zeolita- Lantano	--	--	7,0	5,0
Sulfato de bario	6,7	8,8	7,5	6,9
Dióxido de titanio	2,7	4,9	2,9	2,8
Talco	6,7	8,8	7,5	6,9
Resina (1:1)	36,9	37,5	36,0	36,4
Solvente	40,0	37,5	39,1	39,5

2.5. Evaluación de los recubrimientos: ensayos electroquímicos y de envejecimiento acelerado

Paneles pintados se colocaron en la cámara de niebla salina (ASTM B 117) a fin de evaluar el grado de oxidación (ASTM D 610) y el grado de ampollado (ASTM D 714). Las experiencias se llevaron a cabo por triplicado, determinándose el valor medio de los resultados obtenidos.

Otro set de paneles pintados fue colocado en la cámara de humedad (ASTM D 2247). El grado de ampollado fue evaluado según la norma especificada anteriormente.

Una de las celdas para llevar a cabo los ensayos electroquímicos fue construida delimitando un área circular de 3 cm² mediante un tubo de acrílico sobre la superficie pintada y llenándolo con el electrolito soporte (solución 0,5M de NaCl). La resistencia iónica entre el sustrato de acero pintado y un electrodo de platino fue medida con un conductímetro ATI Orion, Modelo 170, con una frecuencia de 1000 Hz. El potencial de corrosión fue monitoreado contra un ECS con un voltímetro de alta impedancia de entrada.

La celda para la medida de ruido electroquímico (ENM) fue constituida con dos paneles pintados idénticos; en cada uno de estos paneles se delimitó un área de trabajo de 42 cm². Se utilizó un ECS como electrodo de referencia. Para realizar la medida de la corriente de acoplamiento, los

tres electrodos fueron sumergidos en una solución 0,5 M de NaCl y continuamente monitoreados. Cada serie de tiempo contuvo 4000 puntos.

3. Resultados y Discusión

3.1. Capacidad inhibidora de los iones lantano

La Figura 1 muestra que el potencial de corrosión (E_c) fue desplazado desde ~ -630 a ~ -450 mV frente al ECS cuando la concentración de iones lantano aumentó de $3,3 \times 10^{-5} \text{ M}$ a $9,9 \times 10^{-5} \text{ M}$. En cada caso el E_c fue desplazado hacia valores más positivos a medida que la concentración de iones lantano fue en incremento. Un aumento de la concentración a $17,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ no produjo un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores aún más positivos.

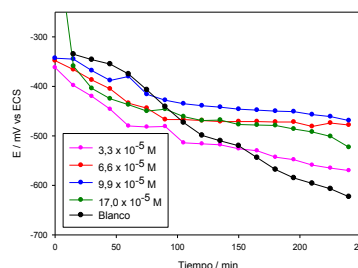


Figura 1 – Potencial de corrosión de las muestras sumergidas en soluciones de distintas concentraciones de nitrato de lantano (III) en solución 0,025M de NaCl.

Los paneles observados mediante SEM luego de 24 h de exposición en las diferentes soluciones de La(III) presentaron aglomeraciones esféricas de óxido de hierro de tamaño decreciente a medida que la concentración de iones lantano en la solución fue incrementada. Por el contrario, la película protectora formada fue adquiriendo un aspecto más homogéneo conforme aumentó la concentración de lantano en la solución.

En la Figura 2 se observa la micrografía SEM y análisis EDX sobre un panel de acero luego de 24 h de inmersión en la solución de nitrato de lantano (III) $6,6 \times 10^{-5} \text{ M}$. En ella puede observarse una película base homogénea de bajo espesor dada la visualización de rayas del pulido de la preparación del sustrato. El análisis EDX sobre toda la superficie del panel de acero reveló un bajo contenido de lantano (3,1% del total de la superficie evaluada), siendo el mayor contenido detectado el proveniente de las aglomeraciones que se observan en la figura (ellas contienen 19,9% de lantano).

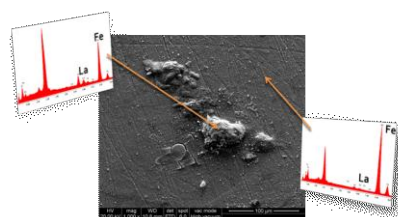


Figura 2 – Micrografía SEM y análisis EDX sobre un panel de acero inmerso 24 h en solución de nitrato de lantano (III) $6,6 \times 10^{-5} \text{ M}$ y 0,025M de NaCl.

En la Tabla 2 se observan cambios considerables en la velocidad de

corrosión respecto al blanco aún para tempranos tiempos de exposición de las muestras a soluciones de nitrato de lantano. La velocidad de corrosión disminuyó a las 2 h de realizar los ensayos en las suspensiones de nitrato de lantano y, para una misma concentración, no se observaron variaciones significativas a las 5 y 24 h de ensayo. El incremento de la concentración de iones lantano no introdujo variaciones significativas en la I_c con respecto a la solución $3,3 \times 10^{-5} M$; con salvedad de las medidas obtenidas para muestras inmersas en la solución $17,0 \times 10^{-5} M$ en iones lantano donde la I_c fue reducida a la mitad con respecto a la solución menos concentrada.

Tabla 2–Velocidad de corrosión ($\mu A.cm^{-2}$), medidas a distintos tiempos de inmersión, de muestras en soluciones de diferentes concentración de nitrato de lantano (III) en solución 0,1M de NaCl.

Mol / L	2h	5h	24h
0 (blanco)	84,2	97,2	72,4
$3,3 \times 10^{-5}$	5,0	2,3	4,7
$6,6 \times 10^{-5}$	3,3	2,8	4,9
$9,9 \times 10^{-5}$	5,1	4,4	4,3
$17,0 \times 10^{-5}$	2,0	2,3	1,9

3.2. Caracterización de la zeolita

El difractograma de rayos X de la zeolita muestra que su composición mineralógica está conformada por una mezcla de mordenita (50-80%) y heulandita (30-50%). La densidad determinada fue de 2,12 mg/mL. La Figura 3 muestra una micrografía SEM del polvo de zeolita.

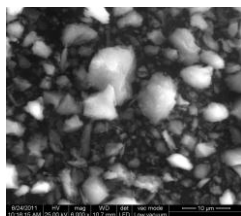


Figura 3 – Micrografía SEM del polvo de zeolita

Los resultados obtenidos para determinar la capacidad de intercambio de iones lantano de la zeolita fueron similares para ambas técnicas de determinación empleadas: 9 mg La(III)/g zeolita usando ICP-MS y 10,8 utilizando la técnica gravimétrica.

3.3. Evaluación de los recubrimientos

3.3.1. Ensayos acelerados

Los resultados obtenidos en cámaras de envejecimiento acelerado se muestran en la Tabla 3. A las 360 h de exposición de los paneles en cámara de niebla salina, las pinturas que sólo contenían fosfato de zinc como pigmento anticorrosivo no presentaron signos de corrosión a diferencia de las pinturas 3 y 4. Finalizando el periodo de ensayo, la pintura 3 presentó un comportamiento anticorrosivo similar a la pintura 1 y superior a la 4 y a la 2. Las pinturas 1 y 4 no presentaron ampollas a lo largo de todo el ensayo en cámara de niebla salina. La pintura 1 fue la

única que no presentó ampollado en la cámara de humedad. Las pinturas 2, 3 y 4 presentaron ampollas con tamaño y frecuencia variable a lo largo del periodo de ensayo.

Tabla 3–Grado de corrosión (ASTM D 610) y ampollado (ASTM D 714) en paneles pintados expuestos en cámara de niebla salina (ASTM B 117) y cámara de humedad (ASTM D 2247).

Pinturas	Cámara de niebla salina						Cámara de Humedad	
	360		672		936		96	672
	R ^a	B ^b	R ^a	B ^b	R ^a	B ^b	B ^b	B ^b
1	10	10	10	10	9G	10	10	10
2	10	10	8G	4MD	8G	2MD	2F	2F
3	9G	10	9G	4F	9G	4M	8M	4MD
4	9G	10	8G	10	6G	10	6M	6M

^a Grado de corrosión	10	9	8	6
% de area corroída	0	0,03	0,1	1
Tipo de distribución	G: general			

Frecuencia	^b Grado de ampollado			
	Denso (D)	Medio Denso (MD)	Medio (M)	Escaso (F)
Tamaño	10	8	6,4	2
Comentarios	s/ampollas	Pequeñas ampollas fácilmente visualizadas	Tamaños progresivamente mayores	

3.3.2. Ensayos electroquímicos

Todas las pinturas presentaron cierto efecto barrera luego de un día de exposición, $R_i > 1M\Omega$ (Fig. 4). Sin embargo, considerando que la protección por efecto barrera es total cuando $R_i > 100M\Omega$ [8], en ninguno caso fue total. La pintura 1, con valores de R_i en incremento hasta alcanzar valores superiores a 30 $M\Omega$, fue la que mejores resultados presentó.

Todas las pinturas fueron formuladas con iguales relaciones de PVC/CPVC y con igual contenido de pigmentos; sin embargo, el menor efecto barrera, fue alcanzado con fosfato de zinc al 7,0%. Esta pintura también presentó un mejor efecto anticorrosivo en la cámara de niebla salina respecto a las pinturas 2 y 4 que no presentaron, asimismo, buen efecto barrera.

La pintura 3 a pesar de haber presentado un comportamiento anticorrosivo similar a la pintura 1 en la cámara de niebla, mostró similar efecto barrera que la pintura 4.

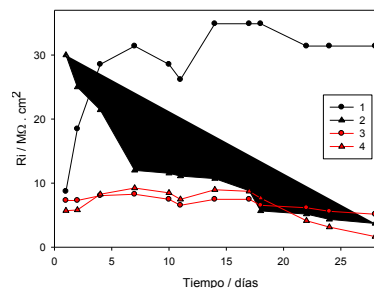


Figura 4 – Resistencia iónica de paneles pintados en función del tiempo de exposición en solución 0,5M de NaCl.

El potencial de corrosión (Fig. 5) de todas las pinturas fue superior al del acero desnudo (-0,6V frente a ECS). Sin embargo, potenciales desplazados hacia valores más nobles fueron medidos para las pinturas 1 y 3. La pintura con 2,5 % de PZ presentó valores más negativos del potencial de corrosión respecto a aquella formulada con 7,0% de PZ. Los valores del potencial en la pintura 4 se desplazan hacia valores negativos hasta al cuarto día de ensayo donde se observa un desplazamiento hacia valores más positivos debido a un proceso de re-pasivación, para volver a caer a los 22 días de ensayo.

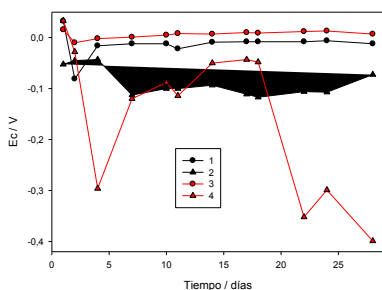


Figure 5 – Potencial de corrosión de paneles pintados en función del tiempo de exposición en solución 0,5M de NaCl.

A través de los ensayos electroquímicos se observa que la pintura formulada con un 7,0% de zeolitas intercambiadas con lantano (3), presentó un comportamiento anticorrosivo superior a las formuladas con 2,5% de PZ (2) o con mezcla de zeolita intercambiada y fosfato de zinc (4). A pesar que la pintura 1 presentó un efecto barrera superior a la pintura 2, la resistencia iónica de esta última fue considerable y el comportamiento anticorrosivo de ambas fue similar. Esto se observó, asimismo, en los resultados obtenidos en cámara de niebla salina.

Los valores medidos de corriente de acoplamiento se encuentran en la Figura 6. Los valores obtenidos así como los picos que se observan demuestran la inestabilidad del sistema y los procesos de repasivación de la superficie, debido a las oscilaciones que presentan los valores de corriente. Si los mismos fueran estables tendríamos un sistema en corrosión (altos valores de corriente) o totalmente protegido (bajos valores de corriente). La repasivación se asocia a los casos en que los valores de corriente pasan de altos a bajos, y se asocia a la inestabilidad del sistema.

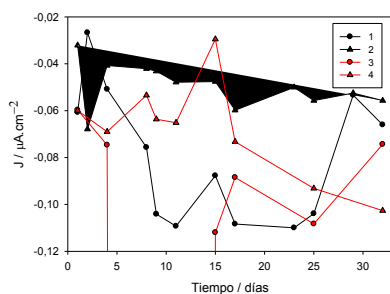


Figure 6 – Corriente de acoplamiento de los paneles pintados, en función del tiempo, en solución 0,5M de NaCl.

4. Conclusiones

1. Los iones La(III) producen una notable disminución de la velocidad de corrosión del acero SAE 1010 en soluciones de cloruro.
2. La película protectora formada sobre el acero era de aspecto homogéneo a medida que la concentración de lantano fue en incremento.
3. Durante los ensayos que se incorpora lantano a la zeolita y que luego esta lo libera durante los ensayos electroquímicos (inhibición de la corrosión), se comprobó que las zeolitas pueden ser usadas como “carriers” de iones lantano, a fin de ser introducidas en la película de pintura.
4. La pintura formulada con 30% de la zeolita intercambiada con iones La(III) tuvo buen comportamiento anticorrosivo.
5. Existe buena concordancia entre los resultados obtenidos por medio de las distintas técnicas de evaluación empleadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a: CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas); CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia de Buenos Aires); y UNLP (Universidad Nacional de La Plata) por el financiamiento de esta investigación. A Gonzalo Selmi por su soporte técnico y POLIDUR S.A. por proveer la resina alquídica para llevar a cabo este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] R. Romagnoli, V.F. Vetere, Corrosion (NACE), 51(2) (1995) 116-123.
- [2] A. Gerhard, A. Bittner, J. of Coatings Technology, 58 (740) (1986) 59-65.
- [3] A. Bittner, J. of Coatings Technology, 61 (777) (1989) 14-118.
- [4] J. Baghdachi, “Smart Coatings”, Report 2004: “Congreso y exposición internacional de la industria de la pintura y tintas de habla hispana”, Buenos Aires, 2004, Anales en CD ROM, Files: Smart Coatings1, 2 and 3.
- [5] Welcher F J. Organic Analytical Reagents, Volume I. New York USA: D. Van Nostrand Company Inc, (1948) 311.
- [6] A. Gerhard, A. Bittner, J. of Coatings Technology, 58 (740) (1986) 59-65.
- [7] A. Bittner, J. of Coatings Technology, 61 (777) (1989) 14-118.
- [8] T. Szauer, Progress Org. Coat. 10 (1982) 157.