

**PREVENCIÓN DE LA CORROSIÓN METÁLICA
POR PINTURAS EN ESTRUCTURAS
SUMERGIDAS EN AGUA DE MAR**

Tesis presentada para alcanzar el grado de

DOCTOR EN INGENIERÍA

Por el Ing. Químico Juan C. Benítez

Director de Tesis: Dr. Carlos A. Giúdice

**Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería**

Universidad Nacional de La Plata

Año 2000

AGRADECIMIENTOS

- Al Dr. Carlos Alberto Giúdice por su dirección y su oportuno consejo para lograr la concreción de mis aspiraciones.
- A todo el personal del CIDEPINT, particularmente a los integrantes del Area Planta Piloto por su colaboración en la parte experimental.
- A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas que hicieron posible el desarrollo de este trabajo.
- A la Armada Argentina, en especial al personal del Laboratorio de la Base Naval Puerto Belgrano, por su invaluable apoyo en la ejecución de los ensayos en servicio.
- A todos aquéllos que moral, científica y materialmente han contribuido a la realización de este trabajo.

Este trabajo se llevó a cabo en el CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas) bajo la dirección del Profesor Dr. Carlos Alberto Giúdice. Algunos de los temas de investigación incluidos en esta Tesis Doctoral fueron publicados en revistas científicas de la especialidad. El CIDEPINT está patrocinado por la CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires) y por el CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas).

Se presenta a la consideración de las autoridades de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata para aspirar al grado académico de Doctor en Ingeniería.

ÍNDICE

<u>INTRODUCCIÓN</u>	7-13
Capítulo 1. <u>CORROSIÓN Y PROTECCIÓN</u>	
1.1 Fundamentos de los procesos de corrosión.....	15
1.2 Pinturas para el control de la corrosión.....	18
1.3 Sistema de pinturas y esquema de pintado.....	20
1.4 Imprimaciones y pinturas anticorrosivas.....	29
1.5 Pinturas de terminación (antiincrustantes) para estructuras sumergidas.....	38
1.6 Elaboración de pinturas.....	48
Capítulo 2. <u>DISEÑO DE UN TANQUE AGITADO DISCONTINUO PARA LA ELABORACIÓN DE UN BARNIZ FENOLICO</u>	
2.1 Introducción.....	72
2.2 Metodología de la operación.....	72
2.3 Elección del tipo de reactor. Materiales empleados.....	73
2.4 Sistema de calefacción.....	76
2.5 Sistema de refrigeración.....	78
2.6 Fuerza motriz.....	88
Capítulo 3. <u>ESTUDIO DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN LA DISPERSIÓN EN UN MOLINO DE BOLAS</u>	
3.1 Introducción.....	102
3.2 Evaluación del grado de dispersión.....	103
3.3 Variables estudiadas y resultados obtenidos.....	107
Capítulo 4. <u>REOLOGÍA DE LA DISPERSIÓN</u>	
4.1 Introducción.....	133
4.2 Formulación y elaboración de las pinturas.....	133
4.3 Medidas reológicas.....	135
4.4 Resultados y discusión.....	135
4.5 Conclusiones.....	137
Capítulo 5. <u>SISTEMA DE PINTURAS I: anticorrosiva e intermedia vinílicas/antiincrustante vinílica basada en resina colofonia desproporcionada</u>	
5.1 Introducción.....	142
5.2 Composición de las pinturas.....	143
5.3 Preparación en escala de planta piloto.....	149
5.4 Ensayo en balsa experimental.....	149
5.5 Resultados y discusión.....	150

Capítulo 6. SISTEMA DE PINTURAS II: anticorrosiva de caucho clorado o caucho clorado/barniz fenólico, intermedia de caucho clorado/antiincrustante acrílica tipo “self-polishing”

6.1 Introducción.....	165
6.2 Formulación de las pinturas.....	167
6.3 Preparación de las muestras.....	169
6.4 Ensayos reológicos.....	170
6.5 Experiencia en balsa.....	170
6.6 Resultados y discusión.....	171

Capítulo 7. SISTEMA DE PINTURAS III: anticorrosiva de caucho clorado o caucho clorado/barniz fenólico/antiincrustante vinílica basada en resinato de calcio desproporcionado

7.1 Introducción.....	184
7.2 Composición de las pinturas.....	184
7.3 Elaboración en molino de bolas.....	187
7.4 Ensayo en balsa experimental.....	188
7.5 Resultados y discusión.....	188

Capítulo 8. EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE TANINOS DE QUEBRACHO

8.1 Introducción.....	206
8.2 Ensayos y resultados.....	207
8.3 Conclusiones.....	215

Capítulo 9. ELABORACIÓN Y ENSAYO DE IMPRIMACIONES TÁNICAS DE BASE ACUOSA

9.1 Introducción.....	220
9.2 Extracción y purificación del licor.....	221
9.3 Elaboración de las imprimaciones. Ensayos.....	223
9.4 Resultados y discusión.....	225
9.5 Conclusiones.....	228

Capítulo 10. TANATOS DE ESTAÑO Y TANATOS DE HIERRO EN PINTURAS ANTICORROSIVAS

10.1 Introducción.....	235
10.2 Preparación de los tanatos metálicos.....	237
10.3 Formulación de las pinturas.....	237
10.4 Elaboración de las pinturas.....	239
10.5 Ensayos experimentales.....	239
10.6 Resultados y discusión.....	241
10.7 Conclusiones.....	243

Capítulo 11. TANATOS METALICOS, EMPLEADOS COMO INHIBIDORES DE LA CORROSION

11.1 Introducción.....	251
11.2 Parte experimental.....	252
11.3 Ensayos experimentales.....	255
11.4 Resultados y discusión.....	256

<u>CONCLUSIONES FINALES</u>	269-275
--	---------

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El ingeniero proyectista de una determinada obra desea conocer la respuesta a las siguientes preguntas:

¿Existe peligro de corrosión?

¿Cómo puede evitarse?

Primeramente se debe distinguir entre los grados de corrosión que pueden tolerar las diversas partes de obras de ingeniería. En obras convencionales, por ejemplo, se puede permitir que el desgaste alcance el 50 % del espesor o diámetro original antes que exista peligro inminente de rotura de la estructura. Sin embargo un oleoducto de gas a presión o la carena de una embarcación tendría graves problemas al cabo de unos pocos años si la corrosión produjera una simple perforación (ataque localizado).

Las pinturas protectoras deben satisfacer diferentes condiciones de servicio, métodos de aplicación, condiciones generales del medio (temperatura, humedad, etc.) y además aspectos técnicos y económicos.

Es evidente que existe un gran número de factores importantes en el desarrollo de los sistemas de pinturas para proteger los metales por la gran variedad de situaciones corrosivas a las que pueden estar sometidas, pero en todos los casos se ha demostrado claramente que dichos sistemas deben tener un espesor suficiente si se desea realizar una adecuada protección.

Las condiciones fundamentales que debe cumplir un revestimiento anticorrosivo son: buena resistencia al agua, a la transferencia de vapor de agua, al pasaje de iones, a los fenómenos osmóticos, a la intemperie, a los agentes químicos, etc.

Pintura, definiciones y componentes fundamentales

Una pintura, considerada desde el punto de vista fisicoquímico, es un sistema constituido por la dispersión de un sólido o de una mezcla de sólidos (pigmento) en un

medio fluido, denominado vehículo. Cuando se aplica en forma de capas delgadas se obtiene luego del secado una película sólida y adherente.

La correcta selección del tipo y contenido de los diferentes componentes para cada formulación permite variar, dentro de un amplio rango, las características y propiedades de las pinturas.

Los pigmentos son sólidos finamente divididos que se emplean para conferir a la película determinadas propiedades (color, poder cubriente, toxicidad, dureza, resistencia a la intemperie, etc.), según el tipo de pintura.

Las partículas de los pigmentos varían ampliamente en tamaño y forma; se deben considerar además otras propiedades tales como índice de refracción, densidad, reactividad química con los demás componentes de la pintura, índice de aceite, etc.

Por su parte, el vehículo involucra al ligante, al disolvente y a los aditivos. El ligante está formado por aceite y/o resinas cuya función fundamental es formar la película; normalmente se incorporan plastificantes para que esa película tenga buena flexibilidad, adhesión, etc.

En pocas oportunidades se utiliza una sola sustancia formadora de película. Lo corriente es el empleo de una combinación de ellas, con lo que se logran las propiedades deseadas. La elección debe hacerse teniendo en cuenta las características de la superficie a proteger, el método de aplicación, el tiempo de secado, el costo y la vida útil prevista para la cubierta protectora.

La mezcla solvente está formada por los disolventes propiamente dichos y los diluyentes; los primeros son los que disuelven específicamente al formador de película mientras que los diluyentes son sólo tolerados en determinadas proporciones y se emplean con el fin de reducir costos y regular el tiempo de secado.

Se conoce con el nombre de aditivos a las sustancias que agregadas en pequeños porcentajes otorgan ciertas características que no son proporcionadas por el resto de los componentes de la pintura. Entre ellos es posible mencionar a los agentes tixotrópicos, agentes humectantes, mejoradores de molienda, productos que evitan la separación de los pigmentos en capas dentro de la película, antiespumantes, etc.

Toxicología de pinturas

Paracelso (siglo XVI), estableció las bases de la toxicología moderna, al determinar que los agentes tóxicos son de naturaleza química y que si el producto se comporta como terapéutico o tóxico depende en gran medida de la dosis administrada.

En la actualidad ya no se la considera como la ciencia que estudia solo los productos tóxicos, sino que también abarca el conocimiento de las concentraciones límite por debajo de las cuales no existen riesgos nocivos para la salud. La toxicidad es frecuentemente definida como la capacidad de una sustancia de producir daños o lesiones.

Los toxicólogos se preocupan por la estimación del riesgo, definida como la probabilidad de que se produzca un daño debido al empleo de un agente químico. Por ejemplo, el plomo puede ser altamente tóxico cuando se lo inhala como polvo fino; pero no presenta ningún riesgo cuando se lo manipula en estado sólido. Desde este punto de vista, la seguridad es el complemento del riesgo. La seguridad absoluta (cero de riesgo) raramente se alcanza.

La toxicidad de un pigmento depende de diversos factores que están directamente vinculados a las propiedades inherentes del material, mientras que el riesgo está relacionado con una serie de circunstancias que rodean su utilización.

En consecuencia, antes del empleo de un pigmento dado es conveniente conocer diversos aspectos referentes al mismo: forma física (polvo, solución, etc.); procesos de obtención (continuo o discontinuo, recipientes abiertos o cerrados, etc.);

condiciones de elaboración (presión, temperatura, etc.); y sustancias químicas que sistemáticamente o bien eventualmente pueden estar en contacto con el producto.

En lo referente al riesgo emergente de la manipulación de los solventes y los aditivos, el mismo depende del dosaje o concentración, de la forma de exposición (contacto con la piel, ingestión oral, etc.) y de la susceptibilidad individual. Es conveniente remarcar, sin embargo, que en general todas las sustancias son tóxicas ya que es factible estar frente a un determinado dosaje y a una particular forma de exposición para que aparezcan inconvenientes o trastornos en el organismo.

Objetivos

Enunciadas las definiciones fundamentales de una pintura, sus componentes, su empleo y su toxicidad, es posible definir el objetivo de la Tesis, este es: la investigación y desarrollo de pinturas anticorrosivas, de larga vida útil y bajo impacto ambiental, para la protección de estructuras de acero expuestas en medios de gran agresividad, por ejemplo ambiente marino.

Como fuera enunciado más arriba la preparación de una pintura anticorrosiva eficiente requiere de la selección de una formulación optimizada, una ajustada tecnología de elaboración y aplicación, empleando equipos y accesorios confiables (capítulo 1), que tengan en cuenta las rigurosas reglamentaciones internacionales tanto para la protección del medio ambiente como de los operarios y técnicos involucrados en el proceso.

Para llevar a cabo el plan de trabajo fue necesario elaborar ligantes a base de materias primas naturales o sintéticas y polímeros de alto rendimiento, empleando un tanque agitado discontinuo (capítulo 2), diseñado y optimizado para cumplir con dichos requerimientos.

El molino de bolas es el equipo más usado en la elaboración de pinturas (capítulo 3), por su confiabilidad, seguridad y sencillez de manejo resultando imprescindible analizar su funcionamiento especialmente en el cambio de escala,

evaluando las variables que tienen influencia tanto sobre las propiedades de las pinturas anticorrosivas como de las pinturas antiincrustantes.

Es decir, se debe precisar la influencia de las variables que afectan los procesos de dispersión y molienda y establecer las condiciones más eficientes de trabajo determinando las correlaciones experimentales con las cuales es factible predecir los espacios intersticiales, expresados en por ciento, con respecto al volumen aparente de cargas que resultan de emplear bolas de diámetro único o bien mezclas de dos tamaños diferentes en molinos de laboratorio, planta piloto e industriales. Este proceso de dispersión involucra la humectación, la rotura mecánica de los flóculos y finalmente la estabilización de la dispersión, que permite alcanzar un producto que puede ser mantenido durante períodos prolongados sin modificaciones o alteraciones importantes. Por este motivo es fundamental analizar las características reológicas de la dispersión de un pigmento anticorrosivo en un vehículo, ya que es posible accionar por ejemplo, sobre la velocidad operativa del equipo de molienda para cada una de las etapas consideradas (capítulo 4).

Partiendo de la base de que no existe una única pintura que sirva para todas las finalidades, ya sea protección anticorrosiva, protección antiincrustante, fines decorativos, etc., es necesario emplear sistemas multicapas considerando las pinturas que se aplican sobre la superficie a proteger y las pinturas de terminación que recubren las anteriores. Los sistemas pueden ser homogéneos, es decir formulados con una sola sustancia formadora de película, o heterogéneos, con ligantes de diferente naturaleza química (epoxídico – caucho clorado, epoxídico – poliuretánico, etc.).

Los sistemas de pinturas deben brindar una buena protección con bajos costos de mantenimiento y dado que muchas de las instalaciones marinas se proyectan para largos períodos de vida útil, pueden presentarse numerosas opciones. Por tal motivo, se estudia un sistema homogéneo vinílico (capítulo 5), de buen comportamiento pero cuyo presupuesto es medianamente económico y dos sistemas heterogéneos compuestos por fondos anticorrosivos y pintura intermedia a base de caucho clorado, y pintura antiincrustante acrílica tipo self-polishing en un caso (capítulo 6), y en el otro

con una pintura antiincrustante vinílica (capítulo 7), siendo ambos sistemas de mayor costo pero rendimiento superior.

Dado que existen reglamentaciones internacionales que limitan el empleo de los cromatos de cinc, como pigmento anticorrosivo, en el capítulo 8 se detalla el método de extracción y caracterización de los taninos de quebracho, materia prima indispensable para la elaboración de imprimaciones tánicas de base acuosa no contaminantes.

Finalmente, la investigación de nuevos pigmentos orgánicos, por ejemplo tanatos metálicos (capítulos 9-11), basados en productos naturales tales como taninos condensados extraídos a partir del duramen de diversas especies forestales, ha conducido a una patente de invención. Sin embargo, esa misma dinámica de desarrollo aporta constantemente innovaciones cuya toxicidad y uso deben ser evaluados cuidadosamente, a fin de establecer el nivel por debajo del cual no producen daños a la salud.

Lo anteriormente mencionado y la implementación de medidas preventivas y de seguridad, como así también el adecuado cumplimiento de las mismas, conducirán a una disminución de los riesgos involucrados en la manufactura y en la aplicación de las pinturas.

CAPITULO 1

CORROSIÓN

Y

PROTECCIÓN

1. CORROSIÓN Y PROTECCIÓN

1.1 FUNDAMENTOS DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN

1.1.1 Definición de corrosión

Se denomina con el término general de corrosión a la alteración de los materiales provocada por el medio que los rodea. Cuando se trata de metales, se habla de corrosión metálica. De acuerdo a la naturaleza del medio corrosivo la corrosión metálica comprende la **corrosión química** y la **corrosión electroquímica**.

La **corrosión química** abarca el ataque por sistemas no electrolíticos, tales como gases y vapores a temperaturas que impiden su condensación sobre la superficie metálica (la corrosión en hornos, en motores de combustión interna, en turbinas de gases y vapor, la oxidación de metales por calentamiento), o por líquidos no conductores de la corriente eléctrica (solventes de naturaleza orgánica con sustancias disueltas con propiedades agresivas, tales como benceno con bromo, alcohol metílico con yodo, etc.).

La **corrosión electroquímica** comprende a la corrosión atmosférica en aire húmedo, a la producida en suelos, a la corrosión provocada por medios electrolíticos (agua de mar, soluciones de ácidos, sales y álcalis) y por sales fundidas (criolita-alúmina, escorias, etc.).

Los medios que producen corrosión electroquímica se caracterizan por su conducción iónica. Tal es el caso de los ambientes marinos que son de especial interés en este caso, cuyo principal objetivo es presentar la corrosión metálica desde el punto de vista de la corrosión electroquímica.

1.1.2 Celda galvánica o pila de corrosión

La reacción de oxidación del hierro y del acero es fundamentalmente de naturaleza electroquímica y muy compleja; tiene lugar no sólo en las superficies

metálicas desnudas sino también en aquéllas aparentemente protegidas por pinturas (Clay, 1965; Guruvian, 1970; Holtzman, 1971; Bavay et al., 1980; Leidheiser, 1981; Rascio, 1985; Di Sarli, 1988). La función de la cubierta (orgánica o inorgánica) es la de retardar el fenómeno; cuanto más eficiente es la pintura mejor será su comportamiento como protectora de un sustrato dado.

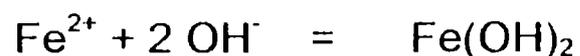
El proceso de corrosión mencionado depende fundamentalmente de la composición química del metal y en especial de la presencia de impurezas en el mismo que provocan la aparición en su superficie de puntos o zonas de potencial eléctrico diferente.

Esas zonas, en contacto con agua que contiene un electrolito disuelto o simplemente en presencia de aire húmedo, dan lugar a la formación de pilas (celdas galvánicas), distribuidas al azar en la superficie metálica. Cuanto mayor es la corriente generada (es decir cuanto mayor es la diferencia de potencial), tanto más activo es el proceso: sobre el metal aparecen manchas, picaduras, e incluso perforaciones.

En los ánodos el hierro se disuelve pasando a la solución en forma iónica:



y la reacción anódica involucra la destrucción del metal en dicha zona. Como complemento se produce la reacción química de los iones Fe^{2+} con los OH^{-} presentes en el medio (agua) para formar hidróxido ferroso:

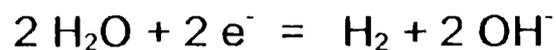


compuesto de color pardo verdoso.

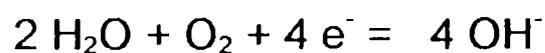
Esta reacción consume iones hidroxilo del agua y produce la acidificación del medio en contacto con el metal (pH aproximadamente 4). Además en el caso de la corrosión atmosférica, el oxígeno del aire transforma el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en herrumbre, es decir $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.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

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

La reacción catódica puede interpretarse de acuerdo con la ecuación:



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



cuando el oxígeno está presente en el sistema (aireación diferencial). Estas ecuaciones explican la presencia de iones hidroxilo (OH^-) en la zona catódica, con la consiguiente alcalinización del medio. Estos iones hidroxilo mencionados, por difusión, entran en reacción con los iones ferroso producidos en la reacción anódica, formando óxidos hidratados.

Los iones hidroxilo formados tienden a difundir hacia las zonas anódicas reaccionando con los iones Fe^{2+} , y de ahí la acumulación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en el límite de ánodos y cátodos.

1.1.3 Aspectos económicos relacionados con la corrosión y la protección

Para dar una idea de las consecuencias económicas que provocan los fenómenos de corrosión, se menciona que, en el año 1985, el National Bureau of Standards (NBS) de los Estados Unidos de América (EE.UU) estimó que el 40 % de la producción nacional de acero estaba destinada a los elementos o equipos dañados por la corrosión. En ese mismo año, en la URSS, el Dr. N.D. Tomasskow, de la Academia de Ciencias de Moscú, estimó que ese porcentaje, en su país era del 33 %.

Uno de los primeros estudios realizados para estimar los costos de la corrosión (pérdidas directas e indirectas y costos de la protección anticorrosiva) fue realizado por el Prof. H.H. Uhlig en el año 1949. En esa fecha estimó que en EE.UU. el costo total de la corrosión fue de 5000 millones de dólares. Este autor indicó también que si se aplicaran programas adecuados de control de la corrosión se podrían economizar, en esa fecha, unos 900 millones de dólares por año.

En 1989, el Dr. T.P. Lear, profesor de la Universidad de Cambridge (Inglaterra) calculó que el costo de la corrosión en el Reino Unido era de 1365 millones de libras esterlinas por año. Esta cifra representaba el 3,5 % del Producto Bruto Nacional (PBN) de ese país.

En el año 1975, el NBS estimó que el costo total de la corrosión en EE.UU. era de 70.000 millones de dólares por año, lo que representaba el 4,5 % (PBN) de ese país.

El Dr. J. Kruger, del NBS, considera que los costos totales de la corrosión, en países en desarrollo, son del orden del 3,5 % del PBN.

Si se considera que el PBN en nuestro país fue de 150.000 millones de dólares en el año 1996, el costo total de la corrosión en la República Argentina sería del orden de los 5.250 millones de dólares anuales. Este sería un piso, ya que en nuestro país la mayoría de las estructuras metálicas no se protegen adecuadamente, ocasionando pérdidas aún mayores. Es importante mencionar que en un informe del Ministerio de Tecnología del Reino Unido se llega a la conclusión que podría ahorrarse cerca de un 25 % del costo total de la corrosión con un mejor conocimiento de los fenómenos corrosivos y fundamentalmente la aplicación de las técnicas de protección actualmente disponibles.

1.2 PINTURAS PARA EL CONTROL DE LA CORROSION

1.2.1 Principales características de los ligantes

La selección de un sistema para un determinado uso debe hacerse en función de las características de composición de los distintos productos que lo integran, los que deben ser compatibles entre sí.

En la Tabla 1.1 se detallan las propiedades generales, las ventajas y desventajas de los principales tipos de pintura, clasificados de acuerdo con la naturaleza del ligante, y que corresponden a las siguientes características químicas (Ginsberg, 1981).

- **Pinturas al aceite:** elaboradas a base de aceites secantes (linaza, tung, etc.); existen formulaciones para interior y para exterior.
- **Esmaltes alquídicos:** el ligante es un barniz elaborado con resinas alquídicas y un aceite secante; también en este caso existen formulaciones para interior y exterior
- **Pinturas fenólicas:** el barniz está formado por aceites secantes procesados con una resina de fenol-formaldehído; como a su vez esta resina puede estar modificada con otras, las características de los ligantes obtenidos pueden ser muy diversas.
- **Pinturas de caucho clorado:** el material formador de película es un caucho clorado, plastificado, a fin de permitir la obtención de una película flexible y adherente; las propiedades de los productos resultantes dependen del tipo y contenido de plastificante utilizado.
- **Pinturas vinílicas:** se formulan con resinas de polivinilbutiral (en el caso de los "wash primers") o con copolímeros de cloruro-acetato de polivinilo (en las pinturas anticorrosivas y de terminación)
- **Pinturas y esmaltes epoxídicos:** son productos elaborados a base de resinas epoxídicas y para la formación de la película se requiere la incorporación de un convertidor o agente de curado; en algunos casos materiales bituminosos forman parte del producto (es el caso de las pinturas epoxibituminosas y epoxi-coaltar)

- **Pinturas bituminosas:** se fabrican a base de betunes derivados del petróleo.
- **Pinturas poliuretánicas:** los uretanos requieren la incorporación de un catalizador para la formación de la capa protectora.
- **Silicatos inorgánicos tipo “zinc rich”:** estos productos están basados en silicatos alcalinos los que secan por eliminación de vapor de agua y curan por reacción del dióxido de carbono del aire o por agentes de curado.
- **Silicatos orgánicos tipo “zinc-rich”:** son generalmente silicatos de etilo que secan por evaporación del solvente (alcohol, productos aromáticos) y curan con la humedad del aire.

1.2.2 Comportamiento reológico

Pinturas convencionales (no tixotrópicas). Son las que se suministran con una viscosidad adecuada para ser aplicadas por cualquiera de los procedimientos habituales (pincel o rodillo), proporcionando una película seca de 20-25 μm . Aplicadas a soplete, previa dilución, el espesor final puede ser menor (15 μm).

Pinturas tixotrópicas. Son las que se emplean en sistemas de alto espesor. Por las características que les imparten ciertos componentes pueden proporcionar espesores por mano del orden de 100-125 μm , sin que se produzcan chorreaduras o corrimientos cuando son aplicadas sobre superficies verticales. Requieren un equipo especial para su aplicación (soplete sin aire comprimido o airless)

1.3 Sistemas de pinturas y esquemas de pintado

1.3.1 Definiciones

Teniendo en cuenta una clasificación que hace a la función protectora, pueden considerarse dos tipos fundamentales de pinturas: las de base o fondos, son las que se aplican directamente sobre la superficie a proteger, y las de terminación, que recubren las anteriores, y que deben ser resistentes a la acción de la luz y agentes agresivos, condición que usualmente no cumplen las primeras.

En general, ambos tipos de pinturas se complementan, constituyendo lo que normalmente se denomina un sistema de pinturas y un esquema de pintado.

Cuando se hace referencia a un sistema de pinturas se tiene en cuenta fundamentalmente la composición química de la sustancia formadora de película (oleorresinosa, alquídica, fenólica, vinílica, etc.) y ello permite establecer "a priori" si esa pintura secará por oxidación al aire, por reacción química o por simple evaporación de los disolventes que contiene. Se hace abstracción de los restantes componentes de la formulación, del número de capas, espesor de cada una y espesor total. Si el ligante es el mismo en todas las capas se está en presencia de un sistema homogéneo y en caso contrario se tendrá un sistema heterogéneo o mixto (epoxídico-caucho clorado, alquídico-caucho clorado, epoxídico poliuretánico, etc.).

Cuando se hace referencia a un esquema de pintado se está definiendo el número de capas, los espesores parciales y el total y eventualmente la forma en que es necesario preparar la superficie y si se deben emplear o no productos de pretratamiento.

1.3.2 Capas en un sistema protector

En lo referente a la protección de embarcaciones y estructuras "offshore", el desarrollo actual y las exigencias de servicio para los diferentes tipos de estructuras, plantean requerimientos cada vez más rigurosos en todo lo relativo a la conservación y protección, tanto de la zona sumergida como de la superestructura.

El problema es muy complejo por la diversidad de características de las áreas a proteger y en consecuencia, los esquemas de pintado se deben seleccionar criteriosamente.

La protección de las estructuras en medio marino requiere sistemas multicapa, que tienen en conjunto acción pasivante y acción barrera.

El primer aspecto, es decir la pasivación del acero, se logra mediante la aplicación de pretratamientos. Se trata de productos denominados "wash-primers" con pigmentos inhibidores en su composición: su rol es la formación de una película de espesor muy pequeño (aproximadamente 5/10 micrometros) que reacciona químicamente con el metal formando fosfatos y cromatos complejos; como efecto suplementario, esta capa facilita la adhesión del resto de las pinturas del sistema protector. El vehículo de estos "wash-primers" está formado por una resina vinílica altamente polar, para permitir su mejor aplicación y fijación al sustrato. Su uso requiere una adecuada preparación de la superficie metálica.

A continuación se aplica el número necesario de capas de pintura anticorrosiva. Esta pintura tiene pigmentos inhibidores y su ligante es una sustancia orgánica cuya inercia química deberá ser mayor cuanto más rigurosa es la condición de exposición. Se requiere mayor resistencia al agua de mar en una pintura anticorrosiva para superficies sumergidas que para superestructura. Esta pintura actúa protegiendo el sustrato metálico complementando el efecto pasivante del pretratamiento.

El efecto "barrera" del sistema se completa mediante el empleo de pinturas intermedias o utilizando pinturas de terminación adecuadas. En este efecto "barrera" tiene mucha importancia el espesor total de la película y a medida que aumentan las exigencias (por ejemplo en el caso de la inmersión permanente en agua de mar) se deberá incrementar el espesor total, ya sea por aplicación de un mayor número de capas o mediante el empleo de pinturas especiales (tixotrópicas) que pueden ser empleadas con espesores mayores sin que se produzcan corrimientos antes del secado.

Es importante mencionar que el comportamiento de un esquema protector está condicionado por el estado de la superficie metálica, por la calidad de la aplicación y por las condiciones ambientales en que la misma tiene lugar.

Debe hacerse resaltar también que no es lo mismo proteger superficies nuevas que estructuras con muchos años de servicio. En el primer caso los logros pueden ser muy superiores y el desarrollo tecnológico actual apunta a obtener satisfactoria protección anticorrosiva por lapsos no inferiores a diez años. En estructuras viejas, en cambio, los avances de la investigación en pinturas y la obtención de productos cada vez más resistentes se ve contrarrestada en gran parte por el mal estado de las superficies metálicas o por la defectuosa preparación de la misma.

En lo referente a las pinturas de terminación, por ejemplo superestructura, el producto empleado debe reunir propiedades de alta resistencia a la humedad y a la luz ultravioleta. Esto último constituye la fracción de la luz solar que mayor deterioro produce sobre una película orgánica. Afecta el color de los pigmentos, lo que se traduce en decoloración; actúa sobre el ligante (es decir sobre los componentes resinosos u oleoresinosos que forman la película orgánica), provocando su alteración si los mismos no han sido adecuadamente seleccionados.

La pintura de terminación para las superficies ubicadas arriba de la línea de flotación, además de las propiedades mencionadas para superestructura, debe poseer una alta resistencia a los procesos alternados de humidificación y de secado.

En la línea de flotación, la pintura de franja variable debe proporcionar una película suficientemente dura e impermeable como para resistir el contacto con el agua de mar y además la exposición al aire. Deberá soportar también la fijación de los organismos incrustantes, algunos de los cuales, si está incorrectamente formulada, podrían perforarla, contribuyendo así a su destrucción y al ataque de la superficie de base.

Finalmente, la parte permanentemente sumergida debe estar recubierta por un producto antiincrustante cuya acción tóxica debe controlar la fijación del "fouling".

1.3.3 Aspectos técnico-económicos

En los últimos años se verificó una verdadera preocupación en el armador de estructuras marinas por los aspectos económicos involucrados en la protección de los metales. La alternativa de optar por el sistema de menor costo y de pintado más frecuente, o bien por otro más caro pero de repintado más espaciado, se ha resuelto positivamente luego de las conclusiones alcanzadas en las experiencias llevadas a cabo en servicio.

Ultimamente se ha visto el decidido crecimiento de las preferencias por las pinturas no convencionales, cuyos desarrollos han sido más recientes en relación a las convencionales. Se han observado detenidamente, y en forma especial en los buques tanques de transporte de crudo, los cálculos sobre la economía de pinturas y los resultados obtenidos durante la vida útil de un buque dado. Actualmente existe considerable evidencia, extraída de estos resultados, que el control de la corrosión y la protección con pinturas no convencionales es una propuesta atrayente en el largo plazo.

Es interesante señalar los casos de algunos cascos de siete u ocho años de antigüedad, que una vez pintados, sólo han necesitado retoques periódicos frente a daños mecánicos y buques tanques cuyos períodos de protección de las pinturas han superado los 11 ó 12 años.

Más allá de estas consideraciones, se debe establecer que el costo de las pinturas no debe analizarse sólo en el aspecto económico sino que debe ser también examinado en términos de la relación costo/rendimiento.

En la evaluación de los costos provenientes de la aplicación de un sistema de pinturas, se deben considerar:

- Las dimensiones de la embarcación
- La velocidad operativa
- Las áreas que deben ser protegidas
- El costo de las pinturas
- El costo de la mano de obra de aplicación
- La vida útil del sistema protector
- La vida útil del barco
- Intervalos de repintado teóricos
- Costo de alquiler de dique seco
- Lucro cesante
- Costos por el reemplazo de materiales corroídos
- Impuestos

La industria de la pintura marina y la de armado de buques se encuentran históricamente asociadas desde antes del advenimiento de los navíos de hierro. La industria de la pintura y la industria naviera deben compartir planes de investigación y formación de recursos humanos con un solo objetivo: el mejoramiento de la eficiencia en el transporte marino.

1.3.4 Pinturas convencionales y no convencionales

Convencionales: son aquellas pinturas basadas en vehículos o ligantes de uso general a lo largo de los años. Se incluyen alquídicas modificadas con aceite, aceites secantes tratados, composiciones a base de resina natural/aceite o resina sintética/aceite, compuestos bituminosos y alquitrán, etc.

No convencionales: también llamadas sofisticadas o de alto rendimiento: son aquellas pinturas basadas en vehículos o ligantes desarrollados en los últimos 10 ó 20 años, que incluyen las resinas epoxy, epoxy-éster, caucho clorado, vinílicas, uretánicas, butil-caucho y los silicatos para nombrar los tipos más usados en el campo marino.

Con el propósito de establecer diferencias, puede considerarse a las pinturas convencionales más tolerantes con aquellas preparaciones de superficie sólo regularmente limpias, sobre las que adhieren razonablemente bien. Generalmente requieren bajo nivel de perfeccionamiento en la aplicación y también son relativamente económicas, pero tienen lento secado y esto en un dique actual con un optimizado programa de producción es difícilmente compatible; por otra parte necesitan ser aplicadas en sistemas multicapas para alcanzar espesores adecuados, presentando una limitada durabilidad lo que hace a veces inevitable el repintado anual.

En cambio, las no convencionales requieren sustratos limpios y a menudo con un grado de rugosidad determinado, con el fin de alcanzar adecuada durabilidad en servicio. En este tipo de pinturas es importante cierta especialización del operario encargado de la aplicación por lo que la relación costo/mano de obra por litro es alto (varias veces superior al de una pintura convencional). En general secan más rápidamente, lo que conduce a un menor tiempo muerto entre la aplicación de las capas y presentan además una mayor eficacia. Pueden aplicarse en altos espesores por mano y proveen una mayor flexibilidad en las severas condiciones de servicio actuales; tienen una durabilidad potencial de cinco a ocho años y probablemente mayor aún.

En los astilleros, el empleo de productos no convencionales conduce a elevados niveles de producción, aplicando un programa de pintado adecuado. Su rendimiento y calidad es repetible, permitiendo lograr una alta eficiencia en la ejecución de los trabajos programados, sobre un acero arenado al grado Sa 2 (SIS Specification 05 59 00/67) mientras que un sistema no convencional está conformado por una imprimación y 3 ó 4 capas de 120 μm de espesor cada una. En el caso de los esquemas convencionales se ha estimado que después del primer año el 20 % de la superficie debe ser nuevamente arenado, hasta alcanzar el cuarto año donde probablemente este porcentaje se extienda a la totalidad de la carena, requiriendo posteriormente la aplicación del sistema de pinturas en forma completa.

Con la selección de un sistema no convencional, en el primer año no se requiere preparación de superficie y sólo un 6 % luego de cuatro años en servicio debe ser nuevamente arenado o granallado; recién a los 8 años es necesario preparar la totalidad de la carena para aplicar posteriormente todas las capas que forman el esquema protector.

Existen por supuesto factores que afectan la economía de la operación de los productos convencionales y no convencionales. Estas incluyen el mejoramiento de las materias primas, uso de pinturas antiincrustantes de larga duración, la obtención de carenas lisas sin rugosidades, limpieza e incluso aplicación bajo agua. Esos aspectos deben ser tenidos en cuenta en el análisis económico final.

El costo de pintado puede ser resumido en tres aspectos importantes:

- 1) El costo de material por metro cuadrado
- 2) El costo de preparación de superficie y aplicación
- 3) La vida útil

El costo por m^2 sólo puede ser estimado sobre una base teórica ya que depende de la calidad de la preparación de superficie y rugosidad, las condiciones de trabajo (clima, equipos) y el profesionalismo o grado de especialización del operario.

Otro factor determinante en el costo por m^2 es el porcentaje de sólidos por volumen, que se define como el contenido de no volátiles de una pintura o aquel sólido que permanece sobre la superficie luego que el disolvente se ha evaporado de la película aplicada. A medida que aumenta el porcentaje de sólidos en volumen, mayor será el espesor de película por capa aplicada.

Los costos de preparación de superficie varían de acuerdo al grado de limpieza deseado, debiéndose emplear tanto equipos adecuados y bien mantenidos, con abrasivos correctamente seleccionados, como operarios perfectamente

entrenados. La vida en servicio de un sistema varía de acuerdo con el grado de preparación de superficie alcanzado y a la calidad y selectividad de los productos empleados. Un inspector experimentado puede incrementar la eficiencia del sistema protector y disminuir los costos. Igualmente, el mismo sistema convencional dará un mejor rendimiento cuando es aplicado sobre una superficie cuya preparación ha sido superior.

El siguiente ejemplo involucra los costos conocidos de un barco transportador de crudo de 200.000 toneladas, en un período de 7 años y proyectado para una vida de 20 años. Los costos estimados, en millones de dólares (USA), son los siguientes (Berendsen, 1975):

	Esquema convencional	Esquema no convencional
Pinturas	169	125
Mano de obra y aplicación	<u>431</u>	<u>190</u>
TOTAL	540	315

En el ejemplo anterior, las pinturas antiincrustantes no fueron consideradas ya que no toman parte en el proceso de protección contra la corrosión. En cambio, son importantes cuando se estudian las ventajas económicas de la relación mantenimiento de la velocidad/consumo.

Estos datos tienen en cuenta sólo los factores mencionados; sin embargo considerando otros aspectos importantes las conclusiones indican siempre que la opción más favorable está dada por el sistema no convencional.

La pérdida de velocidad es un tema que requiere gran atención y por supuesto es función de la condición de la carena del barco. Además, un correcto funcionamiento de la pintura antiincrustante evita la fijación de organismos que deterioran el esquema protector, preservando así la continuidad de la película anticorrosiva y por lo tanto la vida útil de la misma.

Buques protegidos con un sistema convencional de pinturas, luego de 12-15 meses de servicio, tienen una pérdida de velocidad de 1,5 nudos mientras que

aquéllos a los que se le aplicó un adecuado esquema de pintado, en general se observa una disminución de la velocidad media de 0,9 nudos en el citado período de inmersión.

Considerando una reducción media de 0,5 nudos las pérdidas anuales por disminución de velocidad son de 110.000 dólares estadounidenses y por incremento de consumo de combustible 20.000 dólares estadounidenses, es decir 130.000 dólares por año o 2.600.000 para un período de 20 años (vida útil de una embarcación).

La investigación científica y tecnológica ha desarrollado productos anticorrosivos eficientes y antiincrustantes de larga duración que representan para el armador naviero un importante ahorro en términos económicos.

1.4 IMPRIMACIONES Y PINTURAS ANTICORROSIVAS

1.4.1 Imprimaciones reactivas

Existen numerosos pretratamientos destinados a mejorar el poder protector de la cubierta orgánica aplicada sobre una superficie metálica, con la cual reaccionan químicamente. Con tal fin se pueden emplear desde simples productos de lavado a base de ácido fosfórico hasta disoluciones complejas de fosfatos metálicos, los que deben ser aplicados en condiciones perfectamente controladas (Seavell, 1978; Hare et al., 1982; Haagen, 1984; Pike et al., 1987; Gomaa et al., 1988).

Lavado con ácido fosfórico

Los productos para la fosfatización en frío son aplicables con pincel o con soplete dando como resultado una fina película de fosfatos de hierro complejos. Composiciones típicas contienen ácido fosfórico y agua, con un disolvente polar y un humectante destinado a reducir la tensión superficial y por ende a mejorar el "mojado" de la superficie.

La aplicación de estos productos sólo permite la eliminación de óxidos superficiales en el acero decapado pero no los óxidos formados en el proceso de laminación.

Las formulaciones de alto contenido de ácido ortofosfórico (30 % en volumen) son más efectivas en casos de pronunciada oxidación, resultando sin embargo indispensable un lavado posterior de la superficie con abundante agua. Por su parte, las composiciones con bajo contenido de ácido ortofosfórico (10 % en volumen) no requieren dicho lavado si se extreman las precauciones para evitar un exceso de ácido libre o sin reaccionar sobre el sustrato metálico.

Fosfatizado

Un sustrato metálico previamente decapado puede ser tratado por inmersión o bien por pulverización con una solución de fosfatos metálicos y ácido fosfórico (generalmente se emplean fosfatos de hierro, de manganeso y cinc), a temperatura de 80-100 °C para acelerar las reacciones. La película que se obtiene está constituida por fosfatos complejos de los metales presentes en la solución y tiene un espesor comprendido entre 0,25 y 2,50 μm , variable según las condiciones de la aplicación. La capa formada queda adherida firmemente al sustrato metálico por uniones iónicas; esta capa debido a su porosidad, resulta un adecuado soporte para la película aplicada sobre ella, siendo además compatible con pinturas de diferente naturaleza química.

Normalmente el fosfatizado se realiza por inmersión, llevando la pieza a los baños mediante dispositivos transportadores.

El aluminio también puede ser tratado de una manera similar a fin de facilitar su posterior pintado.

Imprimaciones de lavado

Estos productos se denominan también “wash primers” y se caracterizan por combinar el proceso de fosfatizado y pasivado en una sola operación. Secan rápidamente, tienen muy buena adhesión y mejoran la resistencia a la corrosión de un esquema de pintado. Se emplean sobre acero arenado o granallado y también sobre aluminio, chapa galvanizada, etc.

Estas imprimaciones reactivas pueden formularse para ser comercializadas en simple y doble envase. En el caso de estas últimas, un envase contiene la base, constituida por una resina vinílica, cromato o tetroxicromato de cinc, extendedores y disolventes y la otra el catalizador o convertidor (ácido fosfórico, alcohol isopropílico y agua).

El mecanismo de protección de estos productos consiste en la formación, en una primera etapa, de una película inorgánica por reacción de algunos de los constituyentes del “wash primer” con el metal de base.

Sobre ella se produce la deposición de un “film” orgánico, constituido por la resina formadora de película que actúa como protectora de las capas anteriores y como soporte de las restantes pinturas que conforman el esquema.

El mecanismo de acción de este producto comienza cuando la base y el convertidor, constituyentes del “wash primer”, se ponen en contacto: el tetroxicromato de cinc se disuelve aportando a la solución iones cromato y cinc; este proceso de disolución conduce a una lenta neutralización del ácido fosfórico. Debido a la disminución de la acidez de la mezcla, el fosfato de cinc tetrahidratado precipita mientras que los iones cromato oxidan al alcohol del “wash primer” dando iones Cr^{3+} . Esta etapa también es lenta, lo cual queda evidenciado por el largo tiempo que transcurre hasta la aparición del color verde correspondiente a los mencionados iones Cr^{3+} . La acidez de la mezcla continúa reduciéndose debido a la acción del óxido de cinc, lo que conduce paralelamente a un incremento de la concentración de iones Cr^{3+} . Algunos de los iones Cr^{3+} formados precipitan como

fosfatos y además como complejos al reaccionar con la resina vinílica formadora de película.

La calidad del "film" protector se ve marcadamente influida por la naturaleza y especialmente por la velocidad de evaporación del alcohol usado como diluyente. Esto último queda evidenciado por el mejor poder anticorrosivo de esquemas con "wash primers" que incluyen alcohol n-butílico, de lenta velocidad de evaporación, en lugar de alcohol etílico.

El proceso que ocurre cuando el "wash primer" se aplica sobre una superficie ferrosa es similar al producido durante el fosfatizado. Cuando el sustrato metálico posee una fina película de óxidos, en las zonas anódicas (generalmente ubicadas en los límites de granos) ocurre la siguiente reacción:



En las zonas catódicas pueden producirse las reacciones siguientes:

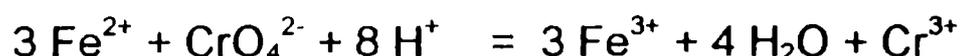


o bien:



Como resultado de la reacción catódica el pH de la solución que está rodeando a la misma aumenta y por lo tanto se forma en esa zona un precipitado de fosfato de cinc terciario, tetrahidratado.

Mientras el proceso catódico de deposición continúa, en las inmediaciones del área anódica se produce la siguiente reacción:



la que conduce a un aumento del pH y en consecuencia a una precipitación de los iones Fe^{2+} , Fe^{3+} y Zn^{2+} como fosfatos. En aquellas áreas que no están próximas a los ánodos no se produce la mencionada deposición de fosfatos; a pesar de ello tanto Fe_2O_3 como Fe_3O_4 están presentes, ya sea por una reacción del metal

con el oxígeno del aire antes de la aplicación del “wash primer” o bien por la acción fuertemente oxidante del ion cromato proveniente del pigmento inhibidor.

Debido a que el pH de la solución se incrementa continuamente por el proceso de neutralización desarrollado en la superficie del metal y en el propio seno de la solución, la mayor concentración de Cr^{3+} resultante de dicha reacción conduce a una gradual deposición de fosfato de cromo (III).

Resulta necesario en esta instancia examinar la naturaleza de las distintas capas que conforman la película de “wash primer”.

El ion ferroso que se genera en los ánodos y el ion cinc aportado por el pigmento anticorrosivo tiene aproximadamente el mismo radio iónico; esto último conduce a la formación de una base de fosfatos de dichos iones metálicos.

Sin embargo, se supone que existe una fase compuesta enteramente por fosfato ferroso sobre el sustrato que se va haciendo más rica en cinc a medida que la distancia desde la superficie metálica se incrementa. Asociado con esta mezcla de fosfato de hierro y cinc puede haber fosfato férrico formado a partir del ion férrico producido por la acción oxidante del ácido crómico. El fosfato férrico hidratado formado se presenta rodeado por el fosfato de hierro (II) y cinc, dada la forma cristalina semejante que poseen.

El fosfato crómico que se puede haber formado está adherido al fosfato férrico, pues los radios iónicos del cromo y del hierro son semejantes.

Finalmente sobre la capa de fosfatos y óxidos metálicos se deposita la resina formadora de película, la inclusión de los complejos de cromo en las capas poliméricas y en la inorgánica favorecerá el enlace entre ellas.

El “wash primer” muestra importantes ventajas en relación a los pretratamientos basados en ácido fosfórico. En éstos la película presenta

habitualmente una elevada porosidad que atenta contra la capacidad protectora del recubrimiento; en cambio, en los "wash primers" la existencia de aniones cromato incluidos en la matriz de la capa resinosa conduce a la formación de Fe_2O_3 , que obtura los poros de la película.

Esta película polimérica posee además satisfactorias propiedades mecánicas y proporciona un excelente anclaje para las siguientes capas del esquema.

1.4.2. Pinturas anticorrosivas. Mecanismos de acción

Como ya se ha expresado anteriormente, los sistemas de pintura deben actuar inhibiendo la corrosión del metal; para que esto se cumpla eficazmente es necesario que detengan el flujo de corriente de las pilas mencionadas.

El ataque puede ocurrir por alta permeabilidad de la película que actúa como membrana (depende fundamentalmente de la resina empleada) o bien por la existencia de poros (defectos en la formación del "film" ocasionados durante la evaporación de los disolventes (Lowrey, 1966; Karpati, 1978; Yaseen & Funke, 1978, Yaseen & Ashton, 1978; Funke, 1983). En ambos casos se produce el acceso de agua o vapor de agua, oxígeno e iones del medio hasta el metal de base.

La permeabilidad de la película y la presencia de poros pueden reducirse aplicando esquemas multicapa, controlándose así la generación de las áreas anódicas y catódicas mencionadas, que conducen al deterioro del metal de base por corrosión. Además, la formación de los productos en las reacciones electroquímicas involucradas es una de las causas que origina una importante pérdida de adhesión de la película (Bullet, 1963; Zisman, 1963; Katz et al., 1969; Leidheiser et al., 1981; Ritter, 1982; Munger, 1983).

Teóricamente existen tres caminos para lograr detener el flujo de corriente generado en las pilas de corrosión: controlar la reacción catódica, controlar la reacción anódica e insertar en el electrolito una resistencia que se oponga al

movimiento de iones. Estos tres mecanismos se denominan respectivamente inhibición catódica, inhibición anódica e inhibición por resistencia. Un incremento adicional en el poder protector puede lograrse mediante un pretratamiento que conduzca a la pasivación de la superficie metálica, haciéndola menos susceptible a la corrosión.

Los aspectos relativos a la inhibición de la reacción catódica deben vincularse a la posibilidad de impedir el contacto entre el metal, el agua y el oxígeno. Ello podría lograrse únicamente con un "film" completamente impermeable; sin embargo, los valores de permeabilidad al agua y al oxígeno determinados por diversos autores establecen que las películas orgánicas estudiadas son lo suficientemente permeables como para que no resulte posible inhibir la reacción catódica, especialmente teniendo en cuenta que los espesores de película que se logran en general no son elevados (difícilmente superan los 150 μm , variando según el tipo de pintura, los equipos utilizados, etc.). En consecuencia las pinturas no pueden funcionar de esta manera.

La reacción anódica puede inhibirse ya sea modificando el potencial eléctrico del hierro o bien recubriendo el acero con un "film" protector con propiedades pasivantes. El primer caso puede realizarse haciendo el metal de base suficientemente negativo respecto a otro metal como para que los iones no abandonen la red metálica; es lo que se denomina corrientemente protección catódica, que se logra mediante ánodos de sacrificio o por corriente impresa aplicada a la estructura que se desea preservar.

En lo referente a la formación de películas pasivantes el control de la reacción anódica puede conseguirse mediante la solubilización gradual de sustancias inhibidoras. Estas sustancias pueden ser pigmentos solubles, que directamente reaccionan con el metal, dando una película inhibidora de cromatos complejos, o pueden ser pigmentos básicos, que al reaccionar con componentes ácidos de los ligantes producen jabones metálicos los que directamente o a través

de sus productos de degradación actuarían como inhibidores, impartiendo además a la película características de repelencia al agua.

La utilización de cubiertas protectoras de alta resistencia electrolítica, que actúan como barrera (inhibición por resistencia), reduce el ingreso de iones al interior del sistema y en consecuencia la probabilidad de que los mismos entren en contacto con el metal.

1.4.3 Pigmentos anticorrosivos

Los pigmentos anticorrosivos, para poder inhibir las reacciones de corrosión, deben tener una característica fundamental: un cierto grado de solubilidad. Los ligantes, a su vez, deben permitir, que los pigmentos solubles se pongan en contacto con el sustrato metálico a proteger. Las mejores características en tal sentido se alcanzan cuando el contenido de pigmento en la formulación está cercano a la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC), es decir, en aquél nivel de pigmentación en el que el ligante ocupa exactamente todos los espacios intersticiales entre las partículas. Muchas propiedades de la pintura y de la película seca dependen del grado de dispersión del pigmento (Crowl, 1963; Moillet, 1969; Hess, 1973; Hornby et al., 1975; Carr, 1976; Asbeck, 1977; Zeller, 1978; Sato, 1979; Cowley, 1987).

Se trata entonces de lograr que una muy pequeña cantidad de agua, conteniendo el pigmento solubilizado, llegue a la interfase metal/película; si el ingreso del líquido es excesivo puede ocurrir ampollado, pérdida de adhesión o delaminación. Cuando tiene lugar la delaminación, el metal expuesto a la acción del medio agresivo se corroe rápidamente.

Los pigmentos inhibidores (Gelfer, 1963; Clay et al., 1973; Patton, 1973; Simpson, 1978; Agrian et al., 1981; Morgans, 1982) se pueden clasificar en:

a) Pigmentos solubles. Solubilizan iones que actúan como pasivantes, influyen sobre la actividad de las zonas anódicas, oxidan el metal a compuestos estables y de esta manera lo pasivan. El representante típico de este grupo de pigmentos es el cromato básico de cinc en sus diferentes variables.

b) Pigmentos formadores de complejos. Se combinan con los iones provenientes de la disolución del hierro ($\text{Fe}^{\circ} = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$), recubriendo dicha zona. Por reacciones posteriores con el oxígeno del aire se forma una película que bloquea las zonas anódicas de las celdas de corrosión. Un ejemplo está dado por molibdatos de cinc y de calcio.

c) Pigmentos básicos. Aumentan la concentración de iones hidroxilo en el agua que difunde a través de la película. Aunque el pH registrado no es mayor que 8, se crean sin embargo las condiciones favorables para obtener la máxima eficiencia de los inhibidores generados por reacciones pigmento/ligante (cromato básico de cinc podría quedar incluido en este grupo).

d) Pigmentos metálicos. Proporcionan protección catódica a la superficie aunque sólo el cinc en polvo tiene significación práctica desde el punto de vista de su aplicación industrial.

e) Compuestos orgánicos inhibidores de la corrosión. La acción de estos compuestos, al igual que la de algunos cromatos orgánicos, no ha sido estudiada en profundidad.

Como complemento de lo expuesto precedentemente, debe mencionarse también la capacidad de ciertos pigmentos cubrientes (Bishop, 1981; Bishop et al., 1983) y aún de algunos extendedores (por ejemplo óxido férrico, grafito, dióxido de titanio, barita, etc.) que neutralizan el ácido clorhídrico y el dióxido de azufre, y que contribuyen a la oxidación de este último a sulfato.

Los pigmentos pueden también ser clasificados según su mecanismo de acción en:

a) Pigmentos con efecto protector de naturaleza física. Son inertes, y su efecto se vincula con la capacidad de retardar la difusión del agua, oxígeno e iones, que favorecen los procesos de corrosión cuando se ponen en contacto con el metal. Ejemplos de este tipo son el aluminio, el óxido de hierro micáceo, la mica, el talco, etc.; en general se caracterizan por ser de forma laminar.

b) Pigmentos con efecto protector de naturaleza química. Tienen cierta solubilidad y son capaces de estabilizar la interfase metal/película de pintura a un cierto valor de pH. Debe recordarse que también pueden producirse reacciones pigmento-ligante que actúen en el mismo sentido.

c) Pigmentos con efecto protector de naturaleza electroquímica. Tienen efecto pasivante sobre la superficie metálica, debiéndose distinguir entre los que previenen la disolución anódica del hierro (creando una capa protectora) y los que tienen efecto catódico (modificando el potencial eléctrico del hierro), esto es haciéndolo suficientemente negativo con respecto a otro metal como para que los iones no abandonen la red metálica).

1.5 PINTURAS DE TERMINACION (ANTIINCRUSTANTES) PARA ESTRUCTURAS SUMERGIDAS

1.5.1 Acción de las incrustaciones biológicas

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. Este fenómeno comenzó a preocupar al hombre principalmente en relación a las embarcaciones, ya que las mismas debían ser carenadas periódicamente para librarlas 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 ha cobrado gran importancia a nivel mundial.

En primer lugar, cabe analizar la causa de la rápida colonización de cualquier sustrato que se introduce en el mar. En el ambiente marino, existen una variedad de fondos en los que habitan animales y vegetales característicos de cada uno de ellos. Estos fondos pueden dividirse en dos grandes tipos: los fondos blandos (arenas, fangos, etc.) y los de tipo duro, como rocas y tosca. 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 espacio donde fijarse y prosperar. 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 del "fouling" 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. 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 a) aquéllos que resultan de la fijación de organismos marinos en el exterior de las estructuras y b) los que resultan de la fijación de organismos en el interior de cañerías o sectores igualmente inaccesibles de plantas industriales o de energía, Fig. 1.1.

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, ciertos organismos, mediante su acción mecánica, ocasionan problemas de corrosión, que hacen necesario el periódico retiro de las naves en servicio, su instalación en dique seco, el posterior carenado y pintado de las mismas (Rascio, 1968), e incluso, en los casos más serios, 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 los 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 (van Londen, 1966) o se desplazan con velocidades inferiores a 4 nudos (7,4 km/h), aunque en el caso de algunas algas dicha fijación pueden tener lugar entre 8 y 10 nudos.

Esto obedece a varios factores: primeramente, 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 períodos de inactividad de la nave 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. 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 cantidad 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 realiza aplicando pinturas incrustantes eficientes; la investigación y desarrollo de estas pinturas constituye el objetivo de este trabajo.

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 caparzones 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. El cloro es el biocida más frecuentemente empleado. Otro sistema consiste en revertir periódicamente el flujo del agua circulante, de forma que los organismos adheridos se vean sujetos a temperaturas elevadas y mueran.

1.5.2 Clasificación de las pinturas antiincrustantes

Las pinturas antiincrustantes actúan liberando tóxico, formando una capa de alta concentración en la superficie de la película. De esta manera repelen o matan a los organismos marinos constituyentes del "fouling" cuando los mismos se ponen en contacto con la superficie pintada.

Varios investigadores han demostrado la existencia de esta capa, como así también la capacidad de ejercer su acción biocida más allá de la zona pintada. Esto último fue puesto en evidencia mediante una experiencia efectuada con una chapa pintada sólo en la parte central y sumergida durante un cierto lapso: al cabo del mismo no se observaron incrustaciones en la zona central y reducida incrustación en zonas adyacentes a la superficie pintada (Harris, 1946; Harris y Forbers, 1946).

Estos concluyeron además, en experiencias similares a la mencionada, que en caso de existir un movimiento de fluido suficiente para remover la capa laminar, la incrustación de organismos es significativa en las zonas en las que dicha capa ha sido desplazada.

El "leaching rate" del tóxico debe ser continuo y superior al valor crítico durante el funcionamiento en servicio para controlar la fijación de organismos; la pérdida de tóxico tiene lugar no sólo en condiciones dinámicas (navegación) sino también cuando la embarcación está fondeada. La primera es una condición desfavorable para la fijación de larvas, ya que ésta tiene lugar a una velocidad

inferior a los 4-6 nudos, excepto cuando esporas de algunas especies de algas están involucradas.

La acción del tóxico en la interfase superficie pintada/agua de mar sobre los organismos marinos podría ocurrir, según Wisely, de la siguiente manera:

- a) Repelencia, evitando la fijación
- b) Mortalidad o generación de alteraciones orgánicas antes de la completa fijación
- c) Mortalidad después de la fijación

Desde un punto de vista práctico es importante producir los efectos mencionados en a. o b.; en el caso de la mortalidad post-fijación, se genera sobre la superficie una importante rugosidad que deteriora la película y además, en el caso de las embarcaciones, incrementa el consumo de combustible o disminuye la velocidad de desplazamiento.

Las pinturas antiincrustantes se pueden clasificar fundamentalmente en tres tipos: de matriz insoluble, matriz soluble y autopulimentables.

En pinturas de matriz soluble se produce sólo la pérdida de pigmento tóxico, permaneciendo intacto el esqueleto de la matriz. La solubilización puede tener lugar ya sea por difusión a través de la película de pintura, que es permeable o por disolución directa del tóxico.

El proceso comienza siempre por la disolución del tóxico superficial; luego tiene lugar un proceso difusional de las partículas que se encuentran en el interior de la película, a través de los poros que se generan. Este mecanismo puede continuar hasta que el tóxico se agote o hasta que el esqueleto residual de la matriz o impurezas depositadas bloqueen la difusión del tóxico.

Se trata en todos los casos de pinturas que se formulan con muy alto contenido de tóxico, lo que requiere a su vez el empleo de resinas de gran poder ligante para la formulación de la matriz (por ejemplo resinas vinílicas).

En el caso particular del óxido cuproso y suponiendo partículas de forma esférica, la fracción de volumen que se requiere para establecer un contacto continuo entre las partículas oscila entre 52 y 74 % según se trate de un empaquetamiento de tipo cúbico o hexagonal, respectivamente.

Por debajo de 52 % puede ocurrir que una partícula quede aislada de otra y rodeada por la matriz. En ese caso, una vez que las superficiales se han disuelto, las restantes no podrán solubilizarse o lo harán muy lentamente, por lo que la pintura perderá eficiencia antiincrustante.

Ferry y Ketchum, 1946, mencionan haber obtenido formulaciones eficientes con sólo 33 % en volumen de óxido cuproso, pero las formulaciones propuestas, como lo hizo notar van Londen, 1963, no pueden considerarse como de tipo insoluble pues contienen colofonia, resina ésta que es soluble en agua de mar y cuya disolución facilita la liberación del tóxico.

Estas pinturas no presentan en servicio un funcionamiento confiable, ya que resultan fácilmente bloqueadas y además, porque a través del tiempo en servicio, el "leaching rate" del tóxico disminuye sensiblemente al incrementarse el camino difusional (mayor espesor de película exhausta).

Las pinturas de matriz soluble se formulan incluyendo una resina soluble en agua de mar (por ejemplo colofonia tipo WW), adecuadamente plastificada para regular dicha solubilidad y permitir la obtención de una película de buena flexibilidad y adhesión. La solubilización de la resina ácida tiene lugar en contacto con el agua de mar, ligeramente alcalina, por formación de resinatos de sodio y potasio. En este caso no es necesario un empaquetamiento compacto y las partículas pueden estar rodeadas por el material constituyente del ligante o matriz.

La etapa inicial de su funcionamiento se relaciona con la puesta en libertad del tóxico superficial; luego comienza la disolución de la matriz y nuevas partículas de tóxico son puestas en contacto con el agua de mar. Se produce en consecuencia una disolución conjunta de pigmento y ligante, lo que trae como consecuencia una disminución del espesor de la película (Barnes, 1949).

La disolución de la matriz está influida por el depósito de lodo bacteriano, por la erosión mecánica debida a la acción del agua (Partington et al., 1962) y también por la difusión de los componentes solubles. El lodo citado está formado fundamentalmente por bacterias, diatomeas y protozoos, y puede llegar a alterar la velocidad de disolución del tóxico por una modificación de la interfase superficie pintada/lodo o por establecer una barrera entre dicha superficie y el agua de mar (Hendy, 1951). En las embarcaciones ese lodo no es frecuente pues es eliminado por erosión del agua durante la navegación. Esa erosión contribuye también a la eliminación de restos de matriz no completamente disueltos y otras impurezas, acelerando la disolución del tóxico.

La velocidad de disolución de la matriz es, en consecuencia, el factor que regula la solubilización del tóxico y la bioactividad de la pintura.

Las pinturas autopulimentables o erosionables ("self-polishing paints") están basadas en algunos compuestos organometálicos que pueden reaccionar con polímeros de características ácidas y aún con ácidos de la resina colofonia. Diferentes copolímeros pueden emplearse en la elaboración de una gran variedad de ligantes para pintura tipo autopulimentable (Warnez, 1979; Ghanem et al., 1979; Atherton et al., 1979; Ibbitson et al., 1985; Benítez et al., 1985; 1990; 1991).

Hasta el presente, diferentes copolímeros organoestánnicos fueron sintetizados y empleados como biocidas formadores de película, estando protegidos por patentes.

Se han propuesto diversos mecanismos de funcionamiento para las pinturas autopulimentables; la más ampliamente aceptada muestra que el agente biocida está químicamente ligado al copolímero y se separa por hidrólisis. De esta manera, el tóxico organoestánnico se solubiliza produciendo la acción "antifouling". Simultáneamente, los grupos hidroxilo reemplazan al ión organoestánnico dando solubilidad a la película. Finalmente, la cantidad de los grupos hidrofílicos se incrementa en la cadena polimérica y se produce en consecuencia la remoción total; la película es erosionada por el constante flujo del agua desapareciendo la posibilidad que parte de la matriz exhausta y los componentes insolubles permanezcan retenidos: la rugosidad superficial disminuye sensiblemente. En estas condiciones, la durabilidad de la protección resulta proporcional al espesor de película aplicado.

1.5.3 Determinación de la capacidad biocida. Escala de fijación

Las pinturas de diferente tipo pueden ser analizadas y ensayadas en laboratorio a fin de establecer sus características, si las mismas se ajustan a las especificaciones utilizadas para su adquisición y tratando de predecir, además, su posible comportamiento en servicio.

El análisis químico permite determinar la proporción de los diferentes componentes (pigmento, ligante, aditivos, disolventes y diluyentes, etc.). Extrayendo el pigmento se conoce su proporción en la pintura; evaporando las materias volátiles se determina su contenido y por diferencia puede calcularse el contenido de ligante. A su vez el pigmento o la mezcla de pigmentos puede ser analizada para establecer su composición y un análisis espectrofotométrico del ligante sirve para identificar las materias primas que lo constituyen.

Complementariamente, diferentes ensayos físicos y de envejecimiento sirven para establecer las características de resistencia y durabilidad de la película obtenida por secado.

En el caso particular de las pinturas antiincrustantes, la determinación de su poder biocida es una operación muy compleja y no siempre los valores que se obtienen reproducen el posible comportamiento en servicio.

Por lo expuesto, este tipo de pinturas se evalúa realizando ensayos de inmersión en el medio natural (agua de mar), en zonas portuarias preferentemente poco contaminadas, y empleando balsas destinadas a soportar los paneles pintados con las muestras cuyo comportamiento frente a los organismos de "fouling" se desea conocer. En algunos casos este método estático puede ser reemplazado por otro dinámico, consistente en aplicar las pinturas sobre la carena de diferentes embarcaciones, a fin de evaluar el comportamiento después de meses de navegación o estadía en puertos de diferentes características.

Un problema importante relacionado con este tipo de experiencias es su elevado costo. Es por ello que sólo se justifica cuando se trata de optimizar formulaciones previo a su empleo en servicio. Otro aspecto a tener en cuenta lo constituye el hecho de que sólo puede lograrse información sobre el comportamiento final de las pinturas cuando el barco entra a dique seco dentro del cumplimiento de los planes de carenados establecidos. Sólo las embarcaciones pequeñas (por ejemplo remolcadores) presentan la posibilidad de entradas a dique periódicas a los efectos de inspeccionar la carena. Se está tratando de subsanar este inconveniente mediante el empleo de técnicas de observación submarina que podrían eventualmente ser utilizadas cada vez que la embarcación entre a puerto.

El tema es complejo y ha sido estudiado por numerosos autores en todo el mundo (Barnes, 1948; Devoluy, 1967; van Londen, 1971; Rascio et al., 1972; de la Court et al., 1973; de Lange, 1976). Las opiniones emitidas por los mismos y que se registran en la bibliografía son muy diversas y no siempre coincidentes.

Complementariamente se evalúan otras propiedades de la película, que inciden sobre su comportamiento, por ejemplo pintabilidad, flexibilidad, adhesión, etc. Este tipo de ensayo es mucho menos costoso.

La evaluación de la fijación de las incrustaciones biológicas, que permite juzgar el grado de bioactividad o eficiencia antiincrustante de cada pintura, se efectúa, empleando la escala de la Tabla 1.II.

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

1.6 ELABORACION DE PINTURAS

1.6.1 Introducción

El diseño de una planta ha sido definido como la determinación y desarrollo de las relaciones físicas, equipos y operaciones conducentes a lograr un grado avanzado de economía y efectividad en la producción. Es decir, procura eliminar los puntos de congestión en el diagrama de flujo, suprimir las operaciones innecesarias y lograr la máxima eficiencia.

En el caso particular de una planta de pinturas debe estudiarse la “puesta a punto” del manejo de los materiales. El acopio de materias primas, el movimiento de los productos en proceso y el almacenado de los productos terminados requiere un esfuerzo físico que debe optimizarse.

Además, deberán tenerse en cuenta los siguientes objetivos: facilitar y coordinar los distintos procesos de manufactura, reducir al mínimo ruidos y vibraciones, proveer buena iluminación y ventilación, lograr máxima seguridad y condiciones agradables de trabajo para los operarios, funcionamiento con bajo

costo de mantenimiento, atractiva estética interior y exterior, reducir la inversión de capital y lograr máxima producción con mínimo costo.

Básicamente la disposición de una planta puede ser de distribución horizontal, vertical o en diagonal, siendo esta última una combinación de las dos anteriores.

La construcción de una planta de flujo horizontal posee las siguientes ventajas: ilimitada iluminación de fuente natural, asentamiento de equipos pesados sobre fundaciones sólidas, flexibilidad dimensional para una eventual expansión, facilidad para la supervisión de los procesos y bajo costo de ingeniería. En este caso la carga de los molinos de bolas se realiza construyendo entresijos o mediante montacargas, tratando de evitar el empleo de escaleras con plataformas.

Cuando el espacio es limitado y con el propósito de obtener un máximo aprovechamiento del terreno la construcción debe proyectarse en varias plantas, es decir distribución vertical. La provisión debe hacerse elevando las materias primas a los pisos superiores (zona de almacenado) teniendo en cuenta las limitaciones en la carga de los pisos.

Resulta ventajoso realizar mezclas en la parte superior, al tiempo que se cargan los molinos de bolas (fácil acceso a la boca), el proceso de molienda en la planta intermedia y la dilución en la parte inferior, empleando así la gravedad como sistema de transporte.

Existen plantas integradas que producen sus propios barnices y resinas, lo cual les permite tener una real independencia en la provisión de estos importantes productos; su fabricación así como el equipamiento necesario resulta compatible con la estructura general de una planta de pinturas.

1.6.2 Dispersión de un pigmento en un vehículo

El objetivo principal de la operación de molienda es la incorporación de las partículas de pigmento a un vehículo líquido a fin de obtener una adecuada dispersión.

Los pigmentos tal como se los recibe en una planta de pinturas, pueden formar agregados, es decir que las partículas primarias o individuales se encuentran unidas entre sí por sus caras con una notable disminución del área superficial total; también pueden formar aglomerados, que poseen sus partículas unidas por bordes o aristas manteniendo sin variación el área superficial, empaquetamiento éste último más blando que el anterior.

Este comportamiento puede deberse, por ejemplo, a la unión de las partículas a través de los depósitos intersticiales remanentes de la evaporación del solvente de lavado de los pigmentos, al incipiente sinterizado de las partículas durante los métodos de preparación a alta temperatura o a la presión de las fuerzas de compactación que se desarrollan cuando se apilan las bolsas de pigmento. De todas maneras, el tamaño de partícula individual de los pigmentos comerciales es lo suficientemente fino como para permitir la producción de los distintos tipos de pintura.

Debe cuidarse de no confundir los términos mezclado y dispersión ya que no son sinónimos. Mezclado, significa la agitación del conjunto sólido-líquido resultando una mezcla que puede ser relativamente grosera. En cambio la dispersión implica la separación de las partículas individuales cuya dimensión es relativamente pequeña.

La incorporación íntima de las partículas de pigmento en el vehículo de la pintura (operación de molienda o dispersión) puede ser visualizada en tres etapas.

a) **Humectación.** Se refiere al desplazamiento de los gases (aire) u otro contaminante (agua) que permanecen absorbidos sobre la superficie de las

partículas de pigmento, seguido por la fijación del vehículo humectante sobre la superficie del pigmento.

El desplazamiento del aire dentro de los intersticios de la masa de pigmento se facilita inicialmente incorporando el pigmento al vehículo líquido. Cuando esto se cumple, el líquido avanza a través de los canales y espacios intersticiales de la masa de pigmento, mientras el aire desplazado retrocede y escapa por la parte superior.

b)Molienda. Involucra la rotura mecánica y la separación de los agregados en partículas individuales aisladas; de esta forma la cara interna de las partículas queda disponible para la humectación.

c)Dispersión. Es el movimiento de las partículas humectadas en el seno del vehículo líquido, efectuando la separación de las partículas en forma permanente. El propósito es rodear cada partícula con suficiente cantidad de vehículo, de manera de prevenir un posterior contacto partícula-partícula. Cuando éstas tiendan a unirse nuevamente, desde unas pocas hasta cientos de partículas primarias, se produce una floculación.

Los flóculos permanecen en estado dinámico y son parcialmente rotos por movimientos de la molécula del disolvente por acción térmica o se forman simultáneamente otros nuevos. Este proceso reversible se destruye por la aplicación de un esfuerzo de corte, regenerándose cuando dicho esfuerzo se suprime. Las pinturas en general, aún las que se consideran bien dispersadas, muestran una cierta cantidad de flóculos.

1.6.3 Equipos para dispersión

Consideraciones generales

Se describen en este punto las distintas clases de equipos convencionales diseñados para llevar a cabo la dispersión. Por ejemplo, aquéllos correspondientes

al tipo rotura por esfuerzo de corte (molino de tres rodillos,coloidal), los híbridos (molinos de bolas, de arena, de alta velocidad de agitación) y, finalmente, los de tipo por impacto (molino de alta velocidad de impacto).

Algunos de éstos, por su diseño mecánico, se emplean para la realización de operaciones discontinuas (tipo "batch") (molino de bolas, equipos de alta velocidad de agitación); otros trabajan en sistemas continuos (molino de tres rodillos, de arena, etc.).

Existen también aquéllos que requieren una mezcla de alimentación homogénea, y los que aceptan materias primas sin necesidad de pre-mezclado.

Se deberán tener en cuenta todos estos factores al seleccionar el equipo de dispersión adecuado para cada proceso.

Molino de tres rodillos

El tipo de molino de rodillos más empleado en la industria de las pinturas es el de tres cilindros.

Cada rodillo gira en dirección opuesta al contiguo y con velocidades de rotación diferentes (Fig. 1.2). En general para los tricilíndricos la relación entre ellos es de 3:1, es decir 35 rpm el rodillo de atrás o de alimentación, 115 rpm el rodillo central y 345 rpm el rodillo frontal o de descarga. Los rodillos se numeran de atrás hacia adelante porque el rodillo de atrás es el primero que se pone en contacto con la pasta.

La acción de dispersión exige la preparación previa de la pasta con alta viscosidad (pigmento y parte del vehículo); la misma se carga entre el primero y el segundo rodillo. Una cuchilla en forma de tolva se sitúa entre ambos para evitar que la pasta tienda a verterse hacia afuera.

El material se recircula entre los dos rodillos, durante el tiempo requerido y finalmente se lo descarga mediante un rascador aplicado al último rodillo.

Como consecuencia de las diferentes velocidades de los rodillos deberá existir una mayor separación entre el rodillo posterior y el central que entre éste y el frontal. Por lo tanto, la función principal de la zona activa entre los cilindros posterior y central es romper los grandes agregados de partículas de pigmento que pueden existir y distribuir una capa uniforme de pasta sobre la zona activa existente entre el cilindro central y el anterior. Aunque el rodillo frontal puede situarse tan próximo al central como se requiera, se ha demostrado que el espacio existente entre ellos, incluso cuando se consideran en contacto, es relativamente superior al tamaño de partícula elemental de los pigmentos.

Los agregados son destruidos cuando pasan a través de la zona activa, pero la dispersión de las partículas elementales en el vehículo se consigue mediante el esfuerzo de corte que se desarrolla en esa zona.

Para desarrollar esfuerzos de corte elevados, el vehículo deberá tener una viscosidad muy alta, razón por la cual se emplean aceites polimerizados o barnices. Los productos obtenidos deben ser adelgazados en una etapa posterior, mediante el agregado de disolventes.

La capacidad de dispersión de estos equipos depende de cuatro factores (Parker, 1970):

- a) Velocidad rotacional y diferencial de los rodillos.
- b) Distancia entre cilindros.
- c) Fluidez y viscosidad plástica de la pasta.
- d) Dimensiones físicas del equipo (especialmente longitud de los cilindros).

Se pueden mencionar las siguientes desventajas de estos equipos: velocidad de producción relativamente baja, requieren mano de obra semi-especializada con una atención constante y se produce una elevada pérdida de volátiles por evaporación. Sin embargo, procesan pigmentos con tamaño de partícula grande y producen dispersiones extremadamente finas como consecuencia de los elevados esfuerzos de corte y presiones que se originan entre los rodillos. Por lo tanto resulta

un equipo irremplazable en la industria de las tintas para impresión y tintas litográficas, y en pinturas se los reserva para la dispersión de pigmentos muy duros y colorantes orgánicos.

Equipo de alta velocidad de rotación

Consiste esencialmente en un disco aletado o dentado de variado diseño, accionado por un eje rotatorio que gira a alta velocidad en el centro de un recipiente cilíndrico. La Fig. 1.3 ilustra la posición normal del eje en un tanque con el diámetro del disco.

Cuando el equipo está en operación, por rotación del disco dentado se induce la circulación en el interior de la masa líquida. No debe haber desbordes ni salpicaduras y dentro del orificio del vórtice debe ser visible una porción del disco aunque algunos de estos equipos operan con la parte inferior del eje parcialmente cubierta. De esta forma una partícula ubicada en el borde exterior de la mezcla (parte superior) recorrerá un circuito en espiral hasta el fondo del vórtice antes de completar un giro alrededor del tanque. El cilindro no debe tener separadores o ángulos ciegos, siendo preferible un fondo plano y bordes redondeados.

La experiencia ha demostrado que la velocidad periférica del disco debe superar los $1200 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ para obtener una satisfactoria dispersión. El disco se ubica generalmente en el centro aunque en algunos casos su desplazamiento lateral resulta beneficioso, por ejemplo durante la carga del pigmento (Schroeder, 1984; Stieg, 1975).

Molino de bolas

Está constituido por recipientes cilíndricos de acero aleado especialmente duro montados sobre cojinetes y provistos de un motor, girando en un eje horizontal (Fig. 1.4).

Tienen una tapa con cierre muy ajustado y válvulas para la descarga del producto terminado o toma de muestra.

Estos equipos no requieren mezclado preliminar de pasta. Se agrega por gravedad el vehículo y luego los pigmentos; el proceso queda simplificado a una operación de carga y otra de descarga. En consecuencia puede ser utilizado mediante el empleo de mano de obra no especializada y no requiere atención alguna durante el funcionamiento.

Existen molinos de bolas para emplear en escala de laboratorio, tanto de porcelana como de hierro, bronce, acero inoxidable y otros metales, en tamaños que varían entre 8 y 33 cm de diámetro, para planta piloto de aproximadamente 40 cm de diámetro y para planta de elaboración de pinturas de hasta 180 cm de diámetro.

Los factores principales que afectan la eficacia de los molinos de bolas son los siguientes: a) velocidad de rotación; b) volumen relativo de bolas y de carga; c) tamaño y densidad de las bolas y d) viscosidad de la carga de molienda (Carr, 1970; Crowl, 1972).

Durante el proceso las bolas ruedan, deslizan o caen (efecto de cascada) en el interior del recipiente (Fig. 1.5). La dispersión se logra fundamentalmente por efecto de cascada ; las partículas de pigmento son sometidas a impacto y esfuerzo de corte entre las bolas. Para que una molienda sea efectiva se requiere un correcto ajuste de la velocidad de giro; se debe evitar que por excesiva velocidad las bolas queden adheridas al recipiente por la fuerza centrífuga generada, sin deslizar, o tener efecto de catarata, lo que disminuye la eficiencia del equipo (Giúdice, et al., 1980). Por lo tanto, el número de revoluciones deberá ser tal que el ángulo de caída oscile entre 45 y 50° con respecto a la horizontal.

El tiempo de molienda se encuentra vinculado con el volumen de la carga de bolas así como el que ocupa la pasta de molienda. La máxima rapidez de molienda en un molino de bolas de porcelana se alcanza cuando el volumen aparente de las

bolas es el que corresponde al 50 % del volumen total del recipiente. La mayor acción dispersante coincide con la mayor distancia del recorrido de las bolas que corresponde a una carga aparente igual a la mitad del recipiente y la carga óptima es la que ocupa íntegramente los espacios intersticiales que dejan las bolas más una pequeña cantidad en exceso que permita cubrir totalmente la superficie libre de las bolas. De esta forma quedará una capa de amortiguamiento que evitará el impacto directo entre las bolas en el fondo de la cascada y su consiguiente desgaste. Resulta inadecuado cargar cantidades excesivas de pasta de molienda ya que se ha comprobado que un exceso de carga de 15 % duplica el tiempo necesario para alcanzar un grado de molienda determinado (Giúdice et al., 1980).

Es factible predecir el volumen real de bolas (V_b) y de espacios intersticiales (V_i) respecto del volumen aparente de carga, que resulta de emplear bolas de tamaño único o mezcla de dos tamaños diferentes (relación 1/1 en peso). No obstante es frecuente elegir una relación V_b/V_i igual a 60/40, es decir $V_b = 30\%$ y $V_i = 20\%$ respecto del volumen total del recipiente.

Como se ha indicado, la mezcla de bolas y pasta debe elevarse en el interior del molino cuando éste gira hasta alcanzar una posición conocida como ángulo de rotura, deslizarse por sí misma y moverse hacia el centro del molino en una cascada que fluye con facilidad. Los agregados de partículas de pigmento son triturados por los esfuerzos de corte generados durante el rodamiento (efecto de cascada) y por el impacto del choque entre bolas. Naturalmente, estas fuerzas serán mayores si las bolas tienen mayor peso y por lo tanto resulta beneficioso emplear materiales de la máxima densidad posible. Las bolas de porcelana de densidad $2,4 \text{ g.cm}^{-3}$ son las más usadas; sin embargo es posible emplear las de alúmina, de densidad $3,4 \text{ g.cm}^{-3}$ que son más duras y resistentes a la abrasión aunque más costosas que las anteriores.

Otro factor importante en la operación de molienda, es la viscosidad de la mezcla pigmento-vehículo. Si la viscosidad es demasiado alta, la carga completa se mueve como una masa única en la que no existen movimientos independientes de

las bolas. En cambio si es excesivamente diluida, se reduce sensiblemente la acción dispersiva al disminuir el esfuerzo de corte entre bolas y partículas durante su rodamiento.

La viscosidad correcta puede establecerse en forma grosera mediante el ruido que genera el molino durante su funcionamiento. La intensidad del sonido puede oscilar entre la ausencia total de ruido si la viscosidad de la mezcla es excesivamente alta (empastado) y un fuerte golpeteo cuando es muy diluida. Un operario experimentado puede determinar en esta forma las condiciones óptimas de funcionamiento.

Molinos de arena

Molino vertical

Consiste en un cilindro fijo colocado en posición vertical, encamisado para la circulación de fluido refrigerante o calefactor, de acuerdo con los requerimientos del producto (Fig. 1.6).

En su interior, un eje vertical que pasa a través de la tapa accionado por un motor ubicado en la parte superior, posee dos o más discos horizontales de acuerdo al modelo, cuyo diseño permite mantener en suspensión la carga de pintura y arena o las bolillas de distintos materiales.

Por medio de una bomba de caudal variable, la pasta de consistencia adecuada es aspirada del contenedor donde se ha realizado previamente el pre-mezclado y es enviada al interior de la cámara de molienda a través de un orificio ubicado en la parte inferior.

Durante su recorrido, la dispersión de los aglomerados de pigmento se realiza en las proximidades de la superficie de los discos de rotación, por la acción cortante producida por la gran diferencia de velocidad entre las distintas capas (Carr et al., 1979). Debe tenerse en cuenta que la velocidad periférica del borde

exterior del disco molturador es de aproximadamente $1000 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (la mitad de la considerada óptima para un equipo de alta velocidad de agitación (Fig. 1.7).

Finalmente, la pintura que ha alcanzado la finura deseada pasa a través del filtro ubicado en la parte superior que impide la salida de las bolillas de molturación y es vertida en el interior de la lata para su almacenado.

Debe tenerse en cuenta el ajuste de la viscosidad del pre-mezclado, ya que si es demasiado alta o demasiado baja da lugar a dispersiones groseras, desgaste de los discos, derroche de energía y excesiva generación de calor. Es recomendable un pre-mezclado homogéneo, sin la presencia de aglomerados voluminosos, viscosidades entre 3 y 15 Poise a temperatura ambiente y temperaturas de proceso de 40-45 °C.

Molino horizontal

Probablemente el cambio más revolucionario en el diseño de los molinos de arena ha sido el de simplemente rotar la cámara de molienda 90° convirtiendo un sistema vertical en uno horizontal (Fig. 1.8).

Con este cambio se han obtenido ciertas ventajas de posición. Por ejemplo, en el caso en que la unidad se pare, la posición horizontal permite un sencillo restablecimiento de la marcha sin tener en cuenta el tipo de producto en proceso, su viscosidad o el tipo de bolillas empleadas.

La densidad de las bolillas tampoco es factor limitante; por esto el uso de bolillas de acero que podrían estar contraindicadas en un molino de bolas vertical a causa de su rápido asentamiento en el fondo, no son un problema en este caso, ya que las bolillas quedan distribuidas en forma homogénea a lo largo de la unidad. Asimismo debe destacarse el aprovechamiento de la cámara de molienda ya que se carga hasta un 85 % de su capacidad con bolillas de vidrio, cerámica, acero, etc.

Otra ventaja es el sellado de la cámara ya que trabaja totalmente inundada con ligera presión interior (no existen entradas de aire ni pérdidas de volátiles) permitiendo un efectivo filtrado de los productos por medio de un tamiz frontal de fácil acceso y limpieza. Como en los otros equipos, el grado de dispersión alcanzado depende de la velocidad de flujo (tiempo de residencia de la pintura), de las bolillas seleccionadas (diámetro, densidad, etc.) y de la velocidad rotacional del eje (varía por cambio de poleas y alternativamente por motores de dos velocidades).

La alimentación del pre-mezclado se realiza en la parte trasera de la cámara, empleando una bomba cuyo caudal es regulable, de accionamiento eléctrico o neumático.

Por la gran fricción que se genera en el interior de la cámara, las cuchillas agitadoras y las paredes son revestidas con materiales resistentes al desgaste.

Finalmente, la alta velocidad periférica de las cuchillas transfiere la energía necesaria a los elementos molturantes generando el choque y el esfuerzo de corte entre las partículas, obteniéndose de este modo dispersiones de gran fineza.

Molinos de alta velocidad de impacto

Estos equipos, también llamados molinos de dispersión cinética, son netamente del tipo rotura por impacto ya que dispersan los aglomerados de pigmentos principalmente por choque o aplastamiento.

En particular, se detalla por la originalidad de su diseño, una combinación entre un molino de arena y un molino de alta velocidad de impacto, denominado Turbomill. Mientras en los molinos citados anteriormente la pasta se coloca en el molino, en éste es el cabezal de molienda el que se introduce en el recipiente que contiene la pasta a dispersar.

Este molino tiene un formato similar, sólo en apariencia, a un equipo de alta velocidad de agitación (Fig. 1.9). El cabezal está constituido por una cesta cilíndrica de acero inoxidable ranurada en diferente sentido (abajo y arriba, radialmente, paredes laterales, horizontalmente), solidario con el eje de rotación el que en su interior está relleno con 80-90 % de pequeñas esferas de vidrio.

Cuando dicha canasta comienza a girar, las esferas son sometidas a un régimen de intensa turbulencia, por un disco de acero especialmente diseñado, que permanece estático en el interior de la cesta, rígidamente ligado a un eje fijo coaxial con el árbol principal de rotación.

El eje del estator es trabado en la extremidad superior, fuera del árbol de rotación.

La fuerza centrífuga originada por el movimiento de rotación de la cesta asegura la circulación de la pasta en su interior (es aspirada coaxialmente y propulsada luego radialmente); la gran turbulencia de las esferas realiza la dispersión del producto.

Entre sus ventajas puede mencionarse que la dispersión se lleva a cabo en un recipiente cerrado con camisa para su refrigeración, que evita la evaporación de los disolventes. la operación de limpieza resulta sencilla y requiere mínimo consumo de disolvente; la mano de obra empleada se reduce a la operación de carga y descarga y no requiere personal especializado.

Bibliografía

- Agrian,, G., Bittner, A., Gawol, M. - Paint Color J., 62, 1981.
- Asbeck, W.- J. Coat. Technol., **49** (635), 59, 1977.
- Atherton, D., Verborgt, J., Winkeler, M.-J. Coat. Technol. **51** (657), 88, 1979.
- Barnes, H.- J. Iron and Steel Inst., 175, 1948.

- Barnes, H. - J. Iron and Steel Inst., **162**, 179, 1949.
- Bavay, J., Malle, P., Dreulle, N., Dreulle, P. - *Metaux, Corrosion et Industrie*, **55**, 663-64, 376, 1980.
- Benítez, J., Giúdice C., Rascio, V. - J. Chem. Technol. and Biotechnol., **35 a (8)**, 387, 1985.
- Benítez, J., Giúdice C., Rascio V. - *European Coatings Journal*, (11) 618, 1990.
- Benítez, J, Giúdice C. - *Pitture e Vernici*, **67**, (9) 9, 1991.
- Berendsen, A. - *Ship Painting Manual*, TNO Institut, Holanda, 102, 1975.
- Bishop, D. - J. Oil Col. Chem. Assoc., **64**, (2), 57, 1981.
- Bishop, D., Zobel, F. - J. Oil Col. Chem. Assoc. **66**, (3), 67, 1983.
- Bullet, T. - J. Oil Col. Chem. Assoc., **46**(6), 441, 1963.
- Carr, W. - J. Oil Col. Chem. Assoc., **53**, (10) 884, 1970.
- Carr, W., Kelly, A. - J. Oil Color Chem. Assoc., **62**, 869, 183, 1979.
- Carr, W. - *Progress in Org. Coat.*, **4**, (3), 161, 1976.
- Clay, H. - J. Oil Col. Chem. Assoc. **48**, (4), 365, 1965.
- Clay, H., Cox, J. - J. Oil Col. Chem. Assoc., **56** (1), 13, 1973.
- Cowley, A. - J. Oil Col. Chem. Assoc., **8**, (7), 208, 1987
- Crowl, V. - J. Oil Col. Chem. Assoc., **46** (3), 169, 1963.
- Crowl, V. - J. Oil Col. Chem. Assoc., **55**, (5), 388, 1972.
- de la Court, F., de Vries, H. - J. Oil Col. Chem. Assoc., **56** (8) 388, 1973.
- de Lange, R., de la Court, F. - *Proc. 2nd.Int. Ship Painting and Corrosion Conference, Amsterdam*, **51**, 1976.
- Devoluy, R., Nowacki, L., Fink, F. - *Marine Technology*, **4** (2), 189, 1967.
- Di Sarli, A., Aldasoro, A., Paus, G., Podestá, J. - *J. Coat. Technol.*, **60**, (760), 41, 1988.
- Ferry, J., Ketchum, B. - *Ind. Eng. Chem.*, **38** (8) 806, 1946.
- Funke, W. - *J. Coat. Technol.* , **55**, (705), 31, 1983.
- Gelfer, D. - *Material Protection*, **2**, (3), 46, 1963.
- Ghanem, N., Messiha, N., Ikladious, N., Shaaban, A. - *European Polymer J.*, **15** 823, 1979.
- Ginsberg, T. - *J. Coat. Technol.*, **53**, (677). 23, 1981.

- Giúdice, C., Benítez, J., Rascio, V., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., **63**, (4), 153, 1980.
- Gomaa, A., Gad, H.- J. Oil Col. Chem. Assoc., **71**, (2), 50, 1988.
- Guruvian, S. - J. Oil Col. Chem. Assoc., **53**, (8), 669, 1970.
- Haagen, H.- J. Coat. Technol. **56**, (709), 21, 1984.
- Hare, C., Wright, S.- J. Coat. Technol., **54** (693), 65, 1982.
- Harris, J.- J. Iron Steel Institute, **154**, 297, 1946.
- Harris, J., Forbes, W. - Trans. Inst. Naval Arch., **88**, 240, 1946.
- Hendy, N.- J. Royal Nat. Soc., **71**, 4, 1951.
- Hess, M.- Defectos de la capa de pintura, causas y remedios. 2da ed., Blume ed., pag. 257, 1973.
- Holtzman, K.- J. Paint Technol., **43**, (554), 47, 1971
- Hornby, M., Murley, R.- Progress in Org. Coat., **3**, (3), 261, 1975.
- Ibbitson D., Johnson, A., Morley, N., Penman, A.- Proc. of ACS Div. Pol. Mat. Sci. Eng. Chicago, USA, **53**, 860, 1985.
- Karpati, K.- J. Coat. Technol. **50**, (644), 66, 1978.
- Katz, R., Munk, B.- J. Oil Col. Chem. Assoc., **52**(5), 418, 1969.
- Leidheiser, H.- J. Coat. Technol., **53**, (678), 29, 1981.
- Leidheiser, H., Wang, W.,- J. Coat. Technol., **53**(672), 77, 1981.
- Lowrey, E., Broome, T.- J. Paint Technol., **38** (495), 227,, 1966.
- Moillet, J., Plant, D. - J. Oil Col. Chem. Assoc., **52** (4), 289, 1969.
- Montle, J., Hasser,, M.- Materials Performance, **15**, (8), 15, 1976.
- Morgans, W. - Outlines of Paint Technol., 2nd. ed., vol.1, Griffin & Co., 95, 1982.
- Munger, C.- Mat. Performance, **22**(7), 33, 1983.
- Oil and Colour Chemists Assoc.- Surface Coatings. vol. 2, 2nd ed., Chapman & Hall N.Y., USA, 515, 1984.
- Partington, A., Dunn, P.- Paint Technology, **26** (6) 14, 1962.
- Patton, T. - Pigment Handbook, vol I , N.Y., USA, J. Wiley & Sons, 838, 1973.
- Pike, R., Lamm, F.- Proceedings ACS Div. Polymeric Mat. USA, **56**, 289, 1987.
- Rascio, V.- Navitecna, **22**, (1), 33, 1968.
- Rascio, V., Caprari, J.- Lat. Am. J. Chem. Eng. & Appl. Chem., **2**, (2), 117, 1972.

- Rascio, V.- Rev. Iberoam. de Corrosión y Prot., **17**, (6), 347, 1985.
- Ritter, J.- J. Coat. Technol., **54**(695), 51, 1982.
- Sato, T. - J. Coat. Technol., **51**, (657), 79, 1979.
- Seavell, A.- J. Oil Col. Chem. Assoc., **61**, (12), 439, 1978.
- Schroeder, J.- Progress Org. Coat., **12**, (4), 339, 1984.
- Simpson, L.- Progress in Org. Coat., **6**, (1), 1, 1978.
- Stieg, F. - J. Paint Technol., **47**, (603), 43, 1975.
- van Londen, A.- Nederland Research Centre TNO for Shipbuilding and Navigation. Report 54 C , 1963
- van Londen, A.- Fairplay Int. Shipping J., nov. 1971.
- Warnez, M. - Proc. 13th AFTPV, La Baule, France, 313, 1979.
- Yaseen, M., Funke, W.,- J. Oil Col. Chem. Assoc. **61**(8), 284, 1978.
- Yaseen, M., Ashton, H.- J. Coat. Technol., **50**(645), 50, 1978.
- Zisman, W.- Ind. Eng. Chem., **55**(10), 19, 1963.
- Zeller, R.- J. Coat. Technol., **50**, (638), 62, 1978.

Tabla 1. 1
Características de diferentes tipos de pinturas

Olcorresinoso	Fácil aplicabilidad, buena adhesividad y flexibilidad, adecuado espesor de película por mano y bajo costo	Secado relativamente lento, poca dureza y baja resistencia a la abrasión, poca retención de brillo al exterior, baja resistencia al agua, productos químicos y disolventes
Alquídico	Buena pintabilidad y excelente nivelación, adhesividad y flexibilidad; buena retención de brillo, buena durabilidad al exterior. Adecuado espesor de película por mano y costo razonable	Regular resistencia al agua, productos químicos y disolventes
Fenólico	Excelente resistencia al agua, película de buena dureza y durabilidad, adecuado espesor por mano	Menor retención de brillo que los productos alquídicos, cierto amarillamiento por envejecimiento particularmente apreciable en los colores claros
Caucho clorado	Muy rápido secado, buena flexibilidad, excelente resistencia al agua y a reactivos químicos, y retención de brillo	Difícil aplicación a rodillo y a veces a pincel, baja resistencia a disolventes
Vinílico	Similares a las de aquéllas a base de caucho clorado	Las de las pinturas de caucho clorado; además exigen una muy buena preparación de superficie por arenado o granallado y el empleo de un "wash-primer"
Acrílico	Fácil aplicación y rápido secado, excelente retención de brillo y color en los productos para automotores; buena resistencia a la abrasión en los productos emulsionados para interiores o exteriores; buena adhesividad	No poseen grandes desventajas.
Epoxidico y epoxibituminoso	Fácil aplicación, corto tiempo de curado; excelente adhesión, resistencia al impacto, al agua, reactivos químicos y disolventes; existen productos con buena resistencia a la intemperie	Necesidad de preparar la mezcla de pintura y agente de curado y vida limitada de la misma
Poliuretánico	Fácil aplicación, rápido secado, alta dureza, buena flexibilidad, excelente retención de color y disolventes	Repintado dificultoso por problemas de adhesividad sobre las capas viejas. Alto costo. Baja resistencia a la humedad de la mezcla de base y convertidor

Silicatos inorgánicos ricos en cinc	Se aplican con soplete convencional, presentan elevada dureza superficial, suministran protección catódica, exhiben excelente resistencia al calor (300 °C) y a la abrasión	Requieren una cuidadosa preparación de la superficie; no son adecuadas para condiciones de servicio en medio ácido, a menos que estén recubiertas con pinturas de terminación; no curan a temperaturas inferiores a 0° ni en ambientes con alta humedad
Silicatos orgánicos	Ofrecen una protección de larga duración, curan a temperaturas muy bajas (inferiores a 0° C) y con alta humedad, exhiben excelente resistencia al calor (300 °C) y a la abrasión	Requieren una excelente preparación de superficie y aplicación con soplete "airless". Presentan baja resistencia en medio ácido y alto costo

Tabla 1. II
Escala de fijación

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

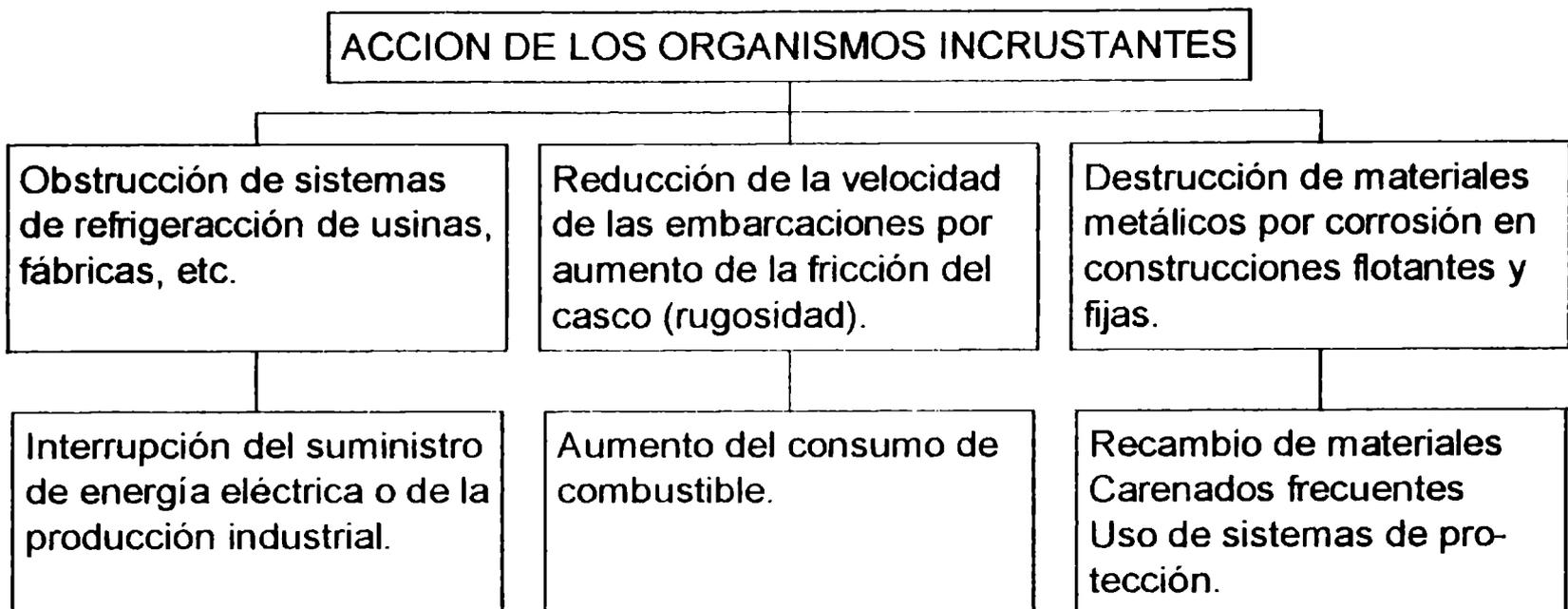
* Valor expresado para un área de 504 cm²; corresponde al promedio numérico de organismos fijados en ambas caras de un panel de 20 x 30 cm.

Se descartan en todos los casos los bordes del panel (1 cm).

** Sólo bacterias y diatomeas con muy poco desarrollo

*** Se incluyen Balanus sp. y serpúlidos

Figura 1.1



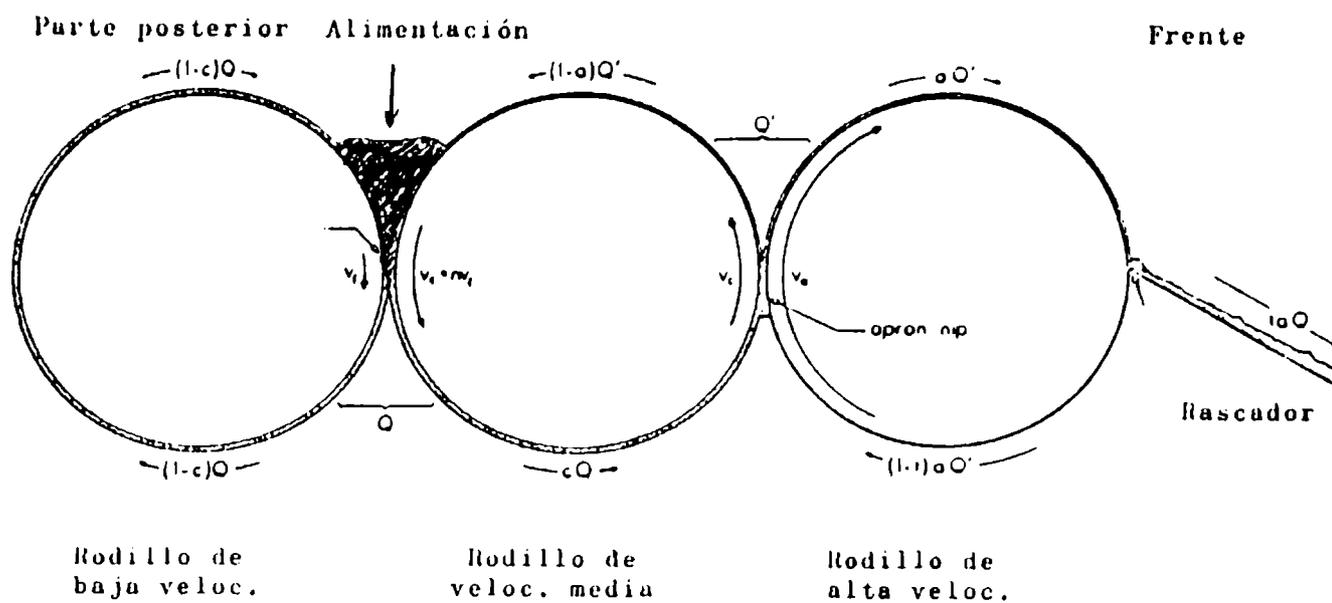


Figura 1.2 Esquema de un molino de tres rodillos indicando la entrada, salida y forma de circulación de la pasta.

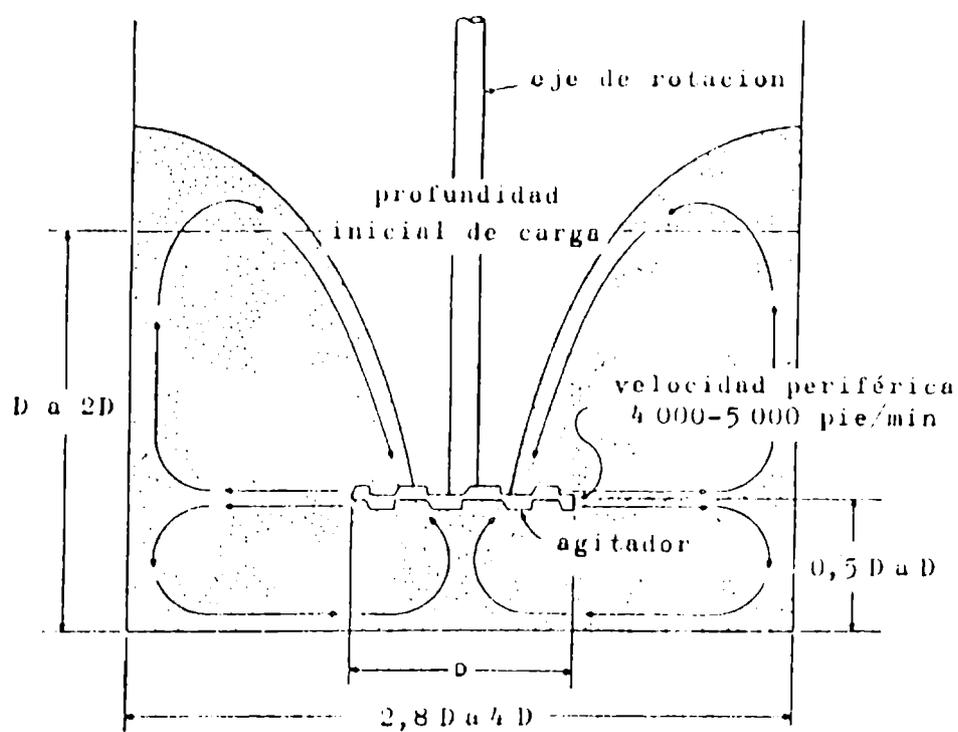


Figura 1.3 Corte esquemático en un equipo de alta velocidad de agitación

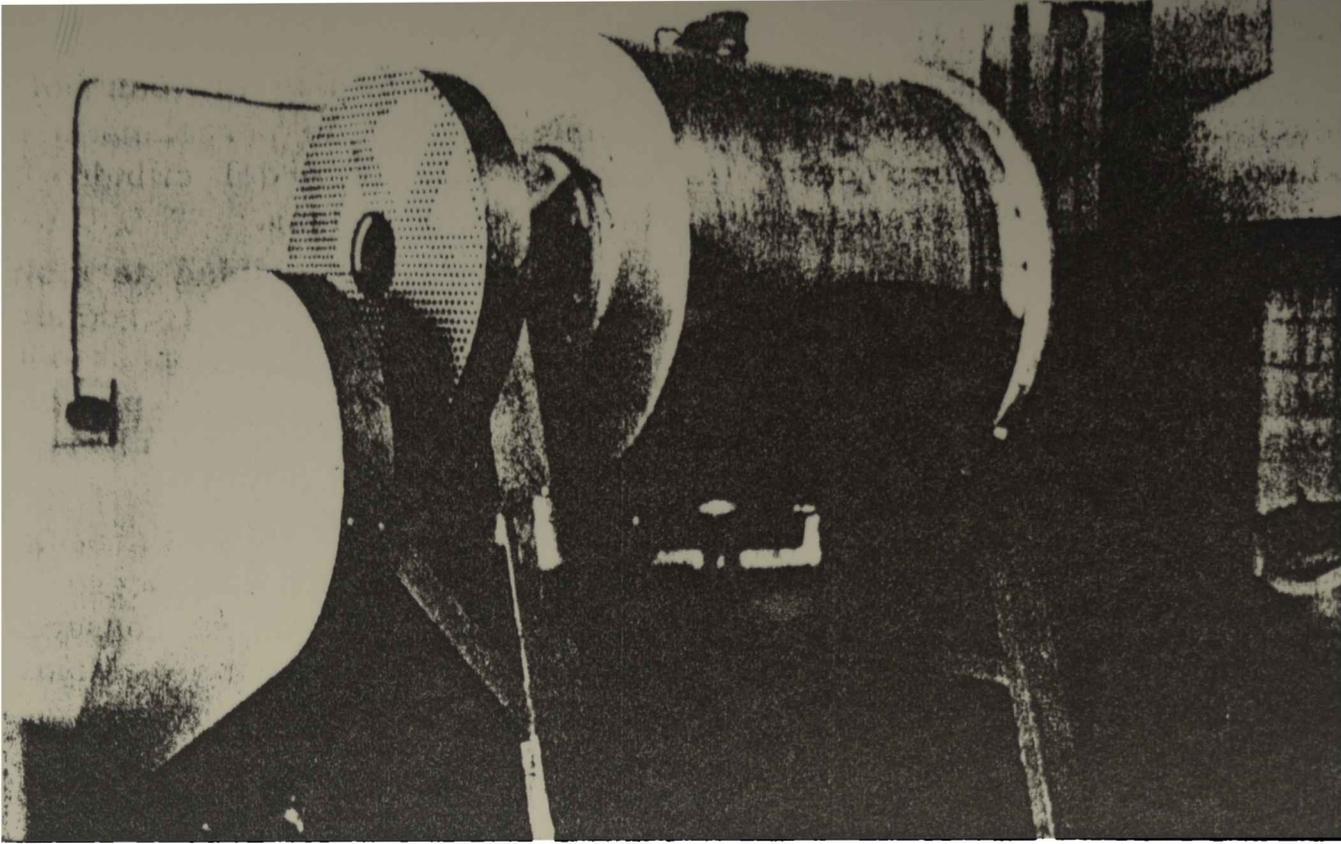
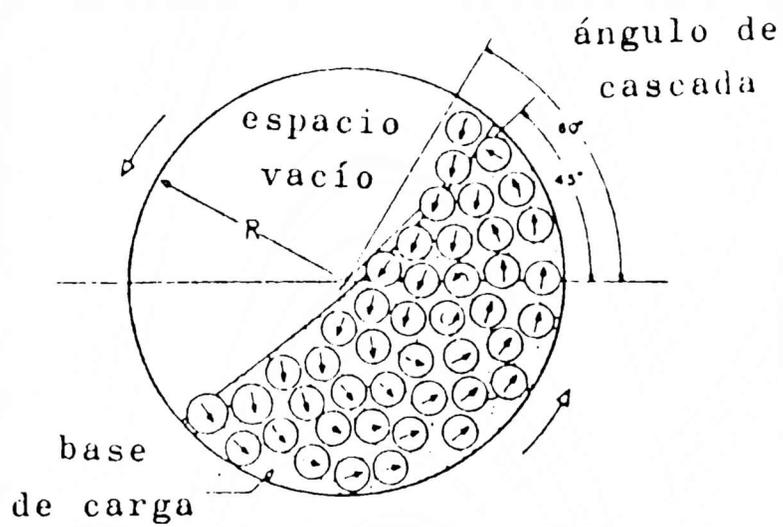
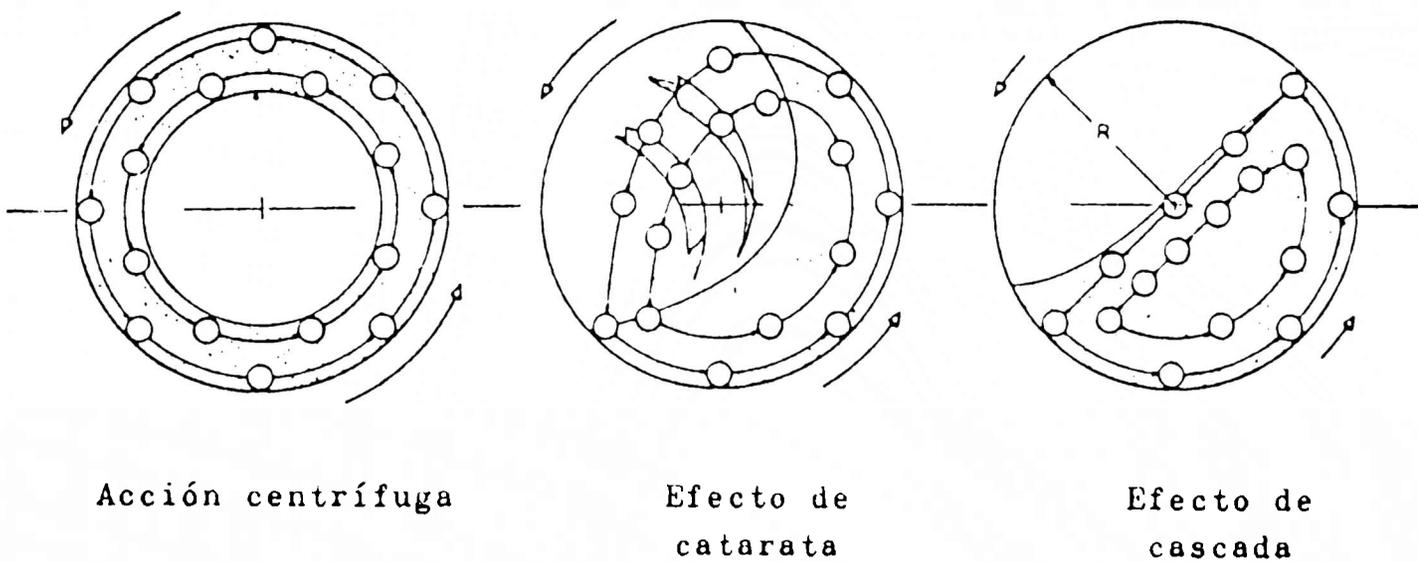


Figura 1.4 Molino de bolas de 430 litros de capacidad total (planta piloto del CIDEPINT)



Acción de cascada en el interior de un molino de bolas



Acción centrífuga

Efecto de
catarata

Efecto de
cascada

Figura 1.5 Representación del funcionamiento de un molino de bolas en función de la velocidad

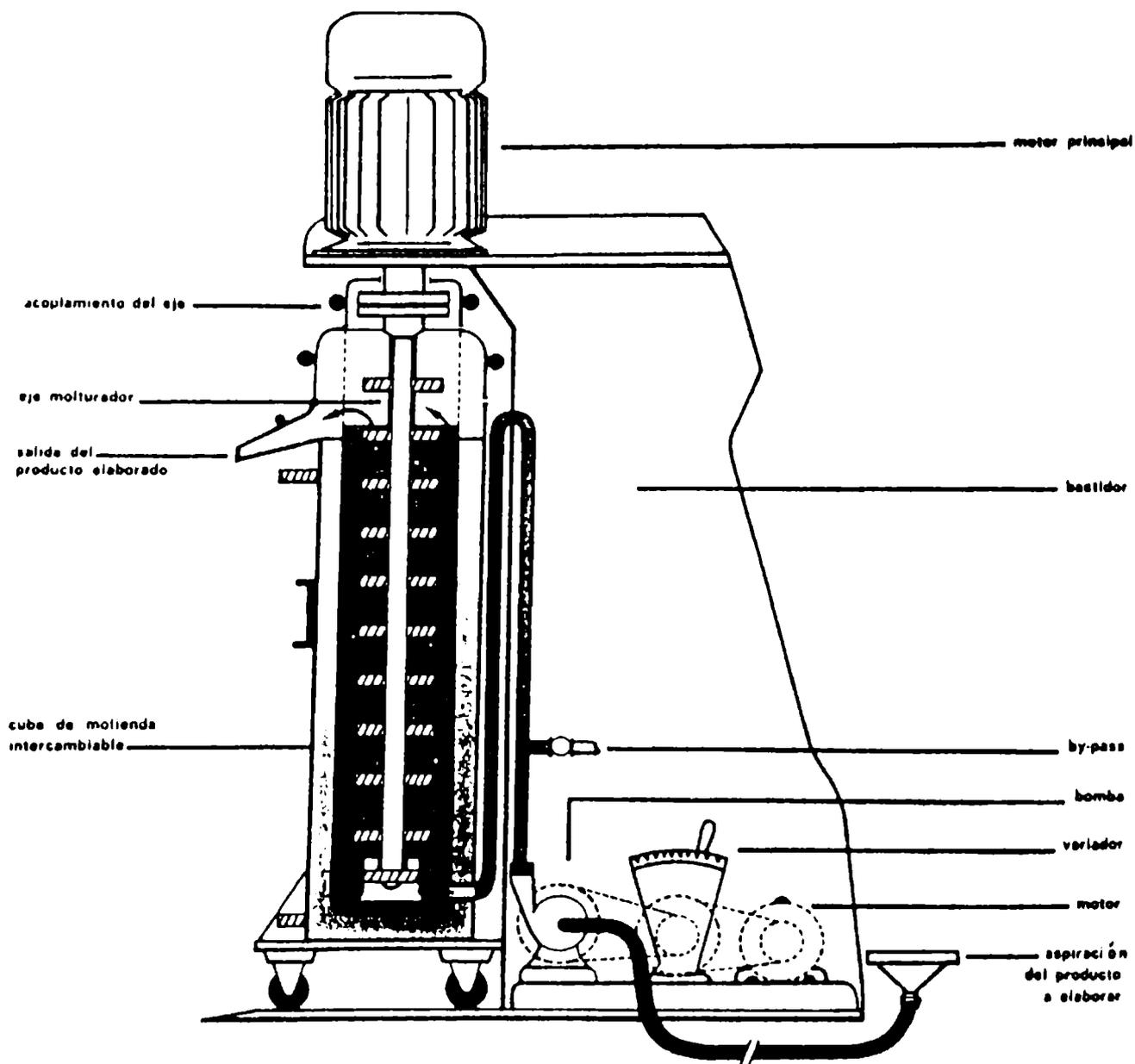


Figura 1.6 Corte esquemático de un molino de arena vertical

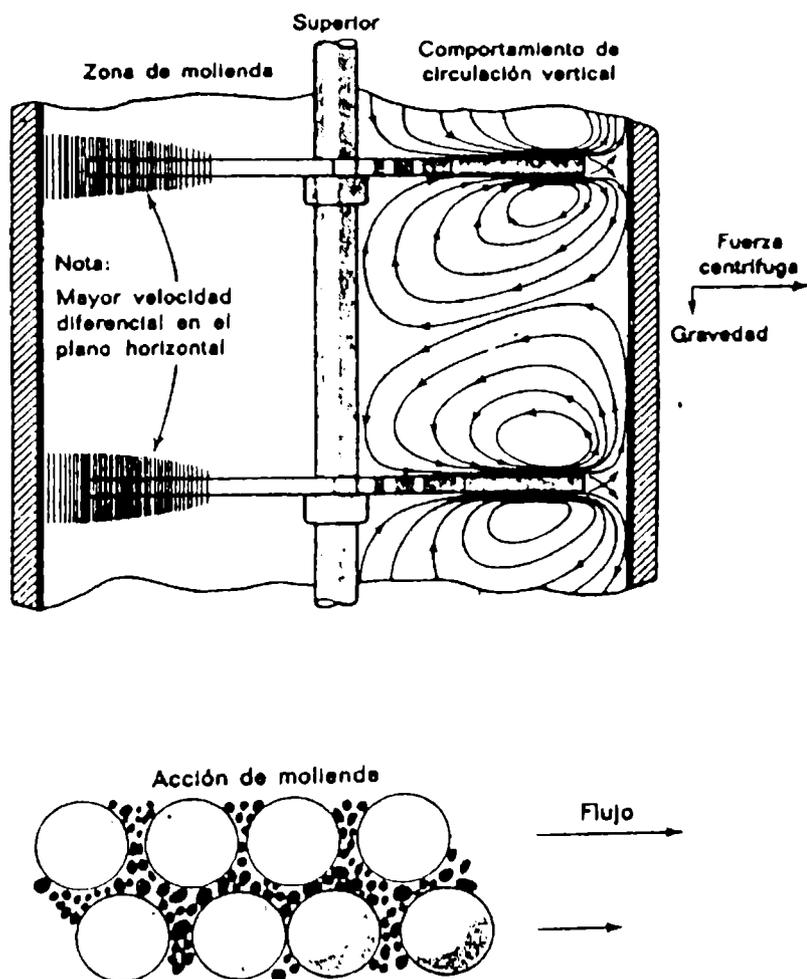


Figura 1.7 Acción de molienda desarrollada en un molino de arena vertical

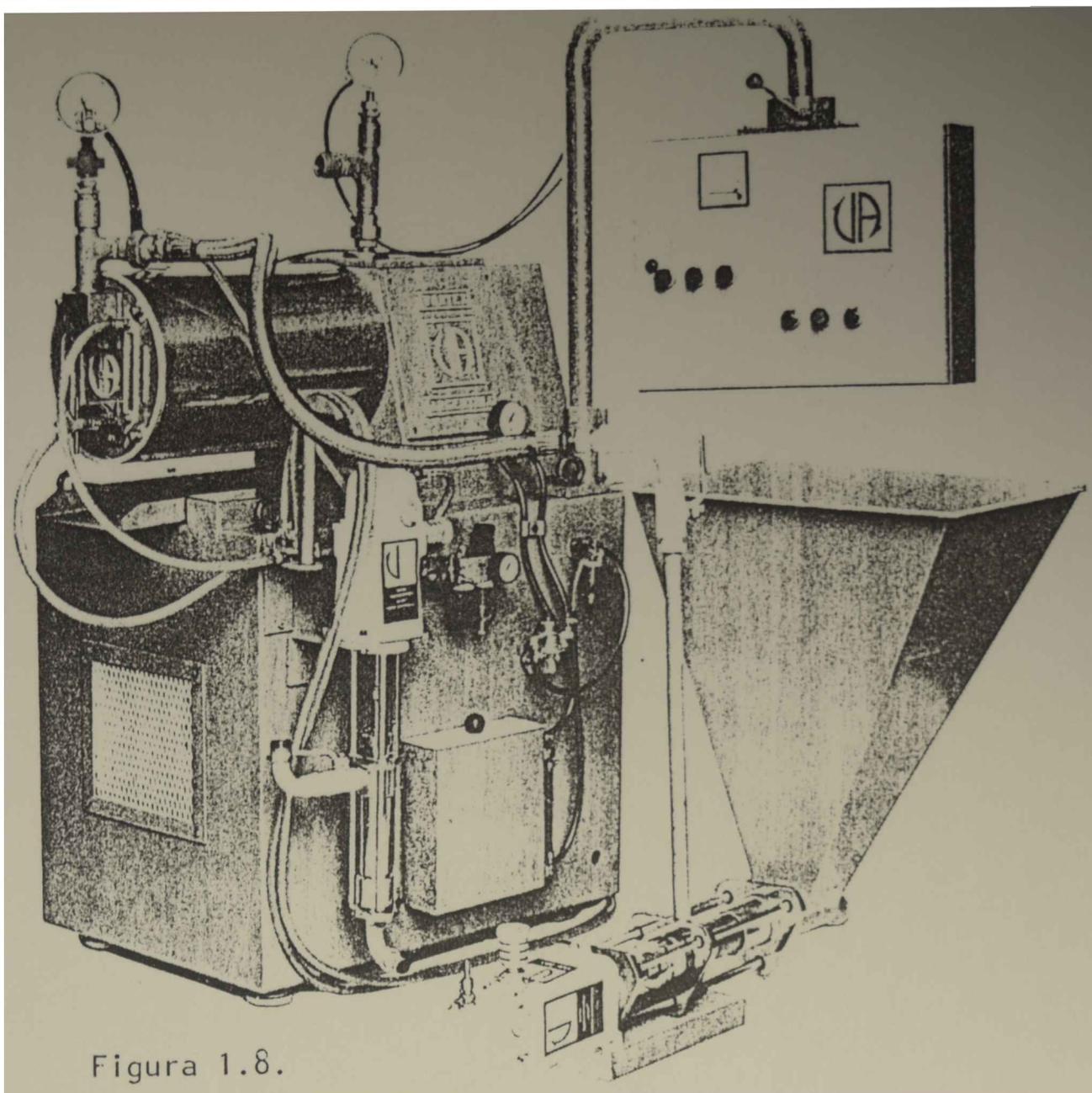


Figura 1.8.

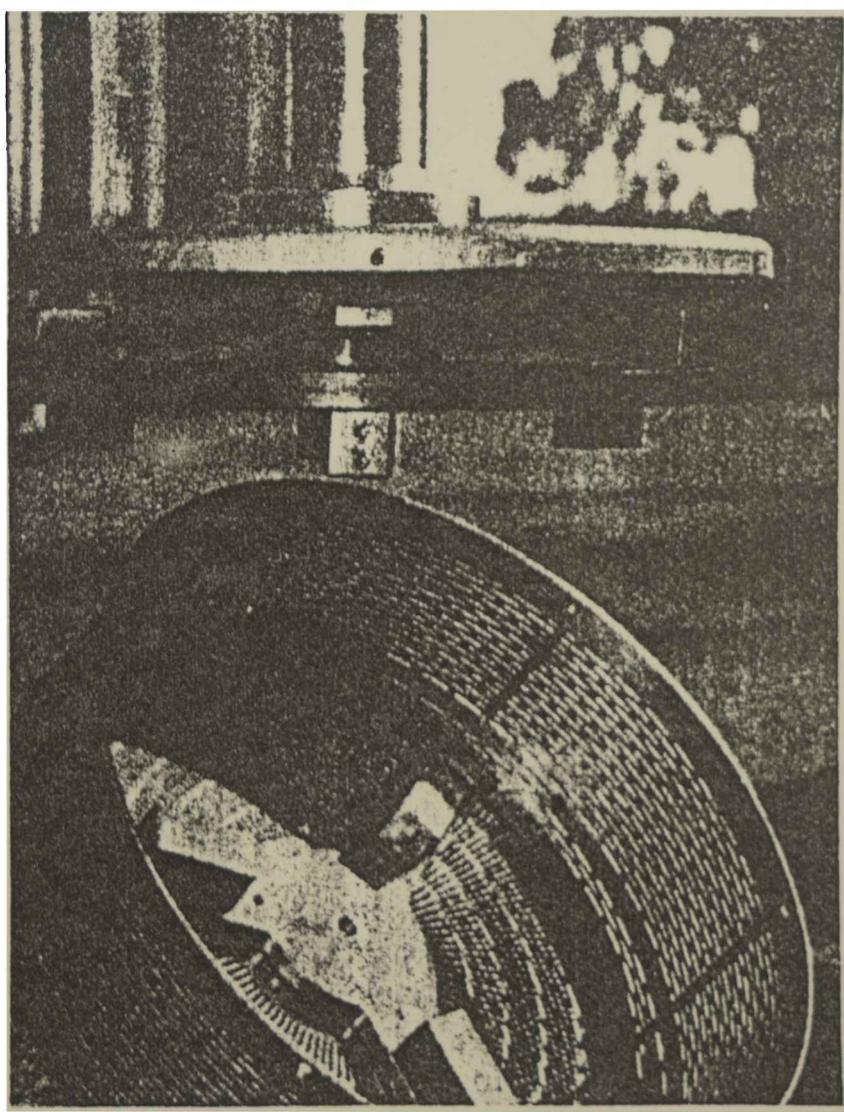


Figura 1.9 Detalle del cabezal y estator (Turbomill)

CAPÍTULO 2

DISEÑO DE UN TANQUE AGITADO DISCONTINUO PARA LA ELABORACIÓN DE UN BARNIZ FENÓLICO

2. DISEÑO DE UN TANQUE AGITADO DISCONTÍNUO PARA LA ELABORACIÓN DE UN BARNIZ FENÓLICO

2.1 Introducción

No existiendo en plaza equipos que se adecuaran a las peculiares exigencias de elaboración de aceites polimerizados ("standoils") o de barnices para la preparación de vehículos para pinturas, fue necesario realizar el estudio teórico del proyecto de un reactor para trabajar en escala de planta piloto y efectuar luego el cálculo y diseño del mismo.

Ello involucró el análisis de las características del medio que lo rodea, entendiéndose por esto la fuente y sumidero de materias primas, energía disponible, etc. En razón de la variedad y complejidad de las reacciones que se tenían que llevar a cabo, no se tomó en cuenta la cinética química particular de cada una de ellas, definiéndolo entonces como un reactor de uso múltiple. No obstante, se consideró en particular la reacción de polimerización del aceite de linaza (lino), por ser ésta la que requiere condiciones operativas más exigentes (tiempo y temperatura).

2.2. Metodología de operación

La preparación de un "standoil" de lino exige inicialmente variaciones de temperaturas del orden de 3 °C por minuto hasta llegar a los 300 °C. Esta temperatura debe ser mantenida durante aproximadamente 7 horas hasta alcanzar el grado de polimerización deseado. Se produce un aumento del peso molecular por reacción entre cadenas, con aumento de viscosidad, llegándose en el punto final a un valor de 60 poise ($Z_3 - Z_4$ de la escala Gardner). Alcanzado el punto final, por ser el aumento de la viscosidad una función exponencial con el tiempo, se debe enfriar rápidamente la masa líquida (la temperatura deberá descender 150 °C en aproximadamente 10 minutos).

La polimerización por vía térmica debe además realizarse en atmósfera de gas inerte, para evitar oxidación por el oxígeno del aire. La corriente de dióxido de carbono se regula de tal manera que el gas arrastre productos de craqueo, que de otra manera se fijarían sobre las dobles ligaduras y retardarían la polimerización (Petit, J., 1946, 1951, 1959).

El sistema de agitación requiere consideraciones especiales, por ser los productos elaborados de alta viscosidad.

No por ser menos exigentes se deben desestimar las necesidades para la fabricación de barnices. En este caso, que también requiere variaciones térmicas similares y atmósfera inerte, es indispensable contar con eficientes controles para mantener la temperatura constante durante los períodos de carga de las materias primas (225 °C) y posteriormente estabilizarla en 240 °C durante la reacción de polimerización.

En el gráfico de la Figura 2.1 se representa la relación viscosidad/tiempo.

2.3 Elección del tipo de reactor. Materiales empleados

Los diferentes reactores tienen características propias que lo hacen aptos para cada proceso en particular.

Influyen en su elección distintos factores: los parámetros físicos y químicos involucrados en la operación, los de orden económico y finalmente los de seguridad. En este caso no se han tenido en cuenta los factores económicos (Cunningham et al 1972).

Como resultado de lo enunciado precedentemente la elección se encaminó a un reactor tanque agitado discontinuo, que posee ventajas decisivas, las que se enumeran a continuación:

- a) Ser fácilmente isotérmico, lo que es de gran importancia para el control dentro de pequeños márgenes de temperatura, con lo que se evitan reacciones secundarias.
- b) Ser de construcción abierta; esto permite una rápida y económica limpieza al término de la operación.
- c) Asegurar buenas posibilidades para el mezclado de las sustancias reaccionantes durante el procesamiento de productos viscosos. Desde este punto de vista es conveniente desestimar los reactores tubulares ya que la película adyacente a la pared del reactor tendrá tiempos de residencia diferentes, lo que impide la obtención de productos homogéneos y presenta incluso la posibilidad de su obturación.

Se consideró satisfactorio para una primera etapa en escala de planta piloto un volumen total de 33 litros.

En las condiciones normales de trabajo, debe mediar un espacio desahogado o espacio de vapor entre la superficie libre de la masa líquida y la tapa del reactor, del orden de la mitad del diámetro, para evitar que las proyecciones de líquido durante los períodos de máxima agitación accedan a los orificios de carga de la tapa y también para reducir la velocidad de los gases y vapores desprendidos en estas circunstancias.

Por lo mencionado anteriormente el volumen útil del reactor es de aproximadamente 25 litros.

En la Figura 2.2 se presenta un croquis del equipo y en la Figura 2.3 se observan los diferentes detalles del mismo.

Se adoptó para el reactor una forma cilíndrica, con doble camisa y cabezales, fondo y tapa toriesféricos.

La tapa es de cierre hermético para usar en vacío y va provista de una boca para carga de sólidos o líquidos, sistema de iluminación interior, mirilla de observación, entrada para termómetro convencional y sistema de agitación (Fig. 2.2). Este último está ubicado en el centro de la tapa, en una torreta de rodamientos, provisto de un sello mecánico. Este accesorio se eligió en razón de que las pérdidas se reducen a un mínimo cuando las presiones y velocidades del eje son elevadas, por la existencia de condiciones abrasivas y corrosivas, para poder manipular fluidos volátiles inflamables y para reducir los gastos de mantenimiento.

La tapa, finalmente, se sujeta con tornillos volcables con mariposas y junta; ésto permite un rápido desmontaje y el reemplazo de la paleta de agitación, a fin de poder trabajar a cielo abierto cuando las circunstancias lo exijan.

Se dispuso en el fondo del reactor una válvula esclusa de acero inoxidable, de 25 mm de diámetro, lo que permite asegurar la rápida evacuación por gravedad de los productos elaborados. Esta válvula se caracteriza por poseer yugo y unión a brida, vástago ascendente y cierre con doble disco, apto para soportar 5 atmósferas de presión.

El control de temperatura se realiza mediante dos termocuplas rectas ubicadas a distinto nivel en el interior del cuerpo del reactor y conectadas a un tablero.

Los cabezales son de fundición de aluminio, con vainas de acero inoxidable provistos de roscas de acople y termoelementos de hierro-constantán de reducido tamaño.

El panel indicador incluye además un manómetro que permite lecturas de 760 mm de Hg de vacío y presiones de hasta 5 kg/cm².

Para la elección de los materiales se tuvo en cuenta la temperatura de trabajo, el tiempo de contacto de los agentes químicos o reactivos y la presencia de

gases inertes. La experiencia en estos casos indica que el material debe ser acero inoxidable AISI 316 (Cr 18 %, Ni 8 % y Mo 2 %), de 2 mm de espesor.

Por iguales razones todo elemento en contacto con la masa líquida se construye en el mismo material.

La resistencia a la corrosión del acero AISI 316 se indica en la Tabla 2.1.

2.4 Sistemas de calefacción

Sin desconocer que los sistemas de calentamiento con resistencias eléctricas son de uso limitado con respecto a otros sistemas frecuentemente empleados en la industria, es importante puntualizar que este método presenta importantes ventajas frente a aquellos que utilizan vapor o fluidos intermediarios como transmisores de calor, particularmente cuando se trata de operaciones de tipo "batch".

Estas ventajas son:

- a) facilidad con que se generan altas temperaturas;
- b) eliminación de riesgos de combustión;
- c) fácil instalación y adaptación para regulación y control; y
- d) mantenimiento nulo.

Los elementos calefaccionantes con resistencias eléctricas, constan de un tubo metálico en cuyo eje se encuentra una espiral de calefacción que se fija en su posición por medio de un cemento refractario. Se fabrican comercialmente en diferentes metales, habiéndose seleccionado el acero inoxidable por permitir desarrollar temperaturas de hasta 700 °C en forma satisfactoria. Tienen la ventaja de presentar una inercia térmica muy baja que, unida a la excelente conductividad del refractario, permite llegar rápidamente a la temperatura de régimen. La máxima temperatura alcanzable es aquélla en que la energía en forma de calor se disipa a la misma velocidad que se produce. Para evitar que el material se queme, es indispensable que el medio a calefaccionar sea capaz de recibir calor a una

velocidad tal que permita mantener la envoltura por debajo de una temperatura límite.

Para el balance térmico, se evaluó la cantidad de calor total que se requiere intercambiar con el medio para llevar a cabo el proceso. Previamente se fijó el volumen V en 25 litros útiles. Se estimó la densidad ($\rho = 0,92 \text{ g/cm}^3$; $C_p = 0,61 \text{ cal/}^\circ\text{C g}$) (Perry, 1973). Se estableció el tiempo de calefacción en 90 minutos y considerando que la temperatura ambiente es de $15 \text{ }^\circ\text{C}$ y la temperatura máxima de trabajo es de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, el salto térmico $\Delta T = 285 \text{ }^\circ\text{C}$.

La masa m de aceite, para el volumen y peso específico estimados es de 23 Kg. La velocidad de calentamiento requerido está dada por la siguiente ecuación:

$$Q \text{ (cal/min)} = C_p \text{ (cal/g}^\circ\text{C)} \quad \Delta T \text{ (}^\circ\text{C)} \quad m \text{ (g)} / t \text{ (min)}$$

resultando $Q = 45 \text{ kcal/min}$

2.4.1 Dimensionamiento de las resistencias blindadas

El metal del tubo de los calefactores es de acero inoxidable. La densidad de potencia máxima, en relación con la superficie exterior del tubo, es $4,2 \text{ W/cm}^2$.

El voltaje es de 380 V , con una intensidad de corriente máxima de 20 A .

La manufactura de los serpentines requiere técnicas especiales para evitar que el tubo se deforme, dando áreas elípticas con la consiguiente modificación del área de flujo. Se adoptó un radio, $r = 0,5 \text{ cm}$.

2.4.2 Cálculo de la longitud

El flujo térmico entregado por las resistencias está dado por $4,2 \text{ W/cm}^2$ o sea aproximadamente $1 \text{ cal/cm}^2 \text{ s}$. Considerando que la superficie exterior del tubo está

dada por la expresión $A = 2\pi r l$, es factible calcular la longitud l de las resistencias, que resulta, $l = 2,40$ m.

A fin de asegurar el funcionamiento del sistema calefactor, se implementaron 3 arrollamientos de 1,2 metros de longitud cada uno, conectados en estrella y controlados en forma independiente desde el tablero indicador. Las mismas se dispusieron concéntricamente en el fondo del reactor.

Este sobredimensionamiento tiene por objeto contemplar las pérdidas por conducción en las diferentes superficies, por agitación y por arrastre de gas inerte, así como también la eficiencia de las resistencias blindadas.

2.4.3 Cálculo de la potencia teórica

Surge de multiplicar la densidad de potencia por la longitud de los tubos o arrollamientos y el perímetro de los mismos, obteniéndose el valor de 4,7 kW, que equivalen aproximadamente a 67,5 kcal/min. Se observa que es sensiblemente mayor que los requerimientos calculados, es decir 45,0 kcal/min.

2.5 Sistema de refrigeración

De acuerdo a las características de los procesos a desarrollar, que requieren caídas abruptas de temperatura, se dispuso un sistema de refrigeración combinado de doble camisa y un arrollamiento sumergido en la masa líquida (serpentín). El dimensionamiento se llevó a cabo de tal forma que tanto la doble camisa como el serpentín en forma individual, refrigeran la masa reaccionante en forma eficiente.

El balance térmico, para un ΔT de 150 °C, en un intervalo de tiempo θ de 6 minutos, está dado por la ecuación:

$$Q_{\text{evacuar}} = m \cdot C_p \cdot \Delta T / \theta$$

$$Q_{\text{evacuar}} = 350,7 \text{ kcal/min}$$

2.5.1 Dimensionamiento de la camisa

Existen diferentes formas de considerar los procesos de transferencia de calor en sistemas por tachadas. Particularmente se desea lograr en un tiempo dado la refrigeración de una masa líquida caliente. Se desconocen los requerimientos de superficie.

A los efectos del dimensionamiento se consideran válidas las siguientes suposiciones:

- a) el coeficiente global de transferencia de calor U es constante en todo el proceso y en toda la superficie;
- b) el flujo de agua refrigerante es constante;
- c) los calores específicos permanecen invariables;
- d) la agitación es ideal, asegurando una temperatura uniforme en la masa líquida.
- e) no hay cambios de fase,
- f) las pérdidas de calor son despreciables

A los efectos del diseño se empleará el factor j de Sieder-Tate para transferencia de calor y un número de Reynolds modificado para agitación mecánica.

2.5.2 Cálculo del número de Reynolds

En el transcurso de la polimerización y a 300 °C se calcula el Re para agitación mecánica, con

$$Re = L^2 \cdot N \cdot \rho / \mu \quad \text{donde:}$$

L = longitud de la paleta de agitación, estimada en 0,20 m.

N = número de revoluciones por segundo, 1 rps.

ρ = densidad promedio de la masa líquida, 900 kg/m³

μ = viscosidad promedio de la masa líquida, 3×10^{-4} kg/m s.

Resulta así: $Re = 120000$ (Kern, 1974).

Según Chilton, Drew y Jebens (Cunningham et al, 1974), y de acuerdo con el gráfico de la Figura 2.4, se expresa:

$$h_j \cdot D_j / k = 0,36 \left(L^2 \cdot N \cdot \rho / \mu \right)^{2/3} \left(C_p \cdot \mu / k \right)^{1/3} \left(\mu / \mu_w \right)^{0,14}$$

donde:

h_j = coeficiente de transferencia de calor

d_j = diámetro interno del reactor

C_p = calor específico del líquido

μ_w = viscosidad del líquido

μ = viscosidad a la temperatura de la pared

k = conductividad térmica

Estas ecuaciones tienen validez si se cumplen las desigualdades:

$$L > 0,3 D_j ; \quad y < L/6 \quad \text{donde } y \text{ es la altura de la paleta.}$$

Del gráfico de la Figura 2.4 se obtiene un valor del factor de transferencia de calor $j = 900$, que está dado por la siguiente ecuación:

$$j = (h_j \cdot D_j / k) \left(C_p \cdot \mu / k \right)^{1/3} \left(\mu / \mu_w \right)^{0,14}$$

Se calcularon los números adimensionales

$$\left(\mu / \mu_w \right)^{0,14} = 0,9 \quad \text{y} \quad \left(C_p \cdot \mu / k \right)^{1/3} = 1,69$$

para lo cual se adoptaron los valores $k = 3,8 \cdot 10^{-4}$ cal/s cm °C a la temperatura de trabajo; $D_j = 0,32$ m y $\mu_{w100C} = 6 \cdot 10^{-4}$ kg/m s.

A partir de la última ecuación, se calculó el coeficiente de transferencia de calor en el interior del reactor, $h_j = 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ cal/cm}^2 \text{ s } ^\circ\text{C}$.

Para el agua de refrigeración que circula por la camisa, se sugiere el coeficiente:

$h_{oi} = 0,203 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, usando la superficie interna como referencia.

El coeficiente total de transferencia está dado por:

$$U_c = h_j \cdot h_{oi} / (h_j + h_{oi})$$

resultando $U_c = 0,015 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Se estima el factor de ensuciamiento

$$h_d = 0,027 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

El coeficiente total de transferencia sucio

$$U_d = (U_c \cdot h_d) / (U_c + h_d)$$

toma el valor: $U_d = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, que concuerda con los datos proporcionados por la bibliografía.

2.5.3 Cálculo del area de transferencia (At)

Considerando la masa de líquido $m = 23 \text{ kg}$ de calor específico $C_p = 0,61 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$, con una temperatura inicial, $t_1 = 300 \text{ } ^\circ\text{C}$, refrigerado por un líquido circulante a temperatura, $t_1 = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$ que se mantiene constante, la temperatura final T_2 , a cualquier tiempo θ , está dada por el balance diferencial de calor, en donde el número total de kcal transferidas por unidad de tiempo es:

$$dQ = m \cdot C_p \cdot dT / d\theta = U_d \cdot A_t \cdot (t_1 - T)$$

de donde:

$$dT/d\theta = U_d \cdot A_t \cdot (t_1 - T) / (m \cdot C_p)$$

integrando entre $T_1 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, y $T_2 = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras transcurre el tiempo θ de 0 a 360 segundos, se tiene:

$$\int \frac{dt}{t_1 - T} = \frac{U_d \cdot A_t}{m \cdot C_p} \int d\theta$$

operando:

$$\ln \frac{t_1 - T_1}{t_1 - T_2} = \frac{U_d \cdot A_t \cdot \theta}{m \cdot C_p}$$

De donde el área mínima de transferencia A_t resulta:

$$A_t = (m \cdot C_p) \ln \frac{t_1 - T_1}{t_1 - T_2} / (U_d \cdot \theta)$$

$$A_t = 3050 \text{ cm}^2$$

2.5.4 Cálculo del diámetro y altura de la camisa

El diámetro D_j del reactor surge de la relación $4V / A_t$ entonces:

$$D_j = 4 \cdot 25000 \text{ cm}^3 / 3050 \text{ cm}^2 = 32,8 \text{ cm}$$

De la relación $A_t / \pi D_j$, se extrae la altura l de la camisa, $l = 30,4 \text{ cm}$.

2.5.5 Dimensionamiento del serpentín de tubos

Este sistema proporciona un medio económico de transferencia de calor. Se construyó en acero inoxidable AISI 316, en forma helicoidal simple, con entrada y salida adyacentes.

Se instaló en el interior del reactor previendo un espacio entre el serpentín y la superficie interna, coincidiendo el eje vertical del arrollamiento con el eje del agitador.

Para su construcción es necesario que el diámetro mínimo adecuado, para evitar deformaciones de la sección, sea de 1,50 cm. Por lo expresado anteriormente el diámetro del arrollamiento será de 26 cm.

El cálculo del coeficiente de transferencia se realizó a partir del gráfico de la Figura 2.5.

La sección de flujo A, para un diámetro interno $D_i = 1,60$ cm es:

$$A = 2,01 \text{ cm}^2$$

La velocidad de circulación v , está dada por:

$$v = q / A = 8,2 \text{ pies / s}$$

habiéndose fijado el caudal: $q = 301 \text{ l / min}$

De la curva de la Figura 2.5, con la velocidad lineal calculada y temperatura del agua a 68 °F (20 °C), se obtiene un coeficiente de transferencia de calor

$$h_j = 1570 \frac{\text{BTU}}{\text{h pie}^2 \text{ } ^\circ\text{F}} = 2,12 \cdot 10^{-1} \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \text{ s } ^\circ\text{C}}$$

No se hace necesario la corrección por diámetro debido a que la figura tiene validez para un valor $D_i = 1,60$ cm.

El cálculo del coeficiente h_{oi} se realiza en las condiciones detalladas en el dimensionamiento de la camisa. Se aplica la ecuación de Chilton, Drew y Jebens (Fig.2.4) . Para un $Re = 120000$ se obtiene $j_s = 1300$.

Se calculan los coeficientes

$$h_{oi} = 2,35 \cdot 10^{-2} \text{ cal/cm}^2 \text{ s } ^\circ\text{C}$$

$$U_c = 2,12 \cdot 10^{-2} \text{ cal/cm}^2 \text{ s } ^\circ\text{C}$$

$$U_d = 1,19 \cdot 10^{-2} \text{ cal/cm}^2 \text{ s } ^\circ\text{C}$$

Se estimó: $h_d = 2,71 \cdot 10^{-2} \text{ cal/cm}^2 \text{ s } ^\circ\text{C}$

2.5.6 Cálculo del área de transferencia

Se aplicó la ecuación utilizada en el cálculo de la camisa:

$$\ln \frac{t_1 - T_1}{t_1 - T_2} = \frac{U_d \cdot A_t \cdot \theta}{m \cdot C_p}$$

de donde: $A_t = 2456 \text{ cm}^2$

2.5.7 Cálculo de la longitud del serpentín

Siendo el diámetro interno $D_i = 1,60$ cm y $A_t = 2.456 \text{ cm}^2$, la longitud del serpentín

$L = 490$ cm surge de la relación A_t / D_i , dispuestos en una espiral de 6 vueltas.

2.5.8 Cálculo de la potencia de la bomba

Para el serpentín y circuito exterior

Cálculo de la longitud equivalente del serpentín

Se supone que una espira del arrollamiento está conformada por 4 curvas de 90° y tramos rectos entre las mismas.

Como se indica en la Figura 2.6 (Brown, 1955). se obtiene para un diámetro interno de 12 mm una longitud equivalente a cañería recta, por codo, de 28 cm.

La longitud equivalente total , incluyendo tubería recta y codos es de 13,5 m.

Cálculo de la longitud equivalente del circuito

En el circuito exterior de refrigeración se supone la instalación de los accesorios de la Tabla 2.II.

Cálculo del número de Reynolds

Para hallar el número adimensional

$$Re = \frac{v D \rho}{\mu}$$

se toma: $q = 300000 \text{ cm}^3/\text{min}$ y

$$v = 250 \text{ cm / s}$$

entonces $Re = 40000$

Balance macroscópico de energía mecánica

$$\Delta \frac{1}{2} (v)^2 + \Delta p / \rho + E v + g \Delta h + \dot{W} = 0$$

Se consideran despreciables las influencias de los términos de variación de energía cinética y variación de energía potencial; resulta nulo el trabajo W .

En consecuencia la disipación viscosa E_v es igual al término: $\Delta p / \rho$

La expresión de E_v está dada por:

$$E_v = \frac{1/2 (v)^2 L_{eq} \cdot f}{D}$$

donde:

f = factor de fricción

L_{eq} = longitud equivalente total

D = diámetro interno

(v) = velocidad media

De las Figuras 2.7 y 2.8 (Kern, 1974) se tiene la rugosidad relativa $\epsilon/D = 0,004$ y $f = 0,032$, respectivamente. Reemplazando,

$$E_v = 1,8 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 / \text{s}^2$$

Para el cálculo de la potencia se utiliza:

$Pot = E_v \cdot \rho \cdot q$; de donde $Pot = 0,12$ HP. En consecuencia se requiere una bomba centrífuga de 1/4 HP para la refrigeración por serpentín.

PARA LA CAMISA Y CIRCUITO EXTERIOR

Sección de flujo

Se dispusieron "baffles" deflectores en el interior de la camisa, eliminando recorridos preferenciales del líquido refrigerante, asegurando la no existencia de zonas muertas y realizando un recorrido helicoidal ascendente.

El área de flujo A_f , suponiendo una altura entre “baffles” constante, de 30 mm, y un espesor de camisa de 25 mm, es la siguiente:

$$A_f = 750 \text{ mm}^2$$

Suponiendo que la camisa está dispuesta en espiras adyacentes, la longitud total de recorrido es $L = 10,35 \text{ m}$. Aplicando la metodología utilizada en el diseño del serpentín, $l_{eq} = 38,22 \text{ m}$.

Cálculo del número de Reynolds

El circuito externo de la camisa se supone compuesto por los accesorios de la Tabla 2.III.

El caudal se estimó en $40 \text{ m}^3/\text{min}$. La velocidad lineal, para la sección de flujo de $7,50 \text{ cm}^2$ será de $88,9 \text{ cm/s}$.

El número de Reynolds será $Re = 24000$ y de la Figura 2.8 resulta $f = 0,030$ para una rugosidad relativa $\varepsilon/D = 0,002$.

Balance macroscópico de energía mecánica

Como en el cálculo del serpentín, la disipación viscosa E_v es igual al término $\Delta p/\rho$, para este caso vale

$$\Delta p / \rho = 2,98 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 / \text{s}^2$$

La potencia, para el caudal mencionado es : $Pot = 0,27 \text{ HP}$

El análisis comparativo de las potencias requeridas para la refrigeración por serpentín indica que es menor que en la camisa. Se adoptó, por lo tanto, una

única bomba centrífuga de ½ HP, que podrá trabajar en ambos circuitos de refrigeración.

2.6 Fuerza motriz

Las demandas de potencia para la agitación del “batch” están en función del número de Reynolds y de los parámetros geométricos del agitador. A los efectos de utilizar las curvas de la figura mencionada, se adoptó una paleta tipo, de dos hojas, sin “baffles” deflectores de gran componente radial y tangencial, de las siguientes características teóricas:

diámetro del reactor/longitud de la paleta $D_j / L = 1,1$

altura de líquido/longitud de la paleta $Z_1 / L = 0,4$

Las características reales son 1,64 y 1,25, respectivamente para un $Z_1 = 25$ cm. por este motivo, el cálculo de potencia nominal estará afectado por un factor de corrección definido por:

$$f = \left[\frac{(D_j / L) (Z_1 / L)_{\text{teóricos}}}{(D_j / L) (Z_1 / L)_{\text{reales}}} \right]^{1/2}$$

para predecir con mayor exactitud la potencia consumida.

De cálculos anteriores $L = 20$ cm, estimándose la viscosidad $\mu = 60$ poise, densidad $\rho = 1000$ kg/m³, y la agitación $N = 5$ rps; para este caso $Re = 33,3$. De la Figura 2.9, el número adimensional de potencia, definido

$$Po = Pot \cdot g / N^3 \cdot D_p^5$$

toma un valor,

$$Po = 5$$

para el agitador teórico seleccionado.

En la ecuación anterior, g es el factor de conversión fuerza-masa. El valor de potencia hallado es $Pot = 0,27$ HP, siendo $f = 2,15$. La potencia corregida es finalmente 0,58 HP. A fin de contemplar las pérdidas por rozamiento en cojinetes en la polea y en el motor, se adoptó un motor estándar de 1 HP.

Bibliografía

- Brown, G. - Operaciones básicas de la Ing. Quím., 1ra ed., Marin ed., Barcelona, 1955.
- Cunningham, R., Lombardi, J.- Fundamentos del diseño de reactores, Eudeba, Bs. As. 1972.
- Kern, D. - Procesos de transferencia de calor, CECOSA ed., 8va. ed. Mexico, 1974.
- Perry, R. - Chem. Eng. Handbook, 5th ed., Mc Graw Hill, Tokyo, 1973.
- Petit, J. - Peintures, Pigment et Vernis, **22**, 3, 1946.
- Petit, J. - Peintures, Pigment et Vernis, **27**, 143, 1951.
- Petit, J. - Peintures, Pigment et Vernis, **35**, 555, 1959.

Tabla 2. I. Resistencia a la corrosión del acero AISI 316

Medio corrosivo	Comportamiento
Acidos:	
Acético 5 %, a 20 °C	Excelente
Acético glacial, a ebullición	Excelente
Carbónico, a cualquier temp. y conc.	Excelente
Clorhídrico 1 %, a 20 °C	Excelente
Clorhídrico 5 %, a 20 °C	No resiste
Fosfórico, 10 %, a ebullición	Excelente
Fosfórico, 45 %, a ebullición	Regular
Nítrico, a cualquier concentración y 20 °C	Excelente
Nítrico 65 %, a ebullición	Regular
Sulfúrico 5 %, a 20 °C	Excelente
Sulfúrico 5 %, a 80 °C	Bueno
Sulfúrico 5 %, a ebullición	Regular
Alcals:	
Hidróxido de amonio, a cualquier conc.	Excelente
Hidróxido de calcio 10 %, a ebullición	Excelente
Hidróxido de calcio 50 %, a ebullición	Bueno
Hidróxido de sodio 20 %, a ebullición	Excelente
Hidróxido de sodio 30 %, a ebullición	Bueno
Hidróxido de potasio 20 %, a ebullición	Excelente
Hidróxido de potasio 30 %, a ebullición	Bueno
Sales:	
Carbonato de sodio, a 20 °C	Excelente
Fosfato de sodio	Excelente
Persulfato de sodio	Bueno
Compuestos orgánicos	
Acetato de etilo, a 20 °C	Excelente
Acetona, a 20 °C	Excelente
Tolueno	Excelente
Aceites vegetales	Excelente
Fenoles	Excelente
Formaldehído, a cualquier temperatura	Excelente

Clave de la tabla: Excelente (0,1 mm de máxima penetración por año; la corrosión es superficial y no causa mayores inconvenientes); Bueno (0,1 a 1,0 mm de penetración por año; servicio satisfactorio; corrosión leve); Regular (1,0 a 3,0 mm de penetración por año; se considera satisfactoria sólo en el caso de servicio mas o menos discontinuo); Pobre (3,0 a 10,5 mm de penetración por año; se considera satisfactoria sólo en aplicaciones muy intermitentes); No resiste (penetración mínima por año de 10,5 mm; corrosión muy activa para aplicaciones prácticas).

TABLA 2. II

Accesorios	Diámetro interno (cm)	Longitud equivalente unitaria (cm)	Longitud equivalente total (m)
15 codos 90 °	1,25	40,0	6,00
2 válvulas globo abiertas	1,25	460	9,20
14,5 m cañería	1,25	1450	14,50
Total			29,70

TABLA 2. III

Accesorios	Diámetro interno (cm)	Longitud equivalente unitaria (cm)	Longitud equivalente total (m)
10 codos 90 °	1,25	40,0	4,00
4 válvulas esclusa	1,25	7,5	0,30
11 m cañería	1,25	1000,0	11,00
Total			15,00

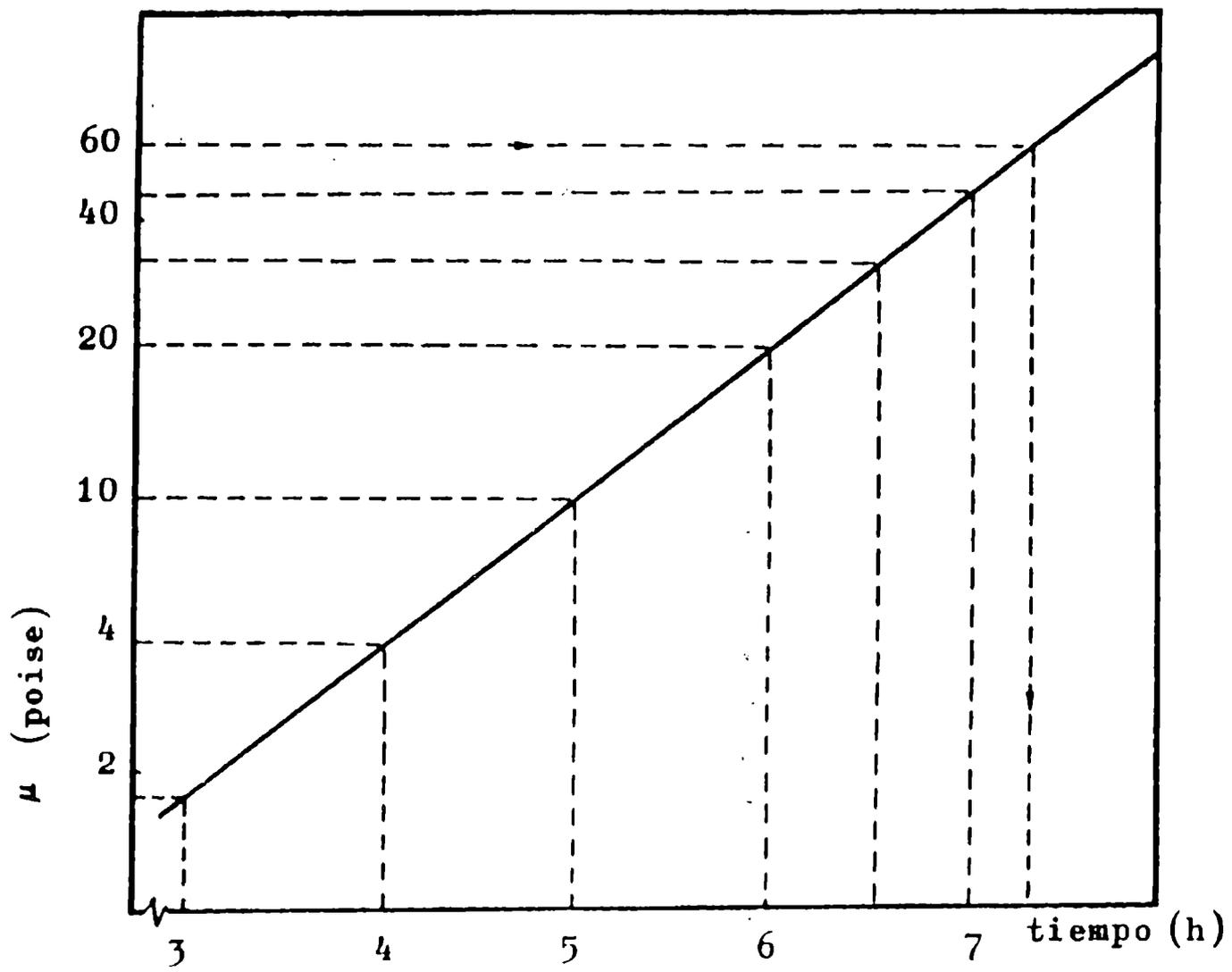


Figura 2.1.

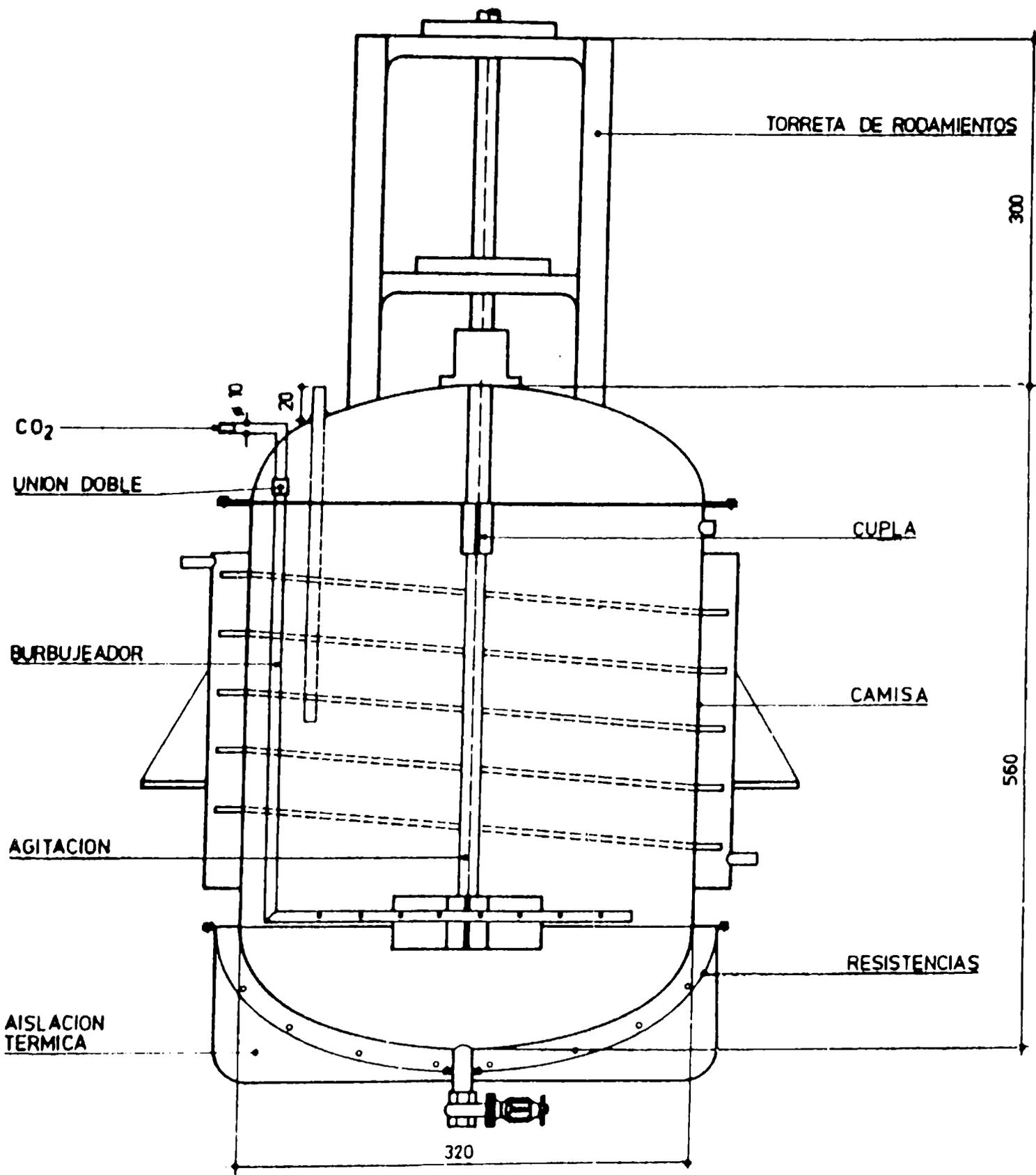


Figura 2.2.

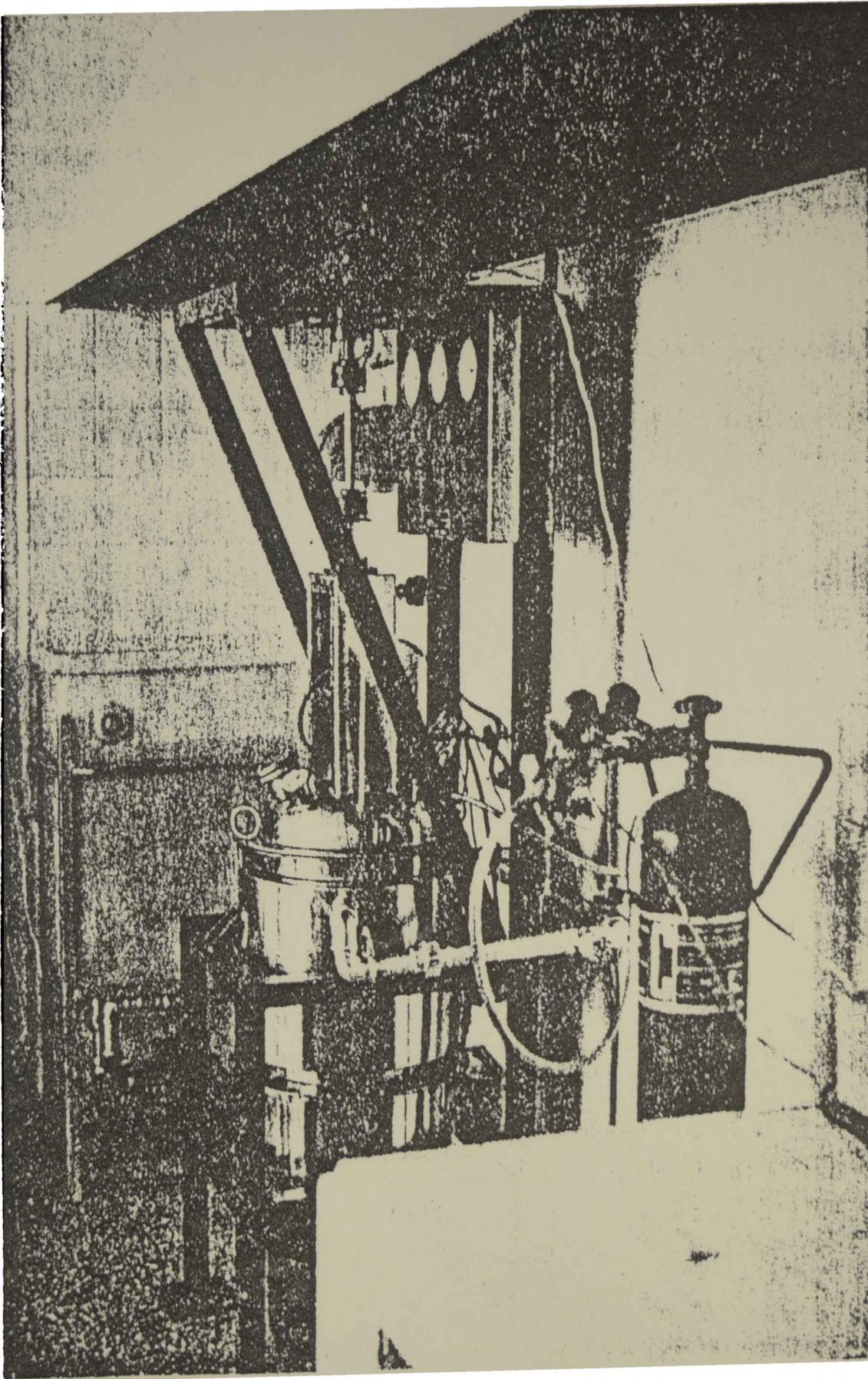


Figura 2.3.

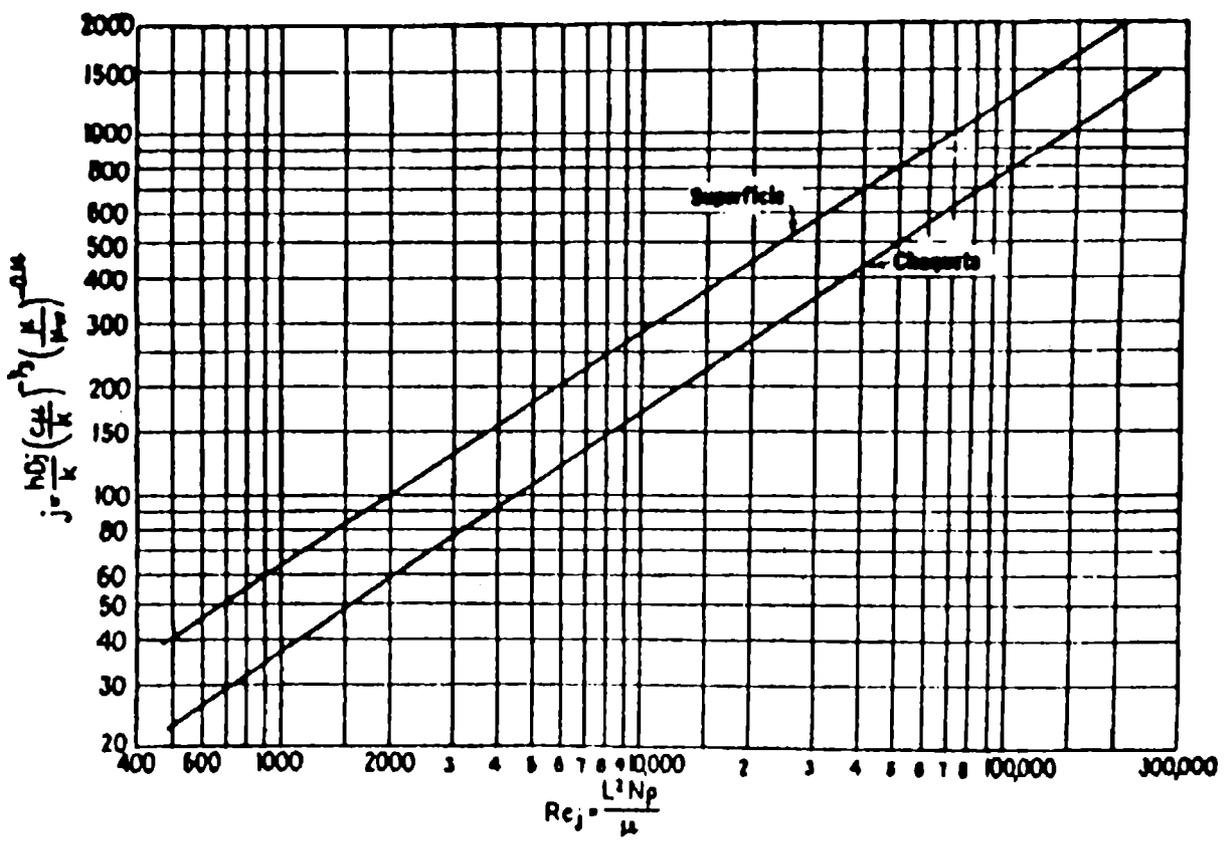


Fig. 2.4.

Coeficientes de transferencia de calor para camisas y serpentines

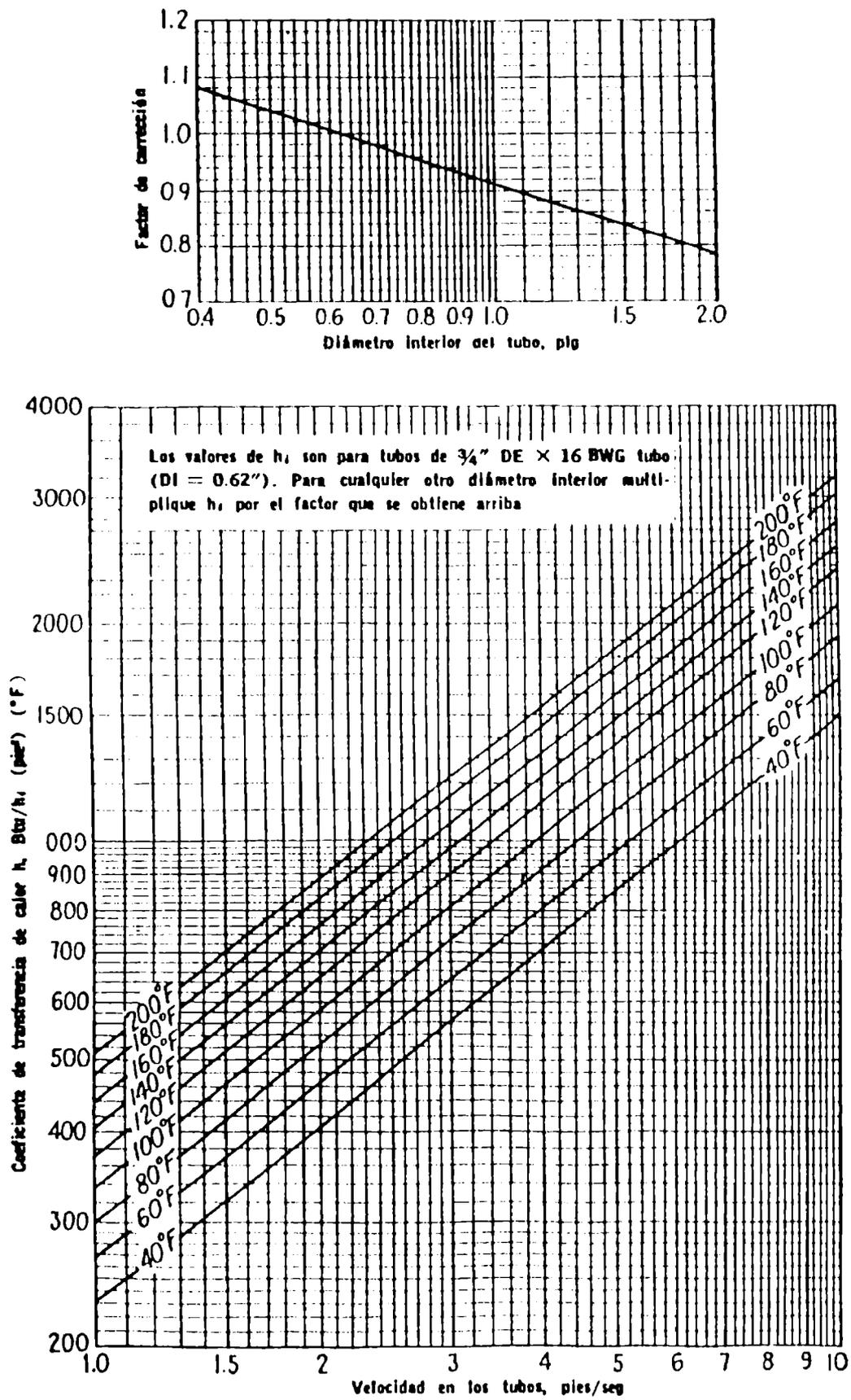


Fig. 2.5.

Curva de transferencia de calor, agua en los tubos

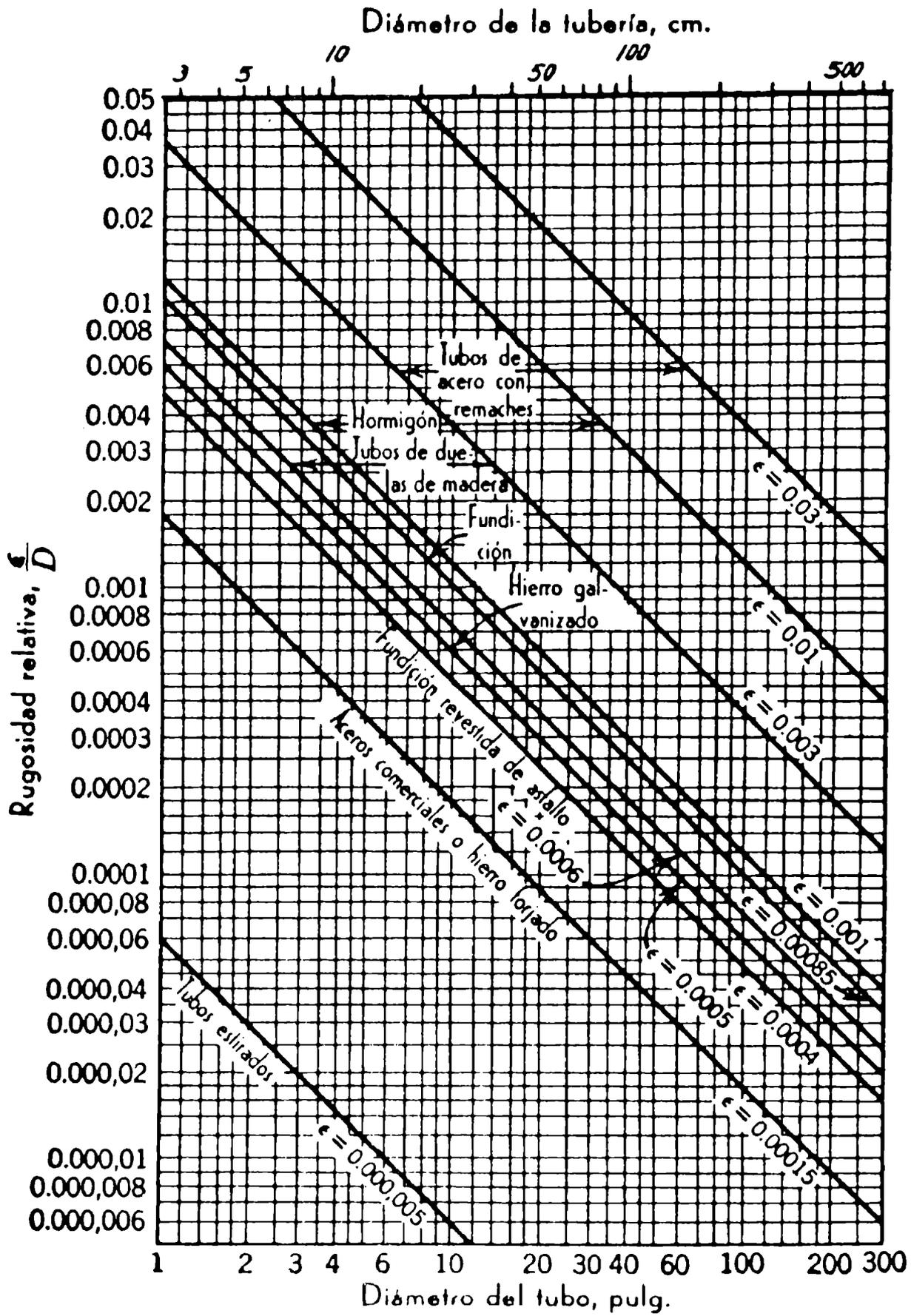


Fig. 2.7.

Rugosidad relativa en función del diámetro,
para tubos de diversos materiales

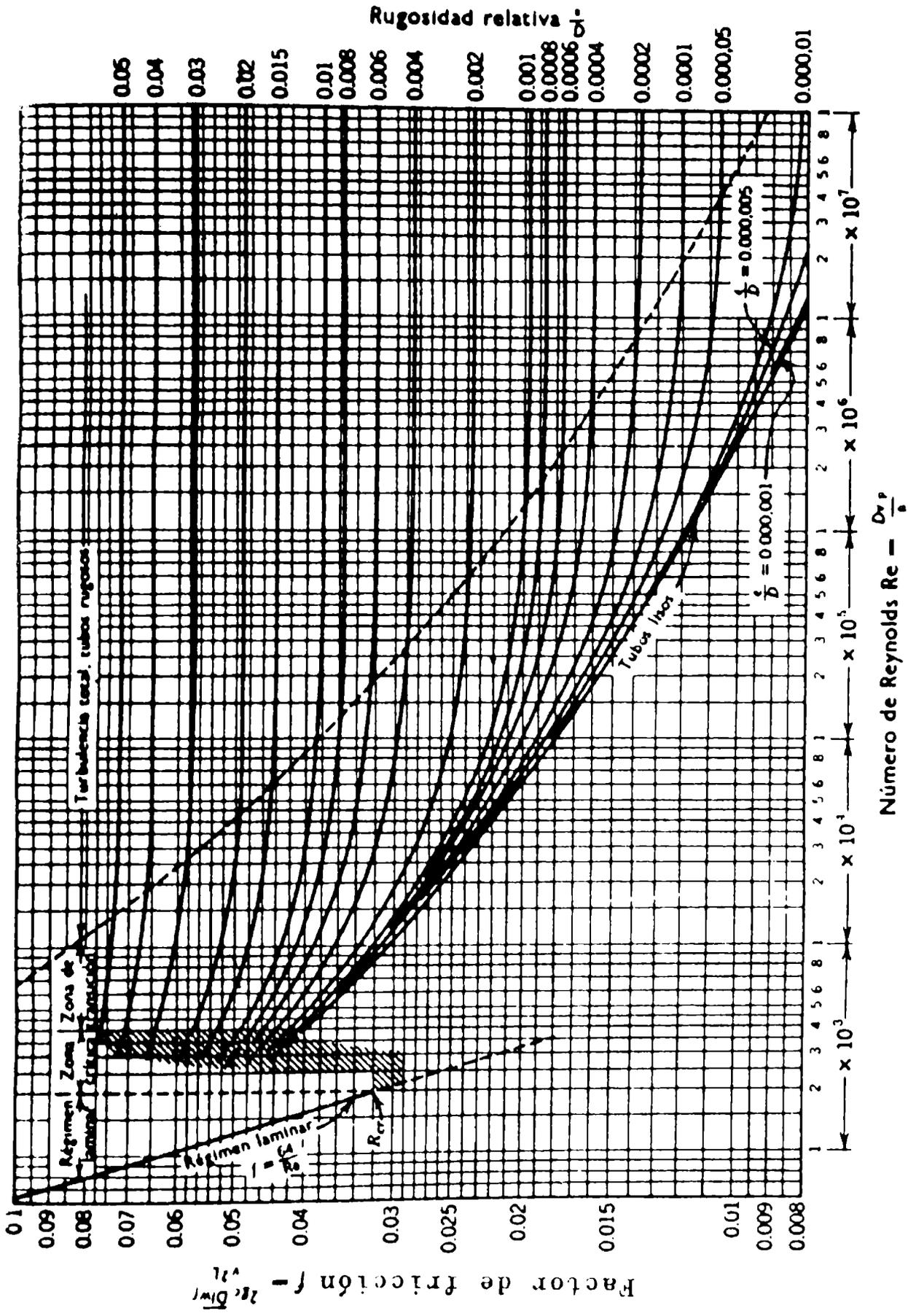


Fig. 2.8.

Factor de fricción en función del número Reynolds y de la rugosidad relativa de la superficie del tubo

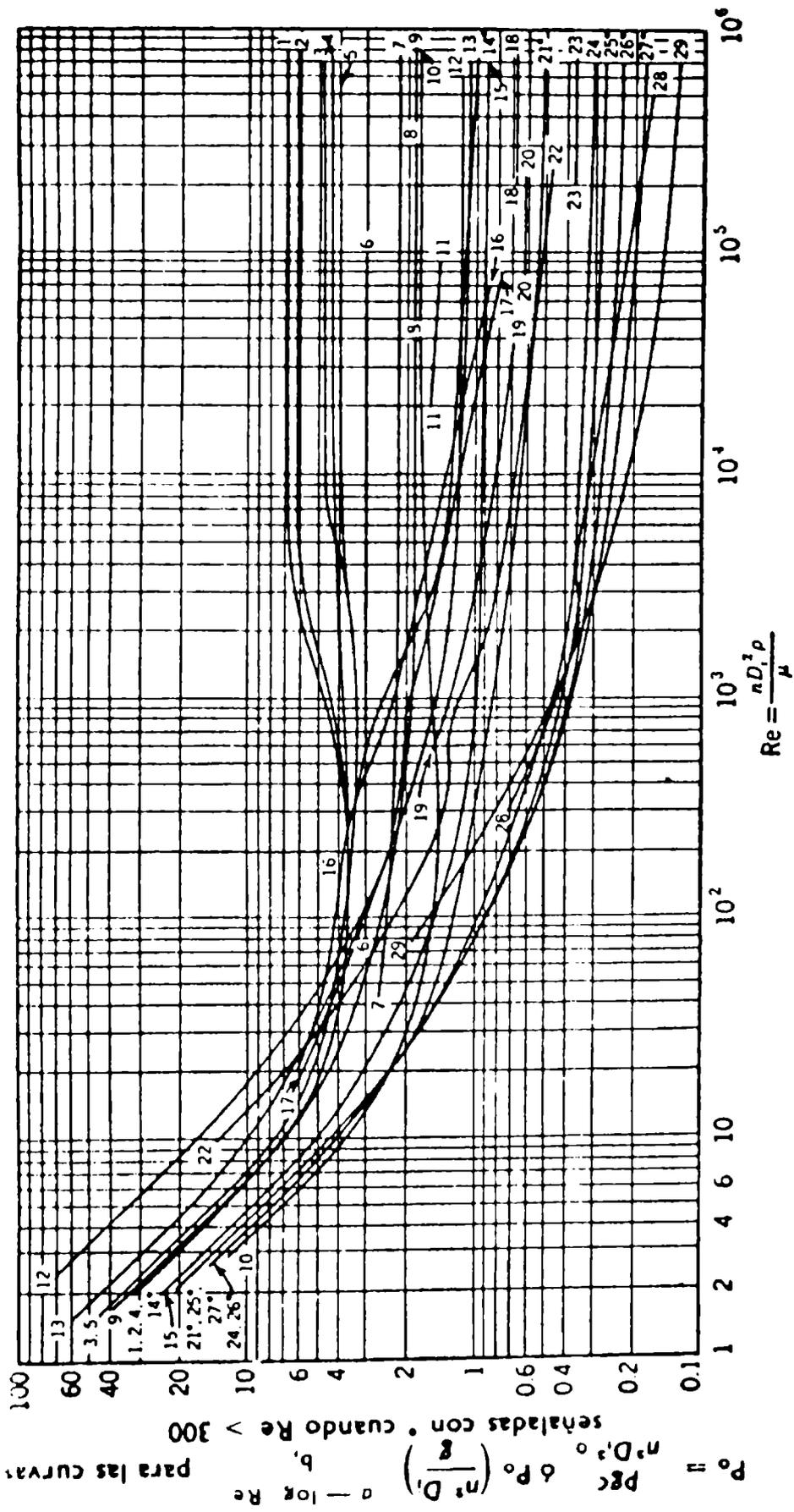


Fig. 2.9.

Consumo de energía de diversos agitadores, expresado por el parámetro de potencia (P_o) y por el número de Reynolds (Re); para las curvas señaladas con *, la influencia de la superficie libre es considerable, por lo que se ha tenido en cuenta el número de Froude (Fr) en g/Di , para Re superiores a 300

CAPÍTULO 3

ESTUDIO DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN LA DISPERSIÓN EN UN MOLINO DE BOLAS

3. ESTUDIO DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN LA DISPERSIÓN EN UN MOLINO DE BOLAS

3.1 Introducción

Por razones operativas y fundamentalmente económicas, la preparación de los ligantes y las pinturas experimentales diseñadas ha sido realizada hasta el presente, empleando dispersoras de alta velocidad, molinos de bolas, molinos de arena y reactores tipo tanque agitado, en escala de laboratorio.

A su vez, la evaluación de las propiedades de los productos elaborados se ha realizado mediante ensayos fisicoquímicos, electroquímicos, envejecimiento acelerado y exposición en balsas experimentales. Luego, por tratamiento estadístico de los resultados, se ha obtenido la información básica necesaria para poder realizar, en una segunda etapa, la optimización de las formulaciones estudiadas.

Posteriormente, y como consecuencia del desarrollo anteriormente mencionado, se iniciaron en forma intensiva los estudios en planta piloto sobre formulaciones anticorrosivas y antiincrustantes que evidenciaron un satisfactorio comportamiento previo (Rascio et.al., 1978, 1978, 1979) Finalizado el equipamiento de la planta, que incluyó el diseño y cálculo de un reactor destinado a la polimerización de aceites y preparación de barnices (Benítez et al., 1978) , se iniciaron los estudios de pinturas marinas sobre carenas de embarcaciones. Estas experiencias se realizaron sobre paneles de aproximadamente 12 metros cuadrados de superficie y en algunos casos sobre la totalidad del casco.

Teniendo en cuenta el hecho de que los molinos de bolas han sido los equipos más empleados hasta el presente en la elaboración de pinturas, se ha decidido comenzar estos estudios estableciendo las diferentes variables involucradas en el cambio de escala para los mismos. Además, para las investigaciones en desarrollo, se dispone de molinos de capacidades muy diferentes.

Las variables a evaluar tienen influencia tanto sobre las propiedades de las pinturas anticorrosivas como sobre las de las antiincrustantes. En este último caso es de particular importancia establecer el tiempo de dispersión del óxido cuproso, de tal manera de lograr una adecuada distribución de tamaño de partícula, mínima reacción entre pigmento y componentes del vehículo y máxima bioactividad y durabilidad en servicio.

3.2 Evaluación del grado de dispersión

El proceso de dispersión involucra el mojado de la partícula, la rotura mecánica de la misma y, finalmente, la estabilización de la dispersión contra la floculación (Crowl, 1972). Durante el mojado o humectación la interfase aire húmedo/pigmento es reemplazada por ligante/pigmento; en la segunda etapa, las partículas de pigmento son fragmentadas en otras de tamaño menor; en la estabilización se logra un producto que puede ser mantenido durante períodos prolongados sin modificaciones o alteraciones importantes. Diferentes autores han realizado un estudio exhaustivo de las etapas mencionadas (Crowl, 1963, Patterson, 1967, Balfour, 1977, Smith, 1988).

La evaluación cuantitativa del grado de dispersión del pigmento en la pintura presenta muchos inconvenientes. Normalmente se hace uso de medidores de molienda o cuñas, método que sólo sirve para establecer la presencia de partículas no convenientemente dispersadas pero que no informa sobre las de menor tamaño. En nuestro caso, el examen microscópico, seguido por un análisis por sedimentación, conjuntamente con el empleo de la cuña de molienda, ha sido el método utilizado para determinar la distribución de tamaño de las partículas de pigmento.

Para establecer mediante un análisis por sedimentación la distribución de tamaño de las partículas de pigmento de una pintura, se determinaron sus velocidades de asentamiento en base a la ley de Stokes (Carver, 1968). La

velocidad final de caída se establece cuando la resistencia viscosa a la caída de una esfera en un fluido es igual a la fuerza de gravedad de esa esfera menos la fuerza de flotación que ejerce el fluido:

$$6 \pi r \nu v = \frac{4}{3} (\pi r^3 d_e g) - \frac{4}{3} (\pi r^3 d_f g)$$

$$v = \frac{2}{9 \nu} (d_e - d_f) g r^2$$

dónde:

r = radio de la esfera (cm)

ν = viscosidad dinámica del fluido (poise)

v = velocidad de caída (cm/s)

d_e = densidad de la esfera (g/cm³)

d_f = densidad del fluido (g/cm³)

g = aceleración de la gravedad (cm/s²)

A una temperatura determinada, la expresión se puede simplificar a:

$$v = c D^2 \quad \text{donde:}$$

$$c = \frac{(d_e - d_f) g}{18 \nu}$$

De esa manera, conocida la velocidad de asentamiento para una determinada temperatura, se puede calcular el diámetro D de la partícula.

En el sentido estrictamente teórico, la ley de Stokes es válida si se cumplen las siguientes condiciones:

a) Las partículas tienen que haber llegado a la velocidad final de caída; según Weyssenhoff se llega casi instantáneamente (0,003 s) para partículas cuyo diámetro D es de 50 μm .

b) Las partículas deben ser esféricas, rígidas y lisas.

c) No debe existir deslizamiento entre la partícula y el fluido, encontrándose este último en una extensión infinitamente grande en relación a las partículas.

d) El rango de aplicabilidad varía entre 0,5 y 50 μm ; partículas inferiores a 0,5 μm son afectadas por un movimiento browniano que no permite la caída en línea recta; partículas mayores de 50 μm generan turbulencia, aunque en la fracción 50-62 μm el error que se comete es pequeño.

Con anterioridad a la determinación por sedimentación es necesario realizar la extracción del pigmento mediante un líquido que en un ensayo previo demuestre ser eficiente. En la norma IRAM 1109, A-VI, se mencionan diferentes disolventes y mezclas de ellos.

La técnica utilizada consistió en pesar, con la precisión de 10^{-4}g , aproximadamente 25 g de la pintura preparada. La composición de la muestra se indica en la Tabla 3.1.

A fin de eliminar las partículas de tamaño superior al mencionado más arriba (50 μm), el óxido férrico utilizado fue previamente tamizado (IRAM 62 μm , n° 230). De esta manera se evitó la formación de turbulencias y con ello la introducción de errores experimentales durante la determinación. La cantidad retenida fue de 3 por ciento sobre el total del material tamizado.

La muestra se colocó en estufa y se pesó en una balanza analítica (aproximadamente 10 g). Se agregó luego una pequeña cantidad de agua destilada y se procedió a dispersar en un equipo de alta velocidad. A fin de facilitar la defloculación es conveniente calentar y agregar peróxido de hidrógeno para la total eliminación de la materia orgánica.

Se incorporó luego un agente tensioactivo amoniacal a fin de permitir una adecuada dispersión. Posteriormente se volcó el producto en una probeta de 1000 ml de capacidad y se completó con agua destilada hasta ese volumen. Se agitó

adecuadamente para lograr una distribución uniforme del material y se realizó un examen microscópico para comprobar la completa defloculación.

Por medio de una pipeta de doble aforo se extrajeron luego alícuotas de la suspensión en tiempos y a profundidades calculadas a partir de la mencionada ley de Stokes. A los efectos de determinar la variable diámetro de la partícula (D) es necesario conocer la temperatura de la suspensión, para así poder introducir en la expresión $v = c.D^2$ los valores correspondientes a la densidad.

Las fracciones extraídas se volcaron en un crisol, se secaron en estufa sin llegar a ebullición y se pesaron en una balanza analítica. Se continuó la operación hasta llegar a peso constante.

La alícuota extraída en tiempo cero, es decir cuando la suspensión está completamente homogénea, corresponde a una muestra representativa de todo el material. Al multiplicar por el factor volumen total/volumen de alícuota el peso obtenido debe ser igual al peso del pigmento introducido originariamente.

En las posteriores extracciones, la disminución de peso entre dos tomas consecutivas indica la fracción depositada correspondiente a esos diámetros.

Finalizada esta serie de operaciones se calculan los porcentajes de cada una de las fracciones depositadas. Dichos valores se graficaron en forma de histogramas, representando en ordenadas el porcentaje de partículas (P) y en abscisas el diámetro (D) de las mismas.

La eficiencia de molienda se establece por medio de momentos coeficientes que se calculan de la siguiente forma:

$$\text{Momento coeficiente} = \sum P D_m$$

donde D_m es el diámetro medio de los intervalos considerados. De ello se deduce que momentos coeficientes elevados implican acciones dispersivas menos eficientes que en los casos en que los momentos coeficientes son más pequeños.

3.3 Variables estudiadas y resultados obtenidos

La elaboración de pinturas, ya sea para formulaciones anticorrosivas como antiincrustantes requiere, por los motivos expuestos anteriormente, conocer las variables del proceso que pueden tener influencia sobre su comportamiento.

Por ejemplo, para reproducir las excelentes características de bioactividad de pinturas antiincrustantes preparadas en molinos de laboratorio y ensayadas en balsas experimentales, es necesario definir las características operativas de los equipos que se emplearán en escala de planta piloto.

Para el diseño a partir de modelos pequeños ("scaling up") se pueden emplear dos alternativas diferentes: a) por similitud, y b) experimental

Para el diseño por similitud se pueden utilizar, a su vez, distintos criterios: similitud geométrica, similitud mecánica (estática, cinemática y dinámica), similitud térmica y similitud química.

La similitud geométrica implica que todas las longitudes equivalentes tienen una relación constante, es decir son geoméricamente similares; cuando la similitud es distorsionada hay diferentes factores de escala para cada dirección.

En las similitudes mecánicas (estática, cinemática y dinámica), las fuerzas aplicadas, perfiles de velocidad y fuerzas del mismo tipo (viscosas, de inercia, gravitatorias, de presión, etc.) producen deformaciones que tienen relación con puntos correspondientes del sistema.

Existe similitud térmica si las diferencias de temperatura entre puntos correspondientes mantienen una relación constante, la energía calórica es directamente proporcional a dichos incrementos.

La similitud química se presenta cuando las diferencias de concentración de cada uno de los componentes mantienen una relación definida durante el transcurso del proceso.

Es importante destacar que cada una de las similitudes mencionadas lleva implícitas las anteriores; se trata, en consecuencia, de implicancias decrecientes.

En algunos diseños por similitud es factible encontrar una solución que implique, por ejemplo, el cambio de fluido. Si Re y Fr son, respectivamente, los números adimensionales de Reynolds y de Froude, para el modelo pequeño se tiene:

$$Re_1 = \frac{\rho_1 D_1^2 N_1}{\nu_1}$$

$$Fr_1 = \frac{D_1 N_1^2}{g}$$

y para el prototipo:

$$Re_2 = \frac{\rho_2 D_2^2 N_2}{\nu_2}$$

$$Fr_2 = \frac{D_2 N_2^2}{g}$$

donde ρ = densidad del fluido (g/cm^3)

D = longitud característica (por ej. diámetro de la jarra) (cm)

N = número de revoluciones por unidad de tiempo (rps)

ν = viscosidad absoluta del fluido ($g/cm \cdot s$)

Igualando los Reynolds y despejando:

$$N_1 / N_2 = (D_2 / D_1)^2 (\rho_2 \nu_1) / (\rho_1 \nu_2)$$

e igualando los Froude y despejando:

$$N_1 / N_2 = (D_2 / D_1)^{1/2}$$

La solución simultánea de ambas ecuaciones es posible únicamente si

$$(\rho_2 / \rho_1) \cdot (v_1 / v_2) \neq 1$$

es decir fluidos diferentes.

Esta incompatibilidad de escala hace que el diseño por similitud no haya sido el adoptado en este caso, habiéndose optado en cambio por el diseño experimental, basado en definir las variables que influyen en el proceso y determinar mediante ensayos la relación entre ellas, asignando valores constantes a aquellas no sometidas a estudio.

Precisando las variables a estudiar, para el caso de los procesos de dispersión y molienda, (Patton, 1978) se tienen las referentes a las bolas (volumen de carga, densidad, tamaño, forma, espacios intersticiales generados), las referentes a la carga (volumen y composición, incluyendo densidad, viscosidad, relación pigmento/ligante, etc.) y las referentes a la olla (diámetro del recipiente y velocidad de rotación).

3.3.1 Variables referentes a las bolas y a la carga

a) Volumen de bolas y carga de pintura

Para realizar una dispersión efectiva será importante determinar la carga y las características de las bolas que conducen a un elevado número de impactos, lo que se logrará con una excesiva carga y mínimo diámetro. Además la densidad de

las bolas deberá ser elevada con respecto a la carga, para aumentar la fuerza actuante sobre las bolas durante su caída.

Sin embargo, una carga de bolas excesiva tendrá como consecuencia un elevado consumo de energía, mientras que una insuficiente carga de bolas producirá un retardo en la acción dispersante. Entre estas dos situaciones extremas habrá una carga que determina un proceso operativo óptimo. Este aspecto es el que se pretende establecer en esta parte del trabajo. Además, las bolas de mínimo diámetro proporcionan un máximo número de impactos específicos y una máxima área de dispersión, pero paralelamente el menor espacio intersticial entre las bolas limita la carga del molino, disminuyendo el rendimiento del proceso.

Es importante mencionar que la selección de la densidad y del diámetro de las bolas para una molienda está íntimamente ligada con las propiedades de las pinturas y fundamentalmente con su densidad y viscosidad. La fuerza actuante sobre cada bola es de igual dirección y sentido que la fuerza de gravedad y está dada por la diferencia entre el peso de la bola y el efecto de flotación ejercido por la carga del molino. La fuerza actuante sobre cada bola está representada por la ecuación:

$$F = (\rho_b - \rho_c) g V_b$$

donde:

ρ_c = densidad de la carga (g/cm³)

ρ_b = densidad de las bolas (g/cm³)

g = aceleración de la gravedad (cm/s²)

V_b = volumen de la bola (cm³)

La componente de esta fuerza, paralela a la superficie libre de la carga en movimiento, es la responsable del deslizamiento y de la acción dispersante. Se deduce de esta ecuación que bolas de mayor densidad tienden a producir una mayor acción dispersante.

Para determinar el volumen óptimo de bolas se realizaron experiencias con diferentes porcentajes de carga (entre 20 y 80 por ciento del total de la olla); se emplearon para tal fin jarras de 3,3 litros de capacidad total.

La composición de la pintura empleada en las experiencias se indica en la Tabla 3.1. Su volumen es considerado una variable por estar directamente vinculado con la carga de bolas. El tiempo y la velocidad de rotación de la jarra (24 horas y 70 rpm, respectivamente) se mantuvieron constantes durante toda la experiencia. La toma de muestras se realizó cada 6 horas, cubriendo un total de dos días de molienda.

Es importante mencionar que una cantidad de pintura menor que la requerida para llenar los espacios libres implica el choque de las bolas entre sí. Esto produce un innecesario desgaste de las bolas y una acción dispersante poco eficaz. En el otro caso extremo, una carga muy grande hace que el exceso no sea dispersado hasta que aleatoriamente quede incorporado en la porción activa; se retarda así el tiempo del proceso.

Por tal motivo, las experiencias se efectuaron con cargas de pintura variables entre la cantidad necesaria para cubrir las bolas y un valor máximo equivalente al 30 por ciento del volumen total de la jarra, incrementándose 5 por ciento en cada experiencia.

Teniendo en cuenta que la temperatura ambiente es una variable de importancia fundamental, las determinaciones se realizaron a 18-20 °C.

Representando gráficamente los momentos coeficientes en función de los diferentes tiempos de dispersión (Figura 3.1) se observa que la carga base óptima para cada una de las diferentes cargas de bolas es la que satisface los espacios intersticiales. Así por ejemplo, para una carga de bolas aparente del 50 por ciento de la capacidad total de la olla (que genera un 42 por ciento de espacio intersticial) y para tiempos de molienda de hasta 48 horas y cargas de pintura de 34,6, 30,0,

25,5 y 21,0 por ciento, se puede deducir que si se especifica un volumen de carga base del 21,0 por ciento (valor que corresponde al nivel en que las bolas son cubiertas en su totalidad), se obtendría el grado de molienda más eficiente).

Asimismo, graficando momentos coeficientes para distintas cargas de bolas con tiempos de dispersión constantes, se observa que la carga aparente de bolas más satisfactoria es, en todos los casos, la correspondiente al 50 por ciento del volumen de la jarra (Figura 3.2).

Realizando un análisis de los resultados, esta carga óptima cumple con algunas consideraciones teóricas; la mayor distancia de recorrido de las bolas, en su acción dispersante, corresponderá al caso en que el molino tiene una carga igual a la mitad de su capacidad.

Es importante mencionar además que en la práctica es aconsejable cargar el molino con un exceso de producto de manera tal que en el fondo de la cascada quede una capa de amortiguamiento, para evitar el impacto directo entre las bolas.

Finalmente puede observarse la relación que existe entre el exceso de pintura agregado a un proceso considerado eficiente y el incremento del tiempo de molienda necesario para lograr una misma acción dispersante. Por ejemplo, si se define un momento coeficiente de 1920, se observa que para una carga de pintura del 21,0 por ciento de la capacidad total de la olla se requieren 24 horas de molienda, mientras que para 34,6 por ciento se necesitan aproximadamente 44 horas. En este caso un incremento del 13,6 por ciento de la carga implicará aproximadamente duplicar el tiempo de molienda.

A fin de precisar la influencia de las variables que afectan a los procesos de dispersión y molienda y establecer las condiciones más eficientes de trabajo, se realizó también la determinación de las correlaciones experimentales con las cuáles es factible predecir los espacios intersticiales, expresados en por ciento, con respecto al volumen aparente de carga, que resultan de emplear bolas de diámetro

único o bien de dos tamaños diferentes (relación 1/1 en peso) en molinos que, según su capacidad de producción, se pueden clasificar como de laboratorio e industriales.

b) Espacio intersticial

Las diferentes etapas en la determinación de los volúmenes intersticiales, se desarrollaron en forma similar en cada una de las experiencias, tanto para las distintas pinturas ensayadas como para las diferentes cargas de bolas. La altura diametral de cada una de las jarras se fraccionó en cinco partes iguales, realizándose para cada uno de estos cuatro primeros niveles y para el correspondiente al 50 por ciento del diámetro, las determinaciones que permitieron estudiar la influencia de esta variable. No se realizó la evaluación en la olla totalmente llena por carecer la misma de valor práctico.

En relación con la carga de bolas, se eligieron bolas de tamaño uniforme y mezclas en pesos iguales, correspondientes a dos diámetros diferentes. Se utilizaron bolas de porcelana de seis diámetros distintos (14,0 - 19,5 - 22,5 - 25,0 - 28,0 - 50,0 mm), siendo la densidad promedio de las mismas $2,38 \text{ g/cm}^3$.

Las jarras seleccionadas corresponden a diferentes volúmenes totales (3,3 - 10,9 - 28,5 - 141,5 litros). Sus características generales se indican en la Tabla 3.II.

Para cada determinación se colocó en la jarra la correspondiente carga de bolas. Se las hizo rodar en cada uno de los molinos, empleando el número de revoluciones usual en este tipo de operaciones, con el objeto de lograr una distribución totalmente aleatoria.

La cantidad de bolas empleada es la necesaria para alcanzar cada uno de los niveles prefijados, evitando de esta manera el mojado de las bolas excedentes, lo que introduciría error en las determinaciones.

Luego de pesado el conjunto (olla y bolas) se agregó agua destilada hasta alcanzar diferentes alturas del diámetro interno de la jarra: 1/5, 2/5, 3/5 y 4/5. Esto

último se logró por rebalse a través de orificios ubicados en las tapas y que fueron expresamente preparados para ese fin (Figura 3.3). Es importante mencionar que las jarras, ubicadas en posición horizontal, fueron previamente niveladas para su correcta evaluación.

Por diferencia de peso entre la última medida y la anterior, se determinó la masa de agua intersticial, para cada caso. De la misma manera se determinaron los pesos de los volúmenes parciales correspondientes a cada nivel, sin carga de bolas. En todos los casos el valor final obtenido fue el promedio de tres determinaciones.

Finalmente, y considerando la densidad del agua a la temperatura de la experiencia, cada uno de estos valores fue expresado en volumen y finalmente en por ciento con respecto al volumen aparente de bolas.

Para el caso de bolas esféricas de tamaño uniforme, se ha representado gráficamente la relación existente entre el espacio intersticial (I), expresado en por ciento, y el diámetro (D) de las bolas, para cada una de las jarras seleccionadas y para cada nivel ensayado (Figura 3.4).

Puede observarse que hay una proporcionalidad directa entre los parámetros I y D , en función de las diferentes alturas ensayadas.

En la Figura 3.5 se muestra la relación entre el espacio intersticial (I) y el volumen real de bolas (V_r), valor éste complementario del anterior, en función del diámetro de bolas, sólo para volúmenes aparentes correspondientes al 50 por ciento de la capacidad total de la olla: también en este caso se observa la misma proporcionalidad directa entre I y D .

Analizando los resultados obtenidos, se deduce que para alcanzar espacios intersticiales iguales en ollas de capacidades diferentes, será necesario emplear bolas de tamaño muy variado. Por lo tanto, la influencia del efecto de borde es un

factor importante y tiene una marcada influencia sobre los resultados. Por ejemplo, al emplear bolas de 38 mm en jarras de 170 y 570 mm de diámetro, con un volumen aparente de bolas equivalente al 50 por ciento de la capacidad de la olla, se generán espacios intersticiales de 45,9 y 38,0 por ciento, respectivamente, variando, en consecuencia, la eficiencia de la dispersión.

Considerando un parámetro característico del sistema, como por ejemplo el diámetro de la jarra (D), es posible relacionar el diámetro de las bolas (d) con D , obteniendo el parámetro adimensional d/D , Figura 3.6. Se observa además una proporcionalidad lineal entre I y d/D , pero el hecho de que los valores experimentales sean ahora independientes del tamaño de la jarra resulta de fundamental importancia, ya que así resulta factible aplicar las consideraciones anteriores a molinos de tamaños diversos.

Con mezclas de bolas esféricas de dos tamaños diferentes (Tabla 3.III) y con una relación (1/1 en peso), se aplicó la misma técnica detallada anteriormente a la determinación de los espacios intersticiales en cada uno de los molinos mencionados. Los valores experimentales obtenidos para I en cada uno de los cinco niveles en que fue subdividido el diámetro de la olla, se representaron en función de los diferentes tamaños de bolas. Así por ejemplo, seleccionada una bola que identifica la curva , se representó gráficamente el correspondiente I en función del diámetro de las bolas restantes que conforman las mezclas de la Tabla 3.III, para los diferentes niveles elegidos. En las Figuras 3.7 y 3.8 aparecen los valores referentes a las jarras de 3,3 y 10,9 litros, respectivamente. En la Figura 3.9 se representaron los mismos parámetros para las jarras de 3,3, 10,9 y 28,5 litros pero ahora únicamente para el nivel $D/2$, es decir un volumen aparente del 50 por ciento de la capacidad de la jarra.

Se observa que los máximos para cada curva corresponden a la bola de tamaño único, es decir la mezcla de la bola consigo misma, y que las curvas para cada molino mantienen entre sí una similitud bastante apreciable, aunque el

aumento del diámetro de la jarra implica una disminución en ordenadas de todo el conjunto de curvas.

A fin de que el tamaño del molino sea independiente de los valores experimentales de I , se calcularon los valores d_1/D y d_2/D , posteriormente se representaron gráficamente en ordenadas y abscisas d_1/D y d_2/D para cada uno de los diferentes niveles de carga empleados. La Figura 3.10 corresponde a 20, 40 y 50 por ciento de carga de bolas y la Figura 3.11 a 60 y 80 por ciento.

Haciendo uso adecuado de estos diagramas es factible predecir el tamaño de bolas con que deberá trabajar la jarra de un molino para obtener el espacio intersticial deseado. Por ejemplo, para una jarra de porcelana de 20 litros de capacidad, donde el diámetro es aproximadamente igual a la altura (295 mm) y trabajando con bolas de 45 mm de diámetro, las curvas de la Figura 3.10 permiten establecer que para el caso particular en que se desea trabajar con un volumen aparente de bolas del 50 por ciento de la capacidad total de la jarra y un espacio intersticial del 41 por ciento, bolas de 39 mm o de 69 mm deberán acompañar a las anteriores. Esta alternativa se origina ante la posibilidad de considerar a la bola de 45 mm como la de tamaño mayor o menor, respectivamente.

Por otra parte, también es posible determinar cualquiera de las variables que están vinculadas entre sí, conociendo o definiendo las restantes. Así, precisando el diámetro de la olla ($D = 500$ mm) y los tamaños de las bolas a emplear ($d_1 = 100$ mm y $d_2 = 60$ mm), queda especificado el espacio intersticial generado ($I = 39$ por ciento) para una determinada carga de bolas (50 por ciento).

3.2.2 Variables referentes a la jarra

Como ya se ha mencionado precedentemente, es de importancia fundamental el diámetro de la jarra y la velocidad de rotación. Ambos aspectos están

íntimamente ligados entre sí y por lo tanto la determinación de su influencia debe realizarse simultáneamente.

El recorrido de las bolas en el interior del molino en movimiento depende de la velocidad de rotación del mismo. Un elevado número de revoluciones hará que las bolas queden firmemente retenidas contra la pared interna de la jarra, desplazándose conjuntamente con ella, pero sin moverse. La dispersión, en consecuencia, será poco efectiva.

Por el contrario, con velocidades angulares reducidas, las bolas se desplazarán sobre la cara interna del molino, alcanzando una determinada altura sobre el eje diametral horizontal. Luego caerán, desplazándose sobre la superficie libre de bolas, que está contenida aproximadamente en un plano inclinado.

Un número de revoluciones que genere este tipo de desplazamiento, para el mayor ángulo conformado entre el plano horizontal y el mencionado plano inclinado, es el óptimo para un proceso eficiente. Velocidades mayores implicarán recorridos de bolas que serán lanzadas al vacío luego de alcanzar la altura máxima y en consecuencia no se producirá el número elevado de impactos que se logra en el deslizamiento superficial.

El estudio de estas variables se efectuó utilizando jarras de porcelana de 3,3, 10,9 y 28,5 litros. Para poder trabajar con diferentes velocidades se acopló al molino un variador de velocidad electrónico, que genera velocidades que oscilan entre 10 y 90 revoluciones por minuto.

Seleccionada la carga óptima de bolas (50 por ciento del volumen aparente de la jarra) y bolas esféricas de tamaño uniforme (diámetro 25 mm) que generan espacios intersticiales similares (42, 40 y 38 por ciento del volumen aparente de bolas para las jarras de 3,3 , 10,9 y 28,5 litros, respectivamente), se procedió a aplicar diferentes velocidades de rotación. La molienda final se determinó por medio de la cuña IRAM y se efectuaron además los correspondientes análisis por

sedimentación, previa observación microscópica. Los valores obtenidos se han representado en las Figuras 3.12 y 3.13.

La carga de pintura del molino fue la misma en todos los casos y la composición es la que ya se mencionó en la Tabla 3.I. El volumen escogido fue el suficiente para cubrir totalmente las bolas. Considerando para todas las jarras un espacio intersticial promedio del 40 por ciento con respecto al volumen aparente de bolas, en cada jarra se tuvo, con respecto a la capacidad total, 50 por ciento de espacio libre, 30 por ciento de bolas y 20 por ciento de carga.

Representando gráficamente los momentos coeficientes en función de la velocidad de rotación de la olla para los diferentes tiempos de molienda (Figura 3.14) se puede establecer la velocidad de rotación óptima (momento coeficiente mínimo) para cada uno de los molinos estudiados.

Finalmente, esos puntos, representados en función de los diámetros de las jarras de los molinos, permiten obtener la curva de la Figura 3.15, donde es posible precisar las velocidades de rotación óptimas para molinos de diferentes diámetros, en escala de laboratorio.

Bibliografía

- Balfour, J. - J. Oil Col. Chem. Assoc., **60**, (4), 365, 1977.
- Benítez, J., Giúdice, C. - CIDEPINT-Anales, 157, 1978.
- Carver, R. - Procedures in sedimentary petrology, J. Wiley & Sons, N.Y., USA, 1971.
- Crowl, V. - J. Oil Col. Chem. Assoc. **46**, (3) 169, 1963.
- Crowl, V.- J. Oil Col. Chem. Assoc. **55** (5), 388, 1972.
- Patterson, D. - Pigments, 1st ed., Elsevier, London, 1967.
- Patton, T. - Paint flow and pigment dispersion, Wiley & Sons, N.Y., USA, 1978.
- Rascio, V., Caprari, J. - J. Coat Technol., **50**, (637), 65, 1978.

- Rascio, V., Giúdice, C., Benítez, J.Presta, M. - J. Oil Col. Chem. Assoc., **61**, (10), 383, 1978
- Rascio, V., Giúdice, C., Benítez, J., Presta, M. - J. Oil Col. Chem. Assoc., **62**, (8), 282, 1979.
- Smith, R. - J. Coat. Technol., **60**, (761), 61, 1988.

Tabla 3.I
Composición de la pintura estudiada, g/100 g

Pigmento:	Oxido de hierro rojo	34,9
	Estearato de aluminio	2,1
Ligante	Resina fenólica (Beckacite)	7,4
	Aceite de tung	14,8
Disolventes:	Tolueno / xileno (1/1)	40,8
PVC, %	29,4	
Sólidos, en volumen %	40,0	
Densidad, g/cm ³	1,27	
Viscosidad (180 s ⁻¹)	3 poise	

Tabla 3.II
Características de las jarras empleadas en las experiencias

Capacidad de la jarra (l)	Altura (mm)	Diámetro (mm)	Relación D/h
3,3	165	170	1,03
10,9	230	235	1,02
28,5	330	330	1,00
141,5	555	570	1,03

Tabla 3.III

Mezclas de bolas (relación 1/1 en peso) de dos diámetros diferentes (en mm) utilizadas en la determinación de los espacios intersticiales

14,0 + 19,5	14,0 + 22,5	14,0 + 25,0	14,0 + 38,0	14,0 + 50,0
19,5 + 22,5	19,5 + 25,0	19,5 + 38,0	19,5 + 50,0	
22,5 + 25,0	22,5 + 38,0	22,5 + 50,0		
25,0 + 38,0	25,0 + 50,0			
38,0 + 50,0				

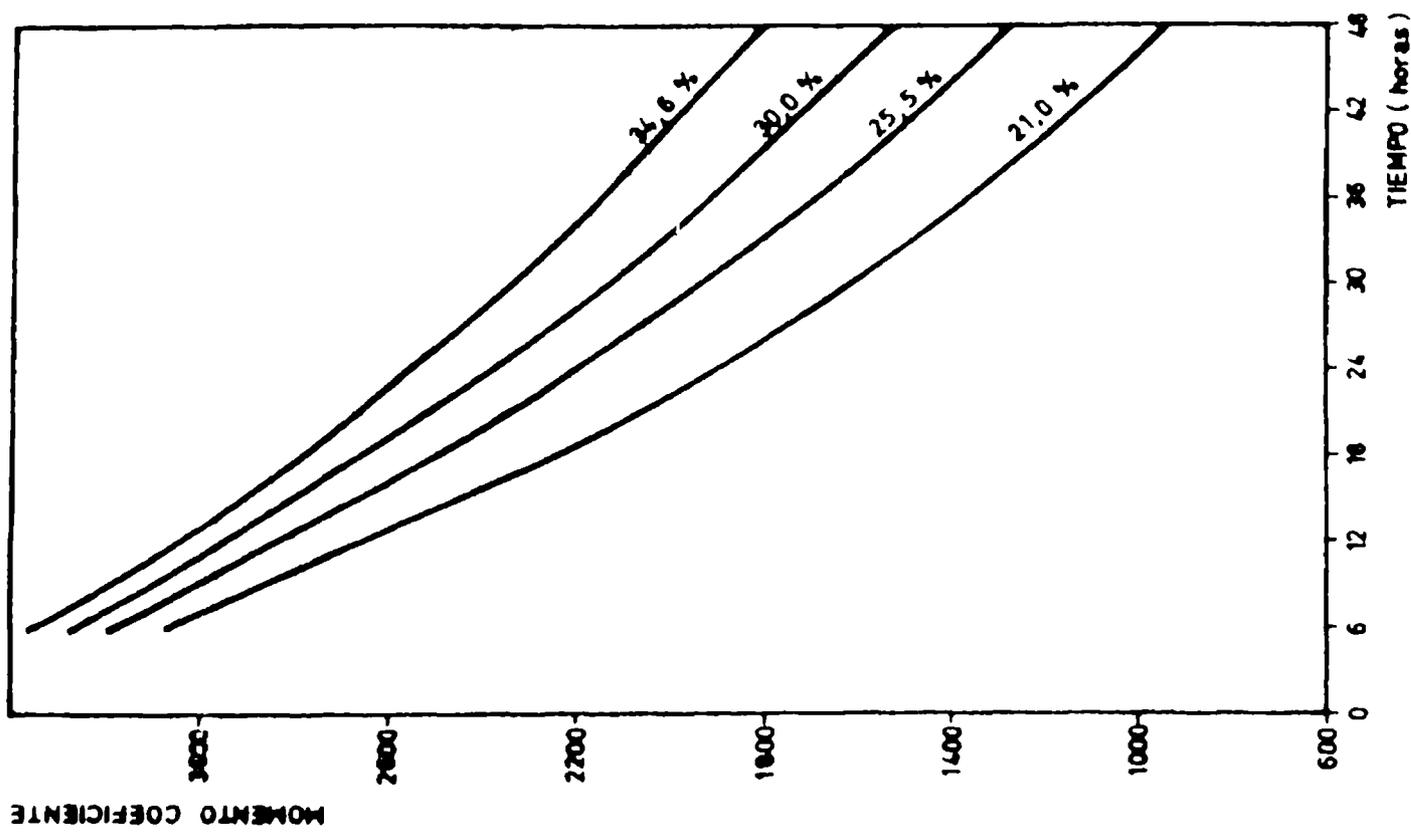


Fig. 3.1. Relación entre la eficiencia de la dispersión (momentos coeficientes) y los diferentes tiempos de rotación de la jarra en función de distintos volúmenes de pintura

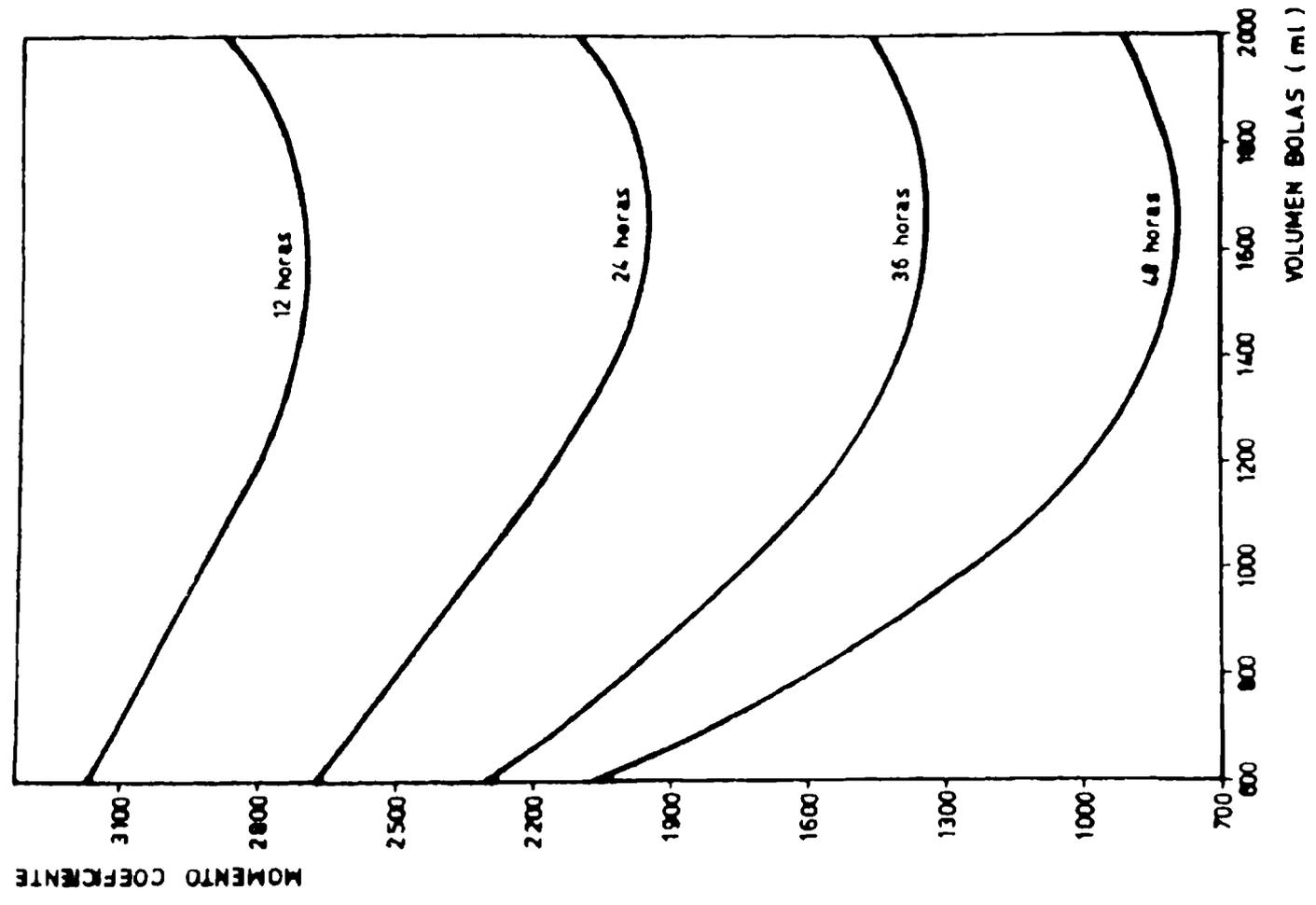


Fig. 3.2. Eficiencia de la dispersión (momentos coeficientes) para distintas cargas de bolas, con tiempos de molinda constantes

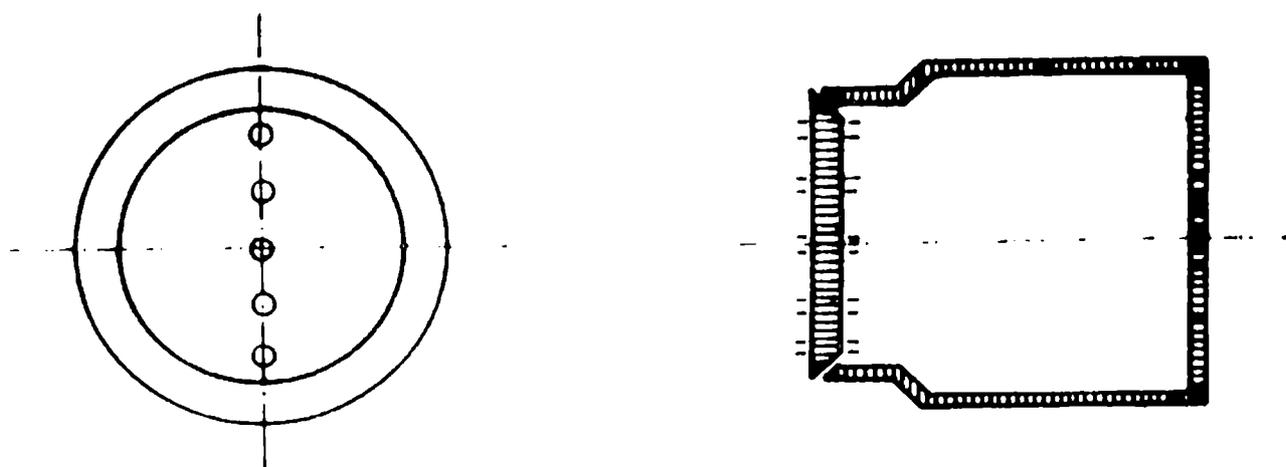


Figura 3.3.

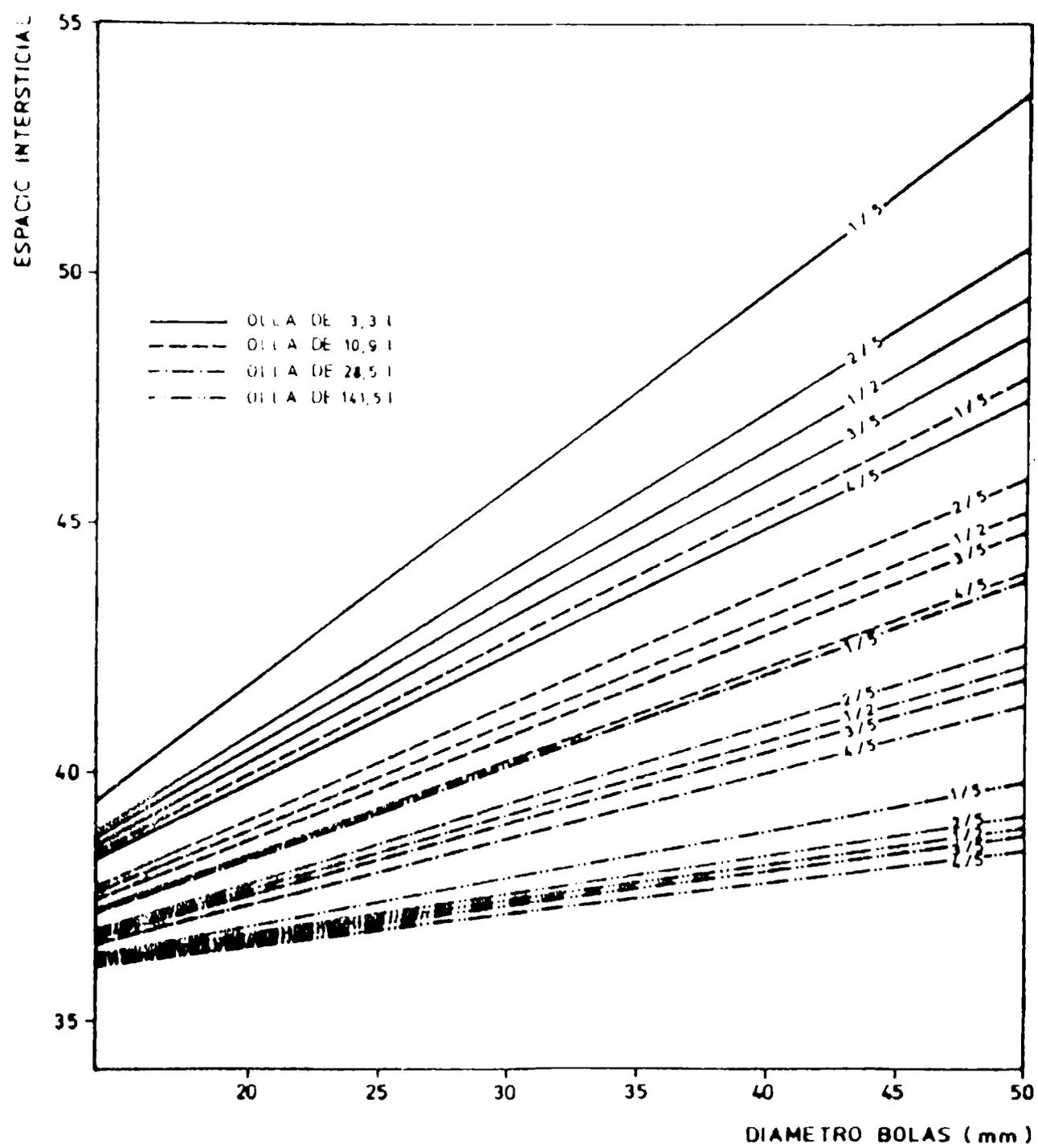


Fig. 3.4. Espacios intersticiales generados por bolas esféricas de tamaño uniforme en función de diferentes alturas diametrales de carga

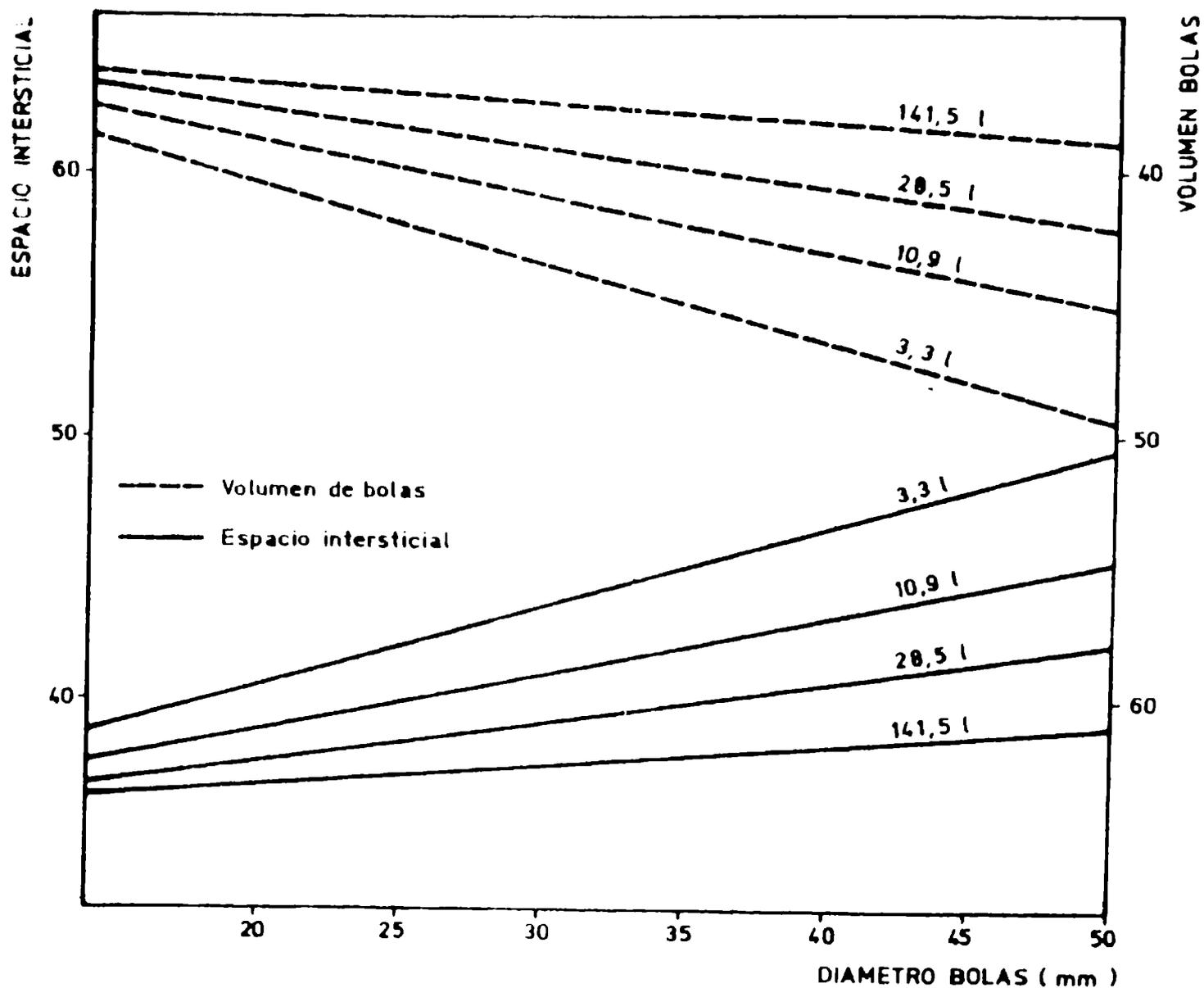


Fig.3.5. Relación entre el espacio intersticial y el volumen real de bolas, con el diámetro de las mismas

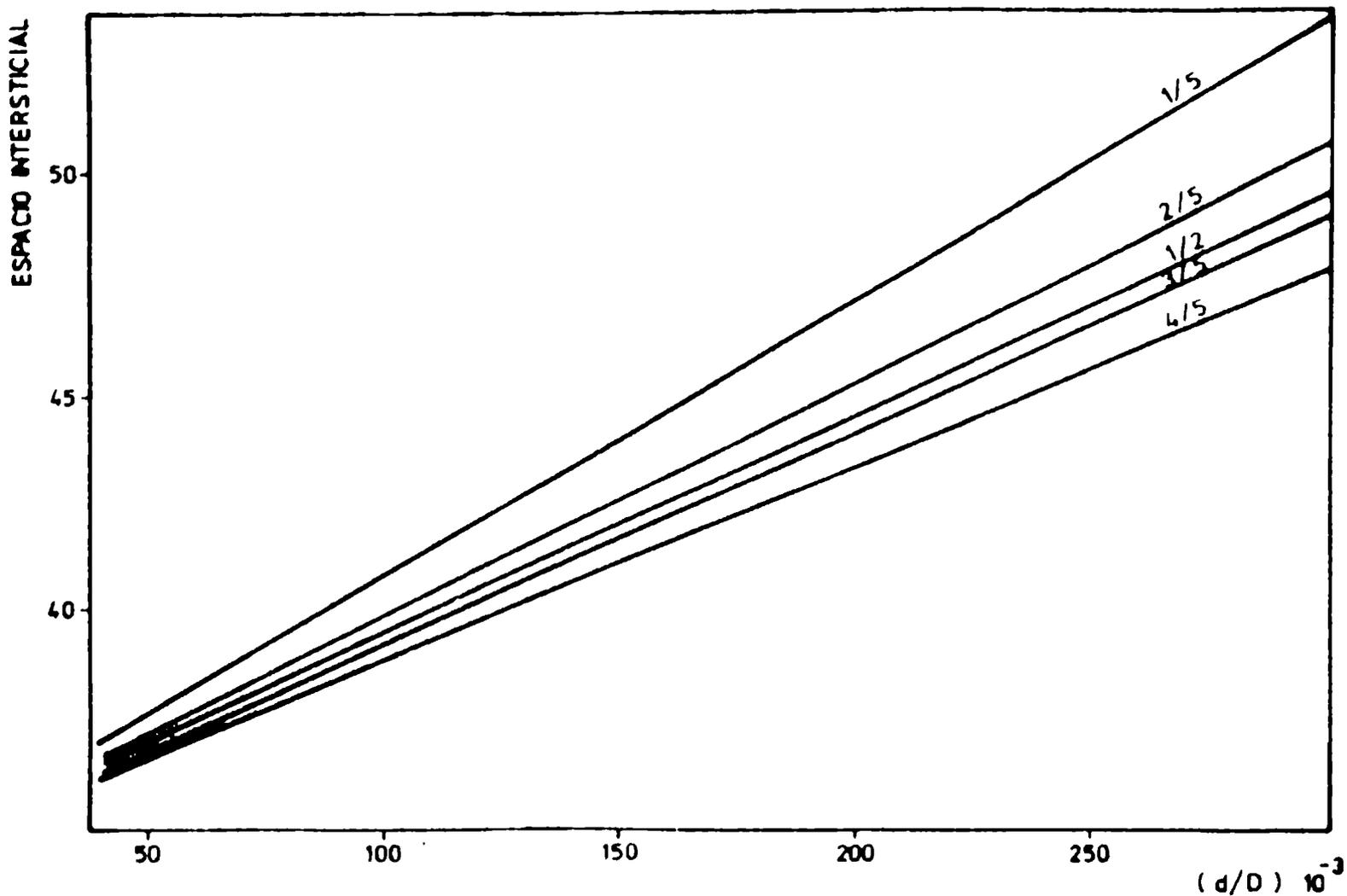


Fig.3.6. Relación entre el espacio Intersticial (I) y el parámetro adimensional d/D , en función de los diferentes niveles de carga de bolas

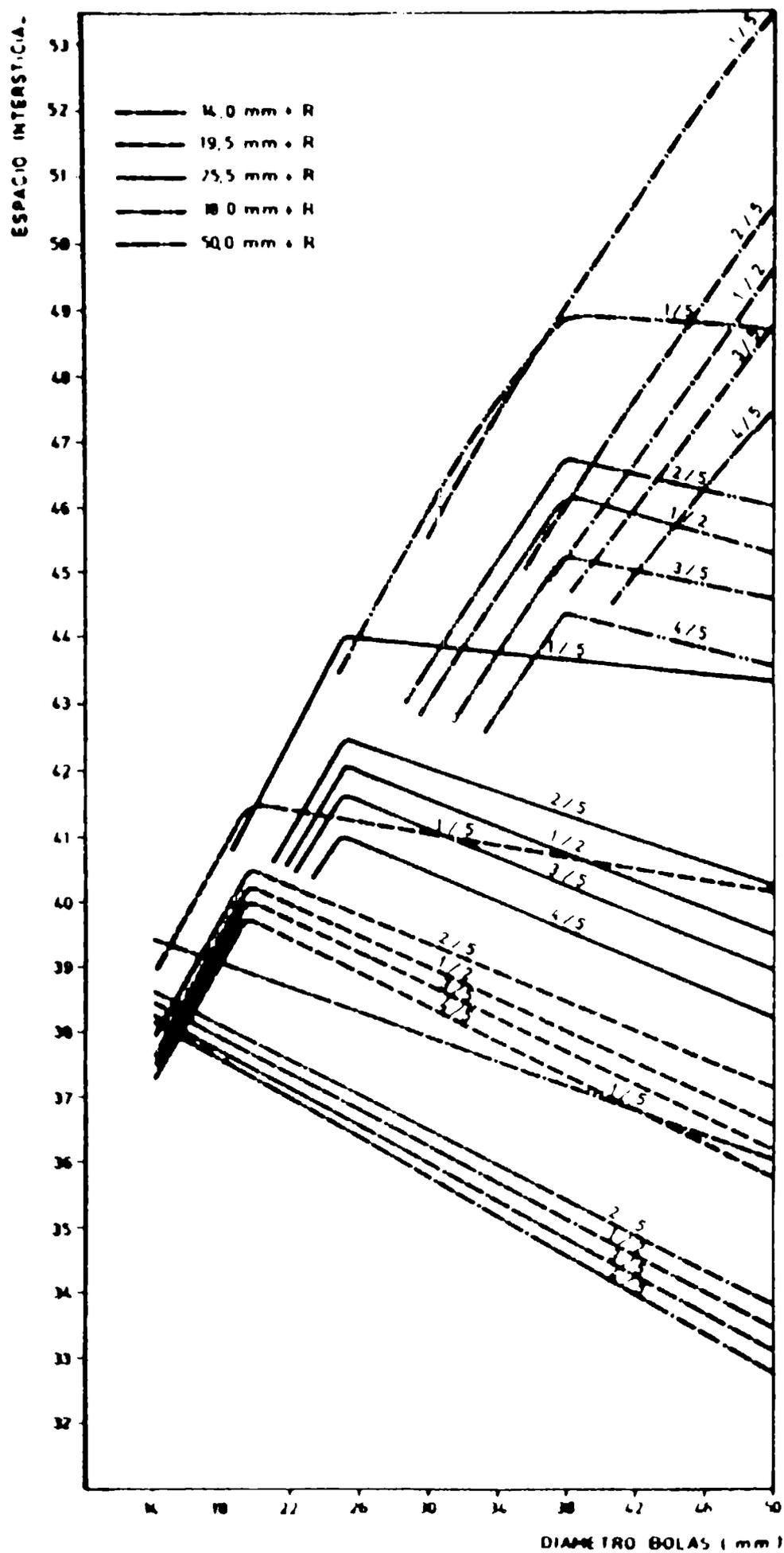


Fig. 3.7. Determinación de los espacios intersticiales generados por mezclas de bolas esféricas de dos diámetros diferentes (relación 1/1 en peso), para distintos niveles de carga, en molinos de 3,3 litros de capacidad

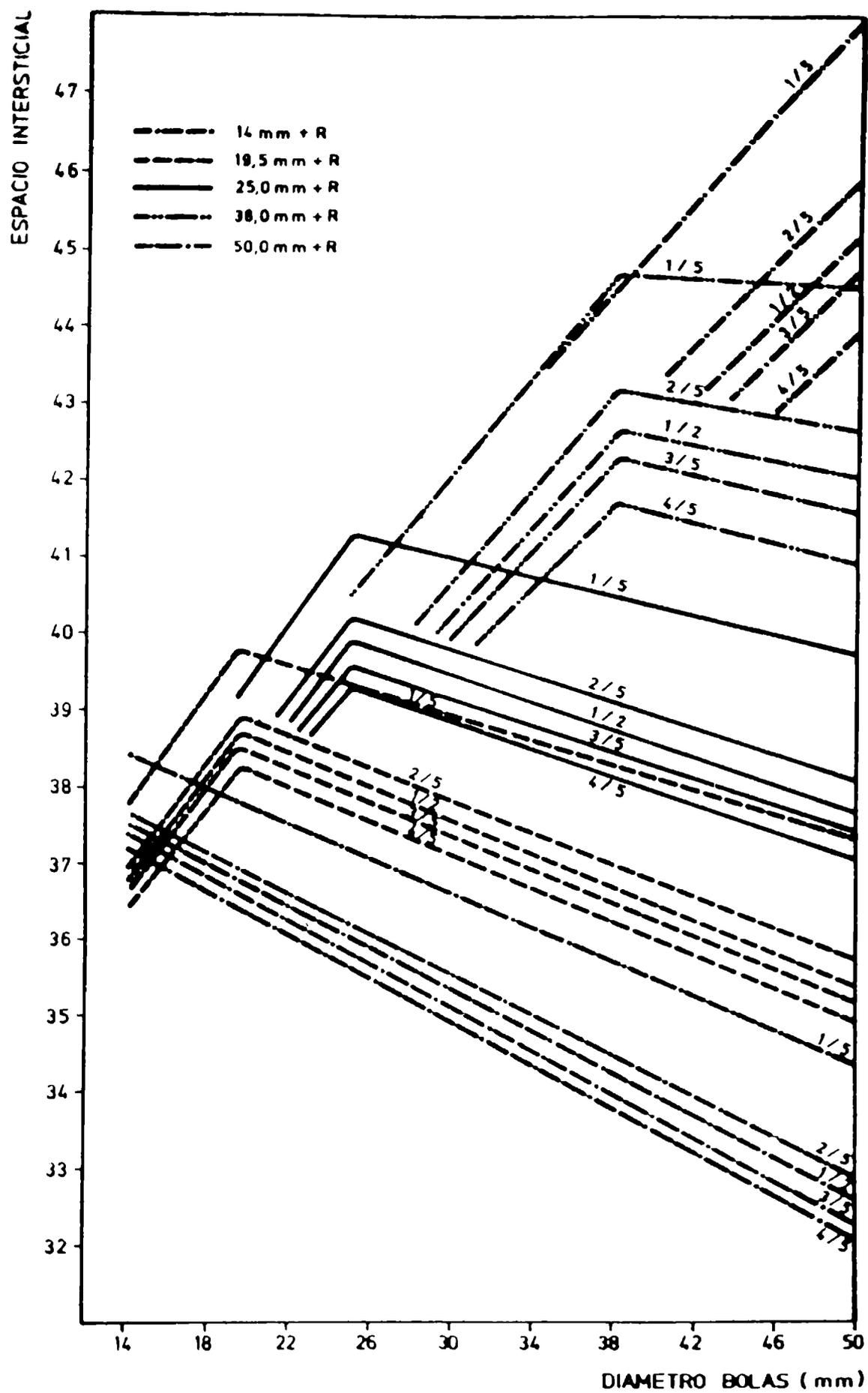


Fig. 3.8. Determinación de los espacios intersticiales generados por mezclas de bolas esféricas de dos diámetros diferentes (relación 1/1 en peso), para distintos niveles de carga, en molinos de 10,9 litros de capacidad

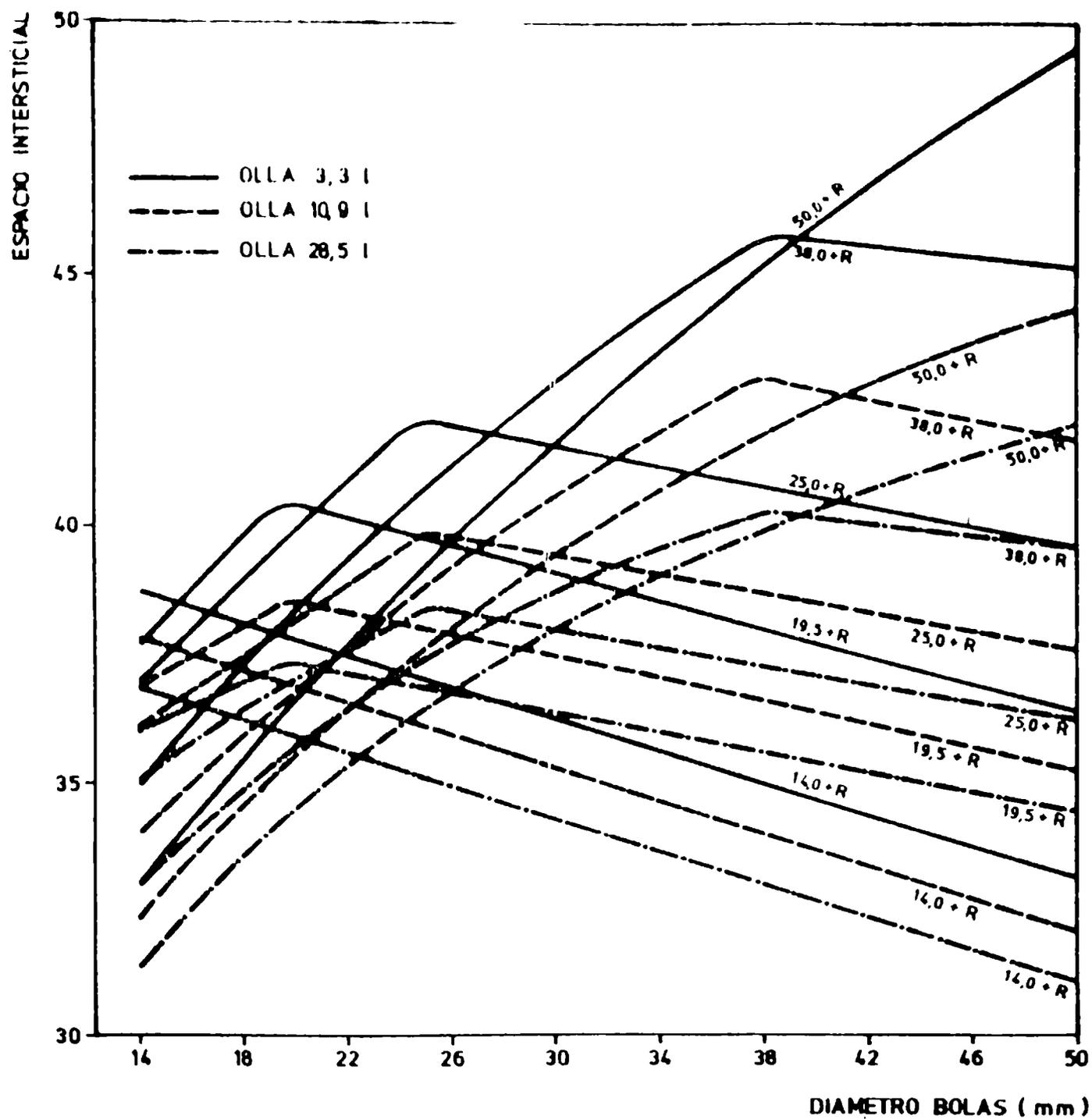


Fig.3.9. Determinación de espacios intersticiales en molinos de diferente capacidad, empleando mezclas de bolas esféricas de dos diámetros distintos (1/1 en peso)

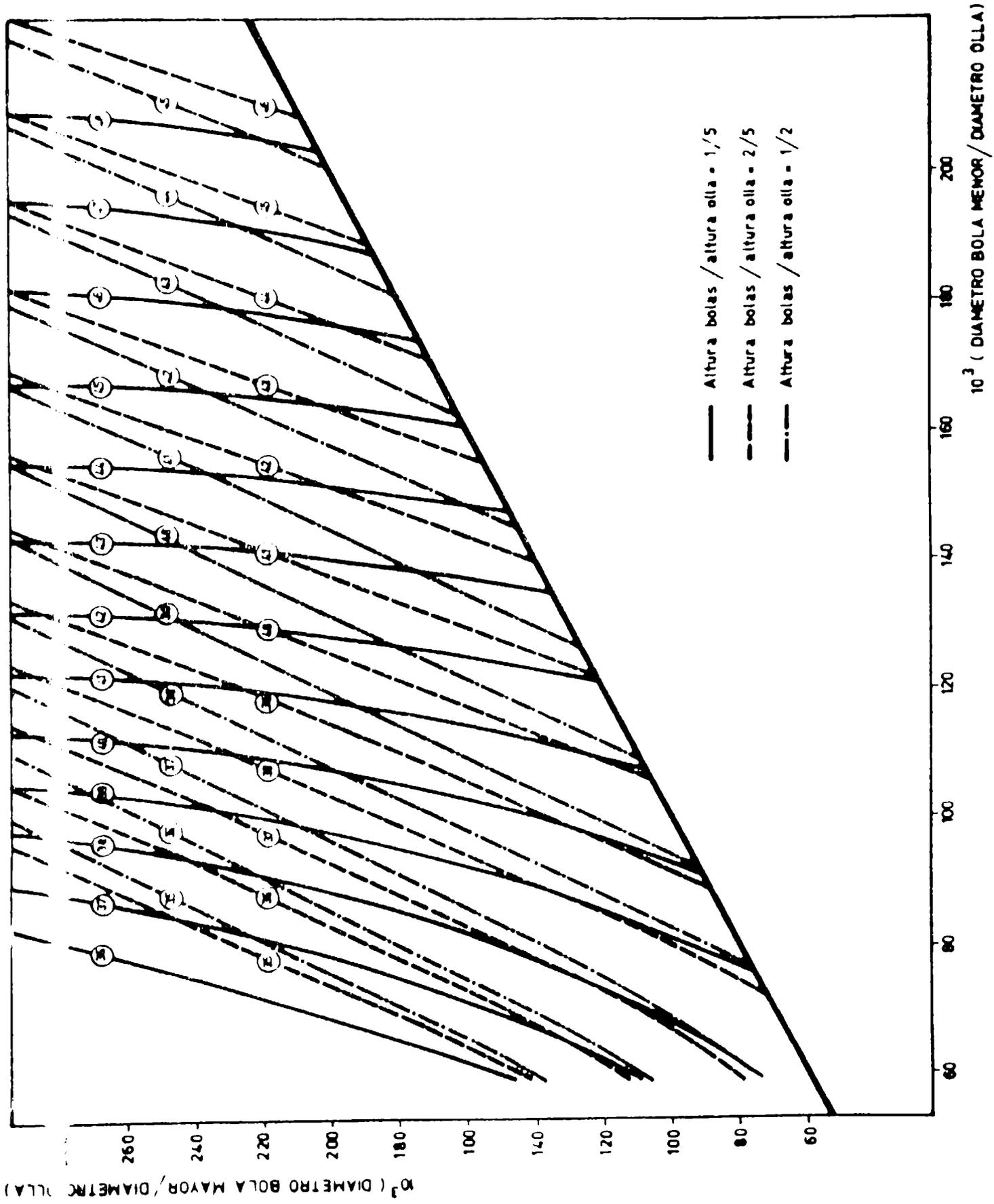


Figura 3.10.

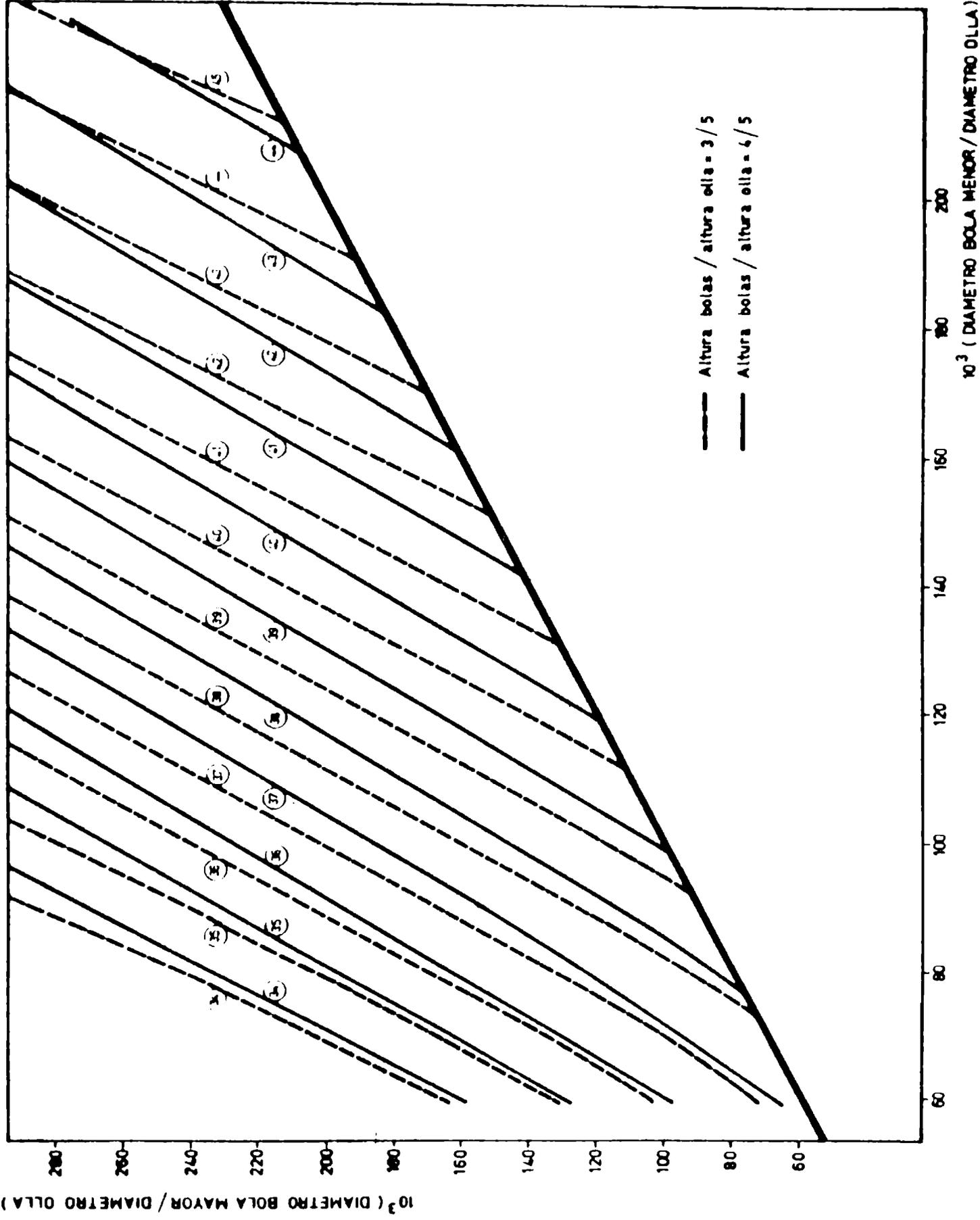
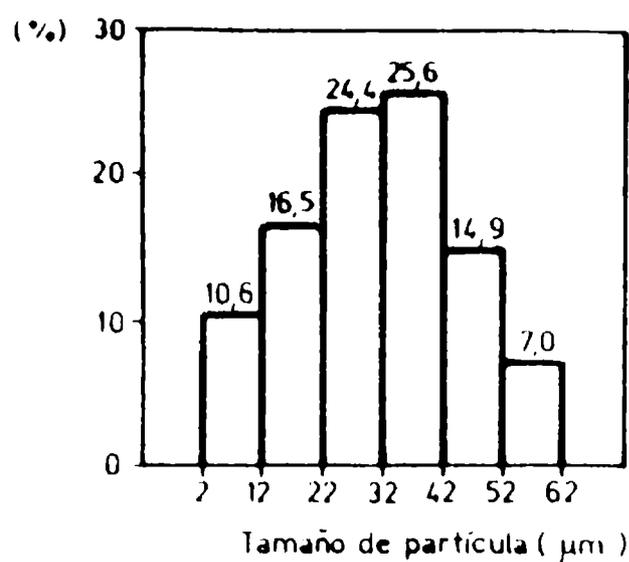
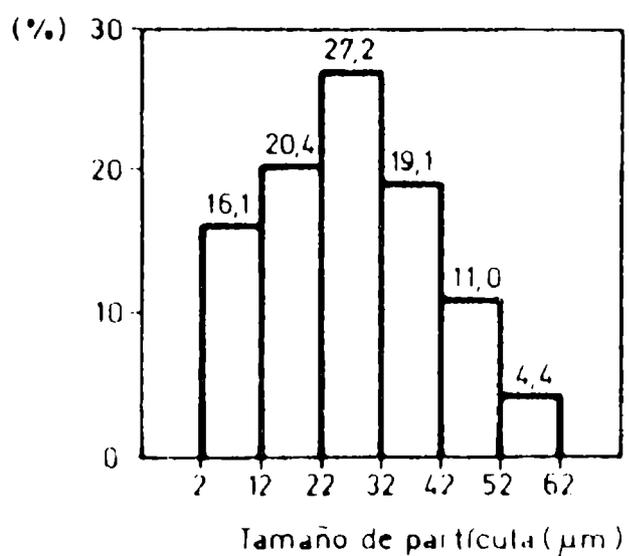


Figura 3.11.



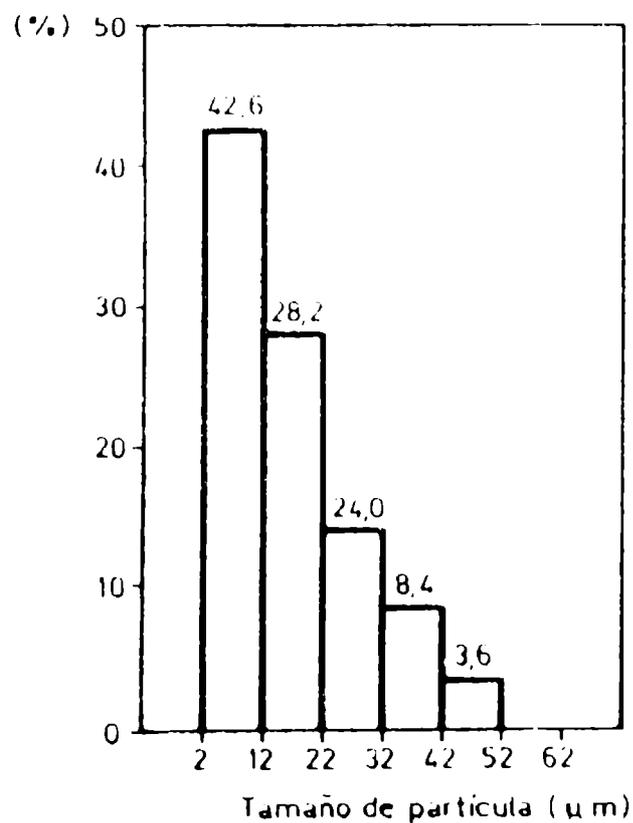
(A)

Rotación = 31,9 r p m
 Molienda (IRAM) = 5 - 6
 Partículas menores que $2\mu\text{m}$ = 1,0%
 Momento coeficiente = 3060



(B)

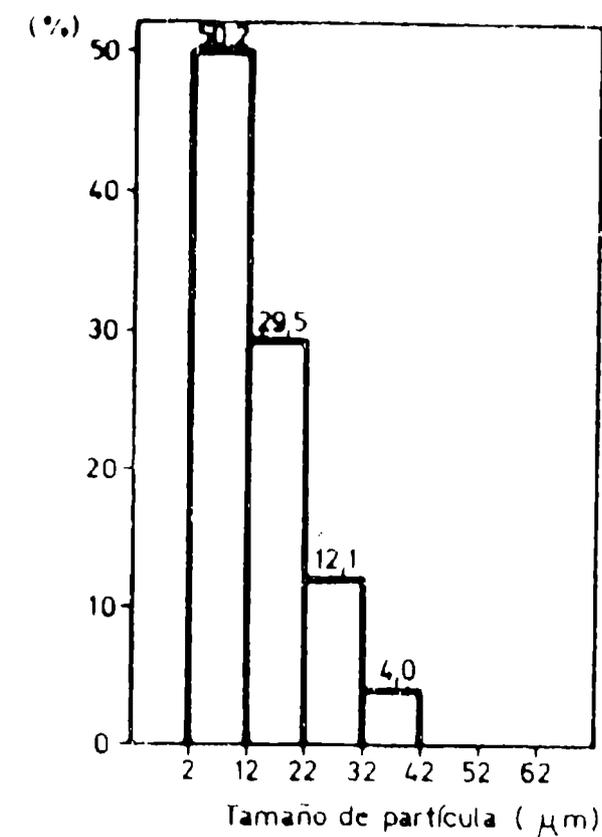
Rotación = 36,2 r p m
 Molienda (IRAM) = 4 - 5
 Partículas menores que $2\mu\text{m}$ = 1,8%
 Momento coeficiente = 2668



(C)

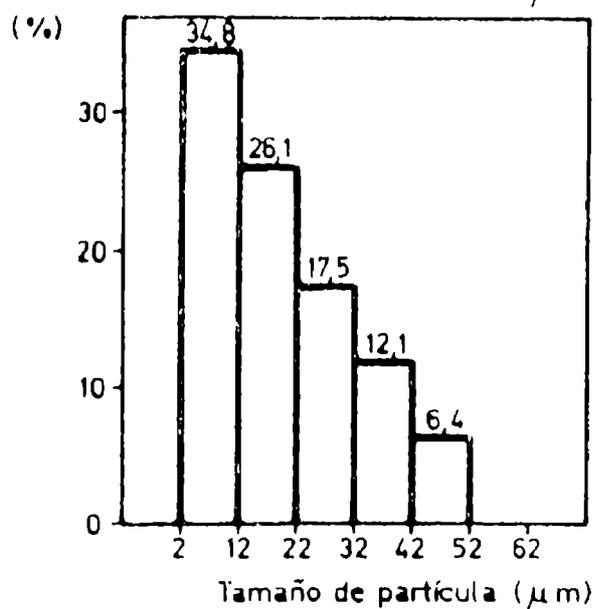
Rotación = 52,9 r p m
 Molienda (IRAM) = 3 - 4
 Partículas menores que $2\mu\text{m}$ = 3,2%
 Momento coeficiente = 1636

Fig. 3.12. Distribución del tamaño de partícula de pigmento en una pintura, para diferentes velocidades de rotación (31,9 - 36,2 - 52,9 rpm)



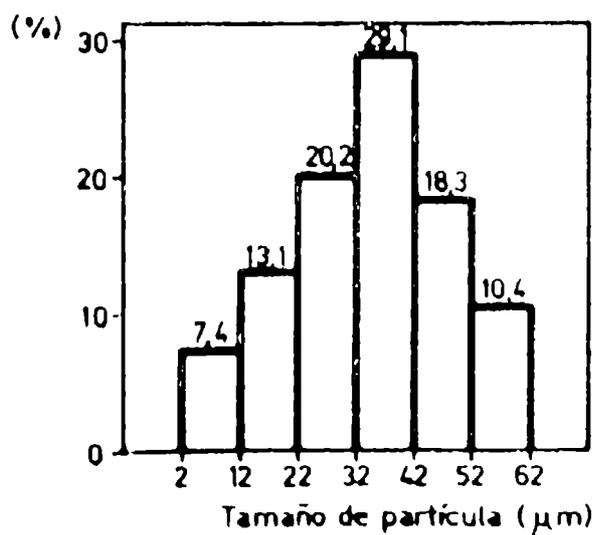
(D)

Rotación = 66,6 r p m
 Molienda (IRAM) = 2 - 3
 Partículas menores que $2\mu\text{m}$ = 4,2%
 Momento coeficiente = 1328



(E)

Rotación = 81,1 r p m
 Molienda (IRAM) = 4 - 5
 Partículas menores que $2\mu\text{m}$ = 3,1%
 Momento coeficiente = 1908



(F)

Rotación = 87,1 r p m
 Molienda (IRAM) = 5 - 6
 Partículas menores que $2\mu\text{m}$ = 1,5%
 Momento coeficiente = 3350

Fig. 3.13. Distribución del tamaño de partícula de pigmento en una pintura, para diferentes velocidades de rotación (66,6 - 81,1 y 87,1 rpm)

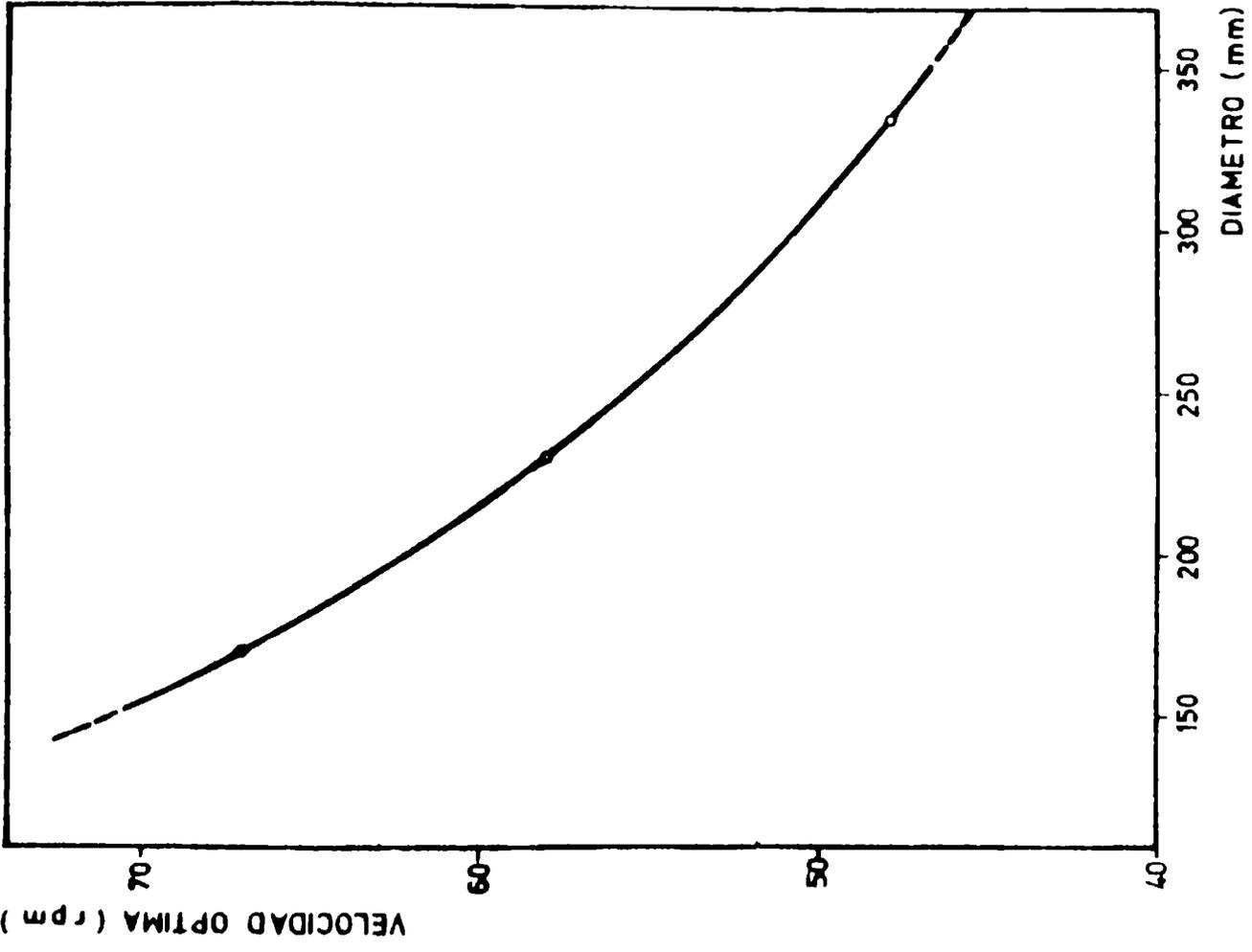


Fig. 3.15. Relación entre el diámetro del molino y la velocidad óptima de rotación para un proceso de dispersión eficiente

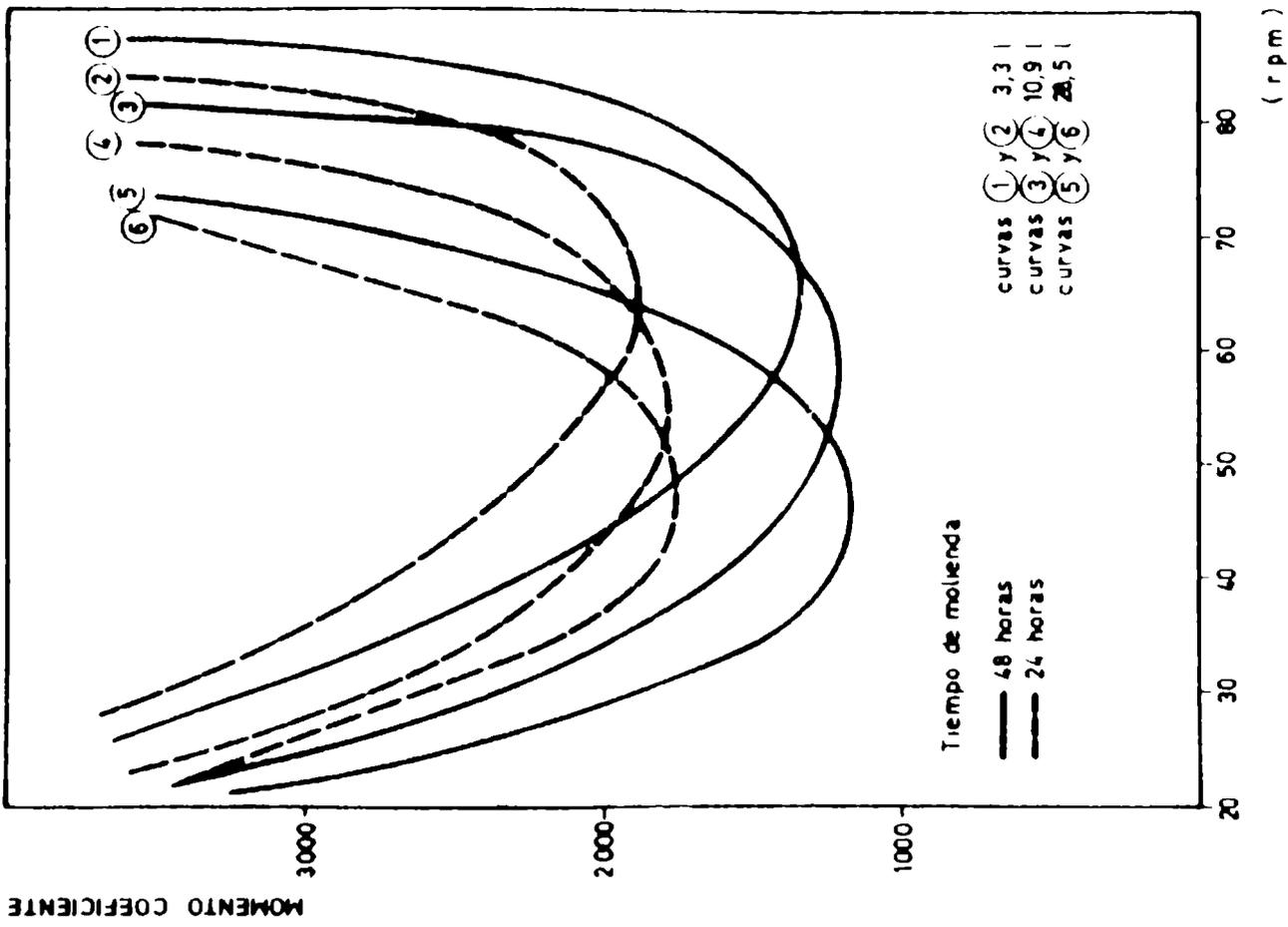


Fig. 3.14. Eficiencia de la dispersión (momentos coeficientes) en función de las diferentes velocidades de rotación, para ollas de distinta capacidad

CAPÍTULO 4

REOLOGÍA DE LA DISPERSIÓN

4. REOLOGIA DE LA DISPERSION DE LOS PIGMENTOS EN PINTURAS

4.1 Introducción

Una de las etapas fundamentales en la preparación de una pintura es la dispersión del pigmento, la cual tiene lugar en un medio líquido denominado vehículo (Patterson, 1967; Crowl, 1972; Patton, 1979).

Este proceso involucra la humectación en la cual el aire es reemplazado por el medio dispersante (las partículas asociadas permanecen prácticamente inalteradas), la rotura mecánica de los flóculos en otros de menor número de partículas primarias y finalmente la estabilización de la dispersión que permite alcanzar un producto que puede ser mantenido durante períodos prolongados sin modificaciones o alteraciones importantes en la distribución del tamaño de las partículas asociadas.

La humectación, la rotura mecánica y la estabilización de la dispersión no son necesariamente secuenciales, pero es probable que la tercera etapa se lleve a cabo fundamentalmente cuando las primeras dos están sustancialmente completadas (Brownlie et al., 1966; Jefferies, 1962; Asbeck, 1977); una adecuada dispersión usualmente significa que el pigmento está finamente dividido y defloculado en el vehículo. Muchas propiedades de la pintura líquida y en estado de película seca dependen del grado de dispersión del pigmento; por este motivo numerosos autores han realizado estudios sobre el tema (Fisher et al., 1943; Patton, 1968; Daniel et al., 1977; Cowley et. al., 1988; Mc Kay, 1988; Hall et al. 1988; 1989).

El objeto de este trabajo fue determinar las características reológicas de la dispersión de un pigmento anticorrosivo en un vehículo de base solvente.

4.2 Formulación y elaboración de las pinturas

A los efectos de llevar a cabo el estudio, se diseñaron cinco pinturas anticorrosivas de la siguiente composición:

- Pigmentación. Las muestras se elaboraron con fosfito básico de cinc como pigmento anticorrosivo (Claxton, 1964,; Giúdice et al 1993) y con dos pigmentos inertes en forma conjunta, óxido férrico/sulfato de bario (1,1/1,0 en volumen). La relación pigmento inhibidor/pigmento inerte fue, en todos los casos, 40/60 en volumen.

- Material formador de película. Se empleó caucho clorado 20 cP, adecuadamente plastificado con parafina clorada 42 % (relación 67/33 en volumen).

- Concentración de pigmento en volumen (PVC). Se formularon muestras con valores de 30,0 hasta 50,0 % (con incrementos de 2,5 %) dada la significativa influencia que esta variable ejerce sobre diversas propiedades de la pintura (Asbeck et al., 1949; Bierwagen, 1972; Boxaal et al., 1972; Asbeck, 1977; Villoria et al., 1989; Giúdice, 1991), entre ellas el comportamiento reológico (Jefferies, 1962; Giúdice, 1991).

- Mezcla solvente. Se seleccionó una mezcla de Aromasol H/aguarrás mineral, relación 3,5/1,0 en volumen. El contenido de sólidos en volumen fue el mismo en todas las muestras, 35,0 % .

La preparación de las pinturas se llevó a cabo en un molino de bolas de 3,3 litros de capacidad total (Hornby et al., 1975; Carr, 1976; Soto, 1979; Oyarzún, 1983); las condiciones operativas del equipo fueron optimizadas en un trabajo previo (del Amo et al., 1944). Se consideró la siguiente variable de elaboración:

- Tiempo de dispersión (t_d). Se seleccionaron 2, 4, 6, 8, 10, 12, 18, 21 y 28 horas para cada una de las diferentes pinturas formuladas, es decir que en total se prepararon por duplicado 81 muestras diferentes.

4.3 Medidas reológicas

Las pinturas fueron estudiadas empleando un viscosímetro Haake RV2 y un programador PG 142. La temperatura de trabajo fue de $20 \pm 0,1$ °C.

Las muestras fueron sometidas a distintas velocidades de corte γ (desde $0,89$ s^{-1} hasta $712,00$ s^{-1}) midiéndose el esfuerzo de cizallamiento resultante τ ; posteriormente se calculó el coeficiente de viscosidad η . Los valores experimentales fueron graficados de la siguiente manera: η ($\gamma = \text{cte}$) vs t_d para cada PVC y η ($\gamma = \text{cte}$) vs PVC para cada t_d .

4.4 Resultados y discusión

Los ensayos permitieron concluir en forma global que los cambios más significativos en las características reológicas fueron observados a muy bajas velocidades de corte γ (por ejemplo $0,89$ y $3,56$ s^{-1}) y para valores de PVC razonablemente altos (superiores a 35,0 %).

Relación viscosidad/tiempo de dispersión. Los resultados correspondientes a valores constantes de γ , para cada uno de los PVC considerados, permitieron concluir que en la etapa inicial de la dispersión los cambios producidos resultaron difíciles de evaluar reológicamente debido a la heterogeneidad de la mezcla pigmento/vehículo. Sin embargo, los valores obtenidos indican claramente que luego de 2 horas de dispersión (Figura 4.1), la viscosidad inicial disminuyó ligeramente; la observación por microscopía óptica de películas extendidas sobre vidrio permitió observar que la humectación de las partículas fue en forma parcial en este período, ya que el medio dispersante no pudo penetrar en el interior de los flóculos.

Luego de la etapa inicial antes mencionada, la continuación de la dispersión condujo a una disminución relativamente rápida de la viscosidad del sistema. La

extensión de este período dependió fundamentalmente de la composición de la mezcla base: fue más prolongado para las formulaciones de PVC más alto. En esta etapa tuvo fundamentalmente lugar la rotura mecánica de los flóculos al constatarse microscópicamente la sensible disminución del tamaño medio de partícula de pigmento.

La tercera etapa de la dispersión muestra que en general hubo un ligero aumento de la viscosidad o bien, esta se mantuvo prácticamente constante; en esta última etapa no se observaron significativas variaciones en el tamaño medio de la partícula, correspondiendo entonces básicamente a la estabilización de la dispersión.

Durante todo el proceso dispersivo, se observó una menor viscosidad con más altos valores de γ , para cada PVC considerado. Además, esta última variable influyó significativamente sobre la viscosidad: un aumento del PVC, para igual tiempo de dispersión, incrementó la viscosidad del sistema; una excepción en la Figura 4.1 estuvo constituida por la pintura formulada con el PVC de 50 % que presentó valores intermedios entre los correspondientes a las muestras con PVC de 40 y 45 % hasta aproximadamente 10/12 horas de dispersión, para luego disminuir más abruptamente (no fue posible evaluar experimentalmente los valores de viscosidad para tiempos de dispersión mayores).

Relación viscosidad/concentración de pigmento en volumen. Los gráficos obtenidos a γ constante, para cada tiempo de dispersión, indican que a medida que el PVC creció, la viscosidad aumentó hasta alcanzar un máximo para luego declinar abruptamente; este descenso se debió a que no hubo suficiente vehículo para satisfacer la demanda del pigmento, permaneciendo intersticios ocupados por aire; el comportamiento de la muestra con PVC del 50,0 % observada en la Figura 4.1 se corresponde con el descenso mencionado de la viscosidad.

La Figura 4.2 muestra las curvas correspondientes a la variación de viscosidad η_l versus PVC, evaluados a $\gamma = 0,89 \text{ s}^{-1}$. El máximo absoluto de

viscosidad se obtuvo con 2 horas de dispersión y correspondió a un PVC relativamente alto, Tabla 4.1; en la etapa de humectación, un mayor tiempo de dispersión condujo a máximos con ligeras disminuciones de la viscosidad y el PVC.

Luego de superado el período de humectación como característica fundamental de la dispersión y comenzado el de la rotura mecánica del flóculo que condujo a un menor diámetro medio de partícula asociada y por ende a una mayor área específica, se observaron máximos a valores sensiblemente decrecientes de viscosidad y PVC, hecho atribuible al mayor requerimiento de vehículo para ocupar los nuevos espacios intersticiales generados por la rotura de los flóculos.

Durante el período de estabilización, tiempos de dispersión crecientes condujeron a máximos con valores ligeramente mayores de viscosidad (no hubo cambios sensibles en el PVC) debido quizás a que el ligante del vehículo se adsorbió sobre las partículas, lo cual controló la atracción posterior y la consecuente formación de agregados en el envase. Esta adsorción de ligante también explicaría el ligero incremento de viscosidad observado en la Figura 4.1, al final del proceso dispersivo.

4.5 Conclusiones

Los resultados de las experiencias realizadas en laboratorio indican que se observaron dos grandes cambios en las características reológicas de la dispersión de un pigmento en el vehículo durante la elaboración de pinturas y que dichos cambios fueron más pronunciados a bajas velocidades de corte $\dot{\gamma}$ y cuando la concentración de pigmento en volumen (para igual contenido de sólidos) fue elevada.

El primer cambio se registró en la viscosidad del sistema, a muy baja velocidad de corte, a medida que evolucionó el proceso dispersivo. El segundo cambio fue en la reología de la dispersión, es decir en la relación entre la viscosidad de la mezcla base ("mill base") y la velocidad de corte, a medida que la dispersión continuó.

Se puede concluir que el proceso de dispersión de los pigmentos puede ser optimizado seleccionando adecuadamente la velocidad operativa del equipo empleado para cada una de las etapas involucradas, es decir humectación, rotura mecánica de los flóculos y finalmente la estabilización: durante la dispersión una más alta velocidad de rotación del molino (mayor velocidad de corte γ) conduce a un descenso de la viscosidad del sistema y en consecuencia a una mayor eficiencia del proceso (disminución de los tiempos correspondientes a cada una de las etapas mencionadas).

BIBLIOGRAFIA

- Asbeck, W.K. - J. - J. Coatings Technology, 49 (635), 59, 1977
- Asbeck, W.K., Van Loo, M. - Ind. Eng. Chemistry, 41, 1470, 1949
- Bierwagen, G.P. - J. Paint Technology, 44 (574), 46, 1972.
- Boxall, J., von Fraunhofer, J., Werren, S. - J. Oil Col. Chem. Assoc., 55 (1), 24, 1972
- Brownlie, G., Faraus, G.C. - J. Paint Technology, 38 (494), 113, 1966
- Carr, W. - Progress in Organic Coatings, 4 (3), 161, 1976
- Claxton, A.E. - Official Digest, 36 (470), 268, 1964
- Cowley, A.C.D., Gallon, M.R. - J. Oil Col. Chem. Assoc., 71 (10), 310, 1988
- Crowl, V.T. - J. Oil Col. Chem. Assoc., 55 (5), 388, 1972
- Daniel, F.K., Piñeiro, R. - J. Coatings Technology, 49 (631), 74, 1977
- del Amo, B., Giúdice, C., Rascio, V., - J. Coatings Technology, 56 (719), 63, 1984
- Fisher, E.K. Jerome, C.W. - Ind. Eng. Chemistry, 35, 336, 1943
- Giúdice, C.A. - American Paint and Coatings Journal, 75 (55), 36, 1991
- Giúdice, C.A., Pitture e Vernici, 67 (1), 5, 1991
- Giúdice, C.A., del Amo, B. - CIDEPINT-Anales, 61, 1993
- Hall, J.E., Benoit, R., Bordeleau, R., Rowland, R. - J. Coatings Technology, 60 (756), 49, 1988
- Hall, J.E., Bordeleau, R., Brisson, A. - J. Coatings Technology, 61 (770), 73, 1989

- Hornby, M. R., Murley, R.D. - Progress in Organic Coatings, 3 (3), 261, 1975
- Jefferies, H.D. - J. Oil Col. Chem. Assoc., 45 (10), 681, 1962
- Mc Kay, R.B. -J. Oil Col. Chem. Assoc., 71 (1), 7, 1988
- Oyarzún, J. - J. Coatings Technology, 55 (704), 27, 1983
- Patterson, D. (Editor). - Pigments; an introduction to their physical chemistry, Elsevier, London, 1967
- Patton, T.C. - J. Paint Technology, 40 (522), 301, 1968
- Patton, T.C. - Paint flow and pigment dispersion, J. Wiley and Sons, N Y, 1979
- Soto, T. - J. Coatings Technology, 51 (657), 79, 1979
- Villoria, G., Giúdice, C. - American Paint and Coatings Journal, 74 (12), 38, 1989

Tabla 4.1

Tiempo de dispersión, h	PVC*, %	Viscosidad η ($\dot{\gamma} = 0,89 \text{ s}^{-1}$), 10^{-3} cP
2	48,6	57,6
4	48,3	55,1
6	48,1	50,2
8	47,5	42,3
10	46,7	32,5
12	45,6	20,0
18	45,1	13,7
24	45,1	14,0
28	45,1	14,2

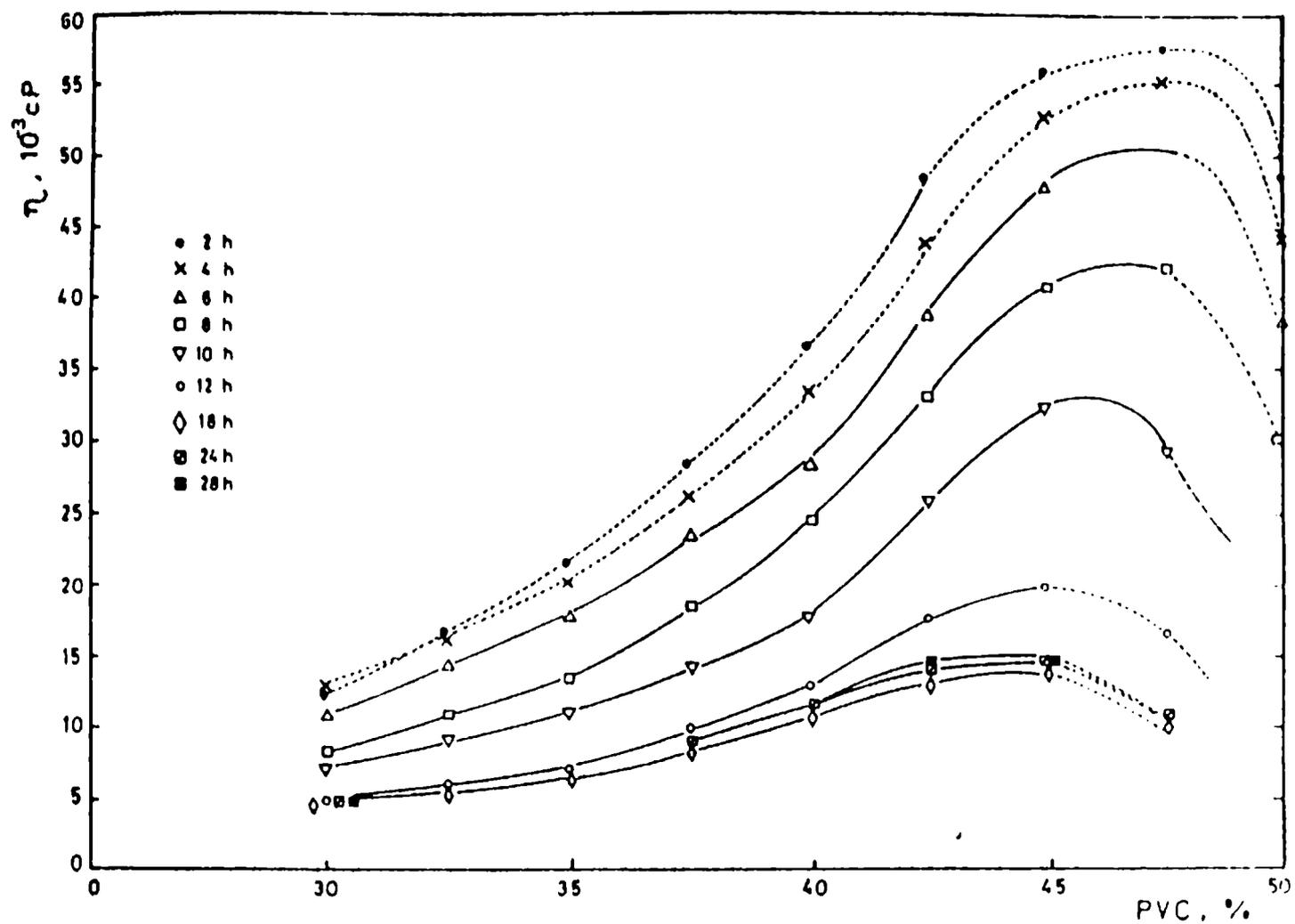


Figura 4.1.

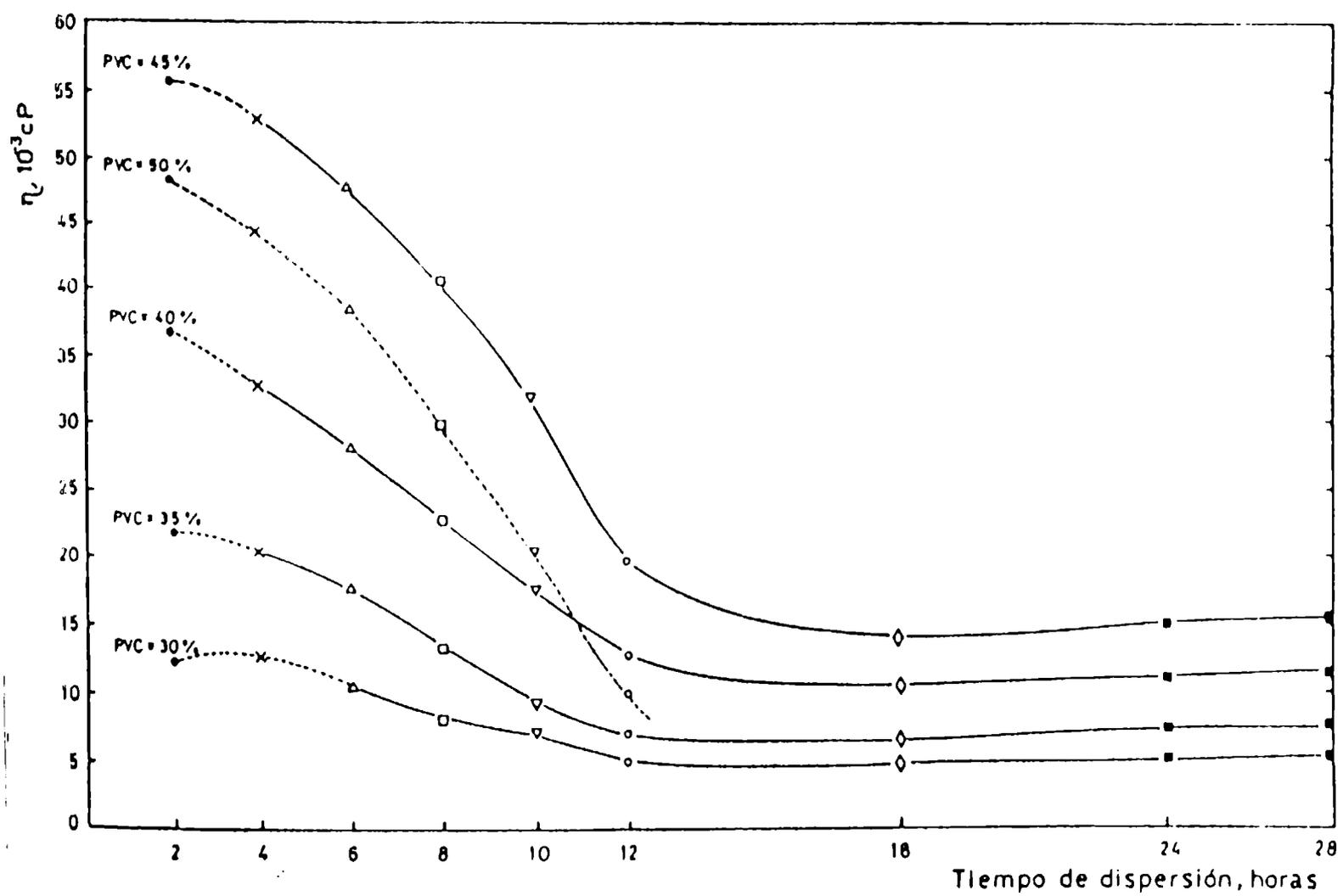


Figura 4.2.

CAPÍTULO 5
SISTEMA DE PINTURAS I

5. SISTEMA DE PINTURAS I: anticorrosiva e intermedia vinílicas/antiincrustante basada en resina colofonia desproporcionada

5.1 Introducción

En los últimos años, la construcción de estructuras *off-shore* se ha expandido significativamente y por lo tanto las técnicas de limpieza de superficies metálicas y los métodos de pintado para una adecuada protección anticorrosiva-antiincrustante han alcanzado un gran desarrollo tecnológico. Los sistemas de pinturas deben brindar una buena protección con bajos costos de mantenimiento (Laque, 1948; Sykes, 1976; Uhlig, 1948) dado que muchas de las estructuras *off-shore* son proyectadas para operar durante largos períodos de inmersión y en medios sumamente agresivos.

Es posible asegurar una adecuada preparación de superficies y aplicación de pinturas y por lo tanto la mejor protección sólo durante la etapa de construcción de la estructura. Por tal motivo, las pinturas desarrolladas deberán demostrar una prolongada vida útil aún en ensayos en servicio, siendo necesario también cumplir con rigurosas condiciones de seguridad e higiene.

Deberá tenerse en cuenta también que el diseño de las estructuras tiene una significativa influencia en las operaciones de mantenimiento, por lo tanto la participación en esta etapa de especialistas en la protección de materiales, es altamente deseable.

Las pinturas protectoras de alto rendimiento son formuladas y elaboradas para prevenir el deterioro de cañerías, tanques, estructuras, etc., de la acción del agua, agentes químicos, condiciones climáticas críticas, etc. Generalmente se las denomina pinturas para mantenimiento industrial (Goodfellow, 1977; Kik, 1980).

La corrosión marina es un proceso continuo y por ello todas las estructuras metálicas deben ser protegidas contra la corrosión, no sólo por los altos costos de

las reparaciones sino también para mantener las estructuras en condiciones adecuadas de servicio.

Las plataformas off-shore son un ejemplo de lo mencionado sobre corrosión marina, ya que están siempre sumergidas o expuestas a la atmósfera salina.

La acción electrolítica (agua de mar) o aire (saturado con agua), en ambos casos en presencia de altas concentraciones de oxígeno constituye una condición de agresividad que sólo puede ser superada empleando pinturas protectoras de alto rendimiento.

Este capítulo sólo incluye experiencias en balsa empleando diversos sistemas de pinturas para la protección de estructuras sumergidas ya que en varias secciones se incluirá el tema: estructuras off-shore.

5.2 Composición de las pinturas

En una primera etapa, debe seleccionarse el ligante adecuado, de acuerdo al sustrato y al medio en el cual la estructura será expuesta y además el pigmento, en relación con el tipo de pintura que se desea formular. Es decir, debe elegirse la mejor relación pigmento/ligante teniendo en cuenta las condiciones arriba mencionadas.

5.2.1 Sistema anticorrosivo

Las resinas vinílicas son polímeros de alto peso molecular. Son empleadas para la elaboración de pinturas obteniéndose películas de pintura características por su dureza, flexibilidad, adhesión y además buena resistencia al envejecimiento y medios agresivos.

Es posible obtener mediante el empleo de plastificantes un adecuado balance de las propiedades mencionadas con el propósito de formular pinturas de alta resistencia.

Los plastificantes influyen, entre otras características sobre la resistencia al chorreado y el espesor de la película de pintura.

Su polaridad determina el mecanismo de plastificación en una forma similar a la disolución de la resina en un solvente.

Los sistemas vinílicos convencionales son formulados generalmente para ser aplicados mediante soplete de aire comprimido, obteniéndose espesores de 15-25 μm por capa, siendo necesario aplicar un gran número de capas para alcanzar el espesor final deseado, con el consiguiente alto costo de la mano de obra.

Además, fueron desarrolladas resinas vinílicas de bajo peso molecular, y por lo tanto más solubles, con el propósito de incrementar el contenido de sólidos en el vehículo y permitir la obtención de mayores espesores de película seca.

El "wash primer" vinílico formulado estuvo basado en un copolímero de 86 % de cloruro de vinilo y 14 % de acetato de vinilo adecuadamente plastificado, Tabla 5.I.

En lo referente a las pinturas anticorrosivas, se empleó una resina similar a la anteriormente citada como material formador de película mientras que óxido de hierro rojo, talco micronizado y fosfito básico de cinc fueron seleccionados como pigmentos, en diferentes concentraciones en volumen, Tabla 5.II.

Las pinturas intermedias o "sealers", son frecuentemente formuladas para actuar como barrera con el fin de "aislar" el sustrato metálico del medio agresivo. Sin embargo, todas las cubiertas orgánicas son en alguna medida permeables al agua, oxígeno, etc. y en consecuencia no son barreras perfectas.

En el presente trabajo se empleó óxido de hierro micáceo como pigmento de acción física.

El óxido de hierro micáceo es un mineral que, adecuadamente procesado, presenta partículas de forma laminar (Bishop, 1981; Bishop et al., 1983); su composición química consiste fundamentalmente en óxido férrico. Cuando una pintura basada en este pigmento se aplica sobre un sustrato, las partículas, de forma similar a la mica, se disponen paralelamente a la superficie, ligeramente superpuestas entre sí (Claxton, 1964; Carter, 1987; Cerutti, 1988; Montle, 1987), este sistema multicapa actúa como una efectiva barrera para controlar el acceso del vapor de agua, oxígeno, iones, etc. a la superficie metálica.

La composición de las pinturas intermedias se incluye en la Tabla 5.III.

5.2.2 Pinturas de terminación (antiincrustante)

La resina colofonia es un producto natural, no tóxico, de amplia aplicación en la industria de la pinturas. Está compuesta fundamentalmente por ácidos resínicos (ácido abiético y sus isómeros en aproximadamente un 85 %; el resto son ésteres complejos de estos ácidos junto con algunas sustancias insaponificables (Goldshmidt, 1978; Champetier et al. 1956) . Los ácidos resínicos contienen un grupo fenantreno con dobles ligaduras y distintos grupos en diferentes posiciones; isomerizan de una forma u otra y por lo tanto resulta difícil determinar la exacta proporción de cada uno de ellos. La fórmula empírica es $C_{20}H_{30}O_2$, con un peso molecular de 302.

Sus características físicas y químicas así como su bajo precio, la convierten en una resina fundamental para la elaboración de pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble. Un correcto funcionamiento y una adecuada bioactividad de estas pinturas evita la fijación de organismos colonizantes en todas las estructuras fijas o móviles en contacto con agua de mar, permite mantener la continuidad del esquema protector y en consecuencia, la eficacia del mismo.

En una pintura antiincrustante tipo matriz soluble, el tóxico y la matriz se disuelven simultáneamente; la velocidad de liberación del tóxico, que es función entre otras variables de la naturaleza química del ligante, define la capacidad biocida de la pintura. La resina colofonia (rosin WW) presenta algunos inconvenientes en servicio, como por ejemplo la oxidación que ocurre cuando es expuesta al aire y también durante la inmersión en agua, influyendo así sobre la variable fundamental que es la velocidad de disolución de la película. Por tal motivo en el presente trabajo se formularon y elaboraron en laboratorio algunas pinturas antiincrustantes basadas en resina colofonia desproporcionada y se evaluó su comportamiento biocida en balsa experimental utilizando placas pintadas con diferentes períodos de exposición al aire previo a su inmersión, con el objeto de establecer la influencia de esta variable.

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 dilución de yodo en una mezcla de hidrocarburos nafténicos; luego se calentó a 260 °C y a esa temperatura, se continuó agitando lentamente durante aproximadamente una hora (Conner, 1959). Posteriormente se enfrió a 70 °C, se agregó furfural diluido con la mezcla de hidrocarburos mencionada y se llevó a temperatura ambiente.

La resina colofonia desproporcionada se obtuvo por evaporación de los hidrocarburos nafténicos, recuperando el furfural por una destilación posterior (Kirk et al., 1951).

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

Caracterización de las resinas natural y desproporcionada

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

-Determinación del punto de fusión: El punto de fusión de las resinas se determinó por el método del capilar, empleando para ello un equipo Büchi modelo SMP 20. Dicho aparato dispone de un baño 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 quebradizos o densos a materiales blandos o menos viscosos. Por esta razón, la determinación del punto de ablandamiento se debe realizar por un mismo método, arbitrario, pero claramente definido en su forma operativa con el fin de que los resultados obtenidos sean comparables.

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

-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 tiene superior resolución. Por lo tanto, se preparó una solución de trifluoruro de boro en metanol al 14 por

ciento, la que luego fue inyectada al cromatógrafo, obteniéndose los espectros de masa de los picos cromatográficos más representativos de la muestra.

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

Formulación de las pinturas antiincrustantes

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

El coligante empleado fue un copolímero no modificado de mediano peso molecular, de composición cloruro de vinilo 86 % - acetado de vinilo 14 %, soluble en una mezcla de solventes acetato de cellosolve/xileno/MIBK 60/30/10 y plastificado con parafina clorada al 42 % (relación coligante/plastificante, 77/23 en volumen).

Los seis ligantes formulados (2 resinas x 3 relaciones resina colofonia/coligante) se elaboraron en un equipo de alta velocidad de agitación.

Como tóxico fundamental se empleó óxido cuproso rojo (Giúdice et al, 1987) y como tóxico de refuerzo óxido de cinc, en la proporción de 10 por ciento en peso con respecto al óxido cuproso. La diagramación experimental contempló un único nivel de pigmentación y una relación tóxico/ligante 0,58 en volumen. Como extendedor se incorporó carbonato de calcio natural (tiza), ya que proporcionó resultados satisfactorios en ensayos previos (Giúdice et al., 1984).

5.3 Preparación en escala de planta piloto

La dispersión de los pigmentos fue llevada a cabo en un molino de bolas en escala de laboratorio cuya descripción ya fue realizada. En todos los casos, en una primera etapa se realizó la preparación del vehículo (una parte de la mezcla solvente fue reservada para el ajuste final de la viscosidad); en las jarras de porcelana fue incorporado el vehículo y los pigmentos, realizando la molienda durante 24 horas. Un caso particular resulta el agregado de óxido de hierro micáceo (pintura intermedia) y el óxido cuproso (pintura antiincrustante) que fueron agregados al final del proceso, y dispersados sólo durante 4 y 3 horas respectivamente.

Finalmente, en los casos en que fue empleado un aditivo reológico (arcilla modificada con aminas) se lo incorporó luego de la etapa de dispersión empleando un equipo de alta velocidad de agitación.

5.4 Ensayo en balsa experimental

El comportamiento del sistema de 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 (Bastida, 1977) donde la acción del "biofouling" es más intensa. La balsa estuvo fondeada en aguas de la Base Naval Puerto Belgrano (latitud 38° 54' S, longitud 62° 06' W), zona de clima templado en la que el ritmo de crecimiento de las diferentes especies animales y vegetales se acentúa en primavera y verano (período de aproximadamente cinco meses de duración) (Bureau of Ships, 1952; Bastida et al. 1979).

Para la experiencia se utilizaron placas de acero SAE 1020, doble decapado nuevas, de 20 x 30 cm, las que fueron arenadas al grado Sa 2 ½ (SIS Standard 05 59 00/67). Los sistemas estudiados incluyeron en todos los casos, una capa de la

imprimación, dos capas de pintura anticorrosiva y una intermedia, en todas las combinaciones posibles. El espesor del esquema anticorrosivo fue aproximadamente de 120 μm . Sobre los citados fondos se aplicaron las diferentes pinturas antiincrustantes experimentales hasta alcanzar espesores de 220-250 μm de película seca. La aplicación se realizó empleando un equipo de pulverización sin aire comprimido ("airless spray") dejando transcurrir 24 horas entre capas.

Posteriormente los paneles fueron expuestos al aire para su envejecimiento: una serie durante 24 horas y otra similar durante 30 días; luego, los mencionados paneles fueron dispuestos en los bastidores de la balsa experimental y sumergidos en el mar.

5.5 Resultados y discusión

5.5.1 Sistema anticorrosivo

El grado de oxidación de los paneles experimentales se determinó empleando la norma ASTM D 610 removiendo previamente las capas de pintura con solventes adecuados. Los resultados se incluyeron en la Tabla 5.IV y corresponden a 36 meses de inmersión; se promedian sólo los valores de los paneles que presentaron como mínimo un grado de fijación del 80 % de eficiencia (valor 1, poco), ya que la incrustación biológica promueve significativamente la acción corrosiva del medio sobre el sustrato.

El análisis de los resultados indica una significativa influencia del tipo de pintura anticorrosiva e intermedia sobre el comportamiento del esquema protector. Con respecto a las variables estudiadas, se puede concluir que:

-Entre las pinturas anticorrosivas, la mejor eficiencia (mayor valor suma que conduce al más alto valor medio) fue alcanzada por la pintura A4, formulada con la relación pigmento inhibidor/inerte 50/50 y 40 % de PVC (concentración de pigmento en volumen); al igual que las pinturas A1 y A3 formuladas con las relaciones 70/30, con un PVC de 35 % en ambos casos, condujeron a similar eficiencia.

Finalmente, la pintura A2 (relación 70/30 y un PVC de 40 %) mostró un comportamiento sensiblemente inferior.

-En lo referente a las pinturas intermedias, la muestra I1 con un PVC de 25 % evidenció la mejor capacidad anticorrosiva; las restantes pinturas I2 (PVC = 30 %) e I3 (PVC = 35 %) presentaron un comportamiento decreciente.

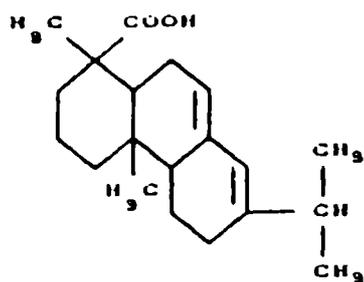
Como conclusión general con respecto al esquema anticorrosivo, se puede mencionar que la mejor protección, luego de 36 meses de inmersión en la balsa experimental fondeada en Puerto Belgrano, se alcanzó aplicando una capa de "wash primer" vinílico (10-15 μm de espesor de película seca), dos capas de una pintura anticorrosiva vinílica formulada con óxido férrico rojo/talco micronizado/fosfito básico de cinc como pigmento, con una relación en volumen de 1/1/2 y 40 % de concentración de pigmento en volumen (aproximadamente 80 μm de espesor de película seca) y finalmente una capa de una pintura vinílica intermedia con óxido de hierro micáceo para incrementar el efecto barrera (inhibición por resistencia) formulada con un PVC de 25 % (aproximadamente 30 μm de espesor de película seca).

5.5.2 Pinturas antiincrustantes

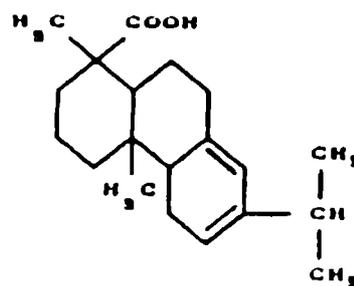
Caracterización de las resinas

En la Tabla 5.11 se puede observar que las propiedades de la resina colofonia desproporcionada estudiada (obtenida experimentalmente) presentan, con respecto a las de la resina original, algunas modificaciones importantes. Así por ejemplo, se redujo el número ácido de 160 a 139, el punto de fusión de 57 a 50 °C y el punto de ablandamiento de 75 a 68 °C (valores medios de las determinaciones realizadas).

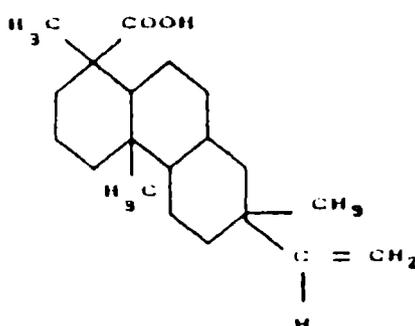
Por medio de cromatografía gaseosa, espectrometría de masa y resonancia magnética nuclear se determinó que la resina colofonia original está constituida fundamentalmente por ácido abiético y sus isómeros, ácido levopimárico e isodextropimárico:



Acido abiético

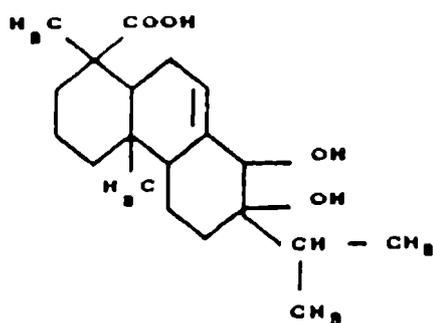


Acido levopimárico

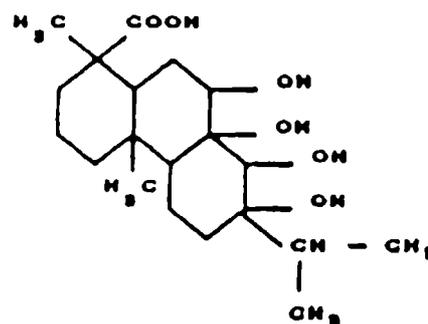


Acido isodextropimárico

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



Acido dihidroabiético



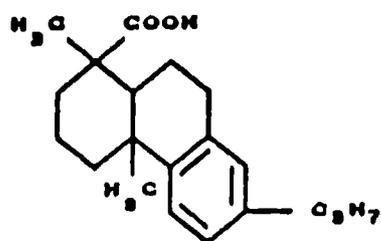
Acido tetrahidroabiético

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

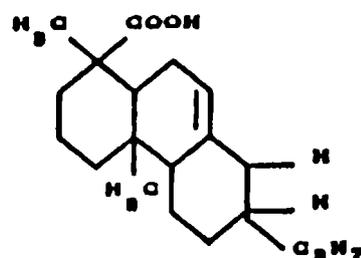
También, por los mismos métodos, pudo determinarse que el producto modificado está compuesto por restos del producto original y principalmente por una mezcla de ácido dehidroabiético, ácido dihidroabiético y ácido tetrahidroabiético.

En las Fig. 5.1 y 5.2 se puede observar el espectro de resonancia magnética nuclear de la resina colofonia original y desproporcionada, respectivamente. Las

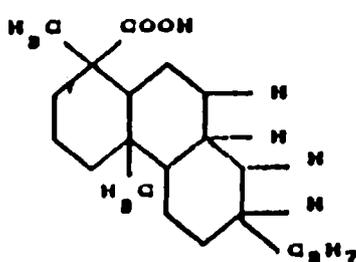
estructuras de algunos ácidos resínicos presentes en la resina desproporcionada se muestran a continuación:



Acido dehidroabiético



Acido dihidroabiético



Acido tetrahidroabiético

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

Capacidad biocida

El ensayo en balsa fue diagramado de modo de poder realizar observaciones periódicas de los paneles pintados y registrar así la fijación de incrustaciones biológicas luego de 13, 19, 25, 30 y 36 meses de inmersión. Como referencia se emplearon paneles de acrílico sumergidos a la misma profundidad que los pintados (Fig. 5.3).

La evaluación de la fijación de la incrustaciones biológicas, que permite juzgar el grado de bioactividad o eficiencia de cada pintura, se efectuó empleando la escala mencionada en trabajos previos (Giúdice et al., 1980, 1984, 1987). En ella

el valor 0 corresponde al panel sin fijación y 5 a aquél totalmente incrustado, Tabla 1.II. Se fijó como límite máximo aceptable el valor 1 (poco), que corresponde a un 80 % de eficiencia de la pintura antiincrustante. El "fouling" de la zona de ensayo al cabo de 36 meses se puede observar en la figura citada más arriba.

Los ensayos en balsa experimental, cuyos resultados se presentan en las tablas 5.VI y 5.VII permitieron realizar las siguientes consideraciones:

Resina colofonia original/coligante, relación 1/1. La reducida bioactividad de las pinturas expuestas al aire durante 24 horas antes de la inmersión es atribuible a la baja velocidad de disolución del ligante (el alto espesor de película remanente al final del ensayo así lo indicó); se registró una abundante fijación de organismos del "fouling" marino luego de 36 meses de ensayo debido al insuficiente "leaching rate" del tóxico por bloqueo superficial de la película.

Sin embargo, la misma pintura expuesta durante 30 días al aire antes de la iniciación de la experiencia en balsa presentó un satisfactorio comportamiento antiincrustante debido a la adecuada disminución del espesor de la película (luego de 36 meses se observaron los primeros indicios de agotamiento); la oxidación del material soluble por acción del aire incrementó su velocidad de disolución y en consecuencia la lixiviación del tóxico.

Cabe mencionar que esta pintura no resulta confiable; su eficiencia depende del tiempo de exposición al aire.

Resina colofonia original/coligante, relación 2/1. Las pinturas formuladas con este ligante y expuestas al aire sólo durante 24 horas antes de la inmersión mostraron una excelente bioactividad: 100 % de eficiencia (fijación 0), Figura 5.4.

Sin embargo, la misma pintura pero en contacto con la atmósfera durante 30 días antes de la inmersión presentó un ligero agotamiento de la película a los 25 meses de ensayo, lo cual está indicando una elevada velocidad de disolución; esto

último fundamenta la nula eficiencia biocida de esta pintura (fijación 5) para un período de 36 meses. En este caso se requerirían mayores espesores de película que los aplicados para prolongar la vida útil.

Resina colofonia original/coligante, relación 3/1. Las pinturas formuladas con este ligante, por incluir una mayor proporción de material soluble en su composición exhibieron una velocidad de disolución de película más elevada que la de la pintura formulada con la relación 2/1. Las muestras expuestas al aire durante 24 horas y 30 días antes de la inmersión presentaron un rápido agotamiento, más significativo aún en este último caso.

Resina colofonia desproporcionada/coligante, relación 1/1. en ambos casos, es decir con 24 horas y 30 días de exposición al aire antes de la inmersión, las pinturas formuladas con este ligante presentaron una insuficiente velocidad de disolución y en consecuencia, para el nivel de tóxico de la composición, un pobre "leaching rate" del óxido cuproso. Esto último explica el reducido poder biocida de las muestras, no registrándose diferencias de comportamiento en función de las diferentes condiciones de exposición al aire previo a la inmersión.

Resina colofonia desproporcionada/coligante, relación 2/1. Este ligante condujo a pinturas de mayor capacidad biocida, ya que registraron una eficiencia del 90 % (fijación 0-1) luego de 36 meses de inmersión (Fig. 5.5).

La relación 2/1, para el contenido de óxido cuproso empleado, proporcionó una pintura con adecuado "leaching rate", que controló la fijación de organismos de "fouling". Su velocidad de disolución prácticamente invariable en función del tiempo de exposición al aire previo a la inmersión, permitió formular productos altamente confiables.

Resina colofonia desproporcionada/coligante, relación 3/1. Este material con un alto contenido de resina soluble en su composición, mostró signos de agotamiento por su alta velocidad de disolución, luego de dos años de ensayo. Mayores espesores de película seca incrementarían la vida útil pero probablemente

estaría lixiviando un elevado (e innecesario) nivel de tóxico por unidad de área y de tiempo; ello surge de analizar los resultados relativos de esta muestra y la formulada con la relación 2/1, ambas con resina desproporcionada en su composición. No hubo influencia del tiempo de exposición al aire previo al inicio de la experiencia.

Bibliografía

- Bastida, R. - Corrosión y Protección, 8 (8-9), 11, 1977.
- Bastida, R., Lichtschein, V. - Corrosión y Protección, 10 (3-4), 7 1979.
- Bishop, D.M. - J. Oil Col. Chem. Assoc., 64 (2), 57, 1981.
- Bishop, D.M., Zobel, F.G. - J. Oil Col.Chem. Assoc., 66 (3) 67, 1983.
- Bureau of Ships, Navy Department - Marine fouling and its prevention. Woods Hole Oceanographic Institution. U.S.Naval Institute, Massachusetts (1952).
- Carter, E. - Pitture e Vernici, 63 (7), 19, 1987.
- Cerutti, F. - Pitture e Vernici, 64 (1), 47, 1988.
- Claxton, A.E. - Official Digest, 36 (470), 268, 1987.
- Conner, A.Z. Chemical analysis of resin-based coatings materials. Kappelmeier ed., Interscience, New York, 37, 1959.
- Giúdice, C., Benítez, J.C., Rascio, V., Presta, M. - J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153, 1980.
- Giúdice, C., Benítez, J.C., Rascio, V. - Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección, 15 (2), 21, 1984.
- Giúdice, C., Benítez, J.C., del Amo, B., Rascio, V. - J. Chem. Tec. & Biotecnol., 38 (4), 265, 1987.
- Goodfellow, R. - Maintenance of marine structures. - Proc.Conf. of Institution Civil Engineers. London, 1977.
- Kik, L. - New possibilities of offshore maintenance. Proc. V Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Barcelona, 1980.
- Kirk, R.E., Othmer, D.F. - Encyclopedia of Chem. Tech., Interscience, New York, vol. 6, 1001, 1951.

- Laque, F. - Marine Corrosion. Causes and prevention. J. Wiley & Sons Inc. New York, 1948.
- Sykes, B.R. - Protection of static structures. Proc. 2nd Int. Ship and Corrosion Conference. Amsterdam, 1976.
- Uhlig, H. - Corrosion Handbook. J. Wiley and Sons Inc., New York, 1948.

Tabla 5.I.
Composición del “primer”, % en volumen

Ferrite rojo	18,0
Fosfato de cinc	7,7
Resina vinílica (Copolímero cloruro-acetato polivinilo)	59,4
Plastificante (parafina clorada 42 %)	14,9

Nota: Se emplearon como solventes y diluyentes, acetato de cellosolve/metil isobutil cetona/xileno, relación 4/1/1 en peso.

Tabla 5.II.
Composición de la pintura anticorrosiva, % en volumen

Pintura	A1	A2	A3	A4
Ferrite rojo	5,2	6.0	8.7	10.0
Talco micronizado	5.2	6.0	8.7	10.0
Fosfito básico de cinc	24.6	28.0	17.6	20.0
Resina vinílica (*) plastificada	65.0	60.0	65.0	60.0

Nota: Similar solvente y diluyente a los empleados en el “primer”

* Copolímero de 86 % de cloruro de vinilo y 14 % de acetato de vinilo
Aditivos 1,8 % en volumen sobre la pintura

Tabla 5.III.
Composición de las pinturas intermedias, % en volumen

Pintura	I1	I2	I3
Oxido de hierro micáceo	19.2	23.0	26.9
Barita micronizada	3.0	3.7	4.3
Talco micronizado	2,8	3.3	3.8
Resina vinílica*	58.0	54.1	50.2
Plastificante (parafina clorada 42 %)	17.0	15.9	14.9

Nota: Similar solvente y diluyente a los empleados en el “primer”

* Copolímero de 86 % de cloruro de vinilo y 14 % de acetato de vinilo
Aditivos, 2.1 % en peso sobre la pintura

Tabla 5.IV
Grado de oxidación, 36 meses de inmersión

	A1	A2	A3	A4	Valor suma Σ
I1	9	7	9	9	34
I2	7	6	8	8	29
I3	7	5	6	7	25
Valor suma Σ	23	18	23	24	$\Sigma\Sigma$ 88

Clave de la Tabla: 10, sin oxidación o menos que 0,01 % de la superficie; 9, pequeña oxidación menor que 0,03 % de la superficie; 8, pocos y aislados puntos de óxidos, menos que 0,1 % de superficie; 7, menos que 0,3 % de la superficie; 6, muchos puntos de óxidos pero menos que 1 % de la superficie. La escala finaliza en 0, correspondiendo a aproximadamente al 100 % de la superficie oxidada.

Tabla 5.V
Características de la resina colofonia original y desproporcionada

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

Tabla 5.VI
Bioactividad de las pinturas expuestas durante 24 horas
al aire antes de la inmersión

Tipo de resina	Colofonia original			Colofonia desproporcionada		
	1/1	2/1	3/1	1/1	2/1	3/1
Resina/coligante, en volumen						
13 meses de inmersión	0	0	0	0-1	0	0
19 meses de inmersión	0-1	0	0-1	1	0	0-1
25 meses de inmersión	1-2	0	1*	2	0	1**
30 meses de inmersión	3	0	3	3-4	0	4
36 meses de inmersión	5	0*	5	5	0-1*	5

* Primeros indicios de agotamiento (bajo espesor remanente)

** Película agotada (muy bajo espesor remanente)

Tabla 5.VII
Bioactividad de las pinturas antiincrustantes ensayadas

Tipo de resina	Resina/coligante, en volumen	Colofonia original			Colofonia desproporcionada		
		1/1	2/1	3/1	1/1	2/1	3/1
13 meses de inmersión		0	0	0-1	0	0	0
19 meses de inmersión		0	0-1	1**	1	0	0
25 meses de inmersión		0	1*	3	2	0	1**
30 meses de inmersión		0-1	2-3	5	3-4	0	3
36 meses de inmersión		1*	5	5	5	0-1*	4-5

* Primeros indicios de agotamiento (bajo espesor remanente)

** Película agotada (muy bajo espesor remanente)

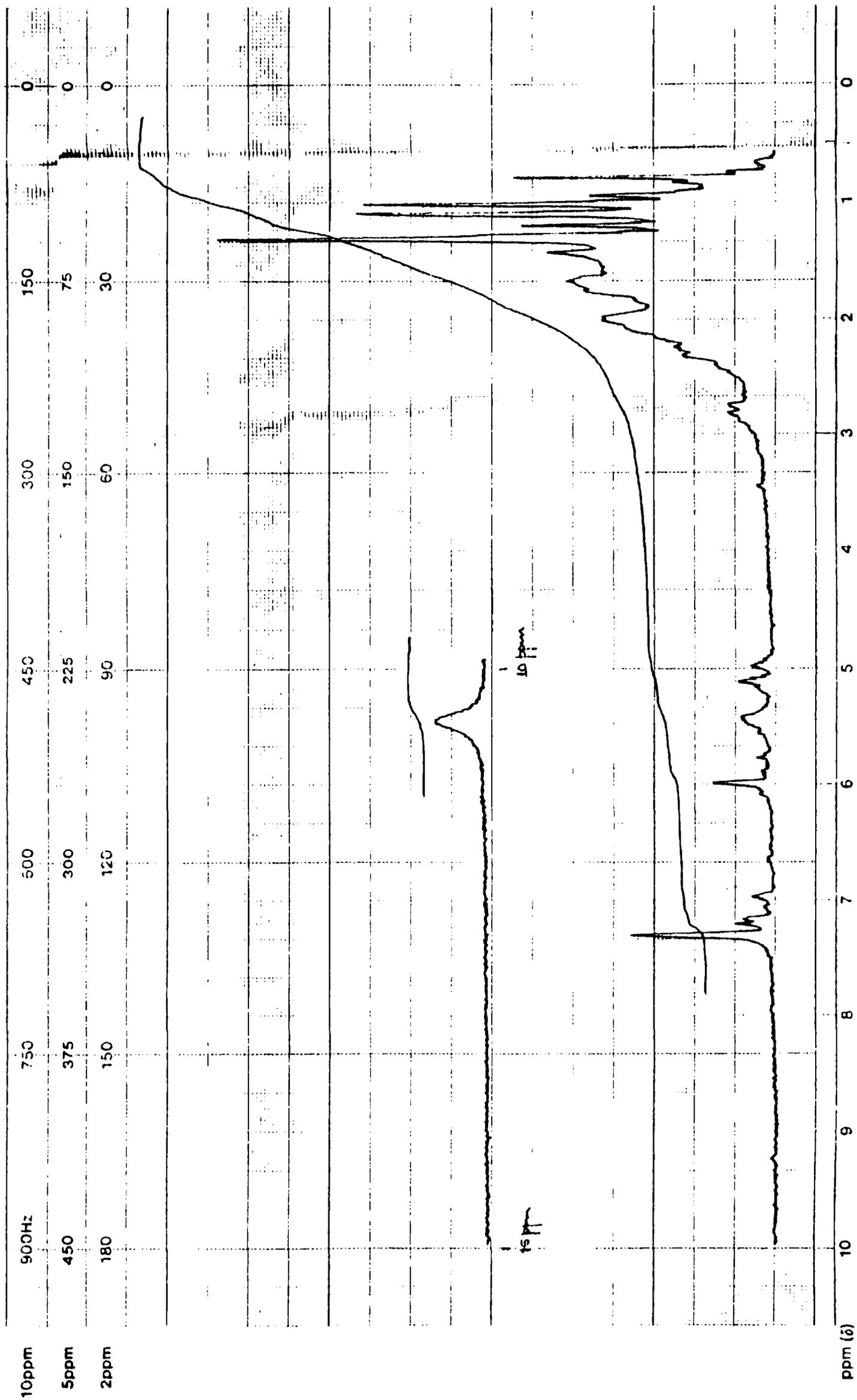


Fig. 5.1.- Espectro de resonancia magnética nuclear de la resina colofonia original

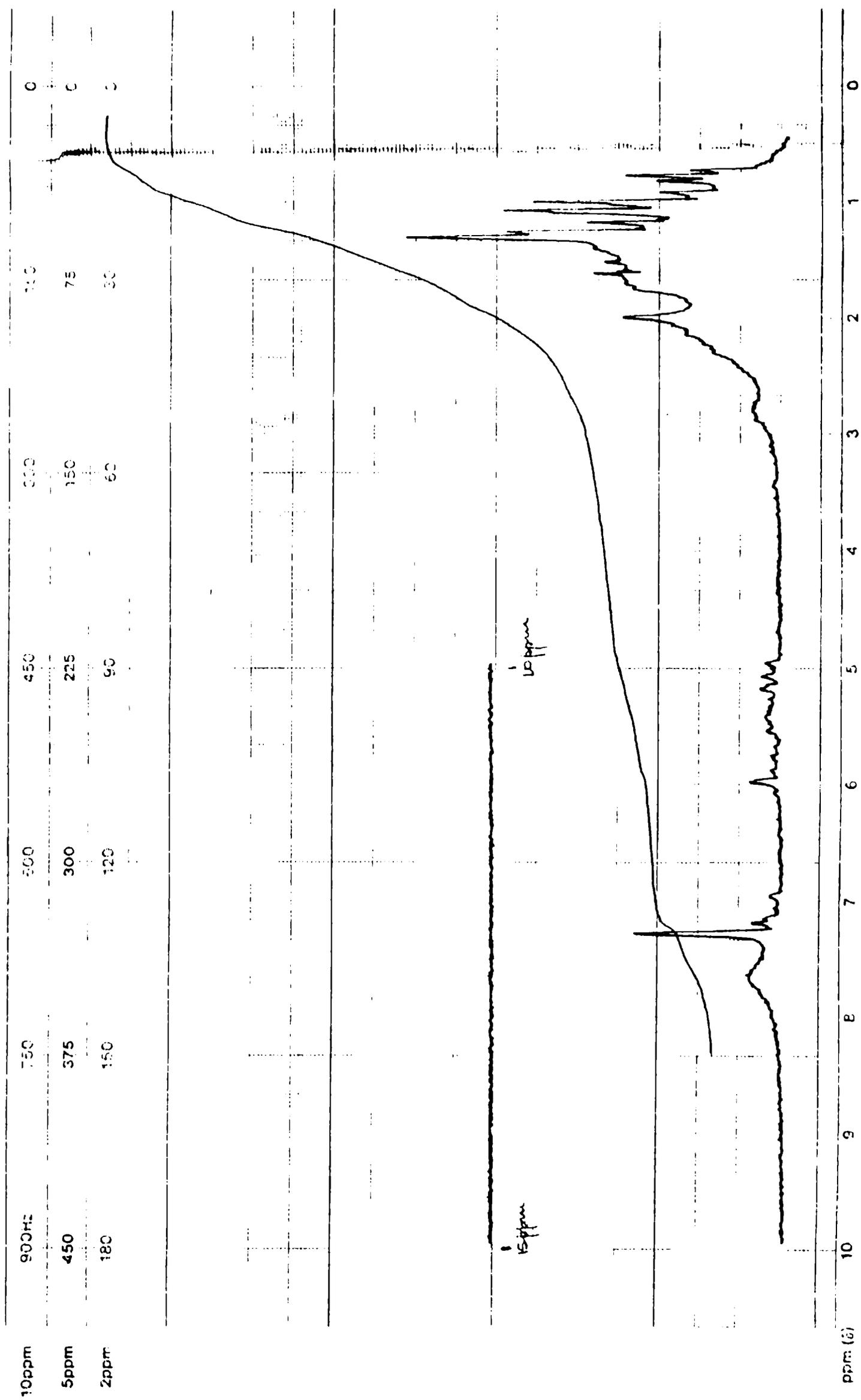


Fig. 5.2.- Espectro de resonancia magnética nuclear de la resina colofonia desproporcionada



Fig. 5.3. Panel testigo de acrílico (sin protección antiincrustante), 36 meses de inmersión.

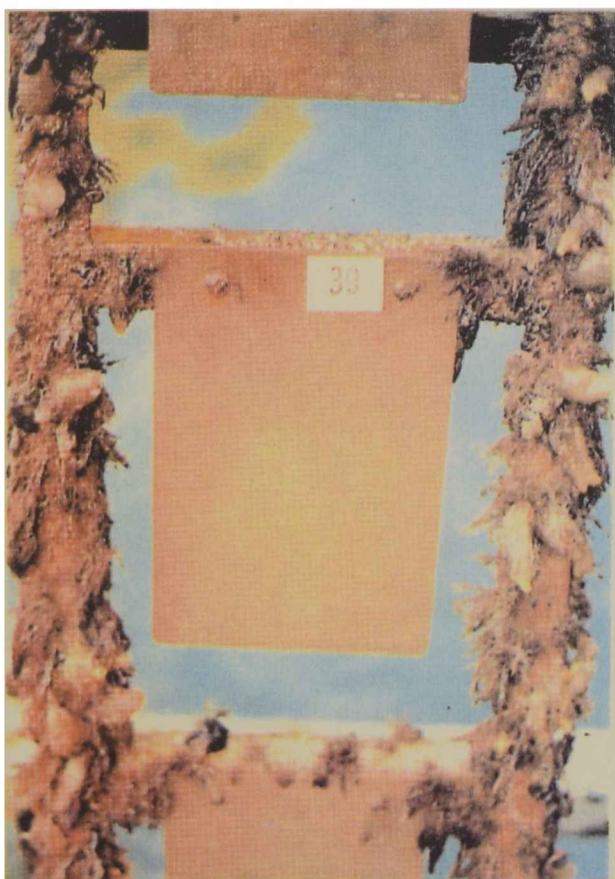


Fig. 5.4. Pintura basada en resina colofonia original (relación 2/1), 24 horas de exposición al aire antes de la inmersión, 36 meses de ensayo.

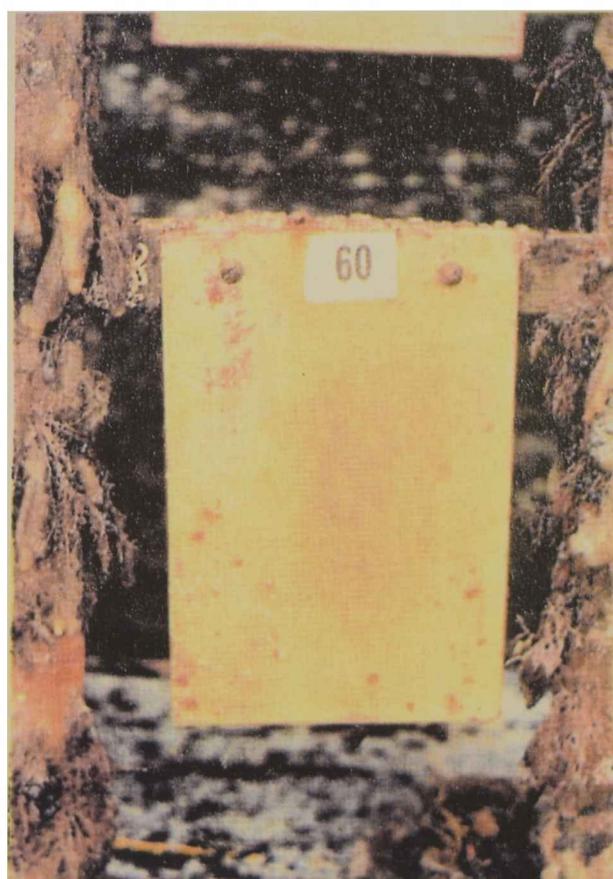


Fig. 5.5. Pintura basada en resina colofonia desproporcionada (relación 2/1), 30 días de exposición al aire antes de la inmersión, 36 meses de ensayo.

CAPÍTULO 6

SISTEMA DE PINTURAS II

6. SISTEMA DE PINTURAS II: anticorrosiva de caucho clorado o caucho clorado-barniz fenólico/intermedia de caucho clorado/antiincrustante acrílica tipo “self-polishing”

6.1 Introducción

El diseño de una estructura “offshore”, desde el punto de vista anticorrosivo, puede incluir tanto la optimización de los materiales y métodos, como contemplar el fácil acceso a las superficies pintadas a fin de ser pintadas o retocadas durante la etapa de servicio.

También resultan de importancia otras exigencias tales como: alto grado de seguridad, adecuada resistencia al fuego, insignificante contaminación ambiental o riesgos para la salud. Teniendo en cuenta la prevención de la corrosión de estructuras offshore el sistema de pinturas debe brindar un alto nivel de protección inicial ya que la realización de los trabajos de reparación subsiguientes son complicados y costosos.

Por lo tanto, las pinturas industriales para mantenimiento deben ser seleccionadas cuidadosamente y aplicadas, sobre tierra firme en las estructuras nuevas, por otra parte debe tenerse en cuenta que el sistema adoptado debe permitir la etapa de mantenimiento, en todas las circunstancias aún en condiciones climáticas adversas.

En general, la prevención de la corrosión en áreas sumergidas puede ser llevada a cabo empleando pigmentos inhibidores eficientes formando parte de pinturas que generan películas secas con adecuado efecto barrera. Esta protección puede ser mejorada, siempre que sea posible, empleando pinturas antiincrustantes.

En los casos en que las pinturas no pueden ser aplicadas, se produce la fijación de organismos marinos sobre las pinturas anticorrosivas, causando un acelerado deterioro e interfiriendo con el rendimiento de la protección catódica.

En este caso, cuando estos organismos generan una acentuada actividad biológica se produce corrosión localizada surgiendo dificultades mecánicas ya que generalmente resulta difícil su reparación in situ.

Desde el punto de vista mecánico, una abundante fijación de estos organismos generan un significativo incremento del peso, reduciendo de esta forma los límites de seguridad calculados para la estructura.

Además, se modifican las características de la superficie, aumenta la resistencia a la fricción de las corrientes marinas y oleaje.

Las operaciones que se realizan para mantener parcialmente o totalmente sumergidas las diversas áreas de una estructura submarina son muy costosas. Las incrustaciones adheridas a la superficie dificultan las inspecciones y la determinación del grado de oxidación o deterioro tanto del sistema de pinturas como de la estructura metálica.

La capa de incrustaciones debe ser removida por métodos mecánicos por ejemplo, cepillos rotativos o picareteado. Existen métodos sofisticados consistentes en un bastidor de aproximadamente 2 metros de ancho que soporta tres discos rotativos, manejado por control remoto, apto para la limpieza de grandes superficies planas, que trabaja con un rendimiento aproximado de 2000 m² por hora.

La formulación de pinturas para mantenimiento es afectada por mayores exigencias, por ejemplo: menores contenidos de solventes (tipo alto sólido), reducidos niveles de contaminación y además tiempos de secado cortos. Por otra parte, debe seleccionarse el momento mas adecuado para la aplicación de las pinturas, de forma tal de que no sea interrumpida la rutina diaria.

Debe acondicionarse dicho sector, con un adecuado microclima, a fin de asegurar la protección de las zonas de pintado frente a las condiciones agresivas del medio.

En el presente trabajo se estudió el comportamiento de sistemas heterogéneos en paneles de balsa experimental, particularmente en lo referente a la influencia de la composición y contenido organoestánnico sobre las características biocidas de las pinturas autopulimentables tipo alto espesor formuladas e incluidas como capa de terminación en los sistemas protectores propuestos.

6.2 Formulación de las pinturas

6.2.1 Sistema anticorrosivo

El sistema multicapas propuesto está constituido por una capa de un “wash primer “ vinílico basado en un copolímero de 86 % de cloruro de vinilo y 14 % de acetato de vinilo, adecuadamente plastificado como material formador de película y en fosfato de cinc como pigmento inhibidor de la corrosión. La composición porcentual en volumen se indica en la Tabla I del capítulo 5 (Sistema de Pinturas I).

En lo referente a las pinturas anticorrosivas, el material formador de película estuvo conformado por caucho clorado sólo o bien en diferentes relaciones con un barniz fenólico/aceite de tung.

El caucho clorado tiene ciertas características importantes desde el punto de vista de su utilización en formulaciones anticorrosivas: es soluble en disolventes de fácil obtención (tolueno, xileno, solvesso 100); puede aplicarse indistintamente con pincel, rodillo o soplete; la película seca rápidamente por evaporación de los disolventes sin sufrir modificaciones de naturaleza química; tiene elevada dureza y buena resistencia mecánica y química, entre otras propiedades destacables.

El problema fundamental relacionado con el uso del caucho clorado en pinturas es la poca flexibilidad de la película obtenida directamente, lo que exige el empleo de plastificantes. El caucho clorado es además compatible con otras

resinas, a las cuales puede acompañar en una formulación (alquídicas, fenólicas, etc.). La composición de las pinturas formuladas se indica en la Tabla 6.I, contemplándose la relación 2/1 en peso caucho clorado/barniz oleorresinoso; estas pinturas se comparan a su vez con formulaciones obtenidas con caucho clorado plastificado. En todas las formulaciones se emplearon pigmentaciones similares y dos concentraciones de pigmento en volumen (PVC), 40 y 45 %.

Las pinturas intermedias fueron formuladas también con caucho clorado plastificado como ligante y óxido de hierro micáceo como pigmento inerte laminar para incrementar el efecto barrera del sistema protector; talco y barita micronizado complementaron la pigmentación. Fueron considerados tres niveles diferentes en volumen: 25,0; 30,0 y 35,0 % . La composición se indica en la Tabla 6.II:

6.2.2 Pinturas antiincrustantes

En las pinturas antiincrustantes autopulimentables se emplea como ligante un copolímero organoestánnico de reconocida toxicidad. Formulaciones pigmentadas además con mediano contenido de óxido cuproso demostraron en ensayos previos un alto poder biocida durante dos años en balsa experimental (Benítez et al., 1990-91). Su mecanismo de funcionamiento, hidrólisis y posterior liberación de los tóxicos orgánicos e inorgánicos, permite que su acción antiincrustante resulte efectiva sobre un amplio espectro de organismos marinos (Atherton et al., 1979). Simultáneamente se produce la remoción del "film" expuesto, erosionado por el flujo constante del agua de mar, produciendo el alisamiento por erosión-disolución de la capa exterior y la reducción, por consiguiente, del espesor de película. Para ampliar los períodos entre carenados es indispensable la aplicación de altos espesores.

Variables de composición

La síntesis y caracterización de los copolímeros como así también de las materias primas involucradas en su elaboración se informaron en un trabajo previo (Benítez et al., 1990). Se empleó el método de Monterroso para la obtención del

metacrilato de tributil estaño (TBTM) (Montermoso et al., 1958) y posterior copolimerización de este monómero frente a cantidades variables de metacrilato de metilo (MMA).

Las variables de formulación fueron las siguientes:

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

La composición base y la identificación de las pinturas experimentales se indican en las Tablas 6.III y 6.IV; el contenido de estaño real se cita en la Tabla 6.V.

6.3 Preparación de las muestras

Las pinturas anticorrosivas se prepararon según lo descrito en 5.3. En lo referente a las antiincrustantes en primer lugar se elaboraron los vehículos, solubilizando el copolímero acrílico en una mezcla de disolventes de mediana polaridad e incorporando luego el plastificante, el agente estabilizante y los aditivos que favorecen la humectación de los pigmentos.

La etapa de dispersión se realizó en un molino de bolas con jarras de porcelana de 3,3 litros de capacidad total, cuyas características operativas fueron descritas en un trabajo previo (Giúdice et al., 1980). El óxido de cinc y la tiza se

dispersaron durante 24 horas mientras que el óxido cuproso, incorporado al final del proceso, sólo durante tres horas (Giúdice et al., 1983).

Finalmente, el "castor oil" seleccionado como aditivo reológico fue adicionado en forma de gel empleando un equipo de alta velocidad de rotación, realizando la operación a 40-45 °C (Giúdice et al., 1987). La temperatura citada debe ser cuidadosamente controlada ya que por debajo de dicho rango no se alcanza la completa activación del producto y por encima del mismo se modifican sustancialmente las propiedades del polímero organoestánnico.

6.4 Ensayos reológicos

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

Las diferentes muestras fueron sometidas a velocidades de corte ($\dot{\gamma}$) comprendidas entre $0,1 \text{ s}^{-1}$ (valor que caracteriza satisfactoriamente el fenómeno de escurrimiento) (Patton, 1966-68) y 498 s^{-1} , evaluando el esfuerzo de corte (τ) en condiciones de equilibrio.

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

6.5 Experiencia en balsa

El comportamiento de los sistemas protectores fue evaluado en el medio natural (agua de mar) empleando para tal fin la balsa experimental fondeada en la Base Naval Puerto Belgrano (38° 54' S y 62° 06' W), zona de condiciones hidrológicas y biológicas conocidas (Bastida, 1977-79).

Se utilizaron chapas de acero SAE 1010, arenadas al grado A Sa 2 ½ (SIS 05 59 00 67). Los paneles se protegieron con una capa de "wash primer" vinílico comercial (5-8 µm de espesor de película seca), tres capas de pintura anticorrosiva (120-150 µm de película seca) y una capa de sellador (40-50 µm).

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

6.6 Resultados y discusión

6.6.1 Sistemas anticorrosivos

El grado de oxidación de los paneles experimentales se determinó empleando la norma ASTM D 610 removiendo previamente las capas de pintura en solventes adecuados. Los resultados se mencionan en la Tabla 6.VI y corresponden a 36 meses de inmersión; se promediaron sólo los resultados de los paneles que presentaron como mínimo un grado de fijación del 80 % de eficiencia (valor 1, poco), ya que como se mencionara anteriormente la incrustación biológica promueve significativamente la acción corrosiva del sustrato metálico.

El valor medio del grado de corrosión del sustrato metálico correspondiente a cada sistema protector aplicado permitió calcular a su vez, el valor suma incluido en la Tabla 6.VI. El análisis de los resultados permite concluir que existió una significativa influencia del tipo de pintura anticorrosiva e intermedia sobre el comportamiento en balsa experimental luego de 33 meses de inmersión. En lo referente a las variables consideradas es posible mencionar que:

- Entre las pinturas anticorrosivas, la mejor eficiencia (mayor valor suma que conduce al más alto valor medio fue alcanzada por las pinturas A1 y A3 (similar comportamiento). Ambas pinturas fueron formuladas con una concentración de pigmento en volumen (PVC) de 45 %; sin embargo, la primera de ellas incluyó sólo la resina de caucho clorado 20 cP como material formador de película mientras que la segunda tuvo en su composición una relación caucho clorado/barniz oleorresinoso 2/1 en peso.

Las pinturas A2 y A4, formuladas respectivamente con caucho clorado y caucho clorado/barniz fenólico 2/1 en peso, presentaron una capacidad anticorrosiva sensiblemente inferior a las citadas A1 y A3; ambas tuvieron un PVC del 35 %.

- En lo referente a las pinturas intermedias, la muestra I1 con un PVC de 25 % presentó el mejor comportamiento; las restantes pinturas selladoras I2 (PVC = 30 %) e I3 (PVC= 35 %) demostraron una eficiencia decreciente, en ese orden.

Como conclusión general en lo que al sistema anticorrosivo se refiere, la mejor protección luego de 36 meses de inmersión en la balsa experimental fondeada en la Base Naval Puerto Belgrano, se alcanzó aplicando una capa de "wash primer" (5-8 μm de espesor de película seca), tres de la pintura anticorrosiva A1 o bien A3 (aprox. 120-150 μm) y finalmente una capa de pintura intermedia I1 (aprox. de 40-50 μm).

6.6.2 Pinturas antiincrustantes

Ensayos reológicos

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

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

La velocidad a la que la estructura coloidal se reconstruye luego de su interrupción es crítica en la selección del agente tixotrópico: una rapidez excesiva en la recuperación previene el flujo pero impide el nivelado, una muy baja recuperación permite el escurrimiento y un excelente nivelado. Las pinturas antiincrustantes autopulimentables tipo alto espesor deben ser aplicadas mediante "airless" spray" para lo cual se requiere una baja viscosidad a las altas velocidades que se ejercen durante el pintado (Bruss, 1961-63)

Los resultados de los ensayos reológicos obtenidos en condiciones de equilibrio para las muestras con diferente contenido de agente tixotrópico, se graficaron en un sistema de coordenadas τ vs. velocidad de corte γ , Fig. 6.1. Aplicando la ecuación de Casson modificada por (Asbeck, 1961):

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

donde η es la viscosidad de la muestra correspondiente a una velocidad de corte γ . Se evaluó gráficamente la viscosidad a infinita velocidad de corte ($\eta^{1/2}$ vs $\gamma^{1/2}$) y el esfuerzo de corte para que la muestra comience a fluir τ_0 (a partir de la pendiente de dicha recta), Tabla 6.VII.

En dicha tabla se observa que la resistencia al escurrimiento τ_0 medida a una velocidad de corte $\gamma = 0,1 \text{ s}^{-1}$ aumenta con el contenido de metacrilato de metilo

(MMA) en la composición de copolímero. En forma similar η_{sp}/c aumenta con el nivel de copolímero plastificado en su formulación y paralelamente resulta sensiblemente mayor en los casos en las muestras que contienen 2,0 por ciento en peso de "castor oil" respecto de aquéllas que contienen 0,9 por ciento.

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

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

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

Ensayos de inmersión

El juzgamiento de la fijación de "fouling", que sirve para determinar la bioactividad de las pinturas, se efectuó empleando la escala de la Tabla 6.VIII (Bastida, 1972, Fletcher, 1980, del Amo et al., 1989).

En ella el valor 0 corresponde al panel sin fijación y 5 al totalmente incrustado. Se fijó como límite máximo aceptable el valor 1 (poco) lo que

corresponde a 80 % de eficiencia. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 6.IX.

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

Luego de 36 meses de inmersión (3 períodos de "fouling" intenso) todas las muestras elaboradas con el copolímero A continuaron funcionando adecuadamente (fijación 1 ó menor). Con contenidos en peso de Sn en las pinturas que varían entre 2,28 y 3,39 % y con sólo 17,0 % en peso de óxido cuproso se alcanzó un adecuado "leaching rate". Es importante mencionar que en el caso de las pinturas 3A1 y 3A2, no obstante los altos espesores de película seca aplicados (450 μm aproximadamente) se observaron algunos signos de agotamiento fundamentalmente en los bordes de los paneles (zonas de máxima exigencia hidrodinámica). Esto corrobora lo observado en un trabajo anterior (Benítez et al., 1991) donde la película de las pinturas con similares contenidos de copolímero A, resultó ser más blanda que la de las restantes, observándose por lo tanto inferiores propiedades mecánicas.

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

Debe destacarse la muestra 3B1, con contenido en peso de Sn, 2,81 % y 17,0 % en peso de óxido cuproso, resulta la de mejores propiedades antiincrustantes (fijación nula al cabo de tres años de inmersión). Ello es consecuencia de un ajustado balance entre características fisicomecánicas de la

película y concentración de tóxico tanto orgánico como inorgánico en la interfase película de pintura/agua de mar.

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

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

Bibliografía

- Asbeck, -W.K. - Official Digest, 33 (432), 65, 1961
- Atherton, D., Verborgt, J., Winkeler, M. - J. Coat. Tech., 518657), 88, 1979
- Bastida, R. - Proc. 3er Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Gaithersburg, Maryland, 847, 1972
- Bastida, R. et al. - Corrosión y Protección, 8 (8-9), 11, 1977
- Bastida, R., Lichtschein, V. - Corrosión y Protección, 10 (3-4), 7, 1979
- Benítez, J.C., Giúdice, C.A., Rascio, V. - Europ. Coat. J., 11, 618, 1990
- Benítez, J.C., Giúdice, C.A. - Pitture e Vernici, 67 (9), 9, 1991
- Bruss, H. - Paint an Varnish Production, 51 (8), 43, 1961
- Bruss, H. - Paint and Varnish Production, 53 (13), 41, 1963
- del Amo, B., Giúdice, C.A. Sindoni, O. Progress in Org. Coat., 17. 287, 1989

- de Vries, D. - Corrosion in Marine Environment, ed. D. Deere, J. Wiley & Sons, N.Y. USA, 65, 1974
- Fletcher, R.L. Bulletin de Liason du COIPM, N° 8, 5, 1980
- Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Rascio, V., Presta, M. J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153, 1980
- Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Rascio, V. - Rev. Iberoameicana de Corrosión y Protección, 14, 290, 1983
- Giúdice, C.A., Benítez, J.C., del Amo, B., Rascio, V. - J. Chem. Tech. & Biotechnol, 38 (4) 265, 1987.
- Montermoso, J.C., Andrews, T.M., Marinelli, L.P. J. Polym. Sci, 32 (125) 523, 1958
- Patton, T.C. - J. Paint Tech. 38 (502) 656, 1966
- Patton, T.C. J. Paint Tech., 40 (522) 308, 1968.

Tabla 6.I
Composición de las pinturas anticorrosivas, % en volumen

Pintura	A1	A2	A3	A4
Fosfito básico de cinc	22,6	20,0	22,6	20,0
Ferrite rojo	11,2	10,0	11,2	10,0
Talco micronizado	11,2	10,0	11,2	10,0
Caucho clorado 20 cP	34,6	37,8	23,0	25,1
Plastificante	20,4	22,2	13,5	14,8
Barniz fenólico (sólidos)	---	--	18,5	20,1

Nota: Aditivos, 1,8 % en volumen sobre pintura
Mezcla solvente, hidrocarburo aromático C9/aguarrás mineral,
relación 4/1 en peso

Tabla 6.II
Composición de las pinturas intermedias, % en volumen

Pintura	I1	I2	I3
Óxido de hierro micáceo	19,2	23,0	26,9
Barita micronizada	3,0	3,7	4,3
Talco micronizado	2,8	3,3	3,8
Caucho clorado 20 cP	47,1	44,0	40,9
Parafina clorada 42 %	27,9	26,0	24,1

Nota. Aditivos, 1,4 % en volumen sobre pintura

Tabla 6.III
Composición base de las pinturas (% en peso sobre película seca)*

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

* Los sólidos en volumen oscilaron entre 50 y 55 %

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

Tabla 6.IV*

Identificación de las pinturas antiincrustantes experimentales de la Tabla 6.III

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

Tabla 6.V
Contenido de Sn real en las pinturas antiincrustantes (g/100 g)

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

Tabla 6.VI
Grado de oxidación, 36 meses de inmersión

	A1	A2	A3	A4	Valor suma Σ
I1	10	9	9	8	36
I2	8	6	8	7	29
I3	7	5	8	6	26
Valor suma Σ	25	20	25	21	$\Sigma\Sigma$ 91

Clave de la Tabla: 10, sin oxidación o menos que 0,01 % de la superficie; 9, pequeña oxidación menor que 0,03 % de la superficie; 8, pocos y aislados puntos de óxidos, menos que 0,1 % de superficie; 7, menos que 0,3 % de la superficie; 6, muchos puntos de óxidos pero menos que 1 % de la superficie. La escala finaliza en 0, correspondiendo a aproximadamente al 100 % de la superficie oxidada.

Tabla 6.VII
Esfuerzo de corte y viscosidad en condiciones de equilibrio

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

* Valores calculados a partir de la ecuación de Casson

** Resultados de ensayos reológicos

Tabla 6.VIII
Escala de fijación

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

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

** Sólo bacterias y diatomeas con muy poco desarrollo

*** Se incluyen Balanus sp. y serpúlidos

Tabla 6.IX
Fijación de "fouling" en el ensayo en balsa

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

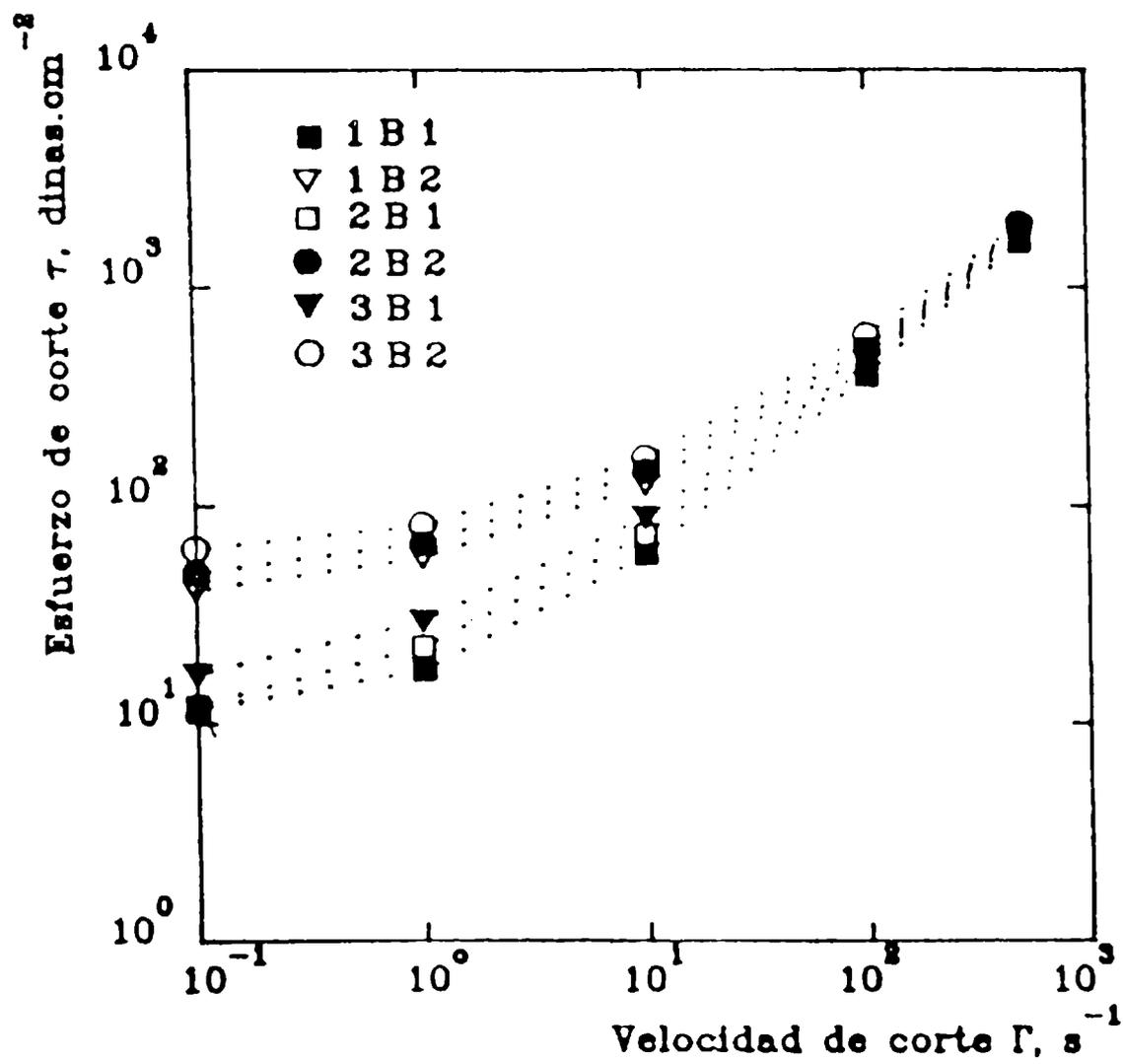
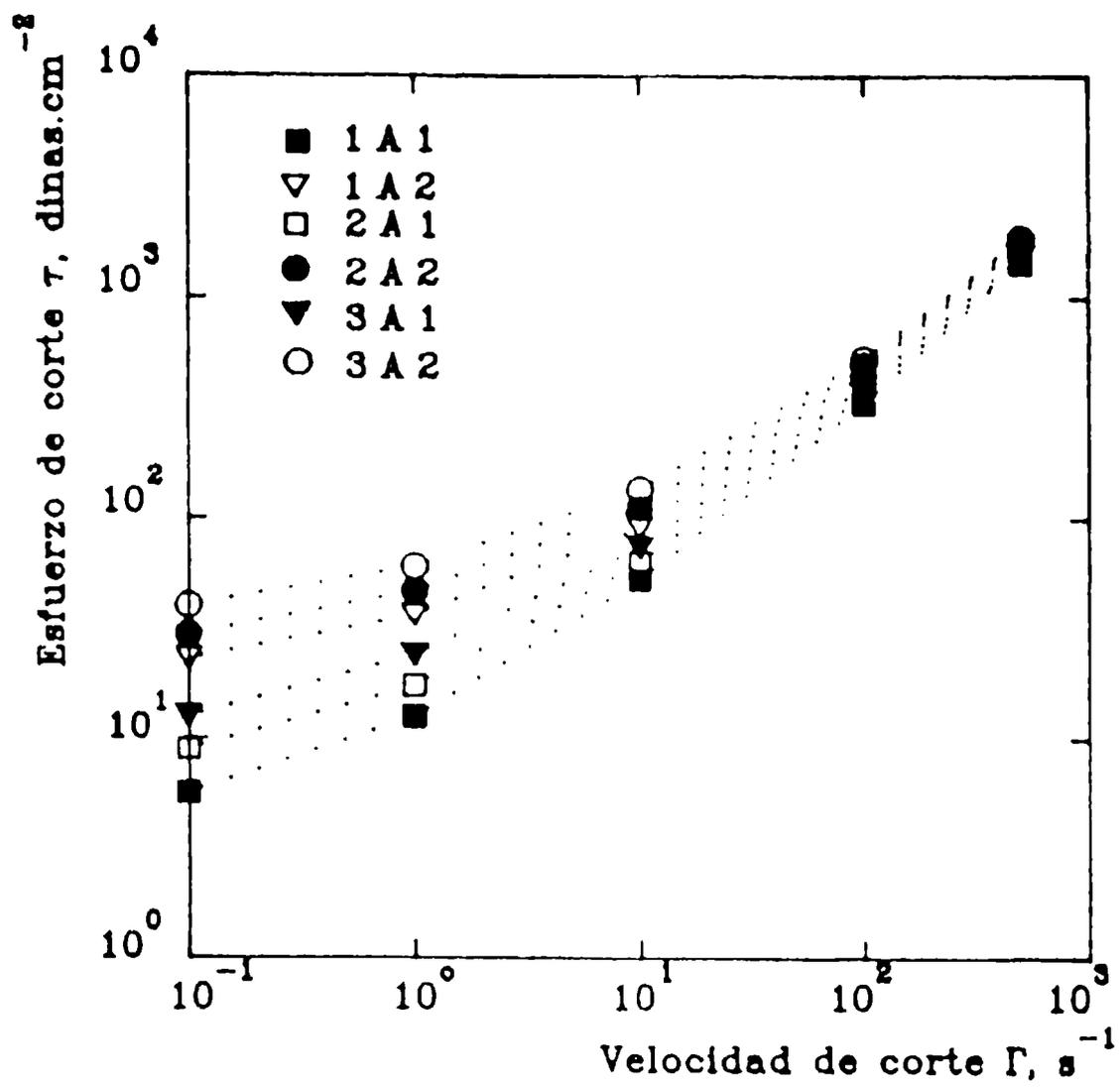


Fig.6.1. Esfuerzo de corte (τ) en función de la velocidad ($\dot{\gamma}$), en condiciones de equilibrio.

CAPÍTULO 7
SISTEMA DE PINTURAS III

7. SISTEMA DE PINTURAS III: anticorrosiva de caucho clorado o caucho clorado/barniz fenólico/antiincrustante vinílica basada en resinato de calcio desproporcionado.

7.1 Introducción

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

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

La necesidad de resolver el problema en las estructuras sumergidas en agua de mar de la forma más efectiva impulsa investigaciones a fin de obtener productos de larga vida útil, compatible con los aspectos económicos antes mencionados.

En el presente capítulo se estudió el comportamiento de un esquema heterogéneo para la protección anticorrosiva/antiincrustante de superficies sumergidas en agua de mar.

7.2 Composición de las pinturas

7.2.1 Sistema anticorrosivo

Las cubiertas protectoras multicapas diseñadas están en todos los casos constituidas por una capa de "wash primer" vinílico comercial, alcanzando un espesor de película seca de 5-8 μm .

Las pinturas anticorrosivas incluyeron como material formador de película caucho clorado 20 cP adecuadamente plastificado con parafina clorada al 42 % y un barniz fenólico, en relación resina/plastificante 1/1 en peso. En todas las formulaciones se emplearon pigmentaciones similares y una única concentración de pigmento en volumen (PVC 48 %). Las composiciones se indican en la Tabla 7.1.

La pintura intermedia formulada se empleó en todos los sistemas diseñados con el fin de disminuir la permeabilidad de la cubierta protectora. Esta pintura incluyó caucho clorado 20 cP plastificado con parafina clorada 42 % en una relación resina/plastificante 70/30 en peso. La pigmentación estuvo constituida por aluminio en pasta, ferrite rojo y barita; el PVC fue aproximadamente 30 %.

7.2.2 Pinturas antiincrustantes

Preparación del resinato de calcio desproporcionado

En primera instancia se preparó un resinato de calcio desproporcionado con el objeto de estudiar la influencia de diferentes variables de composición de pinturas antifouling basadas en este material resinoso y en resina colofonia WW (Giúdice et al., 1984), en resina colofonia WW desproporcionada (Giúdice et al., 1992) y en resinato de calcio (Giúdice et al., 1988), seleccionadas como referencia.

La elaboración del resinato de calcio desproporcionado se llevó a cabo partiendo de la resina colofonia WW natural. Para ello, primero se preparó una resina colofonia WW desproporcionada adicionando iodo a 260 °C y luego furfural a 70 °C, según el método descrito en el capítulo 5.

Formulación de las variables

La composición de las pinturas se muestra en la Tabla 7.III. Fueron consideradas las siguientes variables:

Tipo de material resinoso soluble. Se seleccionaron colofonia WW, colofonia WW desproporcionada, resinato de calcio y resinato de calcio desproporcionado, como material formador de película.

Se determinaron las características principales de los materiales resinosos: punto de fusión (método del capilar), punto de ablandamiento (método del anillo y la bola, ASTM E 28) y el número ácido (método del indicador interno, ASTM D 465).

Se determinó la densidad de las muestras a 20 °C el color de las soluciones transparentes de las resinas mencionadas disueltas en un solvente adecuado empleando patrones de comparación Gardner de acuerdo a la norma ASTM D 1544.

Fueron realizados los espectros infrarrojos aplicando el método de la fase sólida; cada material fue disuelto en tolueno y extendido sobre bromuro de potasio, seleccionado por ser transparente a la radiación infrarroja. Posteriormente, la película es sometida al vacío evaporándose el solvente, retirada del sustrato y fijada sobre un bastidor que se interpone en el pasaje de los rayos infrarrojos.

Relación material resinoso/coligante. Con el propósito de estudiar la influencia de esta variable sobre la velocidad de disolución de las diferentes pinturas, se seleccionaron dos relaciones resina/coligante (1/1 y 2/1, en volumen) siendo esta última la de mayor velocidad de disolución.

Como coligante se empleó un copolímero vinílico no modificado de mediano peso molecular compuesto por 86 % de cloruro de vinilo y 14 % de acetato de vinilo que ofrece un adecuado balance entre las siguientes características: fácil disolución en la mezcla acetato de cellosolve/xileno/metil isobutil cetona (relación 60/30/10 en

peso (del Amo et al., 1989) y conduce a la obtención de películas de pintura con adecuadas propiedades físicas.

Se empleó parafina clorada al 42 % como plastificante ya que mejora la flexibilidad del ligante y reduce la retención de la mezcla solvente.

Se elaboraron 8 ligantes (4 resinas solubles x 2 relaciones resina/coligante) empleando un equipo de alta velocidad de agitación.

Contenido de tóxico. Se seleccionó óxido cuproso como tóxico fundamental (Abd el-Malek et al., 1976; Jhonsen et al., 1976; de la Court, 1986; Giúdice et al., 1990) empleando óxido de cinc como pigmento de refuerzo (10 % en volumen respecto al mencionado tóxico) y carbonato de calcio (tiza) como extendedor.

Se emplearon dos niveles de óxido cuproso: 10,0 % y 12,7 %, sólidos en volumen sobre la pintura. Se seleccionó una sola concentración de pigmento en volumen (PVC 39,4 %) para todos los casos, con el propósito de disponer altos contenidos de pigmento sin afectar seriamente las características de la película.

7.3 Elaboración en molino de bolas

La elaboración de las pinturas se realizó empleando un molino de bolas de 3,3 litros de capacidad, en forma similar a lo citado en 5.3 (Giúdice et al., 1980; Giúdice et al., 1983).

En lo referente a las pinturas antiincrustantes, el aditivo reológico fue incorporado a la mezcla mediante un equipo de alta velocidad de agitación. Se empleó un gel de ácido silícico amorfo al 5 % en peso, agregando 2 % en peso de aditivo sólido sobre el total de la pintura, obteniéndose adecuadas propiedades reológicas y fácil aplicación con soplete sin aire comprimido.

Se preparó una segunda serie de pinturas con sólo 1,0 % de aditivo tixotrópico obteniéndose productos de tipo convencional, los que fueron coloreados con pigmento rojo, azul o amarillo para facilitar la observación visual durante la evaluación de la disminución de espesor en servicio.

7.4 Ensayo en balsa experimental

La eficiencia de los diferentes sistemas de pintura fue evaluada en la balsa experimental fondeada en la Base Naval Puerto Belgrano (38° 54' S; 62° 06 W), área cuyas condiciones biológicas e hidrológicas fueron estudiadas previamente (Bastida, 1977; Bastida et al., 1979).

Se emplearon paneles de acero SAE 1010, arenados hasta el grado A Sa 2 $\frac{1}{2}$, desengrasados con xileno y protegidos con una capa de wash primer vinílico (5-8 μm de espesor de película seca), dos capas de pintura anticorrosiva (120-150 μm) y una capa de pintura intermedia (50-60 μm).

Luego de 24 horas de secado se aplicaron 3 capas de las pinturas antiincrustantes tixotrópicas (aproximadamente 300 μm de espesor de película seca total). En cambio la segunda serie de paneles fue pintada con 6 capas de pinturas antiincrustantes convencionales coloreadas alcanzándose un espesor de película final similar a la serie anterior.

En todos los casos el período de secado entre capas fue de 24 horas; el retocado de los bordes de los paneles fue realizado con pincel. Posteriormente, una serie de paneles fue expuesta al aire durante 24 horas y otra similar durante 30 días, previo a su inmersión en agua de mar.

7.5 Resultados y discusión

7.5.1 Sistema anticorrosivo

El grado de oxidación de los paneles experimentales se determinó empleando la norma ASTM D 610 removiendo previamente las capas de pintura con solventes adecuados. Los resultados se incluyeron en la Tabla 7.II y corresponden a 33 meses de inmersión; también en este caso se promediaron sólo los resultados de los paneles que presentaron como mínimo un grado de fijación del 80 % de eficiencia (valor 1, poco), ya que como se mencionara la incrustación biológica promueve significativamente la corrosión del sustrato metálico.

El análisis de los resultados indica que ambas pinturas formuladas con una concentración de pigmento en volumen (PVC) de 48 % presentaron un excelente comportamiento, aunque la muestra A1 con sólo caucho clorado 20 cP como material formador de película exhibió una eficiencia ligeramente superior a la muestra A2 que incluyó en su composición una relación caucho clorado/barniz oleorresinoso 1/1 en peso.

Como conclusión general en lo que al sistema anticorrosivo concierne, una adecuada protección luego de 33 meses de inmersión en agua de mar natural, es posible alcanzarla aplicando una capa de "wash primer" vinílico (5-8 μm), dos capas de pintura anticorrosiva (120-150 μm) y una capa de pintura intermedia (50-60 μm).

7.5.2 Pinturas antiincrustantes

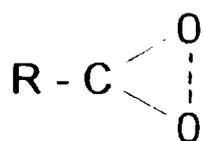
Características del material resinoso soluble. Los valores de los puntos de fusión y ablandamiento para la colofonia WW y la colofonia WW desproporcionada determinados en el laboratorio se muestran en la Tabla 7.IV. Ambos materiales poseen valores perfectamente definidos que permiten su caracterización. En cambio, éstos métodos no pueden ser aplicados a los resinatos de calcio ya que a bajas temperaturas no muestran modificaciones y cuando son calentados por encima de los 200 °C exhiben claros signos de descomposición.

La determinación del número ácido también resulta útil ya que este valor disminuyó de 160 a 139 luego del proceso de desproporción de la resina colofonia dando una mezcla de ácidos dehidro y tetrahydroabiético.

El número ácido del resinato de calcio desproporciónado resulta menor, como era de esperar, que los valores de la colofonia WW y colofonia WW desproporciónada.

Otro método de fácil aplicación, resultó la comparación del color de las disoluciones de las resinas en un solvente adecuado de acuerdo a la norma ASTM D 1544. Se puede observar la disminución del color a través de la transformación de la resina original (desproporciónación en una primera etapa y luego neutralización parcial).

Por medio de los espectros infrarrojos de ambos resinatos de calcio (Fig. 7.1 y 7.2) pudo observarse en la zona del número de onda 3400-3250 cm^{-1} , un incremento de los picos presentes a 1720 cm^{-1} correspondientes al grupo carbonilo de los ésteres. En la zona del número de onda 3200-2800 cm^{-1} ambos resinatos mostraron un importante adelgazamiento del pico de los resinatos respecto de ambas resinas colofonia, debido a una importante disminución de los dímeros ácidos. Esto se confirma con la desaparición de los picos, al observar la zona 1300-1100 cm^{-1} en el espectro de la resina colofonia desproporciónada, lo que puede ser atribuido al adelgazamiento de la unión C-O a 1475 cm^{-1} y 1180 cm^{-1} . Finalmente a 1560-1540 cm^{-1} aparece un pico que corresponde al estrechamiento del grupo ácido



característico de las sales.

Ensayos de inmersión. Fueron programados ensayos en balsa con el propósito de evaluar y registrar la fijación de incrustaciones luego de 4, 16, 28 y 33 meses de inmersión; este último incluyó tres períodos de intensa actividad biológica de los organismos marinos (primavera-verano).

Fueron sumergidos paneles acrílicos inertes a la misma profundidad que las mencionadas anteriormente empleadas como referencia. Para evaluar la fijación de incrustaciones, se empleó una escala de fijación que permite determinar el rendimiento de las pinturas, utilizado en ensayos anteriores (Bastida, 1972; Fletcher, 1980). Se adjudica el valor 0 (100 % de eficiencia) al panel sin incrustaciones y 5 (0 % de eficiencia) al panel totalmente incrustado; el valor 1 correspondiente a un 80 % de eficiencia, fue fijado desde el punto de vista de la protección antiincrustante como el límite máximo aceptado.

En todos los casos las observaciones fueron registradas en fotografías para permitir la comparación de los resultados en las diferentes observaciones disponiendo de un criterio de evaluación homogéneo.

Los resultados de las observaciones se incluyen en las Tablas 7.V y 7.VI para ensayos de 24 horas y 30 días de exposición al aire previo a su inmersión. Además se fija el tiempo requerido por cada panel para superar el valor 1 (80 % de eficiencia) y el espesor de película necesaria para alcanzar dicho rendimiento.

Se observó una gran influencia de las diferentes variables consideradas (tipo de resina soluble, relación resina soluble/coligante, contenido de tóxico, tiempo de exposición al aire previo al pintado y período de inmersión en agua de mar.

La observación de los resultados de las diferentes variables consideradas permiten obtener algunas conclusiones, tales como ventajas y desventajas en la aplicación de los diversos materiales empleados.

Resina colofonia WW

Ventajas. La resina colofonia es una resina ampliamente utilizada en la industria de la pintura, debido a sus propiedades físicas y químicas. Consiste en aproximadamente 85 % de ácidos resínicos (ácido abiético y sus isómeros) y el resto son ésteres complejos con materiales insaponificables. La colofonia es el componente soluble principal de las pinturas antiincrustantes debido a su naturaleza

ácida que regula la velocidad de solubilización de los pigmentos tóxicos. El contenido de tóxico puede variar entre límites diversos cuando se selecciona una velocidad de disolución de ligante que asegure en la interfase película de pintura/agua de mar una adecuada concentración de tóxico que prevenga la fijación de "fouling".

Las pinturas basadas en colofonia son muy eficientes y han sido ensayadas en todo el mundo para largos períodos de inmersión. Aquéllas que tienen una relación colofonia WW/coligante 2/1 muestran una alta velocidad de disolución y por lo tanto conservan un menor espesor de película seca al término del ensayo que aquéllas formuladas con ligantes relación 1/1. La Figura 7.3.1 muestra el excelente comportamiento (100 % de eficiencia) que corresponde a la pintura D formulada con resina colofonia WW y expuesta al aire durante 24 horas previo a su inmersión en agua de mar durante 33 meses en balsa experimental.

Desventajas. La molécula de ácido abiético tiene un grupo carboxilo responsable durante su inmersión en agua de mar de la reacción con los iones sodio y potasio pero que produce una alta velocidad de disolución de la película y por lo tanto altos niveles de solubilización de tóxico; en cambio su reacción con los iones divalentes de calcio y magnesio reducen esta velocidad.

La mencionada reacción con los iones bivalentes también se realiza durante la elaboración de la pintura, particularmente cuando se emplean en las formulaciones óxido cuproso y carbonato de calcio. Se produce una reacción de dismutación cuando el óxido cuproso se descompone en óxido cúprico y cobre metálico (Hurd et al., 1986) formando resinatos cúpricos, que disminuyen la velocidad de disolución de ligante y solubilización del tóxico (Giúdice et al., 1983; 1990).

La reacción entre el pigmento y el ligante depende significativamente del tiempo de dispersión del óxido cuproso, modifica la composición de la pintura y reduce la bioactividad de la película.

Por otra parte, cuando se produce la dispersión del tóxico en ausencia de la colofonia, o cuando la reacción es adecuadamente controlada, la bioactividad de la pintura prácticamente no se modifica.

Cuando las películas de pintura a base de colofonia WW son expuestas al aire previo a su inmersión en agua de mar, se produce su oxidación y por lo tanto aumenta su velocidad de disolución de acuerdo al tiempo de exposición al aire, necesitándose mayores espesores de película para cumplir con los objetivos originalmente propuestos. Esto no resulta conveniente desde el punto de vista técnico-económico ni ecológico ya que solubilizará mayores contenidos de tóxico que el valor crítico necesario. La Fig. 7.4.1 muestra el buen comportamiento de la muestra D alcanzado con un alto espesor de película (300 μm como mínimo) (100 % de eficiencia, preparada con colofonia WW y sometida a 30 días de exposición a la intemperie previo a su inmersión en agua de mar luego de 33 meses de ensayo en balsa experimental.

Colofonia desproporcionada

Ventajas. Esta resina muestra importantes modificaciones en relación con la colofonia WW original. Como ya se ha mencionado, esta última está compuesta fundamentalmente por ácido abiético y sus isómeros (ácido levopimárico y ácido isodextropimárico) mientras luego de su exposición al aire se observa la presencia de ácido dihidroabiético y cuando se incrementa el tiempo de exposición (mayor grado de oxidación) el componente principal es el ácido tetrahydroabiético (Giúdice et al., 1992).

La colofonia WW desproporcionada esta constituida básicamente por una mezcla de ácido dehidroabiético (3 dobles ligaduras), ácido dihidroabiético (sólo una doble ligadura) y ácido tetrahydroabiético (sin dobles ligaduras) y algunos restos de la resina original. Por lo tanto, la velocidad de disolución de los ligantes en estado estacionario basados en esta resina resulta prácticamente independiente del tiempo de exposición al aire previo a su inmersión en agua de mar, siendo de fundamental

importancia desde un punto de vista técnico-económico ya que permite establecer, de ésta forma, un preciso cronograma de pintado.

En las Fig. 7.3.2 y 7.4.2 se muestra el comportamiento similar de la pintura D, para 24 horas y 30 días de exposición al aire previo a su inmersión en agua de mar, 90 % y 100 % de eficiencia, respectivamente; ambas pinturas requirieron el mismo espesor de película al término del ensayo en balsa experimental (33 meses).

Desventajas. Las pinturas antiincrustantes basadas en ambas resinas colofonia WW como formadoras de película, muestran alta velocidad de disolución inicial. En una primera etapa la reacción entre los componentes ácidos de la resina y los iones sodio y potasio presentes en el agua de mar es responsable de esta acelerada reducción de la película de pintura (Giúdice et al., 1990) y su consecuente solubilización de tóxico (Giúdice et al., 1986).

Resinato de calcio

Ventajas. Las pinturas antiincrustantes basadas en colofonia WW muestran una rápida reducción del contenido de ácidos resínicos en las capas exteriores y algo menores en las interiores de la película luego de su inmersión en agua de mar.

En general estas películas de pintura muestran un importante aumento en la concentración de los resinatos metálicos y una marcada reducción luego de haber alcanzado su máximo nivel (Giúdice et al., 1986). Los resultados indican que los materiales ácidos prácticamente no están presentes en la película, por tal motivo es posible deducir que la velocidad de disolución de la película se produce por la solubilización de los resinatos metálicos cuando se alcanza el estado estacionario.

El empleo de resinato de calcio en lugar de colofonia WW conduce a pinturas que alcanzan el estado estacionario mas rápidamente (Giúdice et al., 1990) disminuyendo las desventajas que proporcionan las películas basadas en colofonia

en la primera etapa de su inmersión en agua de mar (alta reducción de película de pintura y consecuentemente excesiva lixiviación de tóxico).

Por otra parte, cuando se selecciona el resinato de calcio como resina fundamental en pinturas antiincrustantes, sus películas muestran una eficiencia en servicio similar a las elaboradas con colofonia y óxido cuproso, pero en ausencia de la mencionada resina (Giúdice et al., 1988). Empleando resinato de calcio, la dispersión del tóxico en presencia o ausencia de la resina y el tiempo seleccionado para el procesamiento de los pigmentos no tiene una influencia significativa sobre la bioactividad de las pinturas. Por tal motivo se simplifica notoriamente la elaboración de las pinturas ya que no se requiere un exhaustivo control del óxido cuproso.

Desventajas. Las películas formuladas con resinato de calcio como resina soluble, cuando son expuestas al aire previo a su inmersión muestran un incremento en la velocidad de disolución del ligante similar a las películas basadas en colofonia WW generando similares inconvenientes (pérdidas económicas e innecesaria contaminación marina), Tablas 7.V y 7.VI.

Las Fig. 7.3.3 y 7.4.3 muestran la eficiencia biocida de las pinturas D para 24 horas y 30 días de exposición al aire previo a su inmersión en agua de mar, respectivamente. El espesor de película mínimo requerido para 33 meses de ensayo en balsa experimental fue mayor cuando el panel fue expuesto al aire durante 30 días.

Resinato de calcio desproporcionado

Ventajas. Esta resina combina las mejores propiedades que caracterizan a la colofonia WW, la colofonia WW desproporcionada y el resinato de calcio. Las pinturas antiincrustantes formuladas con resinato de calcio desproporcionado alcanzan rápidamente el estado estacionario de disolución sin lixiviar excesivamente el tóxico en la primera etapa luego de su inmersión.

La velocidad de disolución del ligante (disminución del espesor de película seca)

resulta prácticamente independiente del tiempo de dispersión de los componentes ácidos de la resina con los iones divalentes de los pigmentos durante el proceso de elaboración, que modifican la composición de la pintura y por lo tanto su incidencia sobre la bioactividad en servicio, es poco significativa.

Las Fig. 7.3.4 y 7.4.4 muestran el excelente comportamiento de las pinturas D para 24 horas y 30 días de exposición previo a su inmersión, 100 % de eficiencia en ambos casos, luego de 33 meses de ensayo en balsa experimental. Las pinturas elaboradas con esta resina son las más eficientes desde el punto de vista técnico, económico y ecológico.

Desventajas. El resinato de calcio desproporcionado, no mostró desventajas teniendo en cuenta las variables consideradas en este estudio.

Bibliografía

- Abd el-Malek, M., Ghanem, N.- Proc. 4th Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Antibes, France, 33, 1976.
- Bastida, R. - Proc. 3rd Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Gaithersburg, Maryland, 847, 1972.
- Bastida, R. et al.- Corrosión y Protección, **8**, (8-9) 11, 1977.
- Bastida, R., Lichtschein, V.- Corrosión y Protección, **10** (3-4), 7, 1979.
- del Amo, B., Giúdice, C., Sindoni, O.- Progress in Organic Coatings, **17**, 287, 1989.
- de la Court, F.- J. Oil Col. Chem. Assoc., **63**, (9) 241, 1986.
- Fletcher, R.- Bulletin de Liaison du COIPM N° 8 , 5, 1980.
- Giúdice, C., Benítez, J., Rascio, V., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., **63** (4), 153, 1980.
- Giúdice, C., del Amo, B., Rascio, V., Sanchez, R.- J. Coat. Technol., **55**, (697) 23, 1983.
- Giúdice, C., del Amo, B., Rascio, V.- Proc. 9th Int. Congress on Metallic Corrosion, Toronto, Canadá, **2**, 510, 1984.

- Giúdice, C., del Amo, B., Rascio, V., Sindoni, O.- J. Coat. Technol., **58** (733), 45, 1986.
- Giúdice, C., del Amo, B., Rascio, V.- Progress in Organic Coatings, **16** (2), 165, 1988.
- Giúdice, C., Rascio, V.- Proc. 11th Int. Corrosion Congress, Milano, Italia, Vol. 2, 2335, 1990.
- Giúdice, C., Benítez, J.- Anales 4to. Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, Mar del Plata, Argentina, Vol. II , 653, 1992.
- Hurd, L., Clark, A.- Industrial and Eng. Chem., Analytical Ed., **8** (5), 380, 1986.
- Jhonsen, S., Rendbaeck, V.- Proc. 4th Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Antibes, France, 271, 1976.

Tabla 7.I

Composición de las pinturas anticorrosivas, % en volumen

Pintura	A1	A2
Fosfito básico de cinc	24,0	24,0
Ferrite rojo	12,0	12,0
Talco micronizado	12,0	12,0
Caucho clorado 20 cP	32,8	16,3
Parafina clorada 42 %	19,2	9,4
Barniz fenólico (sólidos)	-----	26,3
Total	100,0	100,0

Nota: Aditivos, 1,8 % en volumen sobre pintura
 Mezcla solvente, hidrocarburo aromático C9/aguarrás mineral,
 relación 4/1 en peso

Tabla 7.II
Grado de oxidación, 33 meses de inmersión

A1	A2
10	9

Clave de la tabla: 10, sin oxidación o menos que 0,01 % de la superficie, 9, pequeña oxidación, menos que 0,03 %, 8 pocos y aislados puntos de óxidos, menos que 0,1 % de la superficie, 7, menos que 0,3 % de la superficie, 6, muchos puntos de óxido, menos que 1 % de la superficie, 5, oxidación en un 3 % de la superficie. La escala finaliza en 0 correspondiendo aproximadamente al 100 % de la superficie oxidada.

Tabla 7.III
Composición de las pinturas antiincrustantes (% de sólidos en volumen)

Composición	A	B	C	D
Oxido cuproso	10,0	10,0	12,7	12,7
Oxido de cinc	1,0	1,0	1,3	1,3
Carbonato de calcio	28,4	28,4	25,5	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 soluble/coligante, en volumen	1/1	2/1	1/1	2/1
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

* Nota: Se prepararon muestras experimentales de cada una de las resinas: colofonia WW, colofonia WW desproporcionada, resinato de calcio y resinato de calcio desproporcionado

Tabla 7.IV
Caracterización de las resinas

Ensayo	Colofonia WW	Colofonia WW 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)	1,08	1,11	1,13	1,18

Tabla 7.V
Comportamiento antiincrustante de las pinturas
24 horas de exposición antes de la inmersión

Formulación	Resina soluble	Duración (meses)	Grado de fijación, %	Espesor de película requerido (mínimo), μm
A	colofonia WW original	16	80	150
B		28	80	250
C		16	90	150
D		33	100	250
A	colofonia 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 7. VI
Comportamiento antiincrustante de las pinturas
30 días de exposición antes de la inmersión

Formulación	Resina soluble	Duración (meses)	Grado de fijación, %	Espesor de película requerido (mínimo), μm
A	colofonia WW original	28	80	250
B		33	100	>300
C		33	100	250
D		33	100	>300
A	colofonia 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

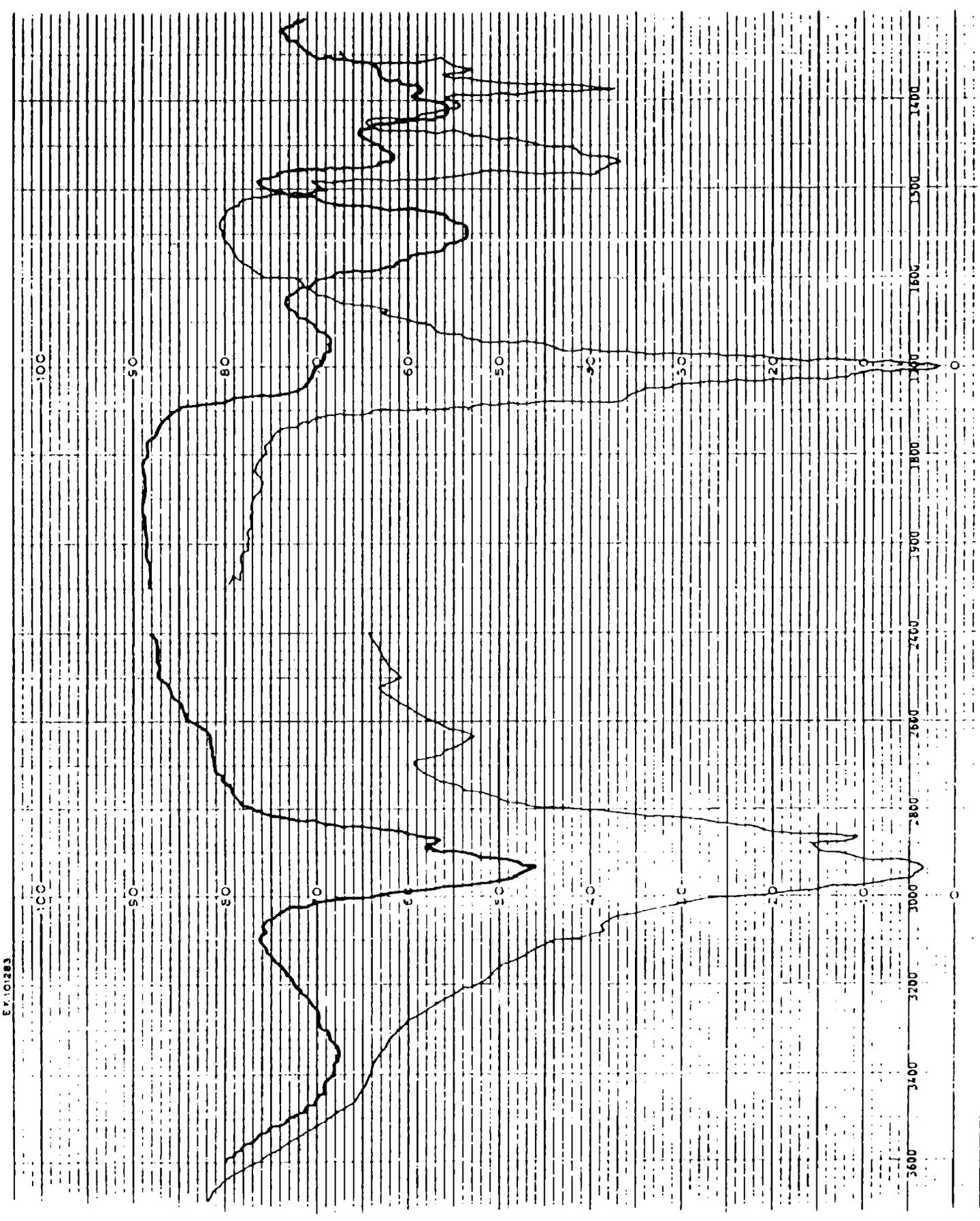


Fig. 7.1.- Espectro infrarrojo de la resina colofonia WW (trazo fino) y resinato de calcio (trazo grueso)

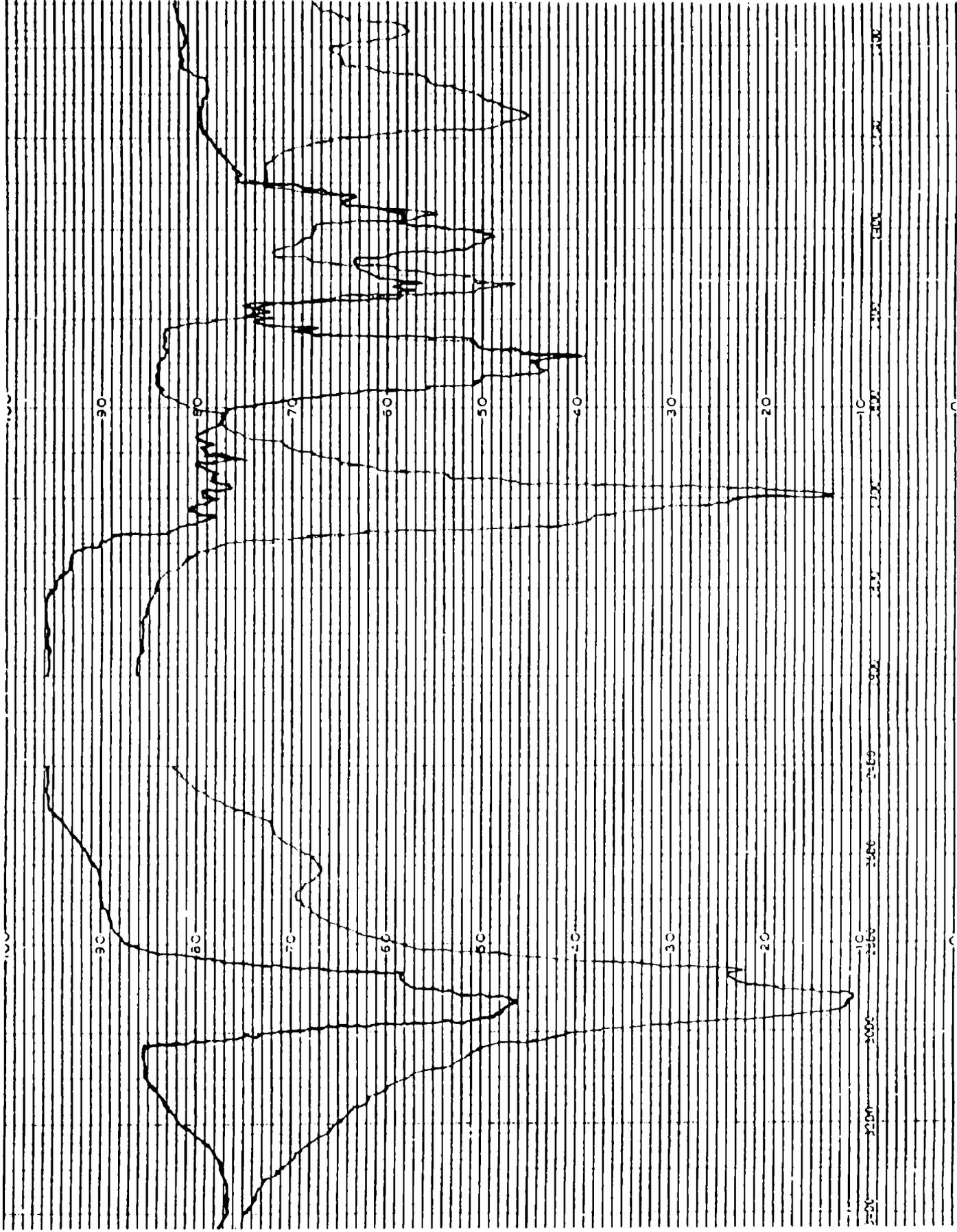
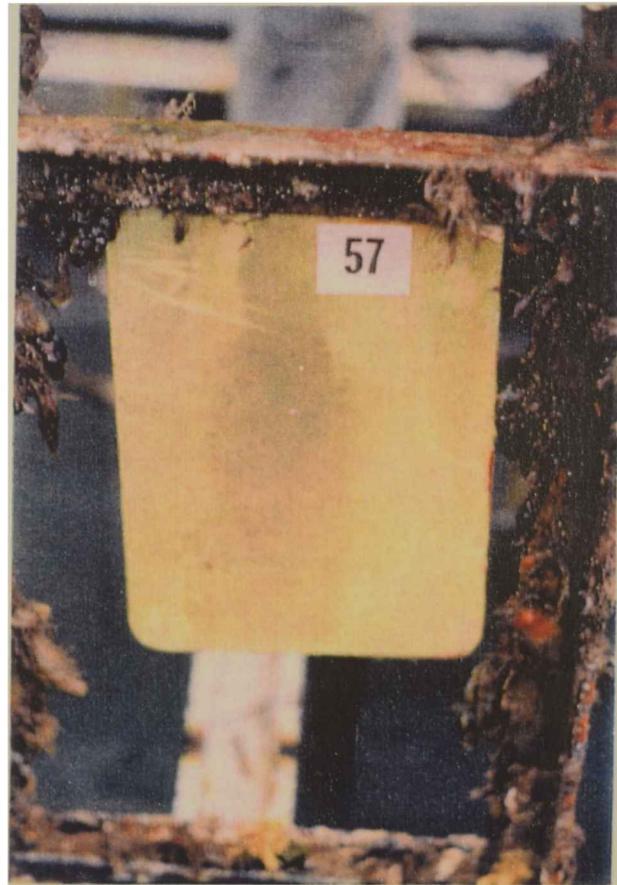


Fig. 7.2.- Espectro infrarrojo de la resina colofonia WW desproporcionada (trazo fino) y resinato de calcio desproporcionado (trazo grueso)



a) Colofonia WW
 Espesor de película seca
 requerida, mínimo 250 μm
 Eficiencia, 100 %

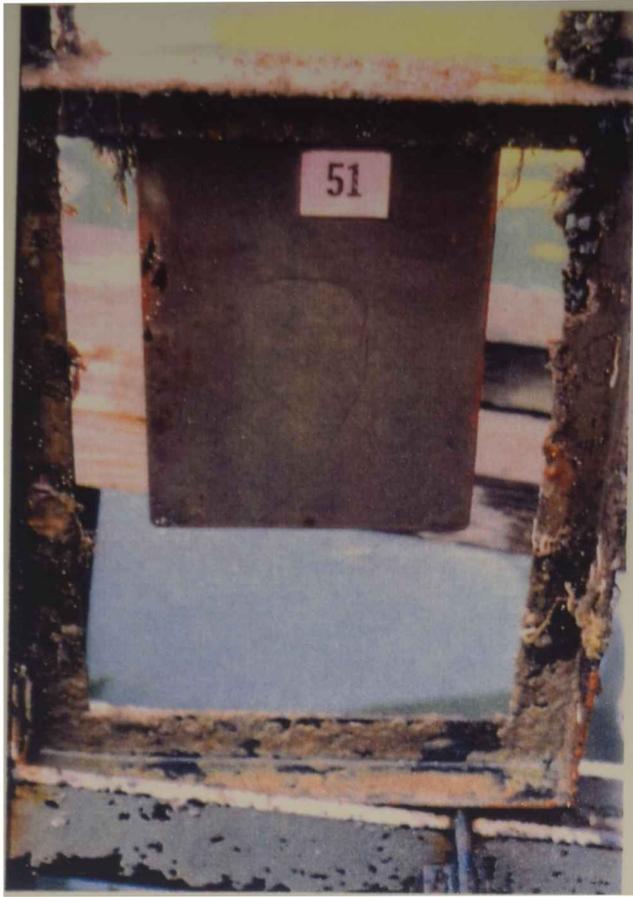
b) Colofonia WW desproporcionada
 Espesor de película seca
 requerida, mínimo 250 μm
 Eficiencia, 90 %



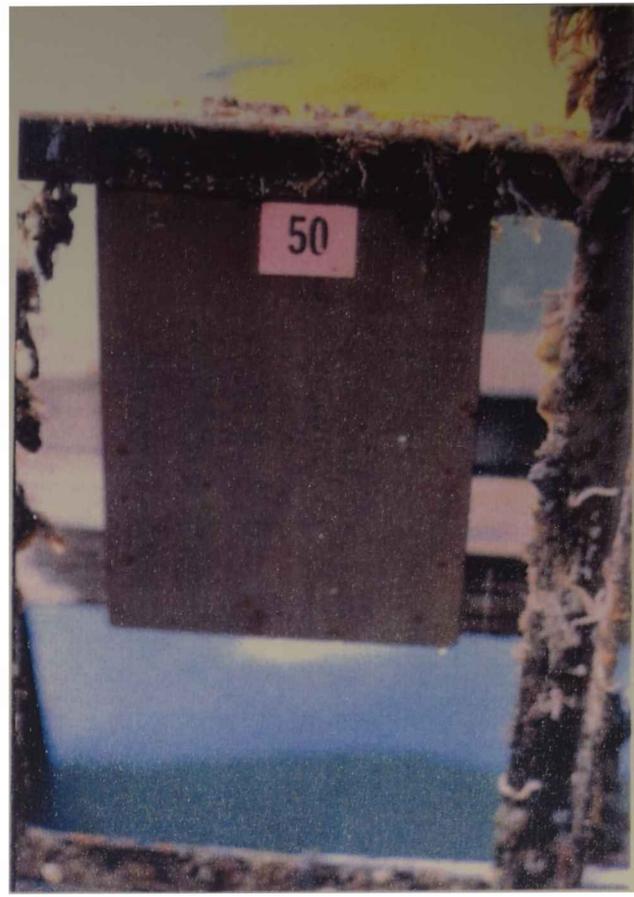
c) Resinato de calcio
 Espesor de película seca
 requerida, mínimo 200 μm
 Eficiencia, 90 %

d) Resinato de calcio desproporcionado
 Espesor de película seca
 requerida, mínimo 200 μm
 Eficiencia, 100 %

Figura 7.3. Comportamiento de la muestra D (24 horas de exposición antes de la inmersión) ensayo en balsa experimental luego de 33 meses de inmersión.



a) Colofonia WW
 Espesor de película seca
 requerida, mínimo 300 μm
 Eficiencia, 100 %



b) Colofonia WW desproporcionada
 Espesor de película seca
 requerida, mínimo 250 μm
 Eficiencia, 100 %



c) Resinato de calcio
 Espesor de película seca
 requerida, mínimo 300 μm
 Eficiencia, 100 %



d) Resinato de calcio desproporcionado
 Espesor de película seca
 requerida, mínimo 200 μm
 Eficiencia, 100 %

Figura 7.4. Comportamiento de la muestra D (30 días de exposición antes de la inmersión) ensayo en balsa experimental luego de 33 meses de inmersión.

CAPÍTULO 8

EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE TANINOS DE QUEBRACHO

8. EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE TANINOS DE QUEBRACHO

8.1 Introducción

El término genérico taninos involucra un conjunto de compuestos de elevada complejidad molecular, ampliamente distribuidos en el reino vegetal y de características comunes. Es conveniente el empleo de la palabra "taninos" en plural dado la dificultad de definir la composición química con precisión.

En los últimos años, el estudio cromatográfico de los taninos ha permitido establecer la heterogeneidad en los diferentes extractos y también comprobar la presencia en ellos de pequeñas cantidades de fenoles sencillos, los cuales al polimerizarse generan los diferentes y complejos compuestos que los conforman.

La clasificación de los taninos vegetales fue evolucionando según el estado del conocimiento sobre estos compuestos. En un principio, como no se conocía su estructura química sino solamente algún producto de hidrólisis o de destilación destructiva, se contempló la causa de su formación. Posteriormente, se estudió el comportamiento frente a ciertos reactivos y finalmente se consideró su composición (Ohara, 1994; Streit et al.; Kashiwada et al., 1986; Porter et al., 1985).

Freudenberg agrupó a los taninos, de acuerdo a su estructura, en pirogálicos y catéquicos. Existe también una variedad de vegetales que proporcionan extractos de base mixta, es decir pirogálico-catéquica.

Los taninos pirogálicos, también llamados hidrolizables, están débilmente polimerizados y son solubles en agua. Poseen una estructura tipo poliéster, que se hidroliza con facilidad por la acción de los ácidos, en un azúcar, un polialcohol y un ácido fenol-carboxílico; en ellos los núcleos bencénicos están unidos, formando largos complejos, por medio de átomos de oxígeno.

En contraste con los hidrolizables los taninos pirocatéquicos o flobataninos están fuertemente polimerizados; en ellos los núcleos bencénicos están unidos por

átomos de carbono. Son poco solubles en agua fría; tratados con ácidos en caliente producen una polimerización progresiva para formar taninos amorfos llamados flobáfenos o taninos rojos. Estos taninos son en consecuencia derivados por condensación de precursores de tipo flavanoide, los cuales también se forman por un proceso metabólico post-mortem durante un largo tiempo (Foo et al., 1989; Sealy Fisher et. al., 1992).

Los taninos vegetales, a pesar de su heterogeneidad, presentan una serie de propiedades en común que los caracterizan. Particularmente en soluciones acuosas al 0,4 % producen una coloración intensa frente a las sales férricas: azul los pirogálicos y verde los catéquicos. Estos últimos en soluciones más concentradas generan un abundante precipitado de color azul-negro. Esta propiedad de los taninos, es decir la capacidad de formar quelatos complejos con el ión férrico, podría ser empleada para modificar la cinética de la reacción de oxidación de sustratos de hierro y de acero (Ohara, 1994; Yamaguchi et al., 1991). El objetivo del trabajo fue optimizar las condiciones operativas para la obtención de taninos a partir del duramen de la madera de quebracho colorado y luego determinar sus propiedades, particularmente en lo referente a la reacción de dichos taninos con el hierro férrico hexahidratado.

8.2 Ensayos realizados y resultados

8.2.1 Preparación de la materia prima.

La muestra de quebracho (Provincia del Chaco, Argentina) se extrajo de un ejemplar vivo y sano, desechando todas aquellas partes que no reunían las condiciones antes mencionadas. Se seleccionó únicamente madera de duramen ya que los taninos se encuentran casi exclusivamente en esa zona del árbol (Jane, 1970), Figuras 8.1 y 8.2. Sin embargo, otras plantas poseen importantes cantidades de taninos en hojas, corteza, etc. (Makkar et al., 1994; Neera et al., 1993).

La muestra fue troceada en forma paralela y también transversalmente a los haces fibrovasculares. Posteriormente fue secada en estufa a 50 °C hasta una humedad del 4 al 6 %; la determinación fue realizada en un pesafiltro de vidrio sobre 10 g a 100-105 °C hasta peso constante (aproximadamente 10 horas)

Luego fue triturada en un molino de martillos; éste molino está compuesto de un eje que gira a gran velocidad, el que está solidario con un disco que dispone de martillos articulados en forma de cruz. El rotor se mueve en el interior de una carcasa provista de una tolva de alimentación. Finalmente la muestra fue tamizada por malla de 30 mesh.

8.2.2 Extracción de los taninos.

Es un proceso fundamentalmente osmótico a través de las membranas celulares. El proceso de extracción se llevó a cabo en una dispersora de alta velocidad de agitación; la cuba está provista de una doble camisa para permitir la calefacción. Se contemplaron los siguientes factores:

Relación agua destilada/madera de duramen. La relación seleccionada fue 3/1 en peso, ya que permitió cubrir adecuadamente el aserrín de la madera de quebracho. Mayor cantidad presentaría el inconveniente de diluir excesivamente el caldo, además de no conseguir mejorar sustancialmente la extracción.

Número de extracciones. Esta variable incidió significativamente sobre la cantidad de sustancia extraída de la madera de quebracho (Tabla 8.I).

En la primera lixiviación, aproximadamente la mitad del agua quedó retenida en el aserrín y la otra mitad correspondió al licor. En esta experiencia se realizaron dos lavados posteriores; en estos casos el agua empleada fue el 50 % de la anteriormente mencionada.

Temperatura. Esta variable influyó sensiblemente sobre la composición del extracto (Tabla 8.II). Los resultados indican que la cantidad de taninos extraída y la relación taninos/no taninos se incrementa con la temperatura, alcanzando su mayor eficiencia a 70-75 °C y 75-80 °C. Se seleccionó la primera de ellas para no acentuar la oxidación del extracto. Los dos lavados posteriores se realizaron a la misma temperatura.

Tiempo. Para conseguir una extracción elevada de los taninos sin sobrepasar las temperaturas indicadas para evitar su destrucción, se dejó en maceración con agua destilada durante 3 horas a temperatura ambiente y luego 1 hora, con fuerte agitación, a 70-75 °C. Los dos lavados posteriores se llevaron a cabo también durante 1 hora, en las condiciones antes mencionadas.

El caldo presentó marcada turbidez y la concentración fue aproximadamente 3° Bé (60 g de extracto sólido/1000 ml de licor) y el pH un valor de 5,2. La composición media de la madera y del extracto se indica en la Tabla 8.III.

8.2.3 Purificación de los caldos.

En la composición del extracto vegetal se distinguen convencionalmente los siguientes compuestos: taninos, no taninos, sustancias insolubles y agua (Streit et. al., 1994).

Los componentes solubles no tánicos son de índole variada: glúcidos, ácidos orgánicos, fenoles, sales, etc. mientras que los insolubles en agua (por lo general están en suspensión o formando sedimentos) se deben, en algunos casos, a la presencia de taninos de elevado grado de polimerización (flobáfenos) incapaces de mantenerse dispersos por el efecto peptizante de los restantes componentes del extracto y de productos de hidrólisis de taninos pirogálicos, insolubles en agua.

Una serie de sustancias disueltas tales como gomas, resinas e inertes, pueden tener ingerencia en la formación de precipitados y sedimentos los cuales son de difícil separación por filtración dado las características de los mismos. La solubilidad de estas sustancias es mayor a concentraciones más altas y en caliente.

Para eliminar estas gomorresinas y los insolubles del caldo, que por el pequeño tamaño de partícula permanecen en el líquido en forma coloidal, se enfrió el extracto original a 0-2 °C durante 24 horas y posteriormente se centrifugó. El extracto decantado se separó en dos capas definidas, una superior clara y otra inferior, cuya opalescencia creció de arriba hacia abajo y que contenía prácticamente casi todas las sustancias insolubles y las gomorresinas que se deseaban eliminar. Estos sólidos se sometieron finalmente a un proceso de lavado con agua destilada para recuperar los jugos tánicos existentes en ellos.

8.2.4 Concentración de los caldos.

Para evitar los graves inconvenientes que se derivan del empleo de temperaturas elevadas, traducidas en pérdidas de taninos y en el acentuado oscurecimiento del extracto, se empleó un sistema de concentración a vacío (aproximadamente 550-600 mm de mercurio), a una temperatura inferior a los 40 °C . El recipiente fue de vidrio para evitar reacciones con los ácidos contenidos en los extractos. La concentración final de los caldos fue 18-20 °Bé (410-450 g de extracto sólido/1000 ml de licor). El extracto final presentaba un aspecto claro y libre de turbidez, con un pH comprendido entre 4,5 y 5,0. A los efectos prácticos puede decirse que no se observaron fermentaciones ácidas en los licores, en ambiente de laboratorio, por lo que se puede inferir que el contenido de azúcares era reducido.

8.2.5 Determinación cuantitativa de taninos: método de Lowenthal.

Este método se basa en el hecho que los taninos son oxidados en solución por el permanganato de potasio en presencia de carmín de índigo, el cual se emplea como

indicador del punto final (Erickson et. al., 1973; Gellerstedt et al., 1987). Teniendo como referencia la valoración de una muestra patrón de ácido tánico, se determinó el volumen de permanganato de potasio, de normalidad conocida, consumido por el extracto de quebracho. Dado que los taninos en las soluciones ensayadas están acompañados de otras especies químicas reductoras, se eliminaron de las muestras los taninos presentes mediante un tratamiento de coagulación con gelatina.

Posteriormente se valoró el contenido de sustancias reductoras remanentes y por diferencia de ambas determinaciones se calculó el contenido de taninos en cada solución. Los ensayos se realizaron por triplicado, teniendo la precaución de llevarlos a cabo en las mismas condiciones, particularmente en lo relativo al tiempo de agregado, dilución y agitación que en la dosificación propiamente dicha del tanino puro. Los resultados se indican en las Tablas 8.I - 8.IV.

8.2.6 Características de los extractos de quebracho.

La madera de quebracho es muy dura y con una densidad elevada (aproximadamente $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$). En lo referente a la densidad de los extractos purificados los valores oscilaron entre $1,52$ y $1,54 \text{ g.cm}^{-3}$, con una humedad aproximada al 6 % en peso.

Además, se estableció cualitativamente la diferencia entre taninos catéquicos y pirogálicos presentes en los extractos; para ello se empleó una solución analítica de aproximadamente 0,4 % de taninos. Esta solución, previa acidificación con gotas de ácido acético, evidenció abundante precipitado, correspondiente a taninos catéquicos, con la incorporación de agua de bromo, mientras que con una solución de acetato de plomo la precipitación no fue significativa; lo cual indica que el contenido de taninos pirogálicos presentes en los extractos de quebracho no es cuantitativamente importante.

8.2.7 Oxidación del licor de quebracho.

La constitución química de los taninos vegetales indica que son sustancias fenólicas condensadas y por consiguiente, susceptibles de oxidarse (Erickson et al., 1973; Gellerstedt et al., 1987). La oxidación puede iniciarse en la misma materia prima, durante el proceso de extracción y también en la concentración de los caldos. Numerosos factores actúan como catalizadores de este proceso, tales como el aire, la luz, la temperatura, el pH, etc.

En este caso en particular, se estudió la oxidación del extracto de quebracho a diferentes valores de pH (concentración aproximada 10 °Bé) luego de la exposición durante 3 horas a la luz y al aire, en ambiente de laboratorio.

El análisis de los resultados incluidos en la Tabla 8.IV permite concluir que:

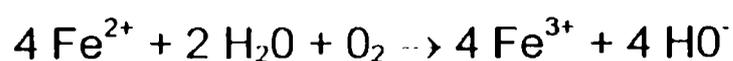
- La solubilidad en agua del extracto de quebracho (contenido de taninos y no taninos) se incrementó con el aumento del pH en el rango estudiado.
- La oxidación originó una pérdida considerable de taninos, la cual fue más significativa a valores de pH más alcalinos.
- La disminución de las sustancias tánicas durante la oxidación fue debido a su transformación en no taninos e insolubles.
- La oxidación condujo a una acidificación del licor.

8.2.8 Reacción de los taninos con el hierro

En ensayos acelerados de laboratorio, diferentes soluciones acidificadas de taninos fueron aplicadas con pincel sobre chapas de acero con una preparación mecánica insuficiente para eliminar la totalidad de los productos de corrosión.

Observaciones visuales y microscópicas permitieron constatar la formación de una capa de color azul-negro debido a la reacción de los taninos con los óxidos de hierro residuales y que además no hubo reacción inmediata sobre el acero exento de óxidos superficiales. Consecuentemente, se decidió estudiar diferentes aspectos de la reacción del hierro con soluciones tánicas (Ohara, 1994; Streit et al., 1994), la cual se llevó a cabo con los extractos concentrados y empleando diferentes soluciones de sales férricas, a pH comprendidos entre 2 y 6. Se observó la formación de precipitados de color azul-negro, los cuales se incrementaron desde un punto de vista cuantitativo bajo condiciones de reducida acidez. La reacción entre los iones férrico solvatados y los grupos hidroxilo de los fenoles dan complejos insolubles y liberan iones $[H_3O]^+$, lo cual explica el mayor rendimiento de la reacción a medida que el pH se incrementó; en ningún caso este valor fue superior a 6 para evitar reacciones de oxidación de las sustancias tánicas (Tabla 8.IV). Una solución de acetato de sodio fue empleada para regular la concentración hidrogeniónica entre los valores citados.

Ensayos llevados a cabo paralelamente con soluciones de sales ferrosas en lugar de las férricas arriba citadas mostraron también la formación de precipitados de color azul-negro. Si bien los cationes divalentes no forman quelatos con los grupos hidroxi-fenólicos de los taninos, los iones Fe^{2+} son rápidamente oxidados a iones Fe^{3+} , especialmente si la reacción es llevada a cabo bajo condiciones en las que hay acceso de oxígeno para permitir la oxidación y a valores de pH reducidos. La reacción de oxidación del ion Fe^{2+} es la siguiente:



Considerando que la totalidad de los sólidos de los extractos son de naturaleza tánica, a cada pH considerado, se incorporaron bajo intensa agitación cantidades crecientes de las sales férricas mencionadas hasta alcanzar una masa máxima de precipitado determinada gravimétricamente previa centrifugación, lavado con agua destilada (hasta ausencia de ion férrico en la misma) y secado en estufa a 50 °C.

El precipitado de color azul-negro de los tanatos de hierro férrico obtenidos a temperatura ambiente presentó un contenido de hierro (determinado por absorción atómica) que varió entre 2,0 y 2,5 % en peso. Los tanatos de hierro férrico son altamente insolubles en agua y en consecuencia no fue posible redissolverlos; además presentaron un aspecto coloidal, es decir precipitados extremadamente finos, lo cual no permitió su total retención en el papel de filtro durante la etapa de lavado. En consecuencia, la separación de los precipitados se llevó a cabo por centrifugación.

8.2.9 Espectrometría infrarroja.

Una primera caracterización de los taninos se realizó trabajando en el espectro infrarrojo, para lo cual fue necesario preparar pastillas de aproximadamente 0,3-0,5 mm, con un contenido de 0,1 % de los extractos de quebracho o de ácido tánico empleado como referencia; como dispersante se utilizó bromuro de potasio.

Los espectrogramas obtenidos (Beckman 4260) no revelaron marcadas diferencias entre los extractos ensayados, constátandose la presencia de polifenoles por los puentes de hidrógeno entre los iones hidroxilo (máximos de absorción al número de onda $3400-3200\text{ cm}^{-1}$).

Las determinaciones mediante espectrometría infrarroja de los tanatos de hierro preparados en laboratorio en las condiciones mencionadas confirman por la reducida absorción en la banda $3400\text{ cm}^{-1}-3200\text{ cm}^{-1}$ (debida a las uniones inter e intra moleculares de los grupos hidroxilos) que la formación de los tanatos de hierro producen la quelación de los grupos hidroxilos de la estructura tánica del quebracho, Fig. 8.2).

8.3 Conclusiones

En los últimos años, la química de los compuestos tánicos ha tenido un alto desarrollo y muchos de los diferentes compuestos y sus correspondientes estructuras han sido identificados. A causa de este pronunciado progreso y dado que los taninos condensados están ampliamente distribuidos en todas las plantas, resulta de significación la realización de investigaciones extensivas sobre estos compuestos, particularmente desde el punto de vista de la corrosión-anticorrosión, las condiciones que afectan a las reacciones tanino-hierro y las propiedades de los productos obtenidos.

Bibliografía

- Erickson, M., Larsson, S., Miksche, G.E. - *Acta Chem. Scand.*, 27, 127, 1973
- Foo, L.Y., Karchesy, J.J. - *Chemistry and Significance of Condensed Tannins*, Ed. Hemingway, R.W. and Karchesy, J.J., Plenum Press, New York, 109-118, 1989
- Erstedt, G., Gustafsson, K. - *Wood Chem. Techn.*, 7, 65, 1987
- Jane, F.W. - 2nd Ed. Adam and Charles Black, London 1970
- Kashiwada, Y., Nonaka, G.L., Nishioka, J. - *Chem. Pharm. Bull.*, 34, 3208, 1986
- Makkar, H.P.S., Becker, K. - *J. - Agricultural and Food Chemistry*, 42, 731-734, 1994
- Neera, S., Fengel, D. - *Phytochemistry*, 36 (2), 481, 1994
- Ohara, S. *JARQ*, 28 (1), 70, 1994
- Porter, L.J., Foo, L.Y., Furneaux, R.H. - *Phytochemistry*, 24, 567, 1994
- Sealy Fisher, V.J., Pizzi, A. - *Holz Roh-Werkst*, 50, 212, 1992
- Streit, W., Fengel, D. - *Holzforschung*, 48, 15, 1994
- Streit, W., Fengel, D. - *Phytochemistry*, 36 (2), 481, 1994
- Yamaguchi, H., Higuchi, M., Sakata, J. - *Mokuzai Gakkaishi*, 37, 942, 1991

Tabla 8.I.
Influencia del número de extracciones

	Primera extracción	Lavado						Total
		1	2	3	4	5	6	
% taninos, sobre madera	8,9	5,6	2,9	1,8	1,3	1,1	0,8	22,4

Nota: Humedad de la madera de quebracho, 6,2 %.
El contenido de taninos se determinó por el método de Lowenthal.

Tabla 8.II
Influencia de la temperatura del agua de extracción

Temperatura	Taninos, %	No taninos, %
30-35	57	80
40-45	68	82
50-55	79	85
60-65	88	90
70-75	100	100
75-80	100	100
80-85	91	100

Nota: Los resultados se expresan relativos a la composición del extracto a 70-75 °C.
Los taninos se determinaron aplicando el método de Lowenthal y los no taninos por diferencia entre los componentes solubles y el nivel de taninos.

Tabla 8.III
Composición porcentual en peso*

	Madera	Extracto en polvo	Extracto seco (por cálculo)
Taninos**	22-23	60-62	72-74
No taninos***	2-3	6-7	7-8
Insolubles	67-70****	15-16	18-19
Humedad	6-7	15-18	----

* Se llevaron a cabo 6 extracciones (agua/aserrín, 3/1 en peso; 70-75 °C).

** Método de Lowenthal

*** Se calculó por diferencia entre el contenido de componentes solubles y el nivel de taninos.

**** Incluye las fibras de la madera

Tabla 8.IV
Oxidación del licor de quebracho,
30 días de exposición a la luz y al aire, a temperatura
de laboratorio

pH		Taninos sobre extracto sólido seco			No taninos sobre extracto sólido seco			Insolubles sobre extracto sólido seco		
Inicial	Final	Pi	Pf	Δ	Pi	Pf	Δ	Pi	Pf	Δ
5,02	4,84	14,624	14,164	-2,16	0,731	0,569	-0,76	5,931	6,580	+3,05
5,73	5,41	15,975	14,929	-4,91	1,278	1,725	+2,10	4,047	4,914	+4,07
6,97	6,39	17,732	16,678	-4,96	1,419	2,093	+3,17	2,105	2,991	+4,17
8,03	7,21	17,783	16,134	-7,74	2,134	3,044	+4,27	1,388	2,639	+5,87
9,14	8,17	17,942	15,777	-10,17	2,871	4,089	+5,72	0,472	1,862	+6,53

Nota: pH inicial: se ajustó con solución de NaOH 0,1 N

Pi y Pf: peso inicial y peso final, respectivamente, en g sobre 100 ml de licor

Δ: variación en % en peso sobre extracto sólido seco



Figura 8.1 Madera de quebracho, *Schinopsis* sp.: corte-sección longitudinal tangencial (SEM,200 X)

- a) tronco
- b) fibras
- c) rayos heterogéneos
- d) células parenquimales
- e) canales secretores radiales

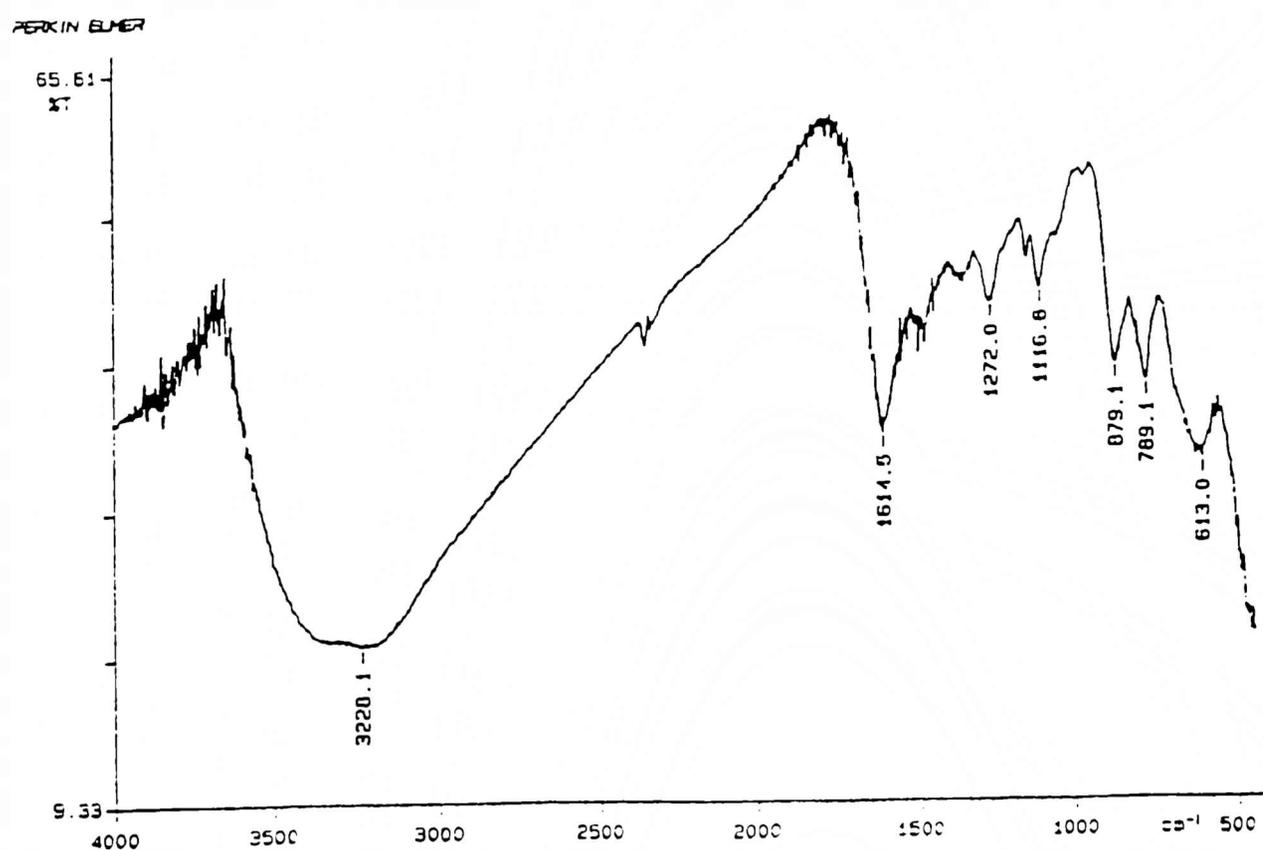


Figura 8.2 Espectro infrarrojo de los tanatos de hierro: la reducida absorción en la banda 3400-3200 cm^{-1} corresponde a los grupos hidroxifenólicos remanentes de los taninos originales.

CAPÍTULO 9

ELABORACIÓN Y ENSAYO DE IMPRIMACIONES TÁNICAS DE BASE ACUOSA

9. ELABORACIÓN Y ENSAYO DE IMPRIMACIONES TÁNICAS DE BASE ACUOSA

9.1 Introducción

A lo largo de los últimos años se han logrado significativos desarrollos en sistemas protectores de la corrosión; generalmente la eficiencia anticorrosiva depende en gran medida de la preparación de la superficie, ya que las mejores pinturas no aseguran una prolongada protección si se las aplica sobre una estructura que no está totalmente libre de óxido (Bagchi, 1994; Hare, 1993).

El tratamiento de las superficies corroídas continúa siendo hoy un gran desafío, a pesar de los métodos existentes. En el caso de un metal totalmente oxidado, la limpieza por chorro de arena ("sandblasting") o granallas ("gritblasting") genera una superficie de excelentes características para aplicar el sistema de pinturas; sin embargo, en algunos casos, no pueden seleccionarse por su alto costo, por problemas operativos de la estructura a proteger, por las dificultades en lograr una adecuada coordinación del arenado/aplicación de la primera capa del sistema de pinturas, etc. Otros tratamientos mecánicos (cepillado, lijado, etc.) no resultan eficientes para eliminar la totalidad de los productos de corrosión, particularmente en las cavidades generadas por la reacción anódica de disolución ("pitting"), (Feliú et al., 1993; Feliú, 1993; Matamala et al., 1994; Pfefferkorn, 1994).

Los pretratamientos de superficies basados en diferentes ácidos minerales presentan también serias limitaciones; así, por ejemplo las sales formadas generan ampollas de tipo osmótico. Por su parte, soluciones de ácido ortofosfórico no consiguen una verdadera pasividad: la reacción con las diferentes capas de óxido es marcadamente heterogénea (Jenal, 1993).

Las investigaciones llevadas a cabo en muchos institutos de diferentes países, empleando productos naturales de elevado peso molecular que forman complejos estables con los óxidos de hierro, pretenden obtener una reacción homogénea con los productos de la corrosión metálica (Des Lauriers, 1987; Favre et al., 1993;

Morcillo et al., 1992). Particularmente y debido a su significación comercial, los taninos extraídos del quebracho colorado han sido objeto de numerosos estudios.

Estos taninos naturales reaccionan rápidamente con las sales de hierro solubles formando intensos precipitados de color azul-negro; los iones férrico solvatados $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y los grupos hidroxilo de los fenoles presentes en los taninos condensados generan los complejos insolubles citados liberando iones $(\text{H}_3\text{O})^+$, lo cual explica el mayor rendimiento de la reacción a medida que el pH se incrementa; en ningún caso es conveniente superar el pH 6 debido a la significativa pérdida de taninos por oxidación (Baecker et al., 1991; Pizzi-Stephanov, 1993-1994-1995; Pizzi-Meikleham, 1995; Pizzi et al. 1995). En lo referente a las sales ferrosas en solución, éstas no forman complejos insolubles con los grupos hidroxifenólicos de los taninos; sin embargo, los iones $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ son rápidamente oxidados a iones $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ especialmente si la reacción es llevada a cabo bajo condiciones en las que hay acceso de oxígeno para permitir la oxidación y a valores de pH reducidos, y en consecuencia, también se observa la formación de precipitados de color-azul negro entre sales ferrosas y soluciones tánicas.

En este trabajo se estudiaron diversas variables de formulación de “primers” acuosos basados en taninos extraídos del duramen de la madera de quebracho colorado (*Schinopsis* sp.); estos “primers” fueron aplicados sobre chapas de acero con una preparación mecánica insuficiente para eliminar la totalidad de los productos de corrosión con el fin de establecer la influencia de las variables consideradas sobre la capacidad anticorrosiva de un sistema de pinturas.

9.2 Extracción y purificación de los caldos tánicos

La muestra de quebracho colorado (Provincia del Chaco, Argentina) se extrajo de un ejemplar vivo y sano, seleccionando únicamente madera de duramen (Streit et al., 1994). La muestra fue troceada, secada en estufa a 50 °C (humedad 4-6 %) y finalmente triturada en un molino de martillos, escogiendo la fracción que pasa por tamiz de 30 mesh.

La extracción se llevó a cabo en una cuba con doble camisa para permitir la calefacción (70-75 °C), empleando una relación agua destilada/madera 3/1 en peso y agitando intensamente durante aproximadamente 1 hora. Se realizó una lixiviación en las condiciones citadas y luego se llevaron a cabo dos extracciones; en estos casos el agua empleada fue el 50 % de la anteriormente citada debido a la retención de la misma en el aserrín en los lavados previos.

Posteriormente el licor tánico fue purificado con el objeto de eliminar gomorresinas e insolubles del caldo, que por el pequeño tamaño de partícula permanecen en el líquido en forma coloidal. El extracto se enfrió a 0-2 °C durante 24 horas y luego se centrifugó, recogiendo la capa sobrenadante libre de turbidez.

Luego se llevó a cabo la concentración de los caldos; para evitar los graves inconvenientes que generan las temperaturas elevadas (oxidación y pérdida de taninos), se empleó un sistema de concentración a vacío (aproximadamente 550-600 mm de mercurio), a una temperatura de 40 °C. La concentración final fue 18-20 °Bé (410-450 g de extracto sólido/1000 ml de licor), con un pH comprendido entre 4,5 y 5,0 según las experiencias.

Una solución analítica del licor purificado (0,4 % en peso de sólidos) evidenció, previa acidificación con gotas de ácido acético, un abundante precipitado con la incorporación de agua de bromo lo cual indica la presencia de taninos catéquicos (estructuras fuertemente polimerizadas, con núcleos bencénicos unidos por átomos de carbono) mientras que con una solución de acetato de plomo en medio ácido acético la precipitación no fue significativa, lo cual indica que el contenido de taninos pirogálicos o hidrolizables (estructuras débilmente polimerizadas, tipo poliéster) (Pizzi-Meikleham, 1995), no es cuantitativamente importante en los extractos de duramen de la madera de quebracho colorado.

El método de Lowenthal permitió determinar cuantitativamente el contenido de taninos en el licor purificado (Des Lauriers, 1987), éste se basa en que los taninos

son oxidados en solución por el permanganato de potasio en presencia de carmín de índigo empleado como indicador del punto final. Los resultados indican la presencia de 17,5 g de taninos expresados sobre 100 g de madera con una humedad del 6,3 % (una lixiviación y dos lavados posteriores en las condiciones citadas) o bien aproximadamente el 91,0 % en peso de taninos sobre el extracto seco libre de insolubles.

9.3 Elaboración de las imprimaciones. Ensayos

9.3.1 Composición de las muestras

Los "primers" fueron preparados en solución con diferentes concentraciones de taninos, desde 2,5 hasta 20,0 % en peso. El pH de las soluciones fue regulado con ácido ortofosfórico hasta alcanzar valores que oscilaron entre 1,5 y 4,5, con variaciones de 0,5 entre ellos; además se empleó un agente humectante con un nivel del 0,2 % en peso. En total se elaboraron por duplicado 56 muestras (8 concentraciones de taninos x 7 niveles de hidrogeniones).

9.3.2 Paneles para ensayo

Preparación de superficies

Se emplearon probetas de acero SAE 1010, decapadas y arenadas al grado A Sa 2 ½ de la Norma SIS 05 59 00/67 (rugosidad máxima $R_m=32 \mu\text{m}$) y expuestas a la intemperie durante 3 meses (Tabla 9.I), hasta alcanzar la total oxidación de la superficie (Pfefferkorn, 1994). Luego, se realizó un lijado para eliminar los productos de corrosión no firmemente adheridos a la base metálica, observándose un grado similar al C St 2 de la citada norma; posteriormente los paneles se lavaron con tolueno por inmersión.

Aplicación de la solución tánica y el sistema protector

La imprimación de base acuosa se aplicó con pincel, en una sola capa, sobre las probetas preparadas según lo arriba indicado. Se contempló como variable operativa, el tiempo de reacción (4 y 8 horas), el cual transcurrió en ambiente de laboratorio (humedad relativa 62-65 %, temperatura 15-18 °C).

El sistema de pinturas, también aplicado con pincel, estuvo constituido por una capa de pintura anticorrosiva ($40 \pm 5 \mu\text{m}$ de espesor de película seca), una de pintura intermedia ($25 \pm 5 \mu\text{m}$) y finalmente dos de terminación resistente a la acción de la radiación UV de la luz solar ($40 \pm 5 \mu\text{m}$). La composición de las pinturas se indica en la Tabla 9.II, llevándose a cabo la preparación en jarras de porcelana (molino de bolas) de 1,0 litros de capacidad total.

Como referencia se emplearon dos probetas preparadas aplicando directamente el mismo sistema de pinturas sobre el sustrato metálico, es decir sin imprimación tánica. Otras dos probetas incluyeron como pretratamiento una capa de ácido ortofosfórico al 15 %.

9.3.3 Ensayos realizados

Todos los paneles preparados fueron dispuestos en un bastidor a la intemperie con una inclinación de 45 grados y orientados hacia el norte. El tiempo de exposición fue, en todos los casos, de 24 meses. Sobre los paneles envejecidos, se realizaron los siguientes ensayos de laboratorio:

Grado de oxidación

El juzgamiento visual y microscópico se llevó a cabo empleando la Norma ASTM D 610, cuya escala varía desde 0 (aproximadamente 100 % de la superficie oxidada) hasta 10 (sin ataque o con menos de 0,01 % de la superficie corroída). Los valores intermedios son los siguientes: 9, menos que 0,03 % de la superficie oxidada; 8, menos que 0,1 %; 7, menos que 0,3 %; 6, menos que 1 %; 5,

aproximadamente 3 %; 4, aproximadamente 10 %; 3, aproximadamente 1/6 de la superficie oxidada; 2, aproximadamente 1/3 y finalmente 1, aproximadamente 1/2 de la superficie corroída.

Adhesión práctica

La evaluación de la tensión por tracción se llevó a cabo empleando un Elcometer Modelo 106 (ASTM D 4541). Primeramente, sobre las probetas se pegaron elementos de aluminio (un cm^2 en contacto con el sustrato) empleando un adhesivo a base de una resina epoxídica curada con una poliamida y luego, previa remoción del exceso de adhesivo alrededor del elemento de aluminio, se ubicó el dispositivo y se ejerció una fuerza de tracción creciente, a velocidad constante, hasta alcanzar la fractura. El dispositivo es de lectura directa y no incluye las fuerzas de fricción involucradas; se realizaron 10 determinaciones sobre cada panel estudiado y se calculó el valor medio.

9.4 Resultados y discusión

Los valores experimentales del grado de oxidación y de adhesión práctica obtenidos sobre las probetas expuestas a la intemperie durante 24 meses se indican, respectivamente, en las Tablas 9.III y 9.IV. Estos resultados se trataron estadísticamente según un diseño factorial del tipo $2 \times 7 \times 8$, es decir 112 combinaciones diferentes; cada combinación incluyó réplicas.

Se calculó la suma de cuadrados y los grados de libertad de cada efecto; dividiendo cada suma de cuadrados por el número de grados de libertad correspondiente se obtuvo la varianza estimada. Se acepta la hipótesis cero de que todos los efectos principales son iguales a cero, de modo que todas las estimaciones de la varianza serán independientes y se referirán a la misma cantidad estimada por la varianza residual, es decir la magnitud del "error experimental". Si la varianza de las fuentes citadas es tanto mayor que la basada en el error residual (experimental), la prueba de F indica que la razón de las varianzas observadas es

muy poco probable que haya ocurrido por azar. Si la prueba de F da un resultado positivo, la hipótesis cero cae. Se hará evidente que, en tal caso, la varianza no es simplemente proveniente del error experimental, sino de esa varianza más una variación adicional introducida por el hecho de que la modificación en el diseño fue significativa.

Las pruebas de F realizadas indican que la influencia de todos los efectos principales estudiados es significativa. Para interpretar los resultados experimentales se consideraron los valores suma de los mencionados efectos principales, tanto para los correspondientes al grado de oxidación como para los de adhesión práctica, Tabla 9.V. De las citadas tablas se deduce que para alcanzar la mejor eficiencia protectora, se debe seleccionar la mayor concentración de ácido ortofosfórico (pH 1,5), el más alto nivel de tanino (20,0 % en peso) y dejar transcurrir 8 horas en ambiente de laboratorio antes de la aplicación de la primera capa de pintura.

Los resultados indican que la incorporación de ácido ortofosfórico a las soluciones tánicas condujo a "primers" que mostraron una mejor resistencia a la corrosión y además una mayor adhesión práctica de la película: a medida que el contenido de ácido se incrementó la eficiencia de los "primers" mejoró, como lo indican las conclusiones del estudio estadístico. Resulta oportuno también mencionar que los ensayos demostraron que para alcanzar una satisfactoria estabilización de los óxidos metálicos fue más efectivo el empleo de algunas soluciones tánicas acidificadas con ácido ortofosfórico en lugar de soluciones con ácido ortofosfórico sólo al 15 %.

El "primer" aplicado sobre la superficie metálica reaccionaría en primera instancia a través del ácido fosfórico con los óxidos de hierro; además, en presencia de oxígeno y a un pH fuertemente ácido, el ion Fe^{2+} se oxida rápidamente a ion Fe^{3+} . A medida que el pH de la solución se incrementa por las reacciones de neutralización en la superficie del metal, la formación de una capa negra insoluble de tanato de hierro férrico está favorecida. Esta capa reticular retardaría las reacciones de

oxidación del sustrato metálico y en consecuencia el deterioro del esquema protector.

Con respecto al efecto concentración de taninos en las imprimaciones acuosas formuladas, éste mostró una influencia significativa sobre la eficiencia protectora. Observaciones microscópicas permitieron determinar que una gran cantidad de óxidos de hierro permanecieron en la superficie luego de la limpieza manual llevada a cabo, previo a la aplicación de los pretratamientos. La superficie presentaba "pits" y muchos óxidos estaban en su interior. Las soluciones tánicas humectaron dichos óxidos y fue observado una mayor cantidad de tanatos de hierro férrico en los lugares donde el espesor de la capa de óxidos era mayor. Las soluciones con mayor contenido de taninos presentaron una acción más homogénea sobre la superficie, lo cual explicaría la mejor performance alcanzada con 20 % de taninos en solución acidificada a pH 1,5: los quelatos azules obtenidos a temperatura ambiente mostraron un contenido de hierro acorde con las determinaciones realizadas por absorción atómica, entre 2,0 y 2,5 % en peso, lo cual fundamenta lo anteriormente citado. En consecuencia, la condición del panel (rugosidad de la superficie y principalmente la cantidad remanente de óxidos previo a la aplicación de la solución tánica) sería una variable importante a considerar para definir el óptimo nivel de taninos en la solución.

En lo referente al tiempo de reacción, los paneles con una capa de "primer" aplicada mostraron, sólo luego de algunas horas, la formación de las mencionadas capas reticuladas insolubles. Resultó evidente que los taninos no habían reaccionado completamente con la superficie luego de transcurridas 4 horas en ambiente de laboratorio, ya que existía solución tánica marrón sin reaccionar en algunas áreas más que los tanatos de hierro férrico de color azul-negro. Luego de 8 horas en las citadas condiciones la reacción fue completa y no fueron observadas áreas de taninos sin reaccionar.

Sin embargo, ensayos llevados a cabo paralelamente a los incluidos en este trabajo indicaron que el tiempo de reacción óptimo depende de la humedad relativa

del medio en que se disponen los paneles luego de la aplicación de la solución tánica. Las muestras mantenidas a 0 % de humedad relativa y a 15-18 °C mostraron una baja velocidad de formación de los quelatos oscuros a través del tiempo, mientras que a elevada humedad relativa (80 %) fueron observados cambios más rápidos y completos. En consecuencia, el tiempo de reacción depende de la humedad relativa y seguramente de la temperatura en que las soluciones tánicas son permitidas secar.

9.5 Conclusiones

- La observación visual y microscópica permitió concluir que los colores amarillo y rojo correspondientes a la capa de óxidos hidratada, luego del pretratamiento con las diferentes imprimaciones tánicas, evolucionó hacia el azul/negro haciéndose más intenso a medida que transcurría el tiempo. Las imprimaciones más eficientes (menor grado de oxidación y mayor valor de adhesión práctica) registraron el citado cambio de color en todo el espesor de la capa de óxido, es decir hasta la superficie metálica, según pudo constatarse en observaciones en corte de diferentes paneles experimentales.
- El ensayo de adhesión llevado a cabo sobre paneles envejecidos permitió concluir que el empleo de algunos de los pretratamientos acuosos no contaminantes basados en taninos, más allá de modificar los valores absolutos de la tensión de tracción, influyen sobre el tipo de falla en la fractura. Las imprimaciones de buen comportamiento presentaron una falla del tipo adhesivo/cohesivo, disminuyendo esta relación de áreas a medida que se incrementó la eficiencia del “primer” (menor grado de oxidación); en las muestras de referencia (sin pretratamiento) y en algunas con imprimaciones no efectivas, la falla fue del tipo adhesivo propiamente dicho.
- El menor grado de oxidación y la mayor adhesión práctica registrados cuando se emplearon algunos de los “primers” tánicos formulados (con respecto a los paneles de referencia, es decir sin pretratamiento), indican que las moléculas de

los taninos extraídos de la madera del duramen de quebracho pueden formar compuestos complejos de hierro sobre una superficie metálica en forma de capas reticulares insolubles, mejorando la vida útil del sistema de pinturas.

Bibliografía

- Baecker, A., Schnippenkoetter, W., Shelver, G., Scherer, U. - *Material und Organismen*, 26 (4), 269, 1991
- Bagchi, D. - *Finish*, 1 (2), 25, 1994
- Des Lauriers, P.J. - *Materials Performance*, 26 (11), 35, 1987
- Favre, M., Landolt, D. - *Corros. Sci.*, 34 (9), 1481, 1993
- Feliú S. - *Corros. Sci.*, 35 (5-8), 1351, 1993
- Feliú, S., Morcillo, M., Feliú S. Jr. - *Annual corrosion. Corros.Sci*, 34 (3), 403, 1993
- Hare, C.H. - *J. of Prot. Coat. Linings*, 10 (1), 57, 1993
- Jenal, L. - *Applica*. 100 (21), 32, 1993.
- Matamala, G., Smeltzer, W., Droguett, G. - *J. Sci. Eng. Corros.*, 50 (4), 270, 1994
- Morcillo, M. et. al. - *J. Sci. Eng. Corros.*, 48 (12), 1032, 1992
- Pfefferkorn, J. - *Applica*, 101 (20), 12, 1994
- Pizzi, A., Stephanov, A. - *J. Appl. Polym.Sci.*, 50 (12), 2105, 1993
- Pizzi, A., Stephanov, A. - *J. Appl. Polym.Sci.*, 51 (13), 2109, 1994
- Pizzi, A., Stephanov, A.- *J. Appl.Polym.Sci.*, 51 (13), 2125, 1994
- Pizzi, A., Meikleham, N., Stephanov, A. - *J. Appl. Polym. Sci.* 55 (6), 929, 1995
- Pizzi, A., Meikleham, N. - *J. Applied Polym. Sci.*, 55 (8), 1265, 1995
- Streit, W., Fengel, D. - *Phytochemistry*, 36 (2), 481, 1994.

Tabla 9.I
Estación experimental Cidepint, La Plata (Argentina)

Posición geográfica	Latitud Longitud	34° 50' S 57° 53' W
Condiciones atmosféricas, años 1994 y 1995	Temperatura media (°C) Humedad media (%) Precipitaciones (mm/año) Dióxido de azufre medio (mg/m ² día)	16,7 78,8 1104 6,66
Velocidad de corrosión típica, años 1994 y 1995	Acero (mg/dm ² día)	5,44

Tabla 9.II
Composición base de las pinturas, % en peso sobre sólidos*

Componentes	Anticorrosiva	Intermedia	Terminación
Dióxido de titanio	-	-	38,2
Fosfito básico de cinc	33,7	-	-
Oxido de hierro micáceo	-	41,9	-
Oxido férrico	16,7	-	-
Barita micronizada	-	6,1	-
Talco micronizado	16,8	3,1	-
Caucho clorado grado 20	23,0	34,2	15,3
Resina alquídica**	-	-	45,9
Parafina clorada 42 %	9,8	14,7	-
Secantes	-	-	0,6
PVC %	45,0	25,0	15,0

* Mezcla solvente: Aromasol H/aguarrás mineral, 4/1 en peso.

** De soja, media en aceite (70 % de sólidos).

Tabla 9.III
Grado de oxidación (ASTM D 610)
24 meses de exposición a la intemperie (Estación La Plata)

1. Imprimación tánica (4 horas) y sistema de pinturas

pH solución tánica	Concentración de taninos, % en peso							
	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0
1,5	4	5	5	5	6	6	7	7
2,0	4	5	6	6	6	6	6	7
2,5	4	4	5	5	5	5	5	6
3,0	4	4	4	4	5	5	5	6
3,5	4	4	4	5	5	4	5	6
4,0	3	4	4	5	4	4	5	5
4,5	3	4	4	4	4	4	5	5

2. Imprimación tánica (10 horas) y sistema de pinturas

pH solución tánica	Concentración de taninos, % en peso							
	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0
1,5	6	6	6	7	8	9	9	10
2,0	5	5	6	6	8	9	9	9
2,5	5	5	5	6	8	9	9	9
3,0	4	5	5	6	8	8	8	8
3,5	4	5	5	5	7	7	7	8
4,0	4	5	5	5	7	7	7	7
4,5	4	5	5	5	6	7	7	7

3. Sistema de pinturas (ácido ortofosfórico al 15 % como pretratamiento)

Grado de oxidación = 5

4. Sistema de pinturas (ensayo de referencia, sin pretratamiento)

Grado de oxidación = 4

Tabla 9.IV
Adhesión práctica, kg.cm⁻²
24 meses de exposición a la intemperie (Estación La Plata)

1. Imprimación tánica (4 horas) y sistema de pintura

pH solución tánica	Concentración de taninos, % en peso							
	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0
1,5	6	7	7	7	8	9	10	10
2,0	6	7	7	7	8	8	9	10
2,5	6	6	7	7	7	7	9	9
3,0	5	5	6	7	7	7	9	9
3,5	5	5	6	7	7	6	8	9
4,0	5	5	5	6	6	6	8	9
4,5	4	5	5	6	6	6	7	8

2. Imprimación tánica (10 horas) y sistema de pinturas

pH solución tánica	Concentración de taninos, % en peso							
	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0
1,5	7	8	8	9	10	11	12	13
2,0	7	8	8	9	9	11	11	12
2,5	7	7	7	8	9	10	11	11
3,0	6	6	7	9	8	9	10	11
3,5	6	6	7	8	8	9	9	11
4,0	5	6	6	7	8	9	9	10
4,5	5	6	6	7	8	9	9	10

3. Sistema de pinturas (ácido ortofosfórico al 15 % como pretratamiento)

Adhesión práctica* = 7 kg . cm⁻² (24 meses a la intemperie)

Adhesión práctica* = 11 kg . cm⁻² (72 horas de secado)

* Tipo de falla: adhesiva propiamente dicha (90 %)

4. Sistema de pinturas (ensayo de referencia, sin pretratamiento)

Adhesión práctica* = 6 kg . cm⁻² (24 meses a la intemperie)

Adhesión práctica* = 10 kg . cm⁻² (72 horas de secado)

* Tipo de falla: adhesiva propiamente dicha (100 %)

Tabla 9.V
Resultados estadísticos

Efectos principales		Valores suma de los efectos principales	
Tipo	Nivel	Grado de oxidación	Adhesión práctica
Tanino, %	2,5	58	80
	5,0	66	87
	7,5	69	92
	10,0	74	104
	12,5	87	109
	15,0	90	117
	17,5	94	131
	20,0	100	142
pH	1,5	106	142
	2,0	103	137
	2,5	95	128
	3,0	89	121
	3,5	85	117
	4,0	81	110
	4,5	79	107
Tiempo de reacción, h	4	271	389
	8	367	473

CAPÍTULO 10

TANATOS DE ESTAÑO Y TANATOS DE HIERRO EN PINTURAS ANTICORROSIVAS

CAPÍTULO 10. TANATOS DE ESTAÑO Y TANATOS DE HIERRO EN PINTURAS ANTICORROSIVAS

10.1 Introducción

El término corrosión define generalmente a la alteración de los materiales promovida por el medio ambiente. La corrosión involucra, considerando la naturaleza del medio metálico, un ataque químico o electroquímico: el medio en el que se producen los procesos electroquímicos está caracterizado por su conductividad iónica.

Por este motivo, las reacciones de oxidación del hierro y el acero son generalmente de tipo electroquímico y sumamente complejas, ocurren no solamente sobre sustratos metálicos desnudos sino también sobre superficies protegidas aparentemente por pinturas. En los últimos años la contaminación ambiental ha contribuido al desarrollo de los procesos de corrosión.

Las películas inorgánicas u orgánicas tienen como finalidad retardar este fenómeno. Desde un punto de vista fisicoquímico, una pintura es un sistema formado por la dispersión de un sólido en un medio líquido llamado vehículo. Para que una pintura alcance las propiedades deseadas es necesario una cuidadosa selección del tipo y contenido de los diferentes componentes de cada una de las formulaciones. Las pinturas anticorrosivas usualmente contienen pigmentos que son particularmente peligrosos contribuyendo de esta manera a la contaminación ambiental (Smith, 1995; Fowler, 1995).

Por tal motivo, se realizan numerosos estudios con el propósito de evaluar la toxicidad de los pigmentos convencionales y regular su empleo mediante reglamentaciones gubernamentales. En su reemplazo, fueron propuestos fosfatos, boratos, molibdatos y silicatos (Ericson, 1995; Kopecny et al., 1995; Morgan, 1995; Rao et al., 1995); también han resultado efectivos los pigmentos del tipo barrera con estructura laminar como el óxido de hierro micáceo.

El objetivo fundamental de este trabajo ha sido la preparación en condiciones de laboratorio, de tanatos de hierro y estaño para ser utilizados como inhibidores no tóxicos en pinturas anticorrosivas y realizar ensayos de evaluación de sus propiedades más importantes para evaluar su eficiencia en servicio.

10.2 Preparación de los tanatos metálicos

10.2.1 Extracción de los tanatos condensados

El duramen de la madera de quebracho colorado (*Schinopsis* sp., Provincia del Chaco, Argentina) fue seleccionado como materia prima; la muestra fue extraída de un árbol vivo y sano. La lixiviación se llevó a cabo en las condiciones mencionadas en trabajos previos (Tonello et al., 1997; Giúdice et al., 1997). En resumen, ella consistió en triturar la madera de duramen en un molino de martillos previo secado en estufa a 50 °C hasta alcanzar una humedad del 4-6 %, dejar en maceración 3 horas a temperatura ambiente y luego 1 hora con fuerte agitación a 70-75 °C (relación agua destilada/aserrín 3/1 en peso), y finalmente realizar dos extracciones posteriores en las condiciones arriba citadas, previa filtración.

Los extractos presentaron marcada turbidez, con una concentración aproximadamente de 3 ° Bé (60 g de extracto sólido/ 1000 ml de licor) y un pH de 5,2. La composición de los extractos, expresada sobre sólidos, fue 72-74 % de taninos (método de Lowenthal), 7-8 % de no taninos (diferencia entre el contenido de componentes solubles y el nivel de taninos) y finalmente 18-19 % de insolubles (no incluye las fibras de la madera).

Posteriormente, los extractos en solución fueron purificados para eliminar las gomorresinas y los insolubles que por su pequeño tamaño de partícula permanecen en forma de coloides; ellos fueron separados por centrifugación previo enfriamiento a 0-2 °C durante 24 horas. Finalmente, los extractos fueron concentrados mediante un sistema operando a vacío (aproximadamente 550-600 mm de mercurio), a una temperatura inferior a los 40 °C, alcanzando un valor final de 18-20 ° Bé (410-450 g

de extracto sólido/1000 ml de licor). Este extracto concentrado presentaba un aspecto claro y libre de turbidez, y un pH comprendido entre 4,5 y 5,0.

Este extracto final fue caracterizado cualitativamente empleando una solución analítica de 0,4 % de taninos, previamente acidificada con gotas de solución de ácido acético: se observó abundante precipitación con agua de bromo, lo cual indica la presencia de taninos condensados y prácticamente ausencia de precipitación con acetato de plomo en solución, lo que permite concluir que la concentración de taninos pirogálicos no es significativa desde un punto de vista cuantitativo en la madera de duramen del quebracho colorado empleado en la experiencia.

10.2 Elaboración de los pigmentos inhibidores.

La elaboración se llevó a cabo partiendo de extractos concentrados y sulfato ferroso heptahidratado o cloruro estannoso dihidratado, a temperatura ambiente y condiciones controladas. La reacción entre los cationes y los grupos hidroxifenólicos de los taninos condensados fue inmediata, generando un precipitado azul-negro con el hierro y marrón claro con el estaño, los precipitados mencionados fueron denominados tanatos de hierro y tanatos de estaño, respectivamente.

Los precipitados fueron separados por centrifugación, lavados en varios ciclos con agua destilada y finalmente secados a 50 °C hasta peso constante. Se llevaron a cabo diferentes ensayos para determinar las características de los tanatos metálicos preparados.

10.3 Formulación de las pinturas

10.3.1 Pigmentación

Las muestras experimentales incluyeron como inhibidores los tanatos de hierro o de estaño preparados según el método antes descrito. El tetroxicromato de cinc se tomó como pigmento de referencia dado el eficiente comportamiento manifestado en trabajos anteriores; la tendencia actual es proceder a su reemplazo debido a la

supuesta acción cancerígena que presentaría (Amirudin et al., 1995; Aldcroft et al., 1995; Giúdice, 1994; Giúdice et al., 1994).

En todos los casos se emplearon dos pigmentos inertes en forma conjunta: óxido de hierro y talco micronizado, 50/50 en volumen. Las relaciones pigmento anticorrosivo/pigmentos complementarios considerados fueron 30/70, 40/60 y 50/50 en volumen.

10.3.2 Material formador de película

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

En este trabajo se estudió el comportamiento de pinturas pigmentadas con los tanatos metálicos citados basadas en un ligante epoxídico. Este ligante estuvo formado por una base con un equivalente epoxídico WPE de aproximadamente 455 y un endurecedor constituido por una poliaminoamida con un valor amínico en el rango 210-220. La mezcla solvente empleada estuvo compuesta por xileno (42,7 %), butanol (14,0 %) y un hidrocarburo oxigenado (42,7 %).

10.3.3 Concentración de pigmento en volumen

En general, las pinturas anticorrosivas están formuladas con una concentración de pigmento en volumen ligeramente por debajo de la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC). Cuando se alcanza la citada concentración, el ligante ocupa todos los huecos existentes entre las partículas de pigmento (Asbeck et al., 1948).

El CPVC se estimó a través de determinaciones de permeabilidad de películas libres empleando el método de Gardner (Koleske, 1995); los ensayos se realizaron por triplicado, promediando los resultados obtenidos. Posteriormente, se graficaron

los valores experimentales en función de los PVC considerados (se elaboraron muestras desde 30,0 hasta 50,0 %, con intervalos de 5,0 %). El punto de inflexión de esas curvas permitió estimar la concentración crítica de pigmento en volumen (aproximadamente 38-42 %). Finalmente, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos se seleccionaron dos PVC: 35,0 y 40,0 %.

10.4 Elaboración de las pinturas

Se realizó en escala de laboratorio por triplicado empleando un molino de porcelana de 1,0 litros de capacidad total. Las condiciones operativas del molino fueron especialmente consideradas a fin de obtener una eficiente dispersión de los pigmentos (del Amo et al., 1984).

Para la preparación se colocó en el molino la base constituida por la resina epoxídica disuelta en la mezcla de solventes, dispersando los pigmentos durante 24 horas. Fueron incorporados un humectante y un agente dispersante en las cantidades indicadas por los fabricantes, previo a la dispersión de los pigmentos.

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

El acelerador se mezcló con la base de la pintura inmediatamente antes de la aplicación en la relación propuesta por el fabricante (relación resina/endurecedor 2/1 en peso).

10.5 Ensayos experimentales

Se seleccionaron chapas de acero SAE 1010 de 150 x 80 x 2 mm. La superficie fue arenada al grado ASa 2 1/2 (Norma SIS 05 59 00/67) con una rugosidad máxima Rm de 40 μm . Las chapas se desengrasaron previamente y sobre ellas se aplicaron

las pinturas experimentales con un espesor promedio de película seca de 80 ± 5 micrometros. Después de 7 días de secado a 20 ± 2 °C se procedió a realizar los ensayos.

10.5.1 Resistencia a la niebla salina

Las muestras fueron colocadas en una cámara de niebla salina cuyas características de funcionamiento se ajustan a lo establecido en la norma ASTM B 117, sometiéndolas a pulverización con una solución de cloruro de sodio al 5 %; el pH de la solución fue 6,5-7,2 y la temperatura 35 ± 1 °C (Funke, 1979). Los paneles fueron observados a las 500, 1000 y 1500 horas de ensayo. El grado de oxidación fue calificado empleando la escala de la Norma ASTM D 610. Los ensayos se llevaron a cabo por triplicado, determinándose el valor medio de los resultados obtenidos.

10.5.2 Adhesión de la película

Normalmente se emplean un gran número de ensayos con el propósito de medir la adhesión de una película; los distintos ensayos aportan valores diferentes ya que dependen del tipo y forma de la interfase sustrato/película, la velocidad de aplicación de la fuerza, temperatura del ensayo, etc. A pesar de las dificultades mencionadas, es posible seleccionar un método para determinar la adhesión y obtener datos relativamente precisos controlando los factores que influyen sobre los resultados.

De acuerdo a lo mencionado, se empleó el equipo Elcometer Modelo 106 (ASTM D 4541) para medidas de adhesión en películas envejecidas en cámara de niebla salina durante 1500 horas de ensayo.

Se realizaron aproximadamente 10 determinaciones a temperatura ambiente (20 ± 2 °C) para cada pintura elaborada por triplicado para minimizar la dispersión de los resultados. Los valores de fractura de las pinturas ensayadas fueron expresados

respecto del vehículo envejecido durante 1500 horas en cámara de niebla salina (espesor de película seca $80 \pm 5 \mu\text{m}$).

10.5.3 Cámara con 100 % de humedad relativa

Se preparó otra serie de paneles para su ensayo en una cámara con una mezcla de vapor de agua saturada con aire a 40 °C de acuerdo a la norma ASTM D 2247.

Los sustratos fueron observados luego de 500, 1000 y 1500 horas de ensayo. El grado de ampollado fue evaluado de acuerdo a la norma ASTM D 714. El ampollado, observado correspondió exclusivamente al fenómeno de presión osmótica, es decir, a la difusión del agua a través de la película de pintura y no por corrosión. Estos ensayos también fueron realizados por triplicado.

10.6 Resultados y discusión

10.6.1 Propiedades típicas de los tanatos metálicos

Ensayos de absorción atómica permitieron determinar que la capacidad de formar complejos de los taninos condensados, en las condiciones antes mencionadas, osciló entre 2,0-2,5 % en el caso del hierro y entre 4,5-4,8 % para el estaño, ambos en peso sobre los taninos presentes en el complejo.

El reducido tamaño medio de partícula y su elevada área específica confirman la conclusión visual de que los precipitados son extremadamente finos y que por esa razón no son retenidos en su totalidad por el papel de filtro. Además, las observaciones microscópicas permitieron determinar ciertas características hidrofóbicas de los pigmentos, es decir que las partículas de ambos tanatos metálicos son repelidas por gotas de agua.

Otras propiedades de los tanatos de hierro y de estaño se incluyen en la Tabla 10.1. Las Figuras 10.1 y 10.2 muestran los espectrogramas infrarrojos correspondientes al tanato de estaño y al tanato de hierro respectivamente. En

ambos casos, la reducida absorción en la banda $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ corresponde a los grupos hidroxifenólicos remanentes de los taninos originales.

10.6.2 Grado de oxidación y adhesión práctica de las películas de pintura

Los resultados correspondientes a los ensayos en cámara de niebla salina (grado de oxidación) y de adhesión práctica (tensión de fractura) se trataron estadísticamente según un diseño factorial del tipo $2 \times 2 \times 3$ (dos pigmentos, dos concentraciones de pigmento en volumen y tres relaciones pigmento inhibidor/pigmentos complementarios, es decir 12 pinturas); cada combinación incluyó réplicas. Los valores incluidos en las Tablas 10.II (grado de oxidación) y 10.III (adhesión práctica) permitieron calcular la “varianza estimada”, realizándose posteriormente la prueba de Fisher (Giúdice et al., 1986): la consulta de las tablas respectivas (Li, 1964) indica que el PVC y la relación pigmento inhibidor/pigmentos complementarios (efectos P y R, respectivamente) mostraron una significativa influencia sobre el comportamiento de las muestras mientras que el tipo de pigmento inhibidor (efecto T) ejerció una acción carente de significación.

Para interpretar los resultados correspondientes a los paneles pintados (valores promedio de los ensayos realizados por triplicado) se consideraron los efectos principales; los valores medios se indican en la Tabla 10.IV.

En consecuencia, se deduce que para alcanzar la mejor eficiencia en cámara de niebla salina, luego de 1500 horas de ensayo, se debe seleccionar cualquiera de los dos pigmentos anticorrosivos preparados, la relación 50/50 en volumen y una concentración de pigmento en volumen de 40 %. Considerando el efecto R, en orden de importancia, a la relación 50/50, le siguieron luego la relación 40/60 (similar eficacia) y finalmente la relación 30/70; con respecto al efecto P, en el nivel siguiente a 40 %, se ubicó la concentración 35 %.

10.6.3 Grado de ampollamiento de las películas de pintura

Los resultados obtenidos en el ensayo a 100 % de humedad relativa (grado de ampollamiento) no pudieron ser interpretadas mediante el método estadístico citado anteriormente ya que la frecuencia de las ampollas no es calificada en forma cuantitativa por la norma ASTM D 714 empleada, a diferencia del tamaño de las mismas que son evaluadas en una escala numérica arbitraria de 10 a 0. Los valores medios para 500, 1000 y 1500 horas se observaron en la Tabla 10.V.

Los resultados correspondientes a los paneles pintados mostraron una tendencia aparentemente alta al ampollamiento en las composiciones en las cuales los valores de PVC fueron del 35 %; la resistencia al ampollamiento mejoró para un PVC de 40 % para ambos tanatos metálicos y para todas las relaciones pigmento inhibidor/pigmento complementario seleccionado.

La mayor tendencia de formar ampollas, cuando el PVC es 35 % podría ser atribuida a la menor permeabilidad de la película ya que mejora a medida que el PVC se incrementa, particularmente hasta niveles cercanos al valor crítico.

Teniendo en cuenta el tipo de tanato metálico y las relaciones pigmento inhibidor/pigmento complementario, no se observaron diferencias significativas.

10.7 Conclusiones

- Los resultados de laboratorio indican que los tanatos de hierro y de estaño preparados presentan un buen comportamiento, al menos en ensayos acelerados de niebla salina, con 100 % de humedad relativa, en ambos casos para 1500 horas de ensayo y adhesión práctica de películas envejecidas (cámara de niebla salina, 1500 horas).

Además, los tanatos metálicos elaborados no son tóxicos cumpliendo en consecuencia con las reglamentaciones vigentes en muchos países sobre contaminación y seguridad.

- Ambos pigmentos inhibidores preparados en esta experiencia mostraron baja solubilidad en agua; su alta resistencia a la formación de ampollas, correspondiente a un fenómeno osmótico, puede atribuirse a esta causa.

Por otra parte, sus bajas absorciones de aceite (aproximadamente 20 g/100 g permitieron la incorporación de altos niveles de pigmento en la formulación, con la ventaja que esto significa para este tipo de pinturas: la exigencia en forma simultánea de alta resistencia a la humedad, sin ampollamiento y una adhesión práctica de película adecuada.

- La concentración de pigmento en volumen y la relación pigmento inhibidor/pigmentos complementarios ejercen una significativa influencia sobre la eficiencia anticorrosiva de las muestras formuladas y elaboradas en escala de laboratorio. Para cada PVC considerado, un aumento de la relación pigmento inhibidor/pigmentos complementarios permitió alcanzar una mayor eficiencia anticorrosiva; para un PVC de 40 % mejoró la capacidad protectora de las muestras.

- A pesar de la dispersión de los resultados, es posible concluir que las pinturas con menor contenido de pigmento (PVC 35 %) fallaron cohesivamente (adhesión interna/adhesión del metal al sustrato) mientras que con mayores contenidos de pigmento (PVC = 40 %) la falla fue mayormente del tipo adhesiva.

- Las pinturas de mayor eficiencia estuvieron formuladas con un PVC de 40 % y una relación tanatos metálicos/pigmentos complementarios 30/70 en volumen. Estas pinturas presentaron un similar o ligero mejor comportamiento que la muestra patrón basada en tetroxicromato de cinc.

-Cumplido un período de almacenamiento de 6 meses luego de la incorporación de los tanatos metálicos a la base epoxídica, ésta demostró baja sedimentación y adecuada estabilidad en el envase. Luego de agregado el agente de curado las pinturas fueron aplicadas con sólo una ligera agitación previa.

Bibliografía

- Aldcroft, D., Black, J. - Surface Coat. Int., 77, (12), 495, 1995
- Amirudin, A., Barreau, C., Hellovin, R., Thierry, D. - Prog. Org. Coat., 25 (4), 339, 1995
- Asbeck, W.K., van Loo, M. - Ind. Eng. Chem., 41, 1470, 1949
- del Amo, B., Giúdice C., Rascio, V. - J. Coat. Technol. 56, (719) 63, 1984
- Ericson, G. - Am. Paint J. , 80 (4) , 53, 1995
- Fowler, H. - Modern Paint Coat., 85 (6), 28, 1995
- Funke, W. - J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (3), 63, 1979
- Giúdice, C., del Amo, B. - Rev. Iberoam. de Corrosión y Prot. , XVII (2), 141, 1986
- Giúdice, C.- European Coat. J. - (5) 292, 1994.
- Giúdice, C., Benítez, J. - Pitture e Vernici , 70, (11), 33, 1994
- Giúdice, C., del Amo, B.- European Coat. J., (7-8), 490, 1994
- Giúdice, C., Benítez, J., Tonello, M.- Pitture e Vernici, 73, (11), 10, 1997
- Koleske, J. - Paint Coat. Testing Manual, Ed. J. Koleske, ASTM STP 500, 252-258, 1995
- Kopečný, F., Srank, Z. - Pitture e Vernici, 72, (8), 23, 1995
- Li, J. - Statistical Inference, Edwards Brothers Ed. , Michigan, USA 1964
- Morgan, N. - Surface Coat. Int., 78, (7), 300, 1995
- Rao, A., Khismatrao, P. - Paintindia, 45, (3), 59, 1995
- Smith, L. - J. Prot. Coat. Linings, 12, (7), 73, 1995
- Tonello, M., Giúdice, C., Benítez, J. - Pitture e Vernici, 73, 14, 1997

Tabla 10.I
Propiedades típicas de los tanatos metálicos

Ensayo	Tanato de hierro	Tanato de estaño
Color	Azul-negro	marrón claro
Densidad, g.cm ⁻³	1,52-1,54	1,54-1,56
Absorción de aceite g/100 g	20,4	20,3
Tamaño de partícula (50,0/ 50,0 %), μm	2,9	2,7
Area superficial específica, m ² .g ⁻¹	1,2	1,3
Fe, % en peso	2,0-2,5	-----
Sn, % en peso	-----	4,5-4,8
Na, % en peso	0,6-0,7	0,1-0,2

Tabla 10.II
Ensayo en cámara de niebla salina (ASTM B 117)
Grado de oxidación (ASTM D 610)*

Pigmento inhibidor	Relación pigmento inhibidor/ pigmento complementario	PVC, %	Tiempo, horas		
			500	1000	1500
Tanato de hierro	30/70	35,0	9	7	6
	40/60		10	9	8
	50/50		9	9	8
	30/70	40,0	9	8	8
	40/60		10	10	9
	50/50		10	10	9
Tanato de estaño	30/70	35,0	8	8	7
	40/60		9	9	7
	50/50		10	9	8
	30/70	40,0	10	9	9
	40/60		10	10	9
	50/50		10	10	9
Tetroxicromato de zinc	30/70	40,0	9	9	8

Claves de la tabla: grado de oxidación 10, sin oxidación o menos de 0,01 % de superficie oxidada; 9, menos de 0,05 % de superficie oxidada; 8 menos de 0,1 % de superficie oxidada; 7 menos de 0,3 % de superficie oxidada; 6 menos de 1,0 % de superficie oxidada.

Tabla 10.III
Adhesión práctica, 1500 horas en cámara de niebla salina

Pigmento inhibidor	Relación pigmento inhibidor/ pigmentos complementarios	PVC, %	Valor de fractura, unidad adimensional
Tanato de hierro	30/70	35,0	1,43
	40/60		1,64
	50/50		1,71
	30/70	40,0	1,68
	40/60		1,79
	50/50		1,82
Tanato de estaño	30/70	35,0	1,53
	40/60		1,60
	50/50		1,72
Tetroxicromato de cinc	30/70	40,0	1,77
	40/60		1,85
	50/50		1,83

Nota: Adhesión práctica relación ligante original/ligante envejecido.

Tabla 10.IV
Grado de oxidación y adhesión práctica
(ensayo en cámara de niebla salina, 1500 horas; valores promedio)

Efecto más importante	Tipo	Grado de oxidación práctica	Adhesión
Pigmento inhibidor	Tanato de hierro	8,00	1,68
	Tanato de estaño	8,17	1,72
Concentración de pigmento en volumen	relación 30/70	7,50	1,60
	relación 40/60	8,25	1,72
	relación 50/50	8,50	1,77
Concentración de pigmento en volumen PVC	35 %	7,33	1,61
	40 %	8,33	1,79

Tabla 10.V
Cámara de humedad y temperatura (ASTM D 2247)
Grado de ampollamiento (ASTM D 714)*

Pigmento Inhibidor	Relación pigmento inhibidor/ Pigmento Complementario	PVC, %	Tiempo, horas		
			500	1000	1500
Tanato de hierro	30/70	35,0	8-F	8-M	7-M
	40/60		7-M	6-M	6-M
	50/50		8-M	8-M	7-M
	30/70	40,0	10	9-F	9-M
	40/60		9-F	9-F	8-F
	50/50		10	10	9-F
Tanato de estaño	30/70	35,0	8-F	8-M	7-M
	40/60		7-MD	6-MD	6-MD
	50/50		7-M	6-M	6-M
	30/70	40,0	10	10	9-F
	40/60		9-F	9-F	9-M
	50/50		10	9-F	9-M
Tetroxicromato de cinc	30/70	40,0	9-F	8-M	8-M

* Claves de la tabla: tamaño: 0, sin ampollas; 8, ampollas pequeñas fácilmente visibles al ojo desnudo; 6, 4 y 2 representa progresivamente tamaños mayores. Frecuencia: F, poca; M, mediana; MD mediana-densa D; densa.

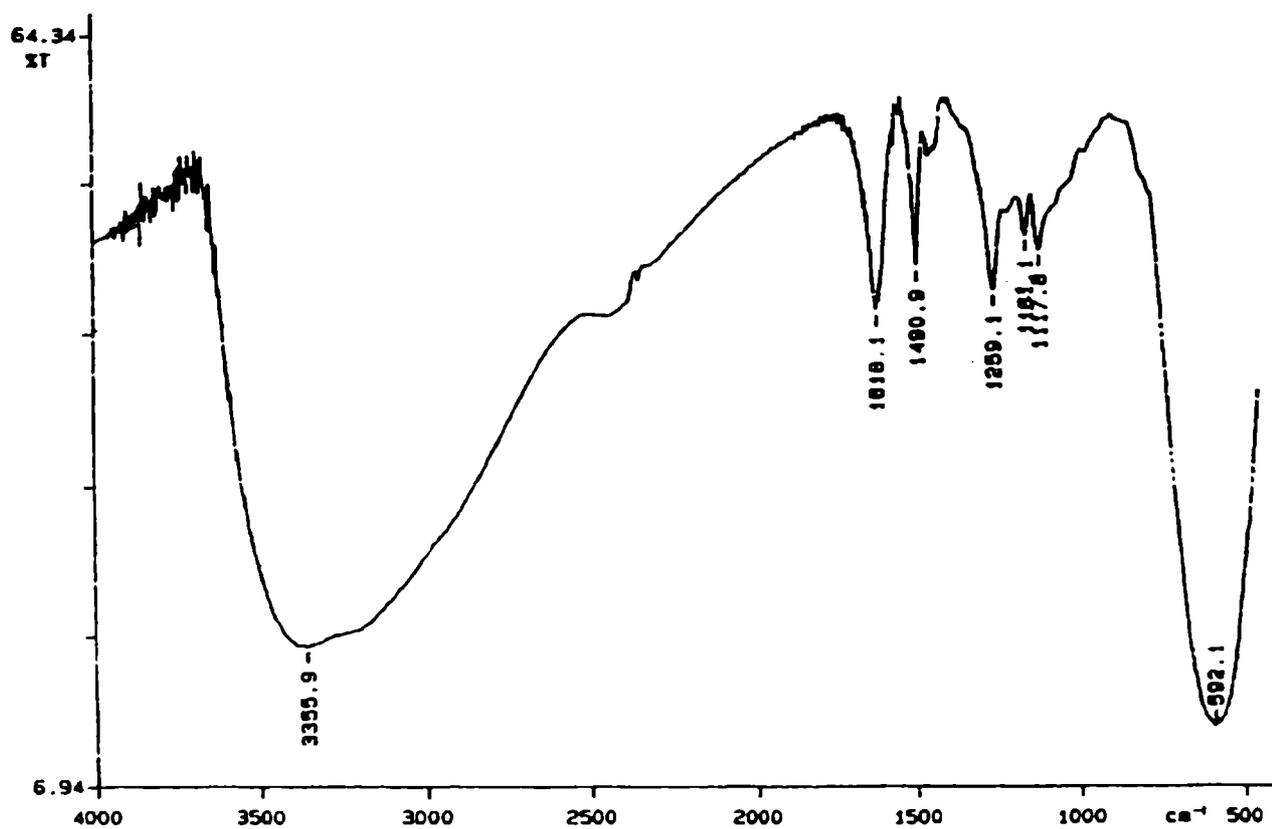


Fig. 10.1.- Espectro infrarrojo del tanato de estaño

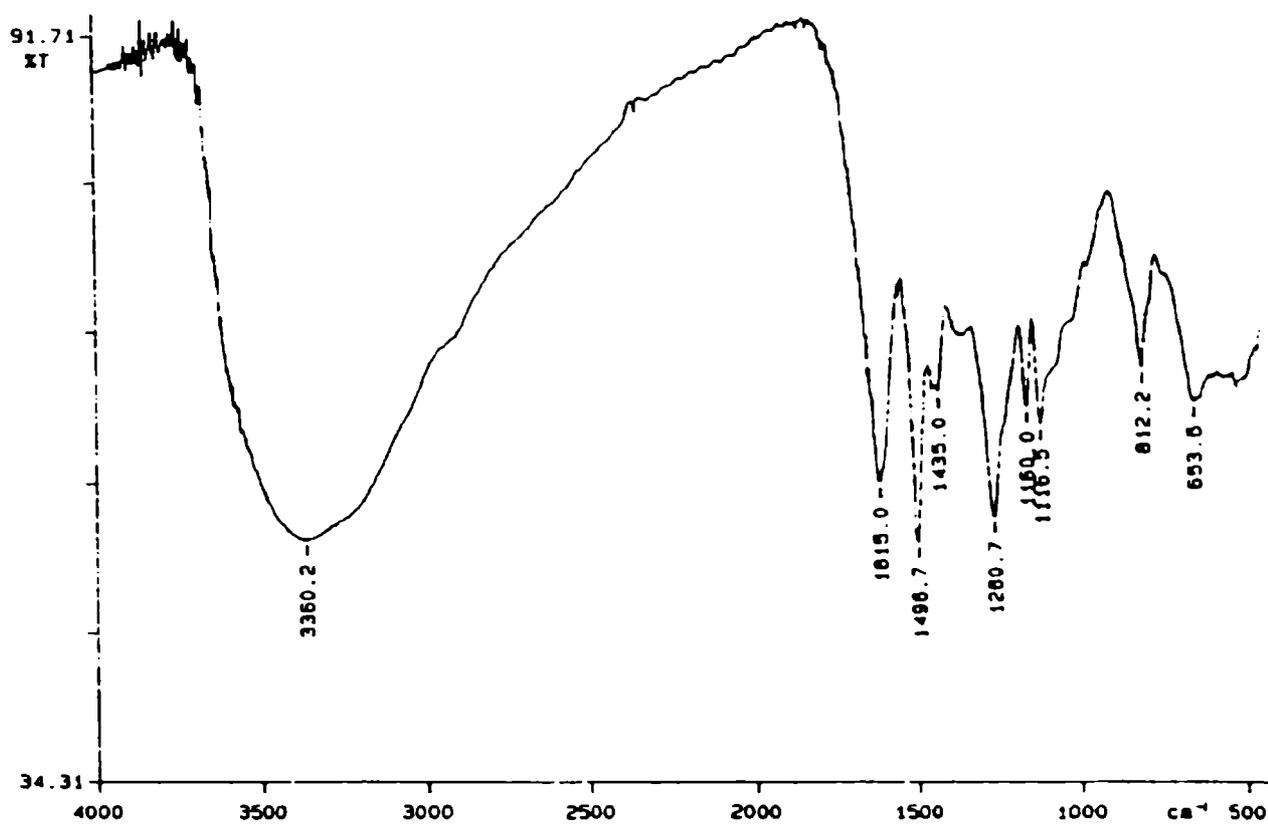


Fig. 10.2.- Espectro infrarrojo del tanato de hierro

CAPÍTULO 11

TANATOS METÁLICOS, EMPLEADOS COMO PIGMENTOS INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN

11. TANATOS METALICOS, EMPLEADOS COMO PIGMENTOS INHIBIDORES DE LA CORROSION

11.1 Introducción

Las propiedades y el comportamiento en servicio de una pintura anticorrosiva depende de la formulación, tecnología de elaboración, preparación de la superficie, método de aplicación y condiciones de secado de la película aplicada. El fabricante solamente puede controlar el tipo y contenido de los pigmentos, del ligante, del solvente, de los aditivos y también del proceso de dispersión.

Es decir, restan controlar algunas variables que pueden influir sobre el resultado final, haciendo inútiles todos los conocimientos tecnológicos volcados en esta tarea.

La reacción de oxidación del hierro o el acero es fundamentalmente de naturaleza electroquímica y muy compleja, ocurre no sólo sobre los sustratos metálicos desnudos sino también sobre aquéllos protegidos por pinturas; la función de una película de pintura es retardar este fenómeno. La contaminación ambiental ha acelerado, en los últimos años, los procesos de corrosión tanto sobre los sustratos metálicos adecuadamente preparados así como en aquéllos insuficientemente preparados para ser pintados; (Thomas 1989; Feliú et al.; Yamashita, 1994; Morcillo et al., 1997).

El comportamiento satisfactorio de una pintura depende de la distribución de los inhibidores de la corrosión en la película o interfase película /sustrato tal que permita al metal resistir el ataque del agua, iones y oxígeno, que penetra a través de la película seca expuesta en servicio.

Las investigaciones realizadas en institutos de diversos países empleando productos naturales de alto peso molecular para formar complejos estables, con óxido de hierro se proponen la obtención de una reacción homogénea con los productos de la corrosión metálica. En particular y por su importante significado

comercial, los taninos extraídos de la madera de quebracho han sido objeto de numerosos estudios (Favre et al, 1993; Gust et al, 1993; Mc Conkey, 1994. Estos taninos naturales reaccionan rápidamente con las sales solubles de hierro formando precipitados azul-negro intenso. Los iones Fe^{3+} hexahidratados y los grupos hidroxifenólicos presentes en los taninos condensados dan quelatos insolubles y liberan iones H_3O^+ que explican el mayor rendimiento de la reacción a medida que el pH aumenta. No resulta conveniente exceder el pH 6 ya que dá lugar a importantes pérdidas de taninos por oxidación.

Las sales de los iones ferrosos, aunque no forman compuestos insolubles con los grupos hidroxi-fenólicos de los taninos condensados se oxidan rápidamente, los iones $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ pasan a $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ especialmente si la reacción es llevada a cabo en condiciones en las que el acceso de oxígeno permite la oxidación y la obtención de valores reducidos de pH, en consecuencia las sales ferrosas al igual que las sales férricas también forman precipitados azul-negro oscuros.

En este trabajo se prepararon diferentes tanatos metálicos en condiciones controladas para ser utilizados como pigmentos inhibidores de la corrosión en pinturas de base epoxídica curadas con poliaminoamidas. Se evaluó la capacidad protectora de las pinturas formuladas en ensayos de laboratorio.

11.2 Parte experimental

Elaboración de los tanatos metálicos

Se extrajo una muestra de quebracho (Provincia de Chaco, Argentina) de un árbol sano y vigoroso seleccionando sólo el duramen. Aquéllas partes que no cumplen con las condiciones antes mencionadas se descartan. Fueron mencionadas en el capítulo 8, la preparación de las materias primas, las condiciones operativas para la extracción de los taninos, la purificación y concentración de los licores y la caracterización de las soluciones tánicas.

El extracto final obtenido tiene una concentración 18-20 °Bé (410-450 g/1000 ml de licor), es de aspecto claro y libre de turbidez, con pH entre 4,5 y 4,8. No se observaron en las condiciones normales de laboratorio fermentaciones ácidas, lo que permite suponer que el nivel de azúcares en el licor experimental es reducido. El contenido de taninos fue determinado aplicando el método de Lowenthal, (Des Lauriers, 1987; Erickson et al., 1973; Gellerstedt et al., 1987) alcanzando un valor medio sobre la madera de 22,1 % w/w (humedad del quebracho, 6,2 %).

En relación con la densidad de los extractos purificados, los valores varían entre 1,52 y 1,55 g.cm⁻³, a una humedad de 6 % en peso.

Además, el licor es básicamente del tipo catecol, ya que una solución analítica de aproximadamente 0,4 % de taninos, previamente acidificada con algunas gotas de ácido acético, muestra por agregado de agua de bromo, la formación de un precipitado abundante; por otra parte, si se agrega al licor acidificado una solución de acetato de plomo, el precipitado no es importante, el contenido de taninos pirogálicos en el extracto experimental no es cuantitativamente significativo.

La elaboración de los tanatos metálicos fue llevado a cabo partiendo del extracto concentrado y soluciones acuosas de sales de los siguientes iones metálicos: Ti (IV), Sn (II), Fe (III), Al (III) y Cr (VI) a temperatura ambiente y condiciones controladas.

La reacción entre los cationes y los grupos hidroxifenólicos de los taninos condensados en todos los casos fue inmediata, generando precipitados de diferentes colores.

Los tanatos metálicos se separaron por centrifugación, se repitieron diversos ciclos de lavado con agua destilada y finalmente se secaron a 50 °C hasta peso

constante. Se realizaron distintos ensayos para determinar las características de los tanatos metálicos.

Composición y elaboración de las pinturas

Las pinturas experimentales fueron formuladas incluyendo como pigmento inhibidor de la corrosión a los tanatos metálicos preparados, empleando como referencia al tetroxicromato de cinc debido al comportamiento eficiente demostrado hasta el presente (Giúdice et al, 1995). En todos los casos fueron complementados con otros dos pigmentos: óxido de hierro rojo y talco micronizado en relación 50/50 en volumen. La relación inhibidor/pigmento inerte también fue 50/50 en volumen.

Teniendo en cuenta el nivel de pigmento, se seleccionaron dos concentraciones de pigmento en volumen (PVC), 35,0 y 40,0 %. Fueron seleccionadas a partir de la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC) estimada para cada pintura llevando a cabo determinaciones de permeabilidad en películas libres aplicando el método Gardner los valores experimentales del CPVC variaron entre 38 y 42 %.

Respecto al material formador de película, se seleccionó una resina epoxídica de doble envase; la base con un peso por epoxi (WPE) de 450 y el endurecedor, una poliaminoamida con un valor amínico, en el rango de 210-220. La mezcla solvente contiene 42,4 % de xileno, 14,5 % de butanol y 43,1 % de metil isobutil cetona, expresada como % en peso.

Se empleó una arcilla modificada con aminas como agente reológico, el que fue agregado en forma de gel (1 % en peso sobre la pintura) luego de finalizada la dispersión del pigmento.

La elaboración de las pinturas fue llevada a cabo en escala de laboratorio, por duplicado, empleando un molino de un litro de capacidad total. Con el propósito de alcanzar una eficiente dispersión del pigmento, fueron ajustadas las

condiciones operativas del molino (del Amo et al., 1984). Se preparó en primer lugar por agitación una solución de la base epoxídica; el molino de bolas fue cargado con la mencionada solución y la totalidad de los pigmentos.

Previo a la dispersión, se incorporó el agente dispersante; y luego todos los componentes fueron dispersados en el molino durante 24 horas. Posteriormente, se agregó el agente reológico empleando un equipo de alta velocidad de agitación. Finalmente fueron mezclados la base y el agente de curado, relación 2/1 en peso, base epoxídica/endurecedor, antes de su empleo.

11.3 Ensayos experimentales

Se emplearon paneles de acero SAE 1010, de 150 x 80 x 2 mm, para los ensayos experimentales. La superficie fue arenada hasta el grado ASa 2 ½ (Swedish Standard SIS 05 59 00/67). El perfil de rugosidad obtenido con un Hommel Tester, modelo T 1000, indicó una rugosidad máxima (R_m) de 40 μm . Los paneles de acero fueron desengrasados con tolueno y aplicadas con pincel las diferentes pinturas experimentales. Los espesores de película seca fueron medidos con un Elcometer, modelo 300, empleando una chapa desnuda arenada y láminas patrones de espesores definidos como referencia.

El espesor de película medio fue de $80 \pm 5 \mu\text{m}$ luego de la aplicación de dos capas de pintura, con intervalo de aplicación de 24 horas. Los ensayos fueron realizados a $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, permaneciendo las probetas expuestas durante una semana, luego del pintado, para su curado.

Grado de oxidación. Todos los paneles preparados fueron ubicados en una cámara de niebla salina, de acuerdo a la norma ASTM B 117, 35 $^\circ\text{C}$ de temperatura y vaporizado continuo con solución de NaCl al 5 % de pH 6,5-7,2 (Funke, 1979).

Todos los paneles fueron evaluados luego de 1000 y 2000 horas de ensayo, determinando el grado de oxidación de acuerdo a la norma ASTM D 610. Esta

escala varía desde 0 (aproximadamente 100 % de la superficie oxidada) hasta 10 (sin oxidación o menos de 0,01 % de la superficie oxidada), considerándose también valores intermedios. Los ensayos fueron realizados por duplicado, calculándose luego los valores promedio.

11.3.2 Adhesión práctica de la película.

Las determinaciones fueron realizados en una cámara de niebla salina, de acuerdo a la norma ASTM D 4541. Este instrumento realiza mediciones directas, y no incluye las fuerzas de fricción sobre los ejes y engranajes.

Una probeta cilíndrica de aluminio se fija sobre la pintura a ensayar. Posteriormente una vez que el adhesivo ha curado totalmente, se somete la probeta a una fuerza de torsión a velocidad constante hasta que se alcanza la fractura, queda retenido este valor como la fuerza máxima soportada. La adhesión práctica fue obtenida en películas de pintura, ensayadas en cámara de niebla luego de 2000 horas, realizando aproximadamente 10 determinaciones, a temperatura ambiente (20 ± 2 °C), sobre cada panel para minimizar los errores de dispersión de datos. Los valores de fractura son expresados en kg. cm^{-2} .

11.4 Resultados y discusión

11.4.1 Características de los tanatos metálicos

Mediante ensayos de laboratorio fueron evaluados los contenidos de iones metálicos en los quelatos elaborados a partir de los taninos condensados naturales. Los valores fueron: para el titanio, hierro y estaño, aproximadamente 100 meq/100 g, para aluminio aproximadamente 500 meq/100 g y finalmente para cromo, 700 meq/100 g, Tabla 11. I.

Las partículas de los tanatos metálicos mostraron, a través de la observación visual directa y mediante microscopía óptica, en general, un tamaño medio muy pequeño y en consecuencia una gran área específica.

Coincidentemente, los precipitados son demasiado finos y por tal motivo no pueden ser retenidos en su totalidad mediante papel de filtro. Se completan las propiedades en la Tabla 11.I.

Un análisis de los espectros infrarrojos muestra una reducida absorción en la banda de los $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ debido a la presencia de grupos hidroxifenólicos remanentes del tanino original. En las Figuras 11.1 y 11.2 se observan los espectros infrarrojos del licor tánico original y el tanato de cromo, respectivamente.

Grado de oxidación y adhesión práctica

Estos resultados se observan en las Tablas 11.II y 11.III. Los valores experimentales fueron tratados estadísticamente de acuerdo a un diseño factorial del tipo 6×2 (seis inhibidores y dos concentraciones de pigmento en volumen), es decir 12 combinaciones; cada combinación fue preparada y ensayada por duplicado (réplicas).

Los valores presentados en las Tablas 11.II y 11. III permiten la estimación de la varianza y luego el test F (Giúdice et al., 1986); las tablas de la referencia (Li, 1964) indican que las variables consideradas en ese estudio (tipo de inhibidor y valores de PVC) mostraron una influencia importante sobre el comportamiento de las pinturas.

A fin de interpretar los resultados, se calcularon los valores totales para cada efecto estudiado para 1000 y 2000 horas de ensayo. Por lo tanto, los resultados permiten concluir que para poder obtener en los ensayos el mejor comportamiento, fue necesario seleccionar un PVC de 40 % y tanatos de titanio o aluminio como pigmentos inhibidores de la corrosión.

Considerando el efecto del PVC, para el valor 35 % se obtuvo un rendimiento inferior. Teniendo en cuenta el tipo de pigmento, los quelatos con hierro, estaño y

cromo en su composición mostraron en este orden una efectividad decreciente con respecto al tanato de titanio o de aluminio, Figuras 11.3, 11.4 y 11.5.

Las observaciones visuales y microscópicas de los cortes realizados en las películas de pintura permiten deducir que el color rojo en la interfase sustrato metálico/película debido al agregado de óxido de hierro rojo como pigmento inerte, evolucionó durante el ensayo hacia un color azul negro. Las pinturas que demostraron un mejor poder inhibidor de la corrosión (menor grado de oxidación y valores mayores de adhesión práctica) registraron el citado cambio de color en forma mas homogénea e intensa a medida que transcurría el ensayo en cámara de niebla.

En cambio, las superficies protegidas con estas pinturas basadas en tanatos metálicos pero con una baja eficiencia anticorrosiva particularmente de tanatos de cromo, luego de la remoción de la película por medio de una mezcla solvente adecuada mostraron, por observación con microscopio, una gran cantidad de imperfecciones correspondientes a los óxidos de hierro amarillos-rojos hidratados.

Partiendo de los tanatos originales, un alto contenido de ión metálico en estos tanatos, puede conducir a la reducción del contenido de los grupos hidroxifenólicos remanentes y por lo tanto a la formación de los compuestos azul-negro insolubles. Estos complejos podrían ser los responsables de retardar las reacciones de oxidación del metal y en consecuencia el deterioro del sistema protector.

Teniendo en cuenta el ensayo de adhesión práctica llevado a cabo sobre paneles envejecidos, pudo observarse una significativa influencia de las variables consideradas sobre los valores de fractura y también sobre el tipo de falla. A pesar de la gran dispersión de los resultados es posible concluir que algunos sistemas de pintura fallaron en forma cohesiva/adhesiva, Figura 11.6 mientras que otras muestras mostraron una fractura totalmente cohesiva Figura 11.7. Estos resultados indicarían una tendencia a fallar en forma cohesiva a medida que la eficiencia

mejora. La reacción entre el sustrato y el inhibidor explicarían este cambio de comportamiento.

Finalmente, algunas pinturas formuladas en este trabajo basadas en tanatos metálicos mostraron un comportamiento similar o ligeramente superior al de las muestras con tetroxicromato de cinc en su composición, empleadas como referencia.

Bibliografía

- del Amo, B., Giúdice, C., Rascio, V., - J. Coat. Technology, 56(719), 63, 1984.
- Des Lauriers, P. - Materials Performance, 26 (11), 35, 1987
- Erickson, M., Larsson, S., Miksche, G. - Acta Chem. Scand., 27, 127, 1973
- Favre, M., Landolt, D. - Corrosion Sci., 34 (9) 1481, 1993
- Feliú, S., Morcillo, M., Feliú, S. Jr. - Annual Corrosion Sci., 34 (3), 403, 1993
- Funke, W. - J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (3), 63, 1979
- Gellerstedt, G., Gustafson, K. - Wood Chem. Techn., 7, 65, 1987.
- Giúdice, C., Benítez, - J., Corrosion Reviews, 13 (2-4), 81, 1995
- Giúdice, C.A., del Amo, B., - Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, XVII (2), 141, 1986
- Gust, J., Bobrowicz, J. - J. Sci. Eng. Corros. 49 (1), 24, 1993
- Koleske, J.V. - Paint Testing Manual, ed. J.V. Koleske, STP 500, 252-258, 1995
- Li, J.C.R., - Statistical Inference. Edwards Brothers, Michigan, USA, 1964
- Mc Conkey, B. - Corrosion Australas, 20 (5), 17, 1995.
- Morcillo, M., Simancas, J. - J. Prot. Coat. & Linings, 14 (9), 40, 1997
- Streit, W., Fengel, D. - Phytochemistry, 36 (2), 481, 1994
- Thomas, N.L. - J. Prot. Coat, & Linings, 6 (12), 63, 1989
- Tonello, M.L., Giúdice, C., Benítez, J. - Pitture e Vernici, 73 (14), 9, 1997
- Yamashita, M. - Corrosion Sci., 36 (2), 283, 1994

Tabla 11. I
Características de los pigmentos inhibidores de la corrosión

Características	Tanato de titanio	Tanato de estaño	Tanato de hierro	Tanato de aluminio	Tanato de cromo
Color	marrón	marrón claro	azul-negro	marrón claro	marrón
Densidad, g.cm ⁻³	1.50	1.54	1.52	1.54	1.55
Absorción de aceite g/100g	20.2	19.8	20.0	20.5	20.4
Tamaño de partícula (50.0 / 50.0 %), μm	2.2	2.5	2.7	2.0	2.3
Area específica, m ² .g ⁻¹	2.5	2.2	2.1	2.8	2.5
Titanio, % en peso	1.20	--	--	--	--
Estaño, % en peso	--	2.97	--	--	--
Hierro, % en peso	--	--	1.86	--	--
Aluminio, % en peso	--	--	--	4.51	--
Cromo, % en peso	--	--	--	--	6.09

Tabla 11. II
Grado de oxidación (ASTM D 610)*

Pigmento	PVC, %	Tiempo**, horas	
		1000	2000
Tanato de titanio	35.0	10	9
	40.0	10	10
Tanato de estaño	35.0	9	8
	40.0	10	9
Tanato de hierro	35.0	9	8
	40.0	10	9
Tanato de aluminio	35.0	10	9
	40.0	10	10
Tanato de cromo	35.0	7	6
	40.0	8	7
Tetroxicromato de cinc	35.0	9	8
	40.0	9	9

* Clave de la tabla: grado de oxidación 10, sin óxido o menos de 0.01 % de la superficie oxidada; 9, menos de 0.03 % de la superficie oxidada; 8, menos de 0.1 % de la superficie oxidada; 7, menos de 0.3 % de la superficie oxidada; 6, menos de 1.0 % de la superficie oxidada.

** Cámara de niebla salina (ASTM B 117)

Tabla 11. III
Adhesión práctica de la película

Pigmento	PVC, %	Valor de fractura*, kg.cm ⁻²	Pérdida adhesión** %,
Tanato de titanio	35.0	24	17
	40.0	29	9
Tanato de estaño	35.0	23	21
	40.0	27	16
Tanato de hierro	35.0	23	21
	40.0	28	12
Tanato de aluminio	35.0	24	17
	40.0	29	9
Tanato de cromo	35.0	20	31
	40.0	23	28
Tetroxicromato de cinc	35.0	22	24
	40.0	25	22

* Paneles ensayados durante 2000 horas en cámara de niebla salina

** Relativa a los valores originales (sin ensayar)

Tabla 11. IV

**Valores totales de grado de oxidación y adhesión
práctica de película por cada efecto**

Efecto	Tipo	Grado de oxidación*		Adhesión práctica de película**, kg.cm ⁻²	Pérdida de adhesión***, %
		1000 h	2000 h		
Inhibidor	Tanato de titanio	20	19	53	26
	Tanato de estaño	19	17	50	37
	Tanato de hierro	19	17	51	33
	Tanato de aluminio	20	19	53	26
	Tanato de cromo	15	13	43	59
	Tetroxicromato cinc	18	17	47	46
Concentración de pigmento en volumen, PVC %	35	54	48	136	131
	40	57	54	161	96

* Ensayo en cámara de niebla salina

** Paneles ensayados durante 2000 h en cámara de niebla salina

*** En relación a los valores originales (sin envejecer)

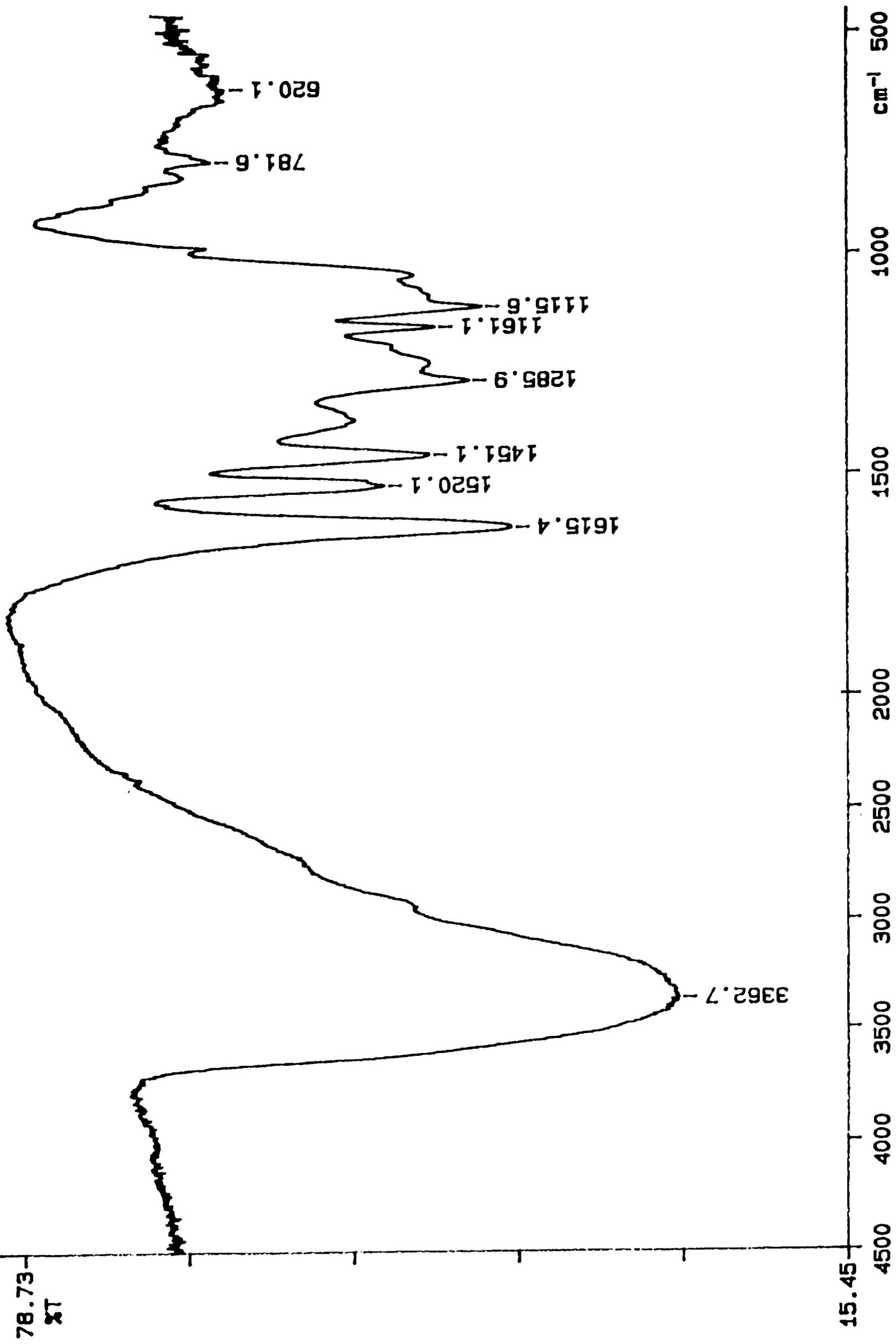


Figure 11.1

PERKIN ELMER

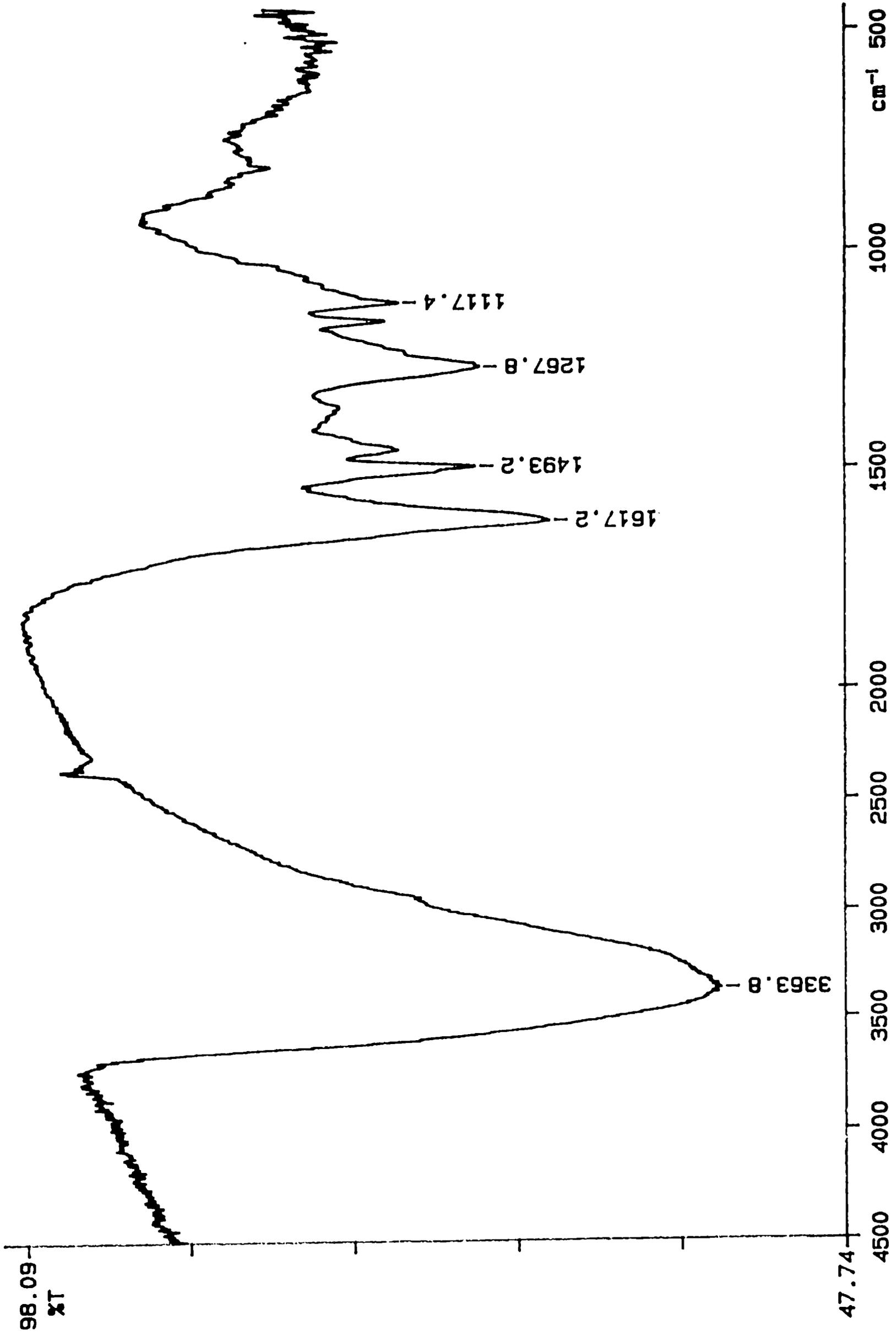
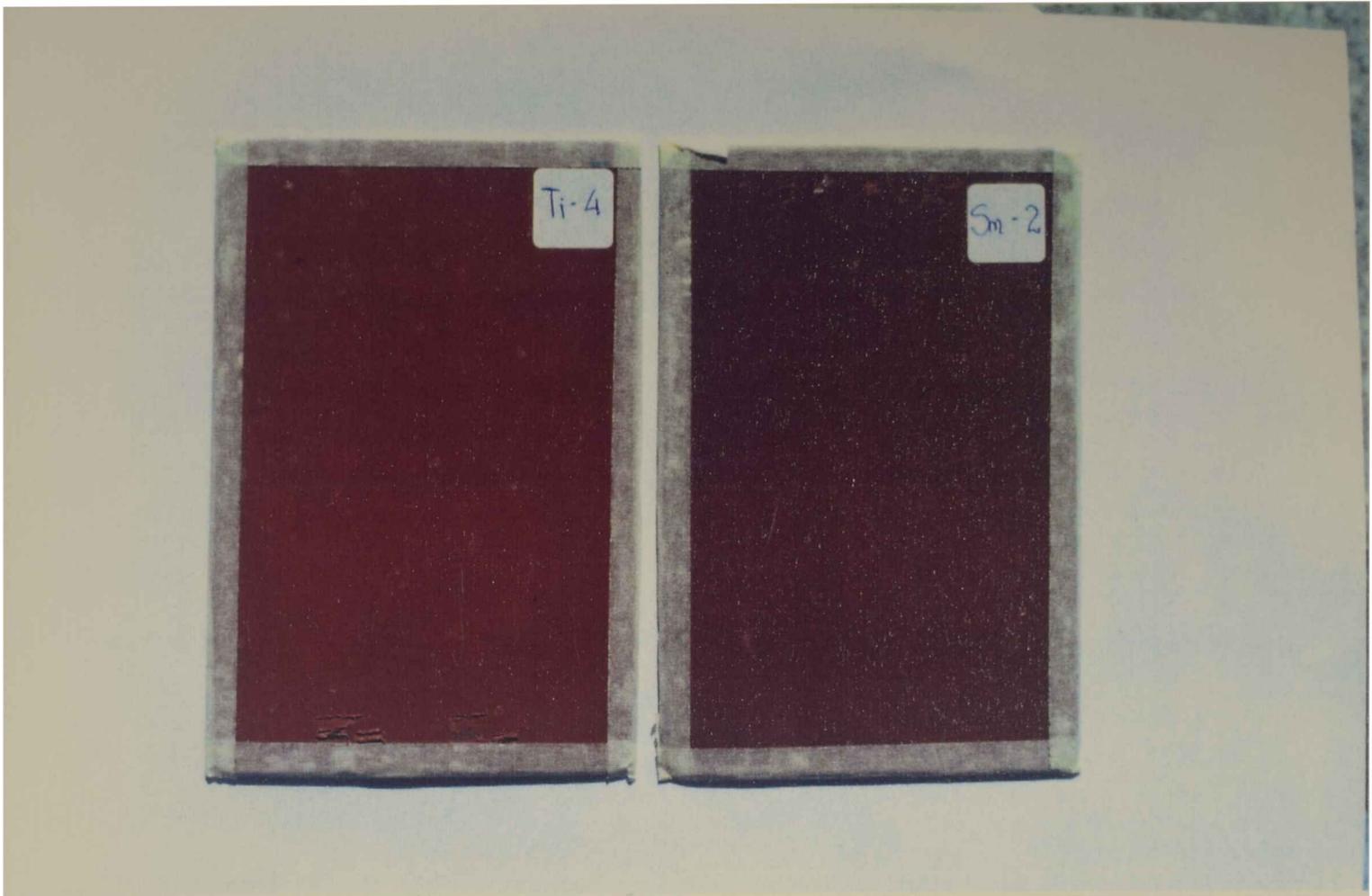
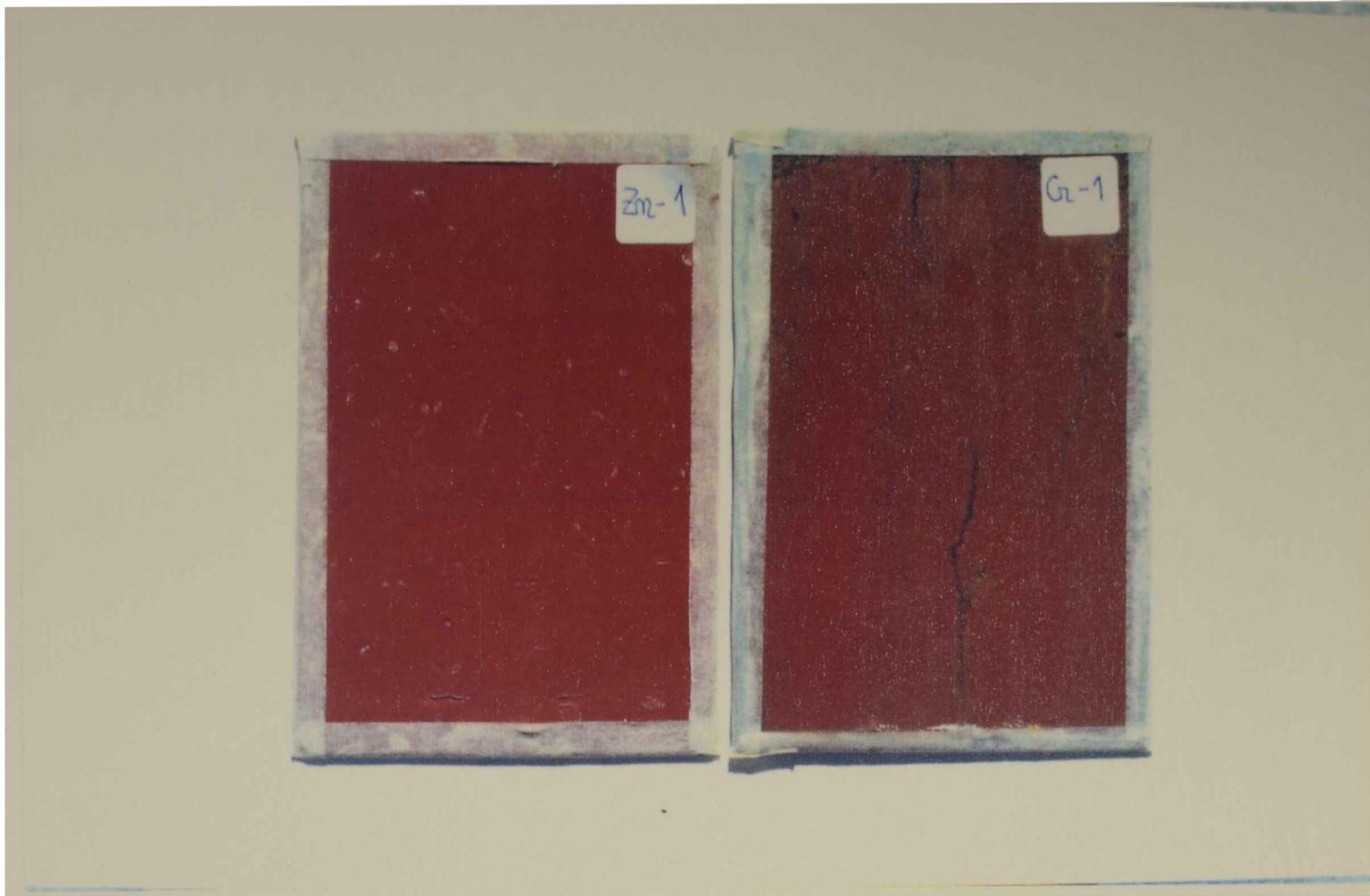


Figure 11.2



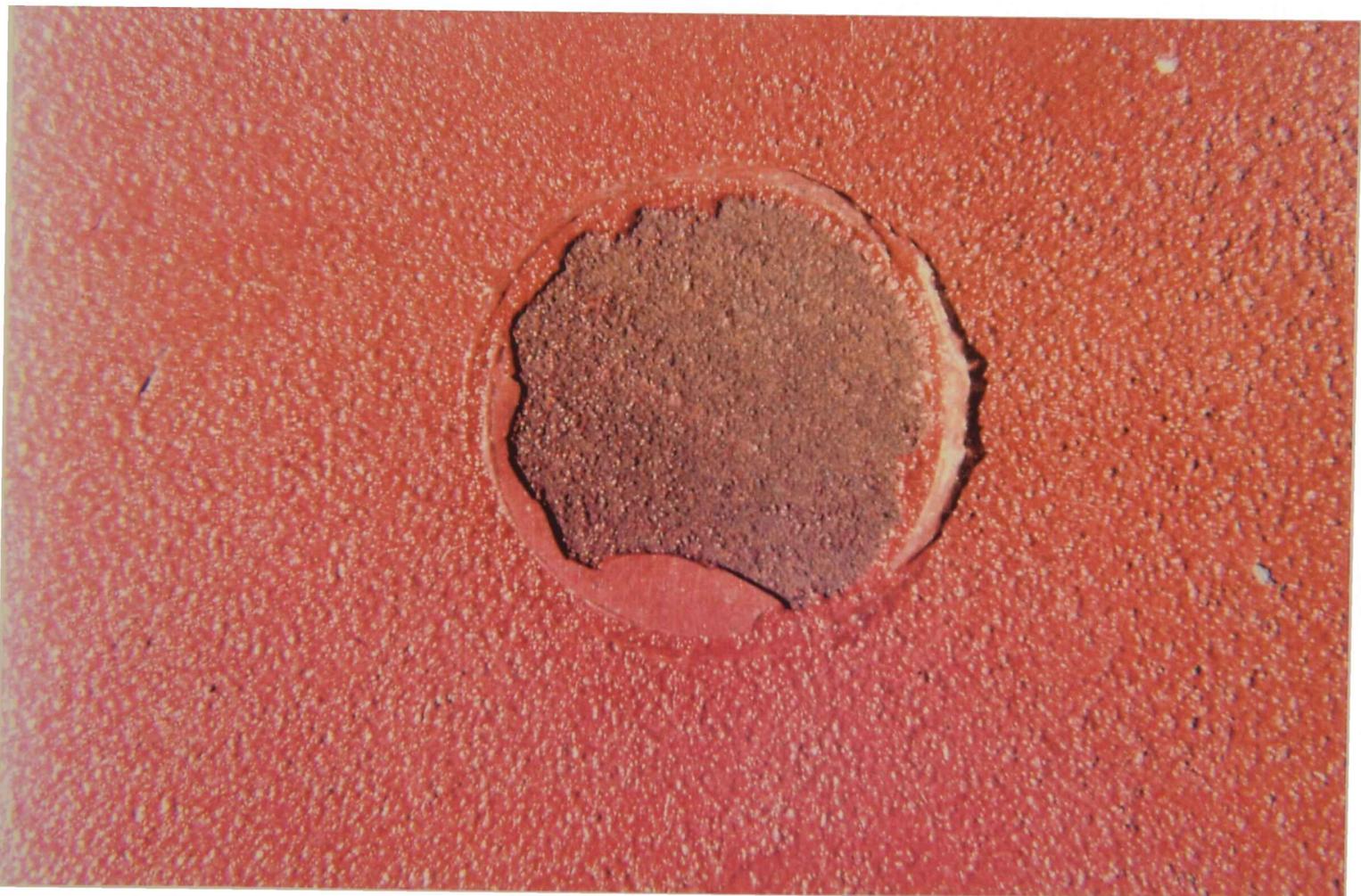
11.3. Paneles pintados ensayados para 2000 horas en cámara de niebla salina (PVC 40.0 %)
Pigmento inhibidor, tanato de titanio, grado de oxidación, 10. (izquierda)
Pigmento inhibidor, tanato de estaño, grado de oxidación, 9. (derecha)



11.4. Paneles pintados ensayados para 2000 horas en cámara de niebla salina (PVC 40,0 %)
Pigmento inhibidor, tetroxicromato de cinc, grado de oxidación, 9, (izquierda)
Pigmento inhibidor, tanato de cromo, grado de oxidación, 7, (derecha)



11.5. Falla adhesiva/cohesiva en la película (Elcometer); PVC 40 % pigmento inhibidor, tanato de cromo; grado de oxidación



11.6. Falla cohesiva de la película (Elcometer) PVC 40 %

CONCLUSIONES FINALES

CONCLUSIONES FINALES

Con el propósito de llevar a cabo el plan de trabajo de la tesis, se elaboraron ligantes a base de materias primas naturales o sintéticas y polímeros especiales de alto rendimiento, empleando un tanque agitado discontinuo, diseñado y optimizado en una etapa previa, (capítulo 2). Luego se realizó el estudio de las variables que afectan la dispersión en un molino de bolas (etapa fundamental en el proceso de elaboración de una pintura), no sólo para optimizar el mencionado equipo sino también para fijar normas de funcionamiento generales que le permitan al tecnólogo de pinturas determinar en forma confiable y expeditiva las variables fundamentales de molinos de bolas de diferente tamaño, ya sea de laboratorio, planta piloto o industrial, (capítulo 3).

Puede concluirse que haciendo un adecuado uso de los diagramas, tamaño de bolas vs espacio intersticial es factible predecir la mezcla de bolas de diferente tamaño con el que deberá trabajar la jarra del molino para obtener el espacio intersticial deseado; siendo posible también determinar cualquiera de las variables que están vinculadas entre sí, conociendo o definiendo las restantes. De tal manera que precisando el diámetro de la jarra D y los tamaños de la mezcla de bolas a emplear d_1 y d_2 quedará especificado el espacio intersticial generado I , para una determinada carga de bolas.

Además para cada tiempo de molienda fijado, ejemplo 24 horas, es posible conocer la velocidad de rotación óptima de un molino (lecturas de momento coeficiente mínimo, mejor dispersión) para cada equipo empleado. Por ejemplo, para una jarra de 3,3 litros deberá girar a 66 rpm y para una de mayor tamaño 28,5 litros deberá hacerlo a una velocidad menor, 45 rpm.

Con este conocimiento se llevaron a cabo los posteriores estudios reológicos de pinturas anticorrosivas de bajo impacto ambiental en molinos de bolas de diferente capacidad total, equipos de alta velocidad de agitación, molinos verticales y horizontales, etc. (capítulo 4).

Los resultados de las experiencias realizadas en laboratorio señalan dos grandes cambios en las características reológicas de la dispersión de un pigmento en el vehículo durante la elaboración de pinturas y que dichos cambios fueron más pronunciados a bajas velocidades de corte $\dot{\gamma}$ y cuando la concentración de pigmento en volumen (para igual contenido de sólidos) fue elevada.

El primer cambio se registró en la viscosidad del sistema, a muy baja velocidad de corte, a medida que evolucionó el proceso dispersivo. El segundo cambio fue en la reología de la dispersión, es decir en la relación entre la viscosidad de la mezcla base ("mill base") y la velocidad de corte, a medida que la dispersión continuó.

El proceso de dispersión de los pigmentos puede ser optimizado seleccionando adecuadamente la velocidad operativa del equipo empleado para cada una de las etapas involucradas, es decir humectación, rotura mecánica de los flóculos y finalmente la estabilización: durante la dispersión una más alta velocidad de rotación del molino (mayor velocidad de corte $\dot{\gamma}$) conduce a un descenso de la viscosidad del sistema y en consecuencia a una mayor eficiencia del proceso (disminución de los tiempos correspondientes para cada una de las etapas mencionadas).

Los análisis reológicos resultaron un instrumento indispensable en la determinación del rendimiento de un esquema protector. Es necesario vincular las conclusiones ya mencionadas, con las obtenidas durante el almacenamiento para poder inferir cual será la eficiencia de un esquema protector en servicio.

El tiempo de dispersión de los pigmentos para la elaboración de una pintura anticorrosiva eficiente (indica las condiciones operativas del molino de bolas), debe ser adecuadamente seleccionado para alcanzar el mayor valor de CPVC, teniendo en cuenta los costos para cada caso. El contenido de agente dispersante debe ser elegido para cada sistema pigmento/vehículo, a fin de obtener la máxima eficiencia

de la etapa de dispersión y mejorar la estabilidad de la pintura durante el almacenamiento (valores altos de CPVC).

Resulta conveniente destacar que los sistemas de pinturas I, II y III estudiados, (capítulos 5-7), ofrecen diferentes opciones en el empleo de esquemas protectores de alto rendimiento, cuyas formulaciones fueron diseñadas para cumplir su finalidad en exigentes condiciones de ensayo (por ejemplo, estructuras costeras, embarcaciones de diferente tipo y tamaño, estructuras off-shore, etc.).

Las principales variables estudiadas estuvieron relacionadas con los ligantes (tipo de resina, tipo de plastificante, relación resina/plastificante, etc), con los pigmentos (tipo y contenido de pigmento inhibidor, tipo y contenido de extendedor, relación pigmento inhibidor/pigmento extendedor, con los aditivos (reológicos, dispersantes), con la tecnología de elaboración, con los ensayos en servicio (balsa experimental, carena de embarcaciones) y de laboratorio (ensayos acelerados, ensayos fisicoquímicos) y finalmente los cambios producidos durante su almacenamiento en el envase (comportamiento reológico, estabilidad de la dispersión, eficiencia anticorrosiva, etc.).

Por los resultados obtenidos en ensayos en servicio de larga duración, 36 meses de inmersión que incluyen 3 periodos de fouling intenso, debe destacarse el estudio de las pinturas antiincrustantes autopulimentables, capítulo 6, con ligantes basados en copolímeros organoestánicos, relación TBTM/MMA, 1/2 como consecuencia de un ajustado balance entre las características fisicomecánicas de la película y concentración de tóxico tanto orgánico como inorgánico (óxido cuproso) en la interfase película de pintura/agua de mar. En este caso debe tenerse en cuenta, particularmente, tanto el interés económico-operativo como ecológico, ya que es posible formular ligantes con diferentes velocidades de disolución y toxicidad para ser empleados en los diferentes tipos de embarcaciones a pintar.

Un caso similar resulta el empleo de pinturas antiincrustantes a base de resinato de calcio desproporcionado en sistemas heterogéneos de alto rendimiento,

capítulo 7. Esta resina combina las mejores propiedades que caracterizan a la colofonia WW, la colofonia WW desproporcionada y el resinato de calcio. Las pinturas antiincrustantes formuladas con resinato de calcio desproporcionado alcanzan rápidamente el estado estacionario de disolución sin lixiviar excesivamente el tóxico en la primera etapa luego de su inmersión. La velocidad de disolución del ligante (disminución del espesor de película seca) resulta prácticamente independiente del tiempo de dispersión de los componentes ácidos de la resina con los iones divalentes de los pigmentos durante el proceso de elaboración, que modifican la composición de la pintura y por lo tanto su incidencia sobre la bioactividad en servicio, es poco significativa.

Desde hace algunos años, en los países desarrollados ha habido un incremento en el número de reglamentaciones que controlan el uso de materias primas contaminantes en la industria de las pinturas. Por tal motivo, se han realizado numerosos estudios, (capítulos 8-11), basados en productos naturales tales como taninos condensados extraídos a partir del duramen del quebracho y otras especies forestales, que permitieron la obtención de tanatos metálicos no contaminantes como pigmentos inhibidores de la corrosión.

En el capítulo 8 se detalla el método de extracción y caracterización de los taninos de quebracho materia prima indispensable para la elaboración de imprimaciones tánicas de base acuosa no contaminantes.

Las investigaciones realizadas en la aplicación y ensayo de estos sistemas de pinturas (capítulo 9) nos permiten concluir que los colores amarillo y rojo correspondientes a la capa de óxidos hidratada, luego del pretratamiento con las diferentes imprimaciones tánicas, evolucionó hacia el azul/negro haciéndose más intenso a medida que transcurría el tiempo. Las imprimaciones más eficientes (menor grado de oxidación y mayor valor de adhesión práctica) registraron el citado cambio de color en todo el espesor de la capa de óxido, es decir hasta la superficie metálica, según pudo constatarse en observaciones en corte de diferentes paneles experimentales.

El ensayo de adhesión llevado a cabo sobre paneles envejecidos sugiere que el empleo de algunos de los pretratamientos acuosos no contaminantes basados en taninos, más allá de modificar los valores absolutos de la tensión de tracción, influyen sobre el tipo de falla en la fractura. Las imprimaciones de buen comportamiento presentaron una falla del tipo adhesivo/cohesivo, disminuyendo esta relación de áreas a medida que se incrementó la eficiencia del “primer” (menor grado de oxidación); en las muestras de referencia (sin pretratamiento) y en algunas con imprimaciones no efectivas, la falla fue del tipo adhesivo propiamente dicho.

Además, el menor grado de oxidación y la mayor adhesión práctica registrados cuando se emplearon algunos de los “primers” tánicos formulados (con respecto a los paneles de referencia, es decir sin pretratamiento), indican que las moléculas de los taninos extraídos de la madera del duramen de quebracho pueden formar compuestos complejos de hierro sobre una superficie metálica en forma de capas reticulares insolubles, mejorando la vida útil del sistema de pinturas.

Los resultados de los ensayos realizados a los tanatos de hierro y de estaño elaborados en escala de laboratorio, estudiados en el capítulo 10, presentaron un buen comportamiento, al menos en ensayos acelerados de niebla salina y cámara con 100 % de humedad relativa, en ambos casos para 1500 horas de ensayo y adhesión práctica de películas envejecidas (cámara de niebla salina, 1500 horas).

Ambos pigmentos inhibidores preparados en esta experiencia mostraron baja solubilidad en agua; su alta resistencia a la formación de ampollas, correspondiente a un fenómeno osmótico, puede atribuirse a esta causa. Por otra parte, sus bajas absorciones de aceite (aproximadamente 20 g/100 g) permitieron la incorporación de altos niveles de pigmento en la formulación, con la ventaja que esto significa para este tipo de pinturas: la exigencia en forma simultánea de alta resistencia a la humedad, sin ampollamiento y una adhesión práctica de película adecuada.

La concentración de pigmento en volumen y la relación pigmento inhibidor/pigmentos complementarios ejercen una significativa influencia sobre la

eficiencia anticorrosiva de las muestras formuladas y elaboradas en escala de laboratorio. Para cada PVC considerado, un aumento de la relación pigmento/inhibidor/pigmentos complementarios permitió alcanzar una mayor eficiencia anticorrosiva; para un PVC de 40 % mejoró la capacidad protectora de las muestras.

A pesar de la dispersión de los resultados, es posible concluir que las pinturas con bajo contenido de pigmento (PVC = 35 %) fallaron cohesivamente (adhesión interna/adhesión del metal al sustrato) mientras que con mayores contenidos de pigmento (PVC = 40 %) la falla fue mayormente del tipo adhesiva.

Las pinturas de mayor eficiencia estuvieron formuladas con un PVC de 40 % y una relación tanatos metálicos/pigmentos complementarios 30/70 en volumen.

Con respecto a los tanatos metálicos elaborados en condiciones controladas a partir de los iones Al^{3+} , Cr^{4+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , estudiados en el capítulo 11, es factible concluir que: algunos de los tanatos mencionados actuaron en forma eficiente como inhibidores de la corrosión, mostrando un comportamiento similar o ligeramente superior al de las muestras con tetroxicromato de cinc en su composición, empleadas como referencia. Particularmente si se selecciona un PVC de 40 % y tanatos de titanio o aluminio como pigmentos anticorrosivos.

Las observaciones visuales y microscópicas de los cortes realizados en las películas de pintura permiten deducir que el color rojo en la interfase sustrato metálico/película debido al agregado de óxido de hierro rojo como pigmento inerte, evolucionó durante el ensayo hacia un color azul negro. Las pinturas que demostraron un mejor poder inhibidor de la corrosión (menor grado de oxidación y valores mayores de adhesión práctica) registraron el citado cambio de color en forma mas homogénea e intensa a medida que transcurría el ensayo en cámara de niebla salina.

En cambio, las superficies protegidas con estas pinturas basadas en tanatos metálicos pero con una baja eficiencia anticorrosiva particularmente las formuladas

con tanatos de cromo, luego de la remoción de la película por medio de una mezcla solvente adecuada mostraron, por observación con microscopio, una gran cantidad de imperfecciones correspondientes a los óxidos de hierro amarillos-rojos hidratados.

Partiendo de los tanatos originales, un alto contenido de ión metálico en estos tanatos, puede conducir a la reducción del contenido de los grupos hidroxifenólicos remanentes y por lo tanto a la formación de los compuestos azul-negro insolubles. Estos complejos podrían ser los responsables de retardar las reacciones de oxidación del metal y en consecuencia el deterioro del sistema protector.

Finalmente, algunos productos experimentales formulados y elaborados en escala de laboratorio y posteriormente en planta piloto han exhibido en exigentes ensayos en servicio, resultados alcanzados sólo por muy pocos productos de reconocida eficiencia a nivel internacional.