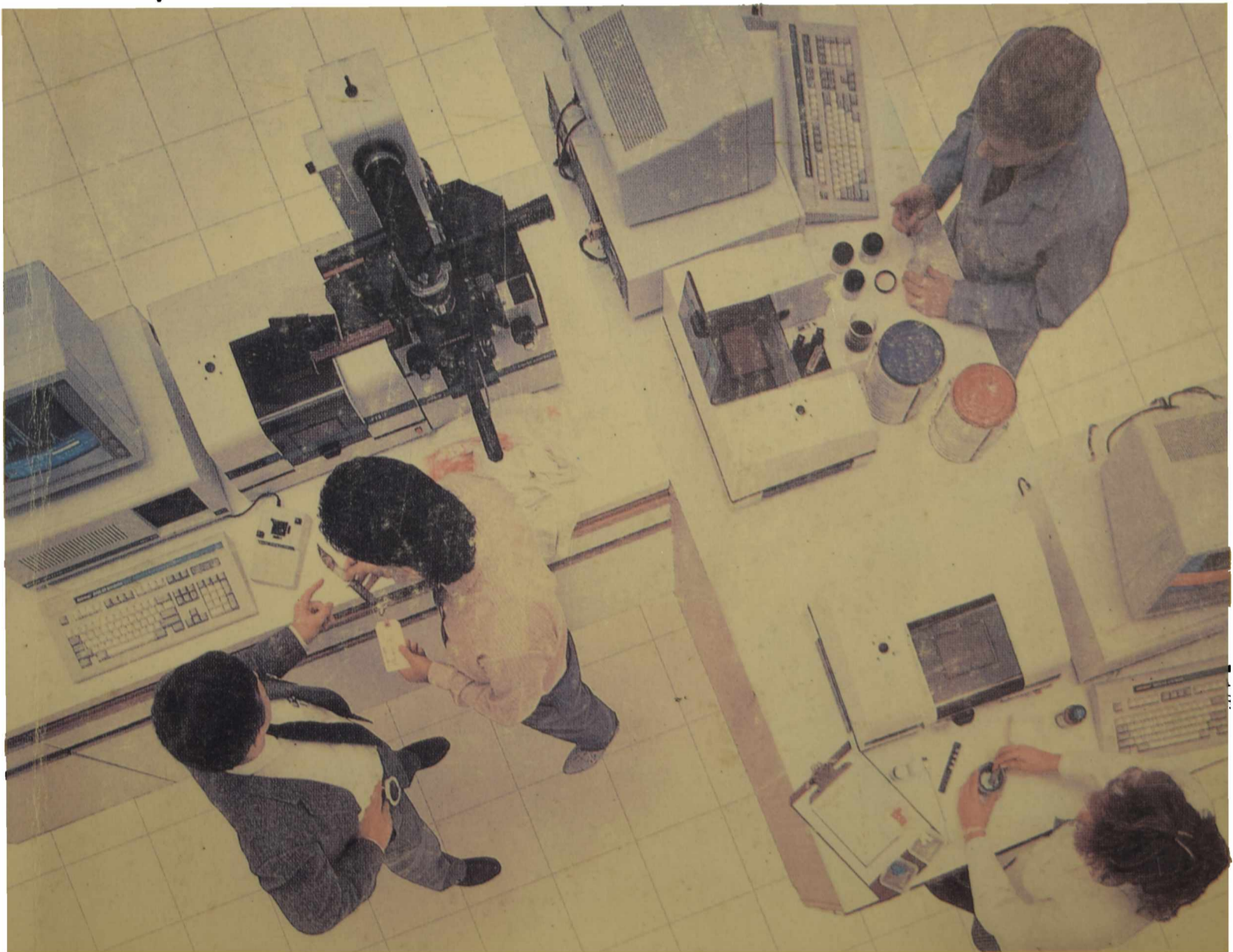


(021)
25
P75
L2262

PROPIEDADES Y CONTROL DE CALIDAD DE PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS

Vicente J. D. Rascio
Juan J. Caprani
Carlos A. Giúdice
Beatriz del Amo
Alejandro R. Di Sarli
Raúl L. Pérez Duprat

CIDEPINT - Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIC-CONICET)



PROGRAMA LATINOAMERICANO DE LUCHA CONTRA LA CORROSION
OEA - ORGANIZACION DE LOS ESTADOS AMERICANOS

**PROPIEDADES Y CONTROL DE CALIDAD
DE PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS**

Vicente J.D. Rascio

Juan J. Caprari

Carlos A. Giúdice

Beatriz del Amo

Alejandro Di Sarli

Raúl Pérez Duprat

**PROGRAMA LATINOAMERICANO DE
LUCHA CONTRA LA CORROSION**

**ORGANIZACION DE LOS
ESTADOS AMERICANOS
(O.E.A.)**

Buenos Aires - 1989

(021)
25.
P75
L2262

<p style="text-align: center;">C I D E P I N T</p> <p style="text-align: center;">DOCUMENTACION CIENTIFICA</p> <p>Inventario N° <i>L2262</i></p> <p>Fecha: <i>15</i> / <i>09</i> / <i>'89</i></p>
--

Editor:

**OEA - Organización de los Estados Americanos
Buenos Aires - 1989**

CIDEPINT

**Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas
(CIC-CONICET)**

52 entre 121 y 122 - 1900 La Plata - Argentina

Teléfonos: (021) 3-1141/44 y (021) 21-6214

Télex: CESLA 31216 AR

Diagramación: Srta. Mónica Iris Baldo.

La situación de revista de los autores de esta monografía dentro del sistema científico argentino es la siguiente:

Dr. Vicente J.D. Rascio: Director del CIDEPINT (CIC-CONICET); Investigador Superior del CONICET.

Ing. Quím. Juan J. Caprari: Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pintura del CIDEPINT; Investigador Independiente del CONICET.

Ing. Quím. Carlos A. Giúdice: Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT; Investigador Independiente del CONICET.

Dra. Beatriz del Amo: CIC e Investigador Adjunto del CONICET.

Ing. Quím. Alejandro Di Sarli: Responsable del Area Análisis Electroquímico del CIDEPINT e Investigador Adjunto de la CIC.

Lic. Raúl Pérez Duprat: Responsable del Area Espectrometría de Infrarrojo, Ultravioleta y Visible del CIDEPINT y Profesional Principal del CONICET.

PROGRAMA LATINOAMERICANO DE LUCHA CONTRA LA CORROSION (P.L.C.)

Se encuentra insertado dentro de los proyectos apoyados por la Organización de los Estados Americanos (OEA), participando además Brasil, Chile y México.

Tiene por objetivo fundamental la transferencia de información al usuario con el fin de combatir la corrosión y busca además la interrelación entre los laboratorios de la especialidad en Latinoamérica.

En la Argentina el Centro Coordinador es la Comisión Nacional de Energía Atómica y participan el INIFTA (Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas de la Universidad Nacional de La Plata), el CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas, CIC-CONICET) y el INTEMA (Instituto de Tecnología de Materiales, Universidad Nacional de Mar del Plata).

La tarea en ejecución se orienta a reducir las pérdidas por corrosión que se presentan en equipos y estructuras, pudiéndose mencionar entre los primeros los condensadores e intercambiadores de calor en uso en centrales eléctricas y en diversas industrias, y entre las segundas aquellas expuestas en ambientes agresivos, industriales y marinos) o enterradas en diferentes tipos de suelos. En muchos casos, acompañando al fenómeno de corrosión, se observan procesos de contaminación microbiológica, que deben ser considerados con enfoque y metodología específicos.

Dado que problemas similares se presentan en otros países latinoamericanos, las vías de solución que se implementen en la Argentina serán directamente transferibles a un área más amplia. De la misma manera se divulgarán los resultados obtenidos por otros grupos de investigación, lo cual permitirá un importante intercambio de información, contribuyendo así a la resolución de los problemas mencionados con un mínimo de inversión y sin duplicación de esfuerzos.

Estas metas se alcanzarán mediante la confección de monografías (la presente es la número 2 de dicha serie), folletos de divulgación, guías prácti-

cas, listado de recursos locales (publicado en 1988), listado de usuarios, preparación de audiovisuales, dictado de cursos, etc.

La dinámica del Programa depende fundamentalmente de los recursos locales asociados al mismo y podrá ser mejorada a medida que se incremente el apoyo de los organismos internacionales.

INDICE

	Pág.
1. PINTURAS, DEFINICIONES Y CLASIFICACION. V. Rascio	15
Introducción	17
Definiciones y componentes más importantes	17
Clasificación de las pinturas según el ligante.....	18
Clasificación de las pinturas según su propiedad más impor- tante	18
Clasificación de las pinturas de acuerdo al tipo de secado	20
Clasificación de las pinturas de acuerdo al brillo de la pelí- cula	21
Clasificación de las pinturas de acuerdo a su empleo.....	21
Sistema de pinturas	22
Espesor de un sistema.....	22
Condiciones generales que debe cumplir una pintura o un sis- tema de pinturas	24
Consideraciones técnicas a tener en cuenta para la elección de un sistema protector a base de pinturas	24
Consideraciones económicas a tener en cuenta para la elec- ción de un sistema protector a base de pinturas	25
Bibliografía	25
2. CORROSION DE METALES RECUBIERTOS CON PELICULAS DE PINTURA. A. R. Di Sarli	27
Introducción	29
Ampollado de la película	30
Corrosión precoz	31
Corrosión espontánea	32
Corrosión filiforme	32
Delaminación catódica	34
Naturaleza de la región interfacial	36
Mecanismos de adhesión	36
Mecanismos de fallas; adhesión-cohesión.....	39
Bibliografía	43
3. CONSIDERACIONES PREVIAS AL PINTADO DE ESTRUCTU- RAS, MATERIALES O PIEZAS DIVERSAS. J. J. Caprari.....	45
Introducción	47
Sistema de pinturas y esquema de pintado	47
Disolventes y diluyentes	48
Moléculas polares y momento dipolar.....	48
Mecanismo de disolución.....	50
Mezclas de disolventes con diluyentes.....	50
Mecanismos de formación de la película de pintura	51

Proceso físico: secado por evaporación de disolventes (productos no convertibles)	51
Proceso físico y químico: secado por evaporación de disolventes y conversión del ligante	53
Conversión por acción del oxígeno del aire	53
Conversión por calor	55
Conversión química	55
Factores que deciden el método de aplicación:	
Relacionados con el sustrato	56
Relacionados con las pinturas y con el esquema elegido	57
Factores que determinan la calidad del acabado	58
Condiciones atmosféricas, vientos, etc.	58
Humedad relativa y agua de lluvia	58
Operaciones previas y operaciones complementarias	59
Mezclado, homogeneización y ajuste de viscosidad.....	59
Armado de andamios.....	63
Bibliografía	64
4. APLICACION DE PINTURAS. J.J. Caprari.....	65
Introducción	67
Aplicación a pincel.....	67
Pintado con rodillo	68
Características de las pinturas para aplicación con pincel o rodillo	69
Pintado con soplete	70
Sopletes convencionales (baja presión o erográfico).....	70
Pulverización a alta presión ("airless spray")	71
Mecanismo de atomización.....	72
Pulverización en caliente.....	73
Aplicación de pinturas de dos componentes por pulverización..	76
Pintado electrostático.....	78
Bibliografía	80
5. LOS PROCESOS DE CORROSION Y SU RELACION CON EL PROYECTO Y DISEÑO DE EDIFICIOS E INSTALACIONES. V. Rascio.....	83
Introducción.....	85
El uso de materiales metálicos en edificios.....	85
El diseño.....	87
Corrosión por picado.....	89
Bibliografía	89
6. PROTECCION TEMPORARIA DEL ACERO DURANTE LAS OPERACIONES DE TALLER. J. J. Caprari	91
Introducción.....	93
Aceites y ceras anticorrosivas.....	93
Deshidratantes.....	94

Papeles con inhibidor incorporado.....	95
Inhibidores en fase vapor.....	95
Bandas plásticas.....	96
Lacas y películas orgánicas	96
Bibliografía.....	96
7. LOS RECUBRIMIENTOS METALICOS APLICADOS POR PROYECCION Y SU EFICACIA EN LA PROTECCION DE ESTRUCTURAS DE ACERO. J.J. Caprari.....	97
Introducción.....	99
Preparación de la superficie.....	100
Mecanismo de formación de la película	100
Tipos de metales y usos.....	101
El pintado de las superficies metalizadas.....	101
Bibliografía	102
8. PROTECCION CATODICA DEL ACERO EN MEDIOS AGRESIVOS. J. J. Caprari	103
Introducción.....	105
Circuitos equivalentes	105
Formas de protección contra la corrosión.....	106
Métodos de protección catódica.....	107
Bibliografía.....	110
9. FACTORES A TENER EN CUENTA EN LA SELECCION DE ANODOS PARA LA PROTECCION CATODICA DEL ACERO. J. J. Caprari	111
Introducción.....	113
Protección por ánodos de sacrificio	113
Anodos de magnesio	114
Anodos de aluminio	114
Anodos de cinc.....	114
Características de diseño.....	115
Forma y tamaño de los ánodos.....	115
Métodos de sujeción de los ánodos a la estructura	115
Campos de utilización de ánodos de sacrificio para la protección catódica	116
Protección por corriente impresa.....	117
Anodos consumibles.....	117
Anodos permanentes.....	118
Anodos a base de metales nobles.....	118
Bibliografía	119

10. COMPATIBILIDAD DE LA PROTECCION CATODICA CON PINTURAS. J. J. Caprari	121
Introducción.....	123
Reacciones químicas que ocurren durante la aplicación de la protección catódica	123
Deterioro del revestimiento protector.....	125
Selección del sistema de pinturas compatible con la protección catódica	126
Bibliografía.....	128
11 TOXICIDAD EN RELACION CON LA ELABORACION Y EMPLEO DE PINTURAS. C.A. Giúdice y B. del Amo.....	129
Introducción.....	131
Toxicología	131
Probabilidad de riesgos	132
Evaluación de riesgos.....	133
Toxicidad de los diversos constituyentes de la pintura	135
Vehículo.....	135
Disolventes	137
Pigmentos y extendedores	142
Aditivos.....	146
Contaminación y control. Medidas preventivas.....	147
Polución durante la elaboración de pintura	147
Polución durante la aplicación de pintura	147
Polución durante la remoción de pintura	148
Bibliografía.....	148
12. PINTURAS; RIESGOS INVOLUCRADOS EN LA ELABORACION Y EMPLEO. C.A. Giúdice y B. del Amo.....	151
Introducción.....	153
Fuego y explosión	153
Asfixia.....	155
Riesgos ocasionados por la electricidad	155
Riesgos derivados de actividades varias	156
Medidas generales de seguridad.....	157
Requerimientos en espacios cerrados	157
Equipos de seguridad personal.....	158
Mantenimiento de equipos	159
Horas de trabajo.....	159
Signos de alarma	159
Bibliografía	159
13. PINTADO DEL ACERO GALVANIZADO. B. del Amo.....	161
Introducción.....	163
Métodos para galvanizar el acero.....	163
Protección del acero galvanizado.....	164

Preparación de la superficie antes del pintado	164
Imprimaciones para acero galvanizado	167
Condiciones que debe satisfacer la imprimación.....	169
Ensayos para evaluar la eficiencia de la imprimación.....	170
Bibliografía.....	170
14. PINTADO DEL ALUMINIO. B. del Amo	173
Introducción.....	175
Protección del aluminio.....	175
Preparación de la superficie	176
Imprimaciones y pinturas para aluminio.....	177
Ensayos para evaluar la resistencia de la cubierta protectora.	177
Bibliografía.....	178
15. PINTURAS RICAS EN CINC BASADAS EN SILICATOS INOR- GANICOS Y ORGANICOS. C. A. Giúdice	179
Fundamentos de la protección	181
Características del polvo de cinc	183
Silicatos empleados como ligante.....	183
Reacciones de curado en películas ricas en cinc basadas en silicatos inorgánicos	185
Cambios en la película de silicatos orgánicos ricos en cinc.	185
Formulación.....	187
Aplicación.....	189
Características de la película rica en cinc basada en silicato.	190
Bibliografía	191
16. LA FUNCION DEL CONTROL DE OBRA DURANTE LAS OPERACIONES DE PINTADO. V. Rascio.....	193
Introducción.....	195
Determinación de la calidad de las pinturas	195
Control de la preparación de la superficie.....	195
Condiciones ambientales durante la aplicación.....	196
Control de la operación de pintado.....	196
Control del comportamiento de la pintura en servicio.....	198
Contaminación atmosférica.....	199
Humedad relativa del aire	199
Contaminantes	201
Bibliografía	203
17. METODOS PARA ESTUDIAR LA CORROSION DE METALES RECUBIERTOS CON MATERIALES POLIMERICOS. A. R. Di Sarli	205
Introducción.....	207
Criterios de selección	207
Medidas de pérdida de peso.....	208

Ensayos eléctricos y electroquímicos.....	210
Ensayos galvánicos	210
Medidas de polarización lineal	211
Sistema de dos electrodos.....	212
Sistema de tres electrodos.....	213
Determinación de velocidades de corrosión a través de medidas de impedancia.....	215
Medidas de impedancia en la práctica.....	221
Técnica del osciloscopio	221
Técnicas digitales	222
Medidas potencioestáticas.....	224
Técnica coulóstática o de pulso de carga.....	227
Conclusión	232
Bibliografía.....	232

18. TECNICAS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA APLICADAS AL CONTROL DE PROCESOS Y PRODUCTOS DE LA INDUSTRIA DE PINTURAS. R. L. Pérez Duprat.....	233
Introducción.....	235
Técnicas en fase sólida.....	237
Técnicas en fase líquida	238
Técnica de múltiple reflexión interna.....	238
Técnica de reflectancia especular.....	239
Bibliografía.....	240

PINTURAS: DEFINICIONES Y CLASIFICACION

V. Rascio*

*** CIC-CONICET y Director del CIDEPINT.**

INTRODUCCION

El **pintado de una superficie** implica recubrirla con una capa, película o "film" de pintura o barniz, de espesor variable, con el objeto de protegerla contra la acción deteriorante del medio ambiente y al mismo tiempo mejorar su aspecto general. Hay, en consecuencia, una conjunción de acción protectora y efecto decorativo.

A fin de cumplir con los roles mencionados, dicha película deberá tener adecuadas características de dureza, flexibilidad y adhesión, así como baja permeabilidad y alta resistencia al agua y a las radiaciones ultravioleta. Las exigencias serán diferentes según las condiciones ambientales a las que esté expuesto el producto.

Para poder desarrollar una buena formulación es imprescindible conocer las propiedades particulares de los diferentes componentes involucrados, es decir de los pigmentos, aceites y/o resinas y disolventes y diluyentes, así como de los aditivos que habitualmente es necesario emplear.

En particular la química de las pinturas y barnices está íntimamente ligada a la de las sustancias macromoleculares o poliméricas, es decir aquéllas que van a servir de base para la formación de la película, y que constituyen uno de los componentes fundamentales de una formulación.

A lo largo del tiempo la industria de la pintura ha evolucionado de arte a ciencia, para lo cual ha sido necesario estudiar no sólo las propiedades intrínsecas de los diversos componentes sino también establecer las reacciones o interacciones que tienen lugar entre los mismos tanto durante la elaboración y estacionamiento del producto como en servicio luego de su aplicación sobre una superficie.

Dejando de lado las mejoras introducidas a lo largo de los últimos 50 años como consecuencia del empleo de nuevas resinas, es necesario resaltar también los desarrollos más recientes en emulsiones y productos de base acuosa, que han configurado avances importantes, facilitado la aplicación de los productos y entregando al mercado materiales menos contaminantes.

Existe actualmente un gran número de tipos de pinturas, lo que hace difícil considerar el tema en forma exhaustiva dentro del marco de este trabajo, por lo que se marcarán sólo los aspectos más esenciales a fin de proporcionar una adecuada visión de conjunto.

DEFINICIONES Y COMPONENTES MAS IMPORTANTES

Una pintura está constituida por tres componentes fundamentales: el **pigmento**, el **ligante** y los **disolventes** y **diluyentes**.

El **pigmento** es un sólido finamente dividido, que se mantiene dispersado en forma estable en el seno de la masa total y que proporciona a la película su color característico, poder cubritivo, resistencia a la intemperie y, eventualmente, propiedades anticorrosivas u otras específicas.

El **ligante** es la sustancia formadora de la película y responsable de la transformación de líquido a sólido que tiene lugar cuando la pintura

es extendida en forma de capa fina; puede ser un aceite, una resina o un barniz.

Los **disolventes** que se incorporan a una formulación tienen por función disolver el aceite, la resina o el barniz, posibilitando así el proceso de elaboración. Los **diluyentes**, que no actúan como disolventes del material polimérico, permiten diluir el producto, reduciendo costos de fabricación y facilitando la aplicación.

Las pinturas incluyen además en su formulación componentes menores o **aditivos**, con funciones específicas: **secantes**, destinados a acelerar el proceso de secado; **plastificantes**, para mejorar la flexibilidad de la película; **espesantes**, para aumentar la viscosidad; etc.

Un producto no pigmentado se denomina **barniz** y proporciona una cubierta transparente, actuando también como protector de la superficie de base. Se emplea fundamentalmente para el recubrimiento de la madera en interiores y exteriores. La resistencia de una cubierta no pigmentada es menor que la de una pigmentada, por su sensibilidad a la acción de la radiación ultravioleta de la luz solar.

Las **características de la pintura** deben ser tales que permitan su fácil aplicación con pincel o con rodillo, pudiendo ser diluida para el pintado con soplete. La película deberá secar dentro de los lapsos establecidos en las respectivas especificaciones.

Tendrá **buena estabilidad**, en condiciones normales de almacenamiento, manteniendo sus características durante lapsos no inferiores a un año. Todo asentamiento del pigmento podrá ser reincorporado fácilmente por agitación con espátula o con cualquier otro instrumento adecuado, debiéndose desechar los productos que muestren alteraciones pronunciadas, lo que es índice de reacciones químicas producidas con posterioridad al proceso de fabricación (por ejemplo la reacción entre un pigmento básico y un ligante ácido, que produce espesamiento o aumento de viscosidad).

Los pigmentos que se emplean en la elaboración de pinturas deben tener buena estabilidad a la luz aún cuando el producto se destine a interiores. El vehículo deberá proporcionar una película de adecuada flexibilidad y adhesividad, para asegurar larga vida útil y buen poder protector.

CLASIFICACION DE LAS PINTURAS SEGUN EL LIGANTE

Pinturas al aceite. El ligante está constituido por un aceite secante (linaza, tung, ricino deshidratado), refinado (decolorado, neutralizado) y generalmente tratado por calentamiento (espesado o polimerizado). Son resistentes a la intemperie pero de secado algo lento, por lo que es necesaria la incorporación de secantes.

Pinturas oleorresinosas. Los pigmentos están dispersados en un barniz, el que se obtiene por tratamiento térmico conjunto de un aceite secante y una resina de características adecuadas. Esta resina puede ser natural o sintética, siendo las sintéticas las más empleadas. Secan más rápidamente que las anteriores y su resistencia a la intemperie es variable, dependiendo de las materias primas empleadas. Al igual que las anteriores no son aconsejables para el pintado de materiales o estructuras expuestas

a medios muy agresivos.

Esmaltes alquídico. El ligante es una resina alquídica combinada con un aceite secante. Tienen muy buena durabilidad al exterior cuando las pinturas se formulan con este fin, son de secado rápido y compatibles con otras resinas (esmaltes alquid-fenólicos, alquid-vinílicos, etc.).

Pinturas fenólicas. Para la elaboración del ligante se emplean resinas fenólicas puras o modificadas. Tienen buena resistencia al exterior (retención de brillo inferior al de las pinturas alquídicas) y una resistencia al agua mayor que la de los tipos mencionados anteriormente.

Pinturas bituminosas. Son formuladas con betunes asfálticos o con cortes de alquitrán de hulla. Son de color negro, poco resistentes a la acción de la intemperie pero muy resistentes al agua y reactivos químicos. Pueden contener pigmentos de carga. Secan rápidamente.

Pinturas de caucho clorado. El ligante está elaborado con resina de caucho clorado, con un plastificante adecuado. Son muy resistentes al agua, a los agentes químicos y a la intemperie; secan muy rápidamente.

Pinturas vinílicas. Son las formuladas con copolímeros de cloruro-acetato de polivinilo y se caracterizan por su buena resistencia al agua, a agentes químicos (diluidos) y a la intemperie. Este tipo de pinturas incluye tanto fondos anticorrosivos como pinturas de terminación; el sistema debe estar constituido exclusivamente por pinturas vinílicas a fin de lograr buena adhesión entre capas. Secan al aire muy rápidamente lo que hace difícil el pintado con pincel o con rodillo de grandes superficies; en este caso se aconseja el pintado a soplete.

Pinturas poliuretánicas. Son formuladas con resinas poliuretánicas y se presentan normalmente para su uso en forma de dos componentes, la base pigmentada y el catalizador o agente de curado, que deben ser mezclados antes de la aplicación. El polímero se forma así "in situ" y la película tiene una resistencia muy grande, tanto al exterior como al agua y a los agentes químicos. Pueden ser pigmentadas en los colores más diversos y secan rápidamente. Algunas formulaciones pueden no contener solventes.

Pinturas epoxídicas. El ligante es una resina epoxídica formada por combinación (en el momento de su uso) de dos componentes (el peso molecular inicial es bajo y la polimerización ocurre como consecuencia de una reacción química entre los mencionados componentes). Secan rápidamente pero la reacción se completa sólo después de algunos días, adquiriendo la película su máxima resistencia al agua y agentes químicos. Son deteriorables por acción de la luz solar, por lo que no se aconseja su utilización en exteriores, salvo que el fabricante indique explícitamente que corresponden a una nueva generación de resinas epoxídicas que cumplen tal condición. Pueden ser pigmentadas (esmaltes epoxídicos) o incluir un betún asfáltico o corte de alquitrán de hulla (pinturas epoxi-bituminosas o epoxi-coaltar). También en este caso se pueden desarrollar formulaciones sin solventes.

Pinturas emulsionadas. El vehículo es una emulsión del ligante (barniz, aceite) en agua. Se diluyen con agua y al ser aplicadas en forma de película la emulsión se rompe al eliminarse el agua por secado, obteniéndose así una fase oleosa continua que forma una cubierta de buena

resistencia, la que no debe ser soluble en agua si la formulación es correcta. Se utilizan habitualmente en el pintado de mampostería o de madera, pero en la actualidad se está realizando investigación y desarrollo de pinturas anticorrosivas y antiincrustantes de este tipo. Al eliminar los disolventes orgánicos se reduce la posibilidad de contaminación ambiental y de intoxicación para los operarios durante la elaboración y aplicación.

CLASIFICACION DE LAS PINTURAS DE ACUERDO AL TIPO DE SECADO

Pinturas que secan por evaporación de los disolventes y diluyentes. Secan rápidamente, sin sufrir ningún cambio químico durante dicho proceso y proporcionan una película dura y resistente, que es soluble en el disolvente de la pintura o en otro de características similares (p.ej. la película de pinturas vinílicas es soluble en cetonas, la de caucho clorado en aromáticos, una pintura bituminosa en alifáticos, una de barniz al alcohol en etanol, una de laca nitrocelulósica en "thinner", etc.). Se trata de **productos no convertibles**.

Pinturas que secan al aire. El secado es más lento que en el caso anterior y se produce con intervención del oxígeno del aire, que actúa sobre algunos componentes del ligante (aceites secantes). La película no se redissuelve en el disolvente de la pintura pero puede ablandar o ampollar en contacto con el mismo. Es el caso de una **pintura convertible**.

Pinturas que secan por reacción química. Esto puede ocurrir en frío, por combinación de dos componentes (como en el caso de las pinturas epoxídicas y poliuretánicas), o en caliente, por tratamiento en horno a la temperatura especificada por el fabricante (caso de pinturas para automóviles). Se caracterizan por su elevada resistencia y la película no se deteriora por la acción de los disolventes empleados en la elaboración de la pintura. También en este caso se trata de **pinturas convertibles**.

CLASIFICACION DE LAS PINTURAS DE ACUERDO CON EL ESPESOR DE PELICULA QUE PROPORCIONAN

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 de espesor. 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).

CLASIFICACION DE LAS PINTURAS SEGUN SU PROPIEDAD MAS IMPORTANTE

Shop-primers, "prefabrication primers" o imprimaciones de pro-

tección temporaria. Son las pinturas destinadas a la protección del acero durante el período de construcción de una estructura. Se aplican a soplete, tienen secado muy rápido y no deben interferir en los procesos de soldadura ni producir humos tóxicos cuando la película quema como consecuencia de la llama. Deben tener buena resistencia a la intemperie y ser compatibles con los esquemas de pintado que se utilizarán posteriormente. Pueden ser elaboradas con pigmentos anticorrosivos o con polvo de cinc.

"Wash-primers" o imprimaciones de lavado. Son productos destinados a ser aplicados sobre el acero limpio (decapado, granallado, arenado). Reaccionan químicamente con el mismo pasivándolo y haciéndolo menos sensible a la corrosión. Sirven de base para la aplicación del esquema anticorrosivo, el que eventualmente puede no incluirlos.

Pinturas anticorrosivas o fondos anticorrosivos. Son las pinturas constituidas por un pigmento anticorrosivo y un ligante y que por diferentes mecanismos contribuyen a proteger el acero contra la corrosión.

Pinturas intermedias. Se aplican sobre los fondos anticorrosivos y no contienen pigmentos inhibidores; incrementan el espesor total y la impermeabilidad del sistema protector, sin aumentar exageradamente los costos.

Pinturas de terminación. Constituyen la capa final y se aplican sobre las anteriores; debe tener buena resistencia al medio agresivo (intemperie, agua o reactivos químicos, según el uso de la pintura).

El **espesor total del sistema empleado** depende del número de capas aplicadas y del tipo de pintura, y debe incrementarse en relación directa con la agresividad del ambiente que rodea al material que se desea proteger.

CLASIFICACION DE LAS PINTURAS DE ACUERDO AL BRILLO DE LA PELICULA

Pinturas brillantes. Proporcionan una película de alto brillo inicial, con gran retención de brillo en servicio. Se emplean fundamentalmente en exteriores por su resistencia a la acción de la intemperie.

Pinturas semi-mate. La película posee poco brillo. Se emplean especialmente con fines decorativos (p.ej. pintado de puertas, carpintería de madera o metálica, etc.).

Pintura mate. Son aquellas cuya película posee muy poco o nada de brillo. Dentro de este grupo se encuentran los fondos anticorrosivos y las pinturas para paredes.

CLASIFICACION DE PINTURAS MARINAS DE ACUERDO A SU EMPLEO

Pinturas para superestructura. Por su buena resistencia a los agentes atmosféricos se utilizan en la superestructura del barco, es decir por encima de la cubierta principal.

Pinturas para casco. Son pinturas que combinan una buena resistencia al exterior con satisfactorio comportamiento en contacto eventual con el agua.

Pinturas para línea de flotación. Son aquéllas que deben tener simultáneamente buena resistencia a la intemperie y al agua, pudiendo poseer o no propiedades antiincrustantes.

Pinturas antiincrustantes. Se emplean para la protección de la carena y deben tener efecto tóxico sobre los organismos incrustantes ("fouling"), evitando su fijación y posterior desarrollo.

SISTEMA DE PINTURAS

Se denomina así el conjunto de capas de diferentes pinturas que se muestra en la figura 1, cuyo objetivo fundamental es proteger una superficie de la acción de un medio agresivo.

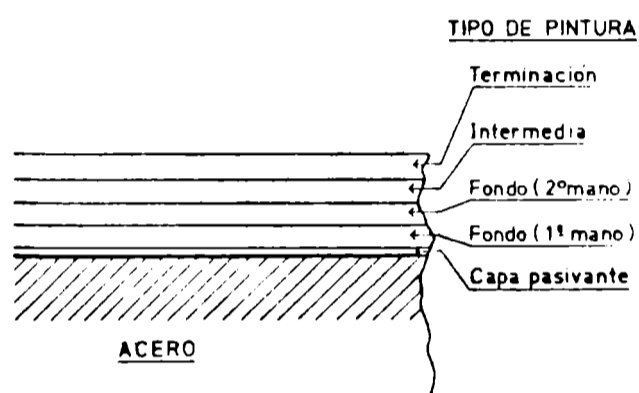


Figura 1.- Sistema de pinturas

El sistema más simple está constituido por un fondo anticorrosivo (una o dos capas), directamente en contacto con el metal, y una pintura de terminación (también una o dos capas), destinada a evitar el deterioro de la pintura de base.

Sistemas más complejos pueden incluir un "shop-primer", si se ha empleado este producto durante la construcción de la estructura o un "wash-primer" si se ha granallado o arenado la superficie metálica y se ha aplicado luego este tipo de pretratamiento.

Una condición importante que en general debe cumplirse es que todas las capas del sistema mencionado correspondan a pinturas elaboradas con el mismo tipo de ligante (al aceite, alquídico, fenólico, caucho clorado, vinílico); ello asegura buena adhesión entre las diferentes capas (sistema homogéneo). En el caso de sistemas heterogéneos (pinturas con diferente tipo de ligante), deberá establecerse previamente la compatibilidad y adhesión entre las distintas capas.

ESPESOR DE UN SISTEMA

Los espesores parciales y total deben determinarse con la máxima precisión posible, para lo cual se emplean métodos no destructivos. En

obra se utilizan **medidores magnéticos** y en laboratorio **aparatos electromagnéticos**, de mayor precisión (Fig. 2).

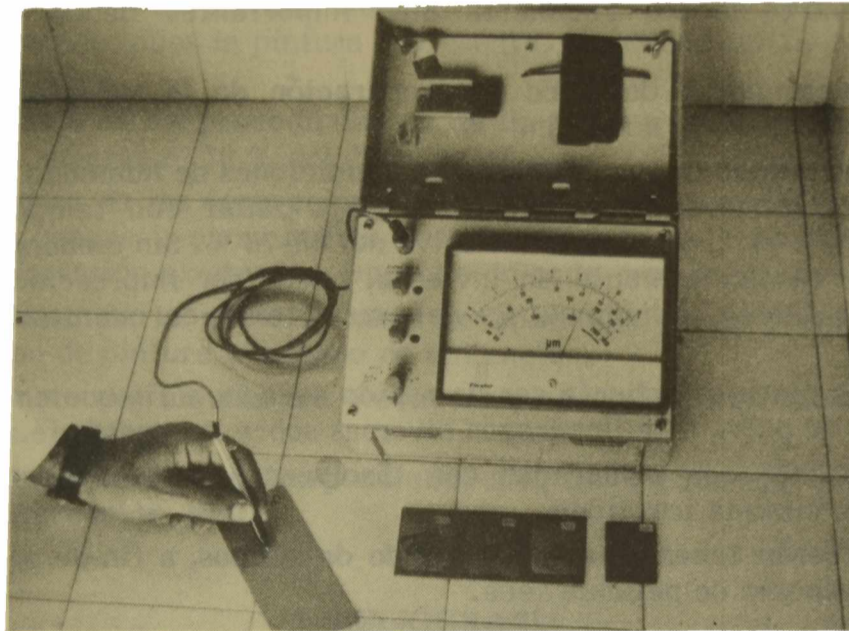


Figura 2.- Aparato electromagnético para medida de espesores de película seca; puede verse el palpador aplicado sobre una probeta pintada

Una protección adecuada se logra no sólo seleccionando las pinturas más convenientes, sino también estableciendo en las especificaciones el espesor total del sistema. Dicho espesor debe ser creciente, de acuerdo con las condiciones de agresividad del medio, como se indica a continuación:

Atmósfera no contaminada	40-50 μm
Atmósfera medianamente contaminada	75-100 μm
Atmósfera altamente contaminada (industrial y marina)	100-150 μm
Inmersión continua en agua de mar	250-350 μm
Contacto permanente con líquidos agresivos...	350-500 μm

Al aumentar el espesor total se incrementa el **efecto barrera**, al margen de las propiedades inhibitoras que en particular puedan aportar el pretratamiento ("wash-primer") o el fondo anticorrosivo.

Los espesores que se mencionan en la tabla anterior se refieren todos a película seca, es decir después de la eliminación de los disolventes y diluyentes como consecuencia del proceso de secado de la pintura.

CONDICIONES GENERALES QUE DEBE CUMPLIR UNA PINTURA O UN SISTEMA DE PINTURAS

Dentro de los requisitos más importantes deben citarse los siguientes:

Tolerancia a defectos de preparación de la superficie, sin que se produzca pérdida de adhesión.

Posibilidad de ser aplicadas en condiciones de humedad y temperaturas no ideales. Normalmente se aconseja pintar con temperaturas no inferiores a 10-15°C y humedad relativa del 65-70 %. Sin embargo, en algunos casos y particularmente en invierno, puede ser imprescindible pintar sin alcanzar tales condiciones. Es necesario tener en cuenta el punto de rocío.

Las pinturas deben ser de rápido secado, a fin que no se produzca adhesión de polvo o de impurezas diversas sobre la superficie.

Deben ser elaboradas con disolventes no tóxicos o emplear productos de mínima toxicidad.

Deben tener un alto contenido de sólidos, a fin de proporcionar un elevado espesor de película seca.

Serán de larga vida útil y en algunos casos deberán soportar la acción de condiciones climáticas muy variadas.

Se podrán **reparar con facilidad zonas dañadas** y la nueva capa aplicada deberá adherir adecuadamente sobre las anteriores.

CONSIDERACIONES TECNICAS A TENER EN CUENTA PARA LA ELECCION DE UN SISTEMA PROTECTOR A BASE DE PINTURAS

Elección adecuada del shop-primer. Debe proteger durante el proceso constructivo y ser compatible con el revestimiento a utilizar.

Elección correcta de las pinturas. Debe hacerse en función del tipo de superficie, preparación de la misma y condiciones de agresividad del medio.

Elección del método de preparación de la superficie más adecuado, según se trate de acero, aluminio, chapa galvanizada, madera, etc.; influirá también en esta elección el grado de ataque que se observe.

Elección del sistema a aplicar: será función de las condiciones de servicio.

Elección del espesor, de acuerdo con las características de agresividad del medio.

Elección del procedimiento de aplicación (pincel, rodillo, soplete con aire comprimido, soplete sin aire comprimido, inmersión) de acuerdo con el tipo y tamaño de la superficie u objeto a pintar y al tipo de pintura a usar.

Realizar un adecuado control de todas las operaciones enumeradas precedentemente.

CONSIDERACIONES ECONOMICAS A TENER EN CUENTA PARA LA ELECCION DE UN SISTEMA PROTECTOR

Costo de la pintura, aunque en general incide poco en el costo total del trabajo, pues la pintura representa, alrededor del 15-20 por ciento del costo total.

Costo de los procedimientos de limpieza y preparación de superficies. Puede superar el 50 % del costo total.

Costo de las reparaciones que pueda ser necesario efectuar (p.ej. cambio de chapas u otras partes deterioradas) como consecuencia de los daños por corrosión existentes. Depende de cada caso particular.

Costo de la mano de obra de aplicación de la pintura. Variable según el tipo de pintura y método de aplicación.

Costo del alquiler de elevadores, andamios, etc. cuando se trata de trabajos en altura.

Lucro cesante correspondiente a la inmovilización de una planta, equipo, embarcación, etc.

BIBLIOGRAFIA

Champetier, G., Rabaté, H.- **Chimie de Peintures et vernis**, Tome I, Dunod, Paris (1956).

Garndou, P., Pastour, P.- **Peintures et vernis: Constituants**. Herman, Paris (1966).

Martens, C.R.- **Technology of Paints, Varnishes and Lacquers**. Reinhold, N.Y. (1968).

Myers R., Long, J.S.- **Film Forming Compositions**. Part. I. M. Dekker, N.Y. (1967).

Myers R., Long J.S.- **Characterization of Coatings**. Vol. 2. Part. I. M. Dekker, N.Y. (1969).

Myers R., Long J.S.- **Film Forming Compositions**, Vol. 1, Part. III. M. Dekker, N.Y. (1972).

Myers R., Long J.S.- **Characterization of Coatings Physical Techniques**. Part. III. M. Dekker, N.Y. (1976).

Payne, J.- **Organic Coatings Technology**. J. Wiley & Sons, London (1954).

Rascio V., Caprari J.J., Giúdice C.A., del Amo B.- **Protección contra la corrosión por medio de pinturas**. OEA, N° 1, Programa Latinoamericano de lucha contra la Corrosión, Buenos Aires (1988).

**CORROSION DE METALES RECUBIERTOS
CON PELICULAS DE PINTURA**

A.R. Di Sarli*

*** CIDEPINT; Investigador de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.**

INTRODUCCION

La importancia del fenómeno de **corrosión** está dada por el hecho de que en los diferentes países representa una pérdida del orden del 3-4 % del PBI. Esto comprende tanto las **pérdidas directas** (rotura de equipos o maquinarias, reposición de piezas o partes, pérdida de productos, consumo extra de energía, etc.) como **pérdidas indirectas** (lucro cesante por salida de servicio de instalaciones, peligro para la vida de operarios, etc.).

Por los motivos expuestos, el estudio de estos procesos apunta a la búsqueda permanente de soluciones, ya sea en lo referente a formulaciones de pinturas cada vez más eficaces como a compatibilizar el empleo de las mismas con el diseño de otros métodos de protección (por ej. catódica).

En lo relativo a pinturas, que es el tema que interesa desde el punto de vista de este capítulo, desde el momento en que las resinas sintéticas del tipo caucho clorado, vinílicas, epoxídicas, poliuretánicas o poliéster hicieron su aparición en el mercado, comenzó a extenderse su uso con el objeto de proporcionar larga vida útil a estructuras sujetas a severas condiciones de servicio, evitándose así costosas operaciones de mantenimiento.

La **tendencia a corroerse** de un metal recubierto, es función de tres factores principales:

- a) la **naturaleza del sustrato metálico;**
- b) el **carácter de la región interfacial** entre la película y el sustrato
y
- c) la **naturaleza del producto utilizado.**

En general se presta poca atención al sustrato y se requiere que la pintura compense las inadecuadas propiedades del mismo o la incorrecta preparación superficial previa al pintado.

Una **película orgánica protege al sustrato metálico de la corrosión** fundamentalmente por medio de dos mecanismos:

- a) Actuando como una **barrera** frente al medio agresivo (agua, oxígeno e iones),
- b) Constituyéndose en un **reservorio de los pigmentos inhibidores de corrosión** que contribuyen a retardar el ataque a la superficie metálica.

Las propiedades de barrera mejoran al aumentar el espesor de la película por la inclusión en la formulación de pigmentos y/o extendedores que incrementan la longitud del camino difusional a recorrer por el electrolito y también por su capacidad para resistir la degradación.

Las fallas comunes que inician el deterioro de la cubierta incluyen abrasión, impacto, cuarteado, agrietado, acción de altas o bajas temperaturas, alteración química de la matriz polimérica por reacciones de hidrólisis, oxidación o por acción de la luz ultravioleta, etc. Dicho deterioro facilita el acceso de los reactivos a la interfase sustrato/pintura, sin que necesariamente tenga lugar difusión a través de la matriz polimérica.

AMPOLLADO DE LA PELICULA

El ampollado es una señal de la reducción de la capacidad protectora de la pintura. Las ampollas son áreas locales donde la pintura ha perdido adherencia al sustrato facilitando la acumulación de agua y, en consecuencia, generando zonas donde comenzarán a desarrollarse procesos de corrosión. Cinco mecanismos que operan bajo diferentes circunstancias son utilizados para explicar la formación de ampollas.

a) **Ampollado por un aumento de volumen debido al hinchamiento de la membrana [1-4].** Todas las películas orgánicas absorben agua y aquellas usadas en la protección contra la corrosión lo hacen en el orden de 0,1 a 3 %, luego de estar en contacto con el agua líquida o con un electrolito acuoso. La absorción de agua conduce a un hinchamiento de la película y, cuando esto ocurre localmente, se forman ampollas con acumulación de agua en la interfase.

b) **Ampollado debido a la inclusión o formación de gas [5].** Burbujas de aire o de componentes volátiles (disolventes) de la pintura pueden quedar retenidas durante la formación de la película, dejando espacios vacíos. Tales espacios no están necesariamente confinados en la interfase, pero cuando ellos existen, pueden servir como un lugar de iniciación de la corrosión.

c) **Ampollado electroosmótico [6-9].** El agua puede moverse a través de la membrana o sistema capilar bajo la influencia de un gradiente de potencial eléctrico. Tales gradientes de potencial, que pueden formarse como consecuencia de una cupla galvánica, tienen la capacidad de generar ampollas.

d) **Ampollado osmótico [10-11].** La fuerza impulsora para el ampollado osmótico es la presencia de una sal soluble en la interfase sustrato/pintura. A medida que el agua atraviesa la membrana y llega a la interfase, se forma una solución concentrada, con suficiente fuerza osmótica como para impulsar el agua desde la superficie de la pintura hasta la interfase, provocando la formación de una ampolla. El mecanismo osmótico es probablemente el más común para explicar la formación de aquellas.

e) **Ampollado debido a la separación de fases durante la formación de la película [12-15].** Un tipo particular de ampollado osmótico puede tener lugar cuando la formulación incluye dos disolventes con diferente velocidad de evaporación o cuando está presente un disolvente hidrofílico en baja concentración; el proceso de separación de fases ocurre en la etapa final de la formación de la película y podría tener lugar en la interfase sustrato/pintura. El agua difunde en el disolvente hidrofílico o en los espacios vacíos dejados por el mismo, formándose ampollas. Ciertos éteres, ésteres o glicoles, de baja volatilidad, pueden causar ampollado durante el secado de la película.

En todos los casos anteriores, la ampolla provee un sitio para la acumulación de agua en la interfase sustrato/película. El oxígeno que

penetra a través de la cubierta, sumado a los iones lixiviados en la interfase o en la pintura son todos reactivos disponibles para el proceso de corrosión electroquímica. En general, la velocidad de corrosión está controlada por la permeabilidad de la membrana al oxígeno. Este elemento es necesario para la reacción catódica ($2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$), pero también es consumido en la reacción de conversión del Fe(II) a Fe(III). Los productos de corrosión férricos tienden a concentrarse sobre la superficie interna del domo de la ampolla y en la periferia de la misma cuando el tenor de oxígeno es alto. La región catódica está en la periferia de la ampolla y la región anódica en el centro de la misma, donde la concentración de oxígeno es más baja.

CORROSION PRECOZ

Este término es aplicado a un tipo de corrosión puntual que ocurre después que la pintura ha secado al tacto. Sólo tiene lugar tras la exposición del metal recubierto a un medio con alta humedad [16].

Las tres condiciones que conducen a la corrosión precoz son: a) una **película delgada** (espesor menor de 40 μm); b) un **sustrato a baja temperatura**; y c) **condiciones de alta humedad ambiente**. La severidad del problema tiende a aumentar a medida que la actividad superficial del acero aumenta. Por ejemplo, la corrosión precoz es más severa sobre paneles cuya superficie fue arenada a blanco [17] que en el caso de una limpieza menos profunda efectuada con una herramienta manual.

La corrosión precoz se desarrolla debajo de la película de un ligante emulsionado, por ej. látex, aplicada sobre una superficie metálica, debido al mecanismo por el cual se elimina agua; la formación de la película se produce por coalescencia de las partículas de ligante [18, 19]. Inicialmente, dichas partículas se mueven casi libremente con un movimiento browniano característico. A medida que el agua se evapora, su movimiento comienza a ser más restringido y, eventualmente, la tensión interfacial agua/aire la fuerza a formar una masa compacta, en la que sus dobles capas impiden una mayor aproximación mutua. La continua evaporación del agua ejerce una fuerza que tiende a vencer esta repulsión dando lugar al contacto polímero/polímero. Esto hace que la tensión interfacial polímero/agua entre en juego para reforzar y complementar la tensión interfacial agua/aire. Si las fuerzas combinadas son suficientes para modificar la conformación esférica del polímero, éste formará una película continua. La homogeneidad de la misma aumenta con el envejecimiento debido a la gradual coalescencia de nuevas partículas. La velocidad del proceso depende de la estructura del polímero y permite que, mientras dura el mismo, sustancias incompatibles, tales como sales de hierro solubles u otras, sean lixiviadas hasta la superficie.

En resumen, la corrosión precoz es una consecuencia de la elevada humedad ambiental existente antes y durante el secado de la película de látex. El ingreso y egreso del agua es rápido antes que las partículas de ligante hayan completado su coalescencia y el movimiento de las sales de hierro solubles a través de la membrana, seguido por la evaporación del

agua, puede conducir a la formación de manchas de herrumbre.

Una manera exitosa de prevenir este tipo de corrosión es incorporar inhibidores solubles en la formulación.

CORROSION ESPONTANEA

Sobre aceros arenados pueden aparecer manchas de herrumbre de color pardo inmediatamente después de haber sido tratados con una imprimación al agua. Este fenómeno se conoce como **corrosión espontánea** [20] y es favorecido por los contaminantes remanentes del arenado o granallado u otras impurezas.

Aparentemente, las partículas de acero o de sílice que quedan sobre la superficie del metal después de aquellas operaciones, forman rendijas y/o celdas galvánicas entre las partículas del metal y el acero base, suficientes como para activar el proceso de corrosión tan pronto como la superficie es humectada por una imprimación al agua. El resultado es que los productos de corrosión solubles difunden en la pintura y son oxidados a la forma férrica en el interior o sobre la superficie de la membrana, manchando la misma.

SOCAVAMIENTO ANODICO

El socavamiento anódico representa la clase de reacciones de corrosión metálica que tienen lugar debajo de la película de pintura y en las que la reacción anódica es la causa principal de delaminación. Un ejemplo clásico es la disolución de la delgada capa de estaño entre la cubierta orgánica y el sustrato en un envase con alimentos. En tales circunstancias, la reacción catódica puede involucrar a un componente del producto alimenticio o a un defecto en la película de estaño que deja expuesto al hierro, el que sirve como cátodo. El estaño se disuelve selectivamente y la película orgánica se separa del metal perdiendo su carácter protector.

La Fig. 1 muestra cinco zonas a lo largo de las cuales puede tener lugar la delaminación o separación de la película del sustrato base.

El socavamiento anódico en aceros protegidos con cubiertas orgánicas también puede ocurrir en casos en que el acero es polarizado anódicamente mediante la aplicación de un potencial externo. En ausencia de tal potencial, el recubrimiento del acero falla generalmente por delaminación catódica.

Este proceso anódico no ha sido estudiado en forma intensiva ya que los efectos galvánicos y los principios aplicados a la corrosión por rendijas proveen una adecuada explicación en los casos en que aparece este proceso.

CORROSION FILIFORME

La corrosión filiforme es un tipo de ataque en el cual el proceso de corrosión se manifiesta en forma de filamentos y representa un tipo

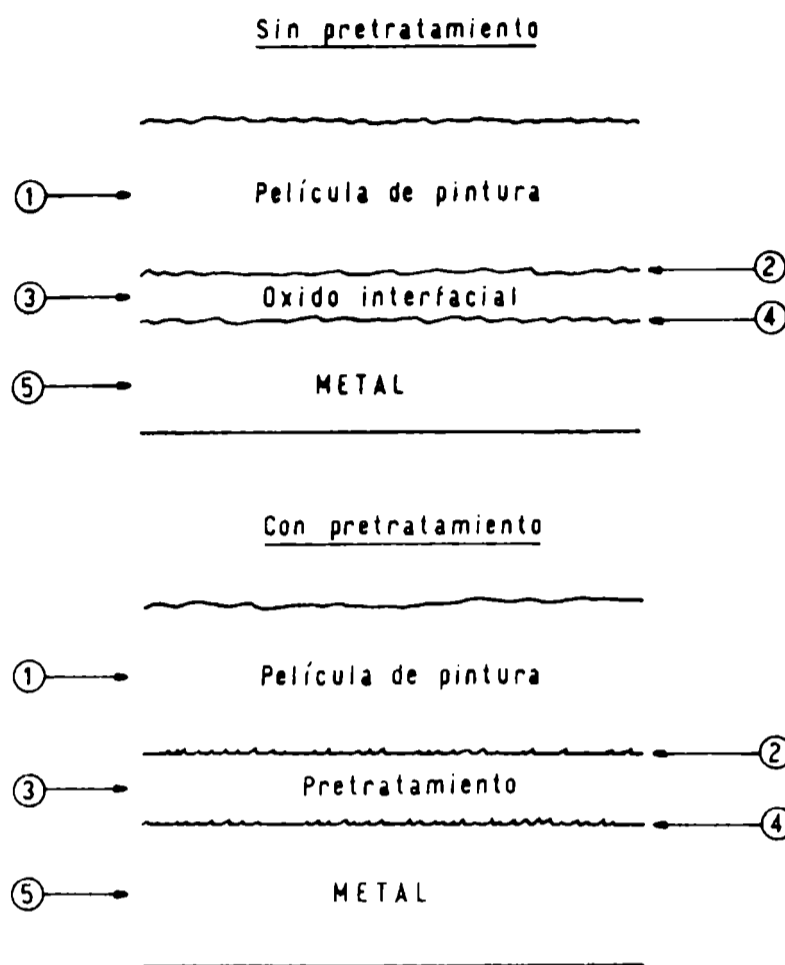


Figura 1
Representación esquemática de las cinco zonas a lo largo de las cuales
puede ocurrir la delaminación en un sistema sustrato
metálico/película de pintura

particular de socavamiento anódico. Generalmente se produce en ambientes húmedos y es más común debajo de películas orgánicas aplicadas sobre acero, aluminio, magnesio y cinc (acero galvanizado). A veces, la corrosión filiforme se desarrolla en aceros desnudos sobre los cuales se han depositado accidentalmente pequeñas cantidades de sales contaminantes. También se ha observado en delgados electrodepositos de estaño, plata, oro y **debajo de pinturas de conversión como los fosfatos.**

Los filamentos que se forman por el proceso de corrosión muestran una amplia variedad de formas, desde las nodulares (caso del aluminio) a los muy finos y bien definidos filamentos observados debajo de lacas transparentes aplicadas sobre acero. El ancho de los filamentos va desde 0,05 hasta 0,5 mm y, en condiciones de laboratorio, pueden crecer a una velocidad entre 0,01 y 1 mm. día⁻¹. La velocidad de crecimiento de los filamentos se mantiene prácticamente constante durante largo tiempo [21,

22].

Para su desarrollo, la corrosión filiforme requiere una humedad ambiental relativamente alta, mayor de 55 % a temperatura ambiente, y en probetas de ensayo puede ser acelerada mediante un corte en la película que llegue hasta el sustrato metálico, manteniendo luego la muestra a una humedad relativa mínima del 70 al 85 %.

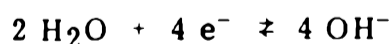
Una de las preguntas más importantes a responder en el caso de la corrosión filiforme es por qué el proceso tiene lugar en forma de filamentos en vez de áreas circulares. Hasta el presente no existe una explicación concreta, pero parece que la limitada disponibilidad de oxígeno, que debe difundir a través de la membrana, sumada a la limitada cantidad de agua que difunde a través del mismo recubrimiento, aún bajo condiciones de elevada humedad relativa, son los factores determinantes. A muy alta humedad relativa o en contacto con agua líquida, la corrosión filiforme pasa rápidamente a un tipo de corrosión más general, perdiéndose el carácter filamentosos indicado.

Se han realizado muchos estudios en los laboratorios de investigación sobre pinturas para reducir la corrosión filiforme. Los productos de conversión a base de fosfatos, acompañados por un lavado previo del metal con soluciones de cromato y agua destilada proveen protección, pero no se consigue eliminar totalmente la corrosión filiforme del acero. Ciertas propiedades de la película, como la adhesión a la superficie metálica, también tienen efecto sobre la extensión y el carácter del ataque.

DELAMINACION CATODICA

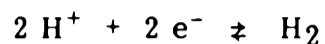
La mayoría de los productos utilizados en el pintado de estructuras metálicas están sujetos a posibilidades de experimentar daños mecánicos dejando, en consecuencia, al sustrato en contacto con el medio ambiente. Si los materiales expuestos están en contacto permanente con un electrolito, como en el caso del casco de embarcaciones, cañerías enterradas o interior de recipientes conteniendo una solución acuosa, es posible proteger las áreas desnudas mediante la aplicación de un potencial catódico. Una de las consecuencias indeseables de la protección catódica es que la cubierta adyacente al defecto puede separarse del sustrato metálico. Esta pérdida de adhesión se conoce como **delaminación catódica** y también puede ocurrir en ausencia de un potencial aplicado. Las hemirreacciones anódicas y catódicas de corrosión, debajo de la película, proveen regiones que están sujetas a la misma fuerza impulsora que cuando se aplica externamente un potencial catódico.

Se acepta generalmente [23, 24] que la fuerza impulsora más importante para la delaminación catódica en procesos de corrosión que se desarrollan en presencia de aire es la reacción catódica, representada por la ecuación:



Cuando se aplica un potencial externo, si la fuerza impulsora es

suficiente, la reacción más importante puede ser la siguiente:



Así, con una polarización de hasta -0,8 V/ECS de un acero recubierto con un polímero defectuoso, en ausencia de oxígeno, no se observa significativa delaminación en las zonas adyacentes a los defectos; en cambio, en presencia de aire, tal delaminación es significativa.

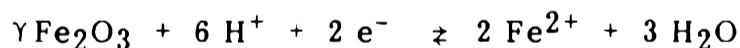
La reacción catódica que tiene lugar en las zonas de delaminación genera iones hidroxilo (OH^-), los que tienen importante influencia destructora sobre los enlaces sustrato/película o sobre la pintura misma cuando el ligante es hidrolizable en medio alcalino (por ej. productos oleorresinosos).

Los valores fuertemente alcalinos de pH (10-14) en el frente de delaminación están determinados por los siguientes factores:

- a) la **velocidad de la reacción catódica;**
- b) la **forma del frente de delaminación;**
- c) la **velocidad de difusión de los iones hidroxilo** alejándose de dicho frente;
- d) las **reacciones de neutralización** que pueden involucrar al óxido interfacial o al polímero.

Toda la evidencia disponible hasta el momento indica que el proceso de delaminación es una consecuencia del elevado pH generado por la reacción catódica. Un interrogante real se abre respecto a cuál es el efecto de tal pH sobre el comportamiento de la interfase. Algunos resultados experimentales sugieren que, como se mencionó previamente, el medio fuertemente alcalino puede atacar al óxido de la interfase, que se forma rápidamente cuando el metal desnudo se expone a una atmósfera no inerte, o bien debilitar la adhesión metal/polímero y/o entre las capas de pintura.

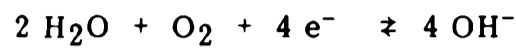
Si bien ambos tipos de ataque han sido observados sobre muestras de acero protegidas con diferentes películas orgánicas, en general se acepta que el mecanismo predominante en el proceso de delaminación es la disolución de la delgada capa de óxido que cubre al metal en la interfase entre el polímero y el metal. En este proceso, el óxido mismo participa en la reacción catódica según la ecuación:



y al formar el ion ferroso diferentes compuestos con otras especies iónicas presentes en la interfase, la reacción se desplaza hacia la derecha. En este mecanismo de delaminación, la disolución del óxido rompe los enlaces entre la pintura y el sustrato metálico y el alto pH conduce además a un ataque localizado del ligante (material polimérico) en la interfase. La presencia de especies orgánicas oxidadas sobre la superficie del metal, después de la delaminación, puede ser el resultado de una adsorción posterior de tales especies o bien la consecuencia de islotes de material orgánico remanentes sobre la superficie metálica.

Ya que el importante proceso de delaminación es una consecuencia

de los iones hidroxilo generados por la reacción catódica:



dicho proceso debe ser evitado o al menos retardado durante un largo tiempo mediante los siguientes mecanismos:

a) **impidiendo que el agua, el oxígeno, los electrones o los contraiones catódicos** alcancen los sitios de reacción;

b) **reduciendo la actividad catalítica** de la superficie para la reacción catódica.

El agua y el oxígeno llegan a la zona de reacción fundamentalmente por difusión a través de la película, por lo que la velocidad de reacción podría ser reducida disminuyendo la permeabilidad de la misma a los citados agentes. En base a los conocimientos alcanzados hasta el momento resultaría imposible eliminar completamente tal difusión a través de la película orgánica, por los defectos desarrollados durante su formación o por aquellos que pueden aparecer luego de diversos períodos de servicio. Sin embargo, los electrones llegan al sitio de reacción a través de la fase metálica o de algún óxido interfacial u otra película existentes en la interfase metal/pintura. Cualquier tipo de película metálica superficial que sea mal conductor electrónico, tiene la posibilidad de limitar el acceso de electrones a los sitios de reacción. Por ejemplo, la baja velocidad de delaminación catódica en superficies de aluminio, en comparación con las de cinc y acero se debe, probablemente, a la baja conductividad electrónica del óxido de aluminio en la interfase.

La reacción catódica genera aniones y debe haber contraiones catódicos disponibles para balancear localmente la carga. Los iones hidrógeno no cumplen esta función, pues en caso contrario el pH no aumentaría tan drásticamente como lo hace. La evidencia disponible indica que el medio de transporte más importante para los cationes es la capa líquida que se forma en la interfase metal/película, aunque no debe ser totalmente descartado el transporte a través del polímero mismo.

NATURALEZA DE LA REGION INTERFACIAL

Mecanismos de adhesión

La importancia del conocimiento de la naturaleza química de la **región interfacial sustrato metálico/cubierta orgánica** radica en que es en dicha región donde tiene lugar la mayoría de los procesos, particularmente en el caso de la delaminación catódica. En muchos metales de uso común, el óxido interfacial es una superficie catalítica para la reacción de reducción del oxígeno; es el medio a través del cual son suministrados los electrones para esta reacción y el que provee los enlaces necesarios para la adherencia entre el metal y la película orgánica.

El efecto catalítico y la conductividad electrónica de las películas de óxido son características muy específicas del metal empleado como sustrato y escapan al alcance de este trabajo, motivo por el cual no serán

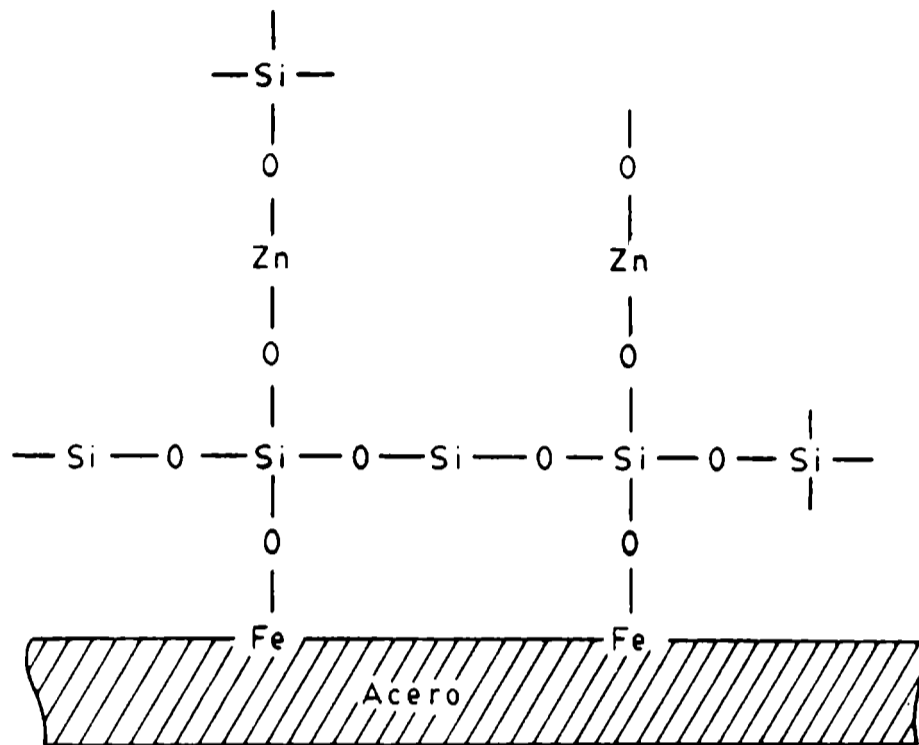


Figura 2
Esquema de una adhesión química en el sistema
hierro/película de cinc-silicato

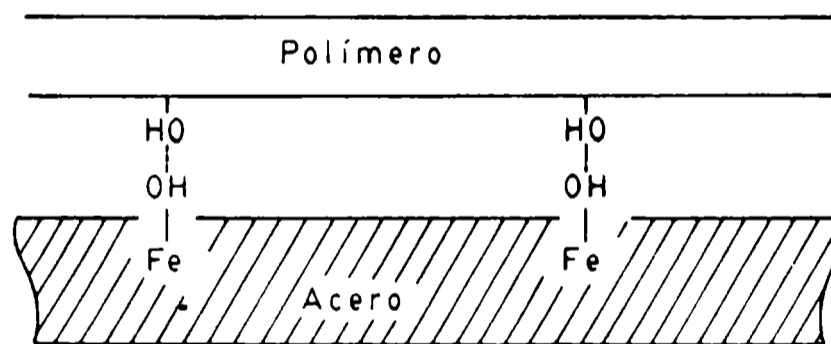


Figura 3
Esquema de una adhesión polar en un sistema
metal/polímero (uniones de hidrógeno)

tratados. Si son más generales los mecanismos de adhesión metal/polímero que se describen a continuación.

El requisito más importante, pero también el más difícil de alcanzar para lograr una buena protección contra la corrosión por pinturas, es mantener la adhesión de la película al sustrato durante una exposición continua al agua líquida o a alta humedad.

El grado de adhesión está determinado por tres tipos fundamentales de enlaces: 1) enlaces químicos; 2) enlaces polares; 3) enlaces mecánicos. La mayor parte de las veces, la película de pintura se mantiene adherida al sustrato por la contribución simultánea de al menos dos de estos tipos de enlaces [24].

La naturaleza de los enlaces depende tanto del sustrato como del polímero. Aquél puede proveer adhesión mecánica y/o sitios donde el polímero pueda ligarse químicamente o por atracción polar. La pintura provee las condiciones químicas que la atraen hacia la superficie base.

Indudablemente el **enlace químico** es el más efectivo y se produce cuando el polímero reacciona con el metal formando una verdadera unión química. En estas condiciones, la adhesión del ligante es excelente. Un ejemplo común es la buena adhesión del cinc - silicato al acero (Fig. 2), donde un oxígeno de la matriz del silicato se combina con un átomo de hierro de la superficie metálica.

Esta unión, también llamada "enlace de valencia primaria", se encuentra cuando se emplean pinturas epoxídicas, ya que los grupos epoxi se adhieren a la superficie metálica mediante uniones metal-hidróxido, en una reacción de condensación.

Lamentablemente, no es usual encontrar adhesión química con las cubiertas orgánicas de uso común, sí en cambio lo es, el **enlace polar** o de **valencia secundaria**.

Esto se produce por la atracción entre grupos polares pertenecientes al sustrato y a las moléculas de la resina. Un buen ejemplo es el del copolímero cloruro-acetato de vinilo, donde el agregado de una pequeña cantidad de ácido maleico genera, al polimerizar el ácido, una fuerte concentración de grupos polares que confieren un excelente grado de adherencia al metal. Esta incorporación de grupos polares a la estructura del polímero, con el efecto mencionado, ocurre también en las pinturas epoxídicas (atribuido al ion hidroxilo), aminas, amidas y uretanos. Desafortunadamente, para que se formen enlaces polares, la separación entre la cubierta orgánica y la superficie metálica debe ser menor que 5×10^{-8} cm, porque si bien las fuerzas de atracción aumentan proporcionalmente con la distancia intermolecular elevada a la sexta potencia, las mismas no son efectivas hasta que la distancia es menor que ese valor. Tal magnitud, menor que tres veces el diámetro de un átomo de oxígeno, enfatiza, por sí misma, la importancia de la limpieza para obtener buena adherencia a una superficie bien preparada. Las partículas de polvo o un "film" monomolecular de aceite tienen un espesor $> 5 \times 10^{-8}$ cm, por lo que su presencia anularía efectivamente toda posibilidad de adhesión.

La Fig. 3 muestra un enlace polar entre los iones hidroxilo de un polímero y grupos equivalentes de la superficie metálica a través de uniones

punto de hidrógeno.

La **adhesión mecánica** está asociada con la rugosidad superficial del sustrato. Esta puede variar dentro de una amplia gama de profundidades, pero el aspecto más importante es el aumento del área superficial. Debido a su baja capacidad de adhesión o a su elevado espesor, algunas de las pinturas con alta performance protectora obtienen buena adhesión con rugosidades medias de 25-50 μm . Un factor adicional en la rugosidad superficial es que el número de sitios polares sobre la misma aumenta en proporción directa con el área superficial. Esto se traduce en un aumento de las fuerzas de atracción con los grupos polares de la molécula orgánica, mejorando la adhesión.

Mecanismos de fallas. Adhesión-cohesión

Muchas veces se ha enfatizado que el agua interfiere la adhesión y produce la delaminación luego de una prolongada exposición, especialmente a elevadas temperaturas. Esta pérdida de adhesión no sorprende si se tiene en cuenta la compleja naturaleza de la interfase superficie/película.

En el caso de un enlace químico, la probabilidad de pérdida o reducción de la adhesión es mínima o directamente nula.

Sin embargo, como se enunció más arriba, se sabe que en la mayoría de los casos la adhesión ocurre por medio de fuerzas de dispersión y, fundamentalmente, por la acción cooperativa de enlaces de hidrógeno e interacciones polares [25, 26]. Además, las moléculas de agua están tan fuertemente adsorbidas a las capas superficiales del óxido metálico que no pueden ser desplazadas durante la aplicación del "film" aunque, de alguna manera, actúan como puentes de conexión soportando el anclaje del "film" orgánico al sustrato. Si el agua entra a esta interfase en cierta cantidad, sus moléculas interrumpen los puentes, haciéndolos más móviles, y rompe la acción cooperativa de los enlaces de adhesión. A medida que el tiempo de exposición crece, comienzan a desarrollarse "clusters" de moléculas de agua hasta que, finalmente, se forma una capa líquida en la interfase. Este es un proceso muy frecuente en aquellos casos en que las moléculas de agua tienen mayor afinidad por los óxidos superficiales hidrofílicos que los grupos polares de las moléculas del ligante y significa la pérdida de adhesión. Por lo tanto, si bien en ausencia de humedad puede ser cierto que tales grupos en el ligante mejoran la adhesión de una pintura, en presencia de agua líquida favorecen su entrada y, en consecuencia, la delaminación. Consideraciones similares son válidas también para la interfase pigmento / ligante y la inserción de agua en la misma.

En base a esto, la pregunta que surge es si existe alguna metodología conocida para lograr que los enlaces polares metal/polímero resulten insensibles a la influencia del agua. Al respecto cabe mencionar que es factible optimizar la adhesión si las macromoléculas involucradas en la misma tienen una cadena de estructura rígida así como también un número suficientemente elevado de grupos polares. Pero estas condiciones, por sí solas, no alcanzan para obtener una óptima interacción cooperativa de los enlaces adhesivos. Durante el proceso de curado de la película orgánica,

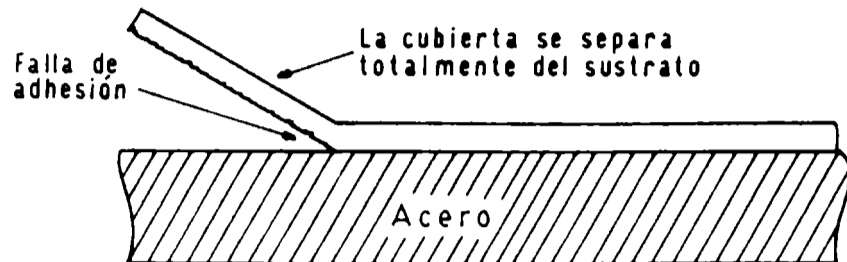


Figura 4.- Falla de adhesión

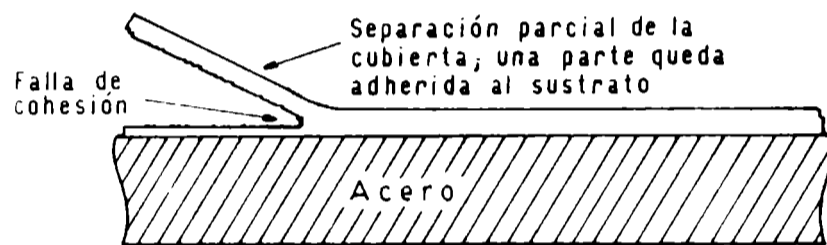


Figura 5.- Falla de cohesión

deberían formarse tantos enlaces polares como resulte posible entre las moléculas del ligante adyacentes a la interfase y los grupos polares fijos de la superficie del sustrato. Para cumplir este propósito, las moléculas del ligante deberían ser móviles con respecto a sus segmentos de cadena durante el proceso de curado. Sólo después que se han formado los enlaces, los segmentos de cadena, que están ubicados en la interfase y portan los grupos polares de adhesión, deberían adquirir rigidez e inmovilidad por reacciones de entrecruzamiento u otros mecanismos que elevan su temperatura de transición por encima de la temperatura de trabajo del sistema. De esta manera, se refuerza la acción cooperativa de los enlaces adhesivos, que es tan importante para conservar la fijación durante exposiciones continuas al agua.

Algunos ejemplos prácticos para esta concepción de optimizar la adhesión húmeda son los excelentes resultados logrados con varios ligantes que se entrecruzan durante el secado, tales como resinas epoxi, poliuretánicas o alquídica/melamina, la notable adhesión de ligantes en una capa muy delgada (recubrimientos en latas) y la disminución de la

delaminación en exposiciones al agua a temperaturas superiores a las de transición. Además, y previendo que son pocos los enlaces metal/película orgánica que resisten la hidrólisis, el anclaje mecánico juega un importante, sino esencial, papel en el mantenimiento de la adhesión.

Por otro lado, cuando sistemas metal/película orgánica han sido sometidos a ensayos mecánicos, por ej. de esfuerzo de corte, se demostró la existencia de roturas por fallas de adhesión (Fig. 4) pero también de cohesión (Fig. 5).

En un sistema polibutadieno/acero que se corroe libremente, el examen de la interfase con fallas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), indicó pérdida de adhesión. Sin embargo, el análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de la superficie interfacial del "metal" y del "polímero" permitió verificar, en la unión fallada, la presencia de carbono y oxígeno pero no de hierro.

Luego de la eliminación del metal (por disolución química o electroquímica), se analizó la interfase óxido-polímero encontrándose una zona reactiva entre el polímero y el óxido conteniendo iones Fe(II) más bien que los Fe(III) característicos del seno del óxido. Como el polibutadieno cura por un mecanismo oxidativo, está claro que actuó como agente reductor del óxido de hierro, por lo cual la interfase se describe mejor si se la considera como una **zona interfacial** (i.e., no hay un abrupto cambio de las propiedades mecánicas sino una gradación desde el sustrato hasta el polímero), que contiene iones Fe(II). En sistemas similares, pero protegidos catódicamente, fue claramente visible el ampollado de la cubierta (pero no la presencia de herrumbre).

El análisis por XPS de la zona ampollada mostró un bajo nivel de carbono junto con una concentración de oxígeno de aproximadamente 45 % y una significativa señal de hierro del sustrato. En cambio, el de la zona que mantuvo su adhesión exhibió mucho más carbono, poco oxígeno y muy poco hierro, siendo similar, cuantitativamente, a lo obtenido con muestras que se corroen libremente e indicando una forma de falla semejante. El gran exceso de ion sodio respecto al ion cloruro demostró la preeminencia de condiciones alcalinas debajo de la cubierta orgánica, aún cuando ésta no esté totalmente separada del sustrato.

Las dos formas de falla, adhesión y cohesión, resultan, probablemente, de diferentes caminos de difusión para los iones activos:

La falla Tipo I ocurre como resultado de la difusión del catión perpendicular al "film", alcanzando pero no penetrando la zona interfacial. El polímero cercano a la interfase es debilitado por la acumulación de iones hidroxilo y sodio.

Para la falla Tipo II, la difusión lateral de estos iones puede tener lugar a partir de un defecto, atacando directamente la zona interfacial. Esto conduce a la falla localizada en el óxido/región interfacial. En este caso, la zona interfacial se separa junto con el polímero, mientras que en el Tipo I permanece adherida al metal [27].

En un sistema metal/película epoxi-fenólica protegido catódicamente, la superficie del polímero muestra un residuo sustancial de especies metálicas. Hay dos explicaciones posibles para esto: a) el óxido del sustrato

podría haber reaccionado con el polímero y la falla tener lugar dentro de esa zona; b) el potencial catódico aplicado produce la disolución del óxido después de la delaminación y los productos de corrosión se depositan sobre la superficie del polímero a medida que la falla crece. En vista que los residuos metálicos, en la parte interna de la pintura, son característicos en muestras tratadas catódicamente y a la similitud de los espectros del sustrato en las distintas muestras estudiadas, parecería que la segunda alternativa es la más probable [28].

Según el espectro de C1s está claro que cuando la falla es el resultado de una carga mecánica, las superficies del metal y del polímero son muy similares, mostrando una mayor concentración de grupos epoxi que de especies ácidas carboxílicas. La exposición a un medio acuoso, en el potencial de corrosión o con polarización catódica, arroja resultados muy diferentes.

Con polarización, toda la superficie del metal exhibe un empobrecimiento de grupos epoxi e invariablemente se registra un valor de $C-O/C=O < 1$. La superficie del polímero muestra una relación $C-O/C=O \gg 1$, en línea con los valores determinados para la falla mecánica. En cambio, los sistemas que se corroen libremente presentan alguna ventaja de grupos epoxi con respecto a aquéllos catódicamente polarizados.

La concentración de carbono en la superficie y la información de las curvas experimentales demostraron que en todos los casos la falla de la epoxifenólica no fue directamente adhesiva o de cohesión. El centro de la falla estaba en la fase polimérica pero muy cercano a la interfase óxido/polímero. Así, durante la exposición a un medio acuoso los grupos epoxi son desplazados de la superficie del óxido metálico, lo cual es consistente con la termodinámica de este tipo de sistemas discutida por Bolger [29], pero la evaluación total de carbono es aproximadamente igual a la determinada en pruebas de esfuerzo de corte. Además, quedó claro que, después de la exposición salina, las superficies de las fallas siempre mostraron carácter hidrofóbico (la superficie del sustrato) o hidrofílico.

El agua, o el álcali producido catódicamente, causó fallas a lo largo de un camino tortuoso en el cual las especies epoxi segregan con el "film" libre. El hecho que la falla ocurra mucho más rápidamente (factor ≈ 20) en el caso de polarización catódica, precisa que el álcali catódicamente producido es la causa fundamental de la falla; la reducción del agua tiene lugar más rápido en presencia de un potencial catódico impuesto que cuando tal reacción es el resultado del desarrollo de sitios anódicos y catódicos discretos sobre la superficie del panel.

Tal vez es sorprendente notar, en vista de los tópicos corrientes de la delaminación catódica, que el modo de falla parece independiente del potencial del panel. En el caso de un panel no polarizado, las áreas anódicas exhiben herrumbre, mientras que para todas las muestras, la evidencia de condiciones catódicas debajo del polímero puede ser vista en el gran exceso de iones sodio respecto a los cloruros, en el análisis de la superficie [28].

La experiencia recogida luego de estudiar numerosos sistemas metal/película/electrolito acuoso, en el potencial de corrosión o con

distintos tipos y grados de polarización, permiten concluir que todos los sistemas que mostraron falla interfacial poseen mayor durabilidad que aquéllos que fallan por degradación de la pintura. No obstante es razonable suponer que las dos formas de falla son competitivas y dependen de: a) el flujo de iones hidroxilo disponibles; b) la accesibilidad de tales iones a la región interfacial y c) la resistencia del polímero a los álcalis. Finalmente, se demostró que en todos los casos estudiados la falla interfacial ocurrió cerca de ($\sim 5 \times 10^{-9}$ m) pero no en la interfase metal/polímero.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Brunt, N.A.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **47**, 31 (1964).
- [2] Brunt, N.A.- **Verfkroniek**, **33**, 93 (1960).
- [3] Bernier, L.- **Farbe und Lack**, **66**, 686 (1960).
- [4] James, D.M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **43** (391), 658 (1960).
- [5] Van Laar, J.A.- **Paint Varn. Prod.**, **51** (8), 31, 88; (9), 49; (11), 41, 97 (1960).
- [6] Grubitsch, H., Heckel, K.- **Farbe und Lack**, **66**, 22 (1960).
- [7] Grubitsch, H., Heckel, J., Summer, R.- **Farbe und Lack**, **69**, 655 (1963).
- [8] Grubitsch, H., Heckel, K., Monstad, O.- **Farbe und Lack**, **70**, 167 (1964).
- [9] Kitterberger, W.W., Elm, A.C.- **Ind. Eng. Chem.**, **39**, 876 (1947).
- [10] Van der Meer-Lerk, L.A., Heertjes, P.M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **58**, 79 (1975).
- [11] Van der Meer-Lerk, L.A., Heertjes, P.M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **62**, 256 (1979).
- [12] Funke, W.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **59**, 398 (1976).
- [13] Hansen, C.M.- **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, **9**, 282 (1970).
- [14] Funke, W., Haagen, H.- **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, **17**, 50 (1978).
- [15] Funke, W., Machunsky, E., Handloser, G.- **Farbe und Lack**, **84**, 49 (1978).
- [16] Grouke, M.J.- **J. Coatings Technol.**, **49** (632), 69 (1977).
- [17] Norma SIS 05 59 00/67.
- [18] Vanderhoff, J.M.- **Brit. Polymer J.**, **2** (4) 161 (1970).
- [19] El-Aasser, M.S., Robertson, A.A.- **J. Paint Technol.**, **47** (611), 50 (1975).
- [20] Grouke, M.J., Haag, T.H.- **Resin Rev.**, **24**, 1 (1974).
- [21] Kaesche, H.- **Werkstoffe Korros.**, **10**, 668 (1956).
- [22] Preston, R.St.J., Sanyal, B.- **J. Appl. Chem.**, **6**, 26 (1956).
- [23] Leidheiser, H., Jr., Kendig, M.W.- **Corrosion**, **32**, 69 (1976).

- [24] Munger, C.G.- **Mat. Performance**, july, 33 (1983).
- [25] Dickie, R.A., Smith, A.G.- **Chem. Technol.**, 1, 31 (1980).
- [26] Funke, W.- **J. Coatings Technol.**, 55 (705), 31 (1983).
- [27] Watts, J.F.- **Anal. Proc.**, 21, july, 255 (1984).
- [28] Castle, J.E., Watts, J.F.- **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, 24, 361 (1985).
- [29] Bolger, J.C.- **Adhesion Aspects of Polymeric Coatings**, Mittal, L.L., Ed.; Plenum, New York, pp. 3-18 (1983).

**CONSIDERACIONES PREVIAS AL PINTADO
DE ESTRUCTURAS, MATERIALES O PIEZAS DIVERSAS**

J. J. Caprari*

*** CIC-Carrera del Investigador del CONICET.**

INTRODUCCION

El buen comportamiento en servicio de un revestimiento protector depende de ciertos factores, entre los que se pueden mencionar:

- Las características del medio agresivo (ambiente rural, industrial, marino, inmersión en agua de mar o agentes químicos, etc.).
- En función del medio, las pinturas que constituyen las diferentes capas del esquema seleccionado.
- Las propiedades físicas y químicas de dichas pinturas.
- El diseño estructural.
- La naturaleza del sustrato (madera, hormigón, acero, aluminio, etc.).
- El grado de limpieza alcanzado en la preparación de superficies.
- En el caso de los metales, el empleo o no de tratamientos pasivantes (tipo "wash-primer").
- La forma de aplicación de las pinturas.
- La calidad de la mano de obra de aplicación.
- El espesor de película obtenido y uniformidad del mismo.

La aplicación de las pinturas, que es el tema que se desarrollará en este capítulo y en el siguiente puede hacerse por diferentes procedimientos (pincel, rodillo, diferentes tipos de soplete, etc.), y de acuerdo con el método elegido será la calidad de la mano de obra necesaria, la supervisión y control que requieran las operaciones, la programación de las tareas y la preparación de las pinturas que se van a utilizar.

Se entiende por **aplicación** el conjunto de operaciones necesarias **para llevar la pintura del estado líquido al estado de película**. Esta conversión implica un cierto consumo de energía en forma de trabajo manual (cuando se emplea pincel o rodillo), de aire comprimido (pulverización por medio de soplete convencional), funcionamiento de una bomba neumática (aplicación a soplete sin aire comprimido o "airless"), etc.

Es importante que las pinturas tengan un comportamiento satisfactorio al ser aplicadas por diferentes procedimientos y ello está relacionado con la composición del material, su consistencia, el tiempo de secado, etc.

SISTEMAS DE PINTURAS Y ESQUEMAS DE PINTADO

Se debe precisar, a fin de evitar errores de interpretación, la diferencia existente entre un **sistema de pinturas** y un **esquema de pintado**, términos que suelen emplearse como sinónimos pero que en realidad no lo son.

Cuando se hace referencia a un **sistema** se tiene en cuenta fundamentalmente la composición química del ligante y ello permite establecer "a priori" si la pintura secará por oxidación, por reacción química o por simple

evaporación de los disolventes. Se hace abstracción de los restantes componentes de la formulación, del número de capas, espesor de cada una y espesor final. Tenemos así sistemas oleorresinosos, a la piroxilina, de caucho clorado, vinílicos, epoxídicos, poliuretánicos. 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** (p.ej. epoxídico-caucho clorado, epoxídico-vinílico, epoxídico-poliuretánico, etc.).

Cuando se hace referencia a un esquema de pintado se debe mencionar el número de capas de que consta y los espesores parciales y total, siendo conveniente hacer referencia al tratamiento que ha recibido la superficie metálica previo al pintado.

DISOLVENTES Y DILUYENTES

La mayor parte de los revestimientos protectores empleados hasta el presente tienen como característica principal la de aplicarse como un sistema líquido heterogéneo que pasa posteriormente al estado sólido por evaporación de disolventes y diluyentes. La excepción la constituyen las pinturas que se aplican al estado de polvo.

La importancia de los componentes volátiles de una pinturas está vinculada con el papel que cumplen durante la aplicación, ayudando al "mojado" del sustrato y a la penetración de la pintura en las irregularidades de la superficie, regulando además el proceso de formación de la película. Tienen en consecuencia influencia sobre la adhesión del "film" al soporte, sobre algunas propiedades generales de la película (dureza, aspecto, flexibilidad, etc.) y de la pintura (aplicabilidad, viscosidad, secado, estabilidad en el envase) y condicionan, en parte, la durabilidad en servicio.

Dentro de los constituyentes volátiles se tienen, por una parte los **disolventes activos** y por otra los **diluyentes**. Los primeros actúan disolviendo los ligantes, dando una solución homogénea denominada **vehículo**. Los segundos no disuelven a la sustancia formadora de película pero pueden ser agregados en cantidades limitadas a un disolvente activo, sin producir precipitación de la resina.

Es necesario aclarar que, teniendo en cuenta los altos pesos moleculares de la mayor parte de las resinas formadoras de películas, los productos obtenidos son en realidad soluciones coloidales y no soluciones verdaderas.

MOLECULAS POLARES Y MOMENTO DIPOLAR

El mecanismo de disolución está íntimamente ligado a la presencia de grupos polares en la molécula del disolvente. Cuando se forma un enlace (p.ej. A:A) entre dos átomos iguales, se puede considerar al par de electrones como compartido igualmente por ambos núcleos; es el caso de una molécula homopolar.

En moléculas formadas por átomos diferentes (A:B) se ha encontrado

experimentalmente que la distribución de cargas eléctricas no es uniforme, debido a la diferente atracción que, por los electrones, posee cada uno de los átomos que la constituyen.

La diferente atracción que se verifica fue definida por Pauling mediante una escala de electronegatividades que permite conocer cuál átomo es positivo y cuál negativo dentro de la molécula.

Una versión resumida de la **escala de electronegatividades de Pauling** es la siguiente:

H						
2,1						
Na	Mg	Al	C	N	O	F
0,9	1,2	1,5	2,5	3,0	3,5	4,0
K	Ca		Si	P	S	Cl
0,8	1,0		1,8	2,1	2,5	3,0

El momento dipolar es una medida de la polaridad y por lo tanto del grado de asimetría de la molécula (es el producto de las cargas eléctricas por la distancia promedio de las cargas positivas y negativas a los centros atómicos). Su valor se expresa en unidades Debye a 20°C.

Valores promedio del momento dipolar de algunos compuestos son los siguientes:

Hidrocarburos normales	0,0
Esteres	1,2
Aminas primarias	1,3
Acidos carboxílicos	1,4
Alcoholes normales	1,7
Aldehídos	2,5
Cetonas	2,7
Cianuros	3,4
Amidas	3,6

Los momentos dipolares de enlace dentro de una molécula pueden representarse como cantidades vectoriales aditivas, que actúan en la dirección del enlace químico y por lo tanto el momento total será la suma vectorial de los momentos que la componen.

Una molécula simétrica como la de tetracloruro de carbono es no polar, ya que los cuatro enlaces carbono-cloro se anulan entre sí por su disposición tetrahédrica en el espacio.

Las moléculas no simétricas constituyen la mayor parte de los casos

polares, haciéndose muy marcada esta propiedad en un compuesto hidrocarbonado si están presentes átomos de oxígeno, nitrógeno o halógenos (éteres, aminas primarias, solventes clorados, etc.).

De estas características moleculares dependen las propiedades de los disolventes. Aquéllos formados por moléculas no polares (tolueno, xileno, aguarrás mineral) son volátiles y disuelven fácilmente los ligantes no polares, mientras que los polares, por tener un campo electrostático apreciable, tienden a quedar retenidos durante más tiempo dentro de los ligantes polares.

MECANISMO DE DISOLUCION

Cuando una sustancia sólida (P) se agrega lentamente sobre un líquido (S), la disolución de P en S es función del grado de polaridad de cada una de las asociaciones moleculares involucradas.

Cuando P es no polar o de una polaridad muy pequeña, se puede considerar su disolución como una invasión de las moléculas de solvente en la estructura del polímero.

Durante el movimiento normal que tienen las moléculas a temperatura ambiente, se forman huecos momentáneos en la estructura del polímero, que son rápidamente ocupados por las moléculas de menor peso molecular del solvente S, y que impiden el acercamiento entre los constituyentes de P. Este proceso se repite sucesivamente hasta que puede considerarse que las moléculas de solvente forman una caparazón alrededor de las cadenas poliméricas. Este fenómeno se conoce como disolución por solvatación.

Es el caso del caucho (polaridad muy baja) que se disuelve en hidrocarburos (no polares) pero no en etanol (polaridad muy alta). En este último caso el caucho actúa como no polar y por lo tanto no puede ubicarse dentro de la estructura del alcohol, pues no puede vencer el momento dipolar de la molécula de etanol; por su parte, la alta polaridad del alcohol no actúa sobre el hidrocarburo.

La resina colofonia, polar (está constituida por 88-90 % de ácidos resínicos), es soluble en cualquier proporción en etanol (polar). El alcohol separa las moléculas de ácidos por atracción electrostática, produciéndose la disolución de la colofonia.

Por regla general debe tenerse en cuenta que **los disolventes no polares disuelven moléculas no polares mientras que los disolventes polares disuelven moléculas polares.**

MEZCLAS DE DISOLVENTES CON DILUYENTES

La incorporación de un diluyente a la formulación de la pintura se realiza con el fin de regular la viscosidad de aplicación, modificar el tiempo de secado, controlar el punto de inflamación, disminuir el costo de la mez-

cla solvente y asegurar la obtención de una película uniforme y libre de defectos.

A estas mezclas binarias disolvente-diluyente suelen agregarse pequeñas cantidades de disolventes latentes, que no son solventes activos del polímero pero que incorporados a la mezcla anteriormente citada, contribuyen a la estabilidad de la solución obtenida.

Finalmente existe un cuarto tipo de producto, los "thinners" o adelgazantes, mezclas de disolventes especialmente preparados para producir una caída rápida de la viscosidad. En nuestro país se denomina así la mezcla solvente empleada para las lacas nitrocelulósicas.

MECANISMOS DE FORMACION DE LA PELICULA DE PINTURA

El proceso por el cual se forma la película de pintura es función del tipo de producto empleado y debe ser tenido en cuenta al elegir el método de aplicación. Este tema ya se trató en el tomo I de esta serie de monografías pero resulta conveniente recordar nuevamente cuáles son los principales mecanismos de formación de película, es decir lo que se conoce habitualmente como **procesos de secado**.

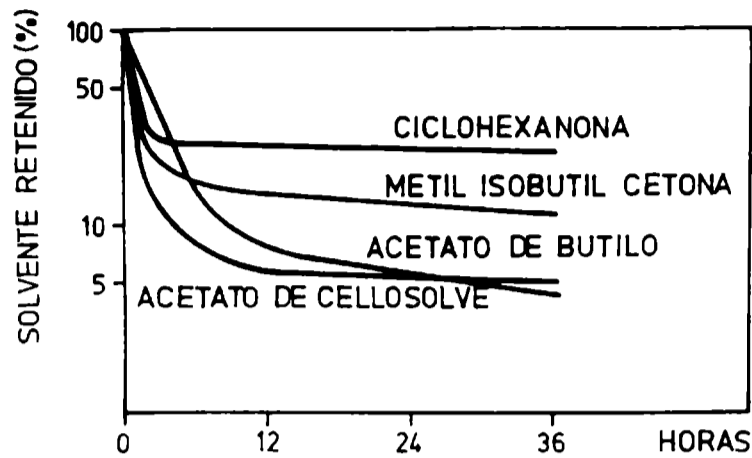
El secado de una película de pintura es el pasaje del estado líquido a la forma de "film" sólido. En principio, esto puede involucrar un simple proceso físico, como ocurre en aquellos casos en que se produce sólo por evaporación del disolvente, o un proceso combinado, donde en una primera etapa el secado es similar al del caso anterior para, una vez eliminada la mayor parte de los disolventes, dar lugar a reacciones químicas de diferente complejidad con elementos del medio ambiente o con productos que se incorporan directamente a la formulación.

Las mencionadas reacciones químicas pueden tener lugar a temperatura ambiente o bien necesitar de la presencia del calor o de un catalizador, siendo la función de estos factores modificar y/o aportar la energía necesaria para producir y dirigir la reacción.

PROCESO FISICO: SECADO POR EVAPORACION DE DISOLVENTES (productos no convertibles)

Es el caso de la gomalaca (barnices al alcohol), nitrocelulosa (lacas a la piroxilina), resinas acrílicas, vinílicas, caucho clorado, colofonia, algunos polímeros celulósicos, resinas de indeno-cumarona, materiales asfálticos y ceras.

Los citados precedentemente son compuestos muy diferentes entre sí en cuanto a solubilidad y al disolvente que requieren (alifáticos, aromáticos, alcoholes, ésteres, cetonas, etc.). Tienen en común el hecho de que en todos los casos, como ya se expresó anteriormente, **la película se forma**



CONCENTRACION DE LA SOLUCION : 25% en peso
 ESPESOR DE LA PELICULA SECA : 90 micrones

Tendencia a la retención de disolventes por parte de una resina vinílica

por un simple fenómeno físico (la evaporación del disolvente). Dicha película se **redisuelve** si es puesta en contacto nuevamente con el disolvente de la pintura o barniz.

La película comienza a formarse cuando la evaporación del disolvente ha avanzado significativamente, permitiendo que las moléculas del ligante queden próximas entre sí, de tal manera que comiencen a manifestarse fuerzas de atracción entre las mismas. Estas fuerzas deben ser mayores que las de dispersión del disolvente.

La estructura queda influenciada por el ordenamiento de las moléculas. Una estructura homogénea se obtiene cuando el solvente mantiene la máxima dispersión y movilidad de las moléculas durante la formación del "film". La condición extrema opuesta es la rápida precipitación del sólido, como consecuencia de una evaporación de disolvente producida en un lapso muy breve.

En el caso de las mezclas de disolventes, el componente más polar de la misma debe tener la menor velocidad de evaporación, de tal manera de estar presente en una concentración alta al iniciarse la formación de la película.

En el momento en que comienza a desarrollarse la estructura del "film" hay todavía mucho disolvente retenido y como consecuencia de ello la masa es blanda; al continuar la evaporación se produce el gradual endurecimiento de la película. Finalmente no deberá quedar retenido disolvente en la misma.

En los sistemas de alto espesor que secan por este mecanismo (espesores de 100-120 μm por capa) hay una tendencia a retener disolvente a la temperatura ambiente. Así por ejemplo una pintura a base de caucho clorado retiene hidrocarburos aromáticos, mientras que otra a base de resina vinílica retiene con mayor facilidad cetonas y con menor facilidad ésteres,

como se indica en la figura que se presenta en la página anterior.

Una cierta cantidad de disolvente mantenida en el interior de la película por un tiempo apreciable es perjudicial para las propiedades protectoras de la misma, especialmente porque reduce significativamente su resistencia mecánica.

Las características químicas y las propiedades físicas del "film" dependen del componente resinoso que constituye el ligante. En este caso particular lo más importante a tener en cuenta es la sensibilidad a los disolventes empleados en la formulación, ya que puede tener buena resistencia a otros. Por ejemplo, ligantes que requieren solventes oxigenados son en general resistentes a hidrocarburos. La inversa en cambio no se cumple, pues una película formada por evaporación de un hidrocarburo (aguarrás mineral, por ejemplo), tiene poca resistencia a un disolventes oxigenado (acetatos, cetonas, etc.).

La característica general de este tipo de materiales es su **rápido secado** (transcurre en minutos) y **el espesor final de la película seca tiene una relación directa con la concentración de sólidos de la pintura.**

PROCESO FISICO Y QUIMICO: SECADO POR EVAPORACION DE DISOLVENTES Y CONVERSION DEL LIGANTE

Involucra todos aquellos casos donde inicialmente ocurre evaporación de disolventes, para completarse luego por un cambio químico producido por acción de diferentes factores. **La película final tiene una estructura distinta a la del ligante que le dio origen.**

Conversión por acción del oxígeno del aire

Corresponde al secado de ligantes o pinturas a base de aceites secantes o de barnices oleorresinosos.

Para que este proceso de conversión tenga lugar, el componente químico fundamental del ligante debe ser de tipo no saturado químicamente, es decir debe tener dobles o triples ligaduras en su molécula. Dentro de estas sustancias se encuentran algunos aceites vegetales (linaza, tung) y los aceites de pescado, que son triglicéridos constituidos por la reacción de una molécula de glicerina con tres de ácido graso. Si las tres moléculas de ácido graso son iguales estamos en presencia de un homoglicérido; en caso contrario se trata de un heteroglicérido. En los aceites vegetales, esos ácidos grasos son el oleico, el linoleico y el linolénico, y en el caso particular del aceite de tung un isómero del último citado, el ácido eleosteárico.

Los ácidos grasos mencionados pueden tener 1, 2 ó 3 dobles ligaduras, y naturalmente su reactividad con el oxígeno del aire sigue el mismo orden. Normalmente los ácidos grasos que no poseen o tienen una sola doble ligadura constituyen el grupo de aceites no secantes; los de dos y tres los aceites secantes. Con dos dobles ligaduras tiene lugar un secado más lento y con tres uno más rápido. Como se trata en general de mezclas (heterogli-

céridos) la velocidad de secado dependerá de que predominen unos u otros en la mezcla mencionada.

Normalmente las dobles ligaduras son **no conjugadas**, es decir que cada grupo $-CH=CH-$ está separado de otro por un grupo metileno ($-CH_2-$). Si las dobles ligaduras están acumuladas sobre átomos de carbono vecinos se denominan **conjugadas** ($-CH=CH-CH=CH-$) y el secado se acelera notablemente, pues en esas condiciones las dobles ligaduras muestran mayor actividad.

Cuando una película de aceite se expone al aire, el proceso de secado se manifiesta como una primera etapa de **inducción**, con muy poca absorción de oxígeno y sin polimerización; las sustancias antioxidantes que el aceite contiene se destruyen en esta primera etapa. A continuación se produce una **absorción de oxígeno del medio ambiente**, que en el caso del aceite de linaza puede llegar a ser del orden del 10-12 % de su peso. Durante esta etapa se forman en el aceite peróxidos e hidroperóxidos, que actúan como catalizadores de la reacción. Su desaparición se corresponde con la iniciación del proceso de polimerización, con formación de uniones entre cadenas. Esta reacción se produce en diferentes planos, como consecuencia de la configuración espacial de los átomos de carbono de la cadena, y, en consecuencia, del triglicérido. Durante la polimerización se produce pérdida de agua, peróxido de hidrógeno y dióxido de carbono.

Cuando el proceso de conversión de la película llega a consistencia de gel, se alcanza lo que se denomina **secado al tacto**; la película es muy blanda, pero el dedo, con suave presión, no adhiere a la misma (deja sin embargo su impresión). Las reacciones son más rápidas en la superficie y poco a poco van involucrando todo el espesor del "film". Se llega así a un material sólido: es el **secado duro**, que se caracteriza por el hecho de que una firme presión del dedo no impresiona la película. Puede requerir horas y hay diferentes etapas cuya descripción escapa al alcance de este artículo.

Una forma de acelerar el proceso de secado es incorporar catalizadores, denominados secantes, con los cuales se alcanzan tiempos de secado más cortos y ello es lo que permite la utilización práctica de las materias primas citadas anteriormente. Los secantes son jabones de plomo, cobalto y manganeso, en forma de octoatos, naftenatos y aún de linoleatos, siendo los dos primeros más estables. Normalmente se combina la acción de varios metales y la combinación es de tipo sinérgico, es decir proporciona un efecto mayor que el que correspondería a la suma de ellos actuando individualmente.

El cobalto, a causa de su acción más rápida e intensa, produce una piel en la superficie del "film" poco tiempo después de extendido éste. Ello retarda el secado pues reduce la difusión del aire hacia el interior de la película. Como el secado está acompañado de una contracción, cuando el mismo se desarrolla muy rápidamente, la superficie tiende a arrugar.

Este tipo de secado se opera no sólo con los aceites sino también en ciertos barnices conteniendo aceites secantes, ésteres epoxídicos, aceites de uretano, etc. La diferencia fundamental con respecto a lo que se produce en los aceites es que durante el proceso de elaboración del barniz ya se ha llegado a un cierto grado de polimerización, por reacción entre resina

y aceite, lo que implica consumo de dobles ligaduras. En consecuencia queda disponible mayor número de estas, lo que unido al mayor tamaño molecular inicial, hace que se requiera menor tiempo para la oxidación que produce la conversión.

Conversión por calor

El calor acelera cualquier tipo de reacción (por ejemplo la evaporación de los disolventes o la conversión por oxígeno).

Pero el caso a que se hace referencia en este punto es la verdadera **acción de formación de la película por efecto del calor**, sin que la misma sea influenciada por el oxígeno del aire. Para que esto ocurra, **la resina debe contener grupos potencialmente reactivos**, a los cuales se debe suministrar energía para activarlos. El resultado es que se produce una unión química, que conduce a un compuesto (polímero) altamente estable y de gran inercia química. Puede ocurrir con una sola resina o con una mezcla de resinas; en este último caso interactúan para dar el producto final.

Las resinas utilizadas se denominan termoestables, de curado térmico, horneables, etc. Las más conocidas son las de úrea-formaldehído, melaminaformaldehído, acrílicas termoestables, siliconas, fenólicas termoestables, algunos poliuretanos, etc.

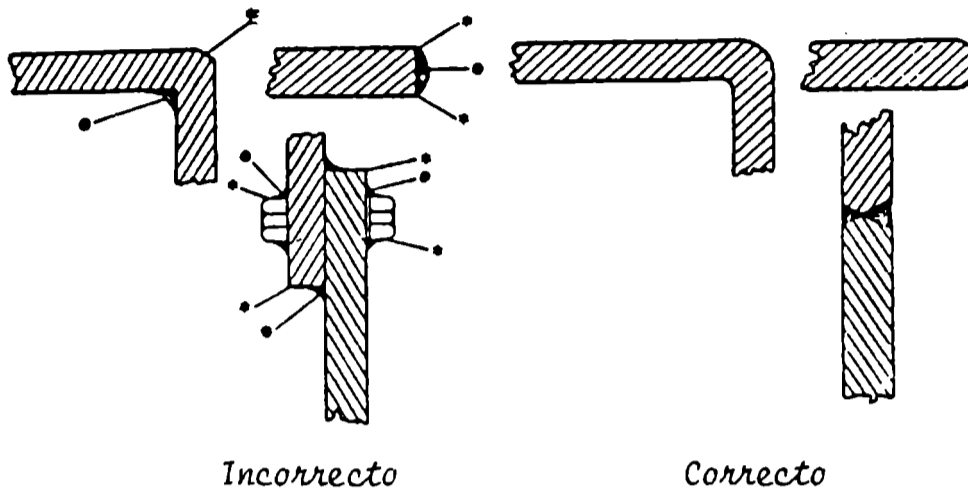
Aunque este tipo de productos puede ser aplicado en solución, también puede serlo en forma de polvos para pintar, los que son horneados después de su aplicación. Se caracterizan por su alta resistencia al agua, abrasión, química, a disolventes, al exterior (luz ultravioleta), retención de color y muy buena dureza.

Conversión química

Es una variante del caso anterior, que se adapta para pinturas destinadas a ser empleadas en el pintado de grandes estructuras. El agente de curado es un reactivo químico, que se incorpora en el momento de la utilización y la reacción ocurre a la temperatura ambiente. Puede tener lugar entre un polímero y un monómero o entre dos polímeros de diferente tipo. La polimerización y la consiguiente formación de la película ocurren por entrecruzamiento de cadenas provocando la reacción de las moléculas entre sí. Se forma de esa manera una estructura tridimensional de gran rigidez y dureza. un ejemplo de este tipo de secado ocurre en la reacción de una resina epoxídica con aminas monoméricas (p.ej. dietilentriamina) o con un aducto de dicha amina. Otro caso similar se produciría por reacción de una resina epoxídica con una poliamida.

Variando las proporciones de las sustancias reaccionantes se regulan dos propiedades: dureza y flexibilidad, que son opuestas. Las poliamidas imparten a la película propiedades de muy buena adhesión, flexibilidad y resistencia al agua, pero menor resistencia a agentes químicos y disolven-

tes.



Influencia del diseño sobre la uniformidad de la película de pintura:
(●) zonas con mayores espesores; (*) zonas con espesores menores

FACTORES QUE DECIDEN LA ELECCION DEL METODO DE APLICACION

Diversos factores inciden sobre la elección del método adecuado de aplicación de una pintura. Algunos son externos, tales como la naturaleza del sustrato, el diseño, ubicación y tamaño de la estructura, etc. Otros son intrínsecos, como las características fisicoquímicas de las pinturas y el esquema de pintado elegido.

Factores relacionados con el sustrato

En **superficies nuevas y absorbentes**, como ocurre en el caso de maderas, aglomerados, hormigones o mampostería, es conveniente realizar la aplicación de la primera capa a pincel, a fin de permitir que la imprimación entre íntimamente en contacto con el material de base, facilitando el llenado de los poros y la eliminación del aire ocluido en los mismos, con lo cual se mejora la adhesión del esquema en su conjunto. Imprimada de esta forma la superficie, el resto de las capas puede aplicarse indistintamente a pincel, rodillo o soplete.

Sobre **superficies no absorbentes**, como ocurre en el caso de los metales (acero, aluminio, chapa galvanizada), la aplicación puede realizarse por cualquiera de los procedimientos enunciados. Sin embargo, en el caso de superficies metálicas que han estado largo tiempo en servicio y que como consecuencia de ello presentan numerosas irregularidades, es también conveniente aplicar la primera mano a pincel.

En lo relativo al **diseño y ubicación de la estructura**, debe tenerse en cuenta la complejidad de la misma, la presencia de cantos o aristas vivas,

ángulos, zonas soldadas y lugares donde pueden acumularse líquidos (figura que se presenta en la página anterior).

Desde el punto de vista del rendimiento y economía de mano de obra es conveniente la aplicación a soplete utilizando el procedimiento electrostático cuando se trata de instalaciones complejas con cañerías, varillas, planchuelas, resortes, etc. Este método se describirá más adelante.

En general las estructuras nuevas se construyen por módulos, que se pintan en taller, ensamblándose los luego en el lugar de emplazamiento definitivo. Esto permite realizar una buena preparación de la superficie a pintar, emplear un método de aplicación acorde con las características particulares de cada diseño, seleccionar la mano de obra a utilizar y controlar el espesor de las diferentes capas aplicadas y las características del acabado.

Actualmente es normal enviar a la obra los materiales ya pintados con las capas de base y eventualmente alguna de las de terminación. Erigida la estructura se deben realizar en las zonas de ensamblado y en los lugares dañados, retoques de la pintura, para aplicar finalmente en obra las capas de terminación.

En los casos de repintado de estructuras en servicio, el momento adecuado para la realización de esta operación se determina en base a especificaciones y el diseño general tiene importancia fundamental para la elección del sistema de pintado. Donde predominan grandes superficies (paredes de edificios, tanques de almacenamiento, piletas, cascos de embarcaciones) conviene emplear rodillo o soplete, mientras que si abundan las formas complejas (torres de iluminación, de comunicaciones) parte puede pintarse a pincel y parte a soplete (método electrostático).

Factores relacionados con las pinturas y con el esquema elegido

Las formulaciones existentes en el mercado se suministran con viscosidad adecuada para permitir su aplicación a pincel o rodillo. En los casos de la aplicación a soplete la viscosidad es en general mayor, y debe ajustarse en el momento de su aplicación, empleando los diluyentes adecuados de acuerdo con el tipo de ligante: aguarrás mineral en el caso de productos oleorresinosos y esmaltes sintéticos; aromáticos, o mezclas de tolueno-xileno y en el caso del caucho clorado; cetonas de alto peso molecular en las formulaciones vinílicas, mezclas de acetatos en las lacas a la nitrocelulosa, etc. Es importante remarcar que el diluyente debe ser compatible con los demás componentes de la formulación, pues en caso contrario pueden producirse fenómenos de insolubilización, que inutilizan la pintura.

No deben aplicarse a pincel o rodillo aquellas pinturas cuyo secado es muy rápido o que secan por sólo evaporación del disolvente (productos no convertibles), reemplazando esos instrumentos por soplete, especialmente cuando se trata de recubrir grandes superficies. La excepción la constituyen las pinturas de caucho clorado, las que formuladas con una mezcla solvente adecuada pueden ser aplicadas por cualquiera de los tres métodos.

FACTORES QUE DETERMINAN LA CALIDAD DEL ACABADO

Condiciones atmosféricas (temperatura, vientos, etc.)

Dentro de lo posible las operaciones de pintado en ambientes exteriores deben llevarse a cabo cuando las condiciones sean favorables para lograr buena adhesión y un secado adecuado de la película de pintura.

Se estima como correcto trabajar a temperaturas por encima de 10-15°C y por debajo de 30-35°C. Es importante también, como se verá más adelante, que el pintado se realice en condiciones de humedad relativa adecuadas.

Si las temperaturas están por debajo y por arriba de las mencionadas precedentemente, se hace difícil la aplicación de las pinturas o eventualmente es necesario recurrir a dispositivos que faciliten la operación. Por debajo de 15°C se retarda la evaporación de los disolventes de la formulación, los que pueden quedar retenidos en la película; disminuye la velocidad de reacción con el oxígeno del aire en las pinturas convertibles que secan por oxidación; y, finalmente, se retardan las reacciones químicas con el agente convertidor en el caso de los productos que secan por reacción química (pinturas epoxídicas, poliuretánicas, etc.). A temperaturas cercanas a 0°C, la aplicación puede requerir la calefacción de los ambientes de trabajo. Por encima de 30-35°C, la evaporación de los disolventes se realiza tan rápidamente que puede ocasionar defectos relacionados con la formación de la película. También puede producirse un muy rápido secado superficial, que favorezca la retención de solvente en el interior del "film", el que podría ampollar en servicio.

Humedad relativa y agua de lluvia

La aplicación de pinturas sobre superficies mojadas o de alta humedad relativa se traduce generalmente en una disminución de la adhesión del producto aplicado.

Es importante tener en cuenta que una superficie metálica (p.ej. el casco de un barco en el dique de carena) puede encontrarse a una temperatura inferior a la ambiente, lo que favorecería la condensación de agua. Las primeras horas de la mañana y las últimas de la tarde son las que hay que tratar de descartar, las primeras por lo ya expuesto y las segundas porque la condensación podría producirse inmediatamente después de la aplicación de una mano de pintura, lo que se traduce en un importante deterioro de la película, que todavía no ha secado completamente. Normalmente se estima conveniente exigir en la superficie a pintar una temperatura 3°C por encima de la correspondiente al punto de rocío.

Es un error normal considerarse a tales efectos sólo la temperatura del aire circundante a la superficie; se debe tener en cuenta la capacidad calorífica superficial, importante si se trata de planchas de acero. Hanson ha registrado hasta 8°C de diferencia de temperatura entre la superficie del

casco y la del aire, en diques de carena.

La composición del ligante de la pintura tiene relación con la sensibilidad al agua y con la capacidad de adherir o no sobre superficies húmedas. Los productos altamente polares (ligantes oleorresinosos, silicatos alcalinos tipo "zinc-rich", "wash-primers" vinílicos) toleran una cierta humedad superficial; los menos polares (pinturas vinílicas, de caucho clorado) requieren mayores cuidados durante la aplicación. El tipo de los agentes de curado de las resinas epoxídicas, como ya se expresó anteriormente, tiene influencia sobre la sensibilidad al agua del producto elaborado (resinas curadas con aminas son más sensibles al agua que las curadas con poliamidas).

OPERACIONES PREVIAS Y OPERACIONES COMPLEMENTARIAS

Dentro de las **operaciones previas al pintado** deben mencionarse las siguientes: homogeneización del material a utilizar, ajuste de la viscosidad o consistencia mediante el empleo de diluyentes y filtrado. Se denominan en cambio **operaciones complementarias** las preparación de andamios, armado de protecciones contra condiciones climáticas adversas, inspección de la preparación de la superficie a pintar y alistamiento de los aparatos necesarios para el control de la aplicación.

Mezclado, homogeneización y ajuste de viscosidad

Estas operaciones son sumamente importantes para el exitoso comportamiento del sistema protector, en el supuesto de que se están empleando pinturas de características adecuadas para las condiciones de servicio previstas.

Como se ha explicado, una pintura es una dispersión homogénea de un sólido finamente dividido, el pigmento, en un fluido, denominado vehículo. A su vez este último está constituido por una sustancia formadora de película o ligante (aceites secantes, resinas naturales o sintéticas), en un disolvente adecuado. Este conjunto debe mantenerse estable y sin separación de componentes durante el estacionamiento del producto. Esto se denomina estabilidad de la pintura en el envase.

Sin embargo, muchas pinturas pueden mostrar sedimentación del pigmento al cabo de un cierto lapso en depósito. Si ese sedimento, como se verá, es fácilmente redispersable, el defecto no es grave, pero si el sedimento no puede ser reincorporado debe ser motivo de rechazo del producto.

Puede producirse además un aumento de la viscosidad inicial por reacción entre pigmento y ligante (p.ej. un pigmento básico y un ligante ácido) que forman un jabón, que actúa como espesante. Ese aumento de viscosidad puede solucionarse por el agregado de una pequeña proporción de disolvente, pero también puede ocurrir que la mencionada reacción conduzca a una

gelificación de la masa, en cuyo caso el material queda inutilizado.

En parte estos problemas se generan cuando las pinturas son almacenadas en ambientes no adecuados y expuestas a condiciones extremas de temperatura (muy bajas o muy altas) durante lapsos prolongados. Además el almacenamiento debe realizarse en locales cerrados, por cuanto al exterior se atacarían los envases, que son de hojalata.

Es importante prever, al adquirir las pinturas, el tiempo que transcurrirá antes de su empleo, evitando hacer acopio de materiales durante lapsos muy prolongados. La colocación de órdenes de compra parciales puede contribuir a resolver ese problema, permitiendo entregas también parciales por parte del fabricante. Cualquiera sea el procedimiento que se elija es conveniente fechar los envases en el momento de recibirlos, a fin de delimitar responsabilidades en el futuro, ya que las especificaciones (p.ej. normas IRAM) exigen como mínimo un año de mantenimiento de las características originales. Además, esto permitirá a los encargados de los depósitos entregar antes las pinturas que tengan mayor tiempo de almacenamiento.

El mezclado de los componentes, cuando se ha producido separación de los mismos, constituye la operación denominada **homogeneización**.

Lo primero que se debe observar, al abrir un recipiente, es si se ha formado película, capa o costra (según su espesor) en la superficie. Ello se debe a que ha quedado aire en el interior del recipiente por no haberse llenado el mismo completamente, oxidándose el ligante de la pintura por acción del oxígeno del aire cuando dicho ligante es reactivo frente a ese elemento.

Esa capa superficial debe ser cuidadosamente separada del resto de la pintura y eliminada.

La siguiente etapa es verificar si en el interior del envase se ha producido asentamiento o sedimentación del pigmento. En caso de que ello no ocurra es suficiente con agitar con una espátula de dimensiones adecuadas, a fin de asegurarse que la masa sea completamente homogénea.

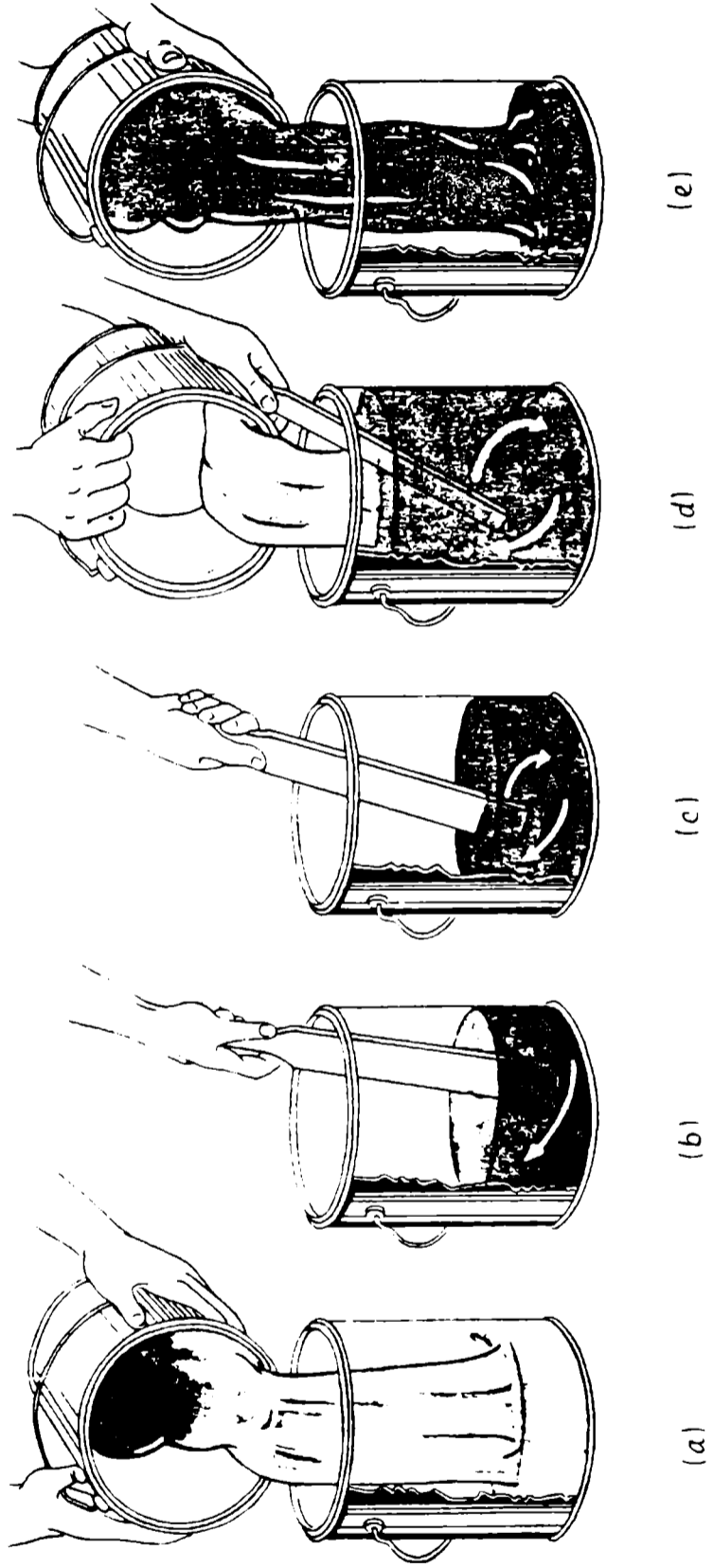
El problema surge cuando aparece tal sedimento, el cual a su vez puede ser blando o duro. En recipientes de 1, 4 y hasta 18 litros, la operación es relativamente fácil cuando el sedimento es blando, y se cumple en pocos minutos.

Cuando el sedimento es duro y particularmente en el caso de los recipientes de mayor volumen, se recomienda el método indicado en la figura de la página siguientes y que implica la realización de las siguientes operaciones:

a) Decantar la porción líquida sobrenadante, volcándola en otro recipiente limpio, y dejando sobre la superficie del depósito sólo una pequeña cantidad de líquido

b) Agitar el depósito y esa pequeña cantidad de líquido con una espátula de tamaño adecuado (un recipiente de 4 litros requiere el empleo de una espátula de 3,5-4,0 cm de ancho y no menos de 30 cm de longitud, que no sea flexible).

c) Romper cuidadosamente los aglomerados, realizando movimientos variados con la espátula (fundamentalmente en forma de ocho y rascando



Diferentes etapas correspondientes al método de homogeneización de pinturas envasadas en recipientes pequeños (hasta 4 litros)

el fondo del recipiente).

d) Agregar una pequeña cantidad del líquido anteriormente trasvasado, agitando continuamente.

e) A medida que se completa la homogeneización incorporar más líquido y antes de llenar el envase proceder a trasvasar el producto homogeneizado al otro recipiente. Luego se trasvasa dos o tres veces más, hasta lograr una masa homogénea.

f) Tomar una muestra con la espátula y observarla detenidamente: no se deberán notar grumos y la pintura deberá tener tonalidad uniforme, aspecto este último sumamente importante pues influirá sobre la calidad del acabado obtenido.

Lo que se ha descrito precedentemente es una **operación manual**. Cuando se trabaja con recipientes de gran volumen (20 litros o más) es imprescindible realizar una **homogeneización mecánica**. Pueden emplearse agitadores eléctricos (con motor blindado) o neumáticos, siendo éstos más convenientes por razones de seguridad.

Es importante que la velocidad pueda ser regulada, a fin de ajustarla a los requerimientos de las diferentes etapas de la operación (deberá permitir trabajar a bajas velocidades al principio y a velocidades mayores al final). El eje y la paleta están dimensionados de acuerdo con el volumen a agitar y el equipo debe ser limpiado cuidadosamente después de la operación de mezclado, a fin de evitar impurificar otras pinturas sometidas a igual tratamiento.

Algunos casos particulares pueden ser puntualizados. Hay pinturas que se comercializan en dos recipientes, y ello ocurre por diferentes motivos. Un caso es el de las formulaciones a base de pigmentos metálicos (cinc, aluminio, cobre o bronce) que pueden ser muy reactivos frente a ciertos ligantes (p.ej. oleorresinosos); en ese caso el pigmento viene en un envase aparte, y se incorpora inmediatamente antes de iniciar la operación de pintado, debiéndose agitar y homogeneizar muy cuidadosamente a fin de obtener un producto final de características adecuadas (puede ser conveniente empastar primero el pigmento con una pequeña cantidad de vehículo y agregar luego esta pasta a la masa total). Otro caso que también debe ser considerado en particular es el de las pinturas para protección industrial que secan por curado químico, y que también se entregan en dos recipientes, uno con la base y otro con el convertidor. En este caso, luego de homogeneizar la base se incorpora el convertidor y se agita hasta lograr uniformidad (como se trata de una mezcla reactiva, con una estabilidad de 2 a 8 horas, debe prepararse sólo la cantidad necesaria para el trabajo que se ha previsto realizar durante la jornada).

La parte final de esta tarea está constituida por el **ajuste de la viscosidad**. Normalmente las pinturas para aplicación a pincel o rodillo, o bien no requieren dilución o sólo se les incorpora una cantidad de diluyente muy pequeña, y lo mismo ocurre en el caso de la aplicación a soplete sin aire comprimido. En cambio, cuando se emplea soplete convencional se requiere una dilución mayor.

Esta operación es conveniente realizarla en presencia del capataz, da-

da la diversidad de formulaciones que se comercializan actualmente; si bien la operación no es complicada, requiere tener en cuenta los siguientes aspectos:

a) **El diluyente debe ser el apropiado** para el tipo de pintura que se utiliza y ello tiene relación con la composición del ligante. Los diluyentes con alto contenido de alifáticos, como el aguarrás mineral, son empleadas en pinturas al aceite y algunos esmaltes sintéticos (alquídicos) para interiores o exteriores; las pinturas de caucho clorado se diluyen con una mezcla de tolueno xileno (gelifican si se incorpora aguarrás); las pinturas vinílicas se diluyen con mezclas de cetonas y aromáticos, etc.

b) **Se debe agregar la cantidad imprescindible de diluyente** para mejorar las condiciones de aplicación, sin reducir excesivamente la viscosidad. Con una dilución excesiva el contenido de sólidos es menor y el espesor de la película obtenida disminuye, existiendo además el peligro de chorreaduras o corrimientos ("sagging").

c) Para **lograr una caída apreciable de la viscosidad** por requerirlo así el procedimiento de aplicación (p.ej. soplete aerográfico) **es conveniente usar solventes que acentúan tal efecto** (tolueno, xileno, Solvesso 100, etc.), descartándose los diluyentes con alto contenido de alifáticos.

d) El procedimiento más seguro para el aplicador que no está compenetrado con el problema es **utilizar el diluyente que provee el fabricante de la pintura**, lo que es especialmente importante en el caso de las pinturas especiales, para eliminar los problemas de incompatibilidad.

A la dilución ideal se llega controlando la viscosidad del producto. Existen copas para la medida de esta viscosidad (consistencia) con tablas correctoras de sus valores, a temperatura ambiente, y que son de fácil uso (copa IRAM, copas Ford n° 3 y n° 4). Mediante las mismas se mide el tiempo de escurrimiento de una masa dada de pintura y si no se requiere una exactitud muy grande en la determinación, como ocurre en el caso de las obras, esto puede hacerse con un cronómetro o con un simple reloj provisto de segundero central.

Para terminar con este aspecto corresponde indicar que en la práctica, desde el punto de vista protector, debe lograrse el mayor espesor posible de película por mano. Para ello es conveniente no diluir la pintura en exceso.

Realizado el ajuste de viscosidad se procede al **filtrado** de la pintura. Para ello se emplea un tamiz o una tela de malla adecuada, de manera de separar todas aquellas partículas o impurezas que producirían imperfecciones o irregularidades de la superficie pintada.

Armado de andamios

Es una operación imprescindible cuando se pintan grandes superficies, tales como frentes de edificios, cascos o superestructura de embarcaciones, etc.

Se emplean en general estructuras tubulares, a las cuales se puede dar

la forma apropiada durante el armado, de acuerdo con los requerimientos de la obra. Es fundamental poner énfasis en este aspecto pues influye no sólo el rendimiento de la mano de obra sino también en la seguridad del personal afectado a las tareas de pintado.

De acuerdo con la operación a realizar y tomando como ejemplo por su complejidad operativa, el trabajo que se realiza en un astillero, pueden emplearse **andamios móviles** o **fijos**. Los diferentes tipos pueden ser (autónomos, con plataforma colgante móvil, desplazables, torres telescópicas), etc.

Los **andamios móviles** son plataformas que pueden desplazarse horizontal o verticalmente, con autonomía. Se construyen en módulos o cuerpos de alrededor de tres metros y su longitud máxima puede ser de 12 metros. Se mueven por intermedio de un motor eléctrico.

Las **plataformas colgantes móviles** se emplean en trabajos que deben ser efectuados en lugares de difícil acceso o donde los costos de armado y desarme de andamios fijos es muy elevado. En el caso de los astilleros se diseñan y construyen de acuerdo a los requerimientos particulares de la embarcación.

Los **andamios fijos** y los **andamios desplazables** forman torres altas, muy aptas por ejemplo en el caso de frentes de edificios y pueden ser empleadas indistintamente para operaciones de preparación de superficies o para el pintado.

Los **andamios colgantes fijos** se arman en circunstancias muy especiales, como ser en zonas donde se realizan soldaduras, o en lugares de difícil acceso para la limpieza y pintado.

BIBLIOGRAFIA

Caprari J.J. - **Manual Ecomar de Preparación de Superficies Metálicas para pintar**. SENID, Buenos Aires (1982).

Caprari J.J. - **Manual Ecomar de aplicación de pinturas**. SENID, Buenos Aires (1983).

Pludek, V.R. - **Design and Corrosion control**. Mc Millan Press Ltd., 203 (1977).

Podestá, J.J. - **Manual Ecomar de Prevención de la Corrosión Metálica en la etapa de diseño**. SENID, Buenos Aires (1983).

Steel Structures Painting Council. **Steel Structures Painting Manual**, Vol. 1, Good Painting Practice. EE.UU. (1966).

APLICACION DE PINTURAS

J.J. Caprari*

*** CIC-Carrera del Investigador del CONICET.**

INTRODUCCION

Los métodos de aplicación de pinturas pueden ser divididos en dos grandes grupos:

a) Aquéllos en que la pintura **se deposita sobre la superficie por contacto directo de la herramienta de trabajo con la misma**: es el caso de la aplicación con pincel, rodillo y pintado en tambor rotativo.

b) El segundo grupo comprende los métodos en los que **el producto es rociado o pulverizado** mediante un soplete que puede funcionar con o sin aire comprimido. Dentro de este grupo, un caso particular está constituido por el pintado electrostático.

APLICACION A PINCEL

Aunque este es el método de aplicación más antiguo conocido y su técnica es aparentemente sencilla, la física del proceso es más compleja y no se han realizado descripciones científicas o técnicas de la misma.

Un aspecto fundamental está relacionado con la elección del pincel que se va a emplear (calidad y tamaño) y que deberá adecuarse a las dimensiones de la superficie a pintar y al tipo de acabado que se pretende lograr.

En un pincel son importantes los siguientes aspectos: calidad de la cerda, su origen (animal, vegetal o sintética), su longitud, cantidad, propiedades mecánicas, la naturaleza de la punta y la forma de fijación al mango.

Es importante que las fibras sean de buena flexibilidad, para que el pincel recupere fácilmente su forma y que el conjunto esté completamente "lleno" de ellas, tanto exterior como interiormente.

Los pinceles de muy buena calidad pueden ser empleados sin ningún tipo de tratamiento previo. Sin embargo es conveniente, antes de la primera utilización, sumergirlos durante 48 horas como mínimo en aceite de linaza crudo, manteniéndolo suspendido a fin de que las fibras no toquen el fondo del recipiente, lo que podría provocar su deformación.

De la manera indicada, el aceite impregna las cerdas y reduce su capacidad de absorción frente a alguno de los componentes de la pintura (por ejemplo el ligante), con lo que se evitan alteraciones de composición en el producto que se aplica. Transcurrido el lapso mencionado, se lavan cuidadosamente con aguarrás mineral para eliminar el aceite, pues éste es incompatible con la mayoría de los ligantes empleados en la elaboración de pinturas.

En estas condiciones el instrumento queda listo para ser utilizado. Luego de su empleo deberá ser limpiado cuidadosamente con un disolvente adecuado, compatible con el tipo de pintura que se ha aplicado. Este disolvente puede ser agua en el caso de las pinturas al agua (en polvo, emulsionadas o al látex).

Luego de la limpieza se lo dejará en contacto con el disolvente (excepto en el caso del agua, pues las fibras pueden hincharse o deformarse) cuidando de mantenerlo en suspensión y que el líquido llegue sólo hasta una al-

tura equivalente a la mitad de la longitud de las cerdas, sin ponerse en contacto con la virola, pues podría ablandarse el pegamento que fija las fibras al mango.

Los pinceles varían en ancho entre 1 y 8 pulgadas. Una selección adecuada del pincel permitirá un buen rendimiento, estimándose como tal recubrir entre 10 y 15 metros cuadrados por hora con una mano de pintura.

Un proceso correcto de aplicación a pincel se puede dividir en dos etapas: en la primera la pintura se deposita sobre la superficie en cantidad adecuada (esto está en relación con el tamaño del pincel y con el de la superficie a pintar) y luego se la distribuye rápidamente de manera de obtener una película lo más uniforme posible. En una segunda etapa se realiza una nueva pasada de pincel en sentido perpendicular a la anterior, a fin de reducir al mínimo las marcas de pincel y mejorar así las características finales del acabado. Es importante señalar que la mayor parte de los productos modernos tienen propiedades de autonivelación, por lo cual el trabajo del operador se reduce al mínimo. Además, como casi todas las pinturas son de secado rápido, una demora en la aplicación o un excesivo retoque de la película va en detrimento del aspecto final de la misma.

El pincel es apto fundamentalmente para superficies lisas y se debe contar con modelos de dimensiones adecuadas para el pintado de eventuales molduras o zonas poco accesibles.

PINTADO A RODILLO

El rodillo se utiliza para el pintado de grandes superficies preferentemente lisas, con un rendimiento mayor que el que proporciona el pincel.

También en este caso hay rodillos de diferentes dimensiones, existiendo algunos de hasta 22 cm de longitud (9 pulgadas) y 6,25 cm de diámetro (2,5 pulgadas). En general el rodillo está fijado por alguno de sus extremos, lo que facilita su utilización en lugares poco accesibles.

La cuidadosa selección del material de los rodillos y el largo de la fibra son factores esenciales para la rapidez de trabajo y la obtención de un buen acabado. El diseño de estos implementos permite adaptar los rodillos al pintado de los materiales más diversos. Así hay rodillos especiales para el pintado de alambrados hasta rodillos destinados a lograr excelentes condiciones de nivelación ("high levelling rollers") en la superficie pintada, especialmente en el caso en que se emplean acabados brillantes. Hay también rodillos adaptados para el pintado interior de cañerías, rodillos alimentados a presión para trabajos profesionales, etc.

Los rodillos comunes se cargan empleando bandejas con escurridores incorporados (con un ángulo de inclinación de 40-45°). La herramienta se sumerge en el recipiente y mediante sucesivos pasajes por el escurridor se consigue una distribución uniforme del material. De esta manera se logra una película continua, bien nivelada y de espesor adecuado.

Durante la aplicación de la pintura, el rodillo deberá ser sostenido con firmeza, moviéndolo en varias direcciones para lograr el objetivo menciona-

do precedentemente. Si el tamaño del rodillo ha sido adecuadamente seleccionado puede lograrse un rendimiento entre 20 y 50 m² por hora para la aplicación de una mano de pintura. Esto depende no sólo del rodillo sino también de las características de las pinturas. Con pinturas al agua se consiguen rendimientos superiores a los que se obtienen con productos a base de solventes orgánicos.

Comparativamente, el área de trabajo efectiva es menor para el rodillo que en el caso del pincel, pero la velocidad de operación es mayor. Pueden combinarse ambos instrumentos pintando a rodillo las grandes superficies lisas y retocando con pincel bordes, contornos, rincones, zócalos, etc.

También en el caso del rodillo, la obtención de un buen acabado implica lograr una película lisa, uniforme y exenta de imperfecciones.

Para las imprimaciones o fondos anticorrosivos de primera mano, que se aplican sobre superficies viejas, con muchas irregularidades, es conveniente pintar la primera mano a pincel, para que la pintura penetre en todos los desniveles, y continuar a rodillo para las restantes. Lo mismo ocurre en superficies de acero arenadas o granalladas y en maderas rugosas. En cambio, en superficies muy lisas, como las de acero decapado, chapa galvanizada o aluminio, la primera mano puede aplicarse también a rodillo.

Características de las pinturas para aplicación a pincel o rodillo

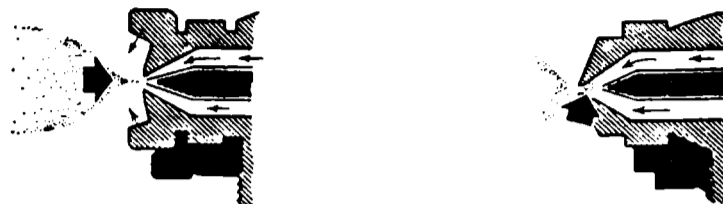
En general se aplican mediante estos instrumentos las pinturas para interiores, las imprimaciones y los fondos anticorrosivos, los esmaltes para exterior y las pinturas para uso industrial.

Lo fundamental es el ajuste de la viscosidad y la calidad de la mano de obra que se utiliza.

Las pinturas para interiores (mate o semimate) no ofrecen mayores dificultades por sus características reológicas, logradas durante el proceso de elaboración por el empleo de aditivos especiales. Además, al carecer la superficie obtenida de brillo o ser semimate, se disimulan las imperfecciones. Algo similar ocurre cuando se aplican fondos anticorrosivos.

En las pinturas brillantes y muy brillantes se debe cuidar fundamentalmente la capa de terminación, que debe estar totalmente exenta de defectos y no tendrá marcas de pincel o de rodillo o las mismas estarán reducidas a un mínimo.

Otro aspecto importante a considerar en relación con las pinturas para aplicación a pincel o rodillo, es el tipo de secado de la película. Los productos no convertibles (pinturas vinílicas, lacas a la piroxilina o nitroacrílicas, etc.) no es conveniente aplicarlos por estos procedimientos porque la película, como no sufre cambio químico durante el secado, es fácilmente removible por los disolventes de la pintura. En cambio no existen problemas con los productos convertibles, es decir aquellos que secan por oxidación y posterior polimerización (acción del oxígeno del aire, como en las pinturas al aceite y esmaltes alquídicos o sintéticos) o por reacción química frente a un



(A)

(B)

Sistema de pulverización con mezclado externo (A) o con mezclado interno (B)

agente de curado, que se incorpora en el momento de aplicar la pintura (pinturas epoxídicas, poliuretánicas).

PINTADO A SOPLETE

En el caso de grandes superficies es recomendable la aplicación a soplete, con el objeto de acelerar los trabajos. Además este método permite la aplicación de pinturas que secan en un lapso de pocos minutos, sin los inconvenientes que tienen lugar cuando se usa pincel o rodillo. Puede utilizarse además tanto para productos convertibles como para no convertibles.

El pintado a soplete puede realizarse empleando **soplete de baja presión**, que exige la dilución previa de la pintura, o el **soplete sin aire comprimido ("airless spray")**, estos últimos destinados a aplicar productos de características especiales, formulados para tal fin. Con los primeros se obtienen espesores de película del orden de 10-15 μm por mano, es decir inferiores a los que se logran a pincel (20-25 μm); en el caso de los equipos "airless" puede llegarse a espesores de 80-120 μm por capa.

Sopletes convencionales (baja presión o aerográficos)

En este sistema se utiliza el aire comprimido tanto para atomizar el producto como para depositarlo sobre la superficie a pintar. La pintura llega a dicha superficie en forma de pequeñas gotas, las que luego se unen entre sí, formando una película continua.

Como la pistola pulverizadora opera con el principio de producir un chorro de pintura por acción de una corriente de aire, es importante lograr un correcto balance aire-pintura para obtener buena aplicación y una pelícu-

la de correcta nivelación y buen aspecto.

La cantidad de de pintura que sale por la boquilla de la pistola es función del diámetro del orificio, del tipo de pintura, de su viscosidad, de la presión del aire y de la apertura de la válvula de aguja que regula la mezcla aire-pintura.

Los factores empleados para **controlar el balance aire-pintura** son los siguientes: a) **variación de la viscosidad**, reduciendo la consistencia del material entre ciertos límites se incrementa la cantidad de pintura que pasa a través de la boquilla, pero con reducción simultánea del espesor de película; b) **regulación del abanico**, por medio de un tornillo de ajuste; y c) **regulación de la presión**.

La atomización de la pintura se puede producir por mezclado externo o interno como puede verse en las figuras de la página anterior.

Las **pistolas de mezclado externo** son aquéllas en que el aire comprimido atomiza el producto fuera de la boquilla; se puede utilizar con cualquier tipo de pintura (es aconsejable para las de secado muy rápido) y se trabaja con alta presión. En las **pistolas de mezclado interno** la mezcla se produce dentro de la pistola y el sistema pintura-aire es atomizado al salir de la boquilla; la presión de trabajo es menor y se emplea para materiales de secado no tan rápido como los citados anteriormente.

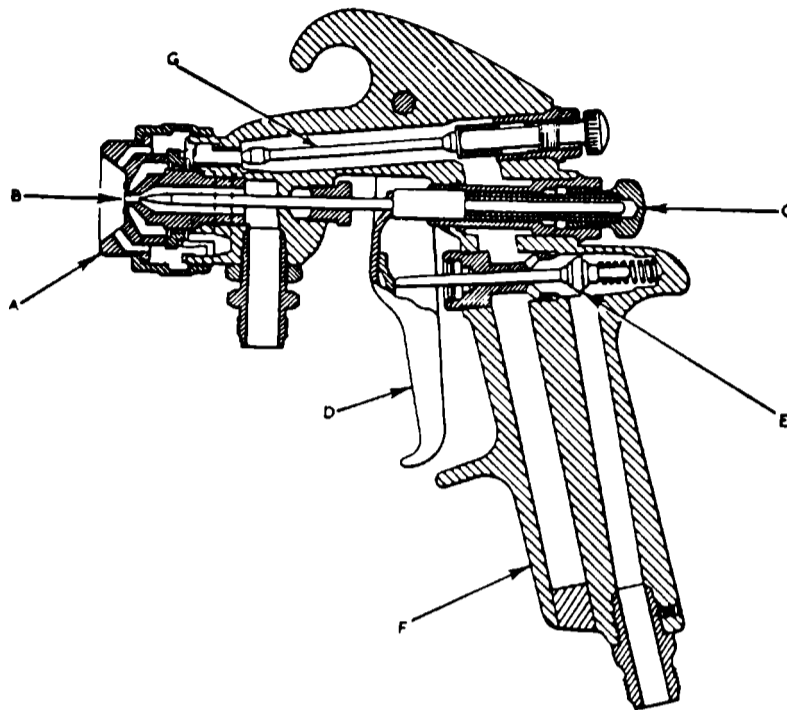
Los **sistemas de alimentación** también pueden ser diversos, ya que la pistola pulverizadora puede alimentarse **por succión** (material colocado en un recipiente dispuesto en la parte inferior) o por gravedad (el recipiente está colocado en la parte superior). Actualmente se emplean también sistemas en los cuales la pintura se encuentra en un tanque ubicado a cierta distancia y se la traslada por medio de una manguera; esto permite trabajar con recipientes mayores (llenado con mucha menor frecuencia) y la pistola es más liviana y de fácil manejo.

Los **componentes de una pistola pulverizadora para sopleteado convencional** son los que se indican en la figura de la página siguiente (se describen sus distintas partes).

Las pistolas son completamente desarmables para facilitar la limpieza y mantenimiento, operaciones que deben ser realizadas cuidadosamente al finalizar cada trabajo a fin de asegurar el buen funcionamiento del instrumento. Se debe evitar el empleo de disolventes agresivos que puedan afectar el lubricante de las empaquetaduras.

PULVERIZACION A ALTA PRESION (AIRLESS SPRAY)

El desarrollo de los métodos de pintado sin aire comprimido es el resultado de investigaciones realizadas para lograr la aplicación de pinturas de alto contenido de sólidos y elevada viscosidad, que no pueden ser pulverizadas mediante el empleo del soplete convencional.

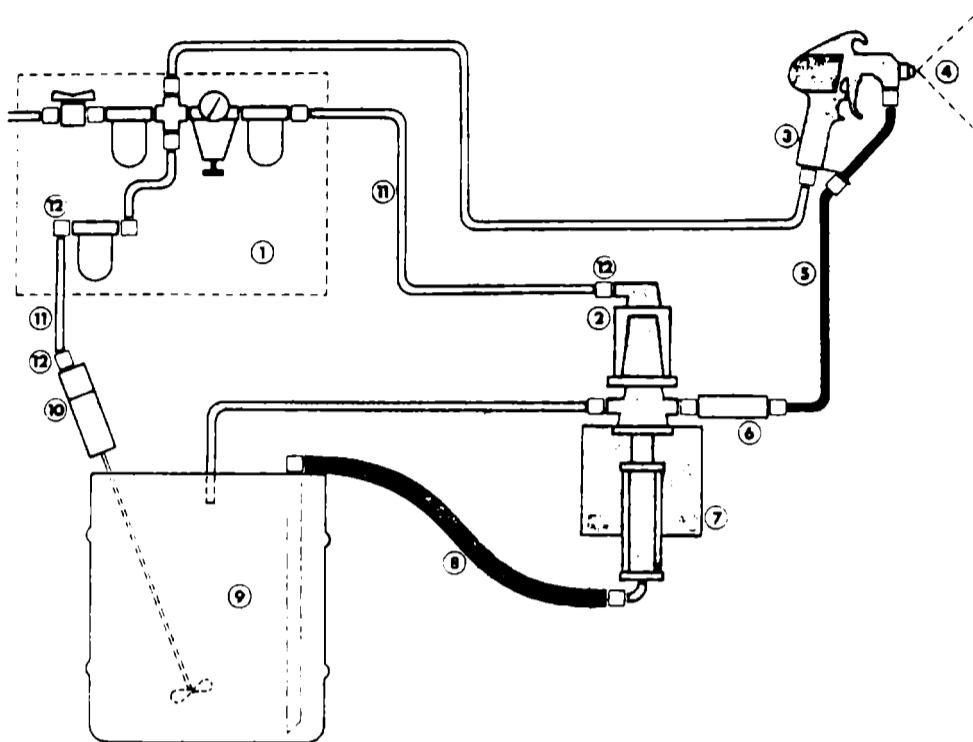


Principales componentes de una pistola para sopleteado aerográfico: (A) boquilla pulverizadora; (B) Orificio de control de flujo; (C) ajuste de la cantidad de pintura; (D) gatillo; (E) válvula de pago de aire; (F) cuerpo de la pistola; (G) control de ancho de abanico

Mecanismo de atomización

El principio que rige en la aplicación sin aire comprimido puede ejemplificarse por comparación con un regador de jardín. El agua (en este caso la pintura) es impulsada a través de la manguera por efecto de la presión existente en la cañería, llegando en forma de un cilindro continuo hasta el orificio de salida (boquilla) donde el diámetro disminuye bruscamente, aumentando instantáneamente la velocidad hasta un nivel en que se produce la pulverización.

En el caso del sistema "airless", que se ejemplifica en la figura, la presión de impulsión de la pintura por la cañería es obtenida mediante una bomba neumática que desarrolla una presión final 20 ó 30 veces mayor que la del aire comprimido empleado para su funcionamiento. La bomba y todos sus componentes deben ser de acero inoxidable para evitar ataque con formación de productos de corrosión, especialmente cuando se las emplea con pinturas de base acuosa o con ligantes de carácter ácido. Como la bomba acciona únicamente cuando se produce una diferencia de presión entre el sistema interno (pintura) y el externo (atmósfera) y esto ocurre al apretar el gatillo, el equipo debe estar munido de una válvula de diseño especial que evite transmitir al fluido las pulsaciones producidas por el émbolo. Dicha



Circuito típico de un sistema de pulverización por alta presión ("airless spray")

- 1 Unidad de preparación de aire
- 2 Bomba de alta presión
- 3 Pistola de proyección con manguera de aire para el aire de control
- 4 Boquilla de proyección de alta presión
- 5 Manguera de alta presión
- 6 Filtro amortiguador de pulsaciones
- 7 Soporte de pared de la bomba
- 8 Manguera de aspiración
- 9 Recipiente de pintura
- 10 Agitador con motor neumático
- 11 Manguera de aire
- 12 Acoplamiento de manguera

válvula configura una parte muy importante del sistema de bombeo.

El otro elemento importante es la boquilla pulverizadora o "tip", construida en carburo de tungsteno, con el objeto de resistir la intensa abrasión que se produce en el orificio. Es la parte del sistema de pulverización que determina el tamaño y ancho del abanico.

Una aplicación exitosa mediante un equipo "airless" está íntimamente ligada a una acertada selección de la boquilla pulverizadora. La misma debe ser adecuada para la potencia de la bomba impulsora, que viene indicada en la relación de compresión del equipo y también a las características del

material a pulverizar. Estos datos aparecen en cada boquilla en forma de números o combinaciones de números y letras. El tamaño del orificio se elige en función del tipo de producto a pulverizar, mientras que el ancho del abanico es independiente de dicho parámetro y está vinculado con la superficie a cubrir en cada pasada.

Una de las **ventajas** principales radica en la ausencia de niebla en el ambiente. La pintura es dispersada a no más de un metro de la superficie que se desea pintar, siendo necesario sólo un buen extractor para la eliminación de los disolventes que se evaporan tanto durante la aplicación como durante el secado.

La ausencia de aire evita el excesivo solapado entre capas adyacentes y facilita el pintado de ángulos interiores al evitar el rebote de las partículas de pintura por efecto del aire a alta velocidad, como ocurre en el sopleteado corriente.

Como consecuencia de lo expuesto precedentemente se producen dos efectos: la ausencia de excesivo solapado lo que permite ahorrar hasta un treinta por ciento de pintura, y una mejoría en la calidad del acabado, que se traduce en una película uniforme y un buen aspecto final de la misma.

El uso de este método evita la remoción de polvo en el ambiente donde se pinta y la presencia de humedad y aceite provenientes del compresor. Sin embargo, la ventaja más grande reside en la velocidad de aplicación y en la obtención de una película de alto espesor, como puede verse en el siguiente cuadro comparativo:

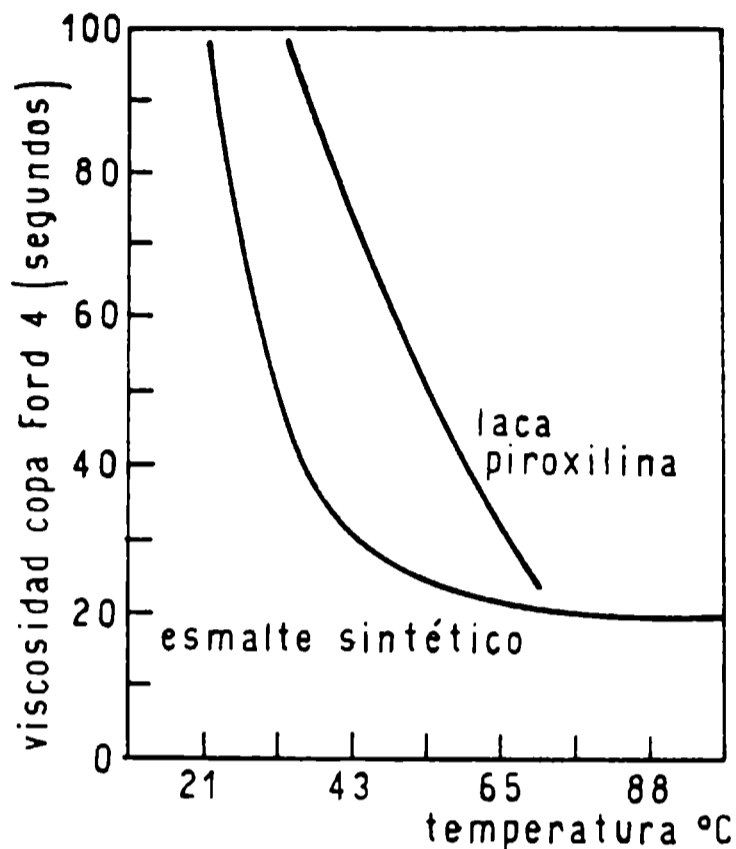
Método de pincel	25 μm por mano
Soplete convencional	10-15 μm por mano
Soplete "airless" con pinturas convencionales	20-30 μm por mano
Soplete "airless" con pinturas tipo alto espesor	80-120 μm por mano

En todos los casos se trata de espesores de película seca. Puede verse claramente el mayor espesor que se obtiene con el soplete "airless" y pinturas tixotrópicas. Como se indica a continuación este espesor depende no sólo del equipo sino de determinadas propiedades de la pintura.

Si se emplearan pinturas convencionales se obtendrían espesores bajos por mano (20-30 μm); con formulaciones especiales, de características tixotrópicas, denominadas "high build" o tipo alto espesor, se pueden obtener los elevados espesores indicados anteriormente.

Su característica principal es la de tener falso cuerpo, es decir una alta viscosidad aparente, que se pierde por agitación (tixotropía). Aplicadas en forma de capas gruesas no producen fenómenos de "sagging", "cortinado" o "chorreado" en superficie verticales, por cuanto la película inmediatamente después de aplicada recupera sus características iniciales de alta viscosidad.

La estructura necesaria para obtener este efecto se consigue mediante la incorporación de agentes reológicos, que pueden ser productos de naturaleza orgánica o inorgánica.



Efecto del aumento de la temperatura sobre la viscosidad

PULVERIZACION EN CALIENTE

Una película continua se logra por reunión de un gran número de gotas de la pintura pulverizada, cuando éstas se depositan y extienden sobre una superficie.

En el sopleteado convencional en frío, la viscosidad ideal se consigue diluyendo el producto a aplicar con la consiguiente caída en el rendimiento del sistema en lo relacionado con el espesor de película que se alcanza.

La reducción de la viscosidad puede lograrse también calentando el producto a atomizar. Por ejemplo, una laca nitrocelulósica calentada a 60-80°C tendrá una viscosidad del orden de 1/3 ó 1/4 de la del mismo producto a temperatura ambiente. No es conveniente calentar a una temperatura mayor tanto por las alteraciones que pueden producirse en la pintura como por el hecho de que no se consigue una caída de viscosidad apreciable. Lo expuesto se representa en la figura.

La aplicación de pinturas en caliente tiene como ventaja, además un menor consumo de energía para realizar la atomización ya que una primera consecuencia de esta operación es el gran aumento del área superficial que sufre el fluido.

En la atomización en frío, la energía necesaria proviene de la corriente de aire a alta velocidad que provoca dicha atomización, produciéndose una gran pérdida de energía ya que sólo el 1 % del total suministrado por el aire es aprovechado. Las pérdidas más grandes se producen en la formación del abanico, en la orientación de las gotas hacia el objetivo y en la evaporación del disolvente durante la formación y después de formada la película.

En el caso de la pulverización en caliente, la temperatura elevada del fluido implica el empleo de una menor cantidad de energía durante la atomización y en consecuencia un menor consumo de aire.

Además la pintura aplicada en caliente se proyecta mejor y al tener menor cantidad de disolvente permite que se logre mayor poder cubritivo (mayor contenido de sólidos por unidad de volumen de la pintura pulverizada), el secado duro es más rápido y se reduce la tendencia al "cortinado".

Para la pulverización en caliente puede emplearse tanto el soplete convencional como el tipo "airless".

Los **parámetros de formulación** dependen del tipo de pintura a elaborar. En todos aquellos casos en que el secado de la pintura tiene lugar por un proceso físico, el tipo de mezcla solvente y el diluyente que se emplea tienen gran importancia. Hasta el 75 % del total de los disolventes se evapora en el trayecto de la pistola a la superficie a pintar. Si se quiere tener un buen acabado, el 25 % restante tiene que ser solvente verdadero de la resina, para que no se presenten problemas durante el secado y en el proceso de formación de la película. Si tomamos como ejemplo el caso de la laca a la piroxilina ya indicado, se deben evitar solventes tales como la metil-etil-cetona, acetato de etilo, etc., de rápida evaporación.

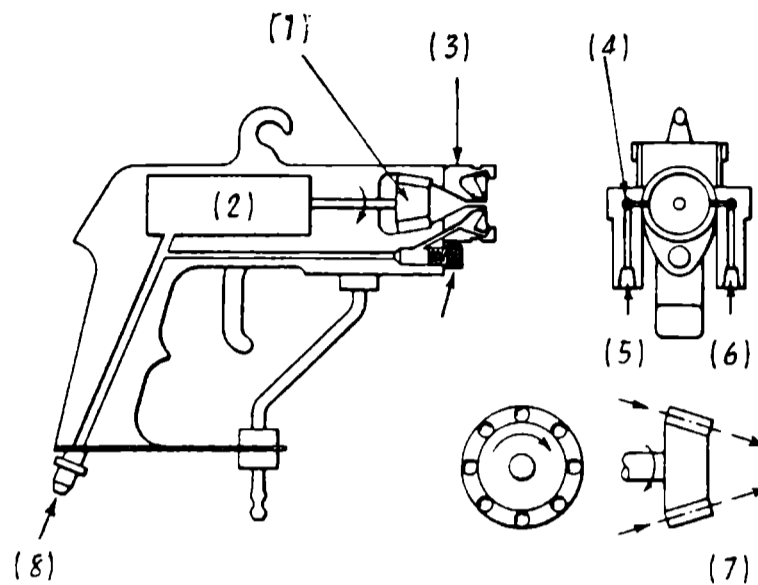
Por otra parte, solventes muy poco volátiles evaporan lentamente, provocando corrimientos y obteniéndose películas blandas por la cantidad de solvente retenido.

Los más convenientes son los disolventes de mediano punto de ebullición: acetato de butilo, metil-isobutil-cetona, acetato de cellosolve, xileno o alcohol butílico. No tienen efecto sobre la viscosidad del producto y pueden usarse también en formulaciones de aplicación en frío.

APLICACION POR PULVERIZACION DE PINTURAS DE DOS COMPONENTES

El desarrollo de polímeros de alta resistencia, que endurecen por reacción química entre la resina y un agente de curado, ha determinado el desarrollo de sistemas de aplicación especiales.

Los materiales citados (pinturas epoxídicas, poliuretánicas) se comercializan en dos envases, que corresponden a la base (pigmentada o no) y al catalizador. Las proporciones de mezcla son definidas por el fabricante y no deben alterarse. Cuando se produce la mezcla de ambos componentes, la reacción comienza después de un período de inducción de unos 15 minutos, progresando gradualmente a temperatura ambiente, con aumento de la viscosidad de la masa; al cabo de un cierto lapso la mezcla, aún cuando no haya



Pistola para aplicación de productos de dos componentes:
(1) mezclador; (2) motor de aire; (3) cabezal atomizador;
(4) válvulas de alimentación; (5) entrada de resina; (6) entrada
e endurecedor; (7) detalle del mezclador; (8) entrada de aire

sidó aplicada, se vuelve sólida. Por este motivo, el material mezclado no puede permanecer en el interior del sistema de aplicación durante un período prolongado, pues en caso contrario el mismo quedaría inutilizado. La pintura debe ser aplicada dentro del lapso previsto, y luego el equipo debe ser cuidadosamente limpiado con disolventes adecuados.

Para ello, para resolver el problema del pintado de productos de dos componentes, se deben emplear dispositivos especiales donde el mezclado se realiza a la salida de la boquilla, y que incluyen dispositivos para dosificación de la mezcla, de regulación de la proporción de base a catalizador, de mezclado de los dos componentes y de un sistema de calentamiento para reducir la viscosidad.

Hay dos métodos de mezclado de base y catalizador: el hidráulico y el mecánico.

El **método hidráulico** usa una alta velocidad de flujo para obligar a pasar a la base y al catalizador por un orificio muy pequeño, al cual llegan junto o separados. En estas condiciones, el aumento de la velocidad de flujo que se produce en el lugar genera la turbulencia necesaria para lograr un mezclado correcto. Esto puede ocurrir en una cámara especial, dentro de la pistola, o en la boquilla misma.

El **método mecánico** posee una pistola en cuyo interior hay un agitador mecánico impulsado por aire, que produce el mezclado de la base con el catalizador, los que llegan por separado. En la figura se muestra una pistola, provista de una turbina, ideada por Bink. El agitador mecánico es un pequeño rodillo impulsado por un motor de aire de 5000 rpm, con un sistema que da una velocidad final en el rodillo de 20000 rpm. La alimentación de la base y del catalizador (que ingresan por separado) se regula por acción de válvulas

conectadas con el gatillo de operación.

La dosificación de ambos componentes debe ser correcta, habiendo tres métodos de dosificación: alimentación por presión, alimentación por bomba neumática y alimentación por bomba de engranajes.

Las diferentes partes de una pistola de este tipo se indican también en la figura.

La formulación de las pinturas depende del tipo de equipo de aplicación a emplear. Las variantes no son muy grandes debido a la complejidad de los polímeros a utilizar, pero sí puede haber modificaciones de composición en la mezcla solvente, para evitar su retención en la película y mejorar la nivelación de la misma.

Las resinas epoxídicas de curado en frío son en la mayoría de los casos productos sólidos, cuya estructura final, una vez formada la película por reacción química, tiene gran resistencia a los álcalis (por la falta de grupos saponificables), a los ácidos, manifiestan una excelente adhesión al sustrato (por los grupos polares hidroxilo y éter) y buena dureza y adhesividad.

Las resinas epoxídicas dan soluciones homogéneas en cualquier concentración con metil-etil-cetona, diacetona, ésteres del glicol y sus acetatos, etc.; los mejores diluyentes son ciertos alcoholes e hidrocarburos aromáticos, usados en mezclas con los disolventes verdaderos citados precedentemente.

El agente de curado no debe disolverse en ésteres y cetonas, pues reaccionaría con las mismas y no tendría estabilidad en el envase.

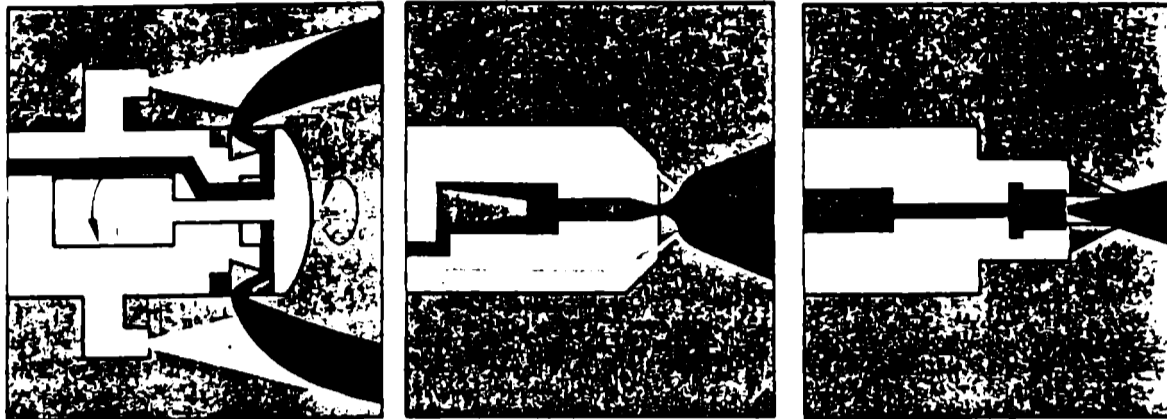
Es necesario seleccionar correctamente ambos componentes a fin de lograr una vida útil no menor de 8 horas, lo que permite obtener condiciones de trabajo accesibles.

Un desarrollo moderno tiene relación con las resinas epoxídicas de bajo peso molecular, líquidas a temperatura ambiente, con poliamidas también líquidas. Así se obtienen los revestimientos epoxídicos de alto contenido de sólidos, conocidos con la denominación de "pinturas sin solvente" o "epoxy solventless coatings". Como en estos productos el tiempo de secado a temperatura ambiente es muy largo, por el bajo peso molecular de las resinas, se incorporan a las formulaciones catalizadores denominados "acelerantes".

PINTADO ELECTROSTATICO

Los sistemas de pulverización corresponden a tres tipos: pulverización electrostática pura, pulverización electrostática con aire y pulverización electrostática sin aire ("airless"). Pueden verse en la figura adjunta. .

La **pulverización electrostática pura** corresponde al caso en que la pintura entra en un recipiente colocado en la pistola, donde gira a alta velocidad un disco, movido por aire comprimido. Las partículas se atomizan y pasan por un hueco de ionización, que las carga eléctricamente. Con este sistema se consigue un alto grado de pulverización, lo que permite la carga eficaz de las partículas. Estas, al salir del hueco de ionización, se mezclan con el aire que sale por una abertura circular. La única función del aire es



(a)

(b)

(c)

Pintado electrostático: (a) atomizado mecánico en el borde de un disco accionado por aire comprimido; (b) combinación con proyección normal; (c) combinación con proyección a alta presión

dirigir el chorro de pintura hacia el objeto a pintar, que está conectado a tierra. Este sistema de disco o de turbina trabaja a 40 000 V y es el de mayor eficiencia de los tres que se mencionan en este capítulo.

La **pulverización electrostática con aire** combina la pulverización electrostática con la convencional. La cámara o hueco de ionización se encuentra en un recipiente dentro de la pistola, al cual llega la pintura a presión, la que es enviada a una boquilla de mezclado externo donde el aire atomiza la pintura y la proyecta sobre el objeto a recubrir. Las partículas de pintura adquieren una velocidad muy alta lo que les permite penetrar en las cavidades e irregularidades. El consumo de pintura es mayor pues se producen rebotes sobre el objeto tratado, por acción del aire.

Finalmente, la **proyección electrostática a alta presión** constituye un método en el cual la pintura llega a la boquilla de la pistola impulsada por una bomba neumática y en ese lugar se producen dos efectos: la alta presión atomiza la pintura y el hueco de ionización existente a la salida carga eléctricamente las partículas de pintura. Este método trabaja con una tensión similar a la del caso anterior, tiene una gran capacidad de proyección, pero la elevada velocidad de salida de la pintura reduce la posibilidad de llegada del producto a la parte posterior de la superficie en tratamiento.

Todos estos sistemas permiten una gran economía de material respecto a los de sopleado convencional y neumático.

El sistema de pintado electrostático **permite el empleo de formulaciones convencionales**. Dado que el sistema se basa en establecer una diferencia de potencial entre la pintura y el objeto a pintar, es evidente que lo fundamental es conseguir que la pintura, en condiciones de aplicación, tenga una cierta conductividad o resistividad específica.

La resistividad específica será función de las características particulares de los pigmentos, ligantes y disolventes empleados en la formulación.

Teniendo en cuenta que la presencia de grupos polares aumenta la conductividad, es importante considerar la estructura molecular de los componentes mencionados.

Respecto de los pigmentos, los inorgánicos (generalmente óxidos) son neutros para el balance de la conductividad, mientras que los orgánicos (rojo toluidina) y los metálicos (aluminio) tienen influencia en dicho balance.

En los ligantes existen resinas muy polares (vinílicas, polivinil-butiral) hasta no polares (caucho ciclizado).

Los disolventes en cambio son componentes fundamentales para obtener una pintura electrostática de buenas características, ya que son los materiales que en mayor proporción integran la composición de las pinturas destinadas a ser aplicadas por atomización. Como se trata de componentes volátiles, sólo influyen sobre la pintura en las etapas de aplicación y formación de la película. El "disolvente electrostático" se agrega en el momento de preparar la pintura, cuando se efectúa el ajuste de la viscosidad. La viscosidad más adecuada es de 15 a 45 segundos, medida en Copa Ford nº 4, a 25°C.

Los disolventes citados deberán tener adecuada polaridad, buen poder solvente, ser compatibles, etc.

BIBLIOGRAFIA

- Astilleros Españoles S.A., Factoría de Cádiz. **Medios y equipos para la aplicación de pinturas.** Cádiz, España (1977).
- ASTM/SSPC Rust Standard.- **Standard Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces.** ASTM Method D-610/68, EE.UU. (1974).
- Atlas Copco. Inc.- **Tratamiento de superficies. Catálogo general Sp-13010a.** Suecia (1975).
- Atlas Copco. Inc.- **Tratamiento de superficies. Guía de Selección Sp. 13017a.** Suecia (1974).
- Atlas Copco. Inc.- **Tratamiento de superficies. Conocimiento de Pinturas. Catálogo Sp40023.** Suecia (1976).
- Atlas Copco Inc.- **Equipos de calentamiento de pinturas para aplicación a alta y baja presión.** ECCO-THERMIC. Folleto SP-1651. Suecia (1969).
- Barker, C., Cooke, H., Lowe, A.- **Proc. of the 10th. FATIPEC Congress,** 161-169, Canadá (1970).
- BISRA Rust Standard.- **British Standard Code of Practice CP 2008.** Londres (1966).
- British Ship Research Association.- **Recommended Practice for the Protection and Painting of Ships.** Londres (1973).
- Caprari, J.J., Slutzky, O.- **CIDEPINT.** Informe inédito (1983).
- Caprari, J.J., del Amo, B., Giúdice, C., Ingeniero, R.- **Corrosión y Protección,** 9 (9-10), 1-14 (1978).

- Caprari, J.J., del Amo, B., Rodríguez Presa, H., Rascio, V.- **V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones Biológicas. Corrosión Marina**, pág. 469. España (1980).
- Deere, Derek H.- **Corrosion in the marine environment**. J. Wiley & Sons (1974).
- Fed. of Soc. for Paint Technology.- **J. of Coatings Technology**, 49 (521), 29 A-31 A (1968).
- Federation of Societies for Paint Technology.- Recent developments in architectural and maintenance painting. Part II, Paint application. **J. Paint Technol.**, 40 (521), 25 A (1968).
- FSPT Rust Standards.- **Federation on Paint and Varnish Production Club**. New York (1939).
- Field, D.- **Report AD 622-116**. Claringhouse U.S. Dept. of Commerce, Springfield, EE.UU.
- Gardner, H., Sward, M.- **Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors**. 10th. Ed., 2nd. printing, Washington (1947).
- Hanson, R.- **Corrosion Technology**, 12 (2), 14 (1965).
- Marshal, W.- **Chem. Eng. Progress**, Monograph Series, 50 (2) (1954).
- Morcillo, M., Feliú, S.- **Resúmenes de Comunicaciones a la IV Asamblea General del CENIM**. Sección IV, Comunicaciones nº 21, Madrid, España (1977).
- National Association of Corrosion Engineers (NACE).- **Visual Standard for Surfaces of new steel airblast cleaned with sand abrasive**. TM-0170, Texas, EE.UU. (1970).
- National Association of Corrosion Engineers (NACE).- **Industrial Maintenance Painting**. 4th. ed., 2nd. printing, Texas, EE.UU. (1976).
- Oil and Colour Chemist'Association.- **Paint Technology Manual. The application of surface coatings. Part. IV** (1965).
- Perry, R., Chilton, C.- **Chemical Engineers Handbook**. International Student Ed., 5th. ed. Mac Graw-Hill-Kogakusha Ltd. Tokio (1973).
- Payne, H.- **Tecnología de Pinturas**. Tomo II. Ed. Blume, Madrid, España (1973).
- Raileigh, W.- **Proc. London Math. Soc.**, 10 (4-13), Londres (1878-79).
- Steel Structures Painting Council.- **Steel Structures Painting Manual, vol. 1, Good Painting Practice**. EE.UU. (1966).
- Tatton, W., Drew, E.- **Industrial Paint Application**. 2nd. ed. Butterworth and Co. Ltd., Londres (1971).
- Thomas Industries Inc.- **Fence Roller**, Louisville, EE.UU.
- The De Vilbiss Co.- **JGB-501 Airless Gun Service Bulletin 2: 262-A**, EE.UU (1968).
- Weber, C.- **Z. angew Math. Mech.**, 11 (136-154) (1931).

**LOS PROCESOS DE CORROSION Y SU RELACION CON EL
PROYECTO Y DISEÑO DE EDIFICIOS E INSTALACIONES**

V. Rascio*

*** CIC-CONICET y Director del CIDEPIINT.**

INTRODUCCION

El problema de la corrosión, es un aspecto fundamental que debe ser tenido en cuenta cuando se realiza el proyecto de un edificio o de una instalación en los cuales se emplean metales o aleaciones.

La elección de los materiales metálicos se hace generalmente tomando en consideración una serie de factores y en muchos casos la decisión final depende del aspecto del metal, de la facilidad de fabricación, de su disponibilidad, de su costo o de su resistencia mecánica, omitiéndose la estimación de la resistencia a la corrosión.

La corrosión de los metales, como se ha explicado en otros capítulos, es un fenómeno inevitable. Sus estados naturales han sido sometidos a procesos de refinación para llevarlos al estado metálico y estos presentan, en mayor o menor grado, tendencia a retornar a las formas más estables en las que se hallaban en la naturaleza. La velocidad a la cual se verifica ese retorno es la determinante de su aptitud como material resistente y, por ende, de su vida útil.

Las pérdidas por corrosión comprenden el costo del reemplazo del material deteriorado, incluyendo la mano de obra que ello involucra, el mantenimiento de las estructuras metálicas (pintado, protección catódica) o el uso de aleaciones especiales resistentes a la corrosión en lugar del acero común, el costo de los revestimientos metálicos que sea necesario aplicar (cincado, niquelado, cromado), el agregado de inhibidores de la corrosión a líquidos industriales, el uso de protecciones temporarias (aceites anticorrosivos, shop-primers) durante el almacenaje en depósito, etc.

Además de lo expuesto precedentemente existen pérdidas indirectas que son más difíciles de evaluar pero que revisten una importancia no menor, y que se refieren, por ejemplo, a las interrupciones de servicios, pérdida de productos que circulan por una cañería o se almacenan en un tanque, pérdida de eficiencia de equipos por acumulación de productos de corrosión, contaminación de productos alimenticios o de sustancias químicas, gasto excesivo por sobrediseño de equipos y estructuras por desconocimiento de la velocidad del ataque corrosivo o por resultar inciertos los métodos de control, etc.

USO DE MATERIALES METALICOS EN EDIFICIOS

Las aplicaciones de los materiales metálicos en los edificios cumplen fines diversos: el acero se emplea como refuerzo de los morteros de hormigón y sirve para cañerías de transporte de agua y de gas; las chapas de aluminio y de hierro cincado o galvanizado se emplean para techados y canaletas de desagüe; las carpinterías de acero y de aluminio son a menudo preferidas en los edificios modernos, reemplazando en muchos aspectos a las tradicionales de madera; el plomo se utiliza como material de cañerías de agua fría y en las instalaciones sanitarias; aleaciones de cobre se utilizan para la conducción de agua caliente. La vasta experiencia adquirida

en el empleo de los metales citados confirma la aptitud de cada uno de ellos en los casos enunciados.

Las consecuencias de los procesos de corrosión que sufren los metales en los edificios son diferentes según sean las funciones para las que se los aplica. En general se pueden citar cuatro efectos nocivos:

a) Las **propiedades de resistencia de los metales** se pueden reducir en un grado tal que comprometen la seguridad de las estructuras.

b) Los **productos de corrosión que se forman** sobre la superficie de los metales empotrados en mampostería pueden provocar la rotura de los materiales que rodean al metal.

c) Las **fallas por corrosión** de los sistemas de cañerías y canalizaciones pueden permitir el escape de los fluidos que transportan y derramar el agua o un gas inflamable o tóxico dentro del edificio.

d) Pueden producirse **efectos visuales desagradables** debidos a deterioro o aparición de productos de corrosión.

Las propiedades fisicomecánicas de los metales son bien conocidas por los ingenieros y pueden ser controladas en laboratorio. En cambio, la resistencia a la corrosión es una propiedad intrínseca del metal, que además depende de las características del medio con el cual va a estar en contacto. De ahí que establecida la aptitud física y mecánica del material, el mismo no puede quedar convenientemente clasificado para un fin si no se conocen o reproducen las condiciones que imperarán en servicio. El estudio bibliográfico de cada caso particular es una ayuda muy conveniente, pues la mayoría de los metales de aplicación común han sido estudiados detalladamente y son reconocidos por la experiencia de largos años de uso.

En general, **la corrosión de los metales en los edificios es un proceso que se verifica lentamente**. En tiempos pasados no se tomaba demasiado en cuenta debido a que las instalaciones metálicas se construían con un amplio margen de seguridad. Actualmente las prácticas tradicionales de la construcción han experimentado cambios marcados. La celeridad de construcción de acuerdo con nuevas técnicas exige elementos auxiliares novedosos cuyo empleo implica a veces riesgos de corrosión. Por ej. los aditivos empleados, para obtener morteros livianos y de fraguado rápido, la utilización de aceros tensionados que exhiben una susceptibilidad manifiesta a ciertos tipos de corrosión, el empleo de maderas para el apoyo de techados metálicos que frecuentemente son tratados con preservadores que pueden ser agresivos para los metales, los metales mismos, que pueden diferir en la composición de ciertos elementos menores que si bien no alteran sus propiedades metálicas pueden hacerlos sensibles a la corrosión, la presencia de metales disímiles en contacto, que provoca el deterioro de uno de ellos mientras el otro permanece inalterado, etc.

A las consideraciones de orden técnico enunciadas se agregan las condiciones económicas actuales que promueven la reducción de los índices de seguridad, con el consiguiente ahorro de materiales y dejando de lado los aspectos relevantes ya citados.

Todo ello configura un panorama mucho más riesgoso en lo que se refiere a la probabilidad de ocurrencia de fenómenos de corrosión, puesto que las nuevas técnicas que se aplican no siempre están avaladas por un cono-

cimiento experimental prolongado y pueden provocar la aparición de problemas desconocidos y complejos.

La conveniencia de **prevenir inconvenientes** indica la necesidad de intervención del especialista no para determinar las causas de un colapso, sino en la etapa inicial, es decir en el proyecto, cuando se decide la elección de los materiales a emplear y donde se debe tener en cuenta el medio en el cual deberán cumplir su función. Desafortunadamente en la práctica las decisiones en cuanto a elección como las posteriores de mantenimiento se hacen en muchos casos sobre bases totalmente empíricas, excluyendo a los profesionales que tienen el suficiente conocimiento básico de los fenómenos de corrosión y los métodos de protección, requisito indispensable para predecir un posible comportamiento en servicio de un material metálico.

Uno de los conceptos que se trata de remarcar es la necesidad de participar activamente en el proyecto de una estructura, equipo, máquina, etc. y fundamentalmente tener en cuenta el diseño que se va a adoptar, por cuanto hay algunos diseños que por sus características hacen imposible o dificultan el mantenimiento posterior.

Reiterando estos conceptos, se deben aunar esfuerzos para seleccionar los materiales más adecuados, diseñar correctamente las piezas y disponerlas en las estructuras o equipos de manera de poder efectuar su mantenimiento sin problemas, aunando así las consideraciones estéticas con las funcionales y compatibilizando todo ello con los requerimientos mecánicos y de resistencia a la corrosión.

EL DISEÑO

En todos los casos el diseño de los componentes metálicos debe estar vinculado con las características de resistencia a la corrosión de cada material en particular y en relación con sus propiedades mecánicas. Cuando se diseñan cañerías, tanques, desgües, etc., tiene importancia el espesor de pared, pues el fenómeno de corrosión involucra el metal todo. En general, el margen de seguridad que se toma es del orden del doble del que se obtiene por cálculo, factor éste que tiene en cuenta la diferente velocidad de corrosión en distintas partes de un elemento, ya que la corrosión no siempre ocurre, como se verá, uniformemente, sino que esta situación es, en la práctica, la menos frecuente.

Algunas consideraciones fundamentales sobre diseño se exponen a continuación.

a) **Seleccionar combinaciones de metales** que se encuentren lo más próximos entre sí en la serie galvánica (listado de los metales y aleaciones de uso común en orden de reactividad frente a un medio determinado). Las diferencias de potencial que generan las distintas cuplas galvánicas dan, en primera instancia, el grado o intensidad del posible proceso corrosivo.

b) **Evitar la relación desfavorable de superficies** entre el metal anódico, que sufrirá corrosión, y el catódico, que será el protegido. La relación más favorable es disponer un ánodo grande frente a un cátodo pequeño, pues de esta manera, para un flujo de corriente determinado, la densidad de co-

rriente sobre el área anódica será mucho menor y, en consecuencia, la corrosión será mucho menos intensa.

c) **Aislar completamente los metales disímiles** siempre que sea posible, por medio de plásticos o de pinturas adecuadas. Los revestimientos deben ser cuidadosamente seleccionados por sus características de resistencia y aplicados sobre las áreas anódicas.

d) En los casos en que ello resulte posible, agregar a los líquidos circulantes **inhibidores**, es decir sustancias que se caracterizan por cuanto, en pequeñas proporciones, reducen significativamente la agresividad del medio.

e) **Diseñar las partes anódicas de modo de asegurar su fácil reemplazo** o hacerlas de mayor espesor para prolongar su vida útil.

f) **Instalar un tercer metal que sea anódico** con respecto a los otros dos metales presentes, lo que constituye el fundamento de la protección catódica.

g) **Diseñar correctamente**, en el caso de recipientes, **las zonas de drenaje**, evitando sitios estancos o de difícil limpieza, así como también la posibilidad de acumulación de residuos sólidos.

h) **Evitar la formación de solapas abiertas** en la unión de chapas superpuestas por medio de remaches, porque siempre quedan ranuras que permiten la penetración del agente agresivo; es preferible optar por soldaduras, eliminando zonas o rincones críticos por relleno con material de aporte.

i) **Evitar la formación de intersticios** que siempre se encuentran presentes en todas las estructuras en las zonas de acoplamiento de piezas o chapas, en las roscas de tornillos y bulones y en los orificios de los remaches. Todos estos son lugares críticos desde el punto de vista de la corrosión, y es necesario protegerlos. Cuando las partes enroscadas se alteran, se generan depósitos de productos de corrosión que aflojan las uniones o que a veces tienen un efecto de soldadura, sellando tornillo o bulón con la rosca. Debe asegurarse la eliminación o reducción al mínimo de la humedad sellando la comunicación con el exterior por medio de sustancias adecuadas.

Los casos enumerados precedentemente tienden a prevenir la corrosión galvánica (a hasta e) y la corrosión por grietas o hendiduras (f hasta i).

Se entiende por **corrosión galvánica** la que tiene lugar cuando dos metales están en contacto directo o unidos a través de un medio conductor (p.ej. un electrolito). Se genera en esas condiciones una diferencia de potencial que produce flujo de corriente eléctrica y esto hace que el metal menos resistente a la corrosión se ataque (ánodo de la pila que se forma) y el más resistente quede protegido (cátodo).

La **corrosión por grietas o hendiduras** ("crevice corrosion") es un tipo de ataque localizado que se produce dentro de grietas, hendiduras u otras irregularidades, cuando el metal entra en contacto con un medio corrosivo. La corrosión por grietas está generalmente asociada con pequeños volúmenes de solución estancados en las fallas del metal enumeradas precedentemente.

Rotura por corrosión-tensión ("stress corrosion cracking"). Este fenómeno se produce por la presencia simultánea de una tensión mecánica o residual y de un medio corrosivo de características específicas. Durante el proceso, el metal o la aleación permanecen virtualmente inalterados en

la superficie, en tanto que finas fallas progresan en su interior. El fenómeno se produce por un mecanismo todavía no completamente conocido, habiéndose elaborado una serie de teorías al respecto. Los métodos de prevención que se adoptan, por el momento, son en gran parte empíricos o de naturaleza general. Los más importantes se citan a continuación:

a) **Reducir la tensión** por debajo de un cierto umbral característico de cada caso. Ello puede conseguirse mediante tratamiento térmico adecuado, aumentando el espesor de una sección o disminuyendo la carga que soporta.

b) **Eliminar del medio componentes críticos.** Puede hacerse por degasificación, demineralización, destilación, etc.

c) **Cambiar el metal o la aleación** por otros no susceptibles, sin alterar la esencia del proyecto.

d) **Aplicar protección catódica** por ánodos de sacrificio o por corriente impresa.

e) **Agregar al sistema inhibidores,** si ello resulta factible.

CORROSION POR PICADO

Es una de las peores formas de corrosión ("pitting") y consiste en la localización del ataque en una zona, lo que trae como consecuencia la perforación del metal en forma de agujeros. Este tipo de corrosión es causante importante de fallas significativas en instalaciones, equipos, cañerías, etc., siendo muy difícil de prever mediante ensayos de laboratorio.

La mayor parte de los ataques de este tipo son provocados por la presencia de ion cloruro en el medio. Los aceros inoxidable son las aleaciones en general más susceptibles al picado, y para su prevención se recomienda la limpieza de los equipos fabricados con este material. De esta manera un ataque incipiente, debido principalmente a la acumulación de residuos sólidos, no progresa en forma localizada, al quedar diseminado en toda la superficie.

BIBLIOGRAFIA

Podestá, J.J.- **Manual Ecomar de Prevención de la Corrosión Metálica en la etapa de diseño.** SENID, Servicio Naval de Investigación y Desarrollo, 1-27, Buenos Aires (1983).

**PROTECCION TEMPORARIA DEL ACERO PREVIA A SU
EMPLEO EN OPERACIONES DE TALLER**

J.J. Caprari*

*** CIC-Carrera del Investigador del CONICET.**

INTRODUCCION

Los **recubrimientos de protección temporaria** se emplean en aquellos casos en que es necesario proteger contra la corrosión chapas o perfiles arenados o granallados destinados a construcciones metálicas o partes maquinadas especiales (armas, piezas de repuestos para equipos militares o navales). Esto permite el almacenado luego de su fabricación y hasta el momento de ensamblado, embalaje, embarque o uso, durante lapsos variables.

El principio básico de acción de estos protectores es el de producir, en primer término, un **efecto barrera**, aislando el material del medio exterior; complementariamente tienen un efecto inhibitor ya que, en la mayoría de los casos, se incorporan sustancias orgánicas que actúan como tales.

Es primordial que exista un buen contacto entre el sustrato a proteger y el producto anticorrosivo, por lo que éste debe ser de fácil aplicación, deberá recubrir uniformemente la superficie y tener en general buena adhesión.

El inhibidor no debe reaccionar con la superficie metálica y podrá ser removido sin que se produzcan daños en la misma. Su presencia no debe alterar las características superficiales del metal, lo que podría repercutir desfavorablemente sobre la pieza durante su empleo en servicio.

En la búsqueda incesante de nuevos métodos sobre este tema, han tenido lugar permanentes avances, con aparición de los siguientes productos: aceites y ceras anticorrosivas, agentes deshidratantes, papeles protectores con inhibidor incorporado, inhibidores en fase vapor, bandas de material plástico y lacas y películas orgánicas (llamadas comúnmente barnices pelables). Cada uno de estos materiales tiene distintas aplicaciones y se emplean en función del tipo de pieza a proteger, del lapso de protección necesario y del costo.

ACEITES Y CERAS ANTICORROSIVAS

Los **aceites anticorrosivos** pueden aplicarse **puros, diluídos en disolventes orgánicos o emulsionados**.

Los **aceites puros** son aceites minerales de variado rango de viscosidad; de dicha viscosidad depende el espesor de película que se obtiene y que oscila entre 5 y 7,5 μ m. Forman un recubrimiento transparente, que puede ser eliminado antes de la utilización del material protegido empleando disolventes (por inmersión o en fase vapor), emulsiones limpiadoras o lavado alcalino. Su uso está restringido exclusivamente a la protección del acero almacenado en interiores y protegido de la acción directa de los agentes atmosféricos. La duración de la protección varía entre 4 y 6 meses.

Los **aceites con disolventes** son materiales formadores de película, derivados del petróleo, que contienen inhibidores disueltos. Una vez evaporado el disolvente se forma una película dura o blanda, de acuerdo a la fracción de origen, de color negro, de poder cubritivo variable, con espesores

de 5 a 10 μm . Estos productos, depositados en varias capas, pueden alcanzar un espesor de película seca de hasta 50 μm . Del espesor aplicado depende el proceso de eliminación a elegir: para películas finas se emplean disolventes y para las gruesas lavado alcalino. Estos productos se utilizan para la protección de piezas almacenadas en depósitos y sólo en forma aislada para uso exterior. De dichas condiciones depende su duración, que oscila entre seis meses y dos años.

Las **emulsiones anticorrosivas** son preventivas de la corrosión; se trata de productos derivados del petróleo, modificados para formar emulsiones estables cuando se mezclan con agua. Se forma una película oleosa más o menos cubriente, de un espesor máximo de 5 μm , que puede ser eliminada por medio de disolventes diversos. Se emplean exclusivamente en la protección de piezas ubicadas dentro de depósitos cerrados y la duración varía entre 1 y 2 años.

Las **ceras anticorrosivas** son productos de base cerosa, con inhibidores incorporados los que, luego de calentados, se pueden aplicar a pincel, inmersión o soplete, para formar una película blanda o firme según la composición y cuyo color es ambarino, marrón o negro. El espesor que se obtiene oscila entre 40 y 80 μm y se eliminan por lavado en caliente con álcalis o con disolventes orgánicos. Se emplean indistintamente en interiores o exteriores y la protección varía entre 3 años, en el primer caso, y 1-2 en el segundo. Se usan en general en la protección de piezas almacenadas que se mantienen fuera de servicio durante lapsos prolongados, como es el caso de los repuestos de grandes maquinarias civiles o militares.

Una variante más moderna es formar **encapsulados**, fabricando una estructura filamentososa con un material plástico especial de aplicación en frío, cuyos hilos se tensan por coagulación y sobre la cual se deposita a soplete una cera anticorrosiva.

Los protectores temporarios citados pueden aplicarse con pincel, por inmersión o con soplete en frío, si así lo permite el tipo de producto, o en caliente en el caso de los sólidos, como las ceras.

En general se emplean en la protección de metales ferrosos y se deben usar con extremo cuidado sobre los metales no ferrosos, pues existe riesgo de ataque. Antes de su aplicación es necesario eliminar impurezas o grasitud de la superficie mediante limpieza alcalina, disolventes o emulsiones según el metal. Si se ha producido corrosión, los productos tales como óxidos, sulfatos, cloruros, etc., también deben ser eliminados.

DESHIDRATANTES

Cuando las condiciones de exposición no son muy severas y el embalaje de la máquina es de alta calidad, suele ser suficiente colocar antes de cerrar el recipiente, bolsas con productos deshidratantes (sílica-gel), que absorben la humedad que pueda penetrar desde el exterior. Esta técnica es eficiente por períodos cortos (2 a 6 meses) y el cambio de color que se produce en las perlas de material utilizado indica el grado de saturación que alcanza el mismo y por lo tanto el momento en que se hace necesario su

reemplazo.

PAPELES CON INHIBIDOR INCORPORADO

Este tipo de protección combina el principio de barrera con la formación sobre el metal de una capa protectora que inhibe el deterioro sin afectar las propiedades de la superficie.

Se confiere al papel una resistencia suficiente como para tolerar sollicitaciones mecánicas de variada intensidad. Según las condiciones ambientales, pueden agregarse, además de inhibidores, productos fungicidas de alta tensión de vapor para evitar el ataque del papel cuando esté expuesto en condiciones de elevada humedad relativa.

Es una técnica aplicable a piezas de poco volumen, para protegerlas durante períodos cortos (durante el transporte o almacenaje).

INHIBIDORES EN FASE VAPOR

Se denominan también inhibidores V.P.I. ("vapor phase inhibitors") y se emplean en el interior de cajas para embalaje de piezas de gran precisión. Esta técnica exige contar con alta impermeabilidad de la caja, ya que el inhibidor se encuentra en fase vapor dentro del recinto y las fugas reducirán el lapso de protección. El método es eficiente si el producto a emplear se selecciona teniendo en cuenta su tensión de vapor y la temperatura, disminuyendo así la concentración de inhibidor en el ambiente de la caja por debajo de los valores mínimos necesarios para lograr protección.

Los productos utilizados pueden comportarse como inhibidores anódicos o catódicos. Los primeros poseen en algunos ambientes tensión superficial insuficiente, humectando mal la superficie y produciendo una deposición discontinua de inhibidor, con aparición de lugares no protegidos, donde se produce corrosión.

Las sustancias más adecuadas son las que forman película ("film forming") tales como las **aminas** (formolina, hexilamina) o los **ácidos orgánicos** de peso molecular medio (ácido salicílico, ácido benzoico o sus sales, etc.).

Los hidrocarburos tienen muy baja tensión de vapor y son oxidables, a excepción de las parafinas, que se pueden emplear en forma de petrolatos y cuyo uso va siendo cada vez menos intensivo.

Se debe aclarar que las superficies muy rugosas pueden romper la película protectora y que aminas poco estables pueden liberar amoníaco y producir corrosión, en especial cuando hay diferentes metales en contacto (cobre y hierro por ejemplo).

BANDAS PLASTICAS

Son bandas impregnadas con hidrocarburos, con las que se envuelve la pieza y se la aísla del medio ambiente. En función de su composición pueden emplearse valores de temperatura tan extremos como -20 y 140°C. La pieza suele someterse primero a la acción de un **recubrimiento de conversión**, empleando fosfatizantes, cromatos y oxalatos, formándose sobre la superficie una película de pocos micrometros de espesor, que aumenta la resistencia a la corrosión.

LACAS Y PELICULAS ORGANICAS

Dentro de este grupo se consideran sólo las **películas removibles**, que se conocen con el nombre de **barnices pelables**. Se trata de recubrir el objeto con una película de poca adherencia en este caso particular, que puede ser quitada por tracción sin dejar rastros sobre la pieza.

La aplicación puede realizarse por inmersión, en el caso de piezas chicas, o por sopleteado en las grandes. La película obtenida, luego de la evaporación de los disolventes, debe tener buena resistencia mecánica, y no ser atacada por ácidos, bases, hidrocarburos, grasas y aceites.

Dado que son productos **no convertibles**, es decir que la película se forma por simple evaporación del disolvente, son sensibles al disolvente de la resina. Las resinas empleadas actualmente son polímeros vinílicos no inflamables, de alta impermeabilidad, buena elasticidad y dureza, obteniéndose un espesor mínimo de 25 µm en las grandes estructuras (que deben protegerse por poco tiempo) hasta 100 µm para las piezas pequeñas (a proteger durante lapsos prolongados).

Dentro de este grupo se pueden incluir las películas de látex, formuladas incorporando un inhibidor (benzoato de sodio, nitrito de sodio, etc.), pues de lo contrario provocarían la oxidación del metal. La película final tiene un espesor similar al mencionado precedentemente y buena resistencia a la abrasión.

Por último es necesario aclarar la conveniencia de que, al margen de estas consideraciones de tipo general, en los diversos casos particulares que se presentan se consulte a los especialistas, los que, sobre la base de los datos que se le aporten, podrán aconsejar la solución correspondiente para cada caso particular.

BIBLIOGRAFIA

Murphy, J. A., editor.- **Surface preparation and finishes for metals**. Mc Graw Hill Book Co., N.Y. (1971).

Spring, S.- **Preparation of metals for painting**. Reinhold Publish. Co., N.Y. (1965).

**LOS RECUBRIMIENTOS METALICOS APLICADOS POR PROYECCION
Y SU EFICACIA EN LA PROTECCION DE ESTRUCTURAS DE ACERO**

J.J. Caprari*

*** CIC-Carrera del Investigador del CONICET.**

INTRODUCCION

El problema de la corrosión de estructuras de acero ha conducido a desarrollar métodos de protección cuya base fundamental es la aplicación de cubiertas artificiales, orgánicas, inorgánicas o metálicas, que aíslan el metal del medio que lo rodea.

Estas películas protectoras se producen en algunos casos en forma natural, estando constituidas por los productos del ataque inicial del metal. Sólo son protectoras aquéllas altamente insolubles, formadas en íntimo contacto con la base, y con características de continuidad y gran adherencia. Es el caso del plomo en contacto con ácido sulfúrico, del cinc o del aluminio expuestos a la acción del oxígeno del aire, etc.

Los productos de reacción del hierro con el medio ambiente, en cambio, son flojos, esponjosos, poco adherentes y aumentan de volumen continuamente. Al cabo de algún tiempo, variable según la agresividad del medio, se desprenden y dejan otra vez el metal expuesto, con lo que el ataque continúa, pudiéndose llegar a la destrucción completa.

Las películas artificiales pueden ser de los tipos mencionados más arriba. Los **recubrimientos metálicos**, que son los que se considerarán en este capítulo, se basan en el uso de cinc, aluminio, plomo, estaño, acero inoxidable y algunas aleaciones especiales, que se aplican en forma de película sobre superficies de acero.

Los revestimientos metálicos se **clasifican**, de acuerdo con el mecanismo por el cual se produce la protección, en **recubrimientos nobles**, que utilizan metales o aleaciones más nobles que el acero (plata, níquel, bronce, cobre, plomo) y en **recubrimientos de sacrificio**, en los que el metal aplicado es el que se ataca, manteniéndose inalterado el acero.

Los **revestimientos nobles** protegen por una acción de barrera, debiendo quedar completamente aislado el metal de base del medio ambiente. Se utilizan tanto para la protección como desde el punto de vista decorativo. No sirven en medios conductores, ya que al sumergir el sistema metal base-metal noble en un electrolito, cualquier defecto de la película (poros, raspaduras, etc.) que deje al descubierto el sustrato, lleva a la producción de una corriente galvánica, que deteriora el acero localmente en forma mucho más rápida que si estuviera sin proteger.

En cambio los **recubrimientos de sacrificio** actúan protegiendo catódicamente (es el caso del cinc); la corriente galvánica citada se encuentra invertida con respecto al caso anterior, quedando protegida la base a expensas de la lenta destrucción del revestimiento.

En cualquiera de los dos casos citados es muy importante el **grado de porosidad** final, que depende del espesor y de la continuidad de la película aplicada.

La porosidad y la rugosidad de la superficie obtenida son también importantes si se decide pintar posteriormente la cubierta metálica, lo que puede hacerse tanto como protección complementaria como por efectos decorativos.

PREPARACION DE LA SUPERFICIE

Para conseguir una adhesión apropiada, un **metalizado por proyección** exige una superficie de base con un cierto grado de rugosidad, variable según el metal a proyectar y al espesor de película a aplicar. Las películas de alto espesor requieren una base más rugosa que las de bajo espesor; el aluminio requiere mayor rugosidad que el cinc; etc.

Para lograr esa rugosidad la superficie de base debe ser arenada o granallada, regulándose la acción abrasiva mediante el manejo de variables tales como tipo de abrasivo, distribución del tamaño de partícula, diámetro de boquilla y distancia boquilla-objeto. La experiencia demuestra que, para la mayoría de los metales empleados, la rugosidad óptima se encuentra entre 40-60 μm . Se logra así en el nivel más bajo (40 μm) una buena adhesión al sustrato. Acotando el límite máximo se evita un gasto innecesario de material, dado que a mayor rugosidad se debe proyectar mayor cantidad de metal para lograr un espesor mínimo adecuado sobre los picos.

MECANISMO DE FORMACION DE LA PELICULA

El proceso de metalizado consiste en la **proyección de una lluvia de partículas de metal, finamente dividido y en estado de fusión, sobre la superficie a tratar**. Para esta operación se utiliza una pistola, cuyo mecanismo interno depende del tipo de materia prima que se utilice (polvo muy fino o alambre).

El material llega a la boquilla aspirado o inyectado (polvo) o transportado (alambre). En la misma es fundido instantáneamente por una llama de gas de alto poder calórico. El metal atomizado adquiere forma esférica y sale despedido a alta velocidad por efecto de la presión de los gases de combustión. Al llegar a la superficie a metalizar se transforma en discos irregulares como consecuencia del impacto, y penetra en los poros, solidificando.

En operación, la pistola es bastante parecida a las empleadas para pintar, y a igual que éstas debe estar ubicada a una distancia determinada de la superficie de trabajo (12-15 cm) y perpendicular a ella. El desplazamiento sobre la pieza debe ser regular y cada tramo deberá superponerse con el anterior, de manera de asegurar la continuidad del recubrimiento. Es conveniente la aplicación de manos cruzadas y el espesor debe ser cuidadosamente controlado a fin de asegurar su uniformidad.

Las distintas variables que intervienen en la operación tienen influencia sobre las características y propiedades finales del recubrimiento. Así la adhesión, resulta función de la preparación de la superficie, de su temperatura, de la presión de los gases de combustión y de la pureza del metal proyectado. Una pieza, además de la correcta preparación de la superficie, debe estar muy limpia, debiéndose eliminar cuidadosamente todo vestigio de grasas, aceites, polvo, etc. Es conveniente el calentamiento de la superficie de base antes de la proyección para eliminar la humedad y reducir los

efectos del choque térmico que se produce al tomar contacto las partículas fundidas con dicha superficie. Así se reducen los efectos de contracción de la película aplicada, se logra un más adecuado llenado de las cavidades e irregularidades del metal y se mejora la adhesividad.

Los gases de combustión deben llegar a la boquilla en la proporción exacta para lograr una adecuada fusión, y a presión variable según el metal a proyectar. Además el metal deberá estar seco y libre de impurezas.

TIPOS DE METALES Y USOS

El desconocimiento por parte de técnicos y aplicadores del comportamiento de los diferentes metales frente al medio ambiente y la importancia del espesor final logrado, puede conducir a una aplicación incorrecta, sin lograrse la resistencia prevista.

El **cinc** es el metal más corrientemente utilizado en metalización. Por tratarse de un recubrimiento de sacrificio, su duración es proporcional al espesor aplicado. Para un material que luego será pintado, son suficientes espesores de cinc de 25-30 μm ; si serán utilizados sin recubrimiento posterior son necesarias capas de 150 μm . Resiste en condiciones ambientales normales (formación de óxido y carbonato de cinc, insolubles) pero se ataca en medios industriales (dióxido de azufre), marinos (cloruro) y también en medios alcalinos y ligeramente ácidos. El cinc que se utiliza debe tener una pureza de 99,7 a 99,9 por ciento.

El **aluminio** debe tener la misma pureza que el cinc y se aplica en espesores similares. Es apto para ambientes de elevada humedad y resiste también la acción de la intemperie (medios medianamente contaminados). Resiste el calor (hasta 900°C) pero no puede usarse en medio alcalino.

El **estaño** se usa en la protección de chapas de acero destinadas a la confección de recipientes para uso diverso (alimentos, pinturas, resinas, disolventes y diluyentes, etc.); es moderadamente resistente a los ácidos, con excepción del acético.

El **plomo**, en espesores del orden de 500 μm , protege el acero contra ácidos y atmósferas muy agresivas.

El **cobre y sus aleaciones**, por su costo, se utilizan casi exclusivamente con fines ornamentales.

El **níquel** se emplea, p.ej., para la protección interior de cuerpos de bombas de circulación de sustancias químicas, aplicando espesores elevados.

Finalmente, el **acero inoxidable** (aleación 18/8) permite efectuar el revestimiento interior de recipientes de hierro destinados al almacenamiento de líquidos.

El aluminio, el cobre, el níquel y el acero inoxidable pueden, además, pulirse a espejo por procedimientos especiales.

EL PINTADO DE LAS SUPERFICIES METALIZADAS

Cuando el material a proteger es el acero, los metales más utilizados son el cinc y el aluminio, ya que en muchos medios ambos son anódicos respecto a aquél por lo que el efecto barrera se ve reforzado por una acción

electroquímica.

Un revestimiento de cinc o aluminio sometido a la acción directa del medio agresivo puede asegurar una excelente protección del acero si se han establecido previamente las características de dicho medio y aplicado sobre la superficie un espesor suficiente de metal.

Es frecuente la aplicación de pintura sobre el metalizado para contribuir a su preservación o, simplemente, por razones estéticas.

A pesar que la rugosidad obtenida resulta suficiente para asegurar perfecta adhesión de la pintura, es siempre recomendable la aplicación de un "wash-primer" vinílico, formulado adecuadamente para este uso particular. Un "wash-primer" vinílico formulado para ser aplicado sobre acero arenado es inadecuado porque su elevada acidez residual puede resultar muy agresiva para una capa de alta porosidad como el metalizado. Las imprimaciones reactivas aptas para este uso no deben contener más de 3,5 por ciento de ácido fosfórico libre una vez realizada la mezcla. Este producto no tiene acción anticorrosiva a pesar de estar formulado con pigmentos inhibidores; su finalidad es la de eliminar la humedad retenida en los poros y la que se puede condensar sobre la superficie en el lapso transcurrido entre la metalización y el pintado. Se evita así un efecto perjudicial sobre la adhesión que debe tener la capa de pintura.

La elección del sistema es función de las características de agresividad del medio y de las condiciones de exposición (inmersión o intemperie) de la pieza a proteger.

La pintura de imprimación que se aplica para mejorar la adhesión de la capa de acabado, debe ser lo suficientemente fluída (baja consistencia) como para penetrar y sellar los poros de la superficie metalizada. Debe poseer además baja acidez y suficiente estabilidad como para que esta no aumente por efecto del envejecimiento de la película, ya que un medio de alta acidez puede reaccionar con el cinc o el aluminio.

En general se pueden emplear conjuntamente con el cinc revestimientos epoxídicos o poliuretánicos si la pieza es expuesta a agua salada, extendiéndose las posibilidades a pinturas bituminosas, caucho clorado, vinílicas y epoxibituminosas en orden de resistencia para inmersión en agua dulce.

El aluminio es compatible con mayor número de sistemas en agua salada ya que tienen buen comportamiento las pinturas de tipo bituminoso, fenólicas, caucho clorado, epoxídicas, epoxibituminosas y poliuretanos a los que se deben agregar las resinas alquídicas si la inmersión se realiza en agua dulce.

Para intemperie se pueden recomendar sistemas alquídicos, fenólicos, vinílicos, de caucho clorado, epoxídicos y poliuretánicos.

Para todos los tipos de exigencias mencionadas precedentemente, los resultados mejoran notoriamente si se aplica previamente una capa de "wash-primer" vinílico con bajo contenido de ácido fosfórico.

BIBLIOGRAFIA

Bockris J.O'M., Reddy, A.K.N.- **Electroquímica Moderna**. Vol. 1 y 2. Ed. Reverte. España (1978 y 1980).

**PROTECCION CATODICA DEL ACERO
EN MEDIOS AGRESIVOS**

J.J. Caprari*

*** CIC-Carrera del Investigador del CONICET.**

INTRODUCCION

El problema del deterioro por corrosión que sufren las estructuras de acero en contacto con medios agresivos (p.ej. agua de mar, soluciones salinas, soluciones ácidas, etc.), es ampliamente conocido y el perjuicio económico que causa anualmente muy importante. Por esta razón se investiga permanentemente sobre los procedimientos para su protección, en un esfuerzo para encontrar, sino soluciones definitivas por lo menos aquéllas que puedan considerarse como razonablemente satisfactorias para cada particular condición de servicio.

La gran mayoría de los metales se encuentra en la naturaleza en forma de minerales, constituyendo combinaciones tales como óxidos, carbonatos, sulfatos, sulfuros, etc. Su transformación al estado metálico ocasiona un gasto de energía. Considerado el problema desde el punto de vista termodinámico, dichas combinaciones constituyen su estado natural, al cual tienden a volver una vez que se las ha transformado en metales.

Tratándose del acero, este proceso espontáneo se realiza con bastante rapidez, dependiendo la velocidad de reacción de las características del medio, de su composición, temperatura, etc. Es indudable que los agentes más agresivos para este metal lo constituyen el agua de mar y diversos electrolitos, especialmente soluciones de ácidos.

En el caso del agua de mar, su acción varía también de acuerdo con el tipo de construcción con la que está en contacto, es decir si se trata de estructuras fijas (construcciones portuarias, estructuras off-shore) o móviles (embarcaciones de diferente tipo con casco metálico). Además de las variables inherentes al acero propiamente dicho debe agregarse la posible presencia de metales más nobles o sus aleaciones, con los que el acero puede formar cuplas eléctricas de variada intensidad.

En los casos citados el efecto del recubrimiento protector puede ser complementado por la aplicación de protección catódica, tanto por ánodos de sacrificio como por corriente impresa.

CIRCUITOS EQUIVALENTES

Se utilizan para representar gráficamente el proceso eléctrico que tiene lugar en la reacción de corrosión. Mediante los mismos se diagraman tanto las fuerzas o corrientes impulsoras de la corrosión, como los distintos factores de resistencia al pasaje de la corriente eléctrica. Dichas resistencias adquieren diferentes valores y su importancia radica en el hecho de que se convierten en factores retardantes de la corrosión del acero.

Por su pequeño valor, la resistencia interna del metal (por el cual circulan los electrones de la pila) puede considerarse despreciable, mientras que la resistencia del medio agresivo es función de su naturaleza y de la composición química. La misma resistencia es muy baja en el agua de mar, razón por la cual no se la considera en el cálculo, pero adquiere importancia en estructuras enterradas, donde la conducción de las corrientes de corrosión

a través del suelo depende de un mayor número de variables.

Además de las mencionadas, hay otras resistencias que se originan como consecuencia de la acción de diversos factores: depósitos de óxido, películas de material aislante (p. ej. una película de pintura), resistividad del electrolito, etc. También la mala eliminación de los productos de corrosión contribuye a provocar una disminución de la velocidad de reacción por polarización, generándose una fuerza contraelectromotriz debido a la acción de los productos formados o a cambios que se producen en la concentración iónica de la interfase.

De acuerdo con la causa que la provoca, la polarización puede denominarse **polarización por activación**, o sea el sobrevoltaje necesario para iniciar las reacciones anódica y catódica, que depende de la densidad de corriente y de las reacciones químicas que tienen lugar; **polarización por concentración**, cuando los productos de las reacciones anódica y catódica producen cambios en el medio electrolítico de la interfase metálica (casi nulo en el agua de mar por la rápida eliminación de los iones); y, finalmente, **polarizaciones óhmica y pseudo-óhmica**, que tienen lugar en la interfase y son de carácter puramente resistivo. La polarización óhmica es provocada por cambios rápidos debidos a los iones que se generan durante la electroósmosis, por cambios de temperatura, etc., mientras que la pseudo-óhmica está condicionada por la presencia de óxidos y otras películas aislantes sobre el electrodo.

Por lo expuesto precedentemente la polarización produce un efecto de **pasivado** tanto más perfecto y efectivo cuanto más compacta sea la película formada sobre la superficie o más continuas sean las reacciones químicas que se producen en la interfase. Este pasivado puede ser alterado por factores que reduzcan o supriman totalmente el bloqueo producido sobre la superficie, modificando las reacciones de interfase o rompiendo la continuidad de la película, produciéndose entonces una **despolarización**.

Este fenómeno puede ser sumamente peligroso si se localiza sobre pequeñas zonas, en las que se incrementa en forma notable la densidad de las corrientes de corrosión. Un agente que actúa en este sentido es el ion cloruro presente en el agua de mar, que tiene como propiedad principal la de oponerse a la formación y mantenimiento de las películas pasivantes.

Como esta acción suele producirse con mayor frecuencia sobre puntos localizados, estos son lugares donde el acero queda desnudo frente al medio agresivo, mientras que el resto de la superficie está protegido.

Aumenta así la densidad de corriente en estos lugares, el acero se disuelve y se producen peligrosos fenómenos de corrosión localizada o "pitting" (picaduras).

FORMAS DE PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSION

De lo expuesto precedentemente se puede deducir que un medio efectivo de protección contra la corrosión, consiste en provocar una polarización lo más intensa posible para que se produzca el pasivado.

Este pasivado puede lograrse directamente en la etapa de elaboración del metal, produciendo las aleaciones apropiadas (aceros inoxidable), por la aplicación de recubrimientos aislantes que se interponen entre el sustrato y medio agresivo, como lo constituyen los recubrimientos metálicos (galvanizado, niquelado, estañado, etc.), los recubrimientos inorgánicos (enlozado, fosfatado, pavonado, etc.), los recubrimientos orgánicos (películas de pintura) o por medio de una acción netamente electroquímica como es la **protección catódica**.

Esta última consiste en transformar toda la superficie en un cátodo donde se produce constantemente un proceso de reducción que evita la disolución del metal y detiene, en consecuencia, el proceso de corrosión.

MÉTODOS DE PROTECCION CATODICA

Para lograr que toda la superficie metálica se transforme en cátodo, hay que llevar el metal a un valor de potencial negativo, lo que puede lograrse por dos métodos:

a) Con el empleo de protección catódica por **ánodos de sacrificio** se origina la formación de un par eléctrico entre el acero y un metal menos noble que él, por conexión directa.

b) Mediante una **corriente impresa**, proveniente de un generador externo, cuyo polo negativo se conecta a la estructura a proteger y el positivo a un ánodo inerte (grafito, hierro, cobre revestido de platino, aleación platino-paladio, etc.).

La densidad de corriente que debe suministrar cualquiera de los métodos mencionados para proteger en forma completa el acero sin revestir sumergido en agua de mar es función de la velocidad de desplazamiento de este metal en agua de mar.

En condiciones estáticas los valores oscilan entre 30 y 50 mA.m⁻², mientras que si la velocidad se eleva a 20 nudos los valores necesarios son del orden de 90-110 mA.m⁻², que es el caso de las embarcaciones en navegación.

Es evidente entonces, que el empleo de protección catódica como único agente de control de la corrosión sería sumamente costoso. Por ello su acción se complementa utilizando películas protectoras, que pueden ser naturales (depósitos calcáreos) o artificiales (películas de pintura).

Las **películas protectoras naturales** se logran aprovechando los dos efectos que produce la protección catódica en agua de mar: eleva el pH de la interfase cátodo-electrolito, llevándolo a valores fuertemente alcalinos, e incrementa la concentración de iones en las vecindades del cátodo. La interacción entre ambos factores causa una alteración de la superficie (tizado), es decir un depósito sobre el metal, compuesto fundamentalmente por carbonato de calcio e hidróxido de magnesio. Tanto las concentraciones de cada uno de ellos como las características físicas del depósito (adherencia, dureza, etc.) dependen de la densidad de corriente inicial.

A bajas densidades de corriente el depósito es duro, denso y adheren-

te. Si la densidad de corriente es alta, la película formada contiene grandes cantidades de magnesio, cuyas sales tornan el depósito blando. Este efecto es utilizado para proteger estructuras cuyas características de inmersión permanente hacen imposible o difícil el pintado de mantenimiento. En este caso, el depósito formado sirve para proteger el acero y disminuye los requerimientos de corriente en un aproximadamente 50 a 70 por ciento respecto a lo necesario para la protección del metal desnudo.

Las **películas protectoras artificiales** se aplican para complementar la acción de la protección catódica y disminuir los requerimientos de corriente. En el caso de un buque petrolero, p.ej., las zonas corrientemente protegidas son la **obra viva** (casco, codaste, timón y hélice) y los **tanques** (estabilizadores, lastre y carga/lastre) y la densidad de corriente necesaria es función del tipo de recubrimiento aplicado. Para proteger una zona crítica como es la de codaste, timón y hélice se requiere una densidad de corriente de $220 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ para el acero desnudo. Estos valores se reducen a $25\text{-}35 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ si dicho acero se protege con un sistema epoxídico, vinílico o de caucho clorado, varían entre $35\text{-}40 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ si se emplea un esquema convencional y aumenta por encima de $50 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ hasta alcanzar el valor de $210 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ si el esquema protector es dañado por abrasión, choques, etc. El requerimiento de corriente dependerá, en éste último caso, del grado de deterioro.

Los valores mencionados son orientativos y válidos para agua de mar, variando en función de la contaminación de la misma y de las diferentes características particulares de servicio de la estructura.

Hasta aquí se han mencionado los valores de densidad de corriente mínima necesaria para proteger el acero en diferentes medio, pero se debe aclarar que es necesario alcanzar además un **potencial mínimo** por encima del cual se logra protección.

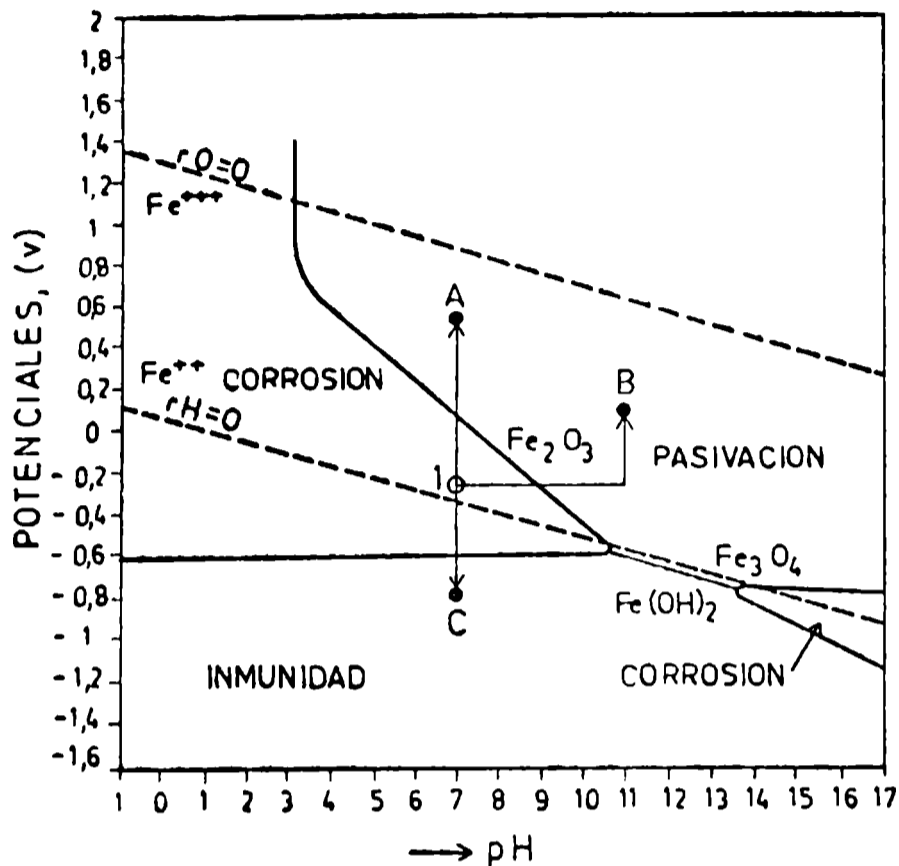
Para determinarlo, se puede recurrir a los muy conocidos diagramas de Pourbaix, desarrollados para el hierro bajo diferentes condiciones de potencial y pH. El potencial a que se encuentra el metal se representa en ordenadas mientras que el pH del medio agresivo se representa en abscisas.

El diagrama consta de cuatro zonas: una de **inmunidad**, que corresponde al intervalo de potencial-pH en que el hierro es estable; dos zonas de **corrosión**, que corresponden al pasaje del metal a hierro ferroso y luego a férrico, ferritos y ferratos complejos; y una de **pasivación**, correspondiente a la precipitación del hierro como hidróxido férrico. Estas zonas están limitadas por líneas de equilibrio de las diferentes reacciones que se pueden producir.

Si bien estos diagramas no representan exactamente la realidad, sirven como orientación cuando se trata de escoger condiciones bajo las cuales el metal debe quedar protegido contra la corrosión.

El gráfico de Pourbaix de la figura se refiere al caso de una pieza de acero que se encuentra en un medio neutro (punto 1) cuyas características le hacen tomar un potencial de corrosión. Aquí pueden existir entonces tres soluciones para la protección del acero:

- a) Aumentar el potencial de la pieza hasta que alcance el punto A en la zona de pasivación, lo que puede conseguirse mediante protec-



**Diagrama de Pourbaix para
acero en medio neutro**

ción anódica en medios muy oxidantes capaces de producir una película protectora.

b) Alcalinizar el medio mediante la adición de bases, tales como bicarbonatos, aumentando el pH y alcanzando un potencial más positivo (punto B).

c) Llevar la pieza al potencial de inmunidad (punto C) mediante el empleo de protección catódica, aplicando ánodos de sacrificio o corriente impresa.

En consecuencia los diagramas de Pourbaix son útiles para encarar la resolución de los diversos problemas de corrosión que se plantean, debiéndose adaptar los mismos a las condiciones particulares de cada caso.

El acero protegido catódicamente puede llevarse a la zona de inmunidad donde es termodinámicamente estable (no se produce corrosión) alcanzando un valor adecuado de potencial de inmunidad.

La expresión numérica de dicho valor depende del electrodo de referencia respecto al cual se realice la medida. En trabajos de laboratorio se emplea el electrodo normal de hidrógeno y el potencial medido es de $-0,62$ V. Industrialmente puede usarse cualquiera de los electrodos siguientes: Pla-

ta/cloruro de plata (-0,85 V); cobre/sulfato de cobre (-0,85 V); calomel saturado (-0,77 V) y electrodo de cinc puro (+ 0,25 V).

En la práctica se considera lograda la protección del acero cuando el mismo alcanza valores de 0,8 V con respecto a los electrodos de referencia de plata/cloruro de plata y de cobre/sulfato de cobre.

BIBLIOGRAFIA

Caprari, J.J.- La protección catódica del acero sumergido en agua de mar. **Navitecnia**, 25 (2), 214-222 (1971).

Guillén Rodrigo, M.A. et al.- **Curso sobre Protección Catódica**. Escuela Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid (1977).

Pourbaix, M.- **Lecciones de corrosión electroquímica**. Ed. Instituto Español de Corrosión y Protección, Madrid, España (1987).

**FACTORES A TENER EN CUENTA EN LA SELECCION DE ANODOS
PARA LA PROTECCION CATODICA DEL ACERO**

J.J. Caprari*

*** CIC-Carrera del Investigador del CONICET.**

INTRODUCCION

El acero sumergido en un medio agresivo puede ser protegido empleando un sistema de naturaleza netamente electroquímica como es la protección catódica, que transforma toda la superficie metálica en un cátodo, evitándose la disolución del metal y deteniendo en consecuencia el proceso de corrosión.

Para lograr este efecto pueden emplearse dos métodos: la **protección catódica por ánodos de sacrificio** (metal que protege a otro metal, disolviéndose) y la **protección por corriente impresa** (conexión del polo negativo de un generador a la estructura). En ambos casos, un factor primordial en el éxito de la protección implementada lo constituye la correcta selección del material anódico, para lo cual deben tenerse en cuenta una serie de consideraciones, de las cuales se tratarán en este capítulo aquéllas inherentes a la composición química, a la influencia de los elementos de aleación y a las características de diseño sobre su comportamiento en servicio.

PROTECCION POR ANODOS DE SACRIFICIO

Con el objeto de lograr una protección continua y prolongada, el ánodo debe consumirse en forma suficientemente lenta como para tener una vida razonable. La velocidad de disolución depende de dos factores fundamentales: la velocidad electroquímica de consumo del metal dada por la ley de Faraday y la eficiencia con que este proceso ocurre.

La **eficiencia** puede definirse como los amperes/hora útiles que entrega el metal, comparados con el rendimiento teórico esperado. La caída de eficiencia del ánodo metálico puede ser causada por la corrosión parásita, es decir que el material se consume sin entregar energía útil al sistema, debido principalmente a la formación de pilas locales por efecto de impurezas catódicas que posee el material anódico.

Dichas impurezas, que provienen de la materia prima, del proceso de obtención del metal y del de fabricación del ánodo, influyen sobre características tales como polarizabilidad, potencial de trabajo, densidad de corriente, consumo medio, etc., por lo que la mayoría de las especificaciones fijan límites rígidos de composición para el material que se emplea.

Otro factor importante en la determinación de la vida útil es la velocidad de consumo en volumen que tiene lugar en servicio. Si dicha velocidad es grande, los cambios de forma y tamaño son muy rápidos, lo que determina una vida útil reducida. Para un metal en particular, la relación entre la resistencia anódica y el volumen anódico establece su rendimiento; así, para un mismo medio agresivo, la vida útil de un ánodo esférico es mayor que la de un ánodo cilíndrico del mismo peso.

Los tres metales más empleados en la fabricación de ánodos de sacrificio son el magnesio, el aluminio y el cinc. El **magnesio** es el metal

que desarrolla mayor potencial de trabajo pero es el de menor eficiencia en agua de mar, debido al gran ataque que sufre por acción del electrolito. Por ello se prefiere el **cinc** o el **aluminio** para ánodos empleados en protección catódica en ese medio, mientras que el magnesio se emplea en electrolitos de mayor resistividad.

Debido a que las impurezas y elementos de aleación influyen de manera diferente sobre los factores mencionados precedentemente en función de la naturaleza del material anódico empleado es conveniente detallar sus efectos en forma separada para cada metal.

Anodos de magnesio

Materiales de correcta aleación, con contenido de impurezas que no exceda lo establecido en las especificaciones, proporcionan una buena distribución del ataque del ánodo y un consumo homogéneo, baja polarización y buen rendimiento. Es mucho más susceptible que el cinc a las impurezas, ya que la mayor parte de los metales son catódicos con respecto a él, por lo que la corrosión espontánea alcanza niveles muy importantes en medios de baja resistividad como el agua de mar. El contenido de hierro no debe exceder de 0,014 %, y si llega a 0,03 % el valor de la corrosión espontánea aumenta 500 veces. El níquel, en proporción mayor a 0,01 %, ennoblece el potencial de disolución, produciendo prácticamente la destrucción completa del ánodo por corrosión espontánea. El cobre influye en gran medida a partir de 0,09 % y si alcanza una concentración de 4 % se produce una inversión de la polaridad. Los elementos de aleación actúan de diferente manera, ya que mientras el aluminio aumenta la resistencia a la corrosión espontánea, el cinc actúa produciendo un consumo homogéneo del ánodo, permitiendo una mayor tolerancia en el contenido de hierro sin que éste desarrolle su acción perjudicial. El manganeso actúa reduciendo los efectos de la presencia de hierro y cobre.

Anodos de aluminio

Este metal se utiliza también como ánodo de sacrificio y se ubica en la serie electroquímica entre el magnesio y el cinc. El principal inconveniente que presenta es su tendencia a la pasivación, lo que le confiere alta resistencia a la corrosión. Sin embargo se han desarrollado aleaciones de aluminio donde se reduce considerablemente este efecto, obteniéndose buenos resultados con agregados de 2 a 12 % de magnesio y 0,15 % de mercurio. Detalles de composiciones típicas de estos ánodos se mencionan en la bibliografía especializada.

Anodos de cinc

Las impurezas más comunes son hierro, plomo y cadmio, y los elementos

de aleación que mejoran su comportamiento son cromo, magnesio y aluminio. Las impurezas disminuyen el rendimiento de corriente, debido a que aumentan la corrosión espontánea del ánodo, ennoblecen su potencial de disolución y reducen la densidad de corriente por formación de productos de corrosión densos y adherentes. Los elementos de aleación tienen diferente efecto. El cromo aumenta el potencial de disolución, sin disminuir el rendimiento en densidad de corriente; el aluminio permite que el contenido de hierro aumente; el magnesio confiere al cinc propiedades similares al cinc 99,9 %.

CARACTERISTICAS DE DISEÑO

Forma y tamaño de los ánodos

Como la resistividad de los medios agresivos en que van a ser empleados varía desde la del agua de mar ($20 \Omega \cdot \text{cm}$) hasta la de suelos de variada composición ($20.000 \Omega \cdot \text{cm}$), la forma y el tamaño del ánodo difieren considerablemente. El tiempo de protección determina la cantidad de metal a utilizar, mientras que el requerimiento de corriente es función de la resistividad del medio, de la superficie anódica en contacto con el electrolito y de la eficiencia del revestimiento protector que acompaña la acción de la protección catódica.

En lo relativo a la forma, hay que tener en cuenta que se producen durante el uso variaciones sustanciales, lo que modifica la densidad de corriente desarrollada, que no se mantiene constante en toda la superficie. Es siempre mayor en bordes y ángulos vivos, debiendo mencionarse que todos los ánodos, independientemente de su forma original, tienden a transformarse en una esfera a lo largo de su vida útil. Esta variación tiene gran influencia sobre el rendimiento, por lo que es importante la forma inicial que tiene el ánodo empleado.

Así p. ej. un ánodo de magnesio de alto potencial que va a ser utilizado en agua de mar, reduce su volumen metálico, aumentando la resistencia anódica, que es inversamente proporcional al diámetro. Por lo tanto si el ánodo se fabrica de forma cilíndrica, semicilíndrica o semiesférica el aumento de la resistencia con el consumo será más rápido, como así también será mayor la resistencia inicial, ayudando a regular su disolución y controlando adecuadamente el desgaste en este electrolito que posee baja resistividad.

Métodos de sujeción de los ánodos a la estructura

Los ánodos de cinc y aluminio se fijan a la estructura mediante planchuelas gruesas de acero galvanizado o aluminizado; este tratamiento aumenta la adherencia del material anódico al soporte. La unión se realiza directamente por medio de soldadura, por lo que es necesario que las puntas de las planchuelas queden sin recubrir para facilitar esta operación, eliminando luego la escoria, óxidos formados e impurezas provenientes del

electrodo empleado y realizando luego el pintado de dicha zona. Únicamente debe ser pintado el soporte hasta el lugar en que este se introduce en el material anódico, evitando pintar el ánodo propiamente dicho, ya que si el mismo es recubierto con una capa de pintura se lo aísla del electrolito, no hay continuidad en la pila y por lo tanto no ejerce su acción protectora.

Los puntos de contacto entre el hierro de la planchuela y el ánodo pueden dar lugar a procesos de corrosión espontánea por formación de pilas locales. Este problema es particularmente importante en los ánodos de magnesio y se soluciona tallando en el metal una concavidad, que posteriormente se rellena con un sellador no conductor de alta resistencia.

CAMPOS DE UTILIZACION DE ANODOS DE SACRIFICIO PARA PROTECCION CATODICA

El **magnesio** puede ser utilizado para la protección catódica de estructuras provistas de un revestimiento de mala calidad, que se encuentren en medios de resistividad elevada (p. ej. un suelo arenoso). No son recomendables para su utilización en agua de mar, porque su elevada autocorrosión hace que los rendimientos sean muy bajos. El mejor campo de utilización se encuentra en medios cuya resistividad esté comprendida entre 5000 y 20.000 Ω cm.

El **aluminio** se encuentra en una posición intermedia en la tabla electroquímica, entre el magnesio y el cinc, con propiedades también equidistantes de uno y otro y con una elevada capacidad de corriente. Se encuentran actualmente en desarrollo aleaciones adecuadas que evitan la polarización y la inversión de la polaridad, habiéndose logrado significativos avances que han elevado la capacidad de protección de este metal. En general un ánodo de aluminio equivale a la acción de tres ánodos de cinc de las mismas características para una misma duración en servicio. Aunque su precio es más elevado que el de los ánodos de cinc, al colocar menos unidades se compensa la diferencia, a la vez que se tiene menor costo de mano de obra. Se emplea en la protección catódica en medio marino, tanques de carga y lastre de petroleros y en la protección catódica de estructuras sumergidas en agua dulce.

La gran utilización del **cinc** como ánodo de sacrificio se debe a sus excelentes propiedades electroquímicas, ya que tiene un potencial de disolución relativamente alto, un alto rendimiento de corriente, una disminución muy controlada del potencial de la estructura a proteger y una alcalinización muy pequeña del medio agresivo. Su uso está limitado a medios cuya resistividad esté por debajo de los 5000 Ω .cm, mientras que debe advertirse que en agua dulce cuya temperatura sea superior a los 65°C puede invertir su polaridad y hacerse catódico respecto al acero. Como ánodo de sacrificio se lo emplea en la protección de buques, muelles, refuerzos metálicos, diques flotantes, boyas, plataformas de perforación de petróleo, depósitos de agua, condensadores, etc.

PROTECCION POR CORRIENTE IMPRESA

Como se ha explicado, el mecanismo de protección por ánodos de sacrificio implica generar una corriente por diferencia de potencial entre dos metales. Por lo tanto, cualquier sistema capaz de producir esa corriente se puede usar también para lograr protección catódica.

En esas condiciones, una fuente de corriente como un generador o un transformador-rectificador que producen corriente continua, con su polo negativo conectado a la estructura a proteger y el positivo a un ánodo que cierre el circuito, puede cumplir la misma función. A este sistema se lo denomina de protección por corriente impresa.

El ánodo puede ser igual en forma y tamaño a los utilizados como ánodos de sacrificio, pero con dos ventajas muy importantes: puede ser **consumible** o **permanente**, y su potencial y densidad de corriente son ajustables en forma manual o automática de acuerdo con la corriente requerida en cada momento por la estructura. En estas condiciones el cálculo de un sistema de este tipo es relativamente sencillo y su campo de aplicación más amplio que el de los ánodos de sacrificio.

Los ánodos para corriente impresa forman parte del denominado lecho dispensor, el que se conecta al polo positivo del rectificador, pudiendo estar dispuestos físicamente en posición horizontal o vertical cuando la protección se realiza en estructuras enterradas o en forma de celdas cuando se emplea para la protección de estructuras sumergidas.

Por la duración de los componentes del lecho dispensor de corriente puede establecerse una diferencia entre **ánodos consumibles** (duración estimada 1 a 5 años) y **ánodos permanentes** (duración entre 12 y 15 años). Los ánodos se colocan agrupados y generalmente conectados en paralelo.

Anodos consumibles

Son aquéllos que se disuelven por el paso de la corriente eléctrica. El ánodo consumible más utilizado es la **chatarra** y dentro de ésta preponderantemente **rieles en desuso**, **perfiles laminados** y **tubería de fundición** en desuso. Este tipo de ánodo se emplea generalmente en terrenos de muy alta resistividad y poco conductores, acompañados por un relleno artificial que puede ser carbón de coque o bentonita preparada especialmente para facilitar su acción. El consumo varía en función de las características del medio y del material utilizado. En el diseño es importante tener en cuenta la necesidad de evitar la corrosión rápida que sufre el ánodo en las cercanías de la conexión eléctrica, aislando ese sector convenientemente. La distribución de los ánodos se realiza empleando variadas técnicas adaptadas a cada caso particular.

Otro metal empleado es el **aluminio** reemplazando al acero en medios cuyas características impiden su uso y puede proveerse puro o en forma de aleaciones. El ataque sufrido por efecto de la corriente es parejo casi libre

de picado y de productos de corrosión.

Anodos permanentes

Los primeros ánodos de este tipo desarrollados fueron los de **grafito**. Este material no posee condiciones mecánicas y electroquímicas ideales, ya que es quebradizo, frágil y poroso. Se mejoran sus características incorporando a la masa del ánodo resinas inertes y ceras. Tiene gran importancia la pureza y el comportamiento depende del medio. En agua de mar presenta tendencia a producir una electrólisis, con formación de cloro y oxígeno, por lo que se deben cuidar los detalles de montaje y la densidad de corriente aplicada, a fin de evitar su deterioro. Este tipo de ánodo requiere que el lecho en que se encuentra sea preparado adecuadamente mediante la adición de un relleno a base de carbón de coque o bien polvo de grafito.

Los ánodos de **ferrosilicio** se emplean en aquellos terrenos blandos donde el ánodo deba enterrarse a presión en el suelo. Esto es factible si el terreno posee además baja resistividad, pues de lo contrario es necesario realizar alguno de los rellenos mencionados precedentemente. La única precaución que debe tomarse es su transporte y colocación, dado que por su estructura cristalográfica frágil puede romperse con facilidad si se producen golpes secos. Este tipo de ánodos es apto particularmente para terrenos que tengan arenas movedizas o napas subterráneas que afloran con facilidad o en terrenos pantanosos.

Los ánodos de **magnetita** son ánodos de metal huecos, rellenos internamente con resinas para hacerlos más livianos y bañados con una capa de cobre electrolítico. Su manipuleo debe ser cuidadoso para evitar su rotura.

Anodos a base de metales nobles

En instalaciones en las que el elemento sometido a corrosión se encuentra en contacto con un electrolito de baja resistividad como agua de mar, se recurre por regla general a instalaciones a base de corriente impresa empleando como lecho dispersor de corriente un conjunto de ánodos cuyo componente principal es un metal noble. Los más utilizados suelen ser el titanio platinado, plomo-plata en concentración de 2 %, plomo-platino y óxido de rutenio-dióxido de titanio.

El **ánodo de titanio-platinado** se utiliza en aquéllos casos en que el electrodo debe soportar una alta densidad de corriente de salida y en electrolitos de baja resistividad. Salvo en casos especiales la pérdida de material es baja y difícil de medir. En este caso el titanio sirve de soporte ya que tiene una resistencia mecánica adecuada y la capa de platino es el elemento emisor de la corriente de protección. La vida útil de estos ánodos es función del espesor de capa de platino y se estima en 8-10 años para aquéllos con un espesor de 2,5 μm y de 10-15 años para los de 5 μm .

El tipo de **ánodo plomo-plata** está indicado para agua de mar y electrolitos de baja resistividad.

Los **ánodos de plomo-platino** son de reciente desarrollo y el hecho de que se inserte platino en un soporte de plomo, hace que constituya un sistema de dos electrodos cuya principal característica es la de ser autorregulable. Durante su empleo se forma sobre la superficie una película de peróxido de plomo, convirtiéndose en un ánodo inerte apto para el trabajo a altas densidades de corriente. Si no estuviera presente el platino y se destruyera la película de peróxido de plomo, el electrodo se corroería rápidamente por formación de cloruro de plomo, inactivando el sistema de protección catódica. La presencia de platino restringe la formación del compuesto citado y proporciona una superficie anódica en la que el peróxido se regenera rápidamente, previniendo el excesivo desgaste del ánodo.

En lo que respecta a los **ánodos de óxido de rutenio-dióxido de titanio**, están constituidos por una combinación de ambos óxidos realizada durante un proceso controlado a alta temperatura. El resultado es una solución sólida completamente cristalina y dura, que presenta una superficie muy rugosa. Esta configuración superficial disminuye su resistencia interna y aumenta considerablemente su actividad electroquímica.

BIBLIOGRAFIA

Caprari, J.J.- Protección catódica del acero sumergido en agua de mar. **Navecna**, 25(2), 214-222, marzo-abril (1971).

Guillén Rodrigo, M.A.- Estudio de algunas variables que afectan la protección catódica del acero en agua de mar. **Afinidad**, 23 (243), 217-225 (1966).

Guillén Rodrigo, M.A. et al.- Curso sobre protección catódica del acero. Escuela Superior de Ingenieros Industriales. Universidad Politécnica de Madrid, Madrid (1977).

Graham, D., Cook, V., Preiser, H.- Cathodic protection in the U.S. Navy; Research Development, Design. **Trans Soc. Nav. Arch. and Mar. Eng.**, 64, 241317 (1956).

Morgan, J.H.- **Cathodic protection**. Mac Millan Co, New York (1960).

COMPATIBILIDAD DE LA PROTECCION CATODICA CON PINTURAS

J.J. Caprari*

*** CIC - Carrera del Investigador de CONICET**

INTRODUCCION

Los sistemas protectores empleados para evitar la corrosión del acero son seleccionados en función del medio agresivo al que van a estar expuestos. Se emplean así pinturas para la exposición a la intemperie o en inmersión o el acero se recubre con envolturas de diferente tipo (bandas plásticas, revestimientos asfálticos de aplicación en caliente, etc.) si se trata de tuberías enterradas.

Estos procedimientos tienen por objeto aislar el metal del medio agresivo y disminuir así la velocidad de la reacción anódica de disolución del hierro que se produce durante el proceso de corrosión. Dichos revestimientos no siempre son suficientes para lograr protección, dado que poseen un cierto grado de porosidad y además se pueden dañar por golpes y raspaduras o deterioros, que dejan al descubierto la superficie de base, lugar por donde comienza el proceso de corrosión.

Es por ello que en determinados casos (medios muy agresivos) se complementa la acción del recubrimiento con protección catódica; en este caso la corriente de protección empleada es solo la necesaria para que actúe sobre los poros, imperfecciones y zonas dañadas o desprovistas de pintura.

REACCIONES QUIMICAS QUE OCURREN DURANTE LA APLICACION DE PROTECCION CATODICA

Anulada la reacción anódica de disolución del metal por el efecto conjunto de ambos sistemas, toman importancia las reacciones catódicas, las que varían en función del potencial aplicado. A potenciales normales de protección (-0,85 a -0,1 Volt), la reacción ocurre de acuerdo a lo indicado en la ecuación (1), mientras que la ecuación (2) corresponde al caso en que se sobrepasa el potencial de -0,1 Volts:



Todos los sistemas de protección catódica producen una **alcalización superficial del cátodo**, primer efecto destacable que puede afectar al sistema protector. El pH sobre la superficie catódica es tanto mayor cuanto mayor sea el potencial. Esto puede tener efectos perjudiciales sobre la cubierta protectora particularmente si la misma tiene baja resistencia a los álcalis (saponificación).

Hay pinturas de buena resistencia en medio alcalino débil que toleran satisfactoriamente la protección catódica por ánodos de sacrificio por constituir **sistemas de baja salida**, pero pueden tener mal comportamiento ante la aplicación de la protección catódica por corriente impresa, que es un **sistema de alta salida**, con el que suelen alcanzarse potenciales más electrone-

gativos.

En la vecindad de los ánodos (un círculo de dos metros alrededor de ellos) las densidades de corriente son mucho más elevadas que en el resto de la estructura, por lo que la excesiva velocidad de formación de iones hidroxilo puede causar la saponificación de las pinturas allí aplicadas.

A medida que aumenta la distancia, disminuye dicha velocidad, a lo que se agrega el arrastre de productos que se produce por efecto del movimiento del electrolito; ambos factores ayudan a mantener la concentración de álcali en valores no perjudiciales para la cubierta orgánica.

El **tipo de sistema de protección catódica** a emplear y el **potencial de trabajo**, se convierten en parámetros de selección en el momento de determinar el revestimiento a emplear. Según sea el valor de la densidad de corriente aplicada, el proceso catódico puede conducir a la formación de iones hidroxilo exclusivamente (ecuación 1) o a la producción simultánea de iones hidroxilo y desprendimiento de hidrógeno en la interfase acero-revestimiento (ecuación 2). A potenciales más electronegativos (-1,2 a -1,5 V Ag/AgCl ó Cu/CuSO₄) se produce la reacción mencionada precedentemente, ampollándose la pintura y pudiendo desprenderse todo el esquema.

El fenómeno descrito se conoce con el nombre de **sobreprotección** y es inevitable en la vecindad de los ánodos por las elevadas densidades de corriente que se desarrollan. El hidrógeno puede provocar además reacciones de reducción en ciertas resinas presentes en la capa de pintura, con pérdida de adherencia al sustrato o a otra capa del esquema.

Al aplicar una diferencia de potencial a un diafragma poroso, el electrolito se mueve hacia la superficie catódica a través de finos capilares, originándose así un flujo electroosmótico, de naturaleza diferente al flujo hidráulico. La penetración de moléculas de agua (ósmosis) no puede evitarse en su totalidad en las películas de pintura, ya que todas ellas son más o menos permeables. El grado de penetración de agua depende de factores tales como estructura molecular del ligante, carácter polimérico de la capa, características físicas de la película, naturaleza y contenido de pigmento, proceso de dispersión, espesor de película, temperatura del agua y gradiente hidráulico. Siempre existe una transferencia de agua, la que aumenta en presencia de una corriente eléctrica, al ser forzadas sus moléculas a atravesar el recubrimiento.

En base a estas consideraciones, se pueden definir dos tipos de recubrimientos: los de **baja impermeabilidad** (que son películas de poder aislante comprendido entre 10^3 y 10^8 ohm.cm⁻²) y los de **alta impermeabilidad** cuyas películas tienen un poder aislante comprendido entre 10^8 y 10^{12} ohm.cm⁻². Al primer grupo pertenecen todos los revestimientos a base de productos naturales (por ejemplo barnices oleorresinosos). La corriente de protección atraviesa los poros que contienen en gran proporción; el tiempo de humectación y distensión de la película es muy corto y resulta función del espesor de película. Por ser muy grande la dimensión de los poros, la migración de cationes a través de ellos es fácil y el pH del líquido no sobrepasa el valor 11. En general, estas pinturas se comportan mal ante la protección catódica, es especial si han sido aplicadas en bajos espesores.

Las pinturas de **alta impermeabilidad** son aquéllas a base de ligantes

vinílicos, epoxídicos, caucho clorado, etc. Su período de humectación y distensión es elevado y la migración de cationes se realiza a través de la malla del retículo del polímero, como si se tratara de una membrana semipermeable, ya que son ligantes de muy baja polaridad.

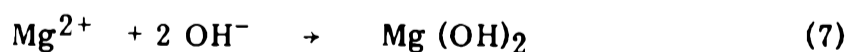
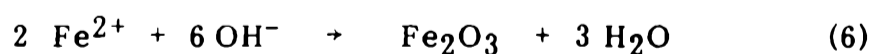
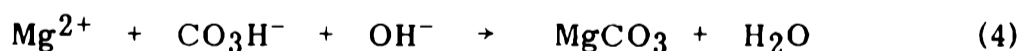
Los iones de diámetro inferior a las dimensiones de la malla del retículo (Na^+ , OH^- , H^+) pasarán a través de la película, pudiendo alcanzar el pH un valor 13. En estas pinturas, el tiempo de humectación es proporcional al cuadrado del espesor de película.

Cualquiera sea el sistema de pinturas o revestimientos utilizados, la obtención de buenos resultados depende de la aplicación de un **espesor mínimo**. Al aumentar el espesor la película tarda más tiempo en deteriorarse y hay un **espesor crítico**, por encima del cuál vuelve a desmejorar la resistencia. Cuando se debe decidir el espesor a aplicar es necesario considerar también el estado inicial de la superficie de base, ya que debe usarse mayor espesor sobre superficies mal preparadas.

Las zonas con cordones de soldadura deben ser objeto de particular consideración, ya que la presencia de restos de pintura quemada total o parcialmente adherida a la superficie del acero, ejerce una gran influencia sobre el revestimiento aplicado. El tratamiento de limpieza debe ser exhaustivo, ya que si aumenta el grado de limpieza mejora el comportamiento del sistema protector. En algunos casos, la presencia de inclusiones y diferencias de composición o estructura metalográfica entre zonas de fusión y áreas colindantes puede originar corrosión en la zona de uniones soldadas.

DETERIORO DEL REVESTIMIENTO PROTECTOR

Hasta aquí se han descrito las alteraciones que puede sufrir un revestimiento protector sin fallas ni deterioro por efecto de la aplicación de la protección catódica. Cabe ahora preguntarse qué ocurre en zonas donde por golpes, abrasión constante o roce queda expuesto el acero de base. En primer lugar se debe remarcar que la presencia de protección catódica también protege ese sector de la corrosión, aunque a costa de un aumento en la densidad de corriente de protección necesaria. El efecto más marcado está en que la elevación del pH en la interfase cátodo-electrolito provoca en esa zona la precipitación de sales de calcio y de magnesio, ya que pueden producirse alguna de las reacciones siguientes:



La composición química final de la que dependen las características

de adherencia y dureza del depósito es función de la densidad de corriente, ya que el recubrimiento formado actúa aumentando la resistencia catódica y disminuyendo los requerimientos de corriente de protección. La capa calcárea contiene iones alcalinos, por lo que debe ser eliminada completamente antes de las operaciones de repintado. De otra manera, la presencia de iones hidrófilos bajo la nueva capa de pintura promueve los fenómenos de ósmosis explicados precedentemente y que son estimulados por la acción de la corriente eléctrica una vez reinstalada la protección catódica.

Los problemas que sufren los recubrimientos de tuberías enterradas están asociados con golpes, roturas o defectos de colocación de las cintas no detectados antes de recubrir la cañería con tierra; pueden ser también consecuencia de daños producidos por piedras o trozos metálicos cortantes durante el taponamiento de la zanja o a otros debidos al envejecimiento natural del revestimiento con su consecuente pérdida de elasticidad o a movimientos que se producen en el suelo donde está asentado el conjunto.

En el caso específico de las pinturas, su deterioro se manifiesta en forma de ampollado, pérdida de adhesión y desprendimiento. A ello hay que sumarle los daños que puedan producirse como consecuencia de la abrasión y golpes, los que suelen tener gran importancia no sólo por el aumento de la densidad de corriente de protección, sino por las consecuencias que el excesivo nivel de corriente puede acarrear a las zonas vecinas pintadas.

El ampollado puede producirse en la superficie de base o entre capas de pintura. En el primer caso, su aparición está asociada a la pérdida de adherencia por efecto de la electroósmosis. El ampollado entre capas está relacionado a la falta de adhesión entre las mismas o a la incompatibilidad entre ellas si son de diferente naturaleza química. En este último caso el daño no es tan grave, ya que queda el resto del sistema para evitar que aumente demasiado el requerimiento de corriente, tal como ocurriría si el acero quedase al descubierto.

Si los componentes de las pinturas son atacables por los álcalis, las reacciones ocurren solamente cuando el electrolito está presente en la interfase acero/pintura. Una vez que dichas reacciones han comenzado, la rapidez con que se verifica la pérdida de adhesión depende de un suministro continuo de agua y oxígeno y de la velocidad con que son transportados hacia el medio agresivo los productos de reacción. Si en cambio dichos componentes son afectados por los álcalis, la única causa de pérdida de adhesión es la presencia de hidrógeno en la interfase por efecto del fenómeno de sobreprotección.

SELECCION DEL SISTEMA DE PINTURAS COMPATIBLE CON LA PROTECCION CATODICA

Resumiendo conceptos, se puede decir que el comportamiento de un sistema protector dependerá de las propiedades **inherentes a la pintura** (estructura fisicoquímica del polímero ligante y en consecuencia su permeabilidad al agua, resistencia de los pigmentos a los reactivos químicos y fundamentalmente al medio alcalino y espesor de película); de las **propiedades**

físicas de la película protectora obtenida (flexibilidad, elongación, tensión de adhesión, resistencia mecánica, etc.) y de las **propiedades del electrolito** (temperatura, salinidad, pH, etc.).

En función de lo expuesto debe elegirse el esquema adecuado y considerar que fundamentalmente el potencial de protección determinará finalmente el tipo y composición de las pinturas que formarán parte del esquema.

Intervalo de -0,8 a -0,9 volt

Dentro de este intervalo se pueden emplear pinturas oleorresinosas a base de aceite de tung y resina fenólica pura, urea-formaldheído y melamina-formaldehído, ésteres epoxídicos y ciertas pinturas bituminosas. Los pigmentos inertes más utilizados son los óxidos de hierro de bajo contenido de sales solubles, dióxido de titanio, plomo metálico, aluminio metálico y sulfato básico de plomo.

Intervalo de -0,9 a -1,25 volt

Deben emplearse pinturas de mayor calidad y por lo tanto de mayor costo. El ligante puede ser de tipo epoxibituminoso, vinílico (pigmentado con aluminio), caucho clorado, poliuretánico, etc.

De las pinturas mencionadas, las vinílicas son las que presentan el comportamiento más crítico. Como se aplican sobre una imprimación reactiva ("wash primer" vinílico), no se produce ampollado sino que directamente se anula la adhesión y se desprende la totalidad de la cubierta. Algunos autores indican que este comportamiento se debe a que la capa de pintura es flexible y resistente a la tracción, pero es incapaz de experimentar elongación y a que la presencia de iones hidroxilo destruye la adhesión original que proporciona el ácido fosfórico que contiene la imprimación reactiva al actuar sobre el sustrato. Esto ocurre cuando se produce un daño en la película que deja al descubierto el metal y permite el acceso del electrolito catódico alcalino a esa zona.

Intervalo de -1,5 a -6 volt

Las pinturas que resisten estos elevados voltajes son las denominadas **pinturas antigalvánicas**, cuyo uso está restringido a las cercanías de los ánodos. Se pueden formular con pigmentos inertes y ligantes a base de cloropreno, resinas epoxídicas o poliéster reforzadas con fibra de vidrio, composiciones de epoxi-poliamida en combinación con polietileno, tiokol, etc., que se aplican en todos los casos en altos espesores, que en algunos casos suelen superar los 1000 μm .

Cualquiera sea el caso considerado tiene fundamental importancia la preparación de la superficie realizada por medios que permitan obtener sustratos de alto grado de limpieza (arenado, granallado, etc.), el empleo de métodos de aplicación que permitan depositar pinturas de alto contenido

de sólidos y el uso de esquemas de pinturas de durabilidad comprobada, compatibles con protección catódica.

BIBLIOGRAFIA

Caprari, J.J.- **Corrosión y Protección**, 4 (4), 25-33 (1973).

Caprari, J.J.- **Revista de Soldadura**, IX (4), 151-158 (1979).

Caprari, J.J., Morcillo, M., Feliú, S.- **Corrosión y Protección**, 10 (3), 45-50 (1979).

Morcillo, M., Feliú, S.- **Ingeniería Naval**, 481 (6), 360-374 (1975).

Morcillo, M., Feliú, S.- **Revista de Metalurgia**, 11, 239-247 (1975).

Thomason, W.H., Pape, S.E., Evans, S.- **Materials Performance**, 26 (11), 22-27 (1987).

**TOXICIDAD EN RELACION CON LA ELABORACION
Y EL EMPLEO DE PINTURAS**

C.A. Giúdice* y B. del Amo**

- * CIDEPINT y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.
- ** CIDEPINT, Comisión de Investigaciones Científicas y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

INTRODUCCION

La pintura es uno de los desarrollos más antiguos logrados por el hombre. Existen evidencias de pinturas rupestres en cuevas o grutas situadas en el norte de España o sur de Francia, cuyo origen se remonta a 20 000 años atrás.

Muchas civilizaciones de la antigüedad (egipcia, griega, china, etc.) emplearon pinturas con distintos fines. En épocas posteriores, por ejemplo durante el Imperio Romano, también se implementaron técnicas para adornar diversas estructuras, siendo los murales de Pompeya un claro ejemplo de ello.

Sin embargo, de todas las civilizaciones mencionadas, sólo la romana pareció adjudicarle algún riesgo a la elaboración y empleo de pinturas. Vitruvius, en "La Arquitectura" (33 a.C.) y Plinio, en su "Historia Natural" (77 d.C.) describieron algunos productos como tóxicos (plomo rojo, plomo blanco, sulfuro mercúrico, etc.), pero no mencionaron ningún caso concreto de envenenamiento. Plinio, además, fue el primero en indicar la conveniencia del empleo de máscaras para proteger a los operarios que obtenían sulfuro mercúrico a partir de los mortales humos de metal líquido. Mucho después se tuvo la primera referencia de envenenamiento, descrita en 1656 por Jean Fernel, y que estaba vinculada a la muerte de un pintor por intoxicación con plomo.

Hasta el siglo XVIII, en el que la revolución industrial incrementó el uso de la pintura, su preparación no estaba sistematizada y en consecuencia el pintor adquiría los diferentes componentes, preparaba los productos y, finalmente, los aplicaba. En esa época el envenenamiento con plomo ("cólico del pintor") era frecuente.

En el siglo XIX la mayoría de las muertes ocasionadas por envenenamiento con plomo provenían del empleo de pinturas.

El desarrollo de pigmentos orgánicos y el de la industria química en general ha conducido a una sensible disminución de la toxicidad de los productos empleados. Sin embargo, ese mismo desarrollo aporta constantemente nuevos productos cuya toxicidad y uso deben ser evaluados, 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, conducen a una disminución de los riesgos involucrados en la manufactura y en la aplicación de pinturas.

TOXICOLOGIA

Históricamente las raíces de la toxicología se remontan al año 1 500 a.C. En papiros encontrados en Egipto se hallaron recetas provenientes de prácticas médicas en las que se aconsejaba el empleo

de sustancias tales como cicuta y plomo. En el año 400 a.C. Hipócrates agregó algunos productos a los ya utilizados hasta ese momento, y dio instrucciones relacionadas con la absorción y prevención de sobredosis de medicinas potencialmente venenosas. Mucho tiempo después, alrededor del año 1500 d.C., Paracelso estableció las bases de la toxicología moderna, al mencionar 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 sólo 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 fino polvo, 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) se alcanza raramente.

La toxicidad de una sustancia 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 producto dado, es conveniente conocer diversos aspectos referentes al mismo: forma física (polvo, solución, etc.); proceso 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 del manipuleo de una sustancia, 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. Por ejemplo, el agua destilada, inyectada por vía endovenosa, causa serios desequilibrios en el balance electrolítico, pudiendo provocar la muerte.

PROBABILIDAD DE RIESGOS

Toda actividad que desempeña una persona presenta ciertos riesgos. Estos pueden ser considerados como la probabilidad de que a

dicha persona le ocurra algún daño, debiéndose establecer el grado de severidad del mismo.

En la Tabla I se indica la probabilidad relativa de riesgo de diversas actividades a grado de severidad constante (la muerte es el punto final). En la Tabla II se muestran las actividades que implican el mismo tipo de riesgo.

De dichos valores se deduce que cada individuo y la sociedad toda en su conjunto deben afrontar trascendentes decisiones diarias vinculadas con la seguridad de todas las actividades que se desarrollan en la misma. Los responsables de esas decisiones tienen o deben tener presente que la fijación de un valor de riesgo cero en un área determinada implica seguramente una elevada probabilidad de daño en otra zona; esta última puede ser adyacente o no a la primeramente mencionada. Además, el riesgo es parte del precio que se paga para asegurar ciertos beneficios esperados. Sin embargo, deben existir consideraciones éticas en primera instancia y jurídicas luego, que regulen hasta donde es permisible extender un riesgo para alcanzar un beneficio dado.

EVALUACION DE RIESGOS

En la industria de la pintura frecuentemente se emplean nuevos productos debido a que la permanente investigación induce a desarrollos tecnológicos más eficaces. Es posible clasificar de tres maneras diferentes la evaluación de los riesgos resultantes del manipuleo de sustancias químicas diversas:

a) Determinar el nivel tóxico de cada composición. Esta forma raramente es adoptada debido a su alta complejidad.

b) Disponer de formulaciones representativas en cuanto a su grado de toxicidad y emplearlas para estimar por analogía el riesgo emergente de composiciones similares. Esta metodología es habitualmente seleccionada por su gran practicidad.

c) Juzgar la toxicidad de la pintura o mezcla de productos en base al riesgo que presenta cada uno de sus componentes. Este mecanismo de trabajo (toxicología combinada) se emplea también en forma frecuente.

La toxicología combinada puede ser clasificada en tres tipos diferentes:

a) **Tipo aditivo.** Dos o más agentes químicos pueden actuar sobre la misma clase de célula de idéntica manera. En consecuencia es posible calcular la toxicidad promedio considerando como base aquella correspondiente a cada producto en forma individual y también su contenido porcentual en la mezcla.

b) **Tipo antagónico.** Los componentes de una mezcla presentan efectos opuestos. En este caso la toxicidad promedio se calcula en forma similar a la del caso anterior, pero con el respectivo signo que define la acción.

TABLA I

**RIESGOS ESTIMADOS PARA ACTIVIDADES DIVERSAS
(LA MUERTE ES EL PUNTO FINAL)**

Actividad	Peligros
Fumar 10 cigarrillos diarios	1 : 400
Accidentes varios	1 : 2 000
Accidentes de tránsito	1 : 8 000
Trabajo en industrias	1 : 30 000
Desastres naturales	1 : 50 000
Conducir automóvil durante 80 km	1 : 1 000 000

TABLA II

**EXPOSICIONES QUE INCREMENTAN LA POSIBILIDAD DE MUERTE
EN 1 ppm O REDUCEN LA EXPECTATIVA DE VIDA EN 8 MINUTOS**

Fumar 1,4 cigarrillos
Vivir 2 meses con un fumador
Sacarse una radiografía
Comer 100 bifes asados con carbón vegetal
Comer 100 cucharadas de manteca
Tomar 30 bebidas de 250 cm³ conteniendo sacarina
Vivir 15 años a una distancia menor de 48 km de una planta nuclear
Vivir 20 años cerca de una planta de cloruro de polivinilo

c) **Tipo sinérgico.** Dos o más productos químicos ejercen un efecto mayor (se potencian) que en una acción aditiva. Esto último indica lo dificultoso que resulta, por cálculo, establecer la toxicidad de una mezcla de estas características.

TOXICIDAD DE LOS DIVERSOS CONSTITUYENTES DE LA PINTURA

Una pintura, considerada desde el punto de vista fisicoquímico, es un sistema disperso. Está constituida por la dispersión de un sólido o de una mezcla de sólidos finamente divididos (pigmento) en un medio fluido (vehículo).

El procesamiento de las diferentes materias primas seleccionadas para la elaboración de una pintura, como así también el manipuleo del producto terminado, expone a los operarios involucrados a riesgos de intoxicación si se emplean técnicas de trabajo no adecuadas. Los efectos tóxicos de las pinturas y de sus constituyentes pueden incluir envenenamiento directo por absorción gastrointestinal, sofocación y estupefacción debido a la inhalación de vapores y también irritación y daños por contacto con las mucosas o con la piel.

Vehículo

El vehículo es el componente que involucra a los materiales formadores de película (aceites, resinas naturales y sintéticas, productos poliméricos) y a los disolventes, que son las sustancias que permiten la disolución de las primeras con el objeto de alcanzar una correcta consistencia de aplicación que facilite la elaboración y el pintado y la obtención de capas delgadas y uniformes. En el vehículo se encuentran incluidos también los plastificantes, que son incorporados a fin de mejorar las propiedades mecánicas y físicas de la película.

Los productos usualmente empleados como **materiales formadores de película** y que presentan problemas de toxicidad son los que se mencionan a continuación:

Aceites. Los aceites normalmente empleados en la industria de pinturas son ésteres naturales de ácidos grasos no saturados con la glicerina (triglicéridos). En general no son tóxicos pero en relación con los aceites de tipo secante corresponde remarcar que su uso en ambientes cerrados puede producir descomposturas, atribuibles a la falta de oxígeno. También se han encontrado casos de envenenamiento por ingestión de aceite de tung.

Resinas alquídicas. Son las más importantes por el alto porcentaje que se emplea. Su utilización se debe fundamentalmente a las extraordinarias propiedades de retención de brillo y de resistencia a la intemperie. Se trata de poliésteres de alcoholes polihidroxílicos (p.ej. glicerol) con ácidos policarboxílicos (p.ej. ácido ftálico), y se combinan químicamente con aceites a fin de modificar sus propiedades. En general no son tóxicas pero pueden producir conjuntivitis o inclusive asma

espasmódico, problemas atribuibles al anhídrido ftálico que puede estar presente en el ambiente. Además debe remarcarse que los disolventes usuales de las resinas alquídicas son compuestos aromáticos, alcoholes y cetonas, los que suman sus acciones a las mencionadas precedentemente.

Resinas vinílicas. Se forman a partir de monómeros que presentan dobles enlaces en su estructura. Estos monómeros (cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno) polimerizan por adición y por acción térmica, produciendo compuestos de peso molecular variable. Las resinas vinílicas son en general no tóxicas. Sin embargo el empleo de sustancias que las contienen pueden producir irritación en los ojos y en las vías respiratorias, languidez y fatiga.

Resinas fenólicas. Se obtienen a partir del fenol o de fenoles para sustituidos y del formaldehído. La importante toxicidad que exhiben (fundamentalmente cuando están parcialmente polimerizadas) es atribuible a su composición química. El formaldehído produce una intensa irritación de la piel y mucosas y su inhalación puede provocar serios problemas en las vías respiratorias. En la práctica no se generan trastornos graves debido a que sus vapores son fácilmente detectados en concentraciones muy por debajo de su nivel tóxico, lo cual no excluye que se lo deba manejar con precaución. El fenol produce intoxicación severa con una depresión en el sistema nervioso central, particularmente en los centros vitales. Se conocen casos de muerte súbita por inhalación de sus vapores, con evidente daño en el aparato respiratorio y en el digestivo y posibles trastornos severos en el riñón y en el hígado.

Caucho clorado. Las resinas de caucho son empleadas en la industria de la pintura en diferentes formas: caucho clorado, isomerizado, ciclado, copolímeros de estireno-butadieno, butadieno-acrilonitrilo, etc. Su uso no ofrece riesgos para la salud; tienen una muy reducida toxicidad oral y por inhalación; en este último caso el nivel de polvo en la atmósfera de trabajo debe mantenerse por debajo de los 10 mg.m^{-3} . Sin embargo, y a pesar de lo expuesto, es necesario tener en cuenta que el caucho clorado siempre tiene algún residuo de tetracloruro de carbono, el que es fuertemente retenido por la resina y se evapora muy lentamente a temperatura ambiente. Por ello en los depósitos es necesario controlar la concentración de tetracloruro de carbono en la atmósfera, debido a las posibles propiedades cancerígenas de este compuesto. Durante la preparación de las pinturas el tetracloruro de carbono se libera luego de la disolución de la resina: se debe asegurar que su concentración en el ambiente no supere los 65 mg.m^{-3} .

A todo lo expuesto debe sumarse el riesgo que ofrecen las pinturas de caucho clorado al producirse el quemado de la pintura durante las operaciones de soldadura; su descomposición produce cloruro de hidrógeno, fosgeno y cloro. Dentro de lo posible se deberá eliminar de las superficies de acero los restos de pinturas de caucho clorado antes de proceder a cortar o soldar el metal con soplete; si ello no puede lograrse, se deberá disponer una adecuada ventilación y determinar periódicamente el nivel de cloruro de hidrógeno en el ambiente; cuando el contenido de esta sustancia está por debajo del máximo permisible, las concentraciones de fosgeno y cloro son muy inferiores a los valores límite recomendados.

Resinas epoxídicas. Se caracterizan por su aptitud para la formulación de recubrimientos que, con un curado adecuado, poseen elevada resistencia. La macromolécula se forma por reacción química entre la resina y el endurecedor, produciéndose entrecruzamientos y un reticulado que proporciona las propiedades mencionadas precedentemente. Estas resinas han generado casos de dermatitis, pero estos daños en la piel están vinculados generalmente con el agente de curado. Estas sustancias son generalmente aminas, fuertemente alcalinas en su forma concentrada y por lo tanto corrosivas para la piel. Por tal circunstancia en los sistemas epoxídicos de dos componentes, el envase correspondiente al endurecedor debe ser manipulado con precaución a fin de disminuir riesgos, y en las cantidades aconsejadas por el fabricante, para que no quede amina libre en la película de pintura.

Resinas poliuretánicas. Proporcionan películas de gran dureza y resistentes a agentes atmosféricos y químicos, sustancias corrosivas en general y a la abrasión. Se elaboran a partir de isocianatos y dioles, polioles o compuestos con grupos hidroxilo en su molécula. Los isocianatos frecuentemente empleados son el diisocianato de tolueno (DIT), el diisocianato de hexametileno (DIH) y el diisocianato de difenil metano (DIM). Dado que las resinas pueden contener pequeñas cantidades de monómero libre, no pueden considerarse como inocuas, fundamentalmente cuando se emplean el DIT y el DIH, dada su elevada presión de vapor en condiciones normales (son riesgosas concentraciones en el aire mayores de 0,02 ppm v/v). En general los isocianatos son irritantes para los ojos, mucosas y piel, y además fuertes alérgenos, es decir producen sensibilización en aquellos individuos que ya fueron afectados por su empleo. Su patología está caracterizada por síntomas similares a los de una súbita neumonía o un ataque de asma. Frecuentemente la aplicación por pulverización de pinturas a base de resinas poliuretánicas expone al operario al riesgo de respuestas alérgicas respiratorias e irritación en laringe y tráquea y posiblemente bronquios y bronquiolos. La adecuada ventilación del recinto y el empleo de máscaras suelen ser medidas adecuadas de precaución. No existen riesgos especiales derivados de la abrasión de películas secas de pinturas de este tipo.

Disolventes

Presentan gran acción tóxica debido a que son fácilmente absorbibles por inhalación y por la piel, constituyéndose por este motivo en el grupo más importante de materiales riesgosos empleados en pinturas.

Los disolventes orgánicos corrientemente empleados se mencionan a continuación.

Aguarrás vegetal (esencia de trementina). Se obtiene de ciertos pinos, ya sea por medio de incisiones en ejemplares vivos y posterior destilación del material recogido, o bien por destilación destructiva de su madera. Es esencialmente una mezcla de terpenos, cuyas características generales dependen de la especie de pino seleccionada. Su toxicidad ha sido descrita por numerosos autores y se acepta que es capaz de causar efectos agudos sobre ciertos órganos y también sobre la piel; ingerido

en pequeña cantidad produce efectos irritantes, dañando el riñón después de su absorción. En la práctica el mayor riesgo deriva de la exposición a la acción de sus vapores, pudiendo causar ardor en ojos, nariz y garganta, como así también náuseas y vómitos. Una intoxicación suave provoca dolor de cabeza y mareos, con confusión mental en los casos más severos. La cantidad máxima de vapores permisible en la atmósfera es de 100 ppm v/v, valor a partir del cual aparecen los primeros síntomas de irritación mencionados.

En lo referente al contacto con la piel, la esencia de trementina puede desarrollar una sensibilización a la dermatitis. En esas circunstancias la piel se torna rojiza y acalorada. Si el contacto se repite, los síntomas se intensifican, apareciendo irritación y ampollas. Con respecto a la dermatitis, corresponde mencionar que cualquier disolvente puede ocasionarla, dado que primeramente remueve las materias grasas que protegen la piel y luego la irrita, exponiéndola sin protección al ataque de otros agentes. Como el consumo de este disolvente es muy limitado, el problema no tiene mayor significación en la práctica.

Aguarrás mineral. En la actualidad este disolvente ha reemplazado al aguarrás vegetal en la mayoría de los casos. Existen pocas evidencias de que sea tóxico, pero la exposición a sus vapores en un espacio cerrado podría tener efecto narcótico y aún causar pérdida de conocimiento. El contenido en el aire no debe ser superior a 500 ppm v/v, para que se logren satisfactorias condiciones de trabajo.

Su acción desengrasante sobre la piel es poco nociva; sin embargo puede producir en algunos casos irritación y en consecuencia su empleo para la limpieza de las manos no es aconsejable.

Naftas de petróleo. Están compuestas por hidrocarburos alifáticos con cadena de 8 ó 9 átomos de carbono, con un apreciable contenido de compuestos alicíclicos y aromáticos. Se les adjudica una toxicidad intermedia entre el aguarrás mineral y las naftas de alquitrán de hulla; en concentraciones superiores a 500 ppm v/v pueden producir efecto narcótico e inclusive la muerte. Poseen un menor punto de inflamación y un mayor poder de disolución que el aguarrás mineral.

Naftas de alquitrán de hulla ("coal tar"). Tienen una composición preponderantemente aromática, que incluye homólogos del benceno y pequeñas cantidades de compuestos parafínicos. Se emplean cuando se requiere un disolvente aromático de alto punto de ebullición. Sus vapores ejercen una marcada acción narcótica y en casos severos pueden producir pérdida de conocimiento cuando el contenido en la atmósfera supera las 200 ppm v/v.

Benceno y sus homólogos. El benceno, como disolvente, presenta una serie de propiedades deseables. Sin embargo, debido a su elevada toxicidad, no se aconseja su uso. El máximo permisible en el aire es 35 ppm v/v. Se diferencia de los disolventes usualmente empleados por su capacidad de producir envenenamiento crónico y de ocasionar una progresiva y fatal destrucción de los órganos generadores de sangre, principalmente en la médula, pudiendo conducir a la leucemia. Esta última no es una enfermedad industrial que se detecte asiduamente, pero es frecuente

que operarios que manipulan benceno presenten dolor de cabeza, languidez y pérdida de apetito, por ligeros disturbios en la formación de la sangre. Cuando aparecen los primeros síntomas se evita que el problema progrese impidiendo nuevas exposiciones, con lo que la recuperación es rápida. Los trastornos tienen un período de duración variable de una persona a otra. Es un potente narcótico, que produce una súbita y profunda depresión del sistema nervioso.

Entre los **homólogos** del benceno se encuentran el tolueno y el xileno. Desde el punto de vista toxicológico se incluyen los tres isómeros del xileno, y la cantidad en el aire no debe exceder de 200 ppm v/v. El efecto narcótico que producen es similar al del benceno pero más atenuado por su menor volatilidad. El contacto prolongado con tolueno o xileno conduce a una ligera anemia y depresión; los casos de anemia progresiva son atribuibles sólo al benceno.

Esteres, cetonas, éteres y alcoholes. Se trata de un grupo muy numeroso de disolventes, de composición muy diversa, razón por la cual no se los puede considerar en forma conjunta. Se hará una referencia a los compuestos más representativos de cada grupo, citando sus características toxicológicas particulares.

Entre los **ésteres**, un ejemplo típico es el acetato de amilo. La experiencia indica que cuando es inhalado en altas concentraciones tiene acción irritante y narcótica no muy seria, efecto comúnmente producido por la mayoría de los ésteres. Hay también evidencia que repetidas y frecuentes inhalaciones en concentraciones no narcóticas (inferiores a 200 ppm v/v) perjudican el sistema respiratorio, hígado, riñón y aparato digestivo; ocasiona la irritación de mucosas, picazón y dolor en los ojos, sequedad de garganta, tos, etc.

En la serie de **cetonas** un ejemplo representativo es la acetona. Los experimentos realizados en animales muestran que en altas concentraciones la acetona ejerce un efecto narcótico. Sin embargo, existen pocos casos conocidos de intoxicaciones severas producidas en seres humanos, con concentraciones en el aire por debajo de 1000 ppm v/v. No se han detectado evidencias de absorción por la piel, pero sí concentraciones significativas en el cuerpo humano debido a que es el producto final que se genera como consecuencia de enfermedades diversas (p. ej. diabetes).

La metil etil cetona es en general más irritante que la acetona e intolerable para el ser humano en concentraciones superiores a 250 ppm v/v.

La ciclohexanona, otra cetona comúnmente usada en formulaciones de pinturas, puede causar somnolencia, pero no genera cambios más significativos en la sangre que una ligera anemia. La metil ciclohexanona presenta toxicidad cuando su contenido en el aire sobrepasa las 100 ppm v/v.

Un ejemplo del grupo éter-alcohol lo constituye el monoetil éter del etilenglicol. Estudios llevados a cabo sobre animales pusieron de manifiesto su bajo efecto tóxico sobre el sistema nervioso central y el riñón. Su baja tensión de vapor lo hace apto para el uso industrial,

TABLA III.- PROPIEDADES EXPLOSIVAS Y TOXICOLÓGICAS DE SUSTANCIAS DIVERSAS*

Sustancia	Aplicado o generado en	Punto de ebullición, °C	Punto de inflamación, °C	Explosión en aire, % (v/v)		Máximo permisible en aire	
				Límite inferior	Límite superior	ppm	mg/m ³
HIROCARBUROS ALIFATICOS							
n-hexano.....		69	- 20	1,2	7,4	500	1800
n-heptano.....	disolventes	98	- 4	1,1	6,7	500	2000
n-octano.....	y diluyentes	126	12	0,8	6,5	400	1900
aguarrás mineral.....		160-200	39	1,0	6,0	500	2000
HIROCARBUROS AROMATICOS							
benceno.....	disolventes	80	- 11	1,2	8,0	25	80
tolueno.....	y diluyentes	111	6	1,2	7,0	200	750
xileno.....		144	27	1,0	6,0	100	435
HIROCARBUROS CLORADOS							
tricloroetileno.....	agentes desengrasantes	87				100	535
tetracloroetileno.....		121				100	670
1-1-1 tricloroetano.....	removedores de pinturas	77				10	65
diclorometano.....		74				300	1 900
		40				500	1 740
ALCOHOLES							
metanol.....		65	11	5,5	44,0	200	260
etanol.....		78	12	3,5	15,0	1 000	1 900
propanol.....		97	15	2,1	13,5	200	500
isopropanol.....	removedores de pinturas,	82	18	2,0	12,0	200	500
butanol.....	disolventes y diluyentes	118	38	1,4	10,1	100	300
isobutanol.....		108	27	1,7	10,9	100	300
etilenglicol.....		135	40	1,8	15,7	200	740
butilenglicol.....		171	61	1,1	10,6	50	240
acetato de etilenglicol.....		156	51	1,7	12,7	100	540
ESTERES							
acetato de etilo.....	disolventes	77	- 4	2,2	11,5	400	1 400
acetato de butilo.....	y diluyentes	127	25	1,2	7,5	150	710
acetato de isobutilo.....		118	18	2,4	10,5	100	300

No inflamables; Los productos de descomposición térmica son muy venenosos y corrosivos

CETONAS									
acetona.....	56	- 20	2,5	13,0	1 000	2 400			
metil etil cetona.....	80	- 4	1,8	11,5	200	590			
metil isobutil cetona.....	117	15	1,4	7,5	100	410			
AMINAS									
etilendiamina.....	117	43	-	-	10	25			
dielendiamina.....	207	102	-	-	10	42			
COMPUESTOS ORGANOMETALICOS									
organosulfuricos.....	-	-	-	-	-	0,1			
organomercuricos.....	-	-	-	-	-	0,01			
GASES									
monóxido de carbono.....	-	-	-	-	50	55			
dioxido de carbono.....	-	-	-	-	5000	9000			
dioxido de nitrógeno.....	-	-	-	-	5	9			
HUMOS (óxidos de)									
oro.....	-	-	-	-	-	0,1			
cobre.....	-	-	-	-	-	0,1			
plomo.....	-	-	-	-	-	0,2			
hierro.....	-	-	-	-	-	10			
cinc.....	-	-	-	-	-	5			

* Datos tomados de Amer. Cong. of Govern. Ind. Hygienists.

ocasionando en algunos casos una ligera irritación en los ojos de los operarios que lo emplean, cuando la cantidad en el aire supera las 200 ppm v/v.

El metoxietanol es más tóxico que el anterior; su ingestión puede producir la muerte. Su empleo en aprestos para la ropa ocasionó casos severos de alteraciones en el sistema nervioso y en la sangre. La concentración máxima permisible en el aire es de 25 ppm v/v.

Otros miembros de esta serie presentan efectos similares, siendo todos potencialmente capaces de dañar los riñones, el sistema nervioso central y la médula de los huesos.

Si bien en la industria de la pintura el empleo de alcohol metílico no es frecuente, sus características peculiares hacen necesario mencionar que su manipuleo es altamente riesgoso: ataca el nervio óptico, produciendo ceguera permanente, y su ingestión puede ocasionar la muerte. La cantidad máxima admisible en el aire es de 200 ppm v/v.

Los alcoholes superiores presentan, en general, una mayor toxicidad, pero por su menor volatilidad el efecto disminuye significativamente. Sin embargo algunos casos deben ser remarcados, pues el isopropanol tiende a ser metabolizado por el organismo, que lo transforma en acetona, causando los mismos problemas que ésta. El contenido en el aire debe ser inferior a 400 ppm v/v.

Por su parte, el n-butanol, usado comúnmente en la industria de la pintura, causa severa irritación de la conjuntiva y de la córnea, por lo que es aconsejable operar sólo con concentraciones inferiores a 100 ppm v/v.

Plastificantes. Dentro de este grupo, presenta riesgos para la salud el fosfato de tricresilo y su ingestión puede producir una severa parálisis, hecho que fue comprobado cuando se lo utilizó como adulterante de bebidas. Puede incorporarse al organismo por inhalación o ser absorbido por la piel.

Pinturas que incluyen en su composición difenilos clorados son capaces de generar serios trastornos en el hígado y erupciones en la piel, similares a las del acné. También se han detectado envenenamientos por ingestión. Todo esto ha conducido en algunos países a implementar legislaciones rigurosas que registren su empleo.

Las parafinas cloradas, de uso muy difundido en sus diversas variedades, no han evidenciado ocasionar trastornos en la salud de las personas que entran en contacto con las mismas.

Pigmentos y extendedores

Los pigmentos tienen como función fundamental impartir opacidad y color a la película, ejerciendo además influencia sobre otras propiedades de la misma, tales como dureza, resistencia mecánica, durabilidad al exterior, etc.

Los extendedores se utilizan como refuerzo y para complementar las propiedades de los pigmentos cubrientes mencionados más arriba. Algunos pueden mejorar la capacidad de sustentación en el envase, reducen la permeabilidad de la película y contribuyen, sin aumentar el costo, a

dar el volumen de pigmento necesario para lograr un producto de viscosidad adecuada.

El tamaño y la forma de partícula de los pigmentos y extendedores varía ampliamente, así como su capacidad de absorción frente a aceites o ligantes resinosos; difieren también en toxicidad, absorción de ultravioleta, etc.

Compuestos de mercurio. Los compuestos derivados del mercurio producen efectos diferentes sobre el hombre. Los de tipo inorgánico ocasionan daños no perceptibles en el cerebro o provocan temblores y estremecimientos como únicos síntomas detectables. Por su parte los orgánicos, como los derivados alquílicos, generan lesiones cerebrales con consecuencias sobre el sistema nervioso, producen dificultades en las articulaciones y restricciones en el campo visual. Además, se fijan firmemente en el cerebro después de la absorción, lo cual establece una diferencia significativa con el caso anterior. Los derivados arílicos se asemejan más por sus efectos a los de tipo inorgánico.

Un hecho que merece señalarse es que el óxido de mercurio, empleado como pigmento tóxico en pinturas antiincrustantes, no ha generado trastornos en los operarios que trabajan en dique seco durante el carenado de embarcaciones; esto se fundamenta en la elevada solubilidad de este compuesto en el agua de mar, en condiciones normales de navegación, que lo eliminan de la película de pintura antiincrustante o dejan sólo una mínima concentración residual. Además no se produce desprendimiento de gases o vapores durante las operaciones de oxicorte y soldadura.

Compuestos de plomo. En la industria de la pintura (operarios de fábrica y aplicadores), el envenenamiento con plomo es conocido desde hace muchos años. Las precauciones tomadas para su empleo y fundamentalmente el reemplazo por otros pigmentos ha disminuido sensiblemente los casos de muerte.

La forma más frecuente de intoxicación es la inhalación de vapores (metal fundido) y de polvo, mientras que la ingestión desempeña un papel secundario. La absorción por la piel se considera en general no significativa, a excepción del caso de algunos compuestos orgánicos como el tetraetil plomo.

Las intoxicaciones con plomo presentan en general una sintomatología similar a la correspondiente a una afección intestinal, es decir vómitos; cólicos abdominales y constipación, con un cuadro simultáneo de anemia y neuritis periférica que puede inducir a un diagnóstico de apendicitis aguda, con los consiguientes riesgos de una operación quirúrgica.

Resulta dificultoso ubicar los diferentes compuestos de plomo según un orden de toxicidad. Sin embargo, es conocido que el carbonato de plomo y el litargirio son probablemente los más tóxicos, seguidos por el minio, el sulfato básico de plomo y los cromatos de plomo. La toxicidad de estos últimos es función de su solubilidad en el jugo gástrico; cuanto más básicos resultan más solubles y en consecuencia más riesgoso su uso.

Dado el elevado efecto tóxico de los compuestos de plomo, se acepta como máximo una concentración en el aire de 150 g/m^3 . Además es necesario implementar medidas preventivas cuidadosas para su manejo:

ausencia de etapas secas, empleo de máscaras protectoras, prohibición de ingerir alimentos durante el trabajo así como de fumar, acceso a una cuidadosa higiene personal, etc. En lo referente al suministro de leche a los operarios que permanecen en contacto con compuestos de plomo, es conveniente señalar que, en caso de padecer envenenamiento, este hecho es perjudicial. A través del tiempo la provisión de leche estuvo fundamentada en que el calcio promueve una deposición del plomo en los huesos, lugar donde no resulta riesgoso. Sin embargo ello es habitualmente temporario, dado que se puede remover por acidosis, es decir por un exceso de acidez en la sangre.

Actualmente, en caso de envenenamiento con compuestos de plomo se emplean agentes quelantes (p.ej. la sal disódica del ácido etilendiamino tetraacético, EDTA); éstos forman con el plomo compuestos solubles no ionizados, que circulan por el torrente sanguíneo, y que finalmente son eliminados por el organismo.

Compuestos de cinc. Los cromatos de cinc, usualmente empleados como pigmentos inhibidores en pinturas anticorrosivas, pueden ocasionar cáncer de pulmón y úlceras nasales cuando los productos que los incluyen en su composición son aplicados a soplete. Sin embargo, bajo estrictas condiciones de higiene industrial, es posible evitar dichos riesgos (concentraciones en el aire inferiores a $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

El óxido de cinc, por su parte, utilizado como pigmento cubriente, como pigmento anticorrosivo complementario o como tóxico de refuerzo en pinturas antiincrustantes, puede ser generador de la llamada fiebre del cinc cuando se lo inhala en forma de polvo finamente dividido. Los síntomas que presenta son similares a los de la malaria, con fiebre y escalofríos y culminando con una transpiración intensa. El contenido máximo aconsejado en el ambiente de trabajo es de $15\ 000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Compuestos de cobre. El cobre, en forma de óxido cuproso rojo, es usualmente empleado como tóxico fundamental en pinturas antiincrustantes, dada su efectiva acción biocida sobre la mayoría de los organismos que conforman el "fouling" marino. Los compuestos de cobre, en general, sólo resultan tóxicos a altas concentraciones. La intoxicación crónica es más improbable de adquirir que la aguda, dado que el hígado elimina normalmente el exceso de cobre. Esta defensa es extraordinariamente efectiva para prevenir enfermedades causadas por intoxicación con cobre y contrasta severamente con la aparente falta de protección contra los metales pesados, como plomo y mercurio.

Cuando se ingiere cobre y se supera la capacidad de defensa del organismo, los primeros síntomas que se detectan son náuseas y vómitos, seguido por coma profundo, necrosis hepática y muerte. Los tratamientos con agentes quelantes, tales como la D-penicilamina, o bien con hemodiálisis o diálisis peritoneal, se han manifestado como tratamientos raramente eficaces.

Finalmente, para ejemplificar la capacidad de defensa contra el cobre de los organismos normales, resulta de interés mencionar que el análisis de cobre en el hígado y en la sangre, llevados a cabo en mineros chilenos que han operado durante 20 años en una atmósfera con 2 por

ciento o más de polvo de cobre, indicaron contenidos normales.

Compuestos de estaño. La permanente búsqueda de nuevos productos ha conducido en los últimos años al desarrollo de tóxicos para ser empleados en pinturas antiincrustantes. Entre ellos deben mencionarse compuestos orgánicos de estaño del tipo R_3SnX , donde R es un grupo orgánico y X un sustituyente inorgánico. Los más empleados son el óxido de tri-n-butil estaño, el fluoruro de tributil estaño y el fluoruro de trifenil estaño. En general los compuestos organoestánnicos seleccionados para la elaboración de pinturas presentan baja toxicidad, aunque pueden producir irritación en los ojos y en la piel. La inhalación de soluciones puede causar efectos localizados en los pulmones, fundamentalmente en concentraciones elevadas y si el contacto es prolongado. En pequeñas cantidades el organismo los elimina, no habiéndose detectado una acción cancerígena atribuible a este tipo de compuestos.

En lo referente a la aplicación de pinturas elaboradas a partir de compuestos organoestánnicos, y fundamentalmente en la toxicidad ya mencionada, en caso de emplearse un método por pulverización deben preferirse los equipos sin aire comprimido ("airless spray") y el operario debe estar cuidadosamente protegido para evitar que la pintura entre en contacto con sus ojos, piel o bien que sea inhalada. Es importante extender las precauciones a los individuos que se encuentren en un radio de 10-15 metros de la zona de pintado, y la posición de la boquilla o la dirección del viento pueden hacer variar la distancia indicada.

Precauciones similares deben tomarse cuando una superficie que ha tenido aplicada una pintura organoestánnica se somete a arenado. En estas circunstancias debe preferirse el arenado húmedo, dado que se controla más fácilmente la cantidad de película que pueda quedar en suspensión en la atmósfera. En casos de oxicorte o soldadura se aconseja remover previamente la película adyacente a la superficie a tratar, a fin de disminuir o evitar el desprendimiento de vapores contaminantes.

Compuestos de titanio, cadmio y antimonio. El titanio, en forma de óxido (dióxido de titanio) es muy empleado en formulaciones diversas por su elevado poder cubriente y elevada resistencia a la intemperie. La concentración máxima aceptable en el aire es de $15\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Los pigmentos de cadmio, de uso no muy frecuente en la industria de la pintura, producen daños en los pulmones y en los riñones, siendo aconsejable que la concentración en el medio ambiente no supere los $100\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

El antimonio, en forma de trióxido, ocasiona inconvenientes no severos en la salud, a pesar de su similitud con el trióxido de arsénico. Para condiciones de trabajo no riesgosas la concentración en la atmósfera no debe superar los $500\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Compuestos varios. En lo referente a los riesgos para la salud que pueden generar los extendedores, el principal interés está vinculado con los efectos de la inhalación de polvo en los lugares de trabajo, durante períodos prolongados, con poco control de las condiciones ambientales.

Así, por ejemplo, son muy conocidos los riesgos debidos a la acción de la sílice (silicosis), como también los ocasionados por el asbesto, el

Entre los **extendedores** considerados como de muy bajo riesgo pueden mencionarse el sulfato de bario y el carbonato de calcio. Sin embargo exposiciones prolongadas a polvos de sulfato de bario han conducido a anomalías pulmonares, evidenciadas por rayos X en ausencia de síntomas clínicos. Esta enfermedad, llamada baritosis, se produce por deposición del sulfato de bario en los pulmones. Un cuadro similar puede presentarse por exposición prolongada a óxido de hierro finamente dividido.

Aditivos

Los aditivos son sustancias que, incorporadas en pequeñas cantidades, usualmente mejoran las propiedades y características de la pintura y/o película seca.

Los **secantes** son empleados en algunos tipos de cubiertas orgánicas a fin de acelerar la conversión de la película líquida a sólida. En la industria de la pintura se utilizan habitualmente linoleatos o naftenatos de plomo, manganeso, cobalto y cinc. En general, estos compuestos no incrementan los problemas de salubridad que ocasionan las pinturas, aunque los secantes en forma concentrada, y particularmente los basados en plomo, deben ser manipulados con las precauciones generales que se indicaron en el caso de pigmentos derivados del plomo, considerando la posible absorción por piel que presentan los compuestos orgánicos de este metal.

Los **agentes humectantes**, que se incorporan para facilitar la dispersión de los pigmentos, son alcoholes, fenoles, ésteres, éteres o jabones metálicos. La gran diversidad de productos que cumplen adecuadamente esta función hace imposible generalizar sobre su toxicidad; sin embargo, los trastornos para la salud emergentes de su empleo fueron señalados oportunamente al considerar los diferentes componentes de las pinturas y particularmente los constituyentes volátiles del vehículo.

Los **agentes antisedimentantes** son sustancias que permiten alcanzar una adecuada estabilidad en el envase durante un tiempo prolongado, sin que se produzcan depósitos duros o difícilmente reincorporables. En general, la viscosidad del vehículo es un aspecto importante desde este punto de vista, y cuanto mayor es la viscosidad menor es la tendencia del pigmento a depositarse. El estereato de aluminio, que también tiene efecto mateante, y el ácido silícico amorfo, están ampliamente difundidos como agentes espesantes. Estos compuestos no requieren especial cuidado durante su utilización, con excepción de aquellos aspectos antes mencionados, correspondientes a los polvos finamente divididos.

Los **agentes tixotrópicos o modificadores de la viscosidad** otorgan a las pinturas características de falso cuerpo; éste se reduce temporariamente por la aplicación de un esfuerzo de corte previo a la operación de pintado, recuperándose las características iniciales inmediatamente después de aplicada la película. El aceite de ricino tratado ("castor oil") y arcillas modificadas con aminas ("Bentone") confieren las características reológicas antes mencionadas. En general se trata de productos no tóxicos y en estado de polvo se deben tomar las precauciones correspondientes.

CONTAMINACION Y CONTROL. MEDIDAS PREVENTIVAS

Una adecuada legislación para controlar la contaminación ambiental debe definir la concentración máxima aceptable de los diferentes materiales usualmente empleados en la elaboración de pinturas. Los riesgos para la salud dependen no sólo de la concentración atmosférica de una sustancia dada, sino también de la frecuencia y duración de la exposición y, en algunos casos, del estado físico de la misma. Una información de este tipo es publicada anualmente por organismos estatales de EE.UU., que elaboran un listado con los valores máximos permisibles en el aire de diferentes productos (TLV, "Threshold Limit Values"), y que corresponden a una atmósfera en la cual un adulto puede permanecer durante una jornada de trabajo de 8-9 horas, sin sufrir ningún efecto perjudicial para su salud (Tabla III). Estos valores son generalmente adoptados por otros países, con algunas modificaciones en los límites recomendados.

Polución durante la elaboración de pinturas

En las modernas fábricas de pinturas se realiza periódicamente un estudio de la concentración de vapores o polvos en el aire, fundamentalmente en aquellas áreas donde las determinaciones previas han evidenciado tener los índices más elevados de contaminación.

En general, la mayor concentración de disolventes en el aire se registra en aquellos sectores destinados a la disolución de los diferentes componentes del vehículo y a la dispersión de los pigmentos. El empleo de sistemas de extracción localizada dispuestos sobre los equipos en condiciones de operatividad son, en general, más económicos que los extractores generales de ambiente, dado que los requerimientos de remoción de aire son menores en el primer caso, para alcanzar las condiciones de trabajo adecuadas.

En lo referente a la contaminación por polvo, el método más efectivo es la ventilación localizada, complementada con una adecuada metodología de trabajo. La rápida limpieza de los derrames accidentales y el cuidadoso transporte de los materiales secos reducen sensiblemente el problema.

Polución durante la aplicación de pinturas

La aplicación de pinturas por medios diversos (rodillo, pincel, pulverizador, etc.) y el posterior secado de la película contaminan la atmósfera debido fundamentalmente a la volatilización de los disolventes. El método de atomización o "spray" conduce además a la totalidad de los componentes de la pintura a un estado en que pueden ser fácilmente inhalados.

La magnitud del problema depende de la cantidad de pintura usada, de la composición del disolvente y del método de aplicación. Así, por ejemplo, el pintado con rodillos accionados mecánicamente puede ocasionar problemas debido a la rápida velocidad con que se realiza la operación, mientras que por inmersión, cuando están involucradas grandes áreas de

película húmeda de pintura, la contaminación puede ser particularmente significativa.

Un sistema de ventilación correctamente diseñado puede controlar eficazmente la polución en el área de trabajo. El empleo de carbon activado resulta en algunos casos más ventajoso desde un punto de vista técnico y económico para alcanzar los citados fines. Otro método apto para depurar los vapores en ambientes cerrados está basado en el empleo de reactivos químicos seleccionados en el laboratorio y adecuados a cada situación (soluciones acuosas de ácidos, bases, agentes oxidantes, detergentes, etc.)

Polución durante la remoción de la pintura

La eliminación de películas viejas de pintura frecuentemente conduce a la contaminación del aire circundante, debido tanto a la toxicidad de los diferentes componentes como a la de sus productos de degradación o al polvo producido.

El empleo de líquidos cáusticos o de disolventes orgánicos puede generar vapores y nieblas riesgosas para la salud, mientras que el uso de abrasivos puede ocasionar polvo, conformado por partículas de pintura y del mismo abrasivo.

Los procesos de limpieza con aire a presión, cortado con soplete o soldadura de chapas pintadas puede producir la volatilización y degradación simultánea del pigmento y del ligante.

Los humos de óxidos metálicos originados en los procesos de oxicorte y/o soldadura a partir de pigmentos que contienen aluminio, hierro, magnesio, titanio y cinc, presentan sólo pequeños riesgos para la salud, mientras que aquéllos provenientes de arsénico, antimonio, cromo, plomo y cadmio son altamente peligrosos. Además los "primers" deben, de ser posible, estar exentos de cromatos.

Otros constituyentes de las pinturas pueden generar gases o humos nocivos (monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, aldehídos, productos de descomposición de fenoles o grupos epoxídicos, etc.) durante las operaciones de oxicorte o soldadura. En cualquiera de los casos considerados no se deben exceder las concentraciones máximas en el aire indicadas en la Tabla III.

Los riesgos de excesivos niveles de estos productos contaminantes son altos, particularmente cuando se trabaja en espacios confinados. La acumulación citada puede evitarse con un efectivo sistema de ventilación o bien utilizando máscaras protectoras adecuadas.

BIBLIOGRAFIA

- Anónimo.- **Paint Technol.**, 35 (6), 41 (1971).
Berendsen, A.M.- **Ship Painting Manual**. Verfinstituut TNO, Delft (1975).
Buchanan, W.D.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 40 (5), 337 (1957).
Culp, R.A., Rawitch, A.B.- **J. Paint Technol.**, 45 (580), 38 (1973).

- Davies, J.M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **62** (5), 157 (1979).
- Everett Myer, H.- **J. Coat. Technol.**, **56** (710), 51 (1984).
- Mc Ewen, F.L., Stephenson, G.R.- **The use and significance of pesticides in the environment**. J. Wiley & Sons, New York (1979).
- Montes, A.L.- **Los disolventes orgánicos**. EUDEBA, Buenos Aires (1974).
- Mor, E.- **Bulletin de Liaison du COIPM**, **11**, 47 (1981).
- Piper, R.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **45** (9), 598 (1962).
- Scheinberg, H.- **Copper in the environment**. Part II, Chap. "Human Health Effects of Copper". J.O. Nriagu, J. Wiley & Sons, New York (1979).
- Scheldon, A.W.- **J. Paint Technol.**, **47** (600), 54 (1975).
- Shy, C.- **Sulfur in the environment**. Part I, Chap. "Health consequences of Human Exposure". J.O. Nriagu, J. Wiley & Sons, New York (1978).

**PINTURAS. RIESGOS INVOLUCRADOS EN
LA ELABORACION Y EMPLEO**

C.A. Giúdice* y B. del Amo**

- * CIDEPINT y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.
- ** CIDEPINT, Comisión de Investigaciones Científicas y Técnicas y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

INTRODUCCION

La aplicación de pintura incluye no sólo **riesgos** de toxicidad o los derivados de la **inflamabilidad** de los materiales utilizados, sino también los emergentes del empleo de equipos impulsados por aire comprimido, tales como arenadoras, granalladoras, sopletes y herramientas neumáticas en general. Además deben ser considerados, debido al número de casos registrados, los **accidentes** producidos en andamios, escaleras, espacios cerrados, etc.

Las medidas de precaución a adoptar exigen la previa identificación de los peligros potenciales. Los operarios deben estar familiarizados con los equipos que utilizan y ser conocedores de su adecuado manejo, a fin de garantizar tanto la seguridad como la salubridad.

FUEGO Y EXPLOSION

La mayoría de las pinturas líquidas son **inflamables**. Algunas de las pocas excepciones están constituidas por los productos ricos en cinc basados en silicatos alcalinos y los de tipo emulsión.

En el caso de las pinturas a base de disolventes volátiles, las **posibilidades de fuego y explosión** están circunscriptas a las características de las sustancias empleadas para la disolución y dilución (disolventes y diluyentes). Para que se genere fuego o se produzca una explosión se requiere la presencia de sustancias combustibles y oxígeno del aire, así como también un iniciador de dicha combustión. Los materiales sólidos necesitan en general altas temperaturas mientras que los líquidos y gases pueden explotar a temperaturas menores.

La **explosión** de una mezcla de vapor o gas y aire se produce esencialmente por un mecanismo similar a aquél por el cual un líquido volátil entra en ignición en presencia de aire. La diferencia fundamental reside en que en la combustión de un líquido existe un suministro constante de vapores inflamables y aire. Sin embargo, cuando un gas combustible se mezcla con aire en ciertas relaciones, dicha mezcla es explosiva y el frente de reacción se propaga a muy alta velocidad. Para todos los combustibles gaseosos o vapores existen límites explosivos superior e inferior y ello determina la extensión del rango de la explosión. Concentraciones de vapores por debajo del límite explosivo menor y arriba del superior no pueden inflamarse ni ser causa de explosión; sin embargo, la última de las mezclas citadas, con mayor cantidad de aire, puede transformarse en explosiva.

Todo líquido tiene cierta volatilidad y su presión de vapor se incrementa con la temperatura. En consecuencia, el calentamiento de un líquido inflamable puede conducir a que la muestra alcance el límite explosivo menor; esta temperatura se denomina punto de inflamación del líquido. A temperaturas por debajo del punto de inflamación, no se alcanza el límite explosivo menor y en consecuencia la mezcla vapor/aire no resulta explosiva ni inflamable.

La **inflamación y explosión** requieren no sólo la presencia de una

mezcla vapor/aire cuya composición esté en el rango de la explosión, sino también una fuente de energía que permita alcanzar la temperatura suficiente para la ignición de la mezcla. En la Tabla III se indica el punto o rango de ebullición, punto de inflamación, límites explosivos y temperatura de ignición de disolventes y otras sustancias.

Las principales **causas de ignición** son la llama y las chispas generadas por los equipos de oxicorte, soldadura, interruptores de circuitos eléctricos, etc. Las superficies calientes de los equipos para soldar tienen en general suficiente energía pero su temperatura no es tan alta como para causar ignición. En cambio las chispas electrostáticas y las provenientes de herramientas mecánicas de mano tienen generalmente la temperatura necesaria, pero su energía no es significativa como para provocar ignición.

Los **riesgos de fuego** en una película seca de pintura, aunque no tan significativos como los mencionados anteriormente, son igualmente importantes. Dichos riesgos dependen fundamentalmente de la naturaleza del ligante de la pintura, dado que la mayoría de los pigmentos y extendedores inorgánicos no son combustibles. La inflamabilidad de la película seca disminuye al aumentar el contenido de pigmentos y extendedores.

Los diferentes ligantes susceptibles de ser empleados en la formulación de pinturas varían ampliamente en sus propiedades de inflamabilidad. Así, por ejemplo, las películas recién aplicadas o secas basadas en nitrato de celulosa son altamente inflamables, por lo que su uso debe ser desechado en tanques, depósitos, barcos, etc., donde el peligro de fuego es grande; en cambio resinas de caucho clorado, copolímeros vinílicos, silicatos alcalinos, no son inflamables.

El **alto riesgo de inflamabilidad** que presenta la película seca de pintura ha conducido en algunos países a legislaciones que hacen obligatorio el empleo de pinturas retardantes del fuego en determinados tipos de estructuras.

La inflamabilidad de trapos sucios con residuos de pinturas constituye un serio riesgo de fuego, particularmente en el caso de productos basados en aceites secantes (de linaza o de tung) solos o combinados con resinas alquídicas. El secado oxidativo de este tipo de pinturas es una reacción exotérmica y si se dan las condiciones puede llegar a generarse una temperatura lo suficientemente alta como para que se produzca ignición espontánea.

La **prevención de fuego y explosión** puede lograrse eliminando sus causas, es decir la formación de mezclas explosivas y la presencia de fuentes de ignición. Teóricamente sería suficiente con suprimir sólo una de las causas de peligro, pero en función de lograr las máximas condiciones de seguridad es aconsejable instrumentar medidas de precaución para ambos factores en forma simultánea.

En el caso de la aplicación de pinturas en espacios cerrados y desde el punto de vista de la prevención del fuego es conveniente el empleo de pinturas elaboradas con disolventes de alto punto de inflamación. Además se deberá implementar una ventilación por circulación de aire que permita la eliminación de vapores de dicho recinto.

Durante las operaciones de pintado se deberán adoptar precaucio-

nes, disponiendo equipos extinguidores del fuego en lugares adyacentes y de fácil acceso. Una vez finalizada la tarea se colocarán los trapos sucios en recipientes herméticos y se deberán también desechar rápidamente los residuos de pintura y de los disolventes empleados para la limpieza de instrumentos y equipos.

En muchos países se establece que los recintos para almacenamiento de líquidos inflamables deben satisfacer exigentes requerimientos relacionados con el tamaño y material de los contenedores de residuos, elementos empleados en la construcción de la estructura, sistema de ventilación, ubicación de los extinguidores de fuego, cantidad máxima de material almacenado, limpieza y mantenimiento, todo ello complementado por la prohibición de fumar.

La aplicación de pinturas en espacios abiertos presenta menos riesgos de formación de mezclas inflamables o explosivas que en el caso de los recintos cerrados. Sin embargo deben implementarse precauciones a fin de evitar chispas, llamas, fumar cigarrillos, etc.

Para finalizar con este tema debe indicarse que el contenido aceptable de gases y/o vapores, desde el punto de vista salubridad, es considerablemente más bajo que el requerido para alcanzar el límite explosivo menor. Ello significa que la ausencia de peligros de explosión no es garantía desde el punto de vista de la salubridad de un determinado lugar.

ASFIXIA

Este riesgo existe particularmente en espacios cerrados y está provocado ya sea por la presencia de gases sofocantes o bien por la disminución de oxígeno como resultado de reacciones químicas o electroquímicas que conducen a la corrosión metálica. Esto último es particularmente frecuente en aquellos ámbitos que permanecen cerrados durante períodos prolongados.

Las medidas preventivas para disminuir los riesgos de asfixia están comprendidas en las reglas generales aplicables a ámbitos cerrados, que se indicarán más adelante.

RIESGOS OCASIONADOS POR LA ELECTRICIDAD

Durante la preparación de superficies y también durante la aplicación de pinturas pueden generarse situaciones riesgosas emergentes del empleo de equipos eléctricos, tales como pulidoras, compresores, bombas, luces, martillos eléctricos, etc. Otros riesgos pueden deberse a las descargas eléctricas producidas por la atomización de la pintura ("spray"). Tales cargas electrostáticas pueden ser causa de chispas y por ende de explosión y fuego.

Los sistemas de iluminación, interruptores y motores eléctricos en general deben estar adecuadamente protegidos para evitar la generación de chispas y además estar conectados a tierra para prevenir electrocuciones y permitir la disipación de cargas electrostáticas.

Otra medida importante de seguridad que debe ser contemplada en espacios cerrados es que las operaciones de soldadura no deben desarro-

llarse cuando las capas de pintura no han secado completamente, debido al peligro que se genera por la evaporación de los disolventes.

RIESGOS DERIVADOS DE ACTIVIDADES VARIAS

El empleo de equipos para la preparación de superficies y aplicación de pinturas puede involucrar, además, riesgos diversos que se pueden definir como de tipo mecánico. En general los operarios se familiarizan con ellos y por ende, luego de largas jornadas de trabajo no adoptan todas las precauciones necesarias para su correcto manipuleo. Dentro de este aspecto debe considerarse también la revisión y pruebas de control que periódicamente se deben realizar sobre los equipos empleados.

Una de las causas más frecuentes de accidentes en plantas, en las operaciones de pintado, es la **rotura de escaleras** durante su utilización. Como regla general, en las de tipo metálico se aconseja su inspección periódica para establecer si los procesos de corrosión han provocado una disminución de la resistencia mecánica y además se deberá efectuar el mantenimiento del esquema protector. En lo referente a las escaleras de madera se deberá determinar la posible presencia de grietas, roturas, deficiencias estructurales o nudos; además, a fin de permitir una fácil visualización de las fallas es conveniente barnizarlas (capa transparente) en lugar de pintarlas.

Otra causa que se produce imprevistamente está relacionada con los **resbalones y caídas**, y para evitarlas los operarios deberán estar provistos de zapatos de seguridad con punteras de acero y suela de goma, evitándose la presencia de pintura derramada que puede ser causa de este tipo de accidente.

Los **golpes** constituyen una razón habitual de accidentes, y entre ellos deben hacerse resaltar los producidos por impactos con objetos suspendidos, rotura de andamios o de estructuras elevadas, caída de cuerpos varios, proyecciones durante la soldadura, etc. Se deberán exigir cascos de seguridad para contrarrestar dichas situaciones de riesgo, fundamentalmente cuando se desarrollan trabajos en dique seco, gradas de construcción, estructuras elevadas diversas, etc.

La **rotura de cables** dispuestos sobre el piso como consecuencia del pasaje de vehículos de transporte puede provocar la discontinuidad operativa de los equipos, posibles descargas eléctricas a operarios, incendio, explosión, etc. Es por ello que el tendido de cables debe diseñarse e implementarse en obra en forma aérea, asegurando que las zonas de tránsito queden libres de obstáculos.

La **pérdida en conexiones de mangueras** también puede ser conducente a situaciones riesgosas, fundamentalmente cuando se emplean sistemas de alta presión. Las pérdidas o las fallas de conexión hacen que el extremo libre de la manguera se desplace violentamente con movimientos oscilatorios, que pueden ocasionar lesiones a los operarios o bien roturas de equipos o instalaciones. A fin de conferir seguridad a todas las conexiones deben seleccionarse elementos eficientes, ajustarlos cuidadosamente y efectuar además pruebas periódicas y mantenimiento adecuado.

MEDIDAS GENERALES DE SEGURIDAD

Requerimientos en espacios cerrados

Los especiales peligros a que están expuestos los trabajadores en espacios cerrados hacen necesaria la implementación de una serie de precauciones a fin de disminuir o evitar riesgos.

Antes de ingresar a un espacio cerrado el o los operarios deben estar correctamente interiorizados de las medidas preventivas a cumplirse. Además la autorización que permite la ejecución del trabajo deberá estar avalada, tanto desde el punto de vista técnico como de seguridad, por algún nivel superior, debiéndose destacar también que buenos resultados se han alcanzado discutiendo directamente la metodología de trabajo con el personal involucrado.

Antes del comienzo de las tareas diagramadas el recinto deberá estar convenientemente acondicionado (aireado, saturado con vapor, lavado con agua, etc.). Si el mismo contiene gases peligrosos tales como cloro, dióxido de azufre, propano, butano, etc., éstos deben ser eliminados por medio de una corriente de gas inerte y posterior ventilación con aire, hasta alcanzar una concentración de 21 % de oxígeno en todos los sectores.

Se debe conferir especial precaución al empleo de herramientas para la apertura de bocas de inspección, tapas, etc., cuando las mismas puedan producir chispas, previendo que el espacio cerrado puede contener gases o líquidos inflamables.

Los equipos de iluminación para ámbitos poco aireados o confinados deben reunir características antiexplosivas, debiéndose recordar que en caso de requerirse un transformador, éste deberá estar ubicado en el exterior.

En caso de dudas en cuanto a las características del ambiente cerrado en el que se deberá trabajar, se debe evaluar si el mismo reúne características de inflamabilidad o bien está inserto en un rango explosivo dado. Estas determinaciones deben ser realizadas sobre muestras obtenidas en diferentes lugares del recinto, disponiendo las medidas adecuadas, en caso de ser necesario, para que el nivel de gases o vapores riesgosos no supere el 25 % del límite explosivo menor. Es obvio que por razones de seguridad, el contenido de gases y vapores nocivos para la salud debe ser tan bajo como sea posible o, en su defecto, no mayor que la concentración máxima permisible de las sustancias presentes.

La toma de muestra de aire debe realizarse teniendo en cuenta que muchos gases y vapores tienen una densidad más alta que éste y por lo tanto permanecen cercanos al nivel del piso y en los rincones, lugares que son particularmente dificultosos para ventilar.

Trabajos prolongados en ambientes cerrados requieren la constatación periódica de la composición del aire, debido a la contaminación que puede producirse como consecuencia de las tareas que se realizan. La cantidad de aire que debe suministrarse depende del tipo de trabajo y del número de personas que permanezcan en el lugar, pero en todos los casos la ventilación debe ser suficiente para reemplazar el volumen total de aire

como mínimo 10 veces en una hora.

La ventilación puede implementarse de dos maneras diferentes, ya sea por entrada de aire nuevo o por succión del que está presente en el espacio confinado. Dado que la corriente de aire se desplaza a través del camino de menor resistencia, es necesario sellar las entradas cuando se renueva o se aspira el aire contaminado. Alternativamente es posible usar mangueras movibles para proveer aire a la vecindad del lugar de trabajo.

Los tubos de gas que ocasionalmente puedan ser empleados para el desarrollo de tareas en espacios cerrados en ningún caso deben estar ubicados en el interior. Por otra parte, la cantidad de productos inflamables dispuestos en el lugar de trabajo debe estar limitada a la estrictamente necesaria. Particularmente durante las operaciones de soldadura debe prevenirse el desprendimiento de oxígeno en caso de estar en presencia de sustancias inflamables.

Las válvulas de reducción de los cilindros de oxígeno deben estar provistas de un dispositivo de corte inmediato de salida de gas en caso de inconvenientes en la línea.

Cuando se realizan tareas en un espacio cerrado es conveniente que como mínimo estén involucrados tres personas, una de las cuales debe ejercer la supervisión. Durante el trabajo uno de los operarios deberá encontrarse en el interior del recinto y otro en el exterior, para manipular los equipos de control y prestar ayuda en caso necesario.

La persona que ingresa en un tanque cerrado en el cual existan riesgos de sofocación o de envenenamiento, debe estar provista de un cinturón de seguridad conectado a una soga de extensión suficientemente larga, fijada en el exterior.

Finalmente conviene mencionar que el avance tecnológico producido en los últimos años ha permitido que las tareas de aplicación de cubiertas orgánicas, fundamentalmente en espacios cerrados o muy reducidos, se lleven a cabo en forma robotizada. De esta manera disminuyen los riesgos involucrados y se alcanza una alta calidad y eficiencia.

Equipos de seguridad personal

Durante el desarrollo de los trabajos, el operario debe evitar la inhalación de vapores o gases tóxicos, polvos, etc., como así también el contacto directo con productos que dañen la piel, siendo conveniente el adecuado empleo de equipos de seguridad (guantes, máscaras, etc.). En espacios confinados, los equipos de respiración deben estar completamente independizados del aire del recinto, siendo un requisito indispensable el suministro de aire a presión desde el exterior, a través de una manguera flexible. Algunas máscaras faciales están conectadas a uno o más tubos de aire comprimido, soportados en la espalda del operario. El uso de protectores con filtro a cartucho no es aconsejable en estos casos.

El manipuleo de sustancias riesgosas para la salud requiere, además de respiradores, el uso de ropa, botas y cascos protectores.

Mantenimiento de equipos

Todos los equipos de protección personal deben estar en perfectas condiciones de profilaxis y serán controlados periódicamente, reparados cuando ello sea necesario y almacenados en lugares limpios y secos.

Horas de trabajo

La duración de la tarea en un espacio cerrado en el que se emplean equipos personales de protección debe ser establecida previamente y ser tan breve como ello resulte posible, efectuándose todos los recambios de personal que sean necesarios durante la jornada.

Signos de alarma

La permanencia de operarios en espacios cerrados y su asistencia desde el exterior, deberá coordinarse por medio de señales previamente convenidas, ya que los auxiliares no pueden conocer los movimientos que se efectúan en el interior del recinto sin entrar en el mismo.

Si no se reciben las citadas señales se deberán implementar los recaudos necesarios para proceder al traslado del operario fuera del lugar de trabajo. Los auxiliares nunca deben penetrar en el espacio cerrado ni siquiera en forma parcial, ya que puede haber situaciones en que una simple observación por una boca de inspección puede exponerlo a riesgos y dejarlo incapacitado para auxiliar a la víctima.

BIBLIOGRAFIA

- Berendsen, A.M.- **Ship Painting Manual**. Verfinstituut TNO, Delft (1975).
Falla, N.A.R.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **63** (8), 330 (1980).
Freribs, R.D.- **Paint Technol.**, **43** (3), 107 (1971).
Piper, R.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **45** (9), 598 (1962).

PINTADO DEL ACERO GALVANIZADO

B. del Amo*

*** CIC-Carrera del Investigador de CONICET**

INTRODUCCION

Los revestimientos de cinc tienen numerosas y variadas aplicaciones siendo ampliamente utilizados en la protección contra la corrosión atmosférica y también en aguas, suelos y otros medios agresivos. Se emplean en construcciones civiles, instalaciones de distribución de agua, equipos de refrigeración, contenedores, cámaras frigoríficas, industria del automóvil, estructuras metálicas, equipos eléctricos, etc.

La vida útil de este tipo de protección en cuanto a la resistencia a la corrosión está directamente relacionada con la cantidad de cinc depositada.

La velocidad relativa de ataque atmosférico sobre el hierro y el cinc depende del tipo de atmósfera (rural, urbana, industrial, seca o húmeda, marina, etc.). El cinc se ataca más rápidamente en ambientes industriales y marinos originando sales higroscópicas como productos de corrosión.

Cuando el recubrimiento de cinc es continuo e impermeable su comportamiento desde el punto de vista de la corrosión es similar al de una estructura construida totalmente de cinc. Cuando la superficie sufre una discontinuidad debido a golpes o rayaduras se produce, debido a la acción del cinc que rodea la zona afectada, una protección del acero de base. Cuando está en presencia de un medio agresivo, como puede ser una atmósfera marina o el agua de mar, el acero queda protegido, produciéndose la disolución electrolítica del cinc.

METODOS PARA GALVANIZAR EL ACERO

El método más difundido es el de **galvanizado en caliente** (450°C). Consiste en sumergir una pieza de acero, limpia, en un baño de cinc fundido para formar el revestimiento. A esta temperatura se produce una reacción química entre el hierro y el cinc que da lugar a aleaciones de cinc-hierro sobre la superficie del material.

Debido a la reacción del cinc con el hierro y a la consecuente difusión del primero se produce un gradiente de cinc que aumenta hacia la superficie de la pieza quedando la capa externa constituida por cinc puro. La apariencia de este recubrimiento complejo es de un metal gris plateado y en él pueden distinguirse frecuentemente los cristales de cinc.

Este procedimiento asegura que toda la superficie, aún los bordes y las uniones, quede protegida. Se obtiene una película continua, muy lisa pero de espesor variable. Este espesor es la suma de las fases de las aleaciones cinc-hierro y de la capa de cinc, dependiendo de muchos factores tales como composición y rugosidad superficial del acero, temperatura del baño, duración de la inmersión, etc. En las condiciones de trabajo más frecuentes suele estar comprendido entre 50 y 100 μm .

El sistema de galvanizado en caliente es el más utilizado en la industria debido a sus mejores propiedades protectoras y sencilla aplicación por lo que se centrará en él básicamente el problema del pintado de piezas

galvanizadas.

Con el proceso de **electrocincado** el revestimiento se obtiene por vía **electrolítica** empleando soluciones salinas de cinc. El espesor del recubrimiento se controla por la densidad de corriente y por el tiempo de inmersión en el baño electrolítico; las piezas así protegidas por cinc puro pueden pintarse antes o después de la exposición al exterior.

En el **galvanizado por proyección** se aplica el cinc fundido sobre la superficie de acero arenada con una pistola alimentada con polvo o virutas de cinc. Con el impacto las partículas se achatan y copian las irregularidades de la superficie. Con este método prácticamente no ocurre difusión. Es el único método con el que se obtienen revestimientos de alto espesor (aproximadamente 250 μm). La homogeneidad del espesor depende del operador y cuando se realiza en forma mecanizada el depósito resulta más uniforme.

Según el método empleado puede quedar cierta **porosidad** que hace que la superficie sea vulnerable a la humedad, por lo que suelen aplicarse películas selladoras antes de exponer la pieza a la intemperie.

PROTECCION DEL ACERO GALVANIZADO

El acero galvanizado se **pinta por motivos decorativos** o cuando se desea **proporcionar una protección adicional** frente a la corrosión, ya sea porque la estructura va a ser inaccesible a posibles tratamientos de conservación, porque el ambiente donde va a ser expuesto es muy agresivo (atmósferas industriales, agua de mar, etc.) o porque el espesor del recubrimiento galvanizado es relativamente delgado.

En ambientes muy agresivos como el industrial y el marino es frecuente la utilización de revestimientos de cinc combinados con la aplicación de una pintura. Se ha demostrado que la combinación de la galvanización en caliente más pintura proporciona protección por un período de tiempo generalmente muy superior a la suma de la duración de cada sistema por separado dado que el revestimiento de cinc protege en forma efectiva a la pieza sobre la que está aplicado y la película de pintura protege a su vez al revestimiento de cinc, constituyendo una solución muy favorable para la protección anticorrosiva.

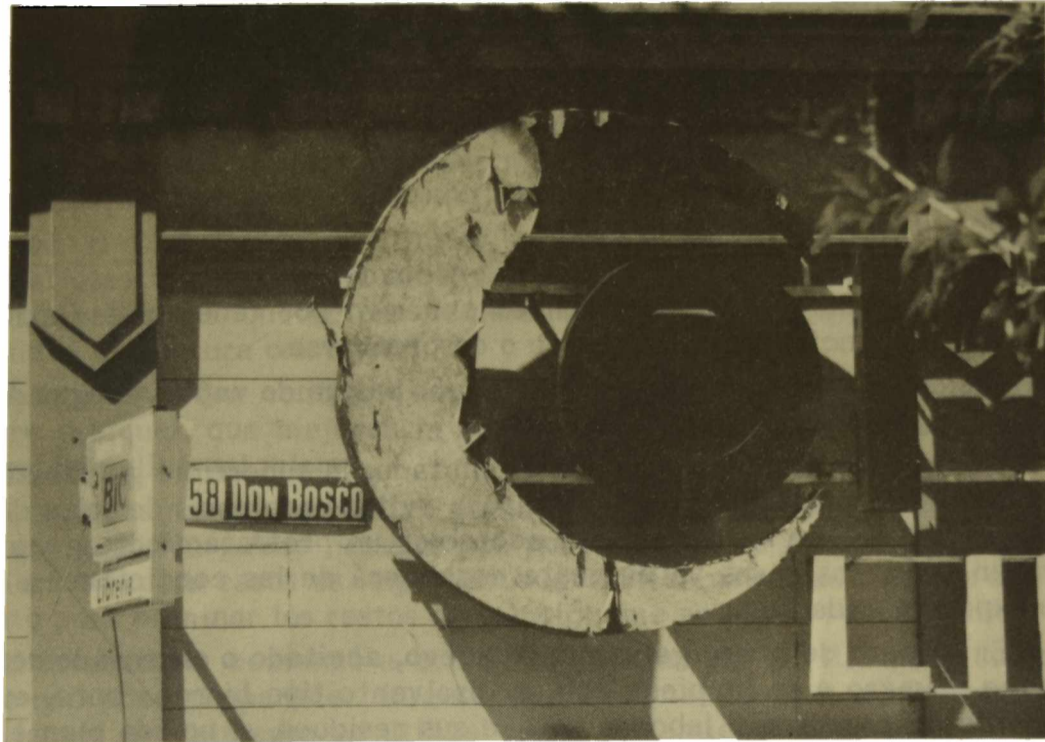
PREPARACION DE LA SUPERFICIE ANTES DEL PINTADO

El acero galvanizado puede ser pintado eficientemente utilizando una metodología apropiada y teniendo en cuenta que el **factor crítico para el buen comportamiento del esquema protector es la adhesión**.

En general las fallas de la película de pintura aplicada se deben a:

Superficie sucia, húmeda.

Permanencia de aceites, grasas o productos pasivantes; estos últimos



Las fotografías muestran la falta de adhesión de la película de pintura sobre superficies galvanizadas cuando no se emplea un adecuado pretratamiento.

son habitualmente utilizados durante el transporte o almacenamiento prolongado para evitar la formación de óxido de cinc hidratado, poroso, seguido por una carbonatación parcial por acción del dióxido de carbono de la atmósfera.

Superficie demasiado lisa.

Contaminación de la superficie con vapores provenientes del taller de galvanizado.

Espesor de película aplicada no adecuado, ya sea por resultar insuficiente o por el contrario, si es excesivo por tener baja flexibilidad, con tendencia a resquebrajarse o desprenderse.

Disminución de la adhesión inicial por pasaje de vapor de agua a través de la película.

Como en cualquier operación de pintado, la superficie galvanizada debe estar rigurosamente limpia y seca para evitar problemas de falta de adhesión, ampollado, etc. No se puede aconsejar un pretratamiento general que sirva en todos los casos ya que éste dependerá de las condiciones a que ha sido expuesta cada pieza.

En el caso de **acero galvanizado nuevo, aceitado o engrasado** debe procederse primero a su limpieza con un disolvente tipo hidrocarburo, evitando el uso de detergentes o jabones ya que sus residuos, si no son bien eliminados, pueden influir sobre la adhesión de la pintura.

Si el acero galvanizado presenta manchas blancas debidas a la formación de óxido de cinc hidratado, poroso, seguida por una carbonatación parcial, debe limpiarse con cepillo de cerda o de plástico. Estas manchas suelen producirse cuando las piezas se transportan o almacenan en condiciones de humedad y poca ventilación sin dejar suficiente separación entre ellas para evitar que se produzca la condensación de agua.

Si el acero ha estado expuesto durante un corto período de tiempo a la intemperie es posible que la superficie haya perdido el brillo inicial, lo que es beneficioso para la adhesión de la película de pintura. No obstante es aconsejable verificar que no existan partículas adheridas a la superficie y efectuar un arenado ligero y posterior limpieza con aire comprimido. Si la exposición ha sido prolongada y se ha producido corrosión del acero debe arenarse total o parcialmente la superficie hasta eliminar completamente los óxidos de hierro.

Algunas veces se aconseja recurrir al esmerilado de la superficie con materiales abrasivos con el objeto de mejorar el anclaje mecánico entre la pintura de terminación y el metal. Con este procedimiento se consigue mejorar inicialmente la adhesión pero no se evitan las reacciones químicas causantes del problema por lo que, no es una solución a largo plazo.

Tampoco puede considerarse como tratamiento adecuado la utilización de soluciones ácidas mordientes a base de ácido clorhídrico diluido, etc. dado que pueden producir un ataque excesivo en ciertas zonas del recubrimiento y si no se lava bien la superficie galvanizada después de su aplicación los restos de ácido pueden afectar de manera desfavorable a las pinturas. Este tratamiento tampoco es una solución al problema de deficiencia de adhesión en el largo plazo.

Existen una serie de **tratamientos químicos que convierten la superfi-**

cie de cinc del acero galvanizado en compuestos complejos de cinc insolubles. Estos deben tener un espesor suficiente como para neutralizar la posible interacción entre el cinc y la pintura y proporcionar una buena base adherente pero el espesor no debe ser tan grande como para que perjudique su resistencia cohesiva. Los métodos más utilizados son el **fosfatizado** y el **cromatado**.

Para el **fosfatizado** se utilizan soluciones de ortofosfato de cinc en ácido fosfórico diluido, con el agregado de agentes oxidantes como nitratos, cloratos o peróxidos, que actúan acelerando la reacción y mejoran la uniformidad de la estructura cristalina.

También pueden contener otros aceleradores como fosfatos o sulfatos de cobre o níquel, que mejoran la continuidad del recubrimiento y también la finura cristalina del mismo.

Este tratamiento se realiza por inmersión en la solución fosfatizante caliente y también puede hacerse por pulverización o mediante pincel. En cualquiera de estos casos es importante lavar bien con agua después del tratamiento para eliminar los restos de solución que no hayan reaccionado.

El **cromatado** comenzó a utilizarse para evitar las llamadas manchas blancas que pueden aparecer durante el almacenamiento o transporte; dada su eficiencia actualmente se utiliza como tratamiento base para pinturas. Las soluciones más utilizadas contienen ácido crómico o alguna de sus sales, un generador de cromo hexavalente y compuestos aceleradores, mordientes y activadores.

Este tratamiento se realiza en frío y resulta más eficiente si transcurren más de 4 ó 5 días entre el tratamiento y el pintado dado que posee mayor resistencia a la corrosión y no presenta después de ese tiempo una pérdida de adherencia de la capa aplicada, hecho que ocurre con el fosfatizado.

IMPRIMACIONES PARA ACERO GALVANIZADO

Como consecuencia de lo mencionado anteriormente resulta de suma importancia **señalar la necesidad de aplicar sobre el acero galvanizado limpio una imprimación** especialmente formulada para obtener óptima adhesión y resistencia.

Esta imprimación actúa evitando la formación de sales solubles en la superficie de cinc, ya sea por neutralización de los ácidos provenientes de la pintura o de aquéllos que se producen durante el secado.

Esto se logra mediante la acción de los pigmentos básicos que llevan en su composición o bien por la formación de una película insoluble en la interfase cinc-imprimación.

Entre las imprimaciones típicas que actúan según el primero de los mecanismos citados (neutralización) se encuentran las constituidas por **óxido de cinc dispersado en un aceite secante**, sobre el que se añade polvo de cinc en el momento de la aplicación. Presentan el inconveniente de no poder conservarse, una vez hecha la mezcla, debido al desprendimiento gaseoso (hidrógeno).

Las **imprimaciones de plumbato cálcico** proporcionan una buena adhesión a las pinturas pero no pueden utilizarse con ligantes que puedan producir ácido fórmico durante su secado debido a la alta solubilidad del producto de reacción de este compuesto con el calcio. El contenido de plumbato cálcico de esta imprimación influye mucho sobre su adherencia no debiéndose utilizar imprimaciones que contengan menos del 50 % de plumbato cálcico en el pigmento. Sirve tanto para el acero recién galvanizado como para el que ha estado algún tiempo a la intemperie, pero no se recomienda como imprimación para pinturas muy brillantes ni para pinturas a base de resinas alquídicas sin modificar.

Las **imprimaciones de cromato de cinc** están formuladas en general con resinas alquídicas. Se utilizan principalmente para evitar las manchas blancas en las superficies recientemente galvanizadas o en aquéllas que han estado sometidas durante algún tiempo a la intemperie. En el caso de superficies muy oxidadas en las que la capa de cinc puro está casi agotada se aconseja un contenido de cromato de cinc del orden del 50 % en peso sobre el total del pigmento.

Las **imprimaciones de cemento** están constituidas por resinas sintéticas y un aceite secante y utilizan como pigmento cemento portland en concentraciones del 5 al 10 %. Se emplean sobre el acero galvanizado nuevo y sobre el que ha estado a la intemperie.

Entre las **imprimaciones que trabajan según el segundo mecanismo** (formación de película insoluble en la interfase) se encuentran los "wash primers". El componente base es una resina de polivinil butiral pigmentada con cromato de cinc; el segundo componente o activador es una solución alcohólica de ácido fosfórico. Esta imprimación adhiere perfectamente sobre el acero galvanizado aunque no se obtiene el mismo resultado sobre superficies que han estado un largo tiempo a la intemperie y poseen una capa gruesa de óxido de cinc o sobre aquéllas que están cromatadas. Estos productos son sensibles al agua y a la humedad por lo que se recomienda aplicarlos en condiciones controladas y recubrirlos con una capa de pintura ni bien se ha producido el secado.

Las principales ventajas y limitaciones de los ligantes habitualmente empleados en las imprimaciones se indican a continuación:

Las pinturas basadas en **ligantes alquídicos** se aplican con facilidad, secan rápidamente y poseen excelente flexibilidad; presentan el inconveniente que, debido a la presencia de aceites secantes, se saponifican en ambientes alcalinos formando jabones de cinc que provocan fallas en la adhesión.

Con ligantes **oleorresinosos** también se obtienen pinturas de fácil pintabilidad y bajo costo. Es frecuente encontrar fallas de adhesión atribuibles a la hidrólisis de los ésteres orgánicos producida en la interfase cinc metálico/película de pintura. La presencia de aceites secantes no saturados conduce a la formación de ácido fórmico por oxidación, el que reacciona posteriormente con el cinc; los formiatos de cinc se disuelven en contacto con el vapor de agua que penetra a través de la película provocando fallas de adhesión.

Las pinturas basadas en **caucho clorado** y en **resinas vinílicas** tienen un rápido secado, gran flexibilidad y excelente durabilidad. Las primeras

tienen pobre adhesión sobre imprimaciones de tipo polivinil butiral e inferior aún sobre acero galvanizado desnudo, requiriendo por lo tanto una modificación con otras resinas. Las pinturas vinílicas en cambio proporcionan altos valores de adhesión sobre el acero galvanizado y baja permeabilidad al vapor de agua.

Otras pinturas habitualmente utilizadas son las de tipo **epoxídico**. Presentan en general excelente resistencia a la abrasión, impacto y temperaturas de hasta 120°C pero tienen el inconveniente que al ser aplicadas sobre imprimaciones o productos pasivantes del tipo polivinil butiral producen fallas de adhesión bajo la acción de impactos. La temperatura del medio debe ser superior a 10°C durante la etapa de aplicación y curado de la película. El espesor mínimo recomendable es de 170 μm para alcanzar una buena acción de barrera frente al vapor de agua.

CONDICIONES QUE DEBE SATISFACER LA IMPRIMACION

Las más importantes son las siguientes:

Resistencia a la niebla salina

Resistencia a ambientes industriales

Facil aplicabilidad

Baja permeabilidad al vapor de agua

Resistencia a la humedad

Resistencia al impacto y a la abrasión

Flexibilidad y elongación

Adhesión durante toda la vida útil del esquema

Compatibilidad con una amplia diversidad de acabados

Según las apreciaciones realizadas con anterioridad la imprimación que mejor satisface estos requerimientos es la de tipo vinílico pigmentada con cromatos y aplicada sobre acero galvanizado limpio, con un espesor de película seca de aproximadamente 25 μm con el fin de lograr una base adecuada para el sistema de acabado. Sobre esta imprimación se aplicará luego el sistema elegido. Si el acabado es vinílico o vinilacrílico el espesor total será de 100-125 μm de película seca mientras que en general con otros acabados orgánicos el espesor mínimo de película seca deberá estar comprendido entre 150-170 μm .

En las líneas de pintado continuo, ya sea en bobinas o en planchas, es necesario emplear pinturas de secado muy rápido. Los recubrimientos alquídicos y vinílicos (20 μm) y los epoxi-fenólicos (10 μm) sólo se especifican en condiciones de baja agresividad, tales como las existentes en el interior de los edificios. Para larga duración a la intemperie (8-15 años) se utilizan los fluoruros de polivinilo y de polivinilideno (50-70 μm), que poseen excelente flexibilidad y buena resistencia química.

La imprimación debe ser compatible con las pinturas de terminación que puedan ser aplicados sobre ella, además de las vinílicas o vinilacrílicas especialmente recomendadas para su empleo sobre acero galvanizado.

A continuación se indican algunos sistemas de pintado recomendados en la bibliografía para proteger el acero galvanizado expuesto en medios de diferente agresividad.

En un medio urbano, industrial y marino moderados el pretratamiento aconsejado es el fosfatizado en frío y la imprimación puede ser un "wash primer" vinílico, una imprimación de plumbato de calcio o de cemento basado en aceite. Las pinturas intermedia y de terminación deben ser alquídicas u oleorresinosas.

En el caso de un **medio industrial severo o marino moderado** el pretratamiento debe ser de fosfatizado en frío mientras que la imprimación puede ser cromato de cinc con ligante vinílico, "wash primer" vinílico o cromato de cinc con ligante epoxipoliámido. Las pinturas intermedia y de terminación deben ser, para los dos primeros casos, de caucho clorado o poliuretánicas.

En un **medio industrial y marino** de características severas el pretratamiento consiste en un fosfatizado en frío mientras que la imprimación, pintura intermedia y de terminación debe ser vinílica, poliamídica o epoxibituminosa.

Ensayos para evaluar la eficiencia de la imprimación

Elongación (ASTM D-522/60)

Adhesión (ASTM D-3359-b/76 y Elcometer)

Permeabilidad al vapor de agua (ASTM D-1653/72)

Resistencia a la niebla salina (ASTM B-117/73)

Corrosión (ASTM D-610/68, reprobada en 1974)

Ampollamiento (ASTM D-714/56, reprobada en 1974)

Las condiciones de ejecución de dichos ensayos se indican en las respectivas normas.

BIBLIOGRAFIA

Almeida Padinha, E., Justo, M.J., Simplicio, M., Maia, A.- **Rev. Iber. de Corrosión y Protección**, **18** (1), 9-19 (1987).

Dalton, D.L.- **Paint Manufacture**, **47** (8), 21-26 (1977).

Ferrer, C., Saura, J.J., Amigó, V.- **Rev. Iber. Corrosión y Protección**, **18** (1), 56-60 (1987).

Herrera, E.J., Gallardo, J.M., Soria, L.- **Rev. Iber. Corrosión y Protección**, **18** (1), 65-67 (1987).

Izquierdo Díaz, J. de Dios.- **Rev. Iber. Corrosión y Protección**, **18** (1), 61-64 (1987).

Leidheiser, H.- **Corrosion**, **36** (12), 701-702 (1980).

Porter, F.C., Walden, G.K.- Zinc coated steels to prevent body corrosion. Zinc Development Association. **Symposium on corrosion and its prevention**

in motor vehicles, London, Gran Bretaña, March 1968.

Ruiz Martínez, J.L.- **Corrosión y Protección, Número Extraordinario**, 8391 (1970).

Vlieger, J.H.- **Proc. Congres International de la Corrosion Marine et des Salissures**, Cannes, France (1964).

Whiteley, P.- **Painting Iron and Steel. Recomendations for painting in tropical climates. Departament of Scientific and Industrial Research. Tropical Building Studies n° 4**, London, Gran Bretaña (1962).

PINTADO DEL ALUMINIO

B. del Amo*

*** CIC-Carrera del Investigador de CONICET**

INTRODUCCION

El aluminio es un metal que se destaca por su resistencia a diferentes medios agresivos. Por esta razón se lo emplea solo o bajo la forma de aleaciones en las industrias aeroespacial, naval, eléctrica, del automóvil, etc. La elevada energía libre de formación del óxido de aluminio (Al_2O_3) hace que este metal se comporte como noble en muchas circunstancias, a pesar de su gran actividad química. Presenta fuerte tendencia a corroerse en presencia de otros metales, propiedad que permite su utilización como ánodo de sacrificio.

El potencial de disolución del aluminio refleja la gran actividad química del metal y su capacidad de autoprotección. El óxido que se forma en su superficie produce una película que al recubrirlo lo protege contra la corrosión; la continuidad de esta película es un factor de importancia ya que zonas sin recubrir son susceptibles de corrosión por picaduras. Por ese motivo, en determinadas condiciones o en zonas de muy alta agresividad puede ser conveniente una protección adicional por medio de pinturas.

El recubrimiento del aluminio con una capa de óxido se logra electrolíticamente, en una operación que recibe la denominación de **anodizado**. Un espesor de anodizado adecuado oscila entre 15 y 25 μm . Para poder lograr una capa de óxido bien adherida es necesario desengrasar cuidadosamente el metal, que actuará como ánodo de una celda en la cual el cátodo estará constituido por plomo o níquel. Como consecuencia de este tratamiento se forma una película protectora de cierta porosidad; observada microscópicamente puede apreciarse que está constituida por cristales prismáticos hexagonales, con un orificio en el centro. Este orificio permite su coloración.

La resistencia a la corrosión de la capa de anodizado es grande a pH entre 6 y 9; esta capa es disuelta a pH inferiores (medio fuertemente ácido) o mayores (medio fuertemente alcalino) que los citados.

Cuanto mayor es la pureza del aluminio mayor es la resistencia a la corrosión, variando la intensidad del ataque según la naturaleza de la impureza presente. Los metales más electropositivos (cobre, níquel, estaño, plomo) aceleran la corrosión del aluminio cuando están en contacto.

Una aleación de 12,5 % de manganeso mejora la resistencia y la dureza sin afectar la durabilidad.

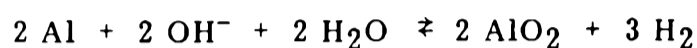
En ambientes rurales con muy poca contaminación atmosférica el aluminio no requiere ningún tipo de protección y puede ser expuesto directamente; se mantendrá brillante o eventualmente podrá producirse un "empañamiento" generalizado y uniforme; en ambientes contaminados será necesario el empleo del metal anodizado y requiriendo en casos extremos una protección adicional con pinturas.

PROTECCION DEL ALUMINIO

Los fenómenos de corrosión que provocan el deterioro del aluminio

pueden deberse a acciones mecánicas (abrasión, raspaduras, golpes) o químicas (acción del medio, contacto con otros metales, impurezas). Generalmente se produce una acción combinada de factores diversos.

El aluminio es atacado por la mayoría de los ácidos y álcalis fuertes. Un aumento de la alcalinidad acelera notablemente el ataque y la reacción que tiene lugar puede expresarse mediante la siguiente ecuación:



Esto tiene gran significado desde el punto de vista de su uso, pues materiales de construcción tales como el hormigón o los morteros de cal, de reacción básica, atacan al aluminio aún si está anodizado. El mayor peligro reside en el contacto durante el fraguado de aquéllos; aún el agua alcalinizada proveniente de la lixiviación de dichos materiales (caso de filtraciones de edificios) puede ocasionar el deterioro del metal.

Lo expuesto precedentemente indica que, aunque en general la resistencia a la corrosión del aluminio con o sin anodizado es grande, es fundamental tener en cuenta las condiciones ambientales en las que está expuesto y, si la agresividad es alta, se debe aconsejar su protección.

PREPARACION DE LA SUPERFICIE

Resulta imprescindible realizar una buena preparación de la superficie metálica tanto si la pintura se aplica exclusivamente con fines decorativos como cuando dicha cubierta tiene por objeto proteger del medio ambiente.

Para lograr una buena adhesión de la película orgánica en el caso de **chapas o piezas de aluminio nuevas** es imprescindible eliminar en primer término la capa de aceite que las recubre, realizando un posterior lavado con detergentes y enjuagando y dejando secar cuidadosamente. Se recomienda el uso de tricloroetileno, que además de presentar buen poder disolvente no es inflamable.

En el caso de **superficies expuestas a la intemperie**, y que presentan manchas debido a contaminantes atmosféricos, se aconseja el lavado con agua y detergentes, cepillando o empleando un papel abrasivo de grano fino en caso que las impurezas estén fuertemente adheridas. Luego se enjuaga y seca, como en el caso anterior. Se debe evitar el empleo de viruta de acero para la limpieza.

En **superficies manchadas con cemento** se deberá frotar para eliminar impurezas, pero sin rayar el metal.

Terminada la limpieza se efectúa un **pretratamiento** empleando productos a base de ácido fosfórico y otras sustancias alcalinas de pH no mayor de 9 m, con enérgico lavado posterior en ambos casos.

Si la superficie **muestra un ataque corrosivo intenso** se aconseja el arenado suave.

IMPRIMACIONES Y PINTURAS PARA ALUMINIO

La aplicación de **productos reactivos** con el metal proporciona una capa de óxidos y sales muy adherente e insoluble, que no sólo incrementa la resistencia del metal a la corrosión sino que mejora la adhesión de la pintura. Dichos productos están basados generalmente en cromatos, fluoruros más fluotitanatos, sulfatos, fosfatos, etc. El espesor de la capa que se obtiene oscila entre 5 y 10 μm .

Puede emplearse también un "wash-primer", producto de dos componentes basado en una resina de polivinil butiral, alcohol butílico, ácido fosfórico y con una pigmentación a base de cromato de cinc. Proporciona una película adherente, flexible, y por reacción química se logra una acción pasivante sobre el metal.

Para casos en que la agresividad de la atmósfera sea elevada es necesario recubrir el "wash-primer" con una **pintura anticorrosiva vinílica**, pigmentada generalmente con tetroxicromato de cinc. Si la agresividad del medio es muy alta puede usarse también una **pintura de terminación**.

La función de la **pintura de terminación**, como se ha expresado en capítulos anteriores, es dar la máxima resistencia a la intemperie o al medio agresivo existente, proporcionando además determinadas características de aspecto y color a la pieza, equipo o estructura.

Si se desea obtener resistencia a los ácidos se emplearán pinturas vinílicas, mientras que si deben ser resistentes a los álcalis se utilizan resinas epoxídicas, de urea-formaldehído, acrílicas no saponificables, etc. Para exposición a la intemperie se utilizarán pinturas alquídicas y en el caso de envases para la industria alimenticia barnices a base de resinas de fenol-formaldehído, con curado térmico.

ENSAYOS PARA EVALUAR LA RESISTENCIA DE LA CUBIERTA PROTECTORA

Normalmente las especificaciones incluyen los siguientes requisitos:

Resistencia a la niebla salina (ASTM B-117/73)

Elongación (ASTM D-522/60)

Adhesión (ASTM D-3359b/76 y Elcometer)

Permeabilidad al vapor de agua (ASTM D-1653/72)

Corrosión (ASTM D-610/68, reprobada 1974)

Ampollado (ASTM D-714/56, reprobada 1974)

Resistencia a la humedad (ASTM D-2247/68, reprobada 1973)

La metodología a utilizar en cada caso aparece especificada en cada una de las normas citadas.

BIBLIOGRAFIA

- Apps, R.L.- **Corrosión y Protección**, 3 (nº extraordinario), 50-59 (1972).
- Ashida, M., Ueda, Y.- **J. of Coatings Technology**, 52 (663), 41-45 (1980).
- Beck, R.L.- **High Solids Coatings Buyer's Guide**, 6 (1), 14-15 (1981).
- Berendsen, A.M.- **Surface preparation. Ship Painting Manual**. Verfinstituut TNO, Delft, Holland (1975).
- Herrera, E.J., Gallardo, J.M., Soria, L.- **Rev. Iber. Corrosión y Protección**, XVIII (1), 65-67 (1987).
- Richaud, H.- **Proc. Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures**, Cannes, Francia, 217-220 (1964).
- Whiteley, P.- **Department of Scientific and Industrial Research. Tropical Building Studies nº4**, Londres, Gran Bretaña (1962).

**PINTURAS RICAS EN CINC BASADAS EN
SILICATOS INORGANICOS Y ORGANICOS**

C.A. Giúdice*

*** CIDEPINT y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas**

FUNDAMENTOS DE LA PROTECCION

Establecida la naturaleza electroquímica de la mayoría de los procesos de corrosión, la tecnología de las pinturas anticorrosivas se orienta actualmente en el sentido de formular productos destinados a impedir el desarrollo de las reacciones anódicas o catódicas o bien aislar la superficie metálica mediante la aplicación de películas de muy baja permeabilidad.

Considerando el concepto de ánodo de sacrificio (protección catódica), se han desarrollado pinturas que consisten en dispersiones de alta concentración de polvo de cinc en vehículos orgánicos o inorgánicos. En estos materiales, denominados "zinc rich primers" por su alto contenido metálico, existe un íntimo contacto de las partículas entre sí y, cuando son aplicados, de las mismas con la base a proteger. Ese es el concepto sobre el cual basan su acción protectora.

Teóricamente, el mecanismo protector es similar al correspondiente a una capa continua de cinc aplicada por galvanizado, con ciertas diferencias, debido a que la película de pintura es porosa en la etapa inicial de la exposición, en la cual actúa protegiendo catódicamente; luego, la acción protectora continúa debido a la formación de productos de corrosión del cinc, que se depositan en la superficie y en el interior de la película, produciendo una capa, llenando los poros y comunicándole dureza e impermeabilidad al "film". Los productos de corrosión están constituidos por compuestos básicos, cuya composición varía de acuerdo con las condiciones ambientales; pueden ser de naturaleza amorfa o cristalina.

Las pinturas ricas en cinc que proporcionan productos de corrosión de carácter amorfo se comportan mejor que cuando los mismos son del tipo cristalino. Esto es debido a que los primeros obturan mejor los poros y en consecuencia confieren una elevada acción de barrera, con reducida permeabilidad.

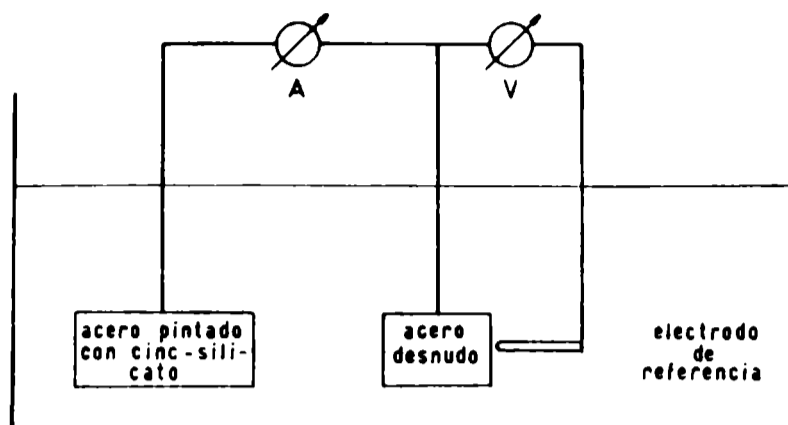
En las pinturas ricas en cinc de satisfactoria eficiencia en servicio se ha demostrado que en la exposición a la intemperie, en todos los casos, se forman productos amorfos de corrosión, lo que indica que más allá de los factores ambientales hay otros que influyen sobre la durabilidad y el poder protector, tales como la relación entre la permeabilidad de la película durante la primera etapa de la exposición y la protección catódica que tiene lugar.

La acción protectora de una película basada en cinc metálico se pone en evidencia en una sencilla experiencia de laboratorio, que se ejemplifica en la figura de la página siguiente.

La corriente circula entre el panel pintado y el panel sin protección, siendo medida en el amperímetro. Luego de un tiempo la corriente se hace nula lo cual indica que el período de actividad galvánica ha terminado; sin embargo, no serán visibles sobre el panel pintado signos de corrosión, incluso si se lo mantiene sumergido en agua de mar. Esto significa que la película protege al acero aún luego del período galvánico lo que indica que los poros han sido bloqueados completamente. Si se realiza un corte en la película hasta el metal de base, la corriente comenzará a fluir nuevamente por la

TABLA I
Clasificación de las pinturas ricas en cinc basadas en
silicatos inorgánicos y orgánicos

Componentes	Autocurado		
	Curado con reactivos químicos	Ligante inorgánico	Ligante orgánico
Ligante	Silicato de sodio	Silicato de sodio	Silicato de etilo
	Silicato de potasio	Silicato de potasio Silicato de litio Silicato de sodio y potasio, de sodio y litio o de potasio y litio.	
Pigmento	Polvo de cinc	Polvo de cinc (extendedores)	Polvo de cinc (extendedores)
Disolvente	Agua	Agua	Alcoholes Hidrocarburos aromáticos Glicoles



Protección del acero por acción galvánica

acción protectora del cinc metálico. A diferencia de otras pinturas, no aparecerá corrosión debajo de la zona adyacente al corte.

CARACTERISTICAS DEL POLVO DE CINC

El polvo de cinc que se emplea en la elaboración de pinturas deberá estar exento de impurezas, ya que las mismas actúan en detrimento del carácter protector de la película.

En lo concerniente al tamaño de partícula, en pinturas a base de polvo de cinc de grano esférico, la acción anticorrosiva es mayor cuanto más fino es el diámetro medio; la distribución de tamaño debe conducir a un bajo espacio intersticial. En la actualidad se dispone también de polvo de cinc de estructura laminar; este pigmento presenta ventajas con respecto al tipo citado anteriormente por su mayor capacidad antisedimentante.

El agregado de un polvo de cinc laminar a un polvo de cinc esférico, en pequeñas proporciones, mejora la capacidad anticorrosiva de la película.

SILICATOS EMPLEADOS COMO LIGANTE

Las pinturas ricas en cinc basadas en silicatos se pueden clasificar (Tabla I) según que el curado se lleve a cabo por **reacción química** o **tratamiento térmico** (silicatos inorgánicos) o por **autocurado** (silicatos inorgánicos y orgánicos). Dichas pinturas se comportan en forma diferente durante el **secado** y el **curado** (Tabla II).

El **secado** limita el uso de algunas de estas pinturas: las inorgánicas no pueden ser usadas a temperaturas inferiores a 0°C porque se congelan; además no secan si la humedad es muy alta. Las basadas en silicatos orgánicos secan rápidamente sin que incidan en forma significativa la temperatura y la humedad.

TABLA II

Secado y curado de pinturas ricas en cinc a base de silicatos inorgánicos y orgánicos

	Curado con reactivos químicos		Autocurado	
	Ligante inorgánico	Ligante orgánico	Pérdida de vapor de agua	Pérdida de disolvente
Forma de secado	Pérdida de vapor de agua	Pérdida de vapor de agua	Pérdida de vapor de agua	Pérdida de disolvente
Tiempo de secado (75 μm , 20°C, 70 % HR)	1-2 horas	15-60 minutos	5-10 minutos	
Forma de curado	Reacción con el agente de curado	Reacción con el CO_2 del aire	Reacción con el vapor de agua del aire	Reacción con el vapor de agua del aire
Tiempo de curado (75 μm): -15°C 0°C 5°C 20°C 30°C 180°C	No cura No cura 10-36 horas 10-36 horas 10-36 horas 30 minutos	No cura No cura 7 días 1-3 días 1 día 30 minutos	No cura No cura 7 días 1-3 días 1 día 30 minutos	~ 7 días ~ 3 días ~ 2 días ~ 1 día ~ 18 horas No cura

El método de **curado** es muy diferente de acuerdo con el tipo de pintura. Las basadas en silicatos inorgánicos del primer grupo curan por reacción con ciertos reactivos químicos, los que son aplicados a la película seca. Si se trabaja con temperaturas elevadas el curado, luego de aplicar el agente químico, ocurre en 10 horas; a bajas temperaturas demora aproximadamente 50 horas.

Las pinturas del tipo autocurado formuladas con silicatos inorgánicos curan por la acción del dióxido de carbono del aire y por reacciones químicas internas entre el cinc silicato y el acero de base. Por su parte, las pinturas con silicatos orgánicos curan por reacción con el vapor de agua del medio ambiente y también por reacciones internas.

Reacciones de curado en películas ricas en cinc basadas en silicatos inorgánicos

Los primeros trabajos sobre este tema fueron realizados en Gran Bretaña y Australia poco después del comienzo de la Segunda Guerra Mundial. En general, estos estudios se basaron en el empleo de silicato de sodio como ligante. Precisamente, a partir de estas formulaciones, se han desarrollado las composiciones de "zinc rich" inorgánicos que se utilizan más frecuentemente en la actualidad.

El curado de estas películas se realizaba por horneado o bien por tratamiento químico después del secado. La película, formada por mezclas de polvo de cinc y silicato de sodio en las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 2,8/1 ó 3,3/1 curaba por aplicación de una solución de ácido fosfórico o de fosfatos orgánicos, con agregado de agentes humectantes y controladores de la reacción. Durante mucho tiempo estas pinturas fueron las predominantes dentro del campo de los "zinc rich" inorgánicos por sus propiedades anticorrosivas y por su resistencia a la abrasión.

En los últimos años se han formulado pinturas ricas en cinc a base de silicatos del tipo autocurado, es decir productos que por sus características no requieren el empleo de tratamientos especiales después de su aplicación. Los mismos están basados en la utilización de silicatos de mayor relación sílice/álcali que los usados en las formulaciones iniciales.

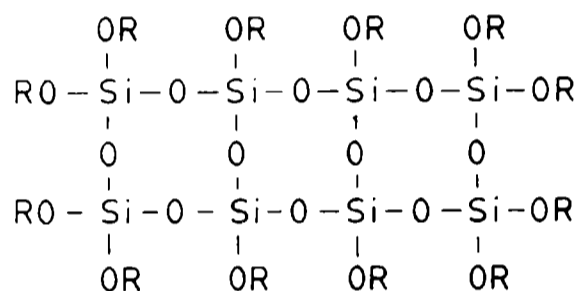
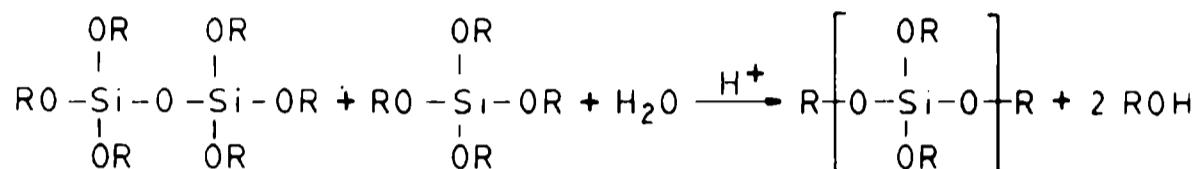
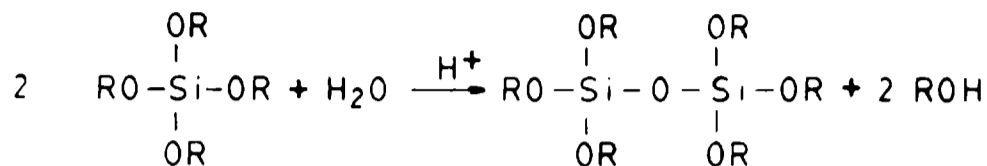
Las reacciones que tienen lugar durante el curado de la película no están totalmente aclaradas, pero presumiblemente la insolubilización inicial está ligada a la presencia de sílice coloidal precipitada, seguida por reacciones que involucran la formación de cincatos alcalinos, con una transformación final, que se realiza gradualmente, en una película dura e insoluble de silicato de cinc, que sirve de soporte al exceso de polvo de cinc. El silicato reacciona además con la superficie del acero, de tal manera que en la interfase se forma una película de silicato de hierro que facilita la adhesión del "film".

La ligera alcalinidad del ligante favorecería la formación de los productos básicos de cinc anteriormente citados.

Cambios en la película de silicatos orgánicos ricos en cinc

Los cambios en la película son causados por los procesos de hidrólisis

y condensación, como se indica en las ecuaciones siguientes:



En la etapa inicial de la hidrólisis, el polímero tiene suficientes grupos orgánicos que le confieren solubilidad. A medida que la reacción progresa, los grupos orgánicos son hidrolizados y la película pasa a ser totalmente inorgánica.

Mientras el grado de hidrólisis de los silicatos orgánicos en solución puede ser evaluado midiendo la cantidad de agua adicionada al medio, el control en la película seca de un silicato orgánico rico en cinc es dificultoso, dado que la determinación involucra cambios en un componente que está presente en baja concentración (el cinc interfiere en la detección del ligante).

La primera etapa es la evaporación de los disolventes de la pintura. Luego, durante el curado de la película se produce la eliminación del alcohol generado por reacción química con la humedad ambiente.

La velocidad a la cual ocurren las etapas mencionadas se ve afectada por la temperatura. Así, la evaporación inicial de los solventes será obviamente mayor con temperaturas más elevadas. La hidrólisis también se acelera con el aumento de la temperatura, pero depende de la posibilidad de que el agua acceda a la superficie pintada; en general el incremento de la temperatura tiene un efecto menor que en el caso de la evaporación de los solventes. Cabe mencionar que la configuración del polímero y en

consecuencia sus propiedades serán diferentes si la película se forma a temperatura ambiente o bien forzada por calor.

La **determinación de sólidos por gravimetría** no es un método adecuado para evaluar los cambios que ocurren en un silicato orgánico rico en cinc; la temperatura y la geometría del sistema (superficie expuesta) hacen que se modifiquen las reacciones y por lo tanto no se obtengan valores reproducibles.

Las características y propiedades de películas de pintura pueden ser descritas de una mejor manera aplicando la **densimetría** para controlar la polimerización. Cuando ocurre una polimerización, la densidad crece; por lo tanto, la densimetría se usa para medir la **velocidad de curado** de un silicato orgánico rico en cinc. Sin embargo el efecto enmascarador del cinc, antes mencionado, impide medir los pequeños cambios en la densidad del ligante, motivo por el cual se trabaja con una película libre de silicato orgánico.

Los cálculos son llevados a cabo interpretando que teóricamente el producto final es la sílice (SiO_2); sin embargo, el análisis termogravimétrico indica que no hay una total conversión a sílice.

Los resultados muestran que el incremento de densidad es mucho más lento cuando el curado se realiza en el aire que en inmersión en agua; esto indica que el aumento de la densidad (grado de polimerización) se debe a la hidrólisis y posterior condensación.

Otro método adecuado para controlar el proceso de secado y curado de una película de pintura basada en silicatos orgánicos es la evolución de las **propiedades mecánicas**, ya que involucra una serie de lentos y continuos cambios durante el pasaje de líquido fluido a líquido viscoso y de sólido blando a sólido duro. El desarrollo de las propiedades mecánicas de una película de pintura rica en cinc basada en silicatos orgánicos puede ser controlado por la respuesta a fuerzas externas cíclicas (ensayos mecánicos dinámicos).

FORMULACION

Una variable muy importante en la formulación de este tipo de pinturas es la concentración de cinc metálico en la película seca. En función de lo anteriormente mencionado es necesario considerar la naturaleza del ligante de la pintura dado que, por ejemplo, la densidad de los ligantes orgánicos (epoxídico, caucho clorado, vinílico, poliuretánico, etc.) es inferior a la de los silicatos inorgánicos y orgánicos. Esto significa, que una pintura basada en resina epoxídica (densidad $1,10 \text{ g.cm}^{-3}$) y otra en silicato de etilo (densidad aproximadamente $2,60 \text{ g.cm}^{-3}$), con el mismo contenido de cinc ($7,10 \text{ g.cm}^{-3}$) en la película seca, presenta diferentes concentraciones de pigmento en volumen (PVC), variable que se relaciona con las principales características físicas y químicas de la película.

Para un mismo tenor en peso de cinc metálico en la película seca, la pintura epoxídica presentará un valor de PVC más bajo que aquellas con silicato de etilo. Esto indica que el volumen de ligante a base de silicato de

TABLA III
Aplicación de pinturas ricas en cinc basadas en silicatos inorgánicos y orgánicos

	Curado con reactivos químicos		Autocurado	
	Ligante inorgánico	Ligante orgánico	Ligante inorgánico	Ligante orgánico
Pretratamiento del acero	Arenado o granallado	Arenado o granallado	Arenado o granallado	Muy buen arenado o granallado
Método de aplicación	Soplete convencional	Soplete convencional	Soplete convencional	Soplete tipo "airless"
Condiciones del medio ambiente				
Temperatura inferior a 0°C	No cura	No cura	No cura	Cura
Humedad baja	Cura	Cura	Cura	No cura
Humedad alta	No cura	No cura	No cura	Cura
Adecuada resistencia al agua	Luego de su total curado	Luego de su total curado	Luego de unas horas después de la aplicación	Menos de una hora luego de la aplicación

etilo será menor que el epoxídico para aglutinar el mismo número de partículas de cinc metálico. Por lo tanto, en el caso de la pintura basada en silicato de etilo, el contacto eléctrico entre las partículas y el de éstas con el sustrato metálico será mayor que en el producto epoxídico. Esto explica en parte que algunas pinturas de cinc silicato de etilo con 75 % en peso de cinc metálico en la película seca presenten mejores características anticorrosivas que las basadas en resinas epoxídicas con 85-90 % de cinc metálico.

Otra variable que influye significativamente sobre la eficiencia del producto es la distribución de tamaño de partícula que presenta el polvo de cinc. Por ejemplo, en pinturas basadas en silicato de etilo con un mismo grado de hidrólisis, existe una tendencia mayor a la formación de fisuras en la película (cuarteado o agrietado) cuando se utiliza un polvo de cinc de granulometría fina; esto podría explicarse en función de la mayor área superficial específica que produce un empaquetamiento de partículas menos denso (partículas aglomeradas), generando en consecuencia para igual contenido de cinc metálico un menor grado de aglutinación. Es posible formular pinturas a base de silicato de etilo con polvo de cinc de reducido tamaño de partícula variando el grado de hidrólisis y la concentración de pigmento en volumen. El espesor de película seca es otra variable importante.

APLICACION DE PINTURAS RICAS EN CINC BASADAS EN SILICATOS INORGANICOS Y ORGANICOS

Las pinturas de cinc-silicato requieren fundamentalmente una adecuada preparación de superficie y determinadas exigencias ambientales para que el producto tenga un correcto curado (Tabla III). Debido a la naturaleza del ligante las pinturas a base de silicato no tienen, en principio, buena adhesión ni adecuadas propiedades humectantes; se necesita una cierta rugosidad de la superficie para mejorar la adhesión, lo que se obtiene por tratamiento con abrasivos (como mínimo Sa 2½ para una superficie común o Sa 3 para exposiciones severas, según la norma sueca SIS 05 59 00/67). La rugosidad máxima Rm deberá variar entre 40 y 50 µm.

La película de pintura con alto contenido de cinc, expuesta en medios fuertemente agresivos, necesita ser recubierta por una pintura de terminación para controlar la reacción del cinc metálico con el agua, vapor de agua, oxígeno y dióxido de carbono del medio ambiente.

Resulta muy difícil evaluar el grado de contaminación de la superficie de la pintura de cinc-silicato y se recomienda una adecuada limpieza antes de la aplicación de una nueva capa de pintura. La película de cinc-silicato que fue expuesta durante un tiempo prolongado puede requerir una completa limpieza por arenado intenso. Una contaminación menos severa puede ser solucionada removiendo la suciedad por limpieza con vapor o por agua a presión; en caso que haya aceite presente, el último método resulta el más conveniente ya que puede actuar con efectividad en las irregularidades de la película.

La película de cinc-silicato en el momento de la aplicación tiene aire incorporado; éste debe ser desalojado de la capa de pintura durante el secado por la acción del solvente. Si la pintura aplicada sobre el cinc-silicato no tiene la tensión superficial suficiente en la etapa de película húmeda o bien si seca demasiado rápidamente, el aire ocluido puede provocar, al salir, severos cráteres.

Una película de cinc-silicato recién expuesta al medio ambiente no está contaminada con productos peligrosos; la aplicación de otra capa requiere sólo una ligera limpieza. La pintura de terminación debe ser aplicada después que se ha completado el curado. Si esto no ocurre, la película de cinc queda aislada por la capa siguiente del medio, del cual necesita vapor de agua o dióxido de carbono para completar su curado. Una película de cinc-silicato no curada es fácilmente atacada por el agua que penetra a través de los poros de la capa superior.

CARACTERISTICAS DE LA PELICULA DE PINTURAS RICAS EN CINCO BASADAS EN SILICATOS

Entre las propiedades más significativas que exhibe una película de cinc-silicato merecen citarse:

Adecuada adhesión al sustrato si éste fue previamente arenado o granallado alcanzando un buen grado de limpieza.

Elevada dureza y resistencia a la abrasión.

Satisfactoria conductividad eléctrica, que permite protección catódica del metal de base.

No afecta significativamente la eficiencia de la soldadura.

Buen comportamiento a temperaturas superiores a los 350°C, con retención de sus propiedades.

Resistencia a solventes orgánicos (cetonas, hidrocarburos clorados, hidrocarburos aromáticos, etc.) y al petróleo crudo y sus derivados.

Baja eficiencia en medios fuertemente ácidos y alcalinos; los productos de corrosión son estables a valores de pH comprendidos entre 6,0 y 12,5.

En presencia de dióxido de azufre, iones sulfato, nitrato y/o cloruro se genera un proceso de corrosión muy significativo.

En agua de mar no contaminada, protegen al acero a pesar del elevado contenido de ion cloruro del medio.

En caso de emplearse pintura de terminación, ésta debe aplicarse luego del completo curado de la pintura de base.

Finalmente, cabe mencionar que las pinturas ricas en cinc basadas en silicatos inorgánicos y orgánicos presentan un mayor costo y una menor facilidad de aplicación que aquéllas con ligantes orgánicos en su composición.

BIBLIOGRAFIA

- Bruzzoni, W., Laurenzano, A., Rivas, J.- Pinturas a base de polvo de cinc con vehículo inorgánico (silicatos). **Corrosión y Protección**, 1 (1), 27-32 (1970).
- Bruzzoni, W.- Pinturas anticorrosivas a base de polvo de cinc con vehículo orgánico. **Corrosión y Protección**, 2 (6), 29-36 (1971).
- Carpenter, P.G.- One package ethyl silicates. **Modern Paint and Coatings**, 65 (4), 39-40 (1975).
- Deere, D.H. ed.- **Corrosion in marine environment. International sourcebook, I: Ship painting and corrosion**, EE.UU., Hemisphere Publishing Corp., John Willey and Sons, Chapter 3, 17-28 (1977).
- Fritsch, H., Schamberg, E., Franzetti, F.- Trattamento idrorepellente delle pitture ai silicati. **Pitture e Vernice**, 64 (6), 59-62 (1988).
- Gelfer, D.H.- Some advantages of zinc rich coatings based on inorganics. **Materials Protection**, 2 (3), 46-50 (1963).
- Ginsberg, T., Merriam, C.N., Robeson, L.M.- Kinetics of film formation of alkyl silicate. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 59 (9), 315-321 (1976).
- Ginsberg, T.- Film formation mechanism of alkyl silicate zinc-rich coatings. **J. Coatings Technology**, 53 (677), 23-32 (1981).
- Höhl, F.- Eteri di cellulosa come addesanti per pitture ai silicati. **Pitture e Vernici**, 64 (6), 67-70 (1988).
- Lohmann, W.- Cariche idonee per P.V. ai silicati in dispersione. **Pitture e Vernici**, 64 (6), 81-84 (1988).
- Montle, J.F., Hasser, M.D.- Recent developments in inorganic zinc primers. **Materials Performance**, 15 (8), 15-18 (1976).
- Newton, D.S.- Zinc dust primers. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 45 (9), 657-658 (1962).
- Pass, A., Meason, M.- Zinc dust as a protective pigment. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 44 (7), 417-441 (1961).
- Rieber, W., Droll, K., Gettwert, G.- Pitture ai silicati: formulazione, applicazione, caratteristiche. **Pitture e Vernice**, 64 (6), 29-40 (1988).
- Thies, U.- Addensanti poliuretanic per pitture ai silicati. **Pitture e Vernici**, 64 (6), 75-78 (1988).
- Wilms, A.- Pigmentazione delle pitture. A dispersione a base di silicato. **Pitture e Vernici**, 64 (6), 45-52 (1988).

**LA FUNCION DEL CONTROL DE OBRA DURANTE
LAS OPERACIONES DE PINTADO**

V. Rascio*

*** CIC-CONICET y Director del CIDEPINT**

INTRODUCCION

El comportamiento de un determinado sistema de pinturas en la protección del acero estructural está determinado en gran parte por la cuidadosa realización de todas las etapas inherentes al proceso de pintado que ya se han considerado en capítulos anteriores: limpieza y preparación de la superficie metálica, calidad de las pinturas a emplear, número de manos, espesor de película, etc. Además se deberá prestar preferente atención a las condiciones ambientales en el momento de la aplicación. Admitidas estas circunstancias, la importancia de un **adecuado control de todas las etapas** mencionadas se hace evidente.

Además, una vez terminado el proceso de pintado, de ninguna manera conviene despreocuparse del estado de conservación durante el servicio; mediante observaciones periódicas (semestrales o anuales) se deberá establecer cuando resulta conveniente realizar operaciones de mantenimiento.

DETERMINACION DE LA CALIDAD DE LAS PINTURAS

Las características de calidad de las pinturas a utilizar pueden asegurarse mediante la realización de un previo control de ajuste a norma por parte de un laboratorio adecuadamente equipado, que podrá ser de la empresa constructora o especialmente contratado con dicho fin.

Las especificaciones a utilizar deberán ser las adecuadas para cada caso o circunstancia particular, y deberán tener en cuenta fundamentalmente las condiciones de exposición a las que los materiales estarán sometidos. Esto es sumamente importante si se desea obtener buena durabilidad y larga vida útil, compensando así, desde el punto de vista económico, la mayor erogación inicial.

Dichas especificaciones deberán incluir cláusulas relativas a las características y composición de las pinturas, a la preparación de las superficies, a la forma y condiciones de aplicación y a la construcción del esquema protector y los espesores de cada capa y total. Se deberá explicitar, de ser posible, la aptitud que tendrá el personal que supervisará la tarea.

CONTROL DE LA PREPARACION DE LA SUPERFICIE

La correcta preparación de la superficie (metal, madera, etc.) influye sobre el comportamiento de la o las pinturas, al punto que un buen producto puede dar mal resultado si es aplicado sobre una superficie mal preparada, o, por el contrario, una pintura de características no tan relevantes, puede comportarse satisfactoriamente sobre un sustrato que ha sido preparado adecuadamente.

De ello se deduce que son convenientes las inspecciones periódicas y permanentes en esta etapa del trabajo. A fin de establecer el grado de preparación pueden emplearse las especificaciones del Steel Structures Painting Council (SSPC) de los EE.UU. de Norteamérica o la norma sueca Svensk Standard SIS 05-59-00/67, publicada en cinco idiomas, y donde por medio de una terminología adecuada y de fotografías tipo se definen con precisión los distintos grados de oxidación o de limpieza del acero.

Además, la inspección de obra deberá coordinar adecuadamente esta etapa con la iniciación del pintado, ya que si éste se demora existe el peligro que el acero se oxide nuevamente.

CONDICIONES AMBIENTALES DURANTE LA APLICACION

Deben ser las adecuadas, entendiéndose por tales temperaturas entre 10 y 35°C y una humedad relativa no superior a 70-80 %. Se debe evitar pintar sobre superficies muy frías o excesivamente calientes o sobre sustratos húmedos, ya que ello redundará en una disminución de la durabilidad del esquema protector (secado incorrecto, mala formación de la película, disminución de la adhesividad, etc.).

CONTROL DE LA OPERACION DE PINTADO

Este incluye la totalidad de las etapas, desde la toma de muestra del material entregado a fin de que el laboratorio responsable del control certifique su ajuste a norma, hasta los menores detalles relativos a la aplicación, tanto de las imprimaciones reactivas como de las pinturas anticorrosivas, intermedias o de terminación.

Se considerarán aquí sólo dos de los parámetros importantes de esta operación, presuponiendo que la misma está a cargo de mano de obra especializada: se trata de la continuidad y regularidad de la película obtenida, y el espesor por capa y final que se logra.

Para determinar estos aspectos, el inspector de obra, además de realizar una correcta evaluación visual, especialmente en lo relativo al primero de los aspectos mencionados, puede valerse también de aparatos especialmente diseñados.

En efecto, el espesor de la película húmeda o seca puede medirse con mucha facilidad, y determinar otras particularidades, como por ejemplo la existencia de poros.

Para el caso de la película antes del secado, es decir inmediatamente después de la aplicación, puede usarse un dispositivo que se desplaza, girando, sobre la superficie pintada y que permite, mediante una escala graduada, determinar dicho espesor en forma directa. En el caso de la primera mano el error es muy pequeño, y para que este no aumente al medir las capas subsiguientes debe cuidarse que las aplicadas previamente estén completamente secas, a fin de que no se deformen como

consecuencia de la presión ejercida. Si no se puede lograr esto debe descartarse la citada determinación, aunque es importante señalar que el control permanente de esta característica permite al operario graduar la cantidad de pintura a aplicar, evitando tener que hacer correcciones con manos adicionales en el caso que no se han logrado espesores suficientes. Esta determinación permite además tener una idea del rendimiento en superficie de las pinturas utilizadas, para un determinado espesor de película.

La medida del espesor de película seca es una determinación importante, tanto en cada etapa como al finalizar la operación. Los espesores parciales y finales a alcanzar deben estar establecidos en las especificaciones, y serán los adecuados a la rigurosidad de las condiciones de exposición, ya que gran parte del efecto protector de la película de pintura se logra por una acción de barrera.

Los aparatos usados para este fin se basan en el principio de que una película no magnética, aplicada sobre un sustrato metálico, cambia las condiciones del flujo magnético que se establecen entre el aparato medidor y dicho metal. Este cambio es función del espesor, y mediante una escala adecuada, que el aparato posee, dicho espesor puede ser registrado en forma directa sobre la misma (generalmente se expresa en μm), siendo corrientes espesores por capa de 10, 15, 20 ó 25 μm . Los espesores totales varían en función del tipo de pinturas: 50, 75, 100 o más micrometros, hasta 300-500 μm para cubiertas que estarán en contacto directo con agentes químicos altamente agresivos.

Se trata de un ensayo no destructivo, y debe cuidarse, antes de realizar la medición, como ya se indicó precedentemente, que la película haya endurecido suficientemente, para evitar deformación por presión, lo que conduce a resultados erróneos.

El más aconsejable para el inspector de obras por su pequeñez, facilidad de transporte y razonable precisión es el "Elcometer thickness gage", fabricado por diferentes firmas americanas y europeas. El aparato debe ser calibrado, previo a la medición, con placas patrón de espesor conocido (que son provistas con el mismo) y sobre una superficie metálica similar en composición, rugosidad, forma y tamaño a las de la pieza a medir.

Cualquier inspector de obra, con una breve práctica, puede utilizar con toda facilidad este aparato. Hay que cuidar, en el caso de superficies arenadas o granalladas, de realizar numerosas mediciones, y promediar los valores obtenidos a fin de reducir errores.

En el laboratorio de control es posible realizar estas mismas determinaciones con dispositivos electromagnéticos, conectados a una fuente de corriente (la línea o una batería adecuada); se emplea un palpador que permite realizar mediciones sin deformar la película, lo cual se traduce en una mayor exactitud. Existen palpadores de formas especiales que permiten la realización de lecturas en zonas poco accesibles.

Como complemento de lo expuesto, y de mucha importancia en el caso de los revestimientos industriales sometidos a agentes agresivos, se puede establecer la existencia de poros, lo que corresponde a un defecto

de construcción de la película, generado durante la evaporación de disolventes y diluyentes. Este instrumento consiste esencialmente en un galvanómetro detector del paso de corriente, y la superficie a medir se pone en contacto con una escobilla, también metálica, o con una esponja en forma de rodillo, impregnada en un electrolito. Los poros son rápidamente detectados en forma de una chispa o porque el galvanómetro señala el paso de corriente.

CONTROL DEL COMPORTAMIENTO DE LA PINTURA EN SERVICIO

Si bien un sistema correctamente aplicado debe tener una durabilidad al exterior no inferior a 5-10 años, este valor puede modificarse, según las características del medio agresivo, de manera significativa para un mismo producto.

En consecuencia el control periódico señalado anteriormente es imprescindible. El mismo deberá tener en cuenta las posibles modificaciones de color y brillo de la película de pintura, fallas que si bien aparentemente solo afectan el aspecto decorativo, pueden constituir un índice de la evolución de las características de la película en el tiempo. En segundo lugar, se debe establecer la aparición de cuarteado, agrietado, escamado, etc., que afectan el aspecto protector de la cubierta orgánica, y que generalmente se asocian con un proceso corrosivo (discontinuidad de la película). Estos aspectos se considerarán en el capítulo respectivo del Tomo I.

Es fundamental establecer cuándo una estructura debe ser repintada, y esto debe ocurrir antes que aparezcan las fallas del segundo grupo citado anteriormente, ya que en ese caso resultará fácil la limpieza, lijado y aplicación de una nueva mano de la pintura de terminación. En cambio cuando el deterioro es avanzado, no hay otra posibilidad que la de eliminar completamente la cubierta protectora, y aplicar nuevamente otro esquema, lo cual resulta, desde el punto de vista económico, mucho más oneroso.

En consecuencia, debe tenderse a preparar a fondo las superficies metálicas, eliminando todas sus impurezas una sola vez y cuidar luego el mantenimiento del revestimiento protector en las condiciones citadas más arriba. Para que esto se cumpla es imprescindible controlar la evolución de las propiedades de la película, estableciendo el momento en que comienza la oxidación, ya que luego se propaga por debajo de la película de pintura (p.ej. corrosión filiforme) o se extiende en forma de chorreaduras de óxido, afectando el aspecto de la estructura.

También deberá observarse cuidadosamente la aparición de zonas donde la película ha perdido adhesividad o se presenten ampollas, lo cual puede ser índice de un proceso de corrosión no visible, que si no se detiene a tiempo puede resultar factor importante de deterioro.

CONTAMINACION ATMOSFERICA

El problema de la corrosión de los metales en general y del acero en particular, por exposición al medio ambiente, se agudiza como consecuencia de la creciente **contaminación** de la atmósfera de las grandes ciudades y de las zonas industriales.

Si bien es bastante conocida la **influencia de la humedad** sobre los procesos de corrosión, no se presta igual atención a la presencia de otros agentes contaminantes de distinto origen, tanto industriales (reactivos químicos) como provenientes de la combustión de hornos incineradores, escapes de automotores, etc.

Para dar una idea de los diferentes **tipos de ambientes** a los que puede estar expuesto un material, pueden considerarse los siguientes casos:

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

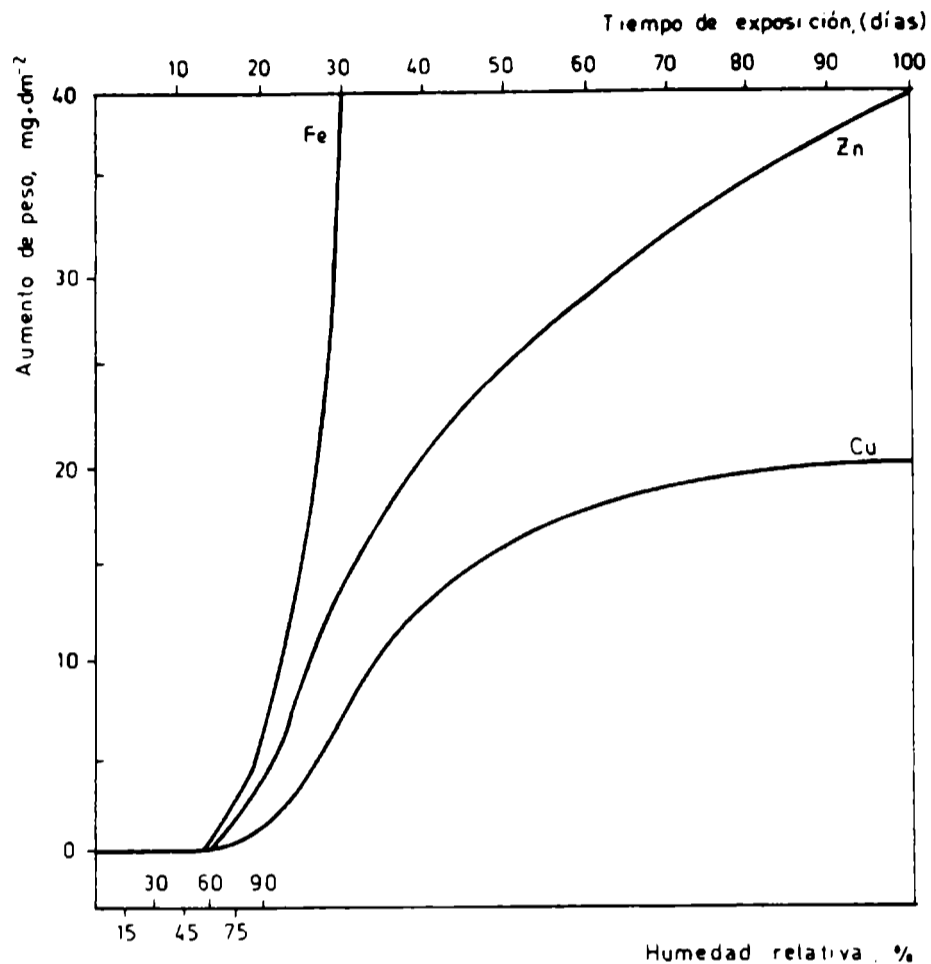
La corrosividad de un medio es función de la humedad relativa (HR), de la cantidad de lluvia en una determinada zona, de la contaminación atmosférica y de la temperatura.

Humedad relativa del aire

Este dato sirve para conocer el grado de saturación del medio, y se expresa como la relación (en %) entre la presión parcial de vapor de agua en el aire (P_{H_2O}) y la presión de saturación del aire en vapor de agua (P_s), a una determinada temperatura. En consecuencia:

$$HR = \frac{100 \times P_{H_2O}}{P_s}$$

La velocidad de corrosión del hierro y de los metales en general se incrementa al aumentar la humedad relativa que se presenta a continuación.



Variación de la corrosión con la humedad relativa y con el tiempo de exposición, para una concentración de 0,01 % de SO₂ en la atmósfera (caso del hierro, cinc y cobre).

Si la atmósfera se mantiene seca y no contaminada, como se aprecia en la figura (HR 70 %) los metales no muestran prácticamente corrosión. A cada metal corresponde una humedad crítica por encima de la cual el ataque se intensifica, particularmente en presencia de contaminantes.

En períodos de lluvia o en presencia de rocío o niebla, la superficie metálica se recubre de un depósito visible de agua. La película acuosa puede ser discontinua cuando comienza la condensación de vapor de agua y continua cuando se alcanza el punto de rocío. La cantidad de agua depositada sobre la superficie durante el enfriamiento periódico del aire es mucho mayor que la humedad acumulada por condensación capilar o por simple adsorción física. Se forman así capas con un espesor entre 1 y 10 μm , mientras que en el caso de lluvias se forman películas de espesor mayor; si las superficies son inclinadas, por encima de 100 μm tienden a escurrir.

Como la **difusión de oxígeno** es el factor fundamental que determina

la velocidad de corrosión, es obvio que esta velocidad se incrementa al reducirse el espesor de la capa acuosa depositada sobre la superficie metálica. Capas más gruesas dificultan la llegada de oxígeno. En consecuencia, para igual tiempo de acción, el rocío puede ser más perjudicial que la lluvia; las pequeñas gotas de rocío no escurren, a diferencia del agua de lluvia que no sólo escurre sino que ejerce una acción de lavado, arrastrando agentes contaminantes.

En la práctica puede ocurrir que el deterioro por corrosión se acentúe si la capa de líquido se elimina y se repone repetidas veces sobre el metal, aunque es sumamente difícil expresar cuantitativamente el efecto de la humedad en función de las diferentes condiciones de secado.

Contaminantes

Los contaminantes atmosféricos aceleran la corrosión a través de sus efectos sobre la conductividad del electrolito; actúan tanto sobre el proceso anódico como sobre el catódico de la pila de corrosión.

Los contaminantes atmosféricos pueden ser **sólidos** o **gaseosos**.

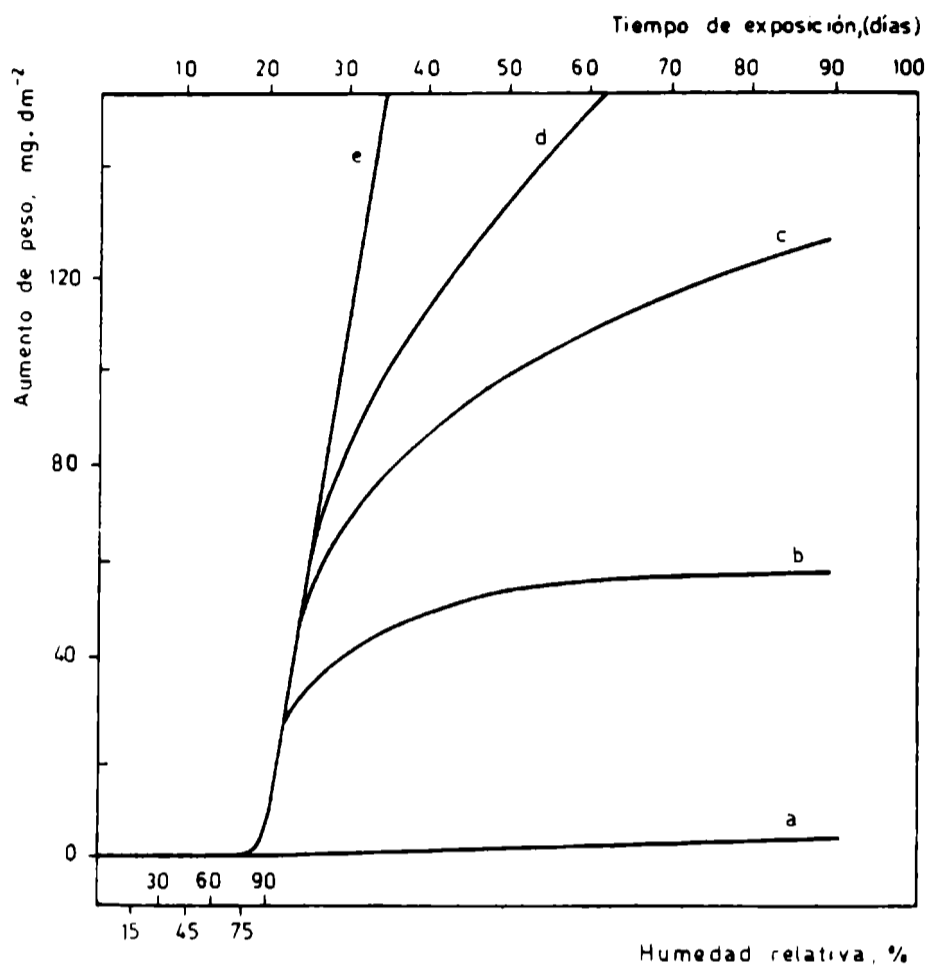
Dentro de los **sólidos contaminantes** se deben citar en primer término las **partículas carbonosas**, producto del proceso de combustión incompleta de combustibles industriales, y las **sales**, más o menos solubles en agua, tales como cloruros o sulfatos.

Los sólidos insolubles ensucian las estructuras y hacen necesaria su limpieza antes de aplicar recubrimientos protectores, ya que en caso contrario puede quedar reducida la adhesión de la película. En caso de ambientes muy contaminados, productos de características perjudiciales pueden llegar a depositarse sobre el "film" antes del secado, modificando sus propiedades y características.

En atmósfera marina el problema también reviste particulares características de gravedad, por la presencia de las sales ya citadas, y fundamentalmente por la presencia de cloruro de sodio. Estas sales se depositan sobre las estructuras y son difíciles de eliminar; cuando se aplica la película de pintura favorecen los fenómenos osmóticos, esto es el pasaje de agua de la superficie de la cubierta a la interfase metal/pintura, lo que acelera el ataque corrosivo. El proceso es de máxima intensidad en zonas costeras y se reduce en magnitud a medida que la estructura o equipo se encuentra más alejado.

La presencia de cloruro de sodio favorece además las reacciones electroquímicas que caracterizan el proceso de corrosión y además los cloruros de hierro formados son más solubles que los óxidos, lo que contribuye a despolarizar o acelerar la citada reacción.

Dentro de los **contaminantes gaseosos** los más importantes son los compuestos derivados del azufre, particularmente el **dióxido** (SO₂) y el **trióxido** (SO₃). El tema ha sido estudiado por numerosos autores y particularmente Hudson y Stanners, quienes con datos de un amplio trabajo de campo, demostraron que existe relación directa entre la concentración



Corrosión del acero en función del grado de contaminación atmosférica y del tiempo de exposición: (a) aire no contaminado; (b) partículas de sulfato de amonio; (c) 0,01 % de SO₂; (d) partículas de sulfato de amonio y 0,01 % de SO₂; (e) partículas carbonosas y 0,01 % de SO₂

de dióxido de azufre en la atmósfera y la velocidad de corrosión del acero. Con los valores obtenidos los citados autores confeccionaron el gráfico que se presenta en esta página.

A lo expuesto para los compuestos de azufre debe agregarse la acción del **sulfuro de hidrógeno**, resultante de la descomposición de materia orgánica de naturaleza albuminoidea, **vapores de cloro** generados por procesos industriales o los **óxidos de nitrógenos** producto de descargas eléctricas en la atmósfera (estos últimos contaminan el agua de lluvia, llevando su pH a valores del orden de 6-6,5. En atmósferas industriales dicho pH puede ser aún menor (entre 3 y 4).

Para finalizar no debe descartarse la posibilidad de **formación de microclimas locales**, que pueden modificar desfavorablemente las características de un determinado ambiente. Es corriente en zonas industriales observar casos de agravación de los procesos de corrosión por la presencia en un determinado lugar de un foco contaminante particular,

p. ej. una chimenea, y al hecho de que los productos de combustión distribuidos por la misma afecten un determinado sector de una estructura, mientras que otros sufren menos ataque por estar ubicados con diferente orientación.

BIBLIOGRAFIA

- Barton, K.- **Protection against atmospheric corrosion. Theories and Methods.** J. Wiley & Sons, Gran Bretaña (1972).
- Campton, K.G.- **Corrosión atmosférica.** En: **Curso básico de corrosión**, Cap. 4, NACE, Buenos Aires (1972).
- Feliú, S., Morcillo, M.- **Corrosión y protección de los metales en la atmósfera.** Ed. Bellatierra S.A., Barcelona, España (1982).
- González Fernández José A. (coordinador).- **Teoría y Práctica de la lucha contra la Corrosión**, CENIM, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid (1984).
- Hudson, J.C., Stanners, J.F.- **J. Appl. Chem.**, 3, 186 (1953).
- Rascio, V., Bruzzoni, W.O., Bastida, R., Rozados, E. **Protección de superficies metálicas**, LEMIT, La Plata, Argentina (1976).
- Rozenfeld, I.L.- **Atmospheric corrosion of metals**, NACE (1972).
- Shreir, L.L.- **Corrosion**, Vol. 1, **Metal/Environment Reactions.** Ed. NewnesButterworths, Gran Bretaña (1976).

METODOS PARA ESTUDIAR LA CORROSION DE METALES

RECUBIERTOS CON MATERIALES POLIMERICOS

A.R. Di Sarli*

*** CIDEPINT y Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.**

INTRODUCCION

Los métodos para estudiar tanto la cinética de los procesos de corrosión de sustratos metálicos recubiertos como las propiedades protectoras de los recubrimientos son numerosos y varios han producido importantes resultados. Las medidas eléctricas que proveen datos válidos para predecir la vida útil de un sistema metal/recubrimiento incluyen la determinación de la resistencia de polarización del metal y de la conductividad eléctrica del recubrimiento utilizando corriente continua, de la impedancia en función de la frecuencia, de la resistencia equivalente a una frecuencia constante, de la relación entre componentes capacitivos y resistivos a una frecuencia constante y, últimamente, de la determinación de los parámetros fisicoquímicos que gobiernan el comportamiento protector de la película orgánica y los procesos de corrosión del sustrato metálico, a través de la técnica coulométrica.

Como método alternativo y/o complementario de los anteriores, la medida del potencial de corrosión también suministra importante información acerca de la evolución de los procesos de corrosión que pueden llegar a desarrollarse sobre el metal recubierto. El movimiento del potencial de corrosión hacia valores más nobles se interpreta como un aumento de la relación área catódica/área anódica e indica que el agua y el oxígeno han atravesado el recubrimiento y alcanzado la interfase metal/membrana. Inversamente, un desplazamiento del potencial de corrosión en dirección menos noble es representativo de un incremento de la relación área anódica/área catódica y que la velocidad de corrosión está comenzando a ser significativa. Potenciales crecientemente positivos con el tiempo sugieren que las reacciones de reducción del oxígeno se están desarrollando localmente en la interfase metal/recubrimiento y que la delaminación empieza a ser importante. Por otro lado, cuando los potenciales son considerablemente más activos indican corrosión debajo del recubrimiento y representan la señal de que su vida útil es limitada.

Todo proceso de corrosión debe ser considerado según sus méritos y las técnicas de evaluación como complementarias más bien que competitivas. Aún cuando más de una técnica puede aportar la información requerida, el hecho que la misma se obtenga por más de un camino provee una mayor confiabilidad en los resultados y diferencias en detalles pueden sumar significación al panorama general.

CRITERIOS DE SELECCION

El concepto generalmente aceptado para evaluar la adecuación de una técnica determinada es que el peso de sus posibilidades menos el de sus limitaciones sea más importante frente a cualquier otro criterio.

Los criterios básicos son:

a) **Velocidad con que pueden obtenerse los datos.** Algunas técnicas proveen información virtualmente instantánea; otras son más lentas.

b) **Tipo de información obtenida.** Ciertas técnicas miden la velocidad de corrosión, otras la corrosión total o lo que es casi, pero no exactamente la misma cosa, el espesor remanente después de la corrosión. Otras proveen información sobre la distribución o el régimen de ataque.

c) **Aplicabilidad.** Una respuesta rápida se obtiene más fácilmente con técnicas electroquímicas, pero estas son, por supuesto, adecuadas sólo si el medio ambiente se comporta como un electrolito. Otras técnicas se pueden usar en medios gaseosos y fluidos no conductores así como también en electrolitos.

d) **Tipo de corrosión a ser evaluado.** La corrosión puede ser general (uniforme sobre toda la superficie atacada) o localizada (concentrada en lugares particulares, por ejemplo, en forma de picado o fracturas). La mayoría de las técnicas son más precisas cuando la corrosión es general, pero algunas de ellas pueden también arrojar al menos una pequeña luz sobre corrosión localizada.

e) **Facilidad de interpretación.** En la mayoría de los casos, interpretar los datos obtenidos es un procedimiento relativamente directo con tal que la técnica sea usada dentro de sus límites, aunque esto no implica que extraer las conclusiones apropiadas a partir de la interpretación de los datos obtenidos sea siempre tan simple. Algunos resultados son más difíciles de interpretar que otros pero con cualquier técnica la tarea es mucho más difícil si la misma se usa cerca de los límites de su aplicabilidad. Algunos métodos son técnicamente sofisticados, lo que tiende a limitar su uso en casos donde no se cuenta con el personal y la experiencia necesarias para aplicarlos; otros son mucho menos exigentes en este aspecto.

MEDIDAS DE PERDIDA DE PESO

Probablemente el método más común para la evaluación de la corrosión es la exposición en un medio dado de muestras o testigos de un material que se corroe y su posterior análisis.

Los factores a tener en cuenta en este tipo de ensayos son numerosos, debiéndosele otorgar a cada uno de ellos la importancia que se merece si se desea que los resultados obtenidos sean representativos de una realidad práctica. Entre tales factores pueden mencionarse: preparación (tratamiento de la superficie), forma y tamaño de la muestra, su ubicación y manipuleo, el medio electrolítico y el tiempo de exposición.

Las muestras deben ser pesadas antes y después de la exposición y la pérdida de peso se convierte en velocidad de corrosión usando la

siguiente fórmula:

$$V = \frac{K W}{A t D} = \frac{\text{(unidades de longitud)}}{\text{(unidad de tiempo)}} = \frac{L}{T}$$

donde:

V velocidad de corrosión.

K constante cuyo valor depende del sistema de unidades empleado (ver tabla).

t tiempo de exposición hasta la aproximación de la centésima de hora (h).

W pérdida de peso, aproximadamente al miligramo (corregida por cualquier pérdida durante la limpieza (g).

A área geométrica (cm²).

D densidad (g.cm⁻³).

Usando las unidades precedentes para t, A, W, y D, la velocidad de corrosión puede ser calculada en una variedad de unidades con el valor adecuado de K.

Unidades deseadas	Dimensiones	Constante K
m p y	milésimas de pulgada.año ⁻¹	3,45 x 10 ⁴
i p y	pulgadas.año ⁻¹	3,45 x 10 ³
mm y ⁻¹	milímetros.año ⁻¹	8,76 x 10 ⁴
i p m	pulgadas.mes ⁻¹	2,87 x 10 ²
μm y ⁻¹	micrones.año ⁻¹	8,76 x 10 ⁷
p s ⁻¹	picómetros.segundos ⁻¹	2,78 x 10 ⁵
g m ⁻² h ⁻¹	gramo.metro ⁻² .hora ⁻¹	1,00 x 10 ⁴ .D*
m d d	miligramo.decímetro ⁻² .día ⁻¹	2,40 x 10 ⁶ .D*
μg m ⁻² s ⁻¹	microgramo.metro ⁻² .segundos ⁻¹	2,78 x 10 ⁶ .D*

donde:

D* : densidad del metal en unidades coherentes con el sistema elegido.

Si se desea, estas constantes pueden ser usadas para convertir velocidades de corrosión de un juego de unidades a otro. Ej.: para convertir velocidades de corrosión expresadas en unidades X, en una velocidad expresada en unidades Y, multiplicar por Ky/Kx. Así, si V = 15 m p y, para encontrar la velocidad en p m s⁻¹:

$$15 \left(\frac{2,78 \times 10^5}{3,45 \times 10^4} \right) = 120,87 \text{ p m s}^{-1}$$

Estos valores, determinados a partir de la pérdida de peso,

suponen que la corrosión es uniforme sobre toda la superficie de las muestras. En la práctica, esto no es usualmente lo real; por lo tanto una evaluación completa deberá incluir una inspección visual del testigo para determinar el tipo de ataque, fundamentalmente cuando se sabe o se sospecha la existencia de corrosión localizada.

Las medidas de corrosión localizada pueden ser difíciles de realizar debido a que la cantidad de material afectado no guarda una relación directa con el daño causado.

La técnica usada para detectar corrosión intergranular, usualmente dependerá de la severidad del ataque y son necesarias secciones metalográficamente preparadas y pulidas para confirmar la presencia o ausencia del ataque.

Cuando los límites de los granos en la superficie de una muestra han sido completamente corroídos, los granos pueden llegar a dislocarse y en este estado, una baja magnificación (10 a 20X) en el examen con microscopio revelará un problema que sería visible a ojo desnudo si el tamaño de grano fuese grande. Al tacto, una muestra severamente atacada se sentirá "granulada" debido a los granos perdidos en la superficie.

Las medidas de pérdida de peso pueden emplearse para evaluar corrosión intergranular aunque la técnica no es demasiado satisfactoria por su baja sensibilidad en la detección de la cantidad de metal disuelto en los límites de grano, que es muy pequeña, aunque la profundidad del ataque sea significativa. La pérdida de peso es importante sólo en el caso en que granos enteros sean aislados del seno del metal y se separen de la muestra.

Los ensayos de corrosión por picado son generalmente semicuantitativos, involucrando una evaluación de la forma, número, tamaño y ubicación de las picaduras a ojo desnudo o con un aumento de 15X. Las medidas de cambio de peso también se usan a menudo y esta es una buena posibilidad porque el picado es a veces invisible cuando se examinan las superficies con baja magnificación, aunque hubiese ocurrido un extenso socavamiento de la superficie. Por lo tanto, la pérdida de peso indicará esto y demostrará la necesidad de un examen microscópico.

La pérdida de peso combinada con un recuento de las picaduras posibilitará cálculos de pérdida de peso por picadura, lo cual sería significativo si estas últimas fuesen todas aproximadamente del mismo tamaño. Desde el punto de vista práctico, la medida significativa es, usualmente, la profundidad de las picaduras.

ENSAYOS ELECTRICOS Y ELECTROQUIMICOS

Ensayos galvánicos

Un ensayo galvánico consiste en un par de electrodos fabricados de metales disímiles, usualmente bronce y acero recubierto o no. Los electrodos deben estar continuamente conectados uno al otro a través

de un medidor o registrador mientras los mismos estén expuestos al medio en estudio. Cuando los electrodos alcanzan el equilibrio con el medio, la corriente que fluye por el lazo externo se estabiliza y posibilita la lectura con un microamperímetro.

La cantidad de corriente que fluye está relacionada con la corrosividad del medio. En un medio no corrosivo, el flujo de corriente es bajo, mientras que en un medio corrosivo dicho valor es alto. Los ensayos galvánicos son usados para controlar cualitativamente cambios en la velocidad de corrosión del sistema.

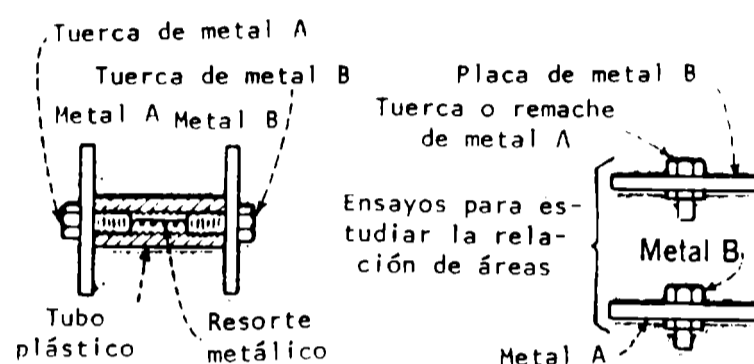


Figura 1.- Corrosión galvánica de un sistema.

La Fig. 1 muestra un sistema típico para ensayos galvánicos. Las limitaciones de este método son: a) generalmente es más aplicable a medidas de corrosión en presencia de oxígeno disuelto que al ataque con anhídrido carbónico o sulfuro de hidrógeno encontrado en ciertos sistemas; b) está sujeto a las mismas limitaciones, considerando las incrustaciones, que la pérdida de peso y otros ensayos.

Medidas de polarización lineal

Esta técnica mide velocidades instantáneas de corrosión usando un fenómeno electroquímico conocido como "polarización lineal". El método implica la medida de la corriente requerida para cambiar, en unos pocos milivoltios, el potencial eléctrico de una muestra que se corroe en un fluido conductor. Se ha demostrado que en tanto el cambio de potencial de los electrodos no supere los 10 a 20 mV, la velocidad y la naturaleza de las reacciones de corrosión no son perturbadas y la cantidad de corriente necesaria para efectuar el cambio de potencial es proporcional a la corriente de corrosión.

La relación puede describirse matemáticamente como:

$$I_{corr} = K I_{ap} / \Delta E$$

donde:

I_{corr} corriente de corrosión de la muestra.

- ΔE cambio de potencial en la muestra.
 I_{ap} corriente aplicada requerida para cambiar el potencial eléctrico de la muestra en ΔE .
 K constante de proporcionalidad.

Así, si el valor de K es conocido, la medida de la cantidad de corriente requerida para cambiar el potencial en una cantidad conocida posibilita el cálculo de la corriente de corrosión. Más directamente, la velocidad de corrosión de una muestra de acero en m p y (milésimas de pulgada de penetración por año) puede ser calculada por la siguiente fórmula:

$$mpy = \frac{I_{corr}}{A} \frac{0,46 K}{\Delta E (V)} \frac{I_{ap} \cdot 10^{-6} (Amper)}{A (cm^2)}$$

donde:

A área superficial del espécimen que se corroe.

Esta fórmula puede ser derivada de la primera relación usando las leyes de Faraday y suponiendo que la velocidad a la cual el metal se disuelve debido a la corrosión es proporcional a la corriente de corrosión por unidad de área superficial.

En la práctica, la constante (0,46 K) puede ser compensada por el instrumento y ambos, el área (A) de la muestra o electrodo y el cambio de potencial (ΔE) son colocados en valores fijos.

Así, el instrumento puede ser calibrado para dar una lectura directa en m p y.

Los instrumentos de polarización lineal de que se dispone pueden usar dos o tres electrodos en diferentes configuraciones para la medida de velocidades de corrosión.

Sistema de dos electrodos

En este caso, un pequeño potencial (aproximadamente 10 mV) se aplica a través de los electrodos. Esto aumenta levemente la actividad anódica de un electrodo mientras en el otro tiene lugar una pequeña protección catódica. La diferencia de potencial entre los electrodos genera un pequeño flujo de corriente a través de la solución. Esta corriente (que se mide) es proporcional a la corriente de corrosión (y a la velocidad de corrosión) del sistema que se corroe. Pero si se usa esta corriente, la velocidad sería inexacta por dos razones principales:

a) La corriente debe superar la resistencia de la solución y de cualquier película (óxidos, pinturas, etc.) existente entre los dos electrodos; si esta resistencia es alta, reducirá la corriente e indicará una velocidad de corrosión menor que la real y esto puede permitirse si se conoce el valor de tal resistencia y se dispone de la tabla de calibración del instrumento.

b) Se supone que no existe una diferencia de potencial entre

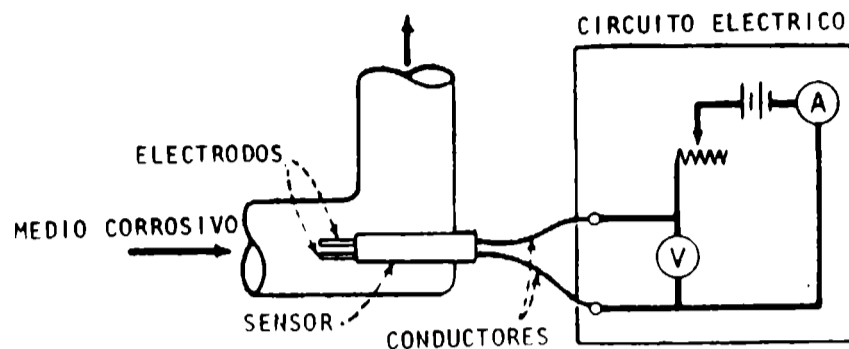


Figura 2.- Sistema de polarización lineal con dos electrodos.

dos electrodos iguales que se corroen bajo las mismas condiciones ambientales; esto podría no ser así y para superar esta incertidumbre, la polaridad del potencial aplicado se invierte y la corriente se mide nuevamente. El promedio de las dos corrientes es usado para obtener la velocidad de corrosión en la tabla.

Un esquema de la instalación y el circuito se muestran en la Fig. 2.

Sistema de tres electrodos

En este caso (Fig.3), la primera inexactitud en el sistema de dos electrodos causada por la corriente es reducida al mínimo al poderse compensar la caída óhmica.

La corriente es aplicada en un circuito auxiliar para producir una diferencia de potencial de 10 mV. entre el espécimen y un electrodo de referencia del mismo material y preparación superficial que el electrodo ensayado.

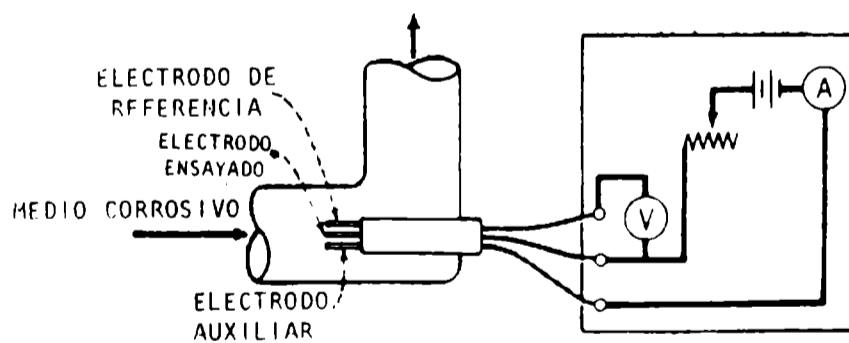


Figura 3.- Sistema de polarización lineal con tres electrodos.

Esto no supera la segunda inexactitud y admitiendo la existencia de una diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y de referencia es necesaria una inversión de la polaridad.

Un mayor refinamiento del sistema de tres electrodos evita la segunda inexactitud al introducir, en el circuito de medida del potencial, un cero ajustable tal que cualquier diferencia de potencial entre los electrodos de referencia y de trabajo puede ser inmediatamente anulada antes de medir. Por lo tanto, cuando se aplica una corriente para producir un cambio de 10 mV, este es, específicamente, un cambio de 10 mV en el potencial del electrodo de trabajo.

El instrumental necesario para realizar las medidas consta de una fuente de corriente continua y un voltímetro con alta impedancia de entrada. La fuente se conecta a través de los dos electrodos y se aplica una corriente suficiente para polarizar al electrodo de ensayo en 10 mV. El potencial del electrodo de prueba se mide con referencia a un tercer electrodo no polarizado con el voltímetro de alta impedancia de entrada.

Las **técnicas de polarización lineal** son usadas para evaluar corrosión en el laboratorio o en planta. Antes de hacer una medida se debe permitir que la reacción llegue al equilibrio. Esto puede emplear algunos minutos o demorar horas; por eso las medidas deben hacerse a intervalos. Generalmente, cada medida involucra la aplicación de una corriente por varios minutos.

Aunque fundamentalmente pensada para la evaluación de corrosión uniforme, la técnica ha sido usada para determinar la susceptibilidad a la corrosión localizada (picado). La premisa detrás de tales evaluaciones es que el picado tiene lugar cuando hay una distribución irregular de áreas anódicas y catódicas en la superficie (es decir, los pits o picaduras se forman en ánodos aislados). Si dos electrodos iguales que se corroen libremente se encuentran a potenciales diferentes en el mismo medio, ello es una indicación de la existencia de una distribución irregular de la corrosión y que podría tener lugar picado.

Cuanto mayor es la diferencia de potencial entre electrodos muy próximos, idénticos y que se corroen libremente, mayor es la probabilidad que exista picado en estos electrodos. A pesar de algunos éxitos enunciados, se requiere más experiencia para evaluar la seguridad y el rango de aplicación de esta técnica cuyas ventajas y limitaciones se enumeran a continuación.

Entre las **ventajas** pueden citarse:

- a) La velocidad de corrosión puede ser medida instantáneamente y en cualquier momento, una vez que se alcanzó el equilibrio.
- b) Las muestras ensayadas no tienen que estar a la vista ni ser removidas para hacer la medida. El instrumento y el panel de control pueden estar lejos de la muestra.
- c) Los cambios en el proceso pueden ser seguidos y, según el caso, el proceso cambiado porque su velocidad puede ser medida instantáneamente y en cualquier momento.
- d) Pueden ser medidas tanto bajas (< 1 m p y) como altas

(> 1000 m p y) velocidades de corrosión.

e) Se dispone de instrumentos comerciales.

Entre las **limitaciones y precauciones** se pueden considerar las siguientes:

a) El medio corrosivo debe ser un electrolito líquido. El método no es bueno para gases o líquidos con baja conductividad tales como los hidrocarburos y tampoco para recubrimientos altamente resistivos. Los sistemas con tres electrodos necesitan una resistividad menor que aproximadamente $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, mientras que los sistemas de dos electrodos requieren una resistividad menor que $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$.

b) La velocidad de corrosión se calcula a partir de la expresión:

$$R = B \Delta I$$

donde:

B constante de la resistencia de polarización, que es calculada para el sistema o bien se usan tablas de calibración.

El valor de B puede variar con el tiempo y el medio corrosivo generando errores. Puesto que B también varía con el material que se utiliza, el método es restringido a menos que se usen tablas de calibración o muestras de diferente tamaño para distintos materiales.

c) Usualmente se indica corrosión uniforme, aunque se ha hecho algún progreso en la predicción del picado.

d) Deben evitarse los cortocircuitos entre electrodos debidos a los productos de corrosión, sólidos en las corrientes de flujo de procesos, etc.

e) La ubicación de la muestra a ensayar debe ser realizada con cuidado, ej., en un medio corrosivo que fluye, debe evitarse el "solapamiento" de un electrodo con otro. Para seguridad, los electrodos deben estar completamente sumergidos en el líquido, y los operadores ser prudentes en el uso de los datos de la porción ensayada del sistema, al evaluar las condiciones en otra porción.

Claramente, las ventajas pesan más que las limitaciones, pero esto no quiere decir que el método sea una solución universal; para su óptimo uso es necesario el conocimiento de cómo y dónde colocar las muestras de polarización lineal (deberían ser instaladas de tal manera que puedan ser fácilmente extraídas para su limpieza, inspección y reemplazo), y cómo interpretar los resultados.

DETERMINACION DE VELOCIDADES DE CORROSION A TRAVES DE MEDIDAS DE IMPEDANCIA

Las interfases electroquímicas, tales como la superficie de un metal en el que se está desarrollando un proceso de corrosión, pueden ser descritas como la combinación de elementos pasivos (resistores, capacitores e inductores) en un circuito eléctrico. Si una tensión alterna

es aplicada a éstos, la corriente resultante puede ser determinada usando la ley de Ohm:

$$\hat{\Delta V} = \hat{I} \cdot R$$

con tal que la resistencia R sea reemplazada por la adecuada expresión de la reactancia X del elemento pasivo en cuestión, es decir:

$$\hat{\Delta V}(t) = \hat{I}(t) \cdot X$$

donde:

$\Delta V(t)$ es la amplitud pico a pico de la señal de tensión alterna.

$I(t)$ es la amplitud pico a pico de la señal de corriente alterna.

La reactancia de un capacitor o inductor puede ser expresada en varias formas, siendo la más conveniente la que usa el número complejo $j = \sqrt{-1}$

$$X_R = R ; X_C = \frac{1}{j \omega C} ; X_L = j \omega L$$

donde:

X_C reactancia capacitiva (Ω).

ω frecuencia angular = $2 \cdot \pi \cdot f$ (cps).

f frecuencia (Hz).

C capacidad dieléctrica (F).

X_L reactancia inductiva (Ω).

L coeficiente de autoinducción (H).

El vector impedancia Z de una combinación de elementos queda completamente definido si se conoce su módulo $|Z|$ y su ángulo de fase (ϕ). Si se define a Z' y Z'' como sus componentes real e imaginaria respectivamente, resulta:

$$Z = Z' + jZ'' = |Z| \cos(\phi) + |Z| \text{sen}(\phi)$$

Puesto que las anteriores expresiones de la reactancia contienen a ω (frecuencia angular de la onda aplicada), tanto el módulo como el ángulo de fase del vector impedancia que representa la respuesta de un circuito que contiene elementos reactivos, variará a medida que lo hace ω .

Una forma útil de representar esta variación con la frecuencia es el diagrama de Nyquist, el cual consiste en graficar la curva que relaciona la componente real Z' con la imaginaria Z'' de la impedancia utilizando a la frecuencia como parámetro. Como cada punto de la curva corresponde a una frecuencia particular, si se une cada uno de estos puntos con el origen de coordenadas mediante un segmento, la longitud de éste es el módulo $|Z|$ y el ángulo que forma con la abscisa es el desfase ϕ .

Como ejemplo de la respuesta de una combinación en serie

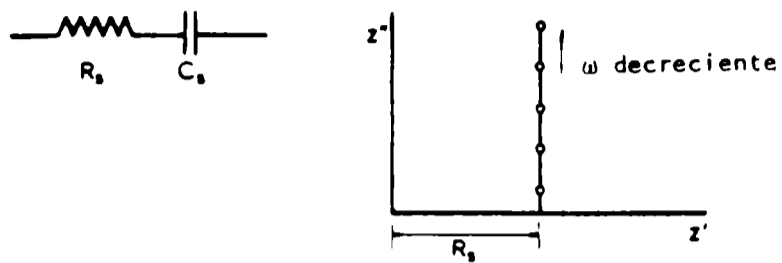


Figura 4.- Circuito en serie.

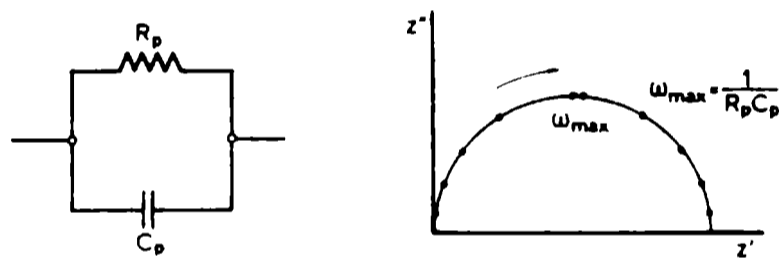


Figura 5.- Circuito en paralelo.

y en paralelo de una resistencia con un capacitor, se muestran las Figs. 4 y 5, conjuntamente con su diagrama Nyquist llamado también espectro de impedancia.

Para analizar la variación de la impedancia de una celda electroquímica con la frecuencia es conveniente considerar un hipotético circuito equivalente, que se define como la combinación en un circuito de elementos eléctricos pasivos que se comportan de manera similar a la del electrodo que se corroe. El circuito equivalente propuesto por Randles (Fig. 6) tiene amplia aplicación en varios sistemas electroquímicos.

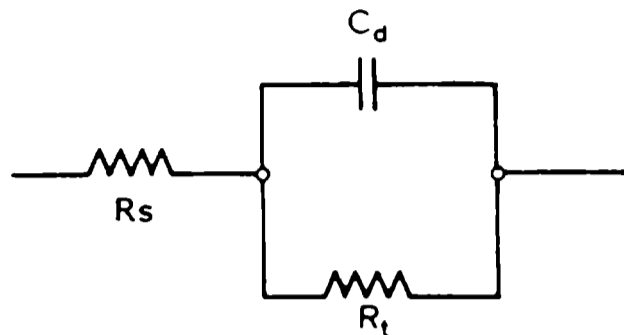


Figura 6.- Circuito equivalente propuesto por Randles .

donde:

R_s resistencia de la solución + resistencia de cualquier tipo de película existente en la interfase metal/solución.

R_t resistencia del proceso de transferencia de cargas.

C_d capacidad de la doble capa electroquímica en la interfase metal/solución.

El valor de R_t determina la velocidad de la reacción de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la interfase. En un sistema controlado por activación, esta es la cantidad medida con la técnica de polarización lineal, es decir, $R_t = R_p$. Además, puede ser utilizada en la ecuación de Stern-Geary para calcular la densidad de corriente de corrosión:

$$i_{corr} = \frac{ba \cdot bc}{2.3 (ba + bc)} \frac{1}{R_t} = \frac{B}{R_t} = \frac{B}{R_p}$$

donde ba y bc son las pendientes de Tafel de las reacciones anódica y catódica respectivamente.

En la práctica R_t y C_d no son elementos lineales; su valor depende del voltaje aplicado. Esta dificultad puede ser superada considerando la respuesta de la celda a un voltaje sinusoidal de una frecuencia simple ω y de amplitud suficientemente pequeña para que la no linealidad de la respuesta de la celda sea despreciable.

El comportamiento de un circuito equivalente en términos de un diagrama de Nyquist se muestra en la Fig. 7. El eje horizontal (abscisa) representa la parte real de la impedancia de celda, i.e, la componente resistiva y el eje vertical (ordenada) la componente imaginaria, es decir, la reactancia.

A altas frecuencias, generalmente mayores de 10 KHz, el capacitor C_d conduce fácilmente y elimina efectivamente la influencia de R_t , permaneciendo sólo R_s . A medida que la frecuencia disminuye, C_d conduce cada vez menos y la respuesta sigue un semicírculo. A bajas frecuencias, el capacitor cesa de conducir y la impedancia de celda es la suma de $R_s + R_t$.

En la práctica, la situación anterior, donde la velocidad es controlada puramente por activación, rara vez ocurre y usualmente se

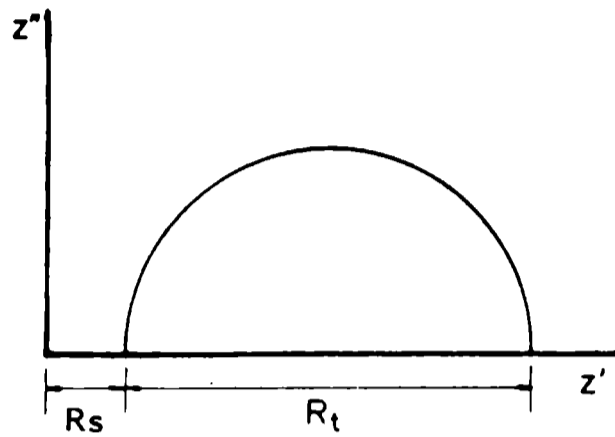


Figura 7.- Diagrama de Nyquist para el circuito de Randles.

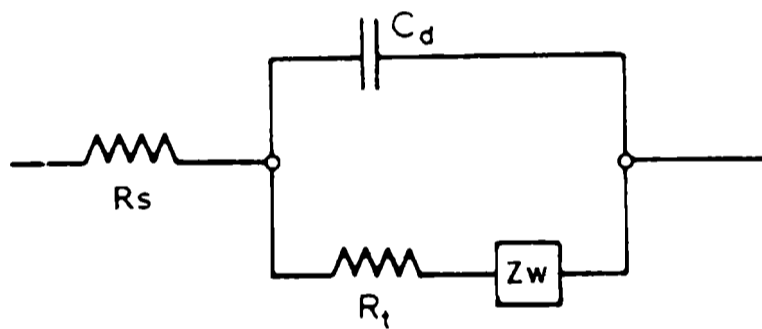


Figura 8.- Circuito de Randles modificado por la presencia de control difusional.

presentan complicaciones debidas a efectos de concentración (difusión). Para tener en cuenta esto, es necesario introducir un nuevo elemento en el circuito, Z_w , en serie con R_t , como muestra la Fig. 8.

Z_w (la impedancia de Warburg), describe la impedancia relacionada con los procesos de difusión y concentración y tiene la forma de un número complejo:

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} (1-j) \operatorname{tgh} [K \cdot \sqrt{\omega/D}]$$

donde:

σ coeficiente de Warburg.

D coeficiente de difusión de la especie activa.

K espesor de la película difusional.

El término entre corchetes se usa cuando el espesor de la película difusional originada por la circulación de una corriente continua (K_{cc}) es similar al espesor de la película difusional originada por la corriente alterna (K_{ca}), pero es despreciable (tiende a la unidad) si $K_{cc} \gg K_{ca}$, lo cual constituye el hecho más frecuente. En este caso, la expresión de Z_w implica que a cualquier frecuencia ω , las partes real e imaginaria de la impedancia son iguales y proporcionales a $\omega^{-1/2}$. En el diagrama del plano complejo, esta impedancia se representa por una línea recta a 45° respecto de los ejes.

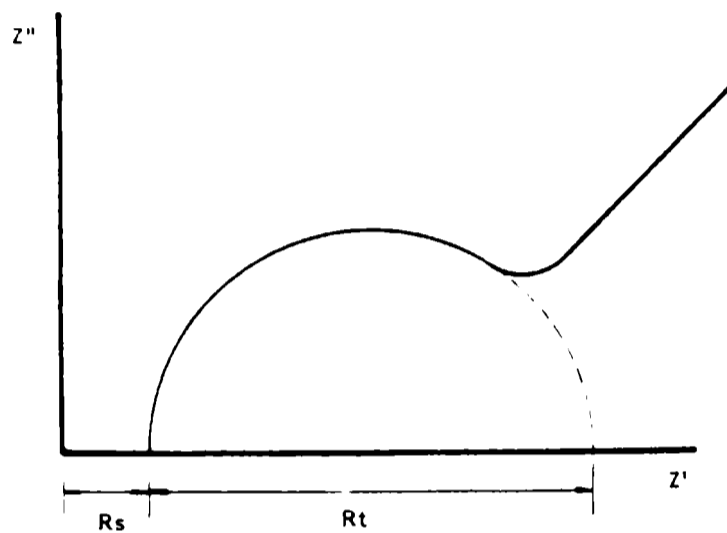


Figura 9.- Espectro de impedancias del circuito modificado de Randles.

A altas frecuencias, el término $\omega^{-1/2}$ es pequeño ya que la impedancia de Warburg describe un proceso de transferencia de masa que involucra difusión iónica; en consecuencia se observa sólo a bajas frecuencias, siendo la respuesta completa similar a la mostrada en la Fig. 9.

El coeficiente de Warburg, σ , se define como:

$$\sigma = \frac{RT}{2 n^2 F^2} [(C_R D_R)^{-1/2} + (C_O D_O)^{-1/2}]$$

donde:

R constante general de los gases.

T temperatura absoluta.

n N° total de electrones puestos en juego.

F constante de Faraday.

C_R concentración de la especie reducida.

D_R coeficiente de difusión de la especie reducida.

C_O y D_O son, respectivamente, la concentración y el coeficiente de difusión de la especie oxidada.

MEDIDAS DE IMPEDANCIA EN LA PRACTICA

Se dispone de varias técnicas para la medida de impedancia en celdas de corrosión. La experiencia indica que las medidas deben ser tomadas en un intervalo de frecuencias que depende del sistema particular estudiado y que puede variar entre 10^6 y 10^{-3} Hz. Las medidas pueden llevarse a cabo usando dos electrodos planos o un potenciostato adecuado y el sistema de tres electrodos.

Técnica del osciloscopio

La impedancia puede medirse utilizando un osciloscopio X-Y y un adecuado generador de ondas por medio de un circuito como el de la Fig. 10.

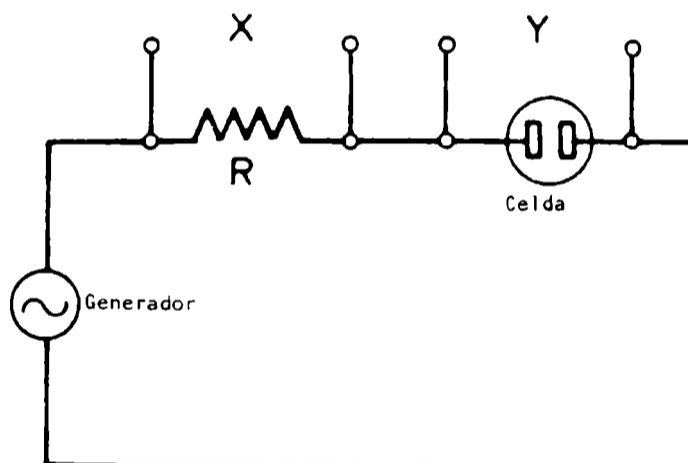


Figura 10.- Circuito elemental para medidas de impedancia en sistemas con dos electrodos.

El osciloscopio está conectado con la entrada vertical (Y) a través de la celda y con la entrada horizontal (X) a través de un resistor para medir la corriente. Una tensión alterna se aplica a la combinación resistor-celda usando la señal del generador, cuya tensión de salida es ajustada para dar un valor no mayor a 5 mV pico a pico en la celda. La pantalla del osciloscopio toma la forma de una elipse (Figura de Lissajous). La medida de tres dimensiones de la elipse (Fig. 11) suministra toda la información necesaria para calcular el módulo del vector impedancia $|Z|$ y el ángulo de fase ϕ a la frecuencia f seleccionada.

Teniendo en cuenta la ganancia de los amplificadores del osciloscopio y el valor de la resistencia R, resulta:

$$|Z| = \frac{A}{B} \quad \text{y} \quad \text{Sen } \phi = \frac{C}{A}$$

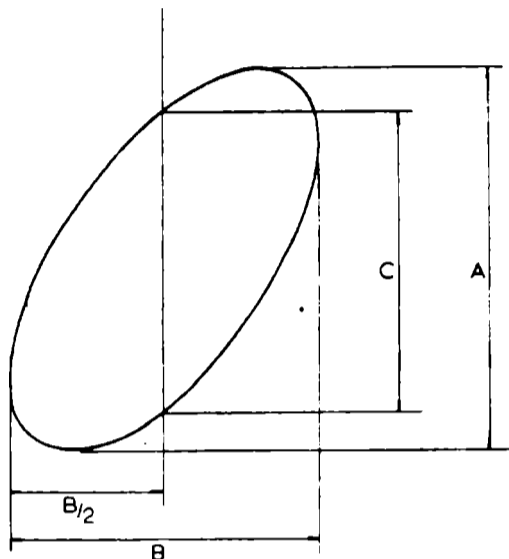


Figura 11.- Determinación de parámetros a partir de las figuras de Lissajous.

A las frecuencias más bajas (< 10 Hz) es esencial el uso de osciloscopio con memoria. Las medidas de impedancia a frecuencias hasta 0,1 Hz presentan pocos problemas, pero por debajo de este valor, la principal desventaja de la técnica es su sensibilidad a los ruidos, generados externamente o bien en la misma celda. Un cuidadoso "apantallamiento" puede reducir el ruido externo hasta un nivel aceptable, en cambio los ruidos en los electrodos son más difíciles de eliminar.

En la práctica, las condiciones de no equilibrio pueden causar una apreciable fluctuación en los potenciales de reposo o corrosión de los electrodos (de trabajo y auxiliar). Esta fluctuación es usualmente lenta pero resulta en la distorsión de las figuras (elipses) de Lissajous y hace imposible obtener medidas exactas a bajas frecuencias.

Técnicas digitales

Las medidas de impedancia pueden realizarse con un alto grado de exactitud usando modernas técnicas digitales. Los analizadores de la función de transferencia (AFT) usan técnicas digitales para la generación de ondas sinusoidales que tengan amplitud y frecuencias estables. Los correladores digitales son usados para comparar las dos ondas, calcular y mostrar la información respecto a la magnitud de la impedancia y el ángulo de fase para un circuito de dos electrodos como se muestra en la Fig. 12.

Puesto que el amplificador tiene una impedancia de entrada que tiende a infinito y por lo tanto consume muy poca corriente, la que

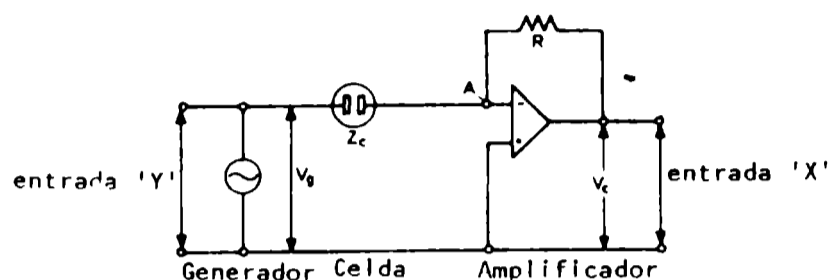


Figura 12.- Circuito mejorado para medidas de impedancia con dos electrodos.

circula por ambos lazos es la misma y, por la ley de Ohm:

$$IZ_c = V_e \quad \text{e} \quad IR = V_s$$

de donde:

$$Z_c = R \frac{V_e}{V_s}$$

El AFT medirá la relación entre las tensiones de entrada y de salida (V_e/V_s) y como R es conocida puede ser calculada la impedancia de celda, Z_c . Esta configuración también posibilita que la tensión a través de la celda sea fácilmente controlada y se mantenga siempre igual a V_e (tensión a la salida del generador).

Siempre que para R (ganancia del circuito simplificado) se elija un valor adecuado para mantener un factor de realimentación razonablemente alto, el amplificador operacional introducirá un error muy pequeño en la medida obtenida. Modernos amplificadores operacionales están caracterizados por impedancias de entrada del orden de $10^{14} \Omega$; esto hace que usando una R adecuada puedan ser medidas impedancias de hasta $10^{12} \Omega$ con un alto grado de exactitud.

Las técnicas digitales de correlación son selectivas en frecuencia; pueden mejorar la relación señal/ruido en varios órdenes de magnitud reduciendo el ancho de banda de la respuesta a sólo la frecuencia de medida. Así, señales profundamente encubiertas en ruidos podrían ser detectadas.

Esto hace al AFT especialmente útil para medidas en medios "ruidosos" tales como las celdas electroquímicas.

Se puede mejorar la exactitud de la medida integrando sobre

un número grande de ciclos de la frecuencia aplicada.

Medidas potenciostáticas

Las celdas de dos electrodos son útiles para determinar velocidades de corrosión en el potencial de reposo. Se puede obtener también adicional a potenciales desplazados del potencial de reposo; con este fin, es necesario usar una celda de tres electrodos en combinación con un potenciostato. Uno de los métodos más adecuados es el mostrado en la Fig. 13.

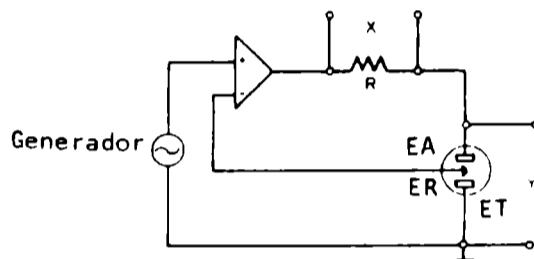


Figura 13.- Circuito para medidas de impedancia empleando un potenciostato.

El generador G, está conectado a la entrada externa del potenciostato. La entrada del sensor de corriente del AFT está conectada entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Esta distribución no convencional tiene la ventaja de eliminar cualquier cambio de fase que ocurra en el potenciostato.

El contraelectrodo debe tener un área mucho mayor que la del electrodo de trabajo para que su impedancia pueda ser despreciada. El voltaje de referencia impuesto por el potenciostato puede ser usado para polarizar al electrodo de trabajo en la cantidad deseada.

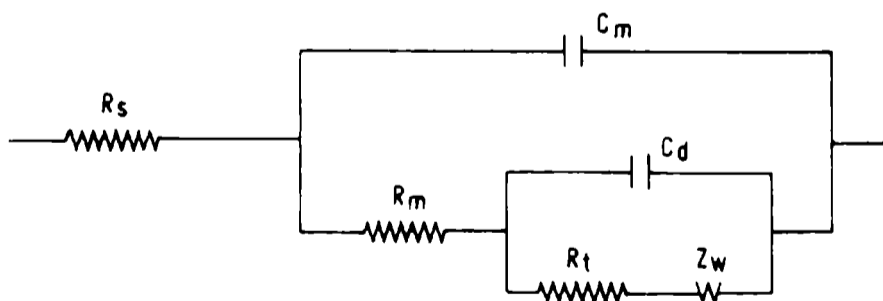


Figura 14.- Circuito equivalente simplificado del sistema solución/recubrimiento/metal.

Cuando se incorpora un recubrimiento orgánico al sistema descrito, el modelo general de circuito eléctrico equivalente propuesto para simular las interfaces metal/recubrimiento/solución se representa en la Fig. 14.

Donde:

C_m capacidad dieléctrica de la película orgánica.

R_m resistencia de los poros de la película orgánica a la penetración de iones.

R_s , R_t , C_d y Z_w tienen el significado indicado anteriormente.

El valor de C_m representa una medida de la constante dieléctrica del recubrimiento y suele incrementarse con el tiempo debido a la absorción de agua e iones presentes en el electrolito.

La resistencia R_m se asocia a la relativa facilidad con que las especies iónicas pueden atravesar el recubrimiento y alcanzar la superficie del metal, siguiendo caminos o poros resultantes de las imperfecciones, ya sean éstos intrínsecos o producidos en servicio. Su valor depende del tamaño, movilidad y carga de los iones así como también del número y dimensiones de los poros por unidad de área electródica. La magnitud de R_m decrece debido al progresivo deterioro de la película.

En estos sistemas es posible detectar tres fases (tiempos cortos, intermedios y largos), cuyos diagramas de impedancia se describen, respectivamente, en la Fig. 15, así como también los circuitos equivalentes asociados a cada uno de ellos.

Inicialmente (Fase I) cuando el recubrimiento está intacto, el diagrama complejo muestra una línea recta, desplazada un cierto ángulo con respecto al eje real, debido a que C_m no es un capacitor ideal. En este caso, se define el comportamiento del sistema como "netamente capacitivo" y se lo asocia con una alta capacidad dieléctrica del recubrimiento en paralelo con una elevada resistencia en los poros.

A tiempos crecientes, la degradación de la cubierta origina la formación y crecimiento de poros o caminos, con lo cual la resistencia en los poros disminuye y a las frecuencias más bajas el espectro adquiere la forma de un arco de circunferencia (Fase II, cupla $R_m C_m$).

Finalmente, cuando se desarrollan procesos de corrosión en el sustrato metálico recubierto (Fase III), el espectro de impedancia puede adoptar diferentes formas según cual sea la etapa controlante (proceso más lento) de la corrosión. Así, si está controlada por el proceso de transferencia de carga, el diagrama en el plano complejo muestra dos arcos de circunferencia; el correspondiente a altas frecuencias se atribuye a la presencia de la cubierta orgánica (cupla $R_m C_m$) mientras que el de bajas frecuencias corresponde al proceso electroquímico de corrosión en la interfase metal/solución (cupla $R_t C_d$). Si en cambio el control antes mencionado es por transferencia de materia, el arco, a altas frecuencias, atribuido a la cubierta es seguido por una línea recta que forma un ángulo de 45° con respecto al eje real. Una tercera posibilidad es un control mixto en cuyo caso el diagrama estará formado por dos semicírculos, seguidos de una línea recta.

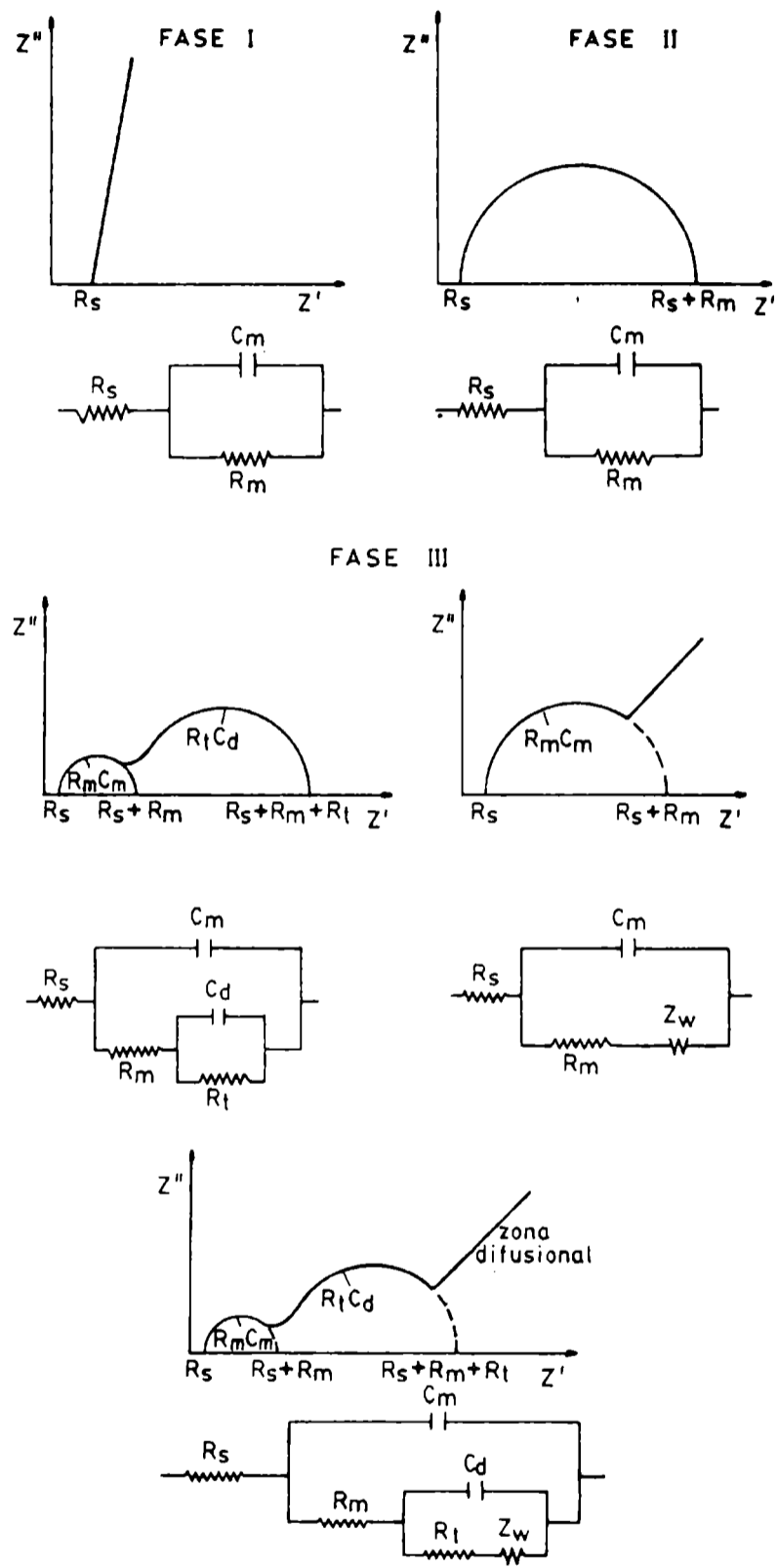


Figura 15

Cuando las constantes de tiempo de estos sistemas, definidas por los productos $RmCm$ y $RtCd$, no están suficientemente alejadas entre sí (Fig. 16), se dificulta el análisis exacto del espectro de impedancias, debiéndose recurrir a técnicas de ajuste numérico que permiten clarificar notoriamente este tipo de situaciones.

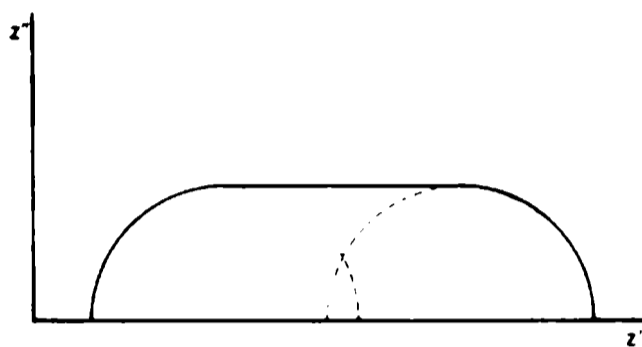


Figura 16.- Indefinición del diagrama de Nyquist .

En base a lo expuesto, se puede concluir que la técnica de impedancia es una poderosa herramienta para estudiar el comportamiento de sistemas tan altamente complejos como el que nos ocupa, así como también el de aquéllos que ofrecen una muy baja conductividad (hidrocarburos, metales empotrados en concreto, etc.).

Las velocidades de corrosión, determinadas de esta manera, son suficientemente exactas para muchas situaciones prácticas en que es posible el análisis gráfico basado en conceptos desarrollados sobre circuitos equivalentes.

Técnica coulóstática o de pulso de carga

El método implica la inyección de una cantidad de carga (q) conocida en el electrodo de trabajo (metal pintado) para apartarlo de su potencial de corrosión y el registro de la curva de relajación del sobrepotencial $\eta(t)$ para su análisis.

El circuito eléctrico a utilizar se muestra en la Fig. 17.

Para cargar el capacitor ($C1$) con un potencial conocido se usa la fuente de corriente continua (DCPS), manteniendo el relay (Re) en la posición 1. Antes de proporcionar la carga al electrodo de trabajo (WE), se cancela la diferencia de potencial entre WE y el contraelectrodo (CE) mediante el empleo de un potenciómetro compuesto por un resistor variable (VR) y una batería ($B1$), lográndose así que el registro sea sólo el del sobrepotencial $\eta(t)$, cuando Re está en la posición 2.

Para aumentar la sensibilidad del sistema de medida, incrementando la impedancia de entrada y reduciendo la perturbación (q) al mínimo, se emplea un amplificador operacional (OA).

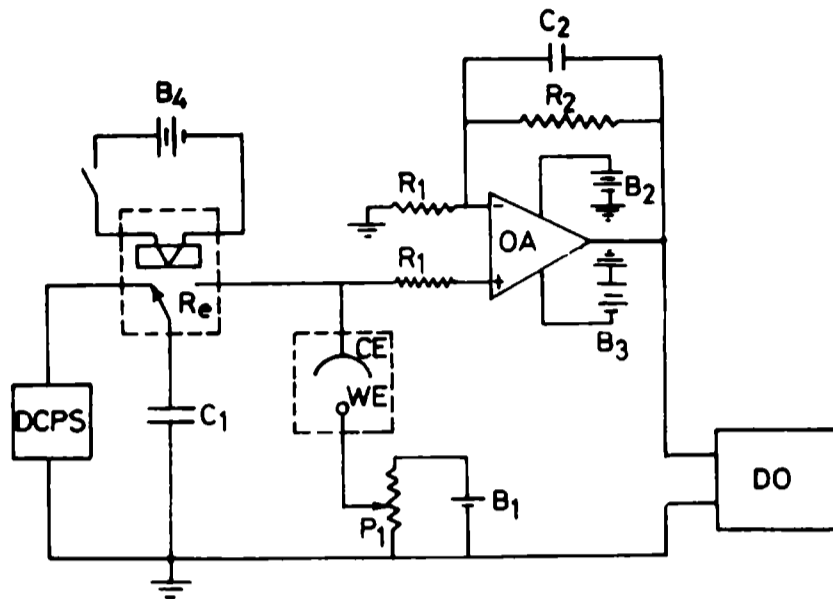


Figura 17.- Esquema del circuito eléctrico utilizado en la técnica coulométrica.

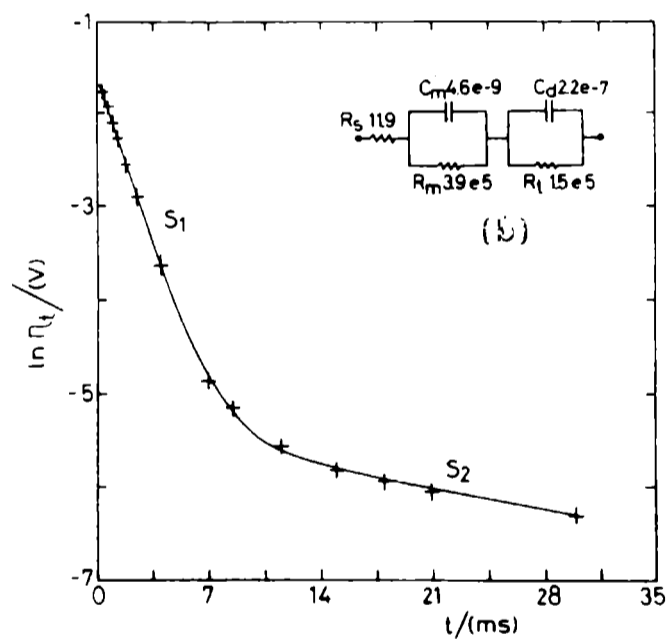


Figura 18.- (a) Gráfico de $\ln \eta_t$ vs t de la celda con los valores indicados en (b).
 $q = 1,02 \cdot 10^{-9} \text{ C}$
 ++++++ curva experimental; — curva teórica.

Para la interpretación física de los resultados, el modelo de circuito equivalente de la interfase metal/recubrimiento/electrolito debe considerar, además de lo comúnmente usado para representar la interfase metal/electrolito, los parámetros propios de la cubierta orgánica.

Si como primera aproximación se supone un sistema libre de defectos en el recubrimiento, el modelo de circuito equivalente (b) y su respuesta (a) a una perturbación (q) se observan en la Fig. 18, donde se definen dos pendientes (S_1 y S_2) las cuales, de acuerdo con la teoría del modelo de circuito equivalente adoptado, corresponde a:

$$S_1 \equiv (R_m C_m)^{-1} \quad \text{y} \quad S_2 = (R_t C_d)^{-1}$$

donde:

- R_s resistencia del electrolito (Ω).
- R_m resistencia en los poros de la película orgánica (Ω).
- C_m capacidad dieléctrica de la película orgánica (F).
- R_t resistencia de transferencia de cargas del metal (Ω).
- C_d capacidad de la doble capa electroquímica (F).
- S_1 pendiente de la recta que ajusta la curva de relajación a tiempos cortos; está definida por la inversa de la constante de tiempo del polímero.
- S_2 pendiente de la recta que ajusta la curva de relajación a tiempos largos; está definida por la inversa de la constante de tiempo del proceso faradaico.

Los valores de R_m , C_m , R_t y C_d se calculan en base a algoritmos matemáticos que surgen de la resolución analítica del circuito de medida simplificado mostrado en la Fig. 19, de la que se obtiene la siguiente fórmula como expresión final para la respuesta transitoria del sobrepotencial a la señal de excitación aplicada:

$$\eta(t) = I_1(t)R_s + (I_1(t) - I_2(t))R_m + (I_1(t) - I_3(t))R_t$$

La curva teórica de relajación de $\eta(t)$ obtenida mediante esta expresión, se compara gráficamente con la experimental $\eta(t_i)$. Para el ajuste de los parámetros R_m , C_m , R_t y C_d del modelo se utiliza un algoritmo de regresión hasta que la diferencia entre ambas curvas, y en consecuencia, entre los parámetros que las definen sea mínima (< 1 %).

Finalmente, las velocidades de corrosión (aparente y real) del sustrato metálico se estiman por medio de la ecuación de Stern-Geary, donde la densidad de corriente de corrosión metálica aparente (extendida a toda el área del electrodo) se calcula por:

$$i_{\text{corr.ap}} = \frac{1}{R_t} \frac{1}{A_p} \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 (b_a + b_c)} = \frac{1}{R_t} \frac{1}{A_p} B$$

y la densidad de corriente de corrosión metálica ($A\text{ cm}^{-2}$) en las fallas del recubrimiento (real) por:

$$i_{\text{corr. r}} = \frac{1}{R_t} \frac{1}{A_r} \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 (b_a + b_c)} = \frac{1}{R_t} \frac{1}{A_r} B$$

donde:

A_r área de contacto directo entre el metal y el electrolito en la falla del recubrimiento = C_m/C_d (cm^2).

A_p área aparente del electrodo de trabajo (cm^2).

B constante de la resistencia de polarización de Stern-Geary (V).

b_a pendiente de Tafel anódica (V/década).

b_c pendiente de Tafel catódica (V/década).

C_d valor normal de la capacidad de la doble capa electroquímica en la interfase metal/electrolito ($20 \cdot 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$).

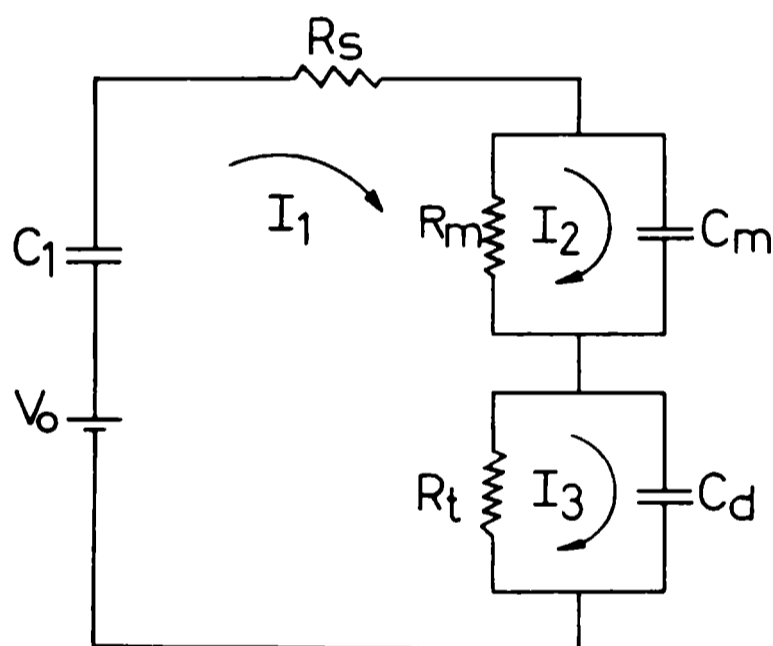


Figura 19.- Modelo del circuito eléctrico.

La secuencia de cálculo de los parámetros eléctricos (R_m y C_m) y electroquímicos (R_t , C_d , i_{corr}) se muestra en el diagrama de bloques simplificado de la Fig. 20.

Las conclusiones que surgen tras el desarrollo y empleo de esta técnica son las siguientes:

a) El método coulométrico es una técnica de relajación fácilmente aplicable a sistemas con alta impedancia tales como los metales cubiertos con pinturas.

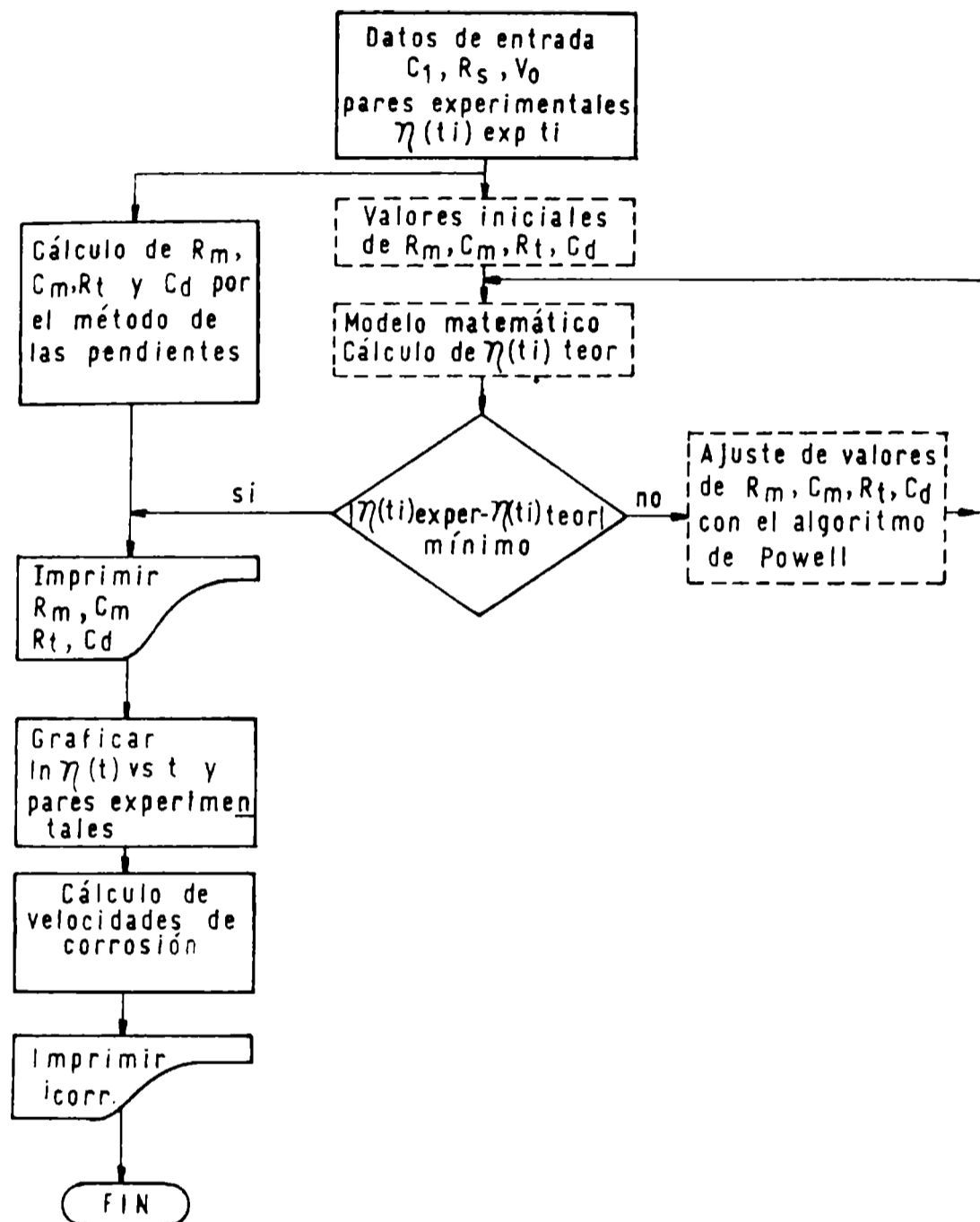


Figura 20.- Diagrama de bloques simplificado para el cálculo por computadora de los parámetros eléctricos (R_m y C_m) y electroquímicos (R_t , C_m , i_{corr}).

b) La variación del sobrepotencial se mide aplicando una corriente mínima entre los electrodos de trabajo y auxiliar. Esta perturbación mínima del sistema permite la realización de ensayos repetidos para establecer la confiabilidad de los resultados.

c) La instrumentación de las medidas resulta muy simple.

d) Las propiedades fisicoquímicas de las membranas y la velocidad de corrosión instantánea del sustrato metálico pueden ser fácilmente evaluadas a partir de los valores de R_m , C_m , R_t y C_d determinados por este método.

CONCLUSION

Nunca debe confiarse en un único método de control de la corrosión. Deben, si es posible, usarse varias técnicas simultáneamente y mantenerse registros completos porque la historia de un sistema, en general, proporciona una valiosa ayuda para la evaluación criteriosa de los pasos a seguir para contrarrestar los procesos de corrosión.

BIBLIOGRAFIA

- Beaunier, L., Epelboin, I., Lestrade, J.C., Takenouti, H.- **Surf. Technol.**, **4**, 237 (1976).
- Di Sarli, A.R., Aldasoro, R., Paús, G.F., Podestá, J.J.- **CIDEPINT-Anales**, **45** (1988).
- Henthorne, M.- **Chem. Engineering**, August **23**, 89 (1971).
- Kendig, M.W., Leidheiser, H.Jr.- **J. Electrochem. Soc.**, **123**, 982 (1976).
- Leidheiser, H. Jr.- **Corrosion Control by Coatings**, Science Press, Princeton, p. 143 (1979).
- Mansfeld, F., Kendig, M.W., Tsai, S.- **Corrosion**, **38**, 478 (1982).
- McDonald, A.A., Mc Kubre, M.C.H.- **Electrochemical impedance techniques in corrosion science. Electrochemical corrosion testing**, ASTM STP 727, Mansfeld, F. and Bertocci, U. Ed. American Society for Testing and Materials, p. 110 (1981).
- Menges, G., Schneider, W.- **Kunststofftechnik**, **12**, 265, 316 (1973).
- Piens, M., Verbist, R.- **Corrosion Control by Organic Coatings**, NACE, p.32 (1981).
- Potente, H., Braches, E.- **Adhesion**, **11**, 34 (1979).
- Reinhardt, G., Hahn, K.- **Plaste Kautschuk**, **22**, 56 (1975).
- Scantlebury, J.D., Ho, K.N.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **62**, 89 (1979).
- Szauer, J.- **Prog. Org. Coatings**, **10**, 171 (1982).
- Wolstenholme, J.- **Corros. Sci.**, **13**, 521 (1973).

**TECNICAS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA APLICADAS
AL CONTROL DE PROCESOS Y PRODUCTOS
DE LA INDUSTRIA DE PINTURAS**

R. L. Pérez Duprat*

*** Consejo Nacional de Investigaciones Científicas**

INTRODUCCION

Dentro del amplio espectro de radiaciones electromagnéticas (rayos X, ultravioleta, luz visible, infrarrojo, etc.) cada zona, con un contenido energético determinado, interacciona con las moléculas de los cuerpos sometidos a radiación, incrementándoles momentáneamente su energía. El incremento energético experimentado es de la misma magnitud que el fotón actuante ($E = h \cdot \nu$). La energía incorporada no es almacenada sino que se reemite en fracciones de segundo transformada en energía térmica o bien en otras frecuencias de radiación (fenómeno de fluorescencia).

El contenido energético de una molécula consta de diversos componentes. La **zona infrarroja del espectro dispone de energía equivalente a la consumida en movimientos vibratorio, rotacional y traslacional** y es en esas zonas en las que tiene lugar la interacción. En los materiales empleados en la manufactura de pinturas y barnices el intercambio se reduce prácticamente a transiciones de energía vibracional y la espectroscopía infrarroja se aplica a varios tipos de vibraciones de los átomos dentro de las posiciones de equilibrio que ocupan en la molécula.

Se distinguen **dos tipos o modos fundamentales de vibración:**

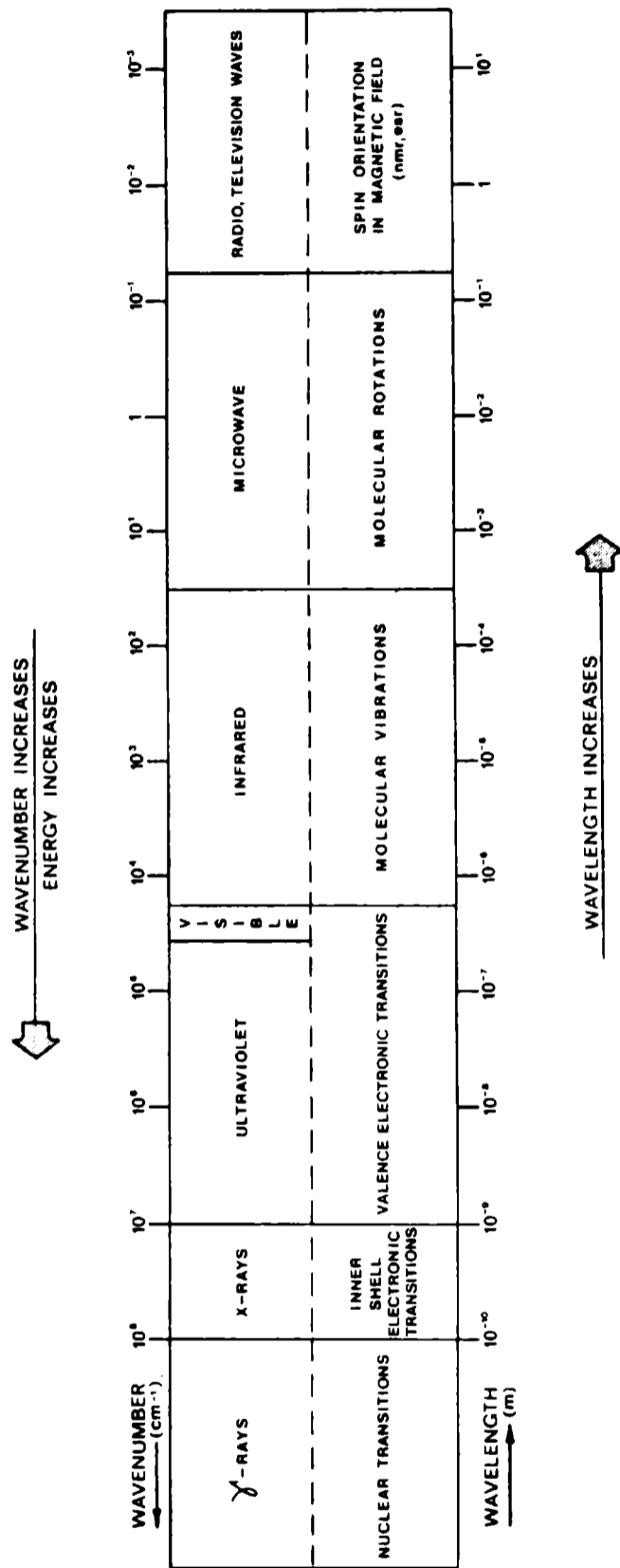
a) **modo de estiramiento**, que corresponde a un cambio de longitud de las uniones atómicas y

b) **modo de deformación**, relacionado con la modificación de ángulos entre uniones atómicas.

Si se considera a un par de átomos como constituyendo un oscilador armónico y se conoce la constante de la fuerza de unión y la masa reducida del grupo atómico es posible calcular, mediante una fórmula simple, la posición (frecuencia) espectral correspondiente al intercambio energético propio de esa unión atómica. La obtención o el registro de un espectro infrarrojo consiste en poner en evidencia la absorción de energía correspondiente a las diversas agrupaciones atómicas presentes en las moléculas del material analizado. Las agrupaciones atómicas idénticas, presentes en estructuras diversas, poseen energías de transición específicas que permiten seleccionar zonas determinadas del espectro en las que se produce la absorción de la radiación.

La zona de 3000 cm^{-1} , número de ondas por centímetro, es típica del estiramiento de la unión C-H; la zona de 1790 a 1650 cm^{-1} corresponde al estiramiento de la doble unión del grupo carbonilo, C=O; los anillos aromáticos absorben radiación a frecuencias de 900 a 690 cm^{-1} debido a la deformación fuera del plano del anillo de los átomos de hidrógeno no sustituidos que restan sobre él. Las tablas correspondientes a los valores de estas y otras frecuencias características de agrupaciones atómicas (frecuencia de grupo) constituyen la base para el análisis cualitativo y de las determinaciones estructurales por espectroscopía de infrarrojo.

No obstante lo enunciado, las vibraciones entre dos o más átomos no son independientes del resto de la molécula y dependerán de las masas de los átomos adyacentes y de efectos de inducción y resonancia electrónica.



Espectro electromagnético

La interacción y el acoplamiento de vibraciones fundamentales produce bandas de absorción de sobretonos o de combinación. En la **interpretación de un espectro** resultan factores de importancia la intensidad y la forma de las bandas de absorción. La intensidad de una banda es proporcional a la probabilidad de la transición entre el nivel de base y el estado excitado de la molécula. Una banda intensa indica un gran cambio en el momento dipolar de los átomos involucrados en la vibración. En el espectro de un material insertado en una matriz sólida aparecen frecuentemente bandas de absorción asimétricas, fenómeno denominado "efecto Christiansen", que obedece a diferencias en el índice de refracción entre el analito y la matriz.

Para la **obtención del espectro infrarrojo** de un material es necesario preparar especialmente la muestra y debe remarcarse que pueden lograrse resultados dispares si la misma es observada en fase sólida, en solución o eventualmente en fase gaseosa. Las condiciones de obtención del espectro deben ser perfectamente normalizadas a fin de evitar la aparición, desaparición, desplazamiento y/o ensanchamiento de bandas. Deben tomarse precauciones para que durante la preparación de la muestra no se produzcan modificaciones de estructura o rompimiento y formación de nuevos enlaces entre átomos que induzcan a error en la interpretación del espectro.

Los materiales empleados en la formulación y elaboración de cubiertas protectoras pueden estudiarse aplicando las diferentes técnicas que se indican a continuación.

TECNICAS EN FASE SOLIDA

a) **En películas libres o aplicadas sobre un sustrato.** Es el caso especial de los materiales poliméricos, que pueden intercalarse en el haz de radiación, con o sin material de soporte. Generalmente el material se disuelve en un disolvente adecuado y se extiende la solución como una delgada película sobre el material soporte (ventanas de celdas para líquidos, que son parte del equipo). Este material soporte es transparente a la radiación infrarroja. Pueden emplearse también como sustrato láminas de polietileno o superficies amalgamadas. Se deja evaporar el disolvente al aire o al vacío, con calefacción, se separa la película del sustrato y se monta para su observación.

b) **En pastillas o "mulls".** Los materiales que no producen película deben reducirse a un polvo impalpable, mezclándolos luego con un segundo material de espectro nulo (es decir 100 % transmisor), y de índice de refracción similar al de la muestra, a fin de impedir fenómenos de dispersión de la radiación que la desvían del detector, oscureciendo el espectro.

Cuando se aplica la técnica del "mull", 10 mg de sustancia se trabajan con pilón y mortero de ágata y gotas de Nujol (corte de aceite mineral parafínico, altamente refinado). La pasta obtenida se extiende entre placas de bromuro de potasio o de cloruro de sodio. Como el espectro del aceite mineral posee sus propias bandas de absorción, que interfieren con las de la sustancia analizada en la zona de 4000 a 1300 cm^{-1} , se suele emplear complementariamente como dispersante un polifluoruro de carbono, que interfiere solamente por debajo de 1300 cm^{-1} .

La técnica de pastillas o discos se basa en el hecho que los haluros de los metales alcalinos pueden prensarse en vacío, hasta formar un sólido

transparente. Se emplea comúnmente para dicho fin bromuro de potasio, cloruro de sodio, ioduro de cesio, etc., presentándose como único inconveniente la avidez de estas sustancias por el agua y por lo tanto la aparición de una banda correspondiente al estiramiento de la unión H-O a 3450 cm^{-1} y su flexión a 1640 cm^{-1} , interfiriendo en dicha zona con las bandas propias de la muestra.

TECNICAS EN FASE LIQUIDA

En este caso la muestra en estado líquido se coloca entre discos de haluros de metales alcalinos, que ofician de ventanas de celdas para infrarrojo, provistas o no de espaciadores de teflón o de plomo (desde 0,025 hasta 1,0 mm de espesor). Si el líquido es viscoso, se pueden depositar gotas sobre una de las ventanas y comprimirlo con la restante, de manera de obtener una película capilar entre ambas. Esta película (espesor 0,025 mm) es suficiente para obtener un espectro adecuado si se trata de fluidos de concentración 100 %. En el caso de soluciones se emplean celdas selladas recargables de paso o espaciamiento fijo y disolventes que no interfieran con las bandas de absorción propias de las muestras. Las muestras deben ser completamente solubles en los disolventes seleccionados y estos no deben reaccionar con el material disuelto.

Si el material a analizar es una pintura, debe procederse previamente a la separación de sus componentes (pigmento y vehículo) por centrifugación, diluyendo con el disolvente adecuado a fin de disminuir la viscosidad y facilitar así la separación del sólido. Se realizan varios lavados y luego se obtienen los espectros de cada material, separadamente.

En el caso de cubiertas protectoras aplicadas sobre una superficie y expuestas durante lapsos diversos a la acción de la intemperie o de equipos de envejecimiento acelerado, la observación resulta de interés a fin de comprobar modificaciones de la estructura o funcionalidad de los polímeros empleados, reconocer la similitud entre materiales de diferentes lotes, etc. Esto puede lograrse empleando diversos artificios, entre los que figuran la abrasión de la superficie mediante haluros alcalinos y la posterior conformación de discos transparentes (método ideal para determinar procesos de contaminación superficial) o la técnica de múltiples reflexiones internas, que permite obtener un espectro de la superficie de la película, hasta una profundidad de 3 a 5 μm . Finalmente debe citarse también el caso de la técnica de reflectancia especular, aplicable al caso de materiales transparentes que recubren sustratos de elevada reflectividad.

Considerando el interés práctico desde el punto de vista del control de las características de películas de pinturas y otros recubrimientos protectores que tienen las dos últimas técnicas mencionadas, se ampliarán a continuación algunos conceptos referentes a las mismas.

TECNICA DE MULTIPLE REFLEXION INTERNA

Consiste en poner en estrecho contacto la superficie a estudiar con un prisma trapezoidal de elevada refringencia para las frecuencias del infrarrojo. El material empleado en el cristal puede ser cloruro de plata, germa-

nio o un eutéctico de yoduro y bromuro de talio, transparentes a la radiación infrarroja y además de elevado índice de refracción. La radiación penetra al prisma por una de sus caras biseladas y en un ángulo tal que el camino de la radiación intersecta en repetidas oportunidades la interfase cristal-muestra. En cada intersección se produce absorción de radiación a frecuencias características de la muestra y finalmente la radiación abandona el prisma, disminuida en intensidad, en bandas muy próximas a las obtenidas del mismo material por transparencia. Las diferencias observadas en la práctica radican principalmente en la relación de absorbancias entre bandas. Por este motivo, es necesario comparar el espectro con otros materiales de composición conocida, obtenidos en las mismas condiciones en lo atinente a material refringente, ángulo de incidencia y número de reflexiones logradas. El contacto estrecho, necesario para lograr un espectrograma sin alteraciones, se consigue en el caso de que el material a analizar sea suficientemente blando para adaptarse a la superficie del prisma, como sucede en el caso de polímeros elastoméricos.

TECNICA DE REFLECTANCIA ESPECULAR

Es especialmente adecuada para ligantes de pinturas y barnices que, aplicados sobre una superficie metálica de elevada reflectancia, soportan el doble pasaje del haz de radiación antes que éste incida en el detector infrarrojo, poniendo de manifiesto la disminución de intensidad en ciertas bandas, por intercambio energético con dipolos presentes en la muestra. Esta disposición permite el estudio de procesos de secado (evaporación de disolventes), migración de ciertos componentes hacia la superficie de la película (plastificante), modificación química por efectos de envejecimiento, etc., y puede aplicarse no sólo a recubrimientos protectores sino también a adhesivos, polvos, telas, minerales, residuos diversos, etc.

Hace ya algunos años se han introducido modificaciones de importancia en el diseño de instrumentos y las técnicas de monocromatización y detección de la radiación. La separación de la radiación policromática en haces monocromáticos se efectuaba mediante el empleo de prismas, lentes y redes de difracción. Esta técnica dispersiva, que conducía a serias pérdidas de energía radiante por fenómenos de difracción y reflexión de la radiación, ha sido reemplazada por la monocromatización por interferencia dando lugar a la **espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**.

La transformada de Fourier es una operación matemática general que permite transformar resultados obtenidos como función del tiempo (interferograma) y expresarlos como función de frecuencia (espectro de absorción) empleando un interferómetro de Michelson y una computadora digital. Esto ha conducido a la obtención de todo el espectro de absorción de un compuesto en el tiempo que tomaba medir solamente una longitud de onda. Se pueden obtener así funciones de adición, sustracción y normalización de espectros con eliminación del "ruido electrónico" de origen aleatorio. A través de esta técnica se ha logrado obtener registros de espectros por microscopía en el infrarrojo.

Ultimamente se han desarrollado **métodos fotoacústicos** aplicados anteriormente en la zona visible y ultravioleta, que permiten el estudio de

superficies de probetas sin preparación previa, a distinta profundidad, en medios transparentes u opacos, poco o muy conductores de calor, que brindan además de la información espectroscópica información de las propiedades térmicas del material y de la interfase entre materiales distintos, hecho este último de gran importancia en el análisis de cubiertas protectoras.

BIBLIOGRAFIA

Bellamy, L.J.- **The Infra-red Spectra of Complex Molecules.** John Wiley & Sons, Gran Bretaña (1966).

Coates, J.P., D'Agostino, J.M., Fridman, C.R.- **Quality Control Analysis by Infrared Spectroscopy,** Partes 1 y 2. American Laboratory, Nov./Dec., EE.UU. (1986).

Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberly, S.E.- **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy.** Academic Press, EE.UU. (1964).

Chicago Society for Coatings Technology.- **An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry,** Ed. by Federation of Societies for Coatings Technology, Philadelphia, EE.UU. (1980).

Lee Smith, A.- **Applied Infrared Spectroscopy,** John Wiley & Sons, EE.UU. (1979).

Miller, R.G.J., Stace, B.C.- Ed. **Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy.** Second Edition, Heyden, Gran Bretaña (1979).

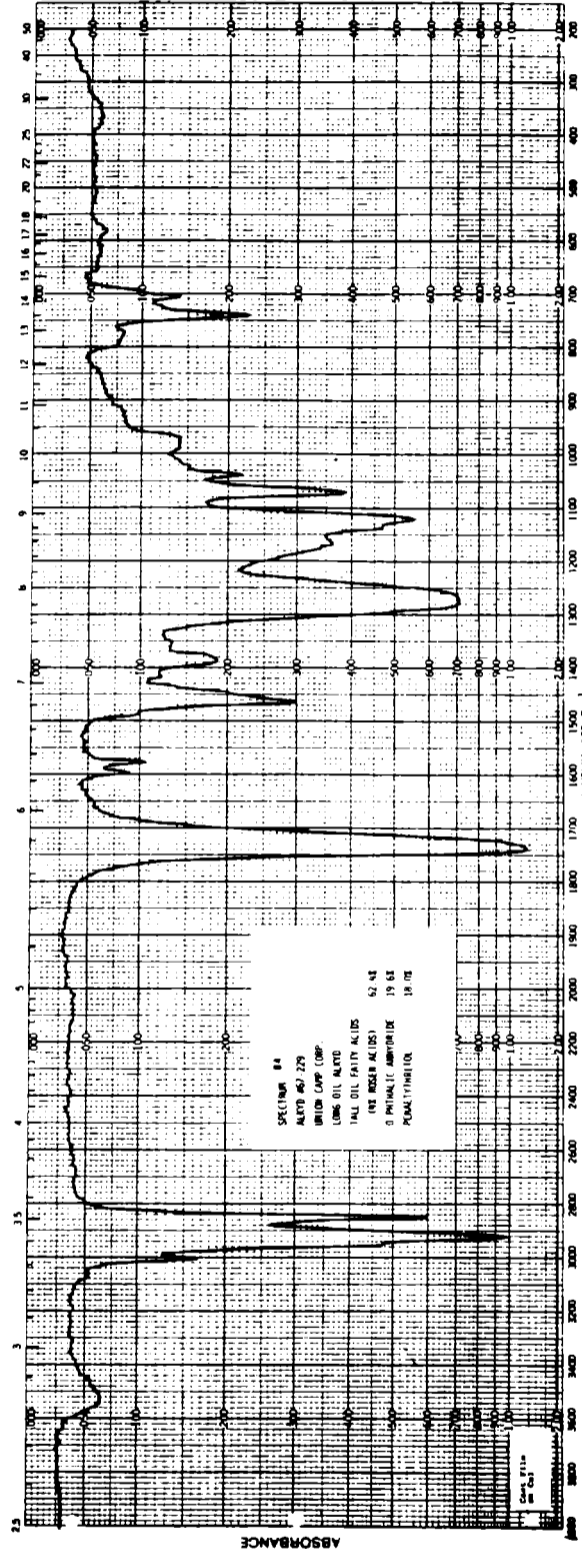
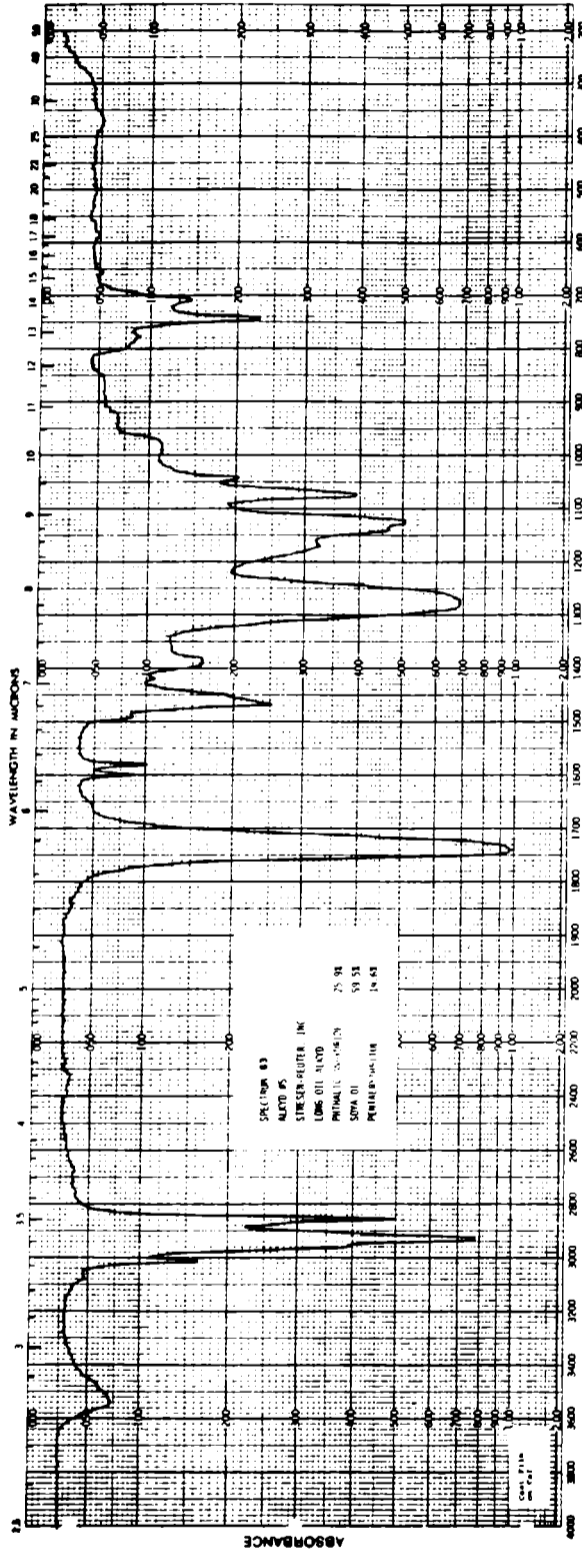
Rao, C.N.- **Chemical Applications of Infrared Spectroscopy.** Academic Press, EE.UU. (1963).

Stine, K.E.- **Modern Practices in Infrared Spectroscopy.** Laboratory Manual Beckman Instruments Inc., Fullerton, California, EE.UU. (1975).

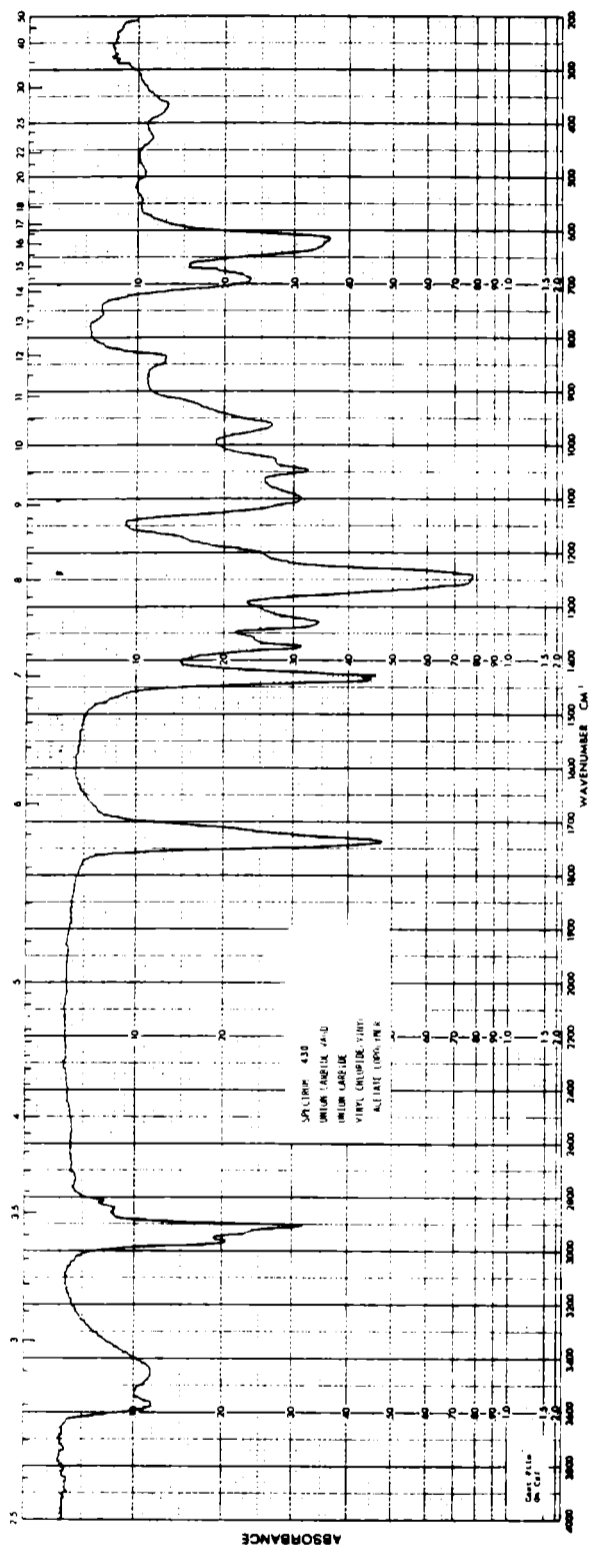
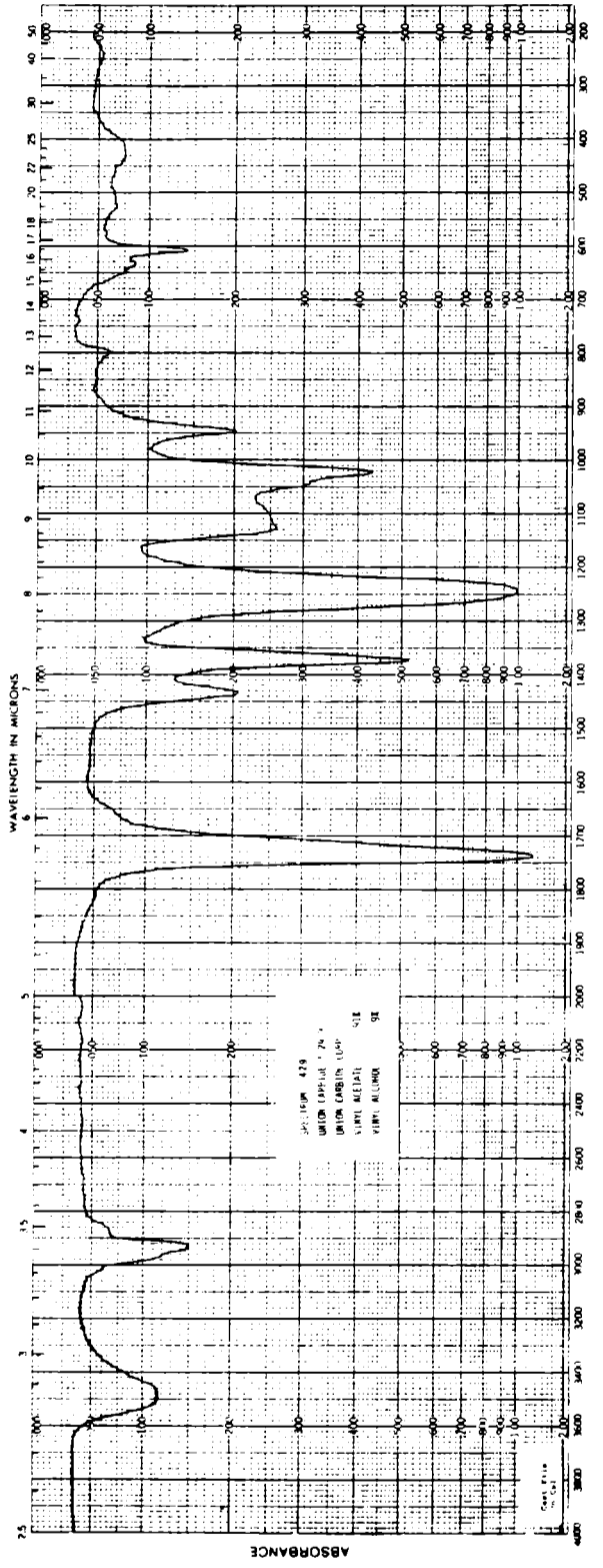
Tryon, M., Horowitz, E.- **Analytical Chemistry of Polymers,** Part. II., High Polymers. Kline Ed. Interscience Publishers, EE.UU. (1962).

Urban, M.W.- **Journal of Coatings Technology,** 59 (745), 29 (1987).

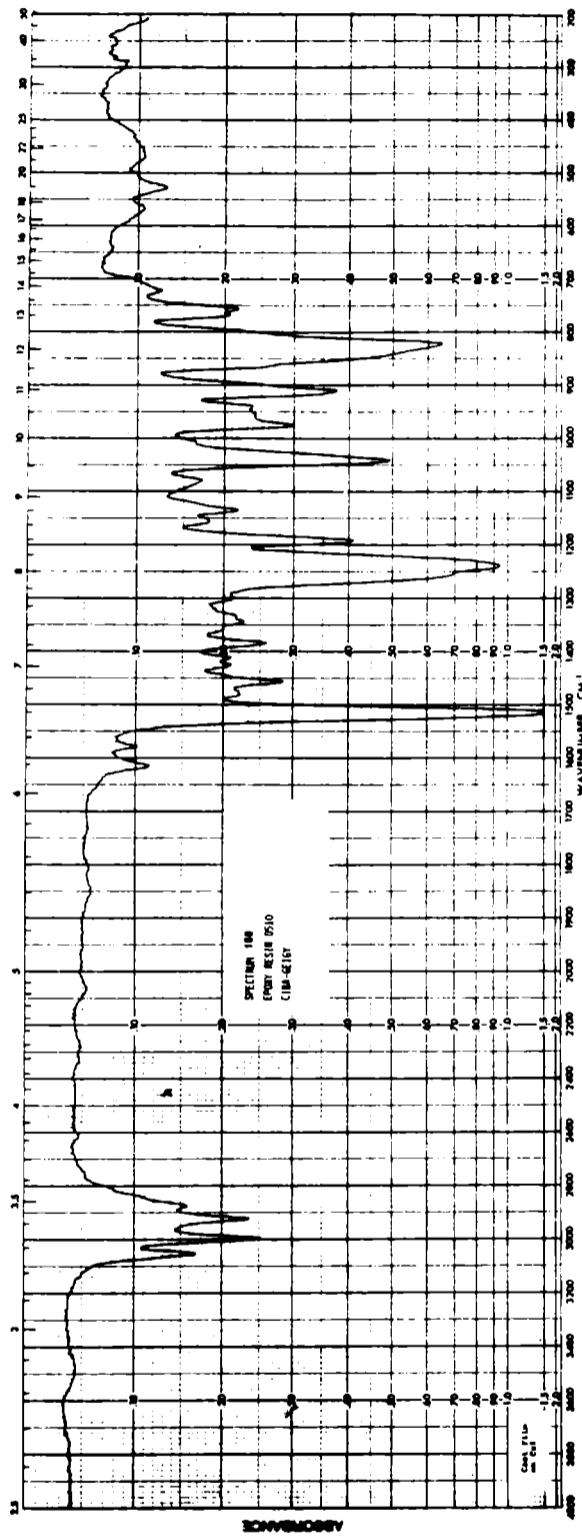
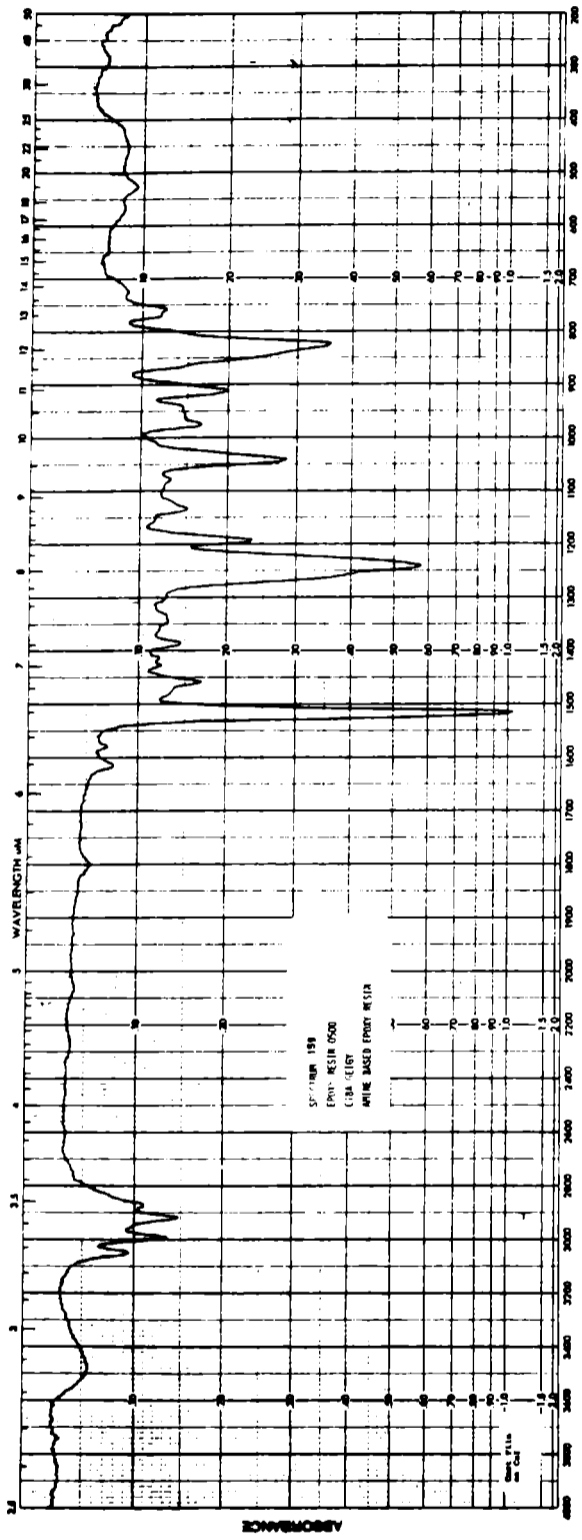
Nota.- Las figuras de este capítulo han sido reproducidas del Atlas de la Chicago Society for Coatings Technology citado en la bibliografía.



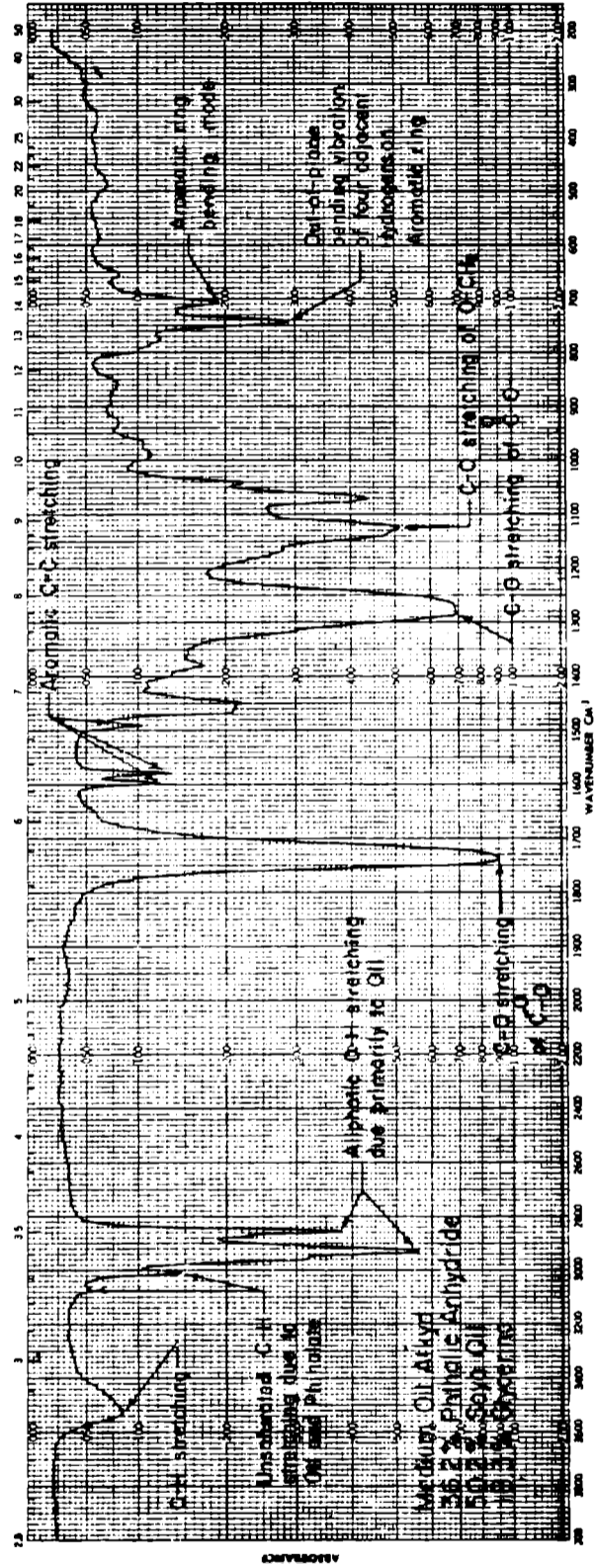
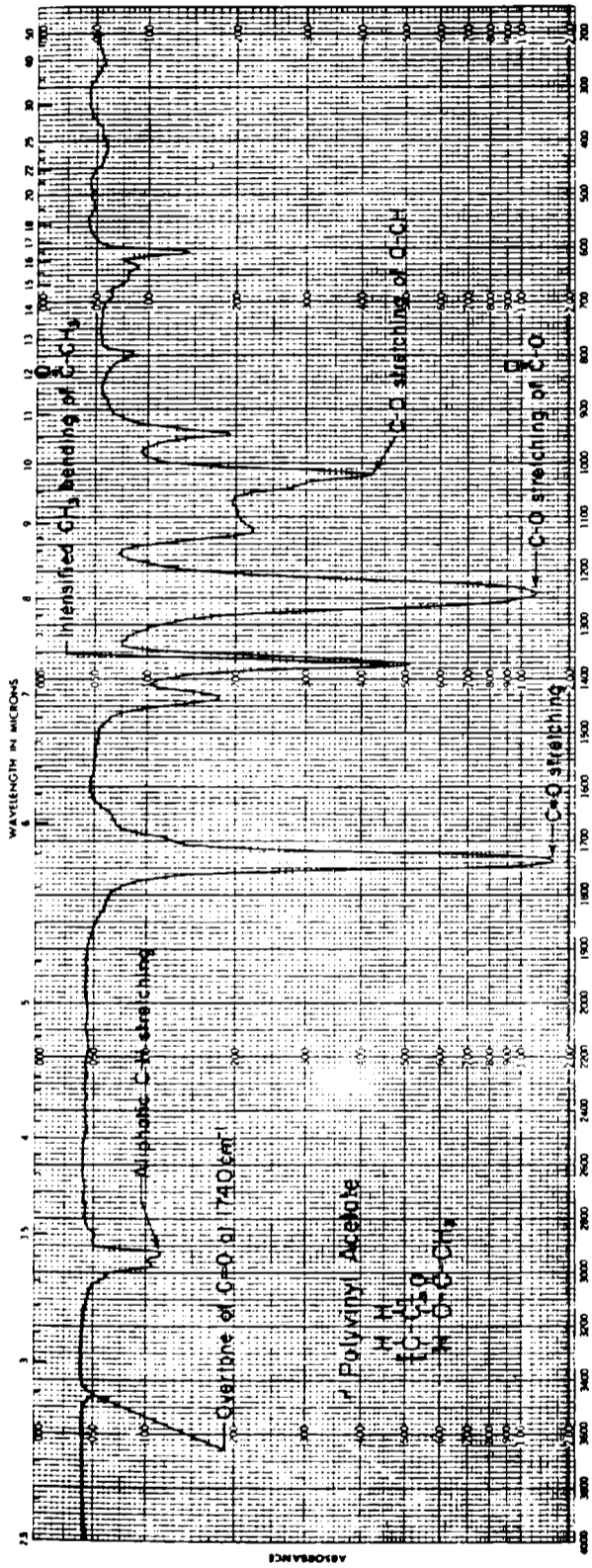
Espectrogramas IR de resinas alquídicas



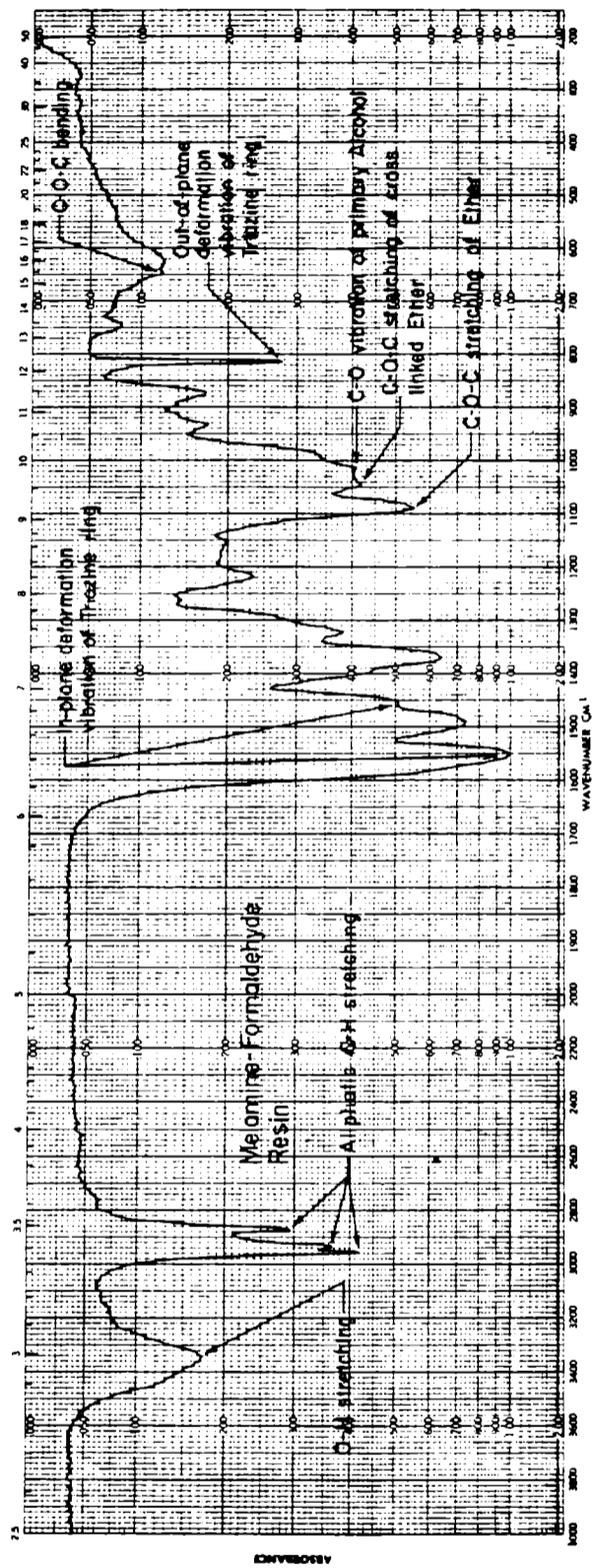
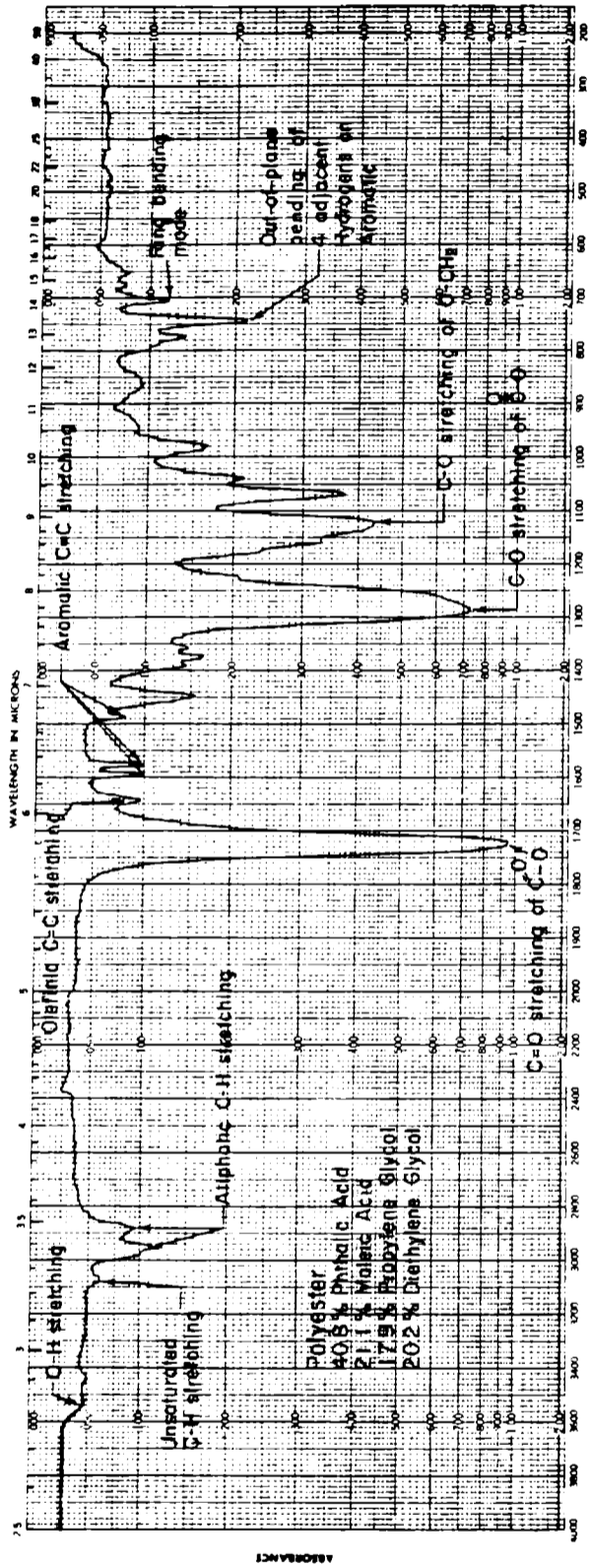
Espectrogramas IR de resinas vinílicas



Espectrogramas IR de resinas epoxídicas



Espectrograma IR de acetato de polivinilo (arriba) y resina alquídica (abajo)



Espectrograma IR de resinas poliéster (arriba) y melamina-formaldehído (abajo)

**Este ejemplar se terminó de
imprimir el día 28
de julio de 1989**

CIDEPINT
Centro de Investigación y Desarrollo
en Tecnología de Pinturas
CIC - CONICET
52 e/ 121 y 122 (1900) La Plata

