



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA

JORNADAS SOBRE TECNOLOGÍA DE RECUBRIMIENTOS

“Dr. Roberto Romagnoli”

9 de abril de 2021

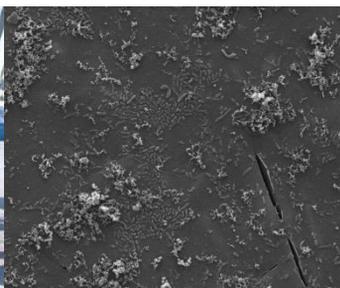
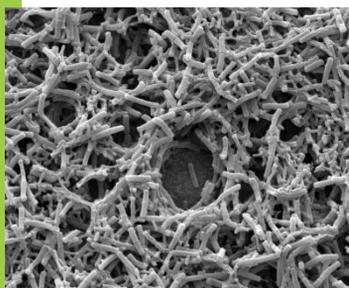
OBJETIVO: Generar un espacio de debate multidisciplinario sobre “Tecnología de recubrimientos”.

TEMÁTICA: Recubrimientos antimicrobianos, antifouling, anticorrosivos y ecocompatibles. Síntesis, caracterización y aplicación de nuevos materiales. Diseño de sistemas y esquemas de pintado amigables con el medio ambiente. Recubrimientos nanoestructurados. Materiales poliméricos.

DIRIGIDO A: Estudiantes de grado y postgrado, docentes, investigadores y especialistas del sector público como del sector industrial provenientes de distintos campos disciplinares (Química e Ing. Química, Ing. de los materiales, Microbiología, Biotecnología, Biología, Arquitectura, Conservadores y Restauradores).

SEDE: plataforma Google Meet (contactarse unos días antes por correo electrónico)

CONTACTO: jornadas@cidepint.ing.unlp.edu.ar





Comité Organizador

- Dra. Natalia Bellotti
- Dr. Guillermo Blustein
- Dra. Oriana D´Alessandro
- Dra. Cecilia Deyá
- Dra. Sandra Gómez de Saravia
- Dra. Miriam Pérez

Comité Evaluador

- Dra. Natalia Bellotti
- Dra. Oriana D´Alessandro
- Dr. Walter Egli
- Dra. Cecilia Elsner
- Dra. Marisa Viera

CIDEPINT- Centro de Investigación y Desarrollo en
Tecnología de Pinturas

Jornada sobre Tecnología de Recubrimientos /
1a ed. - La Plata : CIDEPINT, 2021.

Libro digital, DOCX

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-987-46286-1-9

1. Ingeniería. 2. Química. 3. Biología. I. Título.

CDD 667.9

ISBN 978-987-46286-1-9



PROGRAMACIÓN

9:00-9:15 Charla inaugural

Dr. Walter Egli, Director CIDEPINT

9:15-9:45 Exposición plenaria 1

Caracterización y evaluación de recubrimientos anticorrosivos para tubos de acero.

Lic. Mónica Zapponi, TENARIS

9:45-10:30 Presentaciones orales

- 9:45-9:55 Estudio de la adhesión de esmaltes acrílicos y poliuretánicos sobre aluminio 1050 pretratado con fosfato de boro a temperatura ambiente

Bqo. Christian Byrne, CIDEPINT

- 10:00-10:15 Recubrimientos metálicos: obtención y técnicas de caracterización

Dra. Paola Pary, CIDEPINT

- 10:15-10:30 Efecto de la concentración en la performance anticorrosiva de películas de conversión de Ce obtenidas por tratamiento electroquímico y por inmersión

Dr. Mauro Banera, CIDEPINT

10:30-10:45 Receso

10:45-11:15 Exposición plenaria 2

Recubrimientos antimicrobianos en materiales de uso médico

Dra. Patricia Schilardi, INIFTA

11:15-11:30 Presentaciones orales

11:15-11:30 Pinturas alquicidas con compuestos naturales

Dra. Elena Rastelli, CIDEPINT

11:30-12:15 Sesión de pósters

12:15-14:00 Almuerzo

14:00-14:30 Exposición plenaria 3

Películas activas, bioactivas e inteligentes de matriz proteica y nanocompuesta para el envasado de alimentos

Dra. Adriana Mauri, CIDCA

14:30-15:10 Presentaciones orales

- 14:30-14:45 Evaluación del efecto del envejecimiento en pinturas antimicrobianas con nanopartículas

Lic. Leyanet Barberia Roque, CIDEPINT

- 14:45-15:00 Actividad antifúngica de recubrimientos aditivados con nanopartículas obtenidas a partir de tanino de *Caesalpinia spinosa*

Lic. Erasmo Gámez Espinosa, CIDEPINT

- 15:00-15:15 Medida de la actividad antifouling de ésteres derivados del furfural y análogos de azufre con diferentes fenoles obtenidos a partir de derivados de biomasa

Dra. Angélica Escobar-Caicedo, CIDEPINT

15:15-15:30 Charla de cierre

Dra. Marisa Viera, Vice-directora CIDEPINT

Presentaciones orales

Estudio de la adhesión de esmaltes acrílicos y poliuretánicos sobre aluminio 1050 pretratado con fosfato de boro a temperatura ambiente

C. Byrne^(a,b), G. Selmi^(b), C. Deyá^(b,c), O. D'Alessandro^(a,b)

^(a)Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina

^(b)Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CIC-CONICET-
Facultad de Ingeniería-UNLP, Buenos Aires, Argentina

^(c)Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina

Autor principal: c.byrne@cidepint.ing.unlp.edu.ar

El aluminio puede protegerse de la corrosión en atmósferas agresivas aplicando un esquema protector basado en pinturas. Para ello es necesario realizar una eficiente preparación de la superficie, ya que fallas en la adhesión de la película de pintura al sustrato irán asociadas a una pérdida o disminución de la acción protectora.

El fosfato de boro (BPO_4) es un sólido blanco amorfo ampliamente utilizado como catalizador en reacciones orgánicas [1] que tiene potencial como promotor de la adhesión sobre el aluminio. El objetivo de este trabajo fue estudiar la adhesión de esmaltes sobre aluminio luego del pretratamiento con soluciones de fosfato de boro a temperatura ambiente ($20^\circ C$), realizando una comparación con otros pretratamientos habituales para este metal: un pretratamiento con una solución alcohólica de ácido fosfórico y un pretratamiento con soluciones de NaOH y Na_2CO_3 .

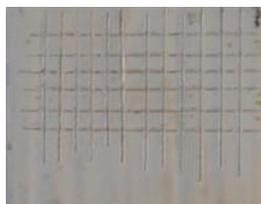
Los ensayos se realizaron con placas de aluminio 1050 de $75 \times 45 \times 1$ mm, previamente desengrasadas con isopropanol. En el caso del pretratamiento con fosfato de boro se estudiaron 2 variables: la concentración de la solución de fosfato de boro (2, 3 y 4%), y el tiempo de ataque (30 y 90 minutos). En el pretratamiento con solución alcohólica de ácido fosfórico [2] las placas se sumergen durante 20 minutos en una solución de ácido fosfórico 10% p/v en etanol-agua al 50%. En el pretratamiento con NaOH y Na_2CO_3 [3] las placas se sumergen en NaOH 10% durante 10 min y luego en Na_2CO_3 2% durante 10 min. En todos los casos, luego del pretratamiento las placas se lavan con agua destilada y se dejan secar a temperatura ambiente. Sobre las diferentes superficies obtenidas luego de los pretratamientos se aplicó con pincel tanto un esmalte acrílico como un esmalte poliuretánico (ambos de origen comercial), alcanzándose luego del correspondiente curado un espesor de película seca del orden de los $50 \mu m$. Para evaluar la adherencia de estos esmaltes se utilizó la técnica de adhesión al corte [4]. En esta técnica se genera una cuadrícula con cortes perpendiculares que alcanzan el metal, y sobre la misma se aplica y luego se retira con un movimiento seco una cinta adhesiva en la que quedan adheridas las piezas de pintura no adheridas al metal.

Los resultados obtenidos pueden observarse en la Tabla 1. Para el pretratamiento con fosfato de boro puede comprobarse que en términos generales la adhesión mejora con el aumento de la concentración y con el aumento del tiempo de ataque. En el caso de la pintura acrílica, el tratamiento con fosfato de boro demostró ser más eficiente que el tratamiento con ácido fosfórico o el tratamiento alcalino, alcanzándose una adhesión excelente (5B) para una exposición de 90 min y una concentración 4% p/v (Figura 1). Para la pintura poliuretánica, en cambio, el tratamiento con ácido fosfórico y el tratamiento alcalino brindaron una adhesión excelente (5B), mientras que el tratamiento con fosfato de boro resultó mucho menos eficiente, logrando una adhesión 4B para la mayor concentración y el mayor tiempo de ataque.

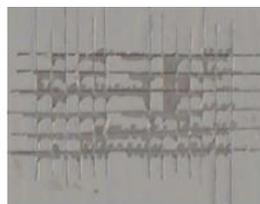
Se puede concluir que el tratamiento con fosfato de boro a temperatura ambiente es efectivo para lograr una buena adhesión de esmaltes acrílicos, pero no lo es para el caso de pinturas poliuretánicas. Finalmente, el efecto de la temperatura de tratamiento con fosfato de boro sobre la adhesión será un factor a estudiar en los siguientes ensayos.

Tabla 1. Medida de adhesión al corte según norma ASTM D3359 para las distintas condiciones de pretratamiento.

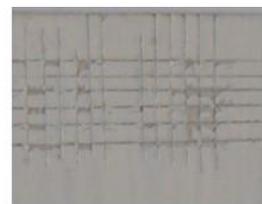
Pretratamiento		Acrílica	Poliuretánica
Fosfato de boro	2	30	1B
		90	2B
	3	30	1B
		90	3B
	4	30	2B
		90	4B
Solución alcohólica de ácido fosfórico		1B	5B
NaOH y Na ₂ CO ₃		2B	5B
Al sin tratar (blanco)		0B	0B
0B: más de 65% de desprendimiento, 1B: entre 35 y 65% de desprendimiento; 2B: entre 15 y 35% de desprendimiento; 3B: entre 5 y 15% de desprendimiento; 4B: menor a 5% de desprendimiento; 5B: sin desprendimiento.			



**BPO₄ 4%
90 min**



H₃PO₄



NaOH + Na₂CO₃

Figura 1. Prueba de adhesión al corte sobre pintura acrílica aplicada sobre Al 1050 con distintos pretratamientos.

Palabras claves: Fosfato de boro, Aluminio 1050, Adhesión, Pintura acrílica, Pintura poliuretánica

Referencias:

- [1] Tartarelli R. *et al.* (1970). Manufacture and catalytic activity of boron phosphate, *Journal of Catalysis*, 17, 41-45.
- [2] ASTM D1730-03 (2003). Standard practices for preparation of aluminum and aluminum-alloy surfaces for painting, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org
- [3] Giúdice, C.A., del Amo, D.B., Morcillo Linares, M. (1996). Influence of aluminium pretreatment on coating adhesion. *Corrosion Control and Prevention*, 43 (1), 15-20
- [4] ASTM D3359-17 (2017). Standard test methods for rating adhesion by tape test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org

Recubrimientos metálicos: obtención y técnicas de caracterización

P. Pary^{(a),(b)}, L. N. Bengoa^{(a),(b)}, P. R. Seré^(a), W. A. Egli^(a)

^(a)Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CIC-CONICET-
Facultad de Ingeniería-UNLP, Buenos Aires, Argentina

^(b)Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina

Autor principal: p.pary@cidepint.ing.unlp.edu.ar

Los metales se han utilizado para recubrir objetos desde tiempos antiguos con fines tan diversos como simplemente decorativos (oro, plata), protección contra la corrosión (cinc, níquel, cromo), o mejora de propiedades de las superficies como dureza, lubricación o resistencia al desgaste (recubrimientos compuestos). En los últimos años, se ha avanzado además en el desarrollo de nuevos recubrimientos para aplicaciones en el campo de la generación de energía a partir de fuentes renovables, baterías de litio y dispositivos médicos. Además, se han llevado a cabo diversos estudios cuya finalidad es desarrollar baños electrolíticos ecológicamente aceptables. En el CIDEPINT se han formulado baños alcalinos eco-compatibles para depositar cobre, cinc y latones sin utilizar cianuro ^[1-4]. En su reemplazo como agente complejante de los iones Cu^{2+} y Zn^{2+} se ha utilizado glutamato monosódico, en algunos casos combinado con aditivos orgánicos niveladores y/o abrillantadores.

La formulación y el estudio de estos electrolitos, así como la obtención de recubrimientos a partir de los mismos y su posterior caracterización involucran un conjunto variado de técnicas que, combinadas, permiten conocer el comportamiento de las soluciones bajo distintas condiciones operativas y las propiedades que presentan los recubrimientos metálicos obtenidos a partir de éstas. El objetivo de este trabajo es presentar las distintas técnicas disponibles en nuestro laboratorio y su potencialidad para el estudio de distintos sistemas.

Caracterización electroquímica de los electrolitos formulados

Los electrolitos han sido evaluados electroquímicamente empleando un potencióstato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT 204 con *booster* de 10 A que permite trabajar con piezas de tamaños de interés industrial. El conjunto de técnicas utilizadas comprende voltamperometría lineal (VL) y cíclica (VC), cronoamperometría (CA) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Además, este equipo se emplea para determinación de espesor de recubrimientos mediante disolución anódica (norma ASTM 504B).

Obtención de recubrimientos

Una vez superada la etapa inicial de formulación y caracterización electroquímica de las soluciones, es importante conocer su capacidad para generar depósitos en distintas condiciones operativas (temperatura, densidad de corriente, agitación, etc). La celda de Hull (CH) es una forma eficiente de evaluar estas diferentes condiciones con un número limitado de ensayos ^[5]. En el CIDEPINT se cuenta con una CH estática marca Kocour® de 267 mL con control de temperatura, burbujeo de aire y brazo agitador. Además se ha construido una CH rotante ^[6] también con control de temperatura. El poder cubriente del electrolito es una variable fundamental cuando se desea recubrir piezas de geometría irregular y puede evaluarse mediante ensayos en celda de Haring-Blum ^[7]. Los resultados obtenidos en los experimentos realizados con estos equipos han permitido definir condiciones operativas óptimas para la generación de recubrimientos en celdas de configuraciones similares a las industriales en escala de laboratorio. Se cuenta con una celda marca Specialty Test Dev&Co. para medir tensiones internas de los recubrimientos con electrodos Cu-Fe (14000 a 106 kPa) y Ni-Fe (3500 a 55000 kPa).

En la industria galvanoplástica existe una gran variedad de sistemas para obtener recubrimientos metálicos. La cantidad, el tamaño y la forma de las piezas que se desee recubrir determinarán el tipo de

celda a utilizar. Las configuraciones de operación discontinua más utilizadas son celdas de tipo “rack” y de tambor rotatorio (“barrel plating”). En el CIDEPINT se construyeron dos celdas de este tipo las cuales se están utilizando para obtener recubrimientos de Cu, Ni, Cu-NTC, Zn y Cu-Zn.

Caracterización de recubrimientos

Los depósitos metálicos se caracterizan en primera instancia con técnicas tradicionales como microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM), en conjunto con análisis químico por espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Adicionalmente, la eficiencia catódica se evalúa por pesada y/o empleando el equipo de medición de espesores por stripping, fabricado en el CIDEPINT. La orientación cristalográfica preferencial y el tamaño de cristalita de los recubrimientos se determinan mediante difracción de rayos X. Dados los avances realizados en la obtención de depósitos compuestos, se han construido dos tribómetros, uno “ball-on-ring” y otro “ball-on-disk”, para llevar a cabo ensayos de resistencia al desgaste y determinación de coeficiente de fricción. Estos equipos se utilizan no sólo para el estudio de recubrimientos de fabricación propia (Cu-Al₂O₃, Cu-NTC) sino también en colaboraciones con otros grupos de investigación para la evaluación de fundiciones grises con aplicación en discos de frenos y MDF (fibrofácil) fabricado a partir de residuos biodegradables, entre otros.



Figura 1. (a) Recubrimientos de cobre obtenidos con Cu-glutamato (b) Tribómetro *ball-on-disk*

Palabras claves: recubrimientos metálicos, codepósitos, caracterización, tribología

Referencias:

- [1] P. Pary, L.N. Bengoa, W.A. Egli (2015). Electrochemical Characterization of a Cu(II)-Glutamate Alkaline Solution for Copper Electrodeposition, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (7), D275-D282.
- [2] P. Pary, L.N. Bengoa, P.R. Seré, M.S. Conconi, W.A. Egli (2019). New Cyanide-Free Alkaline Electrolyte for the Electrodeposition of Cu-Zn Alloys Using Glutamate as Complexing Agent, *Journal of The Electrochemical Society*, 166 (2), D52-D56.
- [3] W. Egli, P.R. Seré, L.N. Bengoa, P. Pary (2016). *Sistema de cobreado electrolítico alcalino libre de cianuro en base a electrolitos con glutamato de sodio.*, Patente AR104254A4.
- [4] J. Baliño, P.R. Seré, P. Pary, L.N. Bengoa, W. Egli (2018). *Proceso para obtener latones (Cu-Zn) por vía electrolítica libre de cianuro*, Patente AR107421A1.
- [5] R.O. Hull (1939). Current density characteristics, their determination and applications., *Proceedings of the American Electroplater's Society*, 27.
- [6] C. Madore, D. Landolt (1993). The rotating cylinder Hull cell: Design and application, *Plating and surface finishing*, 80, 69-74.
- [7] H.E. Haring, W. Blum (1923). *Transacciones of the Electrochemical Society*, 44 (313).

Efecto de la concentración en la performance anticorrosiva de películas de conversión Ce obtenidas por tratamiento electroquímico y por inmersión.

Mauro J. Banera^{a,b}, Luisina Antonucci^{a,b}, Gabriel O. Mendivil^b, Cecilia I. Elsner^{a,b}

^(a) Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina

^(b) Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CIC-CONICET- Facultad de Ingeniería-UNLP, Buenos Aires, Argentina

m.banera@cidepint.ing.unlp.edu.ar

Una forma de aumentar la resistencia a la corrosión del acero galvanizado es aplicando un recubrimiento de conversión ^[1]. Tradicionalmente se han empleado recubrimientos a base de Cr (VI), pero debido a la toxicidad que presenta y los problemas ambientales que conlleva la disposición de los efluentes industriales ^[2], han surgido diferentes alternativas más amigables con el medio ambiente ^[3], una de ellas es el empleo de tratamientos a base de tierras raras. El objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto de la concentración sobre el desempeño anticorrosivo de recubrimientos de conversión de Ce, obtenidos por tratamiento electroquímico y por inmersión sobre acero galvanizado.

El sustrato empleado fue acero galvanizado comercial tipo “hot dip” (HDG). Antes de ser empleado, el HDG fue sometido a una limpieza electroquímica, en solución de NaOH 10 % p/p, a 2 A durante 1 min., con el fin de eliminar la película de conversión de cromo. Posteriormente se almacenó en desecador hasta su uso. Las películas de conversión a base de cerio se obtuvieron a partir de soluciones de $Ce(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Las concentraciones ensayadas fueron 1, 2 y 5 g/L. La generación de los recubrimientos se realizó, siguiendo dos vías diferentes, una por inmersión en las distintas soluciones de la sal de cerio y otra por reducción potencioestática (a -0,1 V del potencial a circuito abierto) del HDG en la solución correspondiente. El tiempo de tratamiento fue de 10 min. y la temperatura para todos los ensayos fue la ambiente (c.a 25 °C). El desempeño anticorrosivo se evaluó por medio de curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Como medio corrosivo se empleó NaCl 0,05 M a temperatura ambiente.

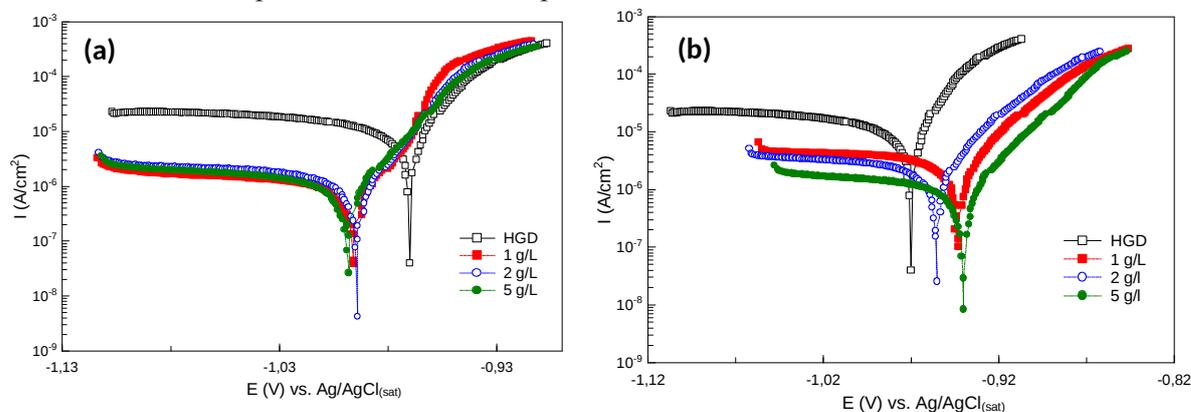


Figura 1. Curva de polarización para películas de conversión obtenidas por inmersión (a) y por tratamiento electroquímico (b)

La caracterización superficial de los recubrimientos de conversión logrados se realizó mediante Microscopia de barrido electrónico acoplada con espectroscopia de rayos x de energía dispersa (MBE-ERXD)

Por medio de los ensayos de polarización se observó que, para todos los recubrimientos de conversión obtenidos, las corrientes anódicas y catódicas disminuyeron con respecto al HDG sin tratamiento. Las películas de conversión generadas por inmersión presentan un corrimiento del potencial de corrosión hacia valores más catódicos respecto a HDG. Sin embargo, no se observa efecto de la concentración sobre la cinética de las reacciones anódicas y catódicas. En cambio, para los recubrimientos obtenidos por tratamiento electroquímico, el corrimiento de potencial observado es en sentido anódico. A su vez, se observa que la densidad de corrosión (I_{corr}) disminuye con el aumento de la concentración. Para la mejor condición ensayada (tratamiento electroquímico y 5 g/L) se obtuvo una disminución de I_{corr} ($[I_{corr, HDG} - I_{corr, con recubrimiento}] * 100 / I_{corr, HDG}$) del 93 %. Las medidas de EIE para la mejor condición lograda están en concordancia con las curvas de polarización medidas. Mediante MBE-ERXD se detectó la presencia de una película de fondo que contenía pequeños precipitados. El análisis semi-cuantitativo permitió identificar la presencia de Ce (c.a 2,5 %) sobre la superficial del metal.

Se puede concluir que fue posible generar películas de conversión a base de Ce por dos vías diferentes. La performance anticorrosiva de los recubrimientos de conversión generados por inmersión no se ve influenciada por la concentración de la solución de tratamiento, en el rango de concentraciones estudiados. Las películas de conversión obtenidas por tratamiento electroquímico mostraron una influencia de la concentración, lográndose una disminución de la velocidad de corrosión del 93%. Las medidas MBE-ERXD permiten concluir que la presencia de Ce en la película de conversión.

Palabras claves: Acero Galvanizado, Películas de conversión, Cerio

Referencias

- [1] Ramezanzadeh, B.; Attar, M. M. ; Farzam, M. (2010). "Corrosion performance of a hot-dip galvanized steel treated by different kinds of conversion coatings" *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205 (3), pp. 874–884.
- [2] Seré, P. R.; Egli, W.; Di Sarli, A. R.; Deyá, C. (2018). "Preparation and Characterization of Silanes Films to Protect Electrogalvanized Steel" *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 27 (3), pp. 1194–1202.
- [3] Gao, Z.; Zhang, D.; Li, X.; Jiang, S.; Zhang, Q. (2018). "Current status, opportunities and challenges in chemical conversion coatings for zinc" *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 546, no. January, pp. 221–236.

Pinturas Algucidas con Compuestos Naturales

S.G. Gómez de Saravia^(a,b), S.E. Rastelli^(a,b), G. Blustein^(a,c), M.V. Viera^(a,d)

^(a) *Centro de Investigaciones y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CICPBA-CONICET-UNLP, La Plata, 52 e/ 121 y 122 (1900), Buenos Aires, Argentina*

^(b) *Facultad de Ciencias Naturales y Museo, UNLP*

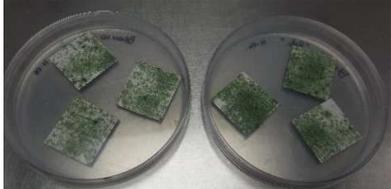
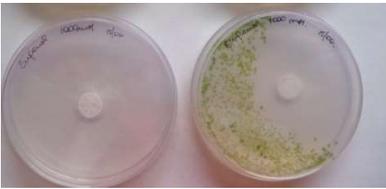
^(c) *Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, UNLP.*

^(d) *Facultad de Ciencias Exactas, UNLP*

Autor principal: s.gomez@cidepint.ing.unlp.edu.ar

Los organismos fototróficos, como las cianobacterias y las algas, pueden crecer sobre paredes externas pintadas de edificios formando biopelículas que deterioran la pintura^[1]. Para eliminar y/o prevenir este proceso, usualmente se añaden productos químicos con actividad biocida a las pinturas. Estos biocidas, en general, tienen efectos tóxicos sobre el medio ambiente. Metabolitos secundarios sintetizados por las plantas tienen propiedades inhibitorias del metabolismo microbiano y pueden ser una alternativa sostenible a los biocidas químicos tradicionales, reduciendo los efectos adversos sobre el medioambiente. El objetivo del presente estudio fue evaluar el efecto algucida de productos orgánicos de origen vegetal, para posteriormente, evaluar el rendimiento de una pintura al agua incorporando en la misma aquellos productos que exhibieron buena actividad algucida en los ensayos previos. Las algas utilizadas en este estudio pertenecen a las divisiones de Cyanophyta, Chlorophyta y Streptophyta y fueron aisladas de biopelículas formadas sobre paredes pintadas deterioradas. La actividad algucida de isoeugenol, ácido vainillínico, carvacrol, anisol, eugenol, guaiacol y timol se evaluó mediante la técnica de microatmósfera. En placas de Petri con agar BG11, se inocularon 200µL de una suspensión de $\approx 1.2 \cdot 10^5$ algas.mL⁻¹. En la tapa de la placa se colocó un disco de papel de filtro de 13mm de diámetro con 50 µL de los compuestos en diferentes concentraciones. Las placas se incubaron en condiciones de 16/8 h luz/oscuridad y a 25°C durante 28 días y el crecimiento algal se evaluó en función del porcentaje de cobertura de la placa^[2]. Para el timol se obtuvo actividad algucida en todas las concentraciones ensayadas. Eugenol y guaiacol mostraron una inhibición total del crecimiento en la concentración más alta analizada (300 µmol.cm⁻²) y una disminución en el crecimiento a 40 µmol.cm⁻², mientras que carvacrol e isoeugenol mostraron inhibición total del crecimiento a 10 µmol.cm⁻². El anisol y el ac. vainillínico no ejercieron ninguna acción inhibitoria aun en su estado puro. Debido a estos resultados se formuló una pintura de exterior de base acuosa en la cual se incorporó por separado, en una concentración del 2% p/p eugenol, timol, guaiacol, carvacrol e isoeugenol para determinar la resistencia de la pintura al crecimiento algal (según norma ASTM D5589)^[3]. La tabla 1 muestra algunos de los resultados obtenidos. En todos los casos, las muestras de papel pintadas con estas formulaciones no fueron colonizadas por algas, indicando que los compuestos incorporados en la pintura ejercieron actividad inhibitoria del crecimiento algal. En base a estos alentadores resultados podrían incorporarse como potenciales biocidas en formulaciones de pintura de exterior.

Tabla1. Resultados de la técnica de microatmósfera y evaluación de la pintura al crecimiento algal.

	Técnica de microatmósfera	Evaluación al crecimiento algal
Control		
Ácido vainillínico <chem>O=C(O)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>		
Eugenol <chem>COc1ccc(C=C)cc1O</chem>	10 $\mu\text{moles.cm}^2 = 3$ 	
Timol <chem>CC(C)C(O)c1ccc(C)cc1</chem>	1.25 $\mu\text{moles.cm}^2 = 0$ 	

0= sin crecimiento visible al microscopio óptico, 1= crecimiento solo visible al microscopio óptico, 2= hasta 25 % de superficie cubierta, 3= hasta 50 % de superficie cubierta, 4= más del 50 % de la superficie cubierta, 5= toda la superficie cubierta.

Palabras claves: Algas, Alguicida, Compuestos naturales de origen vegetal, Pinturas.

Referencias:

- [1]Gaylarde, C.C.; Morton, L.H.G.; Loh,K.; Shirakawa, M.A.(2011). Biodeterioration of external architectural paint films -A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65, 1189-1198.
- [2]Walentowska, J.; Foksowicz-Flaczyk, J.; Przybylak, M.; Maciejewsky, H.(2015). Studies on biocidal properties of textile materials modified by organo silicone compounds. In: *Multidisciplinary Approaches for Studying and Combating Microbial Pathogens*, Méndez Vilas A. Ed, Brwon Walker Press, Boca Ratón, Florida USA. books.google.com, 127-130.
- [3] ASTM D5589-97. (2002). Standard Test Method for Determining the Resistance of Paint Films and Related Coatings to Algal Defacement.

Pinturas antimicrobianas aditivadas con nanopartículas: estrategias para mantener el color

L. Barberia-Roque^(a), M. Viera^(a,b), N. Bellotti^(a,c)

^(a)Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CIC-
CONICET- Facultad de Ingeniería-UNLP, Buenos Aires, Argentina

^(b)Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina

^(c)Facultad de Ciencias Naturales y Museo Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires,
Argentina

Autor principal: l.barberia@cidepint.ing.unlp.edu.ar

En los últimos años, se ha estudiado el uso de nanopartículas metálicas como aditivo antimicrobiano para ser aplicado en diversos tipos de recubrimientos, destacándose en este aspecto las nanopartículas de plata^{[1][2]}. A pesar de las ventajas de agregar compuestos metálicos a las pinturas, algunas de sus propiedades pueden verse afectadas siendo el color una de las más frecuentes^[3]. Por esta razón, la adición de componentes funcionalizados con nanopartículas en formulaciones de recubrimiento, podría ser una alternativa. Las nanopartículas de plata se han utilizado para la funcionalización de otros materiales que a su vez han sido usados como pigmentos carga, transfiriendo su actividad antimicrobiana a la pintura^[3] y disminuyendo la incidencia de su alta reactividad^[4]. En la presente investigación, se ha utilizado un material a base de sílice natural funcionalizado con nanopartículas de plata como aditivo antimicrobiano para una pintura.

Para la realización de los ensayos se obtuvieron 17 pinturas de base acuosa distribuidas en tres grandes grupos, pinturas sin biocida (A), aditivadas con nanopartículas libres (B) y aditivadas con un material silíceo (MS) funcionalizado con nanopartículas de plata mediante diferentes estrategias (C). Las nanopartículas fueron obtenidas por el método de síntesis verde empleando como reductor el extracto acuoso de la planta *Equisetum giganteum*. El color y el brillo se midieron mediante el sistema *CIE-Lab* con un colorímetro de K Gardner antes, durante y después de la exposición. Se realizó un método paramétrico *ANOVA* utilizando la prueba de Tukey para la comparación de medias con un 95% de confianza. El software *SigmaPlot* se utilizó en la tabulación y la representación gráfica de todos los datos. Con el fin de determinar cambios en la distribución de los grupos funcionales, se realizó espectroscopía de *FTIR* por reflectancia total atenuada. Además, se realizó el procesamiento para obtener las segundas derivadas utilizando el *software Spectrum*. La eficacia antifúngica de las pinturas preparadas se evaluó mediante un procedimiento *in vitro* similar a la norma *ASTM D5590*^[2] frente al hongo filamentoso *Alternaria alternata* (KU936229). Se evaluó el crecimiento de hongos en los vidrios pintados luego de un mes de incubación a 28°C. Los ensayos y mediciones se realizaron al iniciar y concluir el periodo de exposición de 6 meses al envejecimiento natural en un ambiente de interior con control de temperatura.

La evaluación del color mostró que las pinturas B exhibieron el mayor cambio entre todas las muestras. El análisis estadístico de los datos de color durante el periodo de exposición mostró la efectividad de los materiales funcionalizados para disminuir el cambio de color. Sin embargo, en todas las pinturas que contienen nanopartículas estos cambios fueron estadísticamente significativos con respecto al control, lo que se traduce en detectables a simple vista. Además, no se observaron diferencias significativas en cada muestra entre los datos de color tras 30 y 180 días de exposición. No hubo cambios significativos en el brillo de las pinturas obtenidas con respecto a la pintura control incluso después del proceso de envejecimiento. Todas las pinturas con aditivos exhibieron actividad antifúngica (Figura 1). No

obstante, se pudo observar disminución en la actividad antimicrobiana de las pinturas con nanopartículas libres tras el envejecimiento. En los espectros se observan picos correspondientes a las frecuencias vibracionales de grupos característicos (RCOOR', -OH, RCOO-) presentes en la resina acrílica y picos característicos del carbonato de calcio. Los mismos picos aparecen en las pinturas luego del envejecimiento, con menor intensidad, en el caso de las aditivadas con nanopartículas libres.

En el presente trabajo, hemos encontrado que la funcionalización de un MS con nanopartículas de plata imparte su actividad antimicrobiana a los recubrimientos, por lo tanto, el MS funcionalizado puede usarse como material bioactivo en formulaciones de recubrimientos a base de agua para evitar cambios de color en el recubrimiento.

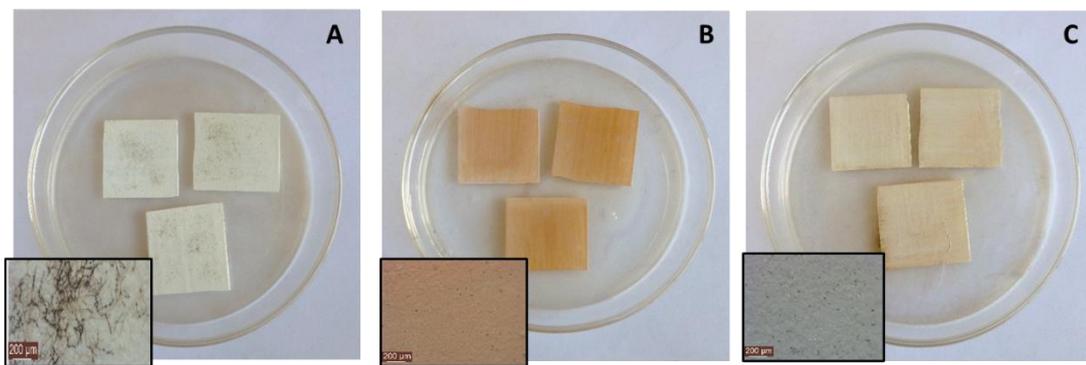


Figura 1. Pintura sin aditivar (A), pintura aditivada con nanopartículas libres (B) y pintura aditivada con MS funcionalizado (C), al finalizar el ensayo de actividad antifúngica frente a *A. alternata*, con detalles obtenidos mediante estereoscopio Leica con un aumento de 100x

Palabras claves: Pinturas fúngicas, nanopartículas, funcionalización, robustez del color

Referencias:

- [1] Saratale, R. G.; Indira K.; Saratale, G. D.; Arivalagan, G.; Kumar, Y.; Park, G. S.; Ghodake, R.; Naresh Bharagava, J. R.; Banu, H.; Shin, S. (2018). "A Comprehensive Review on Green Nanomaterials Using Biological Systems: Recent Perception and Their Future Applications.", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, (170), 20-35
- [2] Barberia-Roque, L.; Gámez-Espinosa, E.; Viera, M.; Bellotti, N. (2019). "Assessment of Three Plant Extracts to Obtain Silver Nanoparticles as Alternative Additives to Control Biodeterioration of Coatings.", *International Biodeterioration and Biodegradation*, (141), 52-61
- [3] Zheng, K.; Setyawati, M.; Leong, D.; Xie, J. (2018). "Antimicrobial Silver Nanomaterials.", *Coordination Chemistry Reviews*.
- [4] Arreche, R.; Igal K.; Bellotti, N.; Vázquez, P. (2015). "Microbiological Prevention Using Functionalized Materials as Ecological Additives in Hygienic Paints.", *Procedia Materials Science*, (9), 627-634

Actividad antifúngica de recubrimientos aditivados con nanopartículas obtenidas a partir de tanino de *Caesalpinia spinosa*

E. Gámez-Espinosa^(a), C. Deyá^(a,b), M. Cabello^(b,c), N. Bellotti^(a,d)

^(a) Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CIC-CONICET-
Facultad de Ingeniería-UNLP, Buenos Aires, Argentina

^(b) Facultad de Ingeniería-UNLP, Buenos Aires, Argentina

^(c) Instituto de Botánica Carlos Spegazzini, CIC- Facultad de Ciencias Naturales y Museo-UNLP,
Buenos Aires, Argentina

^(d) Facultad de Ciencias Naturales y Museo-UNLP

Autor principal: e.gamez@cidepint.ing.unlp.edu.ar

Para controlar el deterioro fúngico sobre materiales estructurales se requiere el uso de recubrimientos aditivados con biocidas. Entre los materiales bioactivos más estudiados se encuentran aquellos de tamaño nanométrico. Como precursores de las nanopartículas (Nps) desde un enfoque amigable con el ambiente es posible el uso de extractos vegetales ^[1]. Los extractos vegetales contienen metabolitos que cumplen la función de promover y estabilizar la obtención de Nps metálicas partiendo de soluciones acuosas de las sales correspondientes. En tal sentido, el uso de taninos resulta promisorio por el alto contenido de polifenoles y por encontrarse disponibles a nivel comercial. Los polifenoles pueden actuar como estabilizadores y reductores en la obtención de Nps metálicas según datos bibliográficos ^[1]. El objetivo de este trabajo fue caracterizar la actividad antifúngica de recubrimientos aditivados con Nps obtenidas a partir de tanino de *Caesalpinia spinosa* popularmente conocido como árbol de Tara.

Las Nps de Ag fueron obtenidas partiendo de una solución acuosa de AgNO₃ 10⁻²M a la cual le fue adicionada en constante agitación la solución de tanino de tara (TT). Se emplearon dos concentraciones de TT: 500 y 1000 ppm. Este proceso se hizo a temperatura de 60°C y pH=7. La actividad antifúngica *in vivo* de las Nps estables en suspensión se evaluó mediante ensayo de crecimiento en Placa de Petri frente a *Cladosporium sphaerospermum* MN371394, *Penicillium commune* MN371392 y *Lasiodiplodia theobromae* MN371283. Para la preparación de los recubrimientos, se utilizó 3-Aminopropil trietoxisilano (AMEO) (Camsi-X, utilizado como se suministra). La cantidad de silano correspondiente se añadió en agitación constante a una solución que contenía 0,9 mL/mL de etanol y 0,06 mL /mL de Nps en suspensión, el pH se ajustó previamente a 4 con HNO₃. La concentración final de silano fue del 2% (v/v). También se prepararon recubrimientos en los que se reemplazó el mismo volumen de Nps en suspensión por agua destilada. Después de 1 hora de hidrólisis, se sumergieron ladrillos de 4,0±0,4 cm³ en las soluciones durante 90 segundos y se dejaron secar durante 14 días a 25°C ^[1]. Después de este tiempo, se evaluó la actividad antifúngica del recubrimiento sol-gel. Los ladrillos recubiertos se expusieron frente a las cepas de estudio para evaluar su resistencia al crecimiento fúngico. Las muestras (recubrimientos sol-gel con y sin Nps) se colocaron en placas de Petri con 10 mL de Agar Mínimo Mineral (MMA). Se utilizaron también ladrillos control sin recubrimientos. Cada ladrillo se inoculó con 50 µL de solución de esporas (10⁵ esporas / mL). Las placas de Petri se incubaron a 28°C durante 30 días. El crecimiento fúngico observado en los ladrillos se informó como el porcentaje (%) del área cubierta y se clasificó como 0 (ninguno 0%), 1 (crecimiento en trazas < 10%), 2 (crecimiento ligero 10-30%), 3 (crecimiento moderado 30-60%) y 4 (crecimiento intenso 60-100%) ^[2]. Al final de la prueba, los ladrillos se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Fue posible obtener Nps estables en suspensión a partir de las soluciones de tanino: TTA1 (1000 ppm) y TTA5 (500 ppm). Se observó inhibición en el crecimiento radial de las colonias. En función de la actividad antifúngica de las Nps en suspensión y del tamaño de partículas, TTA5 se utilizó como biocida en la formulación del recubrimiento sol-gel. Fue posible la funcionalización de TTA5 en la matriz. El crecimiento fúngico observado sobre los ladrillos con recubrimiento sol-gel funcionalizado con TTA5 e inoculados con *C. sphaerospermum* y *L. theobromae* fueron clasificadas con 0. En cambio, el crecimiento de *P. commune* sobre ladrillos con el mismo tratamiento fue de 2. En este trabajo se obtuvo una película funcionalizada con un biocida (TTA5) obtenida a partir de síntesis verde, capaz de controlar el deterioro fúngico de materiales.

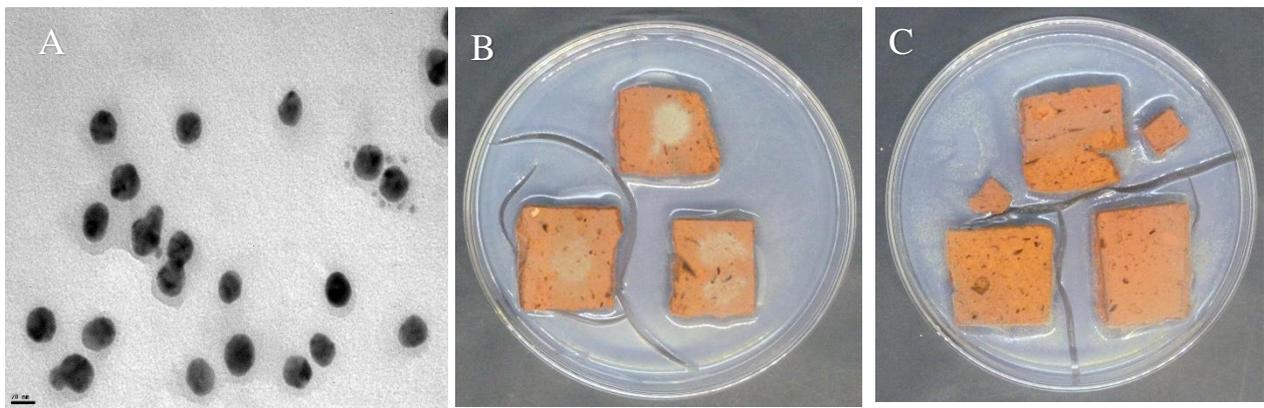


Figura 1: A: Imagen TEM de TTA5 450000x. La barra en la figura equivale a 20 nm. B: Ladrillo recubierto con AMEO sin TTA5. C: Ladrillo recubierto con AMEO y TTA5. B y C ladrillo inoculado con *P. commune* MN371392

Palabras claves: nanopartículas, biodeterioro, hongos filamentosos, taninos, recubrimiento sol-gel

Referencias:

- [1] Gámez-Espinosa, E.; Barberia-Roque, L.; Obidi, O.; Deyá, C. y Bellotti, N. (2020). Antifungal applications for nano-additives synthesized with a bio-based approach, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, In press.
- [2] Fernández, M.; Barberia-Roque, L.; Gámez-Espinosa, E.; Deyá, C. y Bellotti, N. (2020). Organomontmorillonite with biogenic compounds to be applied in antifungal coatings, *Applied Clay Science*, 184 (105369), 1-10

Medida de la actividad antifouling de ésteres derivados del furfural y análogos de azufre con diferentes fenoles obtenidos a partir de derivados de biomasa.

Angélica M. Escobar Caicedo^(a,b), Míriam Pérez^(b), Ángel Sathicq^(a), Mónica García^(b), Analia Paola^(b), Gustavo Romanelli^(a), Guillermo Blustein^(b).

^(a) Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT-CONICET, Buenos Aires, Argentina.

^(b) Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CIC-CONICET- Facultad de Ingeniería-UNLP, Buenos Aires, Argentina.

amescobar@quimica.unlp.edu.ar

Cuando se buscan alternativas de menor impacto ambiental a las formulaciones actualmente empleadas de pinturas que contienen cobre para prevenir o controlar el asentamiento de micro y macroorganismos sobre estructuras emplazadas en distintos ambientes acuáticos, se dirige el foco de atención hacia productos naturales tanto de organismos marinos como de plantas terrestres, los cuales son fuentes ricas de compuestos bioactivos⁹.

Es así como estudios reportados previamente encontraron que muchos metabolitos secundarios generados por esponjas y otros organismos marinos, que presentan actividad antifouling, tienen en su estructura un resto de γ -hidroxibutenólida de anillos de furanos, lo que sugiere que su actividad está relacionada con este grupo. De igual forma, fenoles como el timol son bien conocidos por su actividad antimicrobiana, antimicótica y repelente, entre otras, lo que permite suponer que sea viable estudiar la actividad antifouling de compuestos que contengan este tipo de moléculas. Esto abrió una nueva línea de búsqueda de alternativas amigables con el medio ambiente y factibles de sintetizar en el laboratorio, como los derivados del furfural y análogos de azufre con diferentes fenoles.

Así, en el presente trabajo se logró la síntesis ecoeficiente de ésteres de fenoles con haluros de ácido como lo son el cloruro de furoilo (FO) y el cloruro de tiofencarbonilo (FS), en fase sólida utilizando una mezcla de $K_2CO_3/NaCl$ (1:1) como catalizador y bajo irradiación con microondas. Una cantidad estequiométrica del cloruro correspondiente fue suficiente para llevar a cabo la reacción con rendimientos entre el 90 y 95% en 5 minutos y fácil purificación de los productos por recristalización en etanol. En total fueron 8 los compuestos sintetizados denominados P1 (FS-TIMOL), P2 (FO-TIMOL), P3 (FS-FENOL), P4 (FO-FENOL), P5 (FS-p-CRESOL), P6 (FO-p-CREOL), P7 (FS-DMF) y P8 (FO-DMF con DMF=3,4-dimetil fenol), a los cuales se les evaluó la actividad antifouling. Para esto, se formularon pinturas antiincrustantes de matriz soluble con un 1% de cada éster como aditivo [2] y se expusieron durante 45 días en el puerto de Mar del Plata.

Las pruebas de bioactividad mostraron que las pinturas con P1, P2, P3 y P8 no presentaron actividad antifouling contra macroorganismos. Sin embargo los compuestos P4, P5, P6 y, en menor medida, P7 presentaron actividad contra ascidias solitarias, ascidias coloniales, macroalgas briozoos y poliquetos de tubo calcáreo (Fig.1).

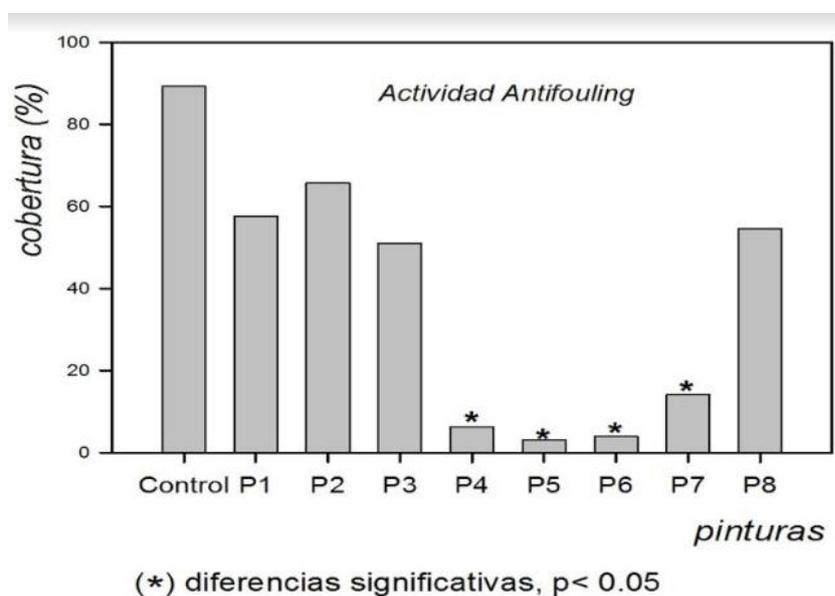


Figura 1. Porcentaje de cobertura del macrofouling después de 45 días de exposición

Palabras clave:

Pinturas Antifouling, Química Verde, Catálisis Heterogénea, Valorización de Biomasa.

Agradecimientos

Agradecemos a CONICET (PIP 003), ANPCyT (PICT 0409), ANPCYT (Proyecto: ERANET-LAC), Universidad Nacional de La Plata y CICPBA por su apoyo financiero. También agradecemos a los miembros del Club de Motonautica de Mar del Plata por su permiso para usar su espacio para realizar las pruebas marinas.

Bibliografía

1. Jackson, L. (2008) Global invasive species programme. Marine biofouling: An assessment of risks and management initiatives. In: Glob. Invasive Species Program. UNEP Reg. Seas Program. UNEP. http://www.issg.org/gisp_publications_reports.htm. Accessed 1 Jan 2016
2. Escobar, A. Pérez, M. Sathicq, Á. García, M. Paola, A. Romanelli, G. Blustein, G. (2019). Alkyl 2-furoates obtained by green chemistry procedures as suitable new antifoulants for marine protective coatings. *J Coatings Technol Res* 16. 159–166.

Presentaciones en póster

Aluminio de alto desempeño: evaluación de actividad antimicrobiana

Andrea Monroy^a, Diana Vullo^a, Eduardo Reciuschi^{a,b}, Franco Ojeda^b, Leandro Bronstein^b
^aUniversidad Nacional de General Sarmiento, Los Polvorines, Buenos Aires, Argentina; ^bLARING S.A.
amonroy@campus.ungs.edu.ar

Introducción

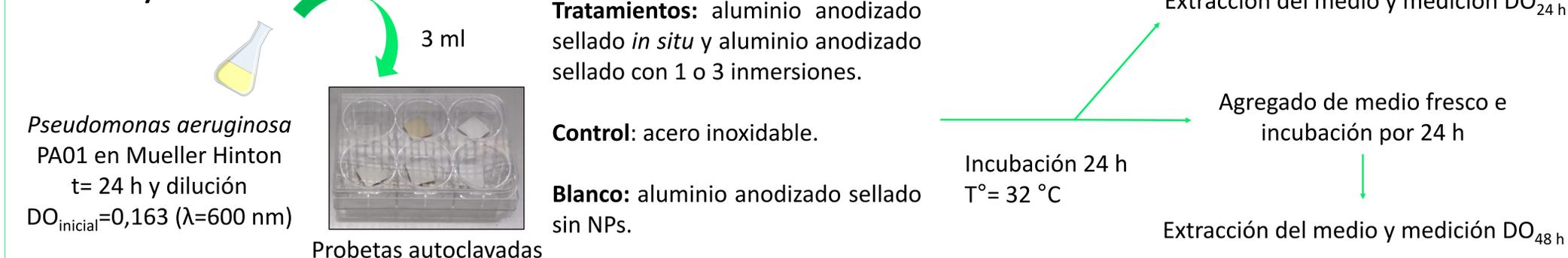
El proceso de oxidación electrolítica del aluminio (anodizado) es un tratamiento superficial que provee propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, sumado a la factibilidad de colorear las capas depositadas y de conferir resistencia UV. Si bien el anodizado es un proceso en constante evolución, sigue constando básicamente de 3 grandes etapas: desengrase, anodizado propiamente dicho y sellado. En la etapa de anodizado el aluminio se oxida a voltaje constante dando lugar a la formación de una capa de alúmina. La película resultante es una nanoestructura que presenta poros hexagonales con una estructura abierta. En la etapa posterior de sellado se promueve la oclusión de los poros mediante la hidratación de la alúmina por métodos químicos o hidrotérmicos.

Actualmente el hecho de poder controlar las nanoestructuras obtenidas por este procedimiento ha abierto un nuevo campo para el desarrollo tecnológico: la posibilidad de modificar las superficies para generar nuevas propiedades. En particular, la posibilidad de obtener superficies de aluminio anodizado con propiedades antibacterianas mediante la inclusión de nanopartículas de plata (Ag-NPs) ha llamado la atención de la industria de procesos, debido al amplio espectro de potenciales aplicaciones: grifos sanitarios, aberturas e instrumental médico en centros de salud, instituciones educativas o transporte público, entre otras. El efecto bactericida de las Ag-NPs es conocido y su empleo en otras tecnologías de recubrimientos, como en el caso de algunas pinturas de hogar y obra, ha tomado paulatinamente mayor protagonismo en los últimos años.

Objetivo

El objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad antimicrobiana de una superficie de aluminio anodizado y funcionalizado con Ag-NPs.

Materiales y métodos



Resultados

En la **Figura 1** vemos la evolución de los cultivos luego de incubar 24 y 48 h.

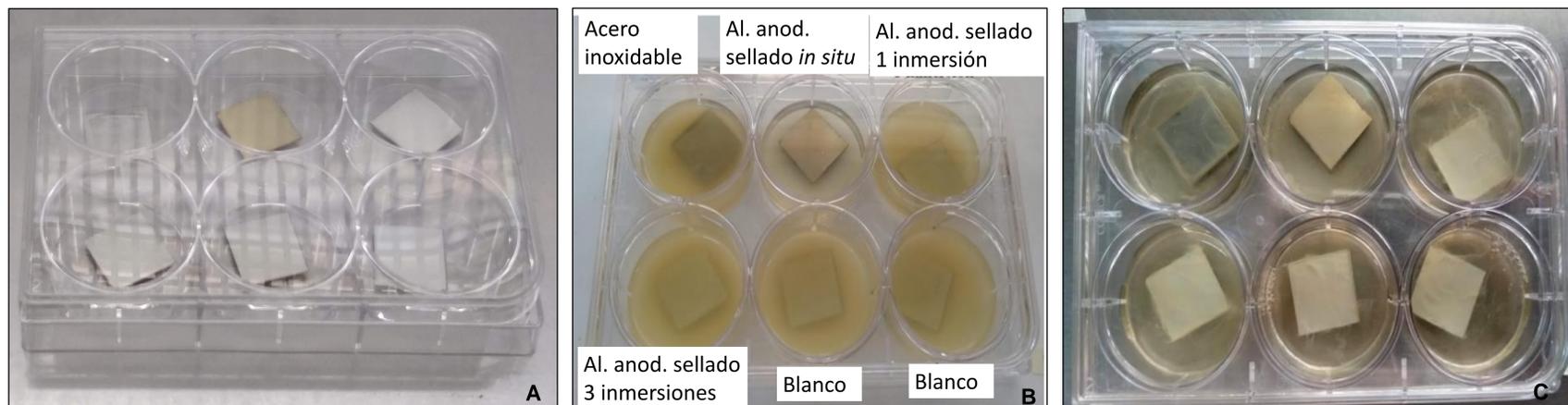


Figura 1: A. Probetas al momento del inicio. B. Probetas luego de 24 h y C. 48 h de incubación.

- El tratamiento aluminio anodizado con sellado *in situ* presentó la mayor inhibición en las primeras 24 h (**Figura 1B**, **Tabla 1**).
- Se observó la formación de biofilm por parte de esta cepa. Mientas en todos los pocillos se formó la biopelícula, en el tratamiento *in situ* no se aprecia biofilm a simple vista (**Figura 1C**).
- El tratamiento de inmersión no mostró diferencias respecto de la cantidad de veces que se sumerge la probeta en la solución de NPs (**Tabla 1**).

Tratamiento	DO_{24h}	DO_{48h}
Acero inoxidable	2,434	2,486
Al. anod. sellado <i>in situ</i>	0,301	2,372
Al. anod. sellado 1 inmersión	2,373	2,456
Al. anod. sellado 3 inmersiones	2,355	2,448
Blanco	2,440	2,429
Blanco	2,337	2,447

Tabla 1: Densidades ópticas en cada tratamiento en los tiempos estudiados $DO_{inicial}=0,163$.

Conclusión

- La DO_{24h} y la ausencia de biofilm en el proceso *in situ* marcan un camino a favor de esta estrategia y no del sellado posterior.
- Esto indica, en principio, que sólo podrían hacerse antibacterianas superficies de aluminio preparadas y no toda superficie ya instalada.
- Estos resultados, si bien son preliminares, muestran una actividad interesante con un amplio espectro de potenciales aplicaciones.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la empresa LARING S.A., a la Universidad Nacional de General Sarmiento y a CONICET por los insumos y financiación.

Benzoato de sodio como inhibidor de corrosión con propiedades biocidas para el control de MIC en acero al carbono

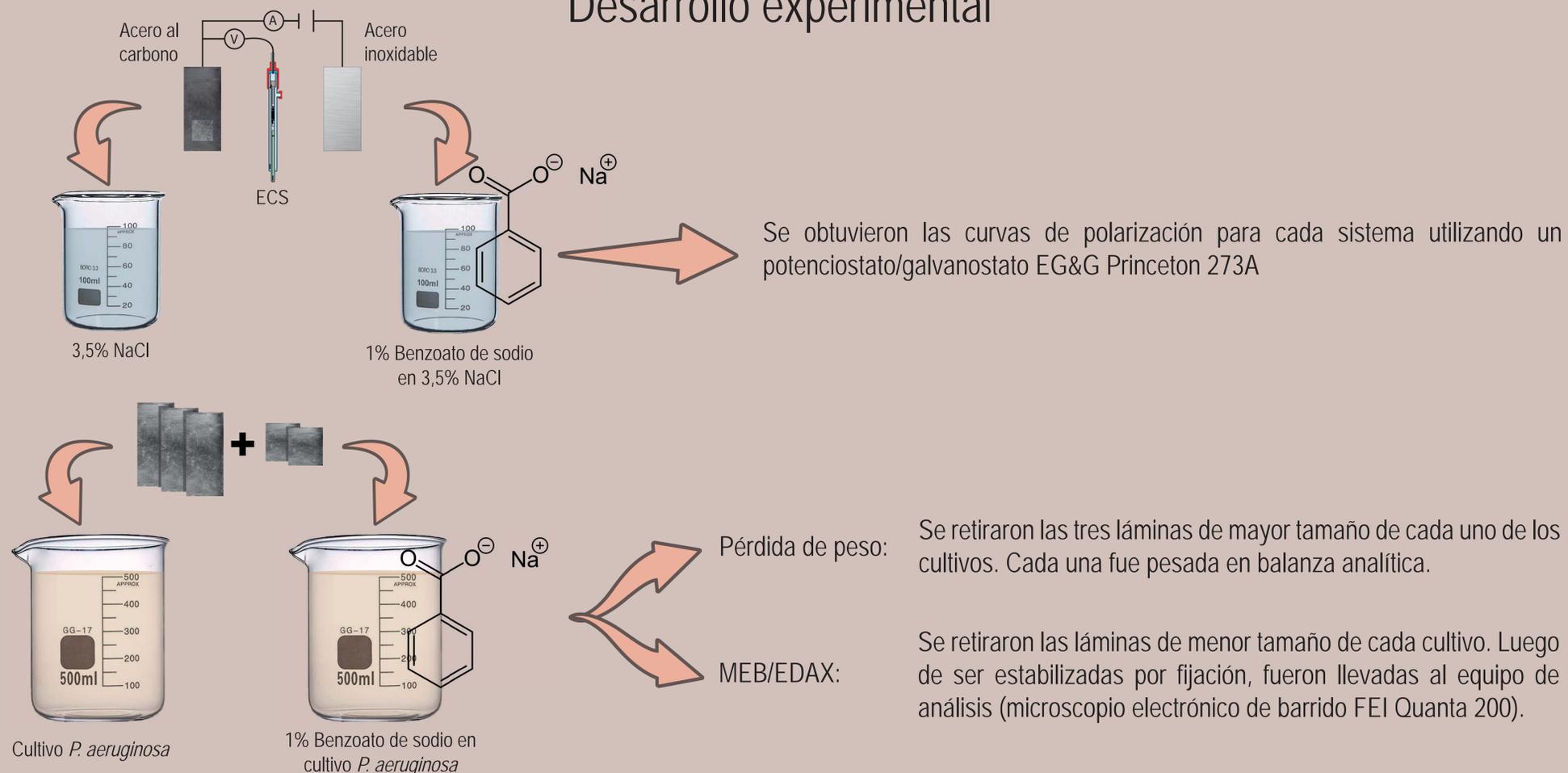
Santiago Madrid
s.madrid@cidepint.ing.unlp.edu.ar

Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CIC-CONICET- Facultad de Ingeniería-UNLP, Buenos Aires, Argentina.

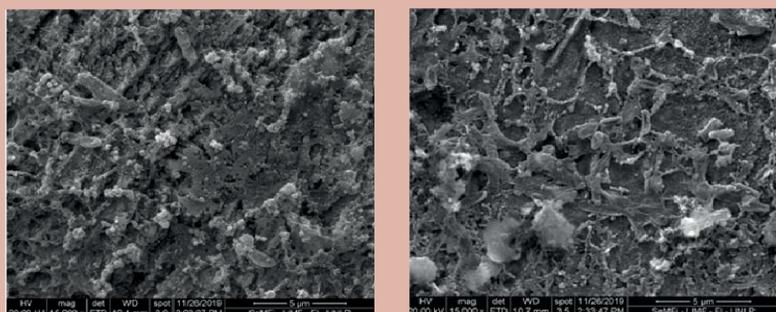
Introducción

La utilización de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión como alternativa al uso de compuestos inorgánicos es una tendencia creciente en los últimos años. Esto se debe a los beneficios económicos, ecológicos y de seguridad e higiene que esta alternativa supone. Las sales de ácido benzoico han demostrado un eficiente desempeño inhibitorio en medios abióticos. Teniendo en cuenta que, en muchos ambientes, la presencia de microorganismos juega un rol determinante en el rápido deterioro de la integridad física de los aceros, se estudió al benzoato de sodio como inhibidor de corrosión inducida por microorganismo (MIC).

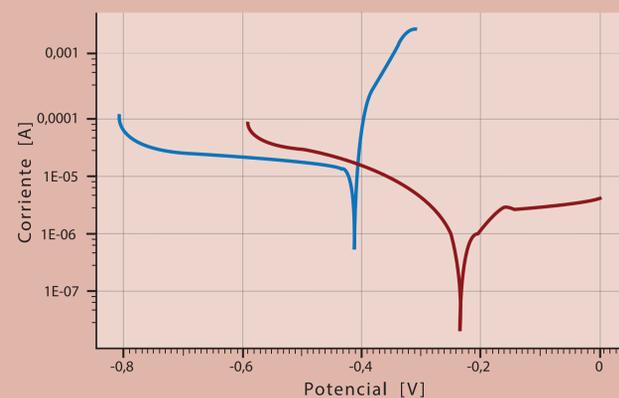
Desarrollo experimental



Resultados y discusión



Microfotografía MEB de la superficie de acero SAE 1010 sumergido durante 72 hs en medio de cultivo de *P. aeruginosa* con (imagen izquierda) y sin (imagen derecha) benzoato de sodio al 1 %p/v.



Curva de polarización de acero SAE 1010 en soluciones de NaNO_3 0,7 M (azul) y benzoato de sodio 1 %p/v en NaNO_3 0,7 M (rojo).

El benzoato de sodio presentó un desempeño eficaz como eco-inhibidor de MIC. Esto se sustenta por dos hechos: primero, la adsorción del benzoato sobre la superficie del acero reduce la cinética de las reacciones electroquímicas que provocan la oxidación del metal. Segundo, si bien el compuesto no fue capaz de inhibir completamente el crecimiento microbiano, sí redujo el desarrollo del mismo.

Efecto de la temperatura sobre el comportamiento anticorrosivo de películas de conversión a base de La

L. Antonucci^(a,b), M. J. Banera^(a,b), G. O. Mendivil^(b), C. I. Elsner^(a,b)

^(a)Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina

^(b) Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CIC-CONICET-Facultad de Ingeniería-UNLP, Bs. As., Argentina

lantonucci@cidepint.ing.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos metálicos a base de cinc, se utilizan para la protección de estructuras de acero frente a la corrosión. En general, las piezas galvanizadas se someten a tratamientos adicionales a base de cromatos para generar películas de conversión sobre su superficie que permitan mejorar la performance anticorrosiva y/o la adhesión de otros recubrimientos. Debido al carácter cancerígeno y extremadamente contaminante del cromo hexavalente, se ha impulsado la búsqueda de tratamientos eco-amigables, surgiendo como posibles alternativas las películas de conversión a base de lantánidos.

OBJETIVO

Evaluar el desempeño anticorrosivo de películas de conversión a base de lantano generadas sobre acero galvanizado por inmersión a distintas temperaturas, y compararlo con el desempeño de probetas sin recubrimiento superficial (HDG) y con película comercial a base de cromatos (Cr).

EXPERIMENTAL

SUSTRATO

- Acero galvanizado comercial tipo 'hot dip'
- Probetas: 50x20x0,65 mm
- Limpieza con acetona
- Limpieza electroquímica NaOH 10% p/v, 60s, 0,2A/cm², 25°C

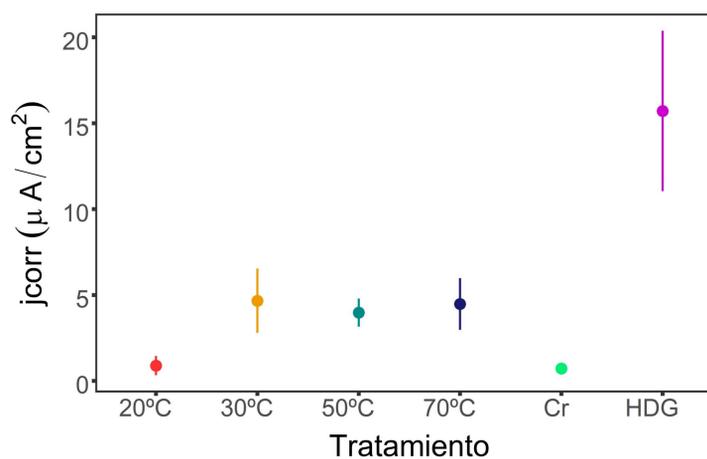
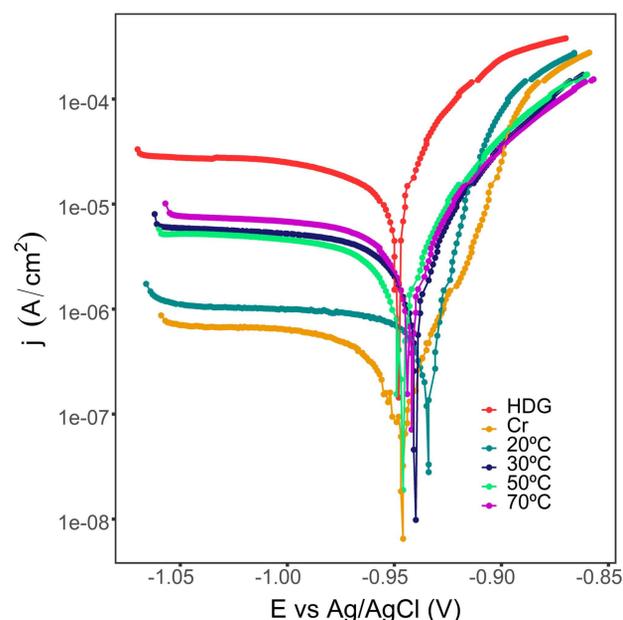
TRATAMIENTO

- Inmersión en 5 g/L de La(NO₃)₃ 6H₂O
- Tiempo: 10 min
- Temperatura: 20, 30, 50 y 70°C
- Secado con aire caliente

CURVAS DE POLARIZACIÓN

- ± 0,1 V vs potencial a circuito abierto
- $v_{\text{Barrido}} = 0,1667 \text{ mV/s}$
- NaCl 0,05M
- $t_{\text{Circuito Abierto}} = 2 \text{ hs}$
- Área = 1,32 cm²

RESULTADOS



Tratamiento $\eta_{\text{PROTECCIÓN}} [\%]$

Tratamiento	$\eta_{\text{PROTECCIÓN}} [\%]$
HDG	---
Cr	95
20°C	94
30°C	70
50°C	75
70°C	72

$$\eta_{\text{Potección}} [\%] = 100 * \frac{(j_{\text{Corr}})_{\text{HDG}} - (j_{\text{Corr}})_{\text{Trat}}}{(j_{\text{Corr}})_{\text{HDG}}}$$

CONCLUSIONES

- Todas las películas de conversión a base de La obtenidas, disminuyen la velocidad de corrosión del acero galvanizado.
- El aumento de la temperatura de tratamiento, tiene un efecto negativo sobre la performance anticorrosiva de las películas generadas a alta temperatura.

REFERENCIAS

- [1] S.H. Zhang, G. Kong, J.T. Lu, C. Che, L.Y. Liu. *Surf. Coatings Technol.*, vol. 259, no. PC, pp. 654-659, 2014.
- [2] G. Kong, L. Lingyan, J.T. Lu, C. Che, Z. Zhong. *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 4, pp. 1621-1626, 2011.
- [3] B.R.W. Hinton, *J. Alloys Compd.*, vol. 180, pp. 15-25, 1992.
- [4] B.R.W. Hinton, L. Wilson, *Corros. Sci.*, vol. 29, no. 8, pp. 967-985, 1989.

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), por el apoyo económico brindado para la realización del presente trabajo.

Estudio de la actividad antifouling de alcaloides aislados de dos especies de guatambú (*Aspidosperma australe* y *Balfourodendron riedelianum*)

Miriam Pérez^(a,b), Cristian M. Pis Diez^(c,d), María Belén Valdez^(c,d), Mónica García^(a), Analía Paola^(a,b), Esteban Avigliano^(e,f)
Jorge A. Palermo^(c,d), Guillermo Blustein^(a,g)

^(a) Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas- CIDEPIINT, La Plata, Argentina.

^(b) Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, La Plata, Argentina.

^(c) Universidad de Buenos Aires, Departamento de Química Orgánica - Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Buenos Aires - Argentina.

^(d) CONICET-Universidad de Buenos Aires, Unidad de Microanálisis y Métodos Físicos en Química Orgánica (UMYMFOR), Buenos Aires, Argentina.

^(e) Instituto de Investigaciones en Producción Animal (INPA-CONICET-UBA), Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

^(f) Centro de Investigaciones Antonia Ramos (CIAR), Fundación Bosques Nativos Argentinos, Misiones, Argentina.

^(g) Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, La Plata, Argentina.

OBJETIVO

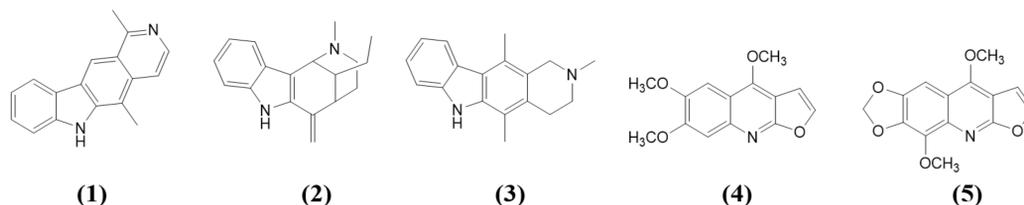
Formular y elaborar pinturas antiincrustantes a base de productos aislados de dos especies de guatambú (*Aspidosperma australe* y *Balfourodendron riedelianum*).

Se denomina biofouling al asentamiento de micro y macro organismos sobre sustratos duros sumergidos en el mar. El control de las incrustaciones biológicas involucra la aplicación de pinturas altamente contaminantes del medio marino.



En la búsqueda de compuestos antifouling alternativos al óxido cuproso, de reconocida toxicidad para los ambientes acuáticos, las investigaciones recientes están enfocadas hacia el aislamiento de metabolitos secundarios bioactivos provenientes de plantas terrestres. En este trabajo se estudió la actividad antiincrustante de cinco alcaloides aislados de la corteza de árboles de la selva misionera.

Los alcaloides probados fueron: olivacina (1), uleina (2) y N-metiltetrahydroelipticina (3) de *Aspidosperma australe* (“guatambú amarillo”) y kokusaginina (4) y flindersiamina (5) de *Balfourodendron riedelianum* (“guatambú blanco”).



Todos estos compuestos fueron aislados y caracterizados en el UMYMFOR a partir de sus fuentes naturales con altos rendimientos (entre 400 y 1200 mg/kg de corteza) y de manera sostenible.

La actividad antifouling de los cinco alcaloides puros se estudió en pinturas antiincrustantes de matriz soluble. Las pinturas se prepararon en la planta piloto del CIDEPIINT, se aplicaron sobre paneles de acrílico y se sumergieron en el puerto de Mar del Plata (Argentina) durante 45 días. La concentración de alcaloide en la pintura fue en todos los casos de 250 ppm.

Formulación de la pintura control (% v/v)

Óxido de zinc	16,2
Tiza	10,8
Resina colofonia	27,0
Ácido oleico	6,0
Xileno/aguarrás mineral (1:1)	40,0

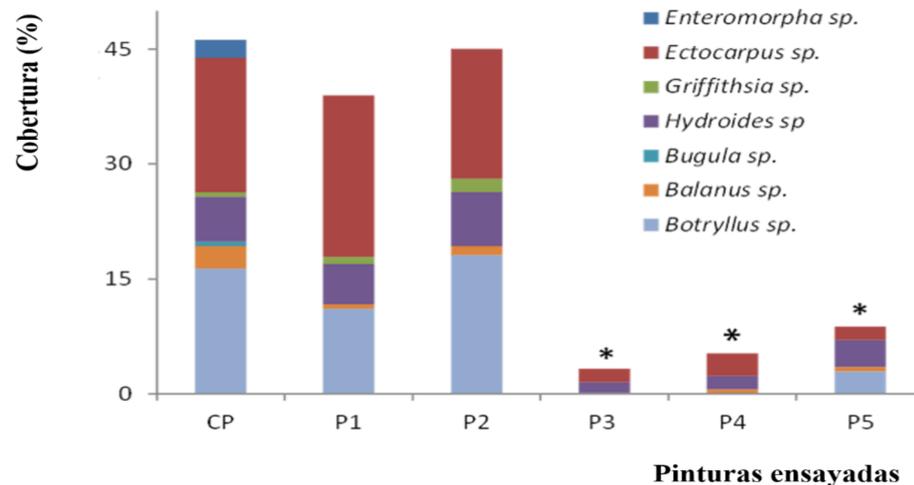


Figura 1. Porcentaje de cobertura del macrofouling después de 45 días de exposición P1: olivacina; P2: uleina ; P3: N-metiltetrahydroelipticina; P4: kokusaginina; P5: flindersiamina; CP: pintura control; (*) diferencias significativas, $p < 0.05$.

Los resultados muestran que el compuesto (3) es un antiincrustante muy potente, y que los compuestos (4) y (5) también son muy activos, mientras que los compuestos (1) y (2) no mostraron ninguna actividad antiincrustante significativa.

CONCLUSIONES

Estos resultados abren el camino para el desarrollo de aditivos antiincrustantes basados en compuestos abundantes y fáciles de purificar que pueden obtenerse de manera sostenible.

Estudio de la Capacidad Anticorrosiva del Molibdato de Cinc y del Tungstato de Cinc en Pinturas Alquídic

Nereida V. Quesada Cangahuala⁽¹⁾, Alejandro R. Di Sarli⁽¹⁾

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

N. V. Quesada Cangahuala: n.quesada@cidepint.ing.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Muchos de los recubrimientos orgánicos, inorgánicos y/o híbridos existentes en el mercado comercial son usados para la protección anticorrosiva de metales, por lo cual resulta de sumo interés mejorar, entre otras características, su composición para hacerlos más efectivos como protectores y menos tóxicos para la salud y el medio ambiente.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la capacidad anticorrosiva del molibdato de cinc y del tungstato de cinc incorporados como pigmentos en pinturas a base de resina alquídica. Estas pinturas fueron comparadas con otras de referencia, también libres de plomo y cromatos, en las que se empleó fosfato de cinc o fosfomolibdato de cinc como pigmento anticorrosivo.

METODOLOGÍA

FORMULACIÓN DE PINTURAS

4 pinturas formuladas

Componentes de las pinturas

- | | |
|--------------------------|------------------------|
| • Pigmento anticorrosivo | → Fosfato de cinc |
| • Dióxido de titanio | Fosfomolibdato de cinc |
| • Talco | Molibdato de cinc |
| • Barita | Tungstato de cinc |
| • Resina alquídica | |
| • Aguarrás | |

PREPARACIÓN SUPERFICIAL DEL SUSTRATO Y APLICACIÓN

Acero SAE 1010 (15,0 x 7,5 x 0,2 cm)

Preparación superficial

- Desengrasar con alcohol isopropílico
- Arenada – Sa 2½

Pintado

- Con pincel
- Espesor total: 90±5 µm

EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO ANTICORROSIVO

Cámara de Niebla Salina (ASTM D 117)

- Grados de oxidación (ASTM D 610)
- Grado de ampollado (ASTM D 714)
- Avance e la corrosión en presencia de una falla (ASTM D 1654)

Cámara de Humedad (ASTM D 2247)

- Grados de oxidación (ASTM D 610)
- Grado de ampollado (ASTM D 714)

CONSIDERACIÓN FINAL

Si bien es necesario introducir mejoras en el desarrollo de la formulación, el rendimiento anticorrosivo de la pintura alquídica pigmentada con molibdato de cinc demostró cierta similitud al ofrecido por las pinturas de referencias en los ensayos de cámara de niebla salina y de cámara de humedad.

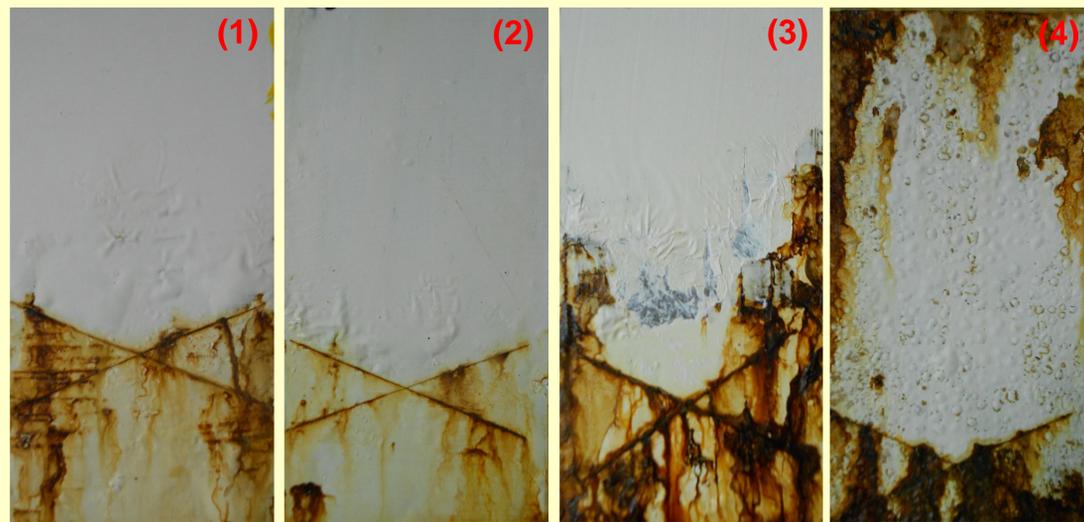
AGRADECIMIENTOS: Al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), a la CICPBA (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires) y a la U. N. L. P. (Universidad Nacional de La Plata) por el apoyo dado para llevar a cabo el presente trabajo.

RESULTADOS

Se presentan los resultados de las observaciones realizadas luego de 56 días

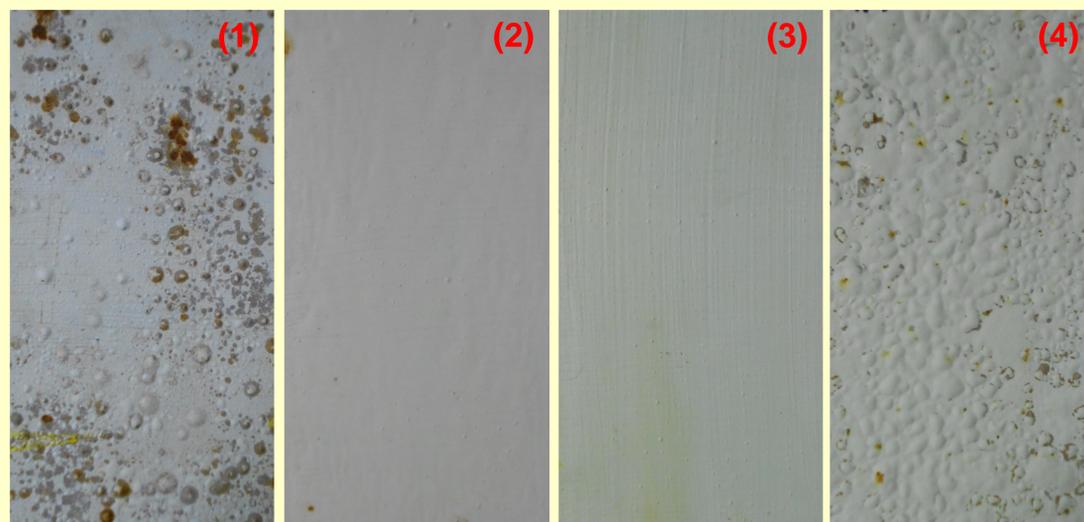
CÁMARA DE NIEBLA SALINA

Pigmentos	Oxidación*	Avances de la oxidación en una falla, mm	Ampollado**
(1) Fosfato de cinc	10	0 – 0,5	10
(2) Fosfomolibdato de cinc	10	0 – 0,5	2F
(3) Molibdato de cinc	10	1 - 2	10
(4) Tungstato de cinc	6S	1 - 2	2MD



CÁMARA DE HUMEDAD

Pigmentos	Oxidación*	Ampollado**
(1) Fosfato de cinc	5G	2MD
(2) Fosfomolibdato de cinc	10	6M
(3) Molibdato de cinc	10	6M
(4) Tungstato de cinc	8P	2D



*Grado de oxidación

10 no hay corrosión; 8 entre 0,1 y 0,03% del área está corroída; 6 entre 1,0 y 0,3% del área está corroída y 5 mayores porcentajes de área corroída.

S: puntos individuales pequeños distribuidos sobre toda la superficie; P: manchas pequeñas distribuidas sobre toda la superficie; G: puntos de diverso tamaño distribuidos sobre toda la superficie.

**Grado de ampollado

10 no hay ampolla; 6 y 2 tamaños de ampolla progresivamente más grandes. Frecuencia: denso (D); medio denso (MD); medio (M), escaso (F).

Extracto acuoso de la vaina de algarrobo como inhibidor de la corrosión del acero SAE 1010 en NaCl 0,1 M

G. J. Selmi^(a), C. Byrne^(a,b), O. D'Alessandro^(a,b)

^(a)Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CIC-CONICET- Facultad de Ingeniería-UNLP, Buenos Aires, Argentina

^(b)Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina

Autor principal: g.selmi@cidepint.ing.unlp.edu.ar

Los extractos de la vaina de algarrobo (*Ceratonía siliqua*) han demostrado ser buenos inhibidores de la corrosión de metales como el latón y el cobre en soluciones de ácido nítrico[1]. La acción inhibidora se debe a la presencia de diversos compuestos orgánicos activos con propiedades antioxidantes, principalmente polifenoles[1]. Estos compuestos se adsorben a la superficie metálica y forman un film protector que dificulta el acceso de iones agresivos como el Cl⁻, reduciendo significativamente la velocidad de corrosión. Es necesario determinar la dilución adecuada del extracto que provea una concentración óptima de inhibidores, ya que concentraciones insuficientes o excesivas podrían tener un efecto activador de la corrosión. En el presente trabajo se estudian distintas diluciones de un extracto acuoso de la vaina de algarrobo, comparándose sus propiedades anticorrosivas sobre acero con la del pigmento comercial tetroxicromato de cinc.

Las vainas de algarrobo (algarroba) se cosecharon durante el mes de abril de 2015 en la zona del Bosque del Gran La Plata. Previo a su utilización, se quitaron las semillas y se secaron en estufa a 50°C durante una semana. Luego se trituraron en molinillo eléctrico hasta obtener un polvo fino. Se colocaron 20 g de polvo de algarroba en un vaso de precipitados con 500 mL de agua destilada, y se realizó la extracción a 60°C durante 1 hora, con agitación magnética. A continuación se procedió al filtrado, utilizando papel de filtro con un tamaño de poro de 4-12 µm. Finalmente se llevó a un volumen de 1000 mL y se conservó en heladera a 4°C, utilizándose en un plazo de no más de una semana.



Para estudiar la eficiencia anticorrosiva del extracto acuoso de algarroba sobre acero, se realizaron ensayos de polarización lineal y de potencial de corrosión a circuito abierto en NaCl 0,1 M con distintas diluciones del extracto (1/40, 1/20, 1/10, 1/5 %v/v). En el ensayo en blanco se utilizó sólo NaCl 0,1 M. A fines comparativos, también se realizaron ensayos en NaCl 0,1 M con una suspensión 1% p/v del pigmento anticorrosivo comercial tetroxicromato de cinc SNCZ® TC20. Como electrodos de trabajo se utilizaron electrodos cilíndricos de acero SAE 1010 de 0,28 cm² de área expuesta para los ensayos de polarización lineal y paneles de acero SAE 1010 de 1 cm² de área expuesta para los ensayos de potencial de corrosión, ambos pulidos mediante lijas al agua con número de granos 220, 320, 400 y 600. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado y como contraelectrodo para polarización lineal se empleó un electrodo de Pt. Se trabajó con agitación mecánica a 300 rpm. Las medidas de polarización lineal se realizaron con un potenciostato-galvanostato Gamry Interface 1000 luego de 2, 5 y 24 h de inmersión, utilizando un barrido entre ±20 mV con respecto al potencial a circuito abierto y una velocidad de barrido de 0,5 mV/s. La densidad de corriente de corrosión se calculó utilizando el software Gamry Echem Analyst. La eficiencia inhibidora (EI) a cada tiempo de inmersión se calculó como $EI = 100 (I_0 - I) / I_0$, en donde I es la densidad de corriente de corrosión en la solución de NaCl 0,1 M con inhibidor (extracto o TC20), mientras que I₀ es la densidad de corriente de corrosión en la solución blanco. Las medidas de potencial de corrosión a circuito abierto se realizaron adquiriendo medidas cada 10 minutos durante 4 horas de ensayo con un dispositivo diseñado por el Ing. P. Bellotti.

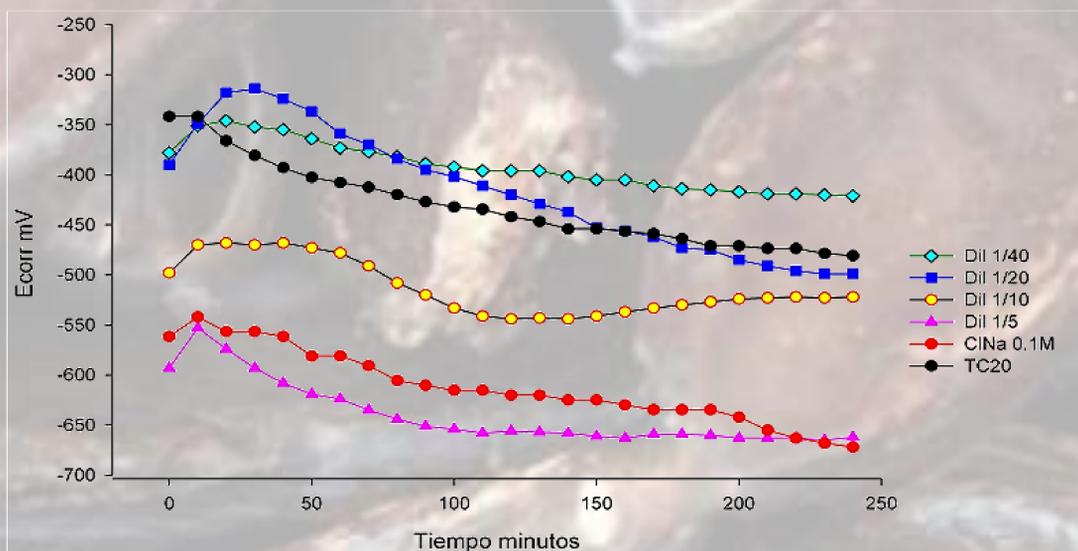


Tabla 1. Eficiencia inhibidora a distintos tiempos de inmersión para las distintas diluciones del extracto y suspensión al 1% del pigmento TC20

tiempo	1/40	1/20	1/10	1/5	TC20
2 h	34,8	29,8	60,3	35,9	93,8
5 h	39,7	41,3	53,3	42,5	95,3
24 h	36,8	35,8	69,3	47,8	95,8

La dilución 1/10 del extracto proporcionó la mayor EI para todos los tiempos de inmersión y el potencial de corrosión sólo se aparta 50 mV del medido para TC20 luego de 200 minutos de ensayo, resultando ser la dilución que posee las concentraciones óptimas de sustancias inhibidoras. Estos resultados indican que el extracto de algarroba posee propiedades anticorrosivas aceptables. Podría ser incorporado a una imprimación temporaria en lugar del agua que se utiliza en la formulación tradicional, como refuerzo de la actividad anticorrosiva del pigmento principal.

Referencias:

[1] Fouda, A.S.; Shalabi, K.; Idress, A.A.; (2015). *Ceratonía siliqua* extract as a green corrosion inhibitor for copper and brass in nitric acid solutions. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 8:3-4, 17-29

Extracto acuoso de romero como inhibidor de la corrosión del acero SAE 1010 en NaCl 0,1 M

C. Byrne^(a,b), M. Ramírez^(c), E. Di Santo^(c), N. Cristiano^(c), O. D'Alessandro^(a,b)

^(a)Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina

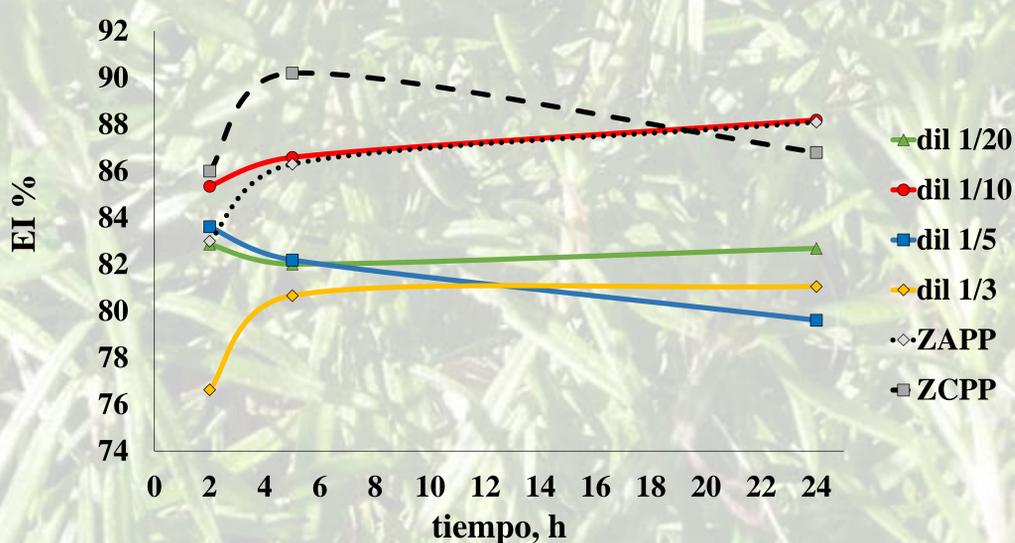
^(b)Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CIC-CONICET- Facultad de Ingeniería-UNLP, Buenos Aires, Argentina

^(c)Facultad Regional La Plata-UTN, Av.60 esq. 124 s/n, Berisso, Buenos Aires, Argentina

Autor principal: c.byrne@cidepint.ing.unlp.edu.ar

Los extractos de romero (*Rosmarinus officinalis*) han demostrado ser buenos inhibidores de la corrosión del acero [1]. La acción inhibidora se debe a la presencia de diversos compuestos orgánicos activos con propiedades antioxidantes, entre los que resaltan los diterpenos fenólicos ácido rosmarínico, carnosol, ácido carnósico, rosmadial, rosmanol y carnosato de metilo [2]. Estos compuestos se adsorben a la superficie metálica y forman un film protector que dificulta la difusión de iones agresivos como el Cl⁻, reduciendo significativamente la velocidad de corrosión [3]. Para cada extracto es necesario determinar la dilución adecuada que provea una concentración óptima de inhibidores, ya que concentraciones insuficientes o bien excesivas podrían tener un efecto activador de la corrosión. En el presente trabajo se estudian distintas diluciones de un extracto acuoso de romero, comparándose sus propiedades anticorrosivas sobre acero con la de dos pigmentos anticorrosivos comerciales.

El romero se cosechó durante el mes de marzo de 2019 en la zona del Gran La Plata. Se utilizaron sólo las hojas, las que se secaron en estufa a 50°C durante una semana. Luego las hojas secas se trituraron en molinillo eléctrico hasta obtener un polvo muy fino. 20 g de polvo se colocaron en un vaso de precipitados con 500 mL de agua destilada, y se realizó la extracción a 60°C durante 1 hora, con agitación magnética. A continuación se procedió a un doble filtrado, utilizando primero papel de filtro cinta negra (Quanty JP41) y luego cinta blanca (S&S 589²). Finalmente se llevó a un volumen de 1000 mL y se conservó en heladera a 4°C, utilizándose en un plazo de no más de una semana.



Para estudiar la eficiencia anticorrosiva sobre acero del extracto acuoso de romero se realizaron ensayos de polarización lineal en NaCl 0,1 M con distintas diluciones del extracto (1/3, 1/5, 1/10, 1/20). En el ensayo en blanco se utilizó sólo NaCl 0,1M. A fines comparativos, también se realizaron ensayos en NaCl 0,1 M con una suspensión 1% de los pigmentos anticorrosivos comerciales HEUCOPHOS® ZAPP (hidrato de polifosfato de zinc y aluminio) y HEUCOPHOS® ZCPP (hidrato de ortofosfato polifosfato silicato de zinc calcio aluminio y estroncio), ambos fosfatos de tercera generación. Como electrodos de trabajo se utilizaron electrodos cilíndricos de acero SAE 1010 de 0,28 cm² de área expuesta, lijados sucesivamente mediante lijas al agua con número de granos 220, 320, 360 y 600. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado y como contraelectrodo se empleó un electrodo de Pt. Se utilizó un volumen de 200 mL de solución en un vaso de precipitados de 400 mL, y se trabajó con agitación mecánica a 300 rpm. Las medidas se realizaron con un potenciostato-galvanostato Gamry Interface 1000 luego de 2, 5 y 24 h de inmersión, utilizando un barrido entre -20 y +20 mV con respecto al potencial a circuito abierto y una velocidad de barrido de 0,5 mV/s. La densidad de corriente de corrosión se calculó utilizando el software Gamry Echem Analyst. La eficiencia inhibidora (EI) a cada tiempo de inmersión se calculó como $EI = 100 (I_0 - I) / I_0$, en donde I es la densidad de corriente de corrosión en la solución de NaCl 0,1 M con inhibidor (extracto o fosfato), mientras que I₀ es la densidad de corriente de corrosión en la solución blanco.

La dilución 1/10 del extracto proporcionó la mayor EI para todos los tiempos de inmersión, resultando ser la dilución que posee las concentraciones óptimas de sustancias inhibidoras. Como se ve en la Figura, los valores de EI para esta dilución resultaron, en general, similares a los de la suspensión de ZAPP y levemente inferiores a los de ZCPP, demostrando de esta manera propiedades inhibidoras comparables a la proporcionada por los pigmentos comerciales.

Referencias:

- [1] Šćepanović, J.; Korać, F.; Gutić, S.; Ostojić, J.; Herenda, S.; Bunjo, A.; Korać, S. (2019). Inhibition of Iron Corrosion in Seawater Using Rosemary Extracts (*Rosmarinus officinalis* L.), *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina*, 52, 1-10
- [2] Velázquez-González, M.; Gonzalez-Rodriguez, J.; Valladares-Cisneros, M.; Hermoso-Diaz, I.A. (2014). Use of *Rosmarinus officinalis* as Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acid Medium. *American Journal of Analytical Chemistry*, 5(2), 55-64
- [3] Loto, R.T.; Oghenerukewe, E. (2016). Inhibition Studies of *Rosmarinus Officinalis* on the Pitting Corrosion Resistance 439LL Ferritic Stainless Steel in Dilute Sulphuric Acid, *Orient. J. Chem.*, 32(5), 2813-2832

Funcionalización de nanomateriales basados en fosfato de calcio para aplicaciones biológicas

S. F. Carreras y M.L. Dell'Arciprete

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-CONICET-UNLP) Diagonal 113 y 64 S/N La Plata, Bs. As. Argentina.

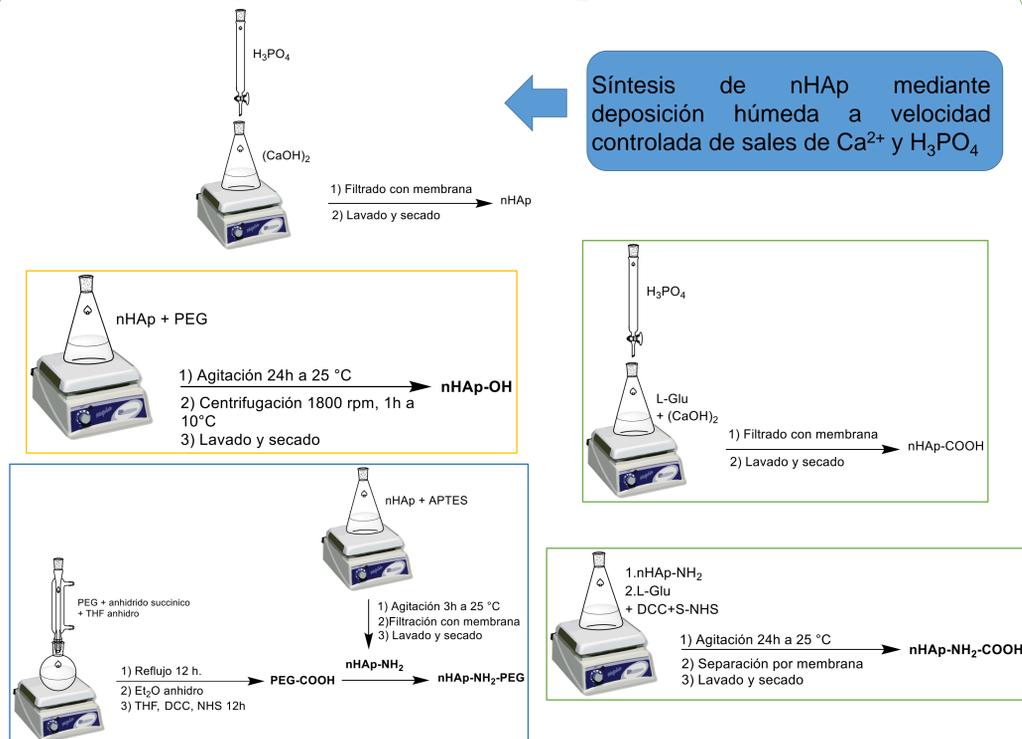
Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 47 y 115

mlaura@inifta.unlp.edu.ar

Introducción

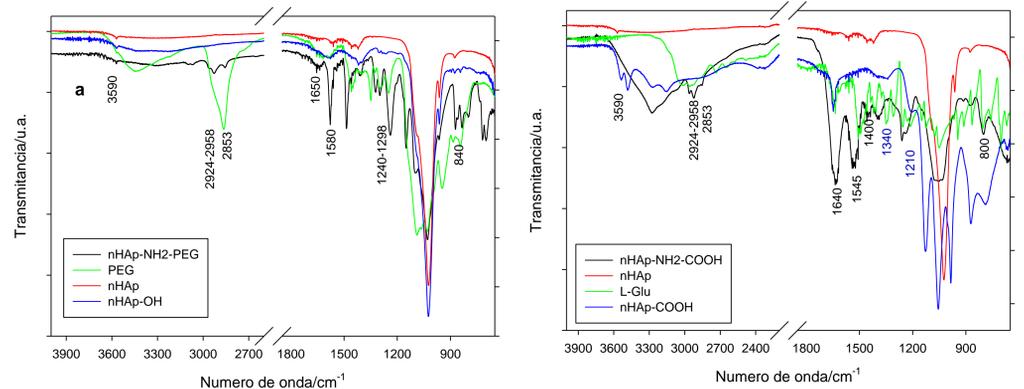
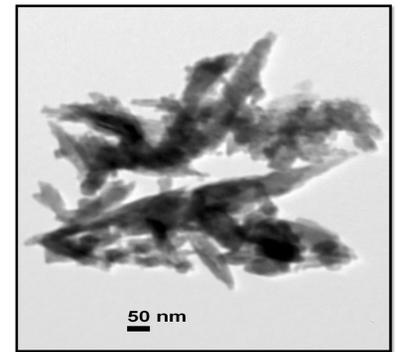
Los nanomateriales de fosfatos cálcicos poseen amplio uso como transportadores de fármacos y en bioingeniería de tejidos óseos. Se ha encontrado que los nanomateriales de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp) resultan bioactivos, biocompatible y transportadores eficiente de drogas debido a su naturaleza porosa. Las propiedades superficiales de estos nanomateriales resultan esenciales para su interacción en medios biológicos y el direccionamiento a tejidos específicos. En particular, en este trabajo se pretende otorgar distintos grupos superficiales tendientes a modificar la carga superficial, reducir efectos de opsonización y favorecer la localización en tejido óseo. En este contexto se estudió la funcionalización superficial de distintas nanoestructuras basadas en fosfatos cálcicos. Particularmente, se sintetizaron nanopartículas de hidroxiapatita (nHAp) mediante método de deposición química húmeda por goteo. Se investigaron distintas vías sintéticas con el fin de otorgar grupos funcionales como $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ y se caracterizaron por ATR-IR, área superficial y TEM.

Síntesis y derivatización superficial



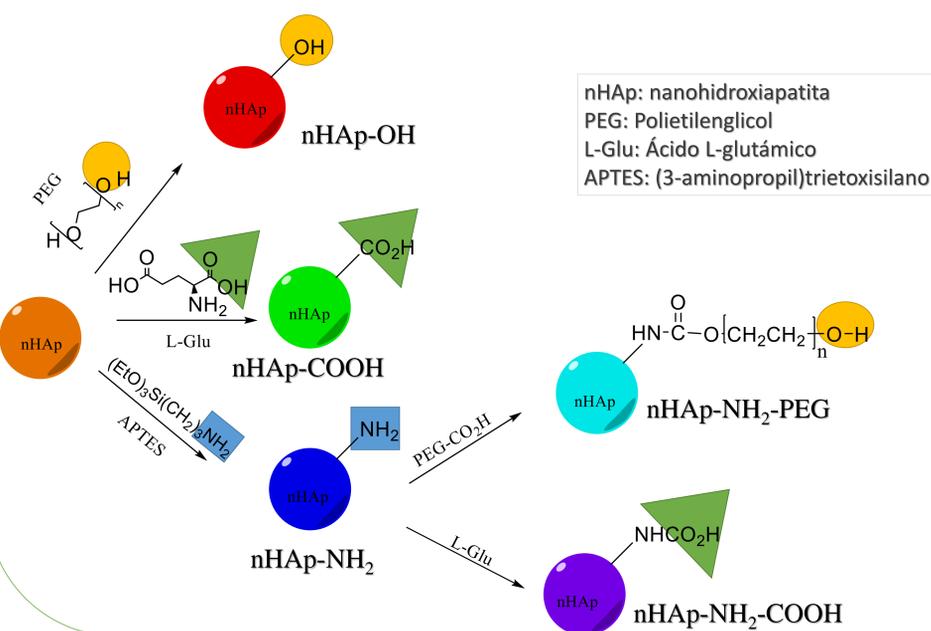
Caracterización

TEM de muestra de nHAp. Se observan partículas en forma de agujas, con alto grado de aglomeración.



El espectro ATR-IR sugiere la formación de nHAp con señales típicas en la zona de 950-1100 cm^{-1} correspondientes a grupos fosfatos. También sugiere la fase hidroxiapatita por la presencia de un pico estrecho en 3590 cm^{-1} del grupo OH (figuras a y b). La presencia de PEG sobre nHAp-OH y nHAp-NH₂-PEG por la señales de 2850-2950 cm^{-1} correspondiente a vibraciones $-\text{CH}_2$, 1650 cm^{-1} y 1240-1298 cm^{-1} atribuidos a estiramientos C-O y 840 cm^{-1} correspondiente a estiramientos C-C (figura a). La unión de PEG-COOH a nHAp-NH₂ se evidenció por la en 1640 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C-N (figura a). La señal de 1640 cm^{-1} atribuida a C=O de grupo amida sugiere la presencia de L-Glu sobre las nanopartículas de nHAp-NH₂-COOH (figura b). La señal en 1545 cm^{-1} también se atribuye a grupos N-H y C-N de amidas. En 1400 cm^{-1} se observa un pico correspondiente a estiramientos carboxilato simétricos.

nHAp: nanohidroxiapatita
PEG: Polietilenglicol
L-Glu: Ácido L-glutámico
APTES: (3-aminopropil)triethoxisilano



Muestra	Área superficial (m^2/g)
nHAp	19,31
nHAp-OH	35,20
nHAp-COOH	16,20

Aumento del Área superficial

Conclusiones

Se obtuvieron partículas nanométricas de un fosfato cálcico por el método de deposición química por goteo como se observa en la imagen de TEM. Si bien la forma tipo agujas es compatible con la fase Hap y el espectro IR sugiere la formación de apatita cristalina, restar confirmar esta estructura mediante DRX y HRTEM. Se demostró la funcionalización superficial de las nanopartículas obtenidas con diversos grupos por ATR-IR, análisis térmico (no mostrado) y área superficial. Si bien las vías de síntesis sugieren cambios superficiales en las nanopartículas, aún se debe continuar con las caracterizaciones para confirmar la presencia de los grupos sobre los nanomateriales.

Nanopelículas de hidrogel de poliacrilamida sobre titanio para la liberación controlada de ampicilina y nanopartículas de plata

Sille I. E.^{1*}, Pissinis D. E.¹, Ghilini F.¹, Fagali N. S.¹, Schilardi P. L.¹

1. Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET- Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Diagonal 113 esq 64 s/n, (1900) La Plata, Buenos Aires, Argentina.

*e-mail: isille@quimica.unlp.edu.ar

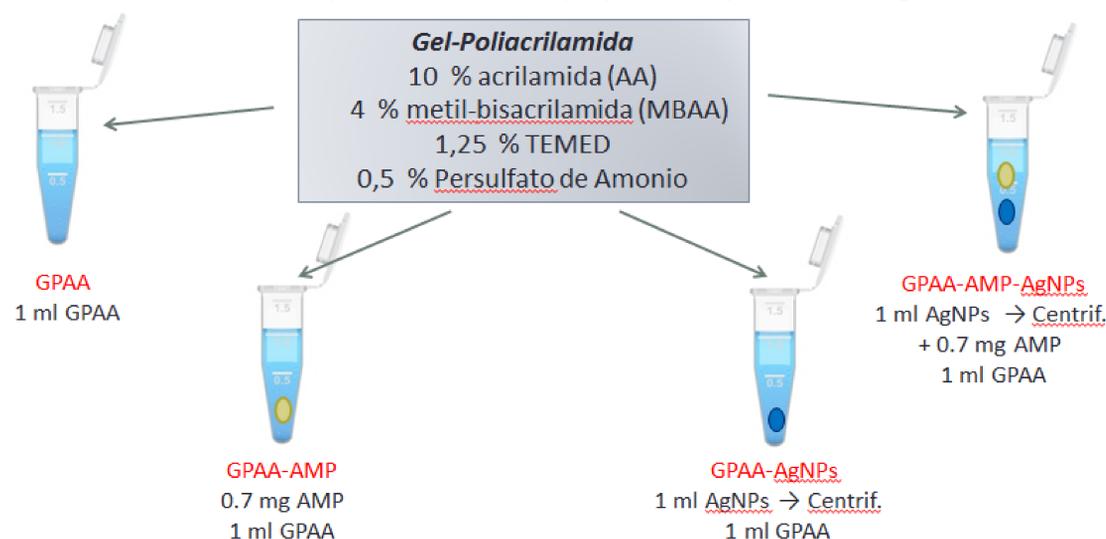
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO

Las superficies de los dispositivos biomédicos son altamente sensibles al ataque de microorganismos y persistencia de los mismos. La creciente resistencia microbiana a múltiples antibióticos, alienta la búsqueda de nuevos agentes antimicrobianos libres de resistencia y requiere nuevas estrategias para la inmovilización de estos agentes sobre la superficie de interés.

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de una metodología que permita modificar la superficie de Ti (Ti/TiO₂) con una nanopelícula de hidrogel de poliacrilamida (GPAA) conteniendo agentes antimicrobianos, cuya liberación pueda controlarse, para obtener superficies autoesterilizantes.

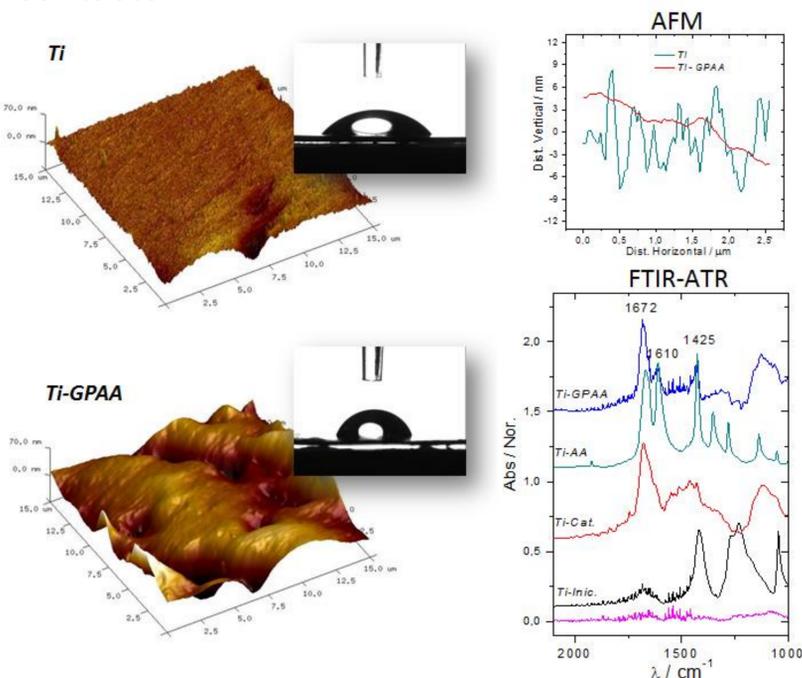
METODOLOGÍA

Se prepararon nanopartículas de plata (AgNPs) en dispersión acuosa y se encontraron las condiciones óptimas para la formación de la película de GPAA sobre la superficie del sustrato. Luego se buscó incorporar los agentes bactericidas (Ampicilina (AMP) y AgNPs) a los hidrogeles. Se logró formar una nanopelícula de estos hidrogeles sobre sustrato de titanio empleando un equipo de spin-coating.

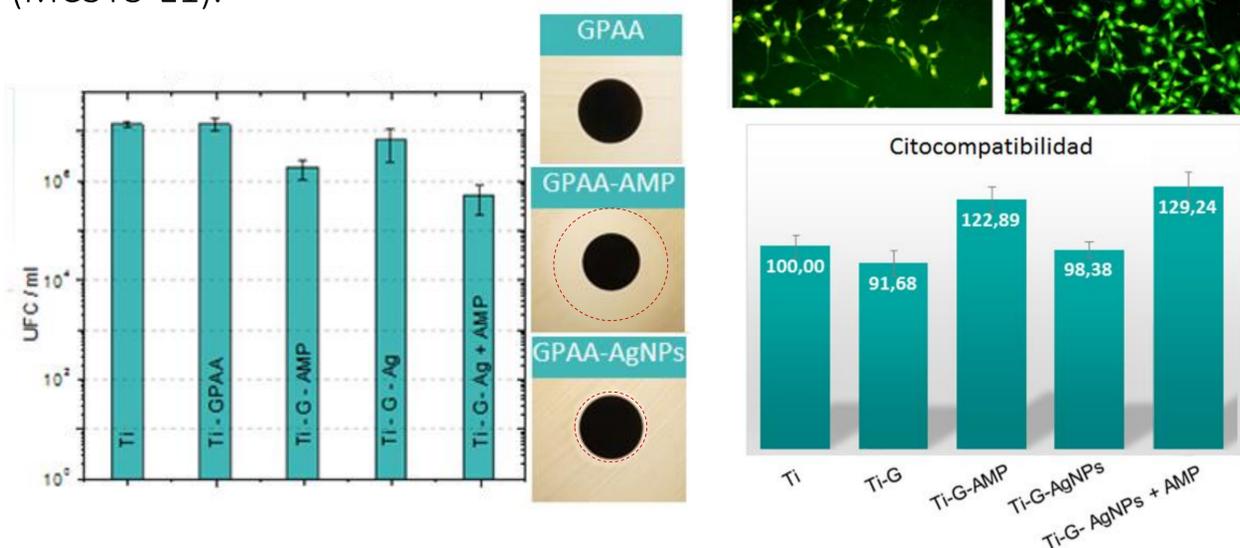


RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La caracterización de los sustratos modificados se realizó mediante AFM (modo Tapping), FTIR-ATR y ángulo de contacto.



La capacidad de colonización y formación de biofilms bacterianos sobre los sustratos se analizó mediante ensayos de halo de inhibición y recuento en placa de bacterias viables. La citocompatibilidad fue evaluada por tinción fluorescente con Naranja de Acridina de células pre-osteoblásticas (MC3T3-E1).



Todas las superficies modificadas presentan propiedades antimicrobianas, siendo la más eficiente aquella que contiene ambos agentes antimicrobianos, AMP y AgNPs. Esta superficie presenta propiedades sinérgicas, ya que su acción bactericida es superior a la suma de los efectos bactericidas individuales. Asimismo, la superficie modificada resultó ser citocompatible para células MC3T3-E1.

Nanopartículas de ZnO obtenidas a partir del reciclado de pilas como potenciales biocidas para pinturas

Guillermo Lopez (1), V. Gallegos (2), Natalia Bellotti (1), Jorge Sambeth (2)

1 Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas – CIDEPINT (CIC-CONICET-UNLP), Av 52 e/ 121 y 122, B1900AYB, La Plata, Argentina.

2 Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, CONICET-UNLP.

Introducción

El ZnO es un semiconductor ampliamente utilizado debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo de producción y toxicidad. En las últimas décadas el interés en obtener este material a escala nanométrica aumentó notablemente, debido a que las diferentes estructuras (flores, anillos, hélices, etc.) pueden presentar distintas propiedades fisicoquímicas de interés tecnológico. Este ZnO es un material muy versátil, no contaminante y utilizado en una variedad de aplicaciones que van desde la electrónica hasta como antimicrobiano.

La recuperación de zinc de pilas alcalinas es un proceso que contribuye a disminuir el impacto ambiental de los residuos. Estos pueden ser revalorizados en diferentes formas produciendo un potencial beneficio económico y ambiental.

El avance en el desarrollo de nuevas formulaciones de pinturas antimicrobianas se ha impulsado el estudio de nano-aditivos con el fin de aumentar la eficiencia de los sistemas protectores. Entre las nanopartículas metálicas más prometedoras aplicables a recubrimientos se encuentran las de ZnO.

1. Objetivos

- Obtención y caracterización de dos ZnO obtenidos de pilas alcalinas agotadas.
- Estudio del potencial uso de estos óxidos como posibles biocidas en pinturas higiénicas.

2. Materiales y Metodología

- Recuperación del zinc por lixiviación del ánodo de las pilas alcalinas, precipitación por agregado de $H_2C_2O_4$ (O-Zn) o Na_2CO_3 (C-Zn). Secado y calcinación durante 2 h a $500^\circ C$.
- Las muestras fueron caracterizadas por DRX, SEM, TEM, espectroscopía DRS-UV-Vis y espectroscopía de aniquilación de positrones (PALS).
- Evaluación de la actividad antibacteriana mediante la técnica de difusión en agar (Kirby y Bauer) frente a *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538). Se prepararon placas con 15 mL de medio de cultivo LB agarizado las cuales fueron inoculadas con una suspensión bacteriana ajustada por turbidez mediante el 0.5 de la escala Mc Farland. En la placas se realizaron hoyos de 7 mm de diámetro donde se dispusieron los óxidos estudiados y un ZnO comercial, para luego ser incubadas a $30^\circ C$ por 24 h. Finalmente, se midieron los halos de inhibición (diámetros mayores a 7 mm indican una actividad antibacteriana positiva).

3. Resultados

Ambos óxidos, C-Zn (12.8 nm) y O-Zn (18.8 nm) presentan una estructura tipo wurzita con similar morfología y distinto grado de aglomeración como puede observarse en las micrografías (Fig. 1). El C-Zn (12.8 nm) presenta valores de parámetros de red y E_{gap} (2.99 eV) menores que O-Zn (3.05 eV), posiblemente debido a una mayor concentración de vacancias de oxígeno. Estos resultados coinciden con lo observado del análisis de PALS. El ensayo de difusión mostro que, a diferencia del ZnO comercial, los óxidos obtenidos resultaron activos frente a la cepa en estudio los halos de inhibición de C-Zn resultaron mayores que aquellos obtenidos con O-Zn (Fig. 2).

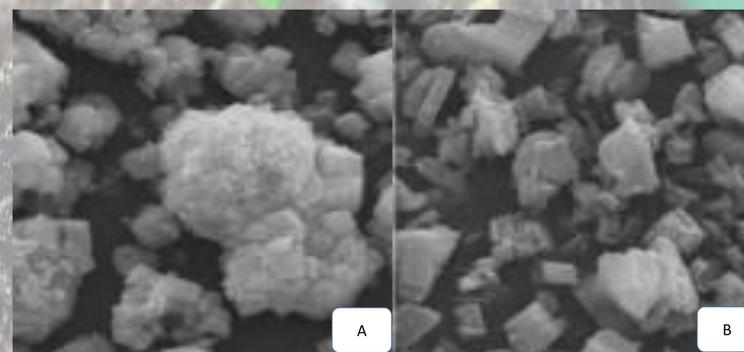


Figura 1. Imágenes de SEM (2500X): (a) C-Zn y (b) O-Zn



Figura 2. Ensayo de difusión con: (a) C-Zn y (b) O-Zn

Conclusiones

Fue posible la recuperación del zinc a partir de pilas desechadas y, a partir de este, la obtención de los ZnO, O-Zn y C-Zn. Ambos óxidos de Zn recuperados de las pilas alcalinas agotadas tienen un potencial uso como aditivo antibacteriano para la formulación de pinturas antimicrobianas.

Pinturas epoxi de base acuosa con pigmentos anticorrosivos comerciales: puesta en servicio

V. Ríos Morgat^(a), J.C. Calderón^(b), G. Selmi^(c), C. Byrne^(c), O. D'Alessandro^(c)

(a) Facultad de Cs. Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina

(b) Facultad de Informática, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina

(c) Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CIC-CONICET- Facultad de Ingeniería-UNLP, Buenos Aires, Argentina

Autor principal: valentinamorgat@gmail.com

La corrosión es el deterioro de los metales por la interacción fisicoquímica con su entorno o sistema técnico del cual forman parte. Es una transformación química del metal refinado a su estado energético más estable. Uno de los métodos más utilizados para la protección de superficies metálicas es la aplicación de recubrimientos orgánicos. Estos tipos de recubrimientos son entendidos como una disolución de la resina en la cual se encuentra disperso el pigmento anticorrosivo, que por curado genera una película sólida protectora.

La protección brindada al sustrato por estos recubrimientos es debida al efecto barrera asociado a la resina, y a la acción inhibitoria asociada a la presencia de un pigmento funcional. En las formulaciones tradicionales se utilizan solventes orgánicos, generando Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) que son perjudiciales para la salud y el medioambiente. En este sentido, numerosas investigaciones se encuentran dirigidas al estudio de nuevas formulaciones, reemplazando los solventes orgánicos por agua o reduciendo su proporción en mezclas solvente-agua.

En este trabajo se presentan tres pinturas de base acuosa con pigmentos anticorrosivos de origen comercial, incorporados a una resina epoxi-poliamida (AralditePY 340-Araldite HZ 340, respectivamente) y el estudio de la puesta en servicio en la estación de intemperismo natural ubicada en CIDEPINT (coordenadas 34° 54'S y 57° 55'O) con una atmósfera calificada como semi-industrial.

Los pigmentos utilizados fueron Heucophos ZMP (hidrato ortofosfato de molibdeno y zinc), Heucophos ZCPP (hidrato de ortofosfato polifosfato silicato de zinc calcio aluminio y estroncio) y Heucophos ZAPP (hidrato de polifosfato de zinc y aluminio). Estos fosfatos son los denominados de segunda y tercera generación puesto que la precursora es fosfato de zinc, en las sucesivas generaciones se buscó mejorar las propiedades como solubilidad y tamaño de partícula de los pigmentos.

Las pinturas constaron de dos partes, las cuales se prepararon en una dispersora de alta velocidad y se mezclaron en el momento de su aplicación. La preparación de la superficie se llevó a cabo mediante arenado del sustrato metálico hasta alcanzar una rugosidad total de $25 \pm 2 \mu\text{m}$ y el desengrasado de la misma con tolueno. La aplicación de las pinturas se realizó con pincel. El espesor seco total obtenido luego de dos aplicaciones fue de $75 \pm 5 \mu\text{m}$. Debido a la naturaleza química de la resina utilizada, antes de realizar el estudio de la puesta en servicio fue necesaria la aplicación de una pintura poliuretánica al solvente (Schori C4010 blanco) para proteger la película obtenida de la radiación solar UV.

Los estudios electroquímicos fueron realizados sobre paneles de acero SAE 1010 recubiertos con las pinturas preparadas. Los resultados obtenidos indicaron que la protección brindada se debía fundamentalmente a la acción anticorrosiva de los pigmentos, ya que las propiedades de barrera de las películas obtenidas fueron regulares y similares para las tres pinturas.

Las evaluaciones según la norma ASTM D 610 durante los 27 meses de exposición se presentan en la Tabla y las fotografías en la Figura. Durante este período hubo una amplitud térmica de entre 13 y 24 °C, precipitación mensual promedio de 104,9 mm, una humedad relativa promedio del 76,7 % y viento promedio de 12 km/h.



Tiempo (meses)	ZMP	ZCPP	ZAPP
0			
27			

La evaluación del grado de corrosión se realiza según la norma mencionada teniendo en cuenta la evaluación ocular de la persona que realiza el relevamiento. La clasificación otorga grado de corrosión 10 para 0% de área corroída, 9 para un 0,0,1-0,03% de área corroída y 7 para 0,1-0,3% .

Pintura/pigmento	Tiempo (meses)				
	6	12	18	24	27
ZMP	10	10	10	10	10
ZCPP	10	10	10	9	9
ZAPP	10	10	10	9	7

Los resultados obtenidos en los ensayos de intemperismo natural se encuentran en concordancia con los ensayos electroquímicos realizados. En conclusión se observa una muy buena protección anticorrosiva, con un mejor desempeño de la pintura que contiene ZMP respecto a las que contienen ZAPP y ZCPP.

Referencias:

- Ammar, S.; Ramesh, K.; Noor Azman, N.A.; Vengadaesvaran, B.; Ramesh, S.; Arof, A.K. (2016). Comparison studies on the anticorrosion and overall performance of solvent/water based epoxy-copper reinforced composite coatings, *Materials Express*, 6, 403- 413.
- Roselli, S.N.; Romagnoli, R.; Deyá, C. (2017). The anti-corrosion performance of water-borne paints in long term tests, *Progress in Organic Coatings*, 109, 172-178.
- Guo, X.; Ge, S.; Wang, J.; Zhang, X.; Zhang, T.; Lin, J.; Zhao, C.X.; Wang, B.; Zhu, G.; Guo, Z. (2018). Waterborne acrylic resin modified with glycidyl methacrylate (GMA): Formula optimization and property analysis, *Polymer*, 143, 55-163.
- Ríos Morgat, V.L.; Calderón, J.C.; Byrne, C.; Deyá, C.; D'Alessandro, O. (2018). Pinturas epoxi base agua con fosfatos comerciales como pigmentos anticorrosivos, *Investigación Joven*, 5 (2), 9-12.

Protección temporaria de la corrosión de acero electrocincado mediante recubrimientos bi-capa de silanos

E. Gámez^(a), P. Pary^(a,b), P. R. Sere^(a), C. Deyá^(a,b)

^(a)Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CIC-CONICET-Facultad de Ingeniería-UNLP, Buenos Aires, Argentina; ^(b)Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina

Autor principal: p.sere@cidepint.ing.unlp.edu.ar

Introducción

En los últimos años han surgido los pretratamientos superficiales a base de silanos como una de las alternativas más prominentes de reemplazo de los cromatos para proteger temporariamente de la corrosión al acero electrocincado para uso automotriz. Los recubrimientos de silanos, comparado con los de conversión a base de cromatos son mucho más delgados y sólo protegen por efecto barrera, aislando al sustrato del medio agresivo (no presentan la propiedad de autorreparación típica de los recubrimientos a base de cromatos). Esto hace que el grado de protección dependa fuertemente de la naturaleza del silano y de las características de la película generada (espesor y homogeneidad). En el presente trabajo se caracterizó y evaluó el comportamiento frente a la corrosión de acero electrocincado pretratado con bi-capa de 3-mercaptopropyl trimetoxisilano (MTMO), 3-glicidoxipropil trietoxisilano (GLYEO), 3-glicidoxipropil trimetoxisilano (GLYMO) y 3-aminopropil trietoxisilano (AMEO).

Experimental

Muestras de 7,5 x 10,0 x 0,06 cm de acero electrocincado (acero SAE 1004 + recubrimiento de cinc de 7 μm) fueron desengrasadas con acetona y sumergidas en solución $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ relación 1/1/400 a 80°C durante 10 min (limpieza RCA) [1]. El tiempo de hidrólisis fue de 60 min a temperatura ambiente. Las dos capas de silano se aplicaron por inmersión durante 1 minuto cada una, entre las aplicaciones las muestras fueron secadas con chorro de aire caliente.

Tabla 1.

Silano	Concentración (v/v)	Condiciones de curado
MTMO	4% en (3:2) H_2O :etanol	80°C - 10 min
GLYEO	5% en H_2O	100°C - 30 min
GLYMO	1% en H_2O	100°C - 30 min
AMEO	2% en (0,5:99,5) H_2O :isopropanol	100°C - 30 min

En la Tabla 1 se muestran las concentraciones y las condiciones de curado de los silanos utilizados.

El área expuesta del sustrato (inhomogeneidad de la película) se analizó mediante voltametría cíclica en una solución de 35 g/L de H_3BO_3 y 40 g/L de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [2]. El comportamiento frente a la corrosión se evaluó mediante ensayos potenciodinámicos de los cuales se obtuvieron las densidades de corriente de corrosión (J_{corr}) en una solución 0,5 M de NaCl a 22 ± 1 °C. La velocidad y amplitud de barrido del potencial fue de 0,166 mV/s y ± 50 mV. Además, se expusieron los paneles en cámara de humedad y temperatura controlada (CH) según norma ASTM D 2247. Los recubrimientos se caracterizaron mediante SEM y EDS.

Resultados

Los resultados indicaron que los recubrimientos más homogéneos fueron los obtenidos por bi-capa de MTMO (menor área expuesta, Tabla 2) y además, son los que presentaron mayor contenido de Si, lo que indicaría que el recubrimiento tiene un mayor espesor. Estas características hacen que estos recubrimientos tengan el mejor comportamiento frente a la corrosión (menor J_{corr} , Tabla 2, y menor área corroída en el ensayo de CH, Figura 1).

Tabla 2

Muestra	J_{corr} (A/cm^2) x 10^{-5}	% Área expuesta	% Si x EDS
MTMO	1.3	1.7	1.46
GLYEO	5.1	9.3	0.82
GLYMO	4.2	2.2	0.87
AMEO	2.8	1.9	0.9
AEC	7.7	100	---

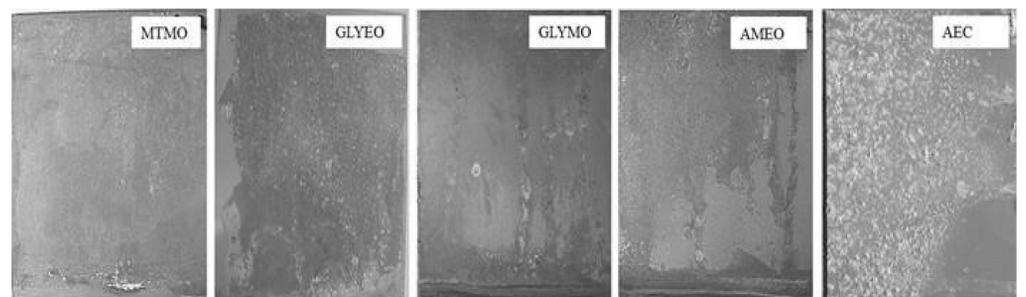


Figura 1: Fotografía de las muestras luego de 336 h de exposición en CH

Conclusiones

Todos los recubrimientos presentaron un efecto protector sobre el acero electrocincado. De los resultados se puede inferir que los recubrimientos bi-capa de MTMO fueron los que mostraron el mejor comportamiento frente a la corrosión. La performance más pobre la presentaron los recubrimientos bicapa de GLYEO.

Referencias:

[1] A. Najari, P. Lang, P.C. Lacaze, D. Mauer, Surface Science, 606 (2012) 137-145.

[2] P. R. Seré, C. Deyá, W.A. Egli, C. I. Elsner, A. R. Di Sarli, J. of Mater. Eng. and Perform., 23, 342-348 (2014) ISSN 1059-9495

RECUBRIMIENTOS CON COMPUESTOS NATURALES NANOENCAPSULADOS CON ACTIVIDAD ALGUCIDA

M. Revuelta^(a,b), S. Rastelli^(a,b), S. Gómez de Saravia^(a,b), J. Bengoa^(b,c), M. Viera^(a,b)

(a) Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPIINT), CIC-CONICET-Fac.Ing.UNLP, (b) Univ. Nac. de La Plata, (c) Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), CONICET-Fac.Cs.Exactas-UNLP.

INTRODUCCIÓN

El **biodeterioro** es un fenómeno complejo que implica alteraciones de las propiedades físico-químicas, mecánicas y estéticas de los materiales por acción de organismos vivos. Es por ello, que ha cobrado gran importancia el uso de pinturas y recubrimientos que incorporan “biocidas verdes”, ofreciendo una alternativa de origen natural y baja toxicidad. La **tecnología de recubrimiento** basada en la incorporación de micro-nano contenedores ha surgido como una estrategia en el avance de materiales funcionales. La encapsulación protege al biocida de la degradación, permitiendo el control adecuado de su liberación y prolongando la duración de su efecto. Las **nanopartículas mesoporosas (MCM-41)** pertenecen a la familia de los silicatos y poseen propiedades físico-químicas ideales para los procesos de absorción de moléculas bioactivas.

OBJETIVO
Evaluar las MCM-41 como soportes de compuestos naturales de origen vegetal para el desarrollo de pinturas algucidas de base acuosa.

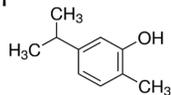
METODOLOGÍA

1 Compuestos utilizados

aceite esencial de ajedrea (*Satureja montana*)



carvacrol

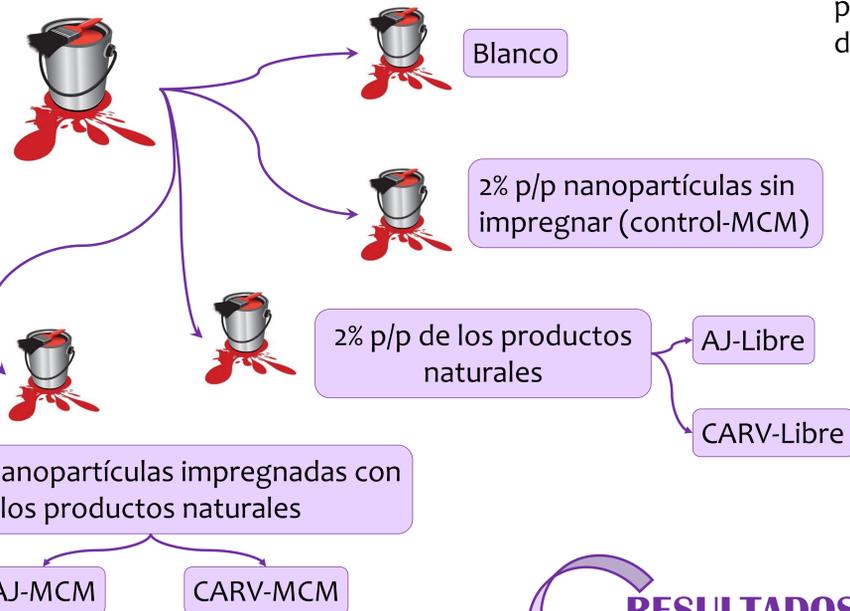


2

Síntesis de las MCM-41

Se utilizaron ligandos de silicatos como precursores inorgánicos hidrolíticos y tensioactivos como especies porógenas. La carga de los compuestos naturales en MCM-41 se realizó por impregnación y posterior adsorción de vapor en un vial herméticamente cerrado incubado a 40 °C durante 24 h.

3 Preparación de las pinturas

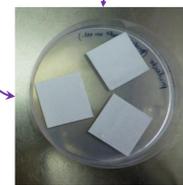


4 Pintado, secado y cortado de papeles de filtro



5 Inoculación

En forma de spray, con la micro-alga *Scenedesmus vacuolatus*

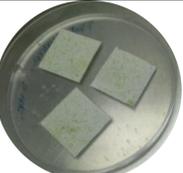
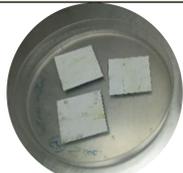
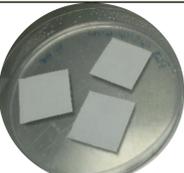


6 Incubación

28 días bajo luz y T° controladas

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Calificación del crecimiento algal de acuerdo al porcentaje de cobertura correspondiente (ASTM D5589).

Blanco	CARV-Libre	AJ-Libre
		
4 = crecimiento elevado (> 60%)	1 = trazas de crecimiento (< 10%)	3 = crecimiento moderado (30-60%)
Control-MCM	CARV-MCM	AJ-MCM
		
2 = crecimiento bajo (10-30%)	0 = sin crecimiento	2 = crecimiento bajo (10-30%)

- ✓ Sobre la pintura “Blanco” se observó un crecimiento algal elevado.
- ✓ La pintura “control-MCM” mostró un crecimiento bajo → posible efecto inhibitor intrínseco de las nanopartículas mesoporosas.
- ✓ Las pinturas CARV-Libre y AJ-Libre presentaron trazas y crecimiento moderado, respectivamente → **capacidad algucida** de ambos aditivos naturales frente a *S. vacuolatus*.
- ✓ En ambos casos → mayor efecto inhibitor de los compuestos adsorbidos en las MCM, confirmando la **capacidad protectora** del contenedor sobre la sustancia bioactiva.
- ✓ Tanto libre como encapsulado, el **carvacrol** tuvo un **mejor desempeño algucida** que la ajedrea.

Este estudio demuestra que las nanopartículas de sílice mesoporosa cargadas con carvacrol podrían ser una alternativa eficiente para ser incorporadas en recubrimientos con propiedades algucidas.

SUMINISTROS SOSTENIBLES PARA LA INDUSTRIA: EVALUACIÓN DE LA CITOTOXICIDAD DE TIADIAZOLES CON POTENCIAL USO COMO INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN DEL ACERO

Claudia A. Grillo^(a), Nelson Rodríguez Arroyo^(a), María V. Mirífico^{(a)(b)}

^(a)Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) CONICET-Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, UNLP. ^(b) Facultad de Ingeniería-UNLP, La Plata, Argentina
mirifi@inifta.unlp.edu.ar; mirifi@live.com.ar

INTRODUCCIÓN

La actividad antropogénica conjuntamente con las nuevas tecnologías van incorporando, año tras año, compuestos orgánicos sintéticos que, de una u otra manera, pueden ser nocivos para el medio ambiente. Entre estos compuestos se pueden mencionar los utilizados como inhibidores de la corrosión (IC) de diversos metales y aleaciones con servicio en ambientes agresivos, tales como ciertos derivados del 1,3,4-tiadiazol (1,3,4-TDZ).

En nuestro laboratorio se han sintetizados dos 1,2,5-tiadiazolinas¹ (Fig.1): 3-(4-metoxifenil)-3,4-difenil-2,3-dihidro-1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido (TzANIS) y 4-(1,1-dióxido-3,4-difenil-2,3-dihidro-1,2,5-tiadiazol-3-il)-N,N-dimetilanilina (TzDMA) con ciertas características fisicoquímicas (estabilidad en medio ácido, alto punto de fusión y fusión sin descomposición) que los hace promisorios para ser ensayados como IC.

OBJETIVO

Mostrar la capacidad inhibidora de la corrosión de un acero dulce y la posible toxicidad en células de mamíferos de dos 1,2,5-tiadiazolinas: TzANIS y TzDMA (Fig.1).

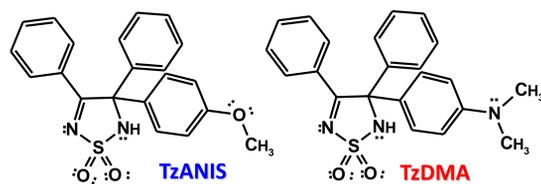


Fig. 1. Estructura molecular

La evaluación de la morfología superficial de las muestras se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) luego de la inmersión por 24 h en medio corrosivo (H₂SO₄ 0,5 M).

MATERIALES Y MÉTODOS

Experimentos electroquímicos

Se utilizó acero dulce SAE/AISI 1010, (% en masa C-0,12; Mn-0,40; P-0,035; S-0,045 con balance de Fe).



H₂SO₄ 0,5 M, naturalmente aireado y en reposo. ET: disco de acero encapsulado en Teflón. CE: Pt. ER: ESC
1 h de inmersión hasta OCP constante (E_{corr}).

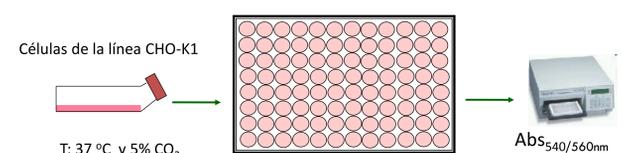
Se registraron las curvas de polarización potenciodinámica (CsPP) en el intervalo de potenciales comprendido entre E_{corr} ± 100 mV, y las medidas de resistencia de polarización (RPL) en E_{corr} ± 10 mV, a una velocidad de barrido de potencial v_b = 0,2 mV/s, a (40,0 ± 0,5) °C. Se determinó la resistencia de polarización (Rp),

$$R_p = (dE/dI)_{E \rightarrow E_{corr}}$$

Ensayos de citotoxicidad

TzANIS y TzDMA
Concentraciones: 60-140 μM

Rojo Neutro (RN)
Reducción de Metiltetrazolio (MTT)



Se analizaron 48 pozos por punto experimental

RESULTADOS

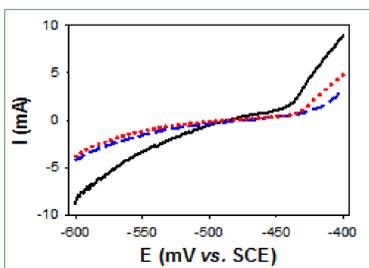


Fig. 2. CsPP para acero dulce en H₂SO₄ 0,5 M. Sin IC (—) Con TzANIS (15 μM) (---) Con TzDMA (15 μM) (●●●)

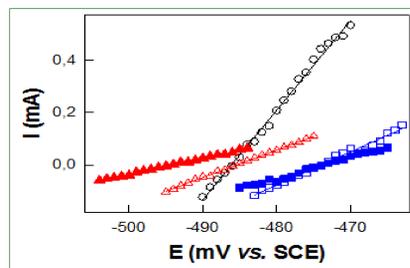


Fig. 3. Resistencia de polarización lineal. Sin IC (—) r²: 0,995 Con TzANIS (□) 15 μM, r²: 0,98; (■) 60 μM, r²: 0,99 Con TzDMA (Δ) 15 μM, r²: 0,999; (▲) 60 μM, r²: 0,997

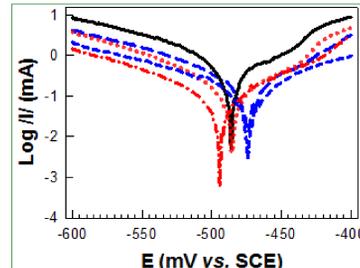


Fig. 4. Curvas de Tafel. Sin IC (—) Con TzANIS (—) 15 μM, (---) 60 μM Con TzDMA (●●●) 15 μM, (---) 60 μM

IC (Concentración)	E _{corr} (V)	R _p (Ω cm ²)	%I _{E(Rp)} *
-----	-0,483	9	0
TzDMA (15μM)	-0,485	27	67
TzANIS (15μM)	-0,473	23	61
TzDMA (60μM)	-0,494	46	82
TzANIS (60μM)	-0,475	35	76

Tabla 1. Resistencia de polarización para acero en H₂SO₄ 0,5 M con diferentes concentraciones de IC. * % I_{E(Rp)} = 100 × (1 - R_p^o / R_{p(inh)}), donde R_p^o y R_{p(inh)} son las R_p en ausencia y en presencia del IC, respectivamente.

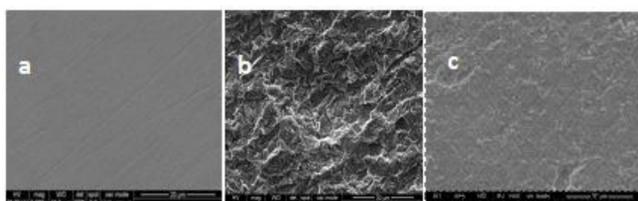


Fig. 5. Las micrografías SEM mostraron variaciones en la morfología superficial de las muestras de acero dulce tratadas con los IC, resultados que están de acuerdo con los hallazgos electroquímicos. a) Acero no expuesto. b) Acero después de la inmersión en H₂SO₄ (0,5 M) naturalmente aireado y en reposo. c) Acero después de la inmersión en el medio corrosivo con TzANIS. Tiempo de inmersión: 24 h Temperatura de inmersión: (30,0 ± 0,5) °C.

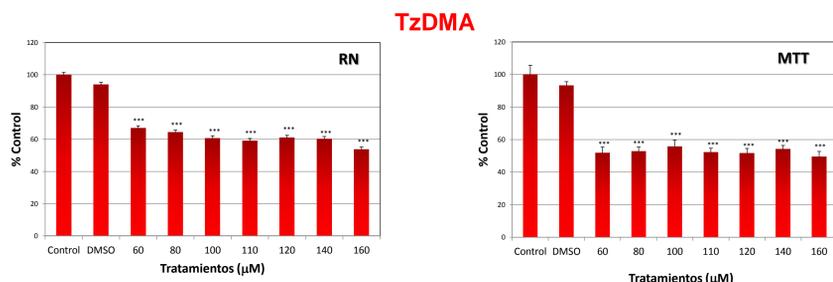


Fig. 6. Respuesta celular independiente de las concentraciones de TzDMA, después de 24 h de exposición. *** p < 0,001.

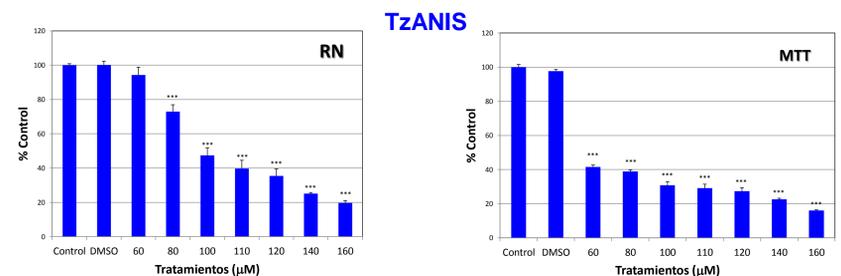
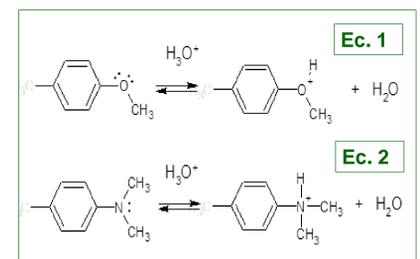


Fig. 7. Respuesta celular dependiente de las diferentes concentraciones de TzANIS, después de 24 h de exposición. *** p < 0,001.

Proceso de inhibición

La explicación del proceso se basa en el hecho que cada inhibidor en el medio corrosivo y en las condiciones experimentales estudiadas no se hidroliza.

- En una solución ácida algunas moléculas del IC pueden estar protonadas, ocurriendo la protonación preferentemente en el grupo ether en TzANIS y en el grupo amino en TzDMA (Ecs. 1 y 2, respectivamente) porque son los centros más básicos.
- Los cationes protonados (TzANISH⁺ y TzDMAH⁺) coexisten en equilibrio homogéneo con las moléculas neutras (Ecs. 1 y 2, respectivamente).
- Considerando que E_{pzc} para Fe en H₂SO₄ 0,5 M es -550 mV vs. SCE²⁻⁴ y que E_{corr} experimentalmente medido resulta ca. -480 mV vs. SCE (Tabla 1), la carga superficial del acero es positiva. Los aniones SO₄²⁻ pueden adsorberse específicamente creando un exceso de carga negativa sobre la superficie del metal y favorecer la adsorción de los IC protonados.
- Las moléculas del IC podrían adsorberse sobre la superficie del metal vía un proceso de quimisorción (interacciones donador-aceptor).
- Considerando el paso de Volmer del mecanismo bien conocido de la formación de hidrógeno las moléculas de IC protonadas podrían adsorberse compitiendo con los iones hidrógeno por la disponibilidad de los sitios catódico e impedir así la evolución de H₂.



CONCLUSIONES

Los resultados muestran que TzANIS y TzDMA en muy baja concentración podrían ser usados como inhibidores de la corrosión de acero dulce en H₂SO₄ 0,5 M. La eficiencia de inhibición aumenta con la concentración del inhibidor, siendo TzDMA más eficiente respecto a TzANIS. Se presenta una posible explicación para el proceso de inhibición, aunque se están llevando a cabo otras investigaciones para confirmar el mecanismo. Los resultados biológicos muestran la necesidad de realizar ensayos de toxicidad de los nuevos compuestos a fin de proceder adecuadamente y evaluar costo-beneficio en cada caso particular.

El enfoque descrito evidencia la necesidad de establecer una estrategia que priorice el diálogo entre el uso de sustancias químicas por parte de la industria y los académicos que brinde información tanto del compuesto como de su toxicidad, en comunión con la autoridad reguladora.

REFERENCIAS. 1. M. F. Rozas, M. V. Mirífico, E. J. Vasini, *Synthesis*, 2002,16, 2399-2403. 2. X. Li, S. Deng y H. Fu, *Corros. Sci.*, 2011, 53, 302-309. 3. F. Bentiss, M. Traisnel y M. Lagrenee, *Corros. Sci.*, 2000, 42, 127-146. 4. S. C. Roy, S. K. Roy y S. C. Sircar, *Br. Corros. J.*, 1988, 32, 102-104.

Agradecimientos: ANPCyT (PICT 2016-1424), UNLP (Proyectos 11/I210 y 11/I221), CONICET (PIP 112-20120100663CO) y P-UE 22920170100100CO.

Tanino y “tanato” de castaño (*Castanea sativa*) como inhibidores de la corrosión en una imprimación temporaria

A. Eylonstein^(a), C. Byrne^(a,b), G. Selmi^(b), O. D’Alessandro^(a,b)

(a) Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina

(b) Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CIC-CONICET Facultad de Ingeniería-UNLP, Buenos Aires, Argentina

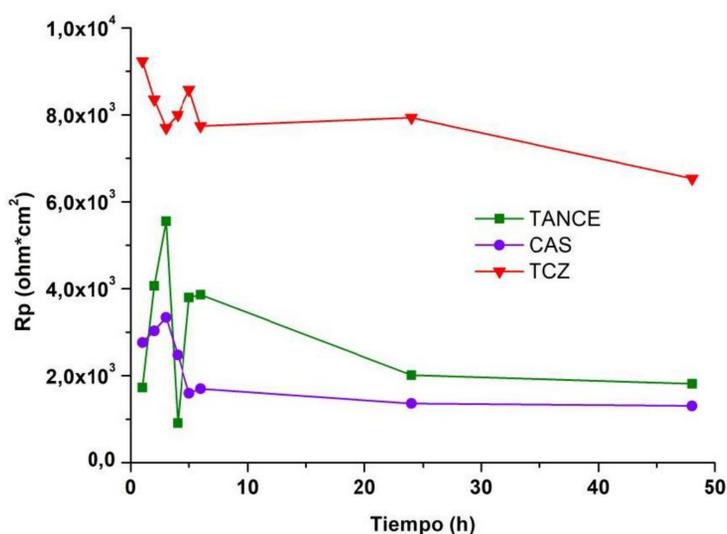
Autor principal: andres.eylonstein@gmail.com

Las imprimaciones temporarias son utilizadas para la protección de metales durante su transporte y acopio. Se trata de pinturas de bajo espesor que sirven de base para aplicar un esquema de pintado. Mediante el ataque químico de la superficie metálica, dejan una película orgánica que puede servir de base para la aplicación de la siguiente capa de pintura. Su bajo contenido de sólidos permite que este tipo de producto penetre en los poros, cavidades, fisuras o irregularidades del metal, los cuales resultan ser puntos de partida de los procesos de corrosión. Por esta acción pasivante es que las mismas tienden a retardar el ataque del metal cuando la película externa de pintura es dañada por acción mecánica.

Los taninos son compuestos polifenólicos de origen vegetal tradicionalmente empleados en las industrias del cuero y del vino. Recientemente han sido utilizados como inhibidores de la corrosión para la protección de acero y como convertidores de óxido. Se han reportado pigmentos anticorrosivos a base de taninos de *Schinopsis balansae* y *Caesalpinia spinosa* entre otros.

En este trabajo se han incorporado taninos de origen comercial y “tanatos” de *Castanea sativa* en imprimaciones temporarias para la protección del acero SAE1010. Los taninos comerciales son extraídos de la madera del árbol de castaño. El “tanato” de castaño se obtuvo por precipitación alcalina de una solución madre de taninos con una solución de Ce(III) a temperatura ambiente. El producto obtenido fue lavado, secado y molido antes de ser incorporado a la imprimación, mientras que los taninos comerciales fueron incorporados sin realizar ningún pretratamiento.

Las imprimaciones se prepararon en dos partes, una que contiene la resina polivinil butiral, los pigmentos anticorrosivos, la carga y el butanol, y la otra que contiene ácido cítrico y alcohol isopropílico. Es esencial que una pequeña cantidad crítica de agua esté presente en esta última. Las dos partes se mezclaron en una proporción apropiada para su uso, pero la vida útil de la mezcla es corta y debe desecharse luego de 8 horas de preparada. Los pigmentos anticorrosivos incorporados a las imprimaciones fueron tanino de castaño (imprimación CAS), “tanato de cerio” preparado en el laboratorio a partir del tanino anterior con $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (imprimación TANCE) y tetroxicromato de zinc (imprimación TCZ).



Los ensayos previos de polarización lineal de las suspensiones de los pigmentos anticorrosivos en una concentración 1% p/v en NaCl 0,1 M sobre probetas de acero SAE 1010 lijadas, indicaron que luego de 24 horas la eficiencia inhibidora calculada como $EI\% = 100 (Rp - Rp_0)/Rp$ resultó levemente mayor para TCZ (96%), seguido por TANCE (94%) y finalmente se encontró la concentración óptima de tanino (5ppm) alcanzando una EI% del 50%. Dado que la EI% de TANCE resultó del orden de la obtenida con TCZ, se decidió formular y preparar la imprimación correspondiente.

Las partes de las imprimaciones que contenían la resina se prepararon en un molino a bolas, mientras que la otra parte se preparó en recipientes de vidrio de uso común. Las imprimaciones fueron aplicadas con pincel sobre muestras de acero previamente arenadas y desengrasadas con alcohol isopropílico.

En este trabajo se presentan los ensayos de polarización lineal de probetas de acero SAE 1010 imprimadas con el fin de evaluar la efectividad de los recubrimientos. Los mismos se realizaron con un potenciostato-galvanostato Gamry Interface 1000 en una serie de celdas que fueron construidas delimitando sobre la superficie imprimada un área circular de 3 cm² mediante un tubo de policloruro de vinilo (PVC). Cada tubo se adhirió con pegamento de tipo epoxídico y luego se selló con cera de abeja por el exterior del mismo. Finalmente se adicionó un volumen definido de NaCl 0,1 M como electrolito.

El trazado de la curva se efectuó desde -20 hasta 20 mV, respecto al potencial a circuito abierto, empleando un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) y una velocidad de barrido de 1 mV/s. La resistencia a la polarización Rp se calculó utilizando el software Gamry Echem Analyst v. 7.06.

De la Figura se observa que la imprimación que otorga mayor protección anticorrosiva es TCZ, seguida por las imprimaciones TANCE y CAS, resultado que se encuentra en concordancia con los estudios electroquímicos de las suspensiones de los pigmentos. La disminución de la resistencia a la polarización de TANCE respecto de TCZ puede asociarse a la diferente interacción de los pigmentos con la resina.

Referencias

- D’Alessandro, O.; Selmi, G.; Byrne, C.; Deyá, C.; Romagnoli, R. (2018). Tanino de Quebracho colorado chaqueño (*Schinopsis balansae*) como precursor de un inhibidor de corrosión para acero de bajo contenido de carbono, *Quebracho*, 26 (1,2), 31-39.
- D’Alessandro, O.; Byrne, C.; Selmi, G.; Romagnoli, R.; Deyá, C. (2017) Imprimaciones temporarias para acero de bajo contenido de Carbono con tanino y tanato de Tara como pigmentos anticorrosivos, *17° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET-SAM*, Cod. MAT- 130
- Byrne, C.; D’Alessandro, O.; Selmi, G.; Romagnoli, R.; Deyá, C. (2019). Primers based on tara and quebracho tannins for poorly prepared steel surfaces, *Progress in Organic Coatings*, 130, 244-250.
- Byrne, C.; Eylonstein, A.; Deyá, C.; D’Alessandro, O. (2019). Tanino de castaño (*Castanea sativa*) y su correspondiente “tanato” de cerio como pigmentos anticorrosivos para acero, *XXXII Congreso Argentino de Química*, Cod. 05-026
- Caspari, C.; Druck. Edelkastanie - Castanea sativa. Miller. Offset-Lithographie, Ed. Kronen-Verlag, Erich Cramer, Hamburg, 1962.

TELAS ANTIMICROBIANAS IMPREGNADAS CON PARTÍCULAS DE Ag INCLUIDAS EN MATRICES DE SÍLICE

Katerine Igal^{a,b},
Romina Arreche^a,
Natalia Bellotti^b,
Patricia Vázquez^a

(a) CINDECA CIC-CONICET-
Facultad de Cs. Exactas-UNLP,
Buenos Aires, Argentina
(b) CIDEPINT CIC-CONICET-
Facultad de Ingeniería-UNLP,
Buenos Aires, Argentina

katerineigal@gmail.com

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

OBJETIVOS

Obtención de telas antimicrobianas a partir del método Sol-gel, utilizando matrices silíceas y partículas de Ag

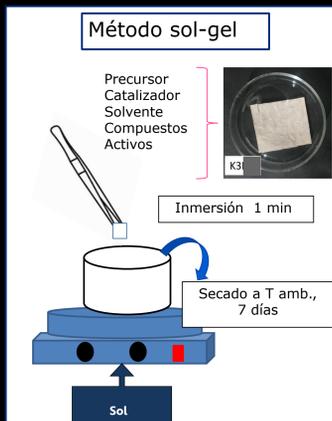
INTRODUCCIÓN

El desarrollo de textiles antimicrobianos ha sido una de las áreas de investigación más activas e importantes en los últimos años con el descubrimiento y aplicación de nuevos agentes antimicrobianos, tratamientos químicos y nanotecnologías. Se espera que los textiles antimicrobianos enfrenten desafíos que van desde el aumento de la propagación de enfermedades infecciosas por parte de patógenos, incluyendo bacterias, virus y hongos, hasta problemas de higiene habitual, como los microbios generadores de olores en ropa hospitalaria.

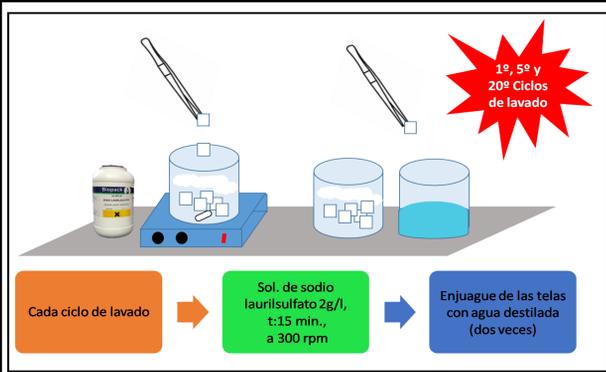
EXPERIMENTAL

★ OBTENCIÓN DE TELAS ANTIMICROBIANAS

El procedimiento general de obtención fue colocar una porción del solvente, etanol, en un vaso de precipitado bajo atmósfera de N₂. A continuación se adiciono el catalizador, ácido acético (K3) o hidróxido de amonio (K3B), TEOS y el resto del solvente (etanol y H₂O destilada), además del compuesto activo AgNO₃. Luego, se agrega el Carbón, extraído de pilas en desuso, mientras se agita, se sumergen las telas (4 cm x 4 cm), durante 1 min. Se sacan y se dejan secar durante una semana [1,2].



★ CICLOS DE LAVADO



★ ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA

Para estudiar la eficiencia antibacteriana se realizó el método de difusión en medio sólido (SN 195920-1992) frente a las cepas: *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) y *Escherichia coli* (ATCC 11229) [3,4]. Se prepararon placas con 15 ml del medio agarizado, las cuales fueron inoculadas con una suspensión de bacterias (1x10⁶ UFC/mL) mediante el uso de hispos estériles. Por último, se agregaron las telas tratadas y sin tratar y se incubaron durante 24 h a 37°C. El ensayo se realizó por triplicado.

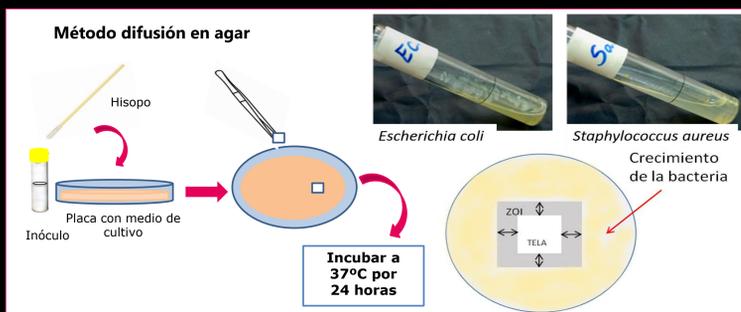


Tabla 1. Actividad antibacteriana de las telas impregnadas por el método sol-gel frente a *E. coli* y *S. aureus*, conforme al método de difusión en medio agarizado.

Muestra	Ciclos de Lavados	Zona de Inhibición (mm)	
		<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
Tela control	0	0	0
K3B	0	2,1 ± 0,3	2,4 ± 0,2
K3B 1ºcl	1	1,5 ± 0,2	1,9 ± 0,5
K3B 5ºcl	5	1,0 ± 0,2	0,9 ± 0,3
K3B 20ºcl	20	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,2
K3	0	2,3 ± 0,3	2,4 ± 0,2
K3 1ºcl	1	3,0 ± 0,3	2,7 ± 0,3
K3 5ºcl	5	2,6 ± 0,3	2,2 ± 0,2
K3 20ºcl	20	3,2 ± 0,4	2,1 ± 0,3

Siendo K3B: hidrólisis básica y K3: hidrólisis ácida

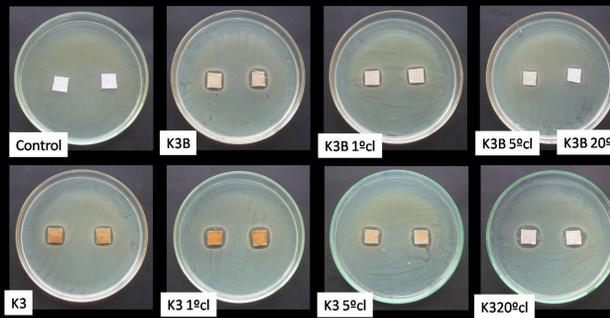


Figura 1. Ensayo de actividad antibacteriana de las telas control e impregnadas con el método sol-gel frente a *E. coli*.



Figura 2. Imágenes registradas con microscopio estereoscópico de las telas, control e impregnadas, ensayadas frente a *E. coli*. Magnificación: 10x.

En las imágenes obtenidas mediante microscopía que se muestran en la Figura 2 y 4 se puede observar claramente la interfaz de tela, medio de cultivo y crecimiento bacteriano al finalizar el ensayo de difusión. A partir de los registros fotográficos y de los datos de la Tabla 1 se puede concluir que las telas impregnadas presentaron actividad antibacteriana persistente aún luego de extensos ciclos de lavados con la solución de sodio laurilsulfato. Además, se puede constatar un leve aumento en las zonas de inhibición de las muestras provenientes de la hidrólisis ácida (K3) luego de los sucesivos lavados.

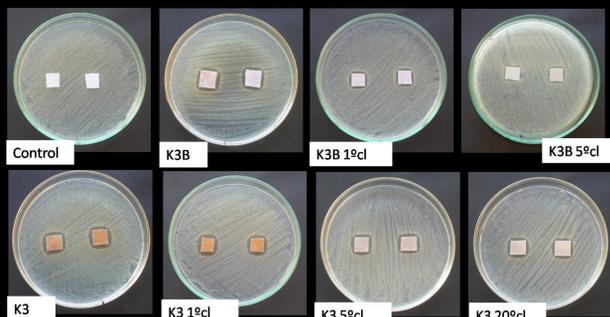


Figura 3. Ensayo de actividad antibacteriana de las telas control e impregnadas con el método sol-gel, frente a *S. aureus*.

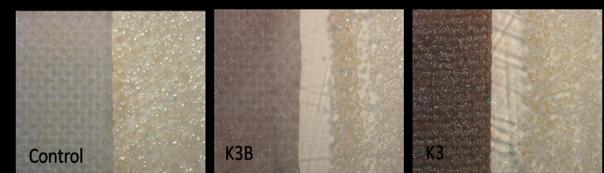


Figura 4. Imágenes registradas con microscopio estereoscópico de las telas, control e impregnadas, con el método sol-gel, ensayadas frente a *S. aureus*. Magnificación: 10x.

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron telas con actividad antimicrobiana que lograron mantener su eficiencia luego de varios ciclos de lavado.
- Los resultados más promisorios se obtuvieron con las telas impregnadas con sílices provenientes de la hidrólisis ácida.

REFERENCIAS

- [1] B. Tomsic, B. Simoncic, B. Orel, et al. (2009) J Carbohydr Polym 75: 618-626.
- [2] B. Mähltig, D. Fiedler, A. Fischer, et al. (2010) J Sol Gel Sci Technol; 55: 269-277.
- [3] M.D. Balakumaran, R. Ramachandran, S. Jagadeeswari and P.T. Kalaichelvan (2016) Inter. Biod. and Biodeg. 107, 48-55.
- [4] L. Budama, B. A. Çakır, Ö. Topel, N. Hoda (2013) Chemical Engineering Journal 228, 489-495.