



ANALES

LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES
E INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS DE LA
PROVINCIA DE BUENOS AIRES
LA PLATA - ARGENTINA

4-1972



ANALES

LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES
E INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS DE LA
PROVINCIA DE BUENOS AIRES
LA PLATA - ARGENTINA

4 · 1972

AUTORIDADES DEL MINISTERIO DE OBRAS PUBLICAS

Ministro, Ing. Leonardo D. Bertoni
Subsecretario de Obras Públicas, Ing. Rodolfo A. Montalvo
Subsecretario de Urbanismo y Vivienda, Ing. Raúl R. Ronco
Subsecretario de Programación, Dr. Carlos A. Coloma

L E M I T

Director, Dr. Pedro J. Carriquiriborde
Subdirector, Ing. Mecánico y Electricista Américo O. Boero
Jefe del Departamento de Ingeniería Eléctrica, Mecánica e Hidráulica,
Ing. Mecánico y Electricista Héctor P. Alcalde
Jefe del Departamento de Ingeniería Civil y Tecnología de la Construcción,
Ing. Civil Luis M. Fossa
Jefe del Departamento Tecnología Aplicada y Plantas Experimentales,
Dr. en Química Luis A. Mennucci
Jefe del Departamento Análisis y Ensayo de Materiales,
Dr. en Química Vicente J. D. Rascio

Dirección de los Anales: Dr. Vicente J. D. Rascio

Diagramación: Sra. Elba D. Ardenghi de Lacabe

Fotografía: Tco.Qco. Sr. Francisco Da Cruz

Impresión: Talleres Gráficos del M. O. P.

Compaginación: Sr. Carlos Sosa

L. E. M. I. T.

52, entre 121 y 122

LA PLATA - ARGENTINA

I N D I C E

- Pág. 1 PROTECCION ANTICORROSIVA Y ANTIINCRUSTANTE POR MEDIO DE PINTURAS VINILICAS PARA CARENA Y LINEA DE FLOTACION
- Dr. Vicente J. D. Rascio
Ing. Quím. Juan J. Caprari
- Pág. 45 CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. V. ACCION DE LOS TOXICOS SOBRE ALGAS A NIVEL DE LINEA DE FLOTACION
- Dr. Vicente J. D. Rascio
Lic. Ricardo O. Bastida
- Pág. 73 LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES DE LAS COSTAS ARGENTINAS. II. ESTUDIO PRELIMINAR DE LA FICOFLO- RA Y FAUNA ASOCIADA A ULVA LACTUCA L. (ALGAE, CHLOROPHYTA) EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA
- Lic. María Luz Piriz
- Pág. 99 DETERMINACION QUELATOMETRICA DE SECANTES EN MEDIO NO ACUOSO
- Dr. Gualterio M. Schulz
Dr. Juan B. Viegas
Dr. Héctor L. Fasoli
Dr. Hugo A. Haas
- Pág. 109 PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS. IV. COMPATIBILIDAD CON PROTECCION CATODICA POR ANODOS DE SACRIFICIO
- Ing. Quím. Juan J. Caprari
- Pág. 147 MEDIDA DE COLOR DE PELICULAS DE PINTURA
- Dr. Walter O. Bruzzoni
Ing. Quím. Jorge F. Giunta

APENDICE

Resúmenes de los trabajos

Abstracts of papers in this issue

PROTECCION ANTICORROSIVA Y ANTIINCRUSTANTE
POR MEDIO DE PINTURAS VINILICAS PARA
CARENA Y LINEA DE FLOTACION*

Dr. Vicente J. D. Rascio**

SERIE II, N° 217

- * Trabajo realizado con subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Publicado en Corrosión y Protección (España), 3 (2), 39-52, 1972.
- ** Miembro de la Carrera de Investigador Científico del CONICET y del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM).

INTRODUCCION

Los polímeros vinílicos constituyen un grupo muy numeroso de compuestos macromoleculares, obtenidos por polimerización (adición) de sustancias más simples, que poseen en su estructura un radical vinilo ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). Este grupo funcional aparece en el etileno, butadieno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, alcohol vinílico, acetales vinílicos (productos de condensación del alcohol vinílico con aldehidos), vinilbenceno o estireno, ácido acrílico, etc. Todos ellos proporcionan polímeros termoplásticos cuya solubilidad dependerá del grado de polimerización (1). Por sus características de resistencia mecánica y química pueden ser empleados en la elaboración de pinturas.

En la industria de pinturas y barnices se conoce bajo la denominación genérica de resinas vinílicas a los productos siguientes: acetatos de polivinilo, cloruros de polivinilo, cloruros de polivinilideno, copolímeros de cloruro-acetato de polivinilo, alcohol polivinílico y acetales polivinílicos.

Los copolímeros vinílicos (2) producen películas que secan al aire por evaporación de los disolventes. Dichos films se caracterizan por su buena resistencia al agua y a los agentes químicos y físicos, lo que les permite afrontar las condiciones de extrema exigencia a las que están sometidas las carenas de barcos, a saber:

- a) Acción del agua de mar, electrolito que favorece los procesos de corrosión entre metales disímiles o entre áreas disímiles del casco.
- b) Zonas con exposición alternada al calor solar y a la acción directa de pulverización del agua de mar, lo que provoca choque térmico.
- c) Acción de abrasión del agua en las zonas de proa, o de los fondos con los que eventualmente pueda estar en contacto el casco del barco.

- d) Acción de productos contaminantes disueltos o en suspensión en el agua de los puertos.
- e) Acción de los productos de reacción de los procesos electrofíticos originados en las áreas con protección catódica.

En contraposición, su uso está parcialmente limitado por su relativamente baja adhesividad, por su sensibilidad a la acción de la luz ultravioleta, por la acción de disolución de algunos disolventes, etc. En consecuencia, es imprescindible conocer las características del medio agresivo, a fin de establecer, en base a ello, la conveniencia de utilización de estos materiales.

El amplio rango de propiedades químicas de las resinas vinílicas se debe principalmente al juego de tres factores: naturaleza y grado de polaridad de los grupos funcionales; longitud de la cadena o peso molecular del polímero; y disposición u ordenamiento de las cadenas del polímero entre sí.

Circunscribiéndonos a los materiales utilizados en la protección en medio marino, debemos mencionar que los copolímeros de cloruro-acetato son empleados principalmente para las pinturas de terminación y para los fondos antióxido, mientras que los acetales o butirales polivinílicos se emplean en los "metal primers", "metal conditioners" o "wash-primers". En general, estas pinturas contienen una cantidad elevada de disolventes, razón por la cual proporcionan espesores de película reducidos. Eso hace necesario un número elevado de manos, con el objeto de lograr una protección adecuada.

El rápido secado de los copolímeros vinílicos hace posible aplicar las diferentes manos en forma sucesiva, sin que por ello se requiera un tiempo extra de estadía en dique seco.

En general, a fin de lograr resultados eficientes, los sistemas vinílicos deben ser utilizados con espesores totales de 6-7 mils (150-175 micrones), de los cuales 4-5 mils (100 - 125 micrones) deben corresponder al espesor del anticorrosivo. Con espesores bajos se observa, generalmente, la aparición de

un abundante ampollado en el film de pintura.

Como en las formulaciones se utilizan disolventes volátiles, para la obtención de películas uniformes es conveniente la aplicación a soplete. Deben tomarse precauciones especiales, debido a que dichos disolventes son sustancias altamente inflamables, y no realizar simultáneamente operaciones de soldadura. Como además se trata de disolventes agresivos, es conveniente durante el trabajo utilizar caretas protectoras. En lo referente al pintado de la parte exterior de los cascos este problema no resulta tan grave, por cuanto en general las dimensiones del dique y las corrientes de aire permiten rápida eliminación de los vapores producidos.

La poca adhesividad de los revestimientos vinílicos, que mencionamos precedentemente, hace necesaria una preparación especial de la superficie metálica, lo que ya ha sido considerado en trabajos anteriores (3, 4).

Para lograr buena adhesividad, se recomienda el arenado de la superficie metálica. El uso de "wash-primer" contribuye notablemente a esta propiedad e incrementa la resistencia de todo el sistema (4). Tal vez como en ningún otro caso, el comportamiento de una cubierta vinílica depende fundamentalmente de una correcta aplicación, que incluya todos los productos necesarios.

Los costos de preparación de la superficie y los de aplicación son mayores que para otros sistemas protectores. Sin embargo, para determinar la real incidencia económica, debe tenerse fundamentalmente en cuenta de que con los recubrimientos vinílicos puede lograrse una protección eficiente durante varios años, lo que no ocurre con las pinturas oleoresinosas.

La resistencia del film debe ser complementada mediante el empleo de pigmentos que no sean afectados por las condiciones de servicio a las que van a ser sometidas las pinturas. Más adelante haremos una referencia concreta a algunas formulaciones cuya eficiencia ha sido comprobada. Las pinturas anticorrosivas no admiten concentraciones de pig-

mento elevadas, por lo que es conveniente elegir los materiales a utilizar entre los de elevado poder cubritivo. Para lograr buena opacidad es necesaria la aplicación de un número elevado de manos.

Los requisitos establecidos en el Steel Structures Painting Manual (6) para la aplicación de estas pinturas, se resumen en la Tabla I.

DIFERENTES COMPONENTES DE LOS SISTEMAS VINILICOS

1. Wash primer

Estos productos incluyen en su composición sustancias que tienen acción pasivante sobre el metal. La protección que proporcionan es muy superior a la que se logra por tratamiento del metal con productos a base exclusivamente de ácido fosfórico o fosfatos (los llamados fosfatizantes).

Durante la segunda guerra mundial, la Bakelite Co. de EE.UU. de Norteamérica, desarrolló para la Marina de Guerra de dicho país, un wash primer encuadrado dentro de la Navy Specification MIL-C-15328 A, formulación que aún hoy, después de más de 20 años se utiliza o sirve de base para el desarrollo de otros productos.

En nuestras experiencias hemos utilizado un producto de características prácticamente similares al citado y cuya composición se establece en la Tabla II.

La resina de polivinil-butiral que se emplee debe presentar las siguientes características:

Grupo vinilo	54,4 %
Grupo butiral	38,3 %
Grupo acetato	0,3 %
Grupo hidroxilo	7,0 %

TABLA I

TRATAMIENTO VINILICO RECOMENDADO PARA CARENADO DE BARCOS
(Steel Structures Painting Council) (6)

Preparación de la superficie.....	Arenado o "pickling"
Tratamiento de la superficie.....	Wash-primer fórmula 117 (MIL-P-15328), 1 mano ó 0,5 mils (10 micrones)
Tipo de pintura, número de manos y espesor de película.....	Anticorrosiva fórmula 119 (MIL-P-15929 B), 4 manos o 5 mils (125 micrones); anti- fouling fórmula 121 (MIL-P-15931 A), 1 ma- no o 1,5-2 mils (35-50 micrones)
Tiempo mínimo de secado por mano.....	Wash-primer 10 minutos Anticorrosiva 20 minutos Antifouling 30 minutos
Procedimiento de repintado.....	Eliminar aceites; limpiar por arenado las zonas deterioradas; eliminar la arena de dichas zonas; retocar con 1 mano de wash- primer; aplicar localmente 4 manos de pin- tura anticorrosiva y 1 mano de antifouling; aplicar sobre toda la carena 1 mano de anti- fouling cada dos años.
Equipo de aplicación, límites de temperatura y compatibilidad.....	Aplicar a soplete, aún cuando en áreas de pequeñas dimensiones puede usarse pincel o rodillo. Temperatura de aplicación. hasta 40°C. No se deben aplicar sobre pinturas de otro tipo, por el peligro de ablandamiento o remoción por la acción de los disolventes.

TABLA II

COMPOSICION DEL PRETRATAMIENTO O WASH-PRIMER VINILICO UTILIZADO EN LAS EXPERIENCIAS (por ciento en peso)

Parte A:

Resina de polvinilbutiral (Mowital B-60 H).....	7,2
Tetroxicromato de cinc (cromato básico con bajo contenido de sales solubles).....	6,9
Silicato de magnesio (Asbestine 3 X).....	1,1
Negro de humo.....	Trazas
Alcohol butílico normal.....	16,1
Isopropanol.....	48,7

Parte B:

Acido fosfórico 85 %.....	3,6
Agua.....	3,2
Isopropanol.....	13,2

Nota.- Las partes A y B se mezclan en el momento de su utilización y el producto mantiene sus características durante 6-8 horas.

Valores más elevados para el grupo o radical acetato reducen la eficiencia, pues aumenta la sensibilidad al agua. Los cromatos utilizados deben tener, además, cantidades reducidas de compuestos solubles.

El uso de wash-primers está actualmente muy generalizado, al punto de que no sólo se usan como base para sistemas vínicos sino también para los oleoresinosos, caucho clorado, epoxídicos, etc., así como en el tratamiento de materiales que van a ser almacenados durante un tiempo prolongado. La mayor parte de las pinturas adhieren sobre wash primer y hay suficiente evidencia experimental en el sentido de que la perfor-

mance de las mismas mejora en esas condiciones (3, 4, 10, 12). Sólo deben ser exceptuados, por la baja adhesividad que manifiestan, los polímeros acrílicos y metacrílicos, las resinas de cloruro de vinilideno y las lacas a la nitrocelulosa. Dentro de las resinas vinílicas algunas tienen mayor adhesión que otras sobre wash primer.

El tiempo de secado de estos primers varía entre 15 y 30 minutos, según las condiciones ambientales. Generalmente después de una hora puede aplicarle la pintura anticorrosiva.

Estos wash-primers ~~pr~~ ~~ers~~ presentan como característica fundamental, la de reaccionar químicamente con el metal, con formación de un complejo resina-cromato-fosfato-metal. En esta unión química entre la capa depositada y el metal se insolubiliza la resina. El film citado tiene acción protectora (por la resina vinílica) y pasivante (por el cromato básico de cinc), lo cual contribuye a prevenir la oxidación del metal.

Este complejo presenta excelente adhesividad sobre la mayoría de las superficies metálicas (puede usarse no sólo para acero sino también para cinc, cadmio, estaño o aluminio), y el solvente a base de alcohol permite su aplicación dentro de intervalos de temperatura y humedad amplios. Esto facilita el trabajo en el dique seco, donde en general la humedad ambiente es elevada (proximidad con la costa) o las chapas tienen humedad de condensación.

La vida efectiva de este wash primer es de aproximadamente 8 horas. Sin embargo, debemos admitir que la reacción compleja ya citada comienza a producirse inmediatamente después del mezclado aún sin intervención del metal. Esto produce una modificación gradual en las propiedades de la mezcla y del film obtenido con ella, y que puede traducirse en una pérdida de adherencia. Como esta reacción no es acompañada por cambios visibles en el aspecto de la mezcla, es importante instruir al usuario y al aplicador al respecto. Sólo debe efectuarse el mezclado de las cantidades que van a ser utilizadas en forma más o menos inmediata.

TABLA III

FORMULACIONES DE "WASH-PRIMERS" (7).

MIL-P-15328				
	WP-1	XE-5220	XE-5298	XE-5300
<u>Base pigmentada:</u>				
Resina Vinylite XYHL	7,2	9,0	9,0	9,0
Fosfato de cromo	---	---	9,0	4,5
Cromato básico de cinc	6,9	---	---	4,5
Cromato de plomo	---	8,6	---	---
Talco (Asbestine 3 X)	1,1	1,4	1,4	1,4
Etanol (o Synasol anhidro)	---	---	54,5	54,5
Negro de humo	trazas	---	---	---
Isopropanol 99% o etanol	48,7	53,0	---	---
Alcohol butílico	16,1	---	---	---
Metil-isobutil-cetona	---	13,0	16,1	16,1
	80,0	85,0	90,0	90,0
<u>Diluyente ácido:</u>				
Acido fosfórico 85%	3,6	2,9	1,8	1,8
Agua	3,2	2,9	1,8	1,8
Isopropanol 99% o etanol	13,2	9,2	---	---
Etanol (o Synasol anhidro)	---	---	6,4	6,4
	20,0	15,0	10,0	10,0

Notas: WP-1 tiene una vida efectiva de 8 horas después de mezclados ambos componentes, produciéndose luego una merma de propiedades sin cambios visibles en el aspecto.
 XE-5220 tiene mayor estabilidad que el anterior, lo que permite su uso en un solo envase hasta 1 año después de mezclados los dos componentes; se recomienda solo para acero y tarda más en desarrollar su adhesión que WP-1.
 XE-5298 y 5300 se comercializan en un solo envase y son recomendables para aluminio y superficies galvanizadas.

T A B L A IV

COMPOSICION QUIMICA Y PROPIEDADES DE ALGUNAS RESINAS VINILICAS (1)

Producto	Composición química aproximada (% en peso)			Viscosidad intrínseca a 20 °C (2)	Peso específico	Características de solubilidad		Observaciones
	Cloruro de vinilo	Acetato de vinilo	Otros			Solventes usuales	Concentraciones normales % en peso	
VYHH	87	13	-	0,53	1,36	Cetonas y ésteres; tolera hidrocarburos	20 1/1 cetona tolueno	Para obtener films flexibles y resistentes (ind. química, marina, etc.)
VMCH	86	13	1	0,53	1,35	Cetonas y ésteres; tolera hidrocarburos	20 1/1 cetona tolueno	Para usar sola o con otras resinas, reactivo con pigmentos básicos.
VAGH	91	3	2,3	0,53	1,39	Cetonas y ésteres; tolera hidrocarburos aromáticos y alcoholes.	20 1/1 cetona tolueno	Compatible con otros materiales (resinas alquídicas, ureas, melamina y acrílicos); buena adhesión sobre wash-primer.
XYHL (3)	-	-	7	0,81	1,12	Alcoholes y cetonas y ésteres; tolera hidrocarburos aromáticos.	15 Etanol	Para uso en wash-primers; compatibles con resinas fenólicas.

Note: (1) Unión Carbide. (2) En ciclohexanona. (3) Resina de polivinilbutírol.

Por su contenido bajo de sólidos puede penetrar en los poros, cavidades, fisuras o irregularidades del metal. Este aspecto es sumamente importante, por cuanto dichos lugares son en general el punto de partida de los procesos de oxidación y corrosión. Por esta acción pasivante es que los wash-primers tienden a retardar el ataque del metal cuando el film de pintura es deteriorado por acción mecánica.

El daño queda circunscripto a la zona afectada, sin progreso debajo de la película.

Además del citado precedentemente, la bibliografía aporta información sobre otras formulaciones de wash-primers.

Bakelite Co. (7) propone el uso de cromato de plomo, en lugar de cromato básico de cinc, o de fosfato de cromo, que por sus características de estabilidad pueden comercializarse en un solo envase. En la Tabla III se examinan comparativamente dichas composiciones con la de la especificación MIL-P-15328 ya citada (8).

Dentro de las resinas de polivinil-butiral que se emplean debemos citar la Vinylite XYHL (Unión Carbide, USA) y la Mowital B-60 H (Química Hoechst, Alemania).

Se trata de resinas solubles en alcoholes, cetonas, ésteres, solventes tipo Cellosolve, etc. Aunque son solubles en alcoholes comerciales, forman geles o son insolubles en alcoholes anhidros. Etanol y metanol son los solventes más activos; mezclas de 40 % de alcohol y 60 % de ésteres, cetonas o hidrocarburos aromáticos producen soluciones de menor viscosidad que el alcohol puro. El isopropanol también exhibe un efecto similar, conjuntamente con acetona y tolueno.

2. Pinturas a base de copolímeros de cloruro-acetato de polivinilo

La formulación de pinturas anticorrosivas, antiincrustantes o para línea de flotación, involucra el uso de una variedad de resinas comerciales, que tienen diferente composición (Tabla IV). En general se descartan los cloruros o los acetatos,

usados independientemente reemplazándolos por copolímeros de ambas sustancias, elaborados de tal manera que reúnan las propiedades más remarcadas de cada monómero. La proporción de cloruro y acetato en los productos corrientes es de alrededor de 87 y 13 %, respectivamente.

La resina Vinylite VYHH se utiliza para el vehículo de pinturas de terminación: línea de flotación y antifouling. Su adhesividad, cuando es aplicada directamente sobre el metal pretratado con wash primer es baja; en cambio, resulta satisfactoria cuando se aplica sobre el film de pintura anticorrosiva.

El reemplazo parcial de radicales acetato por grupos hidroxilo permite incrementar la adhesividad de la resina sobre metal (Vinylite VAGH). Se logran así productos aptos para la formulación de los fondos anticorrosivos ya citados. Para el caso de productos destinados a la protección de carenas o de elevada resistencia a agentes químicos, queda excluida la posibilidad de modificar propiedades mediante el uso de otras resinas.

El citado problema de la adhesividad del film es fundamental desde el punto de vista del comportamiento del sistema vinílico. Aún dependiendo fundamentalmente de la composición química de la resina, puede modificarse por un adecuado tratamiento de la superficie a recubrir. La adhesión es regular sobre superficies pulidas (por ejemplo, acero decapado), mientras que superficies rugosas proporcionan películas de buena adhesividad sólo por secado al aire. En algunos casos particulares es posible incrementar esta propiedad por horneado; esto es factible sólo para piezas de reducida dimensiones, y no es aplicable a las carenas de barcos.

Un tercer factor que condiciona la adhesividad es el contenido de pigmento, por lo que es importante un adecuado ajuste de esta variable en las formulaciones.

Las resinas tipo Vinylite VAGH, como consecuencia de la presencia de grupos -OH toleran concentraciones moderadas de alcoholes. Normalmente, soluciones en metil-isobutil-cetona/tolueno (1:1) proporcionan pinturas aptas para ser aplicadas a

soplete, y eventualmente a pincel o rodillo.

La resistencia al agua de esta resina, por los grupos -OH presentes, es algo inferior a la de la resina VYHH.

Contratipos de las resinas americanas mencionadas son fabricadas en Alemania (Mowilith, Química Hoechst), Francia (Rhodopass, Rhone-Poulenc), Gran Bretaña (Imperial Chemical), etc.

Los copolímeros usados para pinturas marinas (9) son químicamente inertes a temperatura ambiente. No son atacados por los ácidos fuertes o débiles (con excepción de los ácidos orgánicos acético y fórmico, que tienen una ligera acción disolvente), por los álcalis, por agentes oxidantes o reductores, etc. (Tabla II). Son insolubles en hidrocarburos alifáticos, y no son afectadas por el alcohol, grasas y agua.

Las pinturas a base de resinas vinílicas incluyen en su formulación ciertos materiales complementarios, que se utilizan para modificar algunas de sus propiedades. Los más importantes se consideran a continuación.

3. Materiales complementarios de las formulaciones

Los agentes estabilizantes actúan contra la acción de degradación del calor, luz, etc., que tiene lugar principalmente con pérdida de ClH, y formación de un compuesto no saturado, sobre el cual actúa el oxígeno del aire. Los copolímeros se degradan en forma similar.

Como estabilizantes se pueden emplear derivados de ácidos grasos, sales metálicas, etc. y la elección del producto adecuado dependerá de su acción específica (estabilización a la luz, acción antioxidante, etc.), y de las condiciones de servicio a las que debe estar sometida la pintura. Debe cuidarse la compatibilidad de estos productos con otros componentes, y en especial con los plastificantes.

Como plastificantes, ftalatos y fosfatos de tricresilo proporcionan resultados muy satisfactorios. Aumentan la fle-

xibilidad del film, sin pérdida de otras propiedades. Tienen buena compatibilidad con las diferentes resinas vinílicas, velocidad de evaporación débil, buena resistencia a la humedad y al agua, no incrementan la retención de solvente y no reducen la resistencia natural de la resina a la intemperie. Se utilizan en la proporción de alrededor de 10 % con respecto al peso de resina.

Los disolventes y diluyentes cumplen una función fundamental en las formulaciones ya que son los que posibilitan la aplicación en forma de película. Los copolímeros vinílicos se disuelven a temperatura ordinaria en cetonas, ésteres, hidrocarburos clorados, etc. Los hidrocarburos aromáticos (tolueno y xileno) pueden emplearse como diluyentes, hasta una relación 1:1 con los anteriores. Los alcoholes y los hidrocarburos alifáticos precipitan la resina.

La solubilidad varía con el peso molecular de las resinas y con el porcentaje de grupos acetato que las mismas contienen. Esa solubilidad es la que regula el contenido de sólidos de las pinturas, a una temperatura determinada.

Las cetonas, metil-etil-cetona (MEK), metil-isobutil-cetona (MIBK) o metil-isoamil-cetona (MIAK), son las que permiten obtener soluciones de mayor concentración, y las que, a igualdad de concentración, dan soluciones de menor viscosidad. Presentan además la ventaja de admitir las mayores proporciones de los solventes secundarios o diluyentes (p.ej. aromáticos).

Distintas relaciones disolvente/diluyente deben ser empleadas de acuerdo con las diferentes formas de aplicación (soplete, pincel o rodillo), o cuando es necesario regular la velocidad de evaporación en función de condiciones particulares de temperatura y humedad ambiente.

Solventes tipo pueden ser las mezclas siguientes:

I	II
MEK 10	MIBK 50
MIBK 40	Tolueno 50
Tolueno 50	

III	IV
MEK 35	MIBK 40
MIBK 35	MIAK 10
Tolueno 30	Xileno 10
	Tolueno 40

La velocidad de evaporación disminuye de I a IV. La primera formulación es apta para aplicación a soplete; las tres restantes pueden ser aplicadas a pincel o a rodillo sin mayores inconvenientes.

Para una determinada concentración de resina la viscosidad de la solución variará al modificarse la relación disolvente/diluyente. Si la proporción de diluyente es muy alta, la resina no será soluble en la mezcla. Sin embargo, utilizando tolueno como diluyente, se observa que aún con porcentajes bajos de solventes activos la resina se mantiene en solución.

PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo se presentan los resultados experimentales obtenidos en la balsa fondeada en el puerto de Mar del Plata, cuyas condiciones ambientales, hidrológicas y biológicas, han sido exhaustivamente estudiadas en forma paralela (18, 19). El citado puerto, a pesar de su ubicación en una zona de aguas templadas (38°08'17" S, 57°31'18" W), presenta ciclos de fijación de organismos incrustantes de hasta nueve meses de duración para algunas especies (19), y con una intensidad equivalente a la de puertos subtropicales. En el caso de algunas algas, como Enteromorpha sp. o Polysiphonia sp., la fijación, en la zona próxima a la superficie del agua, es prácticamente continua durante todo el año.

Los ensayos con pinturas vinílicas se realizaron en cuatro etapas, comprendiendo ciclos experimentales cuya duración se fijó en 12, 18 y 24 meses, abarcando en total un

TABLA V
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS VINILICAS
 (por ciento en peso)

	AC-1	AC-2	AC-3	AC-4
	Minio	Aluminio	Tetrox.cinc	Tetrox.cinc + Fe ₂ O ₃
Aluminio (polvo).....	--	8,0	--	--
Minio.....	22,5	--	--	--
Tetroxicromato de cinc..	--	--	9,6	8,0
Oxido férrico.....	--	--	--	3,7
Asbestine 3 X.....	--	--	2,1	--
Resina vinílica VAGH....	15,0	17,8	17,1	17,1
Fosfato de tricresilo...	1,5	1,8	1,7	1,7
Metil-isobutil-cetona...	38,5	36,2	41,7	41,7
Tolueno.....	22,5	36,2	27,8	27,8

TABLA VI
COMPOSICION DE LAS PINTURAS VINILICAS PARA LINEA DE FLOTACION
 (por ciento en peso)

	FV-1	FV-2	FV-3
	Negra	Colorada	Aluminio
Negro de humo.....	2,0	--	--
Oxido férrico.....	--	11,0	--
Aluminio (polvo).....	--	--	6,0
Asbestine 3 X.....	3,5	--	--
Resina vinílica VYHH....	15,0	17,2	14,5
Fosfato de tricresilo...	1,5	4,5	1,5
Metil-isobutil-cetona...	39,0	22,3	39,0
Tolueno.....	39,0	--	39,0
Xileno.....	--	30,0	--
Ciclohexanona.....	--	15,0	--

lapso de casi cinco años:

- 1) Período 1-IX-66/1-IX-67: duración 12 meses.
- 2) Período 1-X-67/1-X-68: duración 12 meses.
- 3) Período 1-XI-68/1-IV-70: duración 18 meses (se continuó el ensayo en balsa y en este trabajo se consignan también los registros correspondientes a 21, 24, 30 y 36 meses).
- 4) Período 1-XII-69/1-X-71: duración 22 meses (una serie de paneles continúa en exposición).

En las dos primeras etapas se estudiaron tanto esquemas para línea de flotación como para carena; en los dos finales sólo se trabajó con pinturas antiincrustantes, aplicadas sobre el fondo anticorrosivo que había demostrado mayor poder inhibidor.

Se utilizaron los siguientes esquemas de pintado:

Arenado + "wash primer" vinílico

3 manos de pintura anticorrosiva (45-55 micrones), a pincel.

3 manos de pintura de línea de flotación (40-60 micrones) o 2 manos de pintura antiincrustante (80-100 micrones), a pincel.

Espesor total de película: 85-115 micrones para los sistemas de línea de flotación, y 125-155 micrones para los de carena.

Tiempo de secado entre manos: 24 horas.

Tiempo de secado de la última mano (antes de proceder a la inmersión): 24 horas.

A nivel de línea de flotación (paneles parcialmente sumergidos) se estudiaron tres pinturas anticorrosivas, a base de minio (AC-1), de aluminio alto "leafing" (AC-2) y de tetroxicromato de cinc (AC-3). En la segunda serie de experiencias se incorporó una cuarta formulación, con tetroxicromato de cinc y óxido férrico (AC-4). Las respectivas composiciones se indican en la Tabla V.

Como revestimiento final en línea de flotación se aplicaron tres pinturas de terminación, color negro (FV-1, a base de negro de humo), colorada (FV-2, con óxido férrico) y aluminio (FV-3). Tabla VI.

TABLA VII

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIFOULING VINILICAS *
(por ciento, en peso)

	AF-1	AF-2	AF-3	AF-4	AF-5	AF-6	AF-7	AF-8
Oxido cuproso.....	60,0	50,0	50,0	50,0	--	50,0	50,0	50,0
Oxido mercúrico.....	--	10,0	--	--	--	--	--	--
Arseniato mercurioso.....	--	--	10,0	--	--	--	--	--
Anhidrido arsenioso.....	--	--	--	10,0	--	--	--	--
Verde de Schweinfurt.....	--	--	--	--	--	10,0	--	--
Verde de Scheele.....	--	--	--	--	--	--	10,0	--
Arsenito cuproso.....	--	--	--	--	--	--	--	10,0
T.B.T.O.....	--	--	--	--	12,0	--	--	--
Oxido férrico.....	--	--	--	--	54,8	--	--	--
Colofonia (Rosin WW).....	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Resina VYHH.....	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Fosfato de tricresilo.....	1,5	1,5	1,5	1,5	1,2	1,5	1,5	1,5
Metil-isobutil-cetona.....	13,5	13,5	13,5	13,5	10,8	13,5	13,5	13,5
Tolueno.....	13,0	13,0	13,0	13,0	10,4	13,0	13,0	13,0

* Ciclos 1966/67 y 1967/68: se ensayaron las pinturas AF-1 a AF-5 (1 año); ciclo 1968/70: no se ensayó la pintura AF-5; ciclo 1969/71: no se ensayaron las pinturas AF-5 y AF-7.

En total se experimentaron 12 esquemas de pintado diferentes.

En carena, es decir en inmersión total, los esquemas anticorrosivos citados fueron completados con formulaciones antiincrustantes vinílicas de tipo vehículo soluble (resina vinílica VYHH/Colofonia, relación 1/1), conteniendo óxido cuproso como tóxico fundamental. Los tóxicos de refuerzoempleados fueron mercuriales (óxido mercuríco amarillo y arseniato mercurioso) y arsenicales (anhidrido arsenioso, aceto-arsenito cúprico o verde de Schwinfurt, arsenito cúprico o verde de Scheele y arsenito cuproso).

En una de las pinturas se empleó el óxido de bis-tri-butil-estaño (TBTO).

Las formulaciones utilizadas en las diferentes series experimentales se indican en la Tabla VII.

RÉSULTADOS OBTENIDOS

De acuerdo con las exigencias de las especificaciones existentes en la Argentina (20), el comportamiento de las pinturas anticorrosivas marinas debe ser establecido fundamentalmente en base al poder protector que las mismas ejercen sobre el sustrato metálico.

A los fines de simplificar la expresión de los resultados, hemos considerado la siguiente escala de grados de oxidación, de acuerdo con el ataque que pueden presentar los paneles de acero:

Grado de Oxidación	Condición a cumplir
0	Panel sin oxidación.
1	Panel con poca oxidación en los bordes y sin progreso hacia el centro.
2	Panel con poca oxidación en los bordes, con poco progreso hacia el centro; puntos aislados de oxidación en la parte central.
3	Panel con regular oxidación en los bordes y regular progreso hacia el centro; regular oxidación en la parte central.
4	Panel con mucha oxidación en los bordes y en el centro.
5	Panel con ataque general.

El juzgamiento exacto de los resultados resulta evidentemente muy difícil, dado que la expresión numérica que antecede queda en parte condicionada al operador que realiza la observación. Por ello, y a fin de reducir al mínimo la influencia de esta variable, hemos adoptado un criterio similar al utilizado en el British Standards Code of Practice (CP-2008:1966) o en la escala europea de grados de oxidación, comparando con fotografías testigo correspondientes a diferentes figuras, grados y tipos de oxidación, y que fueron seleccionadas entre las mismas placas examinadas, tanto en línea de flotación como en carena.

La necesidad de preparar esta escala de grados de oxidación de superficies metálicas protegidas por pinturas y sumergidas en agua de mar es perfectamente comprensible si se tiene en cuenta que los procesos de oxidación y/o corrosión que tienen lugar en el medio marino son sumamente complejos, pues involucran la acción conjunta de los organismos incrustantes (de-

TABLA VIII

RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE LOS SISTEMAS VINILICOS

EN LINEA DE FLOTACION

(Duración de las experiencias, 1 año; ciclos 1966/67 y 1967/68)

Pintura anticorrosiva	Pintura de línea de flotación	Estado general pintura línea*	Oxidación del panel**
AC-1 (Minio)	FV-1	A	1
	FV-2	A	1
	FV-3	B	1
AC-2 (Aluminio)	FV-1	C	2
	FV-2	B	2
	FV-3	B	2
AC-3 (Tetroxicromato de cinc)	FV-1	A	0
	FV-2	A	0
	FV-3	B	1
AC-4 (Tetroxicromato cinc + Fe ₂ O ₃)	FV-1	A	1
	FV-2	A	1
	FV-3	B	1

Nota.- * (A) sin deterioro; (B) ampollado aislado; (C) zonas de oxidación en el borde de los paneles, visibles sin eliminar la pintura.

** Observación realizada luego de eliminar la pintura con un removedor orgánico.

terio mecánico del film), de los productos resultantes de putrefacciones biológicas, y del electrolito (agua de mar). Actualmente se cuenta con 20 fotografías tipo (21) y en el futuro se irán incorporando otras de acuerdo con la diversidad de casos que se presenten.

1. Experiencias en línea de flotación

Los resultados obtenidos con estos sistemas son práctica-

mente concordantes en las dos series de experiencias de un año de duración (Tabla VIII).

Ha quedado claramente determinado el mayor poder inhibidor del fondo a base de tetroxicromato de cinc; los paneles terminados con pintura negra y colorada de línea aparecen totalmente exentos de oxidación; los terminados con pintura aluminio presentan ligero ataque en los bordes. No se observa deterioro del film por acción de los organismos incrustantes, a pesar de la abundancia de la fijación de Balanus en ese nivel.

Los paneles correspondientes a los fondos formulados con minio y con tetroxicromato de cinc-óxido férrico sólo muestran poca oxidación en los bordes, sin progreso hacia el centro; en las pinturas a base de aluminio se observa en cambio un deterioro mayor, con un franco progreso en la oxidación hacia el centro de los paneles, y con aparición de puntos aislados de oxidación en la parte central de los mismos.

El diferente poder inhibidor de los pigmentos utilizados quedó corroborado en un ensayo de niebla salina de 20 días de duración sobre placas con esquemas similares a los experimentados en la balsa pero en las que, además, se practicó en la película un corte en forma de X. La única pintura donde la oxidación no progresa en dicho corte es la muestra pigmentada con tetroxicromato de cinc.

Esto demuestra que, si bien un sistema vinílico proporciona fundamentalmente inhibición por resistencia, por la inercia química de la resina, es evidente que el electrolito (agua de mar) llega al contacto con el metal cuando se emplean esquemas con espesores del orden de los 100-150 micrones. Por ello resulta fundamental la utilización de un fondo formulado con pigmentos pasivantes.

Desde el punto de vista de la especificación argentina IRAM 1185 (20), los sistemas de línea con pinturas AC-1, AC-2 y AC-3 cumplen la misma con la calificación de excelente.

TABLA IX
RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE LOS SISTEMAS VINILICOS
EN CARENA (INMERSION TOTAL)

(Duración de las experiencias: 1 año; ciclos 1966/67 y 1967/68)

Pintura anticorrosiva	Pintura antifouling (tabla VII)	Grado fijación fouling*		Oxidación del panel**
		1966/67	1967/68	
AC-1 (minio)	AF-1	1	0	1
	AF-2	1	0	1
	AF-3	1	0	1
	AF-4	1	0	1
	AF-5	0	-	1
AC-2 (aluminio)	AF-1	1	0	2
	AF-2	1	0	2
	AF-3	1	0	2
	AF-4	1	0	2
	AF-5	0	-	2
AC-3 (tetroxicromato de cinc)	AF-1	1	0	0
	AF-2	1	0	0
	AF-3	1	0	0
	AF-4	1	0	0
	AF-5	0	-	0
AC-4 (tetroxicromato cinc + Fe ₂ O ₃)	AF-1	1	0	0
	AF-2	1	0	0
	AF-3	1	0	0
	AF-4	1	0	0
	AF-5	1	0	0

Nota.- * Grado de fijación de fouling: 0, sin fijación; 1, muy poco o/ trazas.

** Resumen de los resultados de ambos ciclos; la observación de la superficie metálica fué realizada luego de eliminar la pintura con un removedor orgánico.

2. Experiencias en inmersión total (paneles de carena)

Es en este tipo de paneles donde se ha realizado la mayor cantidad de experiencias.

Las dos primeras etapas, ambas de un año de duración (1966/67

TABLA X
RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE LOS SISTEMAS VINILICOS PARA CARENA (IMERSION TOTAL)

Pintura antifouling (tabla VII)	Grado de fijación de fouling **															Oxidación del panel	
	Ciclo 1968/71 ***					Ciclo 1969/71 ***										36 meses	22 meses
	12 meses (1)	15 meses (2)	18 meses (2)	21 meses (2)	24 meses (3)	30 meses (3)	36 meses (4)	12 meses (1)	18 meses (2)	20 meses (2)	22 meses (2)	36 meses	22 meses				
AF-1	0-1	panel perdido	-	-	-	-	-	0	1	1-2	1-2	-	1-2	-	0		
AF-2	0	0-1	1	1	2-3	2-3	2-3	0	1	1-2	1-2	2					
AF-3	0	0-1	1	1	1-2	2	2	0	1	1	1	1	1	1	0		
AF-4	0	0-1	1	1	2-3	2-3	3	0	1	1-2	1-2	3	2				
AF-6	0	0-1	1	1-2	2	2-3	3	0	0-1	1	1	3	0				
AF-7	1	panel perdido	-	-	-	-	-	no se ensayó	-	-	-	-	-	-	-		
AF-8	1	panel perdido	-	-	-	-	-	0	0-1	0-1	0-1	-	0	-	0		

* Se utilizó como fondo antióxido la pintura anticorrosiva vinílica AC-3, a base de tetroxido de cinc.
 ** Grado de fijación de fouling: 0 (sin fijación); 1 (muy poco o trazas); 2 (poco); 3 (regular); 4 (mucho); 5 (totalmente incrustado)
 *** Los números (1),(2),(3) y (4) que se mencionan a continuación de los meses de inmersión, indican la cantidad de períodos de fijación intensa de fouling a que han estado sometidos los paneles.

y 1967/68), se llevaron a cabo con cinco de las pinturas antiincrustantes indicadas en la tabla VII (AF-1 a AF-5), las que fueron aplicadas sobre los cuatro fondos anticorrosivos.

Dichas pinturas manifestaron a lo largo de estos ciclos experimentales excelente poder tóxico, especialmente en el segundo, donde la totalidad de los paneles aparece sin fijación al cabo de un año. En consecuencia esta variable no ha tenido influencia sobre el comportamiento del anticorrosivo.

Las diferencias en el grado de oxidación de los diferentes paneles se indican en la Tabla IX. El mejor resultado ha correspondido a las pinturas a base de tetroxicromato de cinc y de tetroxicromato de cinc-óxido férrico. En el caso del minio se observa oxidación en los bordes y en el aluminio hay además ligero ataque en la parte central.

Estimamos que las condiciones de exposición de estos paneles de carena son bastante menos críticas que las de los correspondientes a línea de flotación. Es menos marcada la influencia de los fenómenos de aireación diferencial que ocurren en la interfase aire/agua, y además, como la pintura antiincrustante impide la fijación de organismos que puedan deteriorar la película, el sistema protector no sufre alteración.

En la tercera etapa de experiencias, iniciada en 1968, se planeó mantener sumergidos los paneles durante 18 meses (dos períodos de fijación intensa de fouling). Sin embargo, los resultados logrados al cabo de ese lapso aconsejaron continuar con el ensayo en balsa, con lo que se lograron registros para 21, 24, 30 y 36 meses de inmersión. En consecuencia, se trata del primer ensayo de pinturas marinas, de larga duración, realizado en la Argentina.

En esta experiencia no se incluyó la pintura AF-5, a base de TBTO, completándose el esquema experimental con pinturas formuladas con Verde de Schweinfurt, Verde de Scheele y arsenito cuproso como tóxicos de refuerzo del óxido cuproso.

Las observaciones correspondientes a 12 meses (Tabla X)

indican la alta eficiencia antifouling de las pinturas estudiadas, ya que el grado de fijación de las diferentes muestras varía entre 0, como mínimo, y 1 como máximo. Dichos valores aumentan ligeramente al cabo de 18 y 21 meses (1 y 1-2), principalmente por comienzo de fijación en los bordes de las placas, pero sin que se aprecien diferencias sensibles de comportamiento entre los diferentes tóxicos. Lamentablemente, los paneles correspondientes a tres de las pinturas se perdieron, lo que impidió completar el cuadro de observaciones.

Hay luego un nuevo incremento en la fijación a los 24, 30 y 36 meses de inmersión, y comienza a observarse adherencia de organismos en la parte central de los paneles. Además, aquellos fijados en los bordes van aumentando en cantidad y progresan hacia la parte central.

En esta etapa, la pintura de mejor comportamiento antifouling resultó la AF-3, a base de $\text{Cu}_2\text{O}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3$, con fijación 2 al cabo de tres años de exposición (Fig. 1). Estos paneles soportaron cuatro períodos de fijación intensa de fouling.

Luego de finalizado el ensayo, la eliminación de la película de pintura permitió constatar que el ataque del panel metálico guarda relación directa con el grado de fijación de fouling, y que las zonas de fijación y de corrosión son coincidentes. Ello se debe a que la mayor parte de los organismos adheridos directamente a la película de pintura son de naturaleza calcárea (*Balanus*, *Serpúlidos*), los que deterioran la misma y le restan continuidad. La mayor parte de los organismos blandos están adheridos sobre aquellos, constituyendo casos de epibiosis.

La placa correspondiente a la pintura AF-3 (la de menor fijación) ha sido calificada con 1 desde el punto de vista oxidación. Para las restantes se registran valores 2 y 3. El deterioro comienza en todos los casos por los bordes, mientras que en el centro los paneles no muestran ataque (fig. 3). Ello nos está llamando la atención acerca de la dificultad que existe para lograr una adecuada protección de bordes y aristas en ensayos de duración superior a un año. Este aspecto está

relacionado con el efecto de borde, citado por Harris (16), Stubbings (22) y Pomerat y Weiss (23). La acción de turbulencia del agua provocaría una excesiva solubilización del "film" en dicha zona, con el consiguiente agotamiento de la pintura antifouling. Tratándose de pinturas de tipo vehículo soluble, tiene lugar simultáneamente una disminución de espesor; los organismos que se fijan contribuyen también al deterioro de la película, acelerando así los procesos de corrosión e incrustación.

Por lo expuesto precedentemente, los paneles correspondientes a la cuarta serie experimental, que se inició en 1969, se pintaron con especial cuidado, a fin de reducir al mínimo los problemas citados.

De esta manera se logró obtener, al cabo de 22 meses de inmersión (y con la sola excepción de la pintura AF-4), paneles totalmente exentos de ataque.

Paralelamente se ha conseguido una mejor protección antiincrustante, sin haber realizado modificaciones en las formulaciones. Puede observarse que al cabo de 22 meses (660 días) tres de las pinturas presentan fijación 1 o inferior (Tabla X) y las otras tres fijación 1-2.

De los tóxicos de refuerzo empleados, el arsenito cuproso se reveló como el de mayor actividad, presentando las placas (fig. 2) sólo ligera fijación en los bordes (0-1); con el arseniato mercurioso y con el verde de Schweinfurt se obtienen también pinturas eficaces (fijación 1). Estos tóxicos resultan los más adecuados, complementando la acción del óxido cuproso, para proporcionar durante lapsos prolongados la dosis letal mínima necesaria para prevenir la fijación de organismos incrustantes o para alterar las funciones metabólicas de los mismos, una vez adheridos, provocando su muerte o posterior desprendimiento.

Si bien no se han realizado determinaciones de solubilidad en laboratorio, por medio de los ensayos en balsa se ha verificado que todas estas pinturas tienen no sólo un adecuado "leaching rate" inicial (que corresponde principalmente a la disolución, en el momento de la inmersión del exceso de

tóxico acumulado en la superficie de la película) sino también un correcto "leaching rate" constante. Este último es el que comienza a manifestarse luego de varios días de inmersión, y que debe mantenerse por encima del nivel crítico a través de toda la vida útil de la pintura.

Lo expuesto precedentemente confirma conclusiones de trabajos anteriores en el sentido de que, en ensayos a corto plazo, la solubilidad del vehículo y del tóxico son las variables fundamentales a tener en cuenta para lograr formulaciones antiincrustantes eficientes. Con cualquiera de los tóxicos o mezclas de tóxicos ensayados se llega a los 18 meses de exposición en balsa (dos períodos de fouling intenso) prácticamente sin fijación.

Sólo cuando se requiere protección durante lapsos mayores (24 o 36 meses) comienza a manifestarse la importancia del tóxico utilizado, y se hace necesario el empleo de venenos de refuerzo que complementen la acción del óxido cuproso cuando la película se acerca al término de su vida útil.

CONCLUSIONES

1º) Experiencias en balsa de 12 meses de duración con esquemas vinílicos para línea de flotación determinaron claramente el mayor poder inhibidor de los fondos anticorrosivos pigmentados con tetroxicromato de cinc, dispersado en un vehículo constituido por resina vinílica (VAGH) plastificada con fosfato de tricresilo. Los paneles ensayados aparecen totalmente exentos de oxidación al cabo de dicho lapso, mientras que se observa ataque en los correspondientes a pinturas a base de minio y de aluminio alto "leafing".

2º) Las tres pinturas de línea de flotación empleadas como terminación (inmersión parcial) proporcionan películas resistentes a la acción combinada del medio marino y de los organismos incrustantes; la fijación de fouling no provoca dete-

rioro del revestimiento protector.

3º) En los ensayos de inmersión total (carena) quedó corroborado lo expuesto precedentemente para el fondo a base de tetroxicromato de cinc. Se logró excelente protección anticorrosiva en paneles sumergidos durante 12, 22 y 36 meses en el puerto de Mar del Plata.

4º) Las pinturas antifouling vinílicas cumplen 18 meses de inmersión sin fijación de incrustaciones biológicas y sin que se observen diferencias de comportamiento entre las distintas formulaciones tóxicas ensayadas. En esta etapa lo importante es obtener una adecuada solubilización de la película y del tóxico a fin de lograr la dosis letal mínima necesaria para prevenir la adherencia de fouling. Si el período de inmersión se prolonga (2 y 3 años) se constata que la incorporación de tóxicos de refuerzo (y especialmente del arsenito cuproso) resulta importante a fin de mantener los paneles libres de fijación durante dicho lapso.

BIBLIOGRAFIA

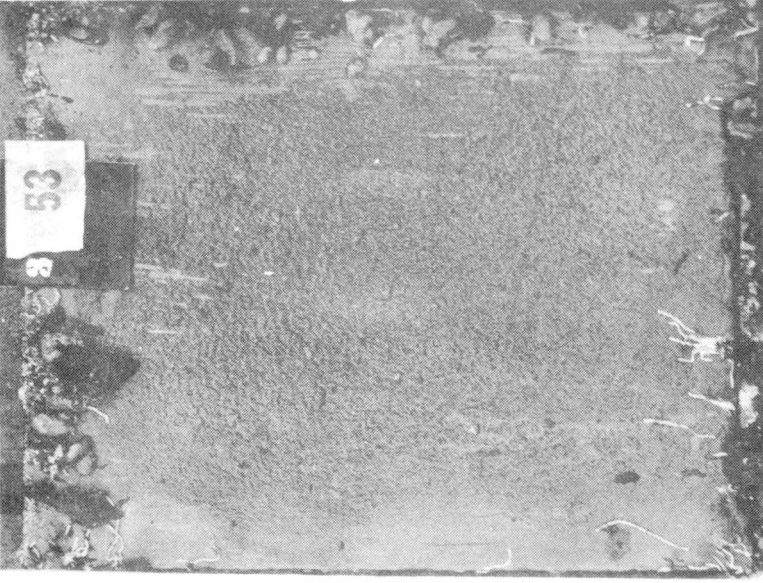
1. Magnier R. - Vernis, laques, émaux, peintures. T.I, 167. Girardot et Cie; París, 152.
2. Champetier G. et Rabaté H. - Chimie des peintures et vernis. I. Dunod, París, 156.
3. Rascio V. - Influencia de la elección del método de pintado y de preparación de superficies sobre el comportamiento de las pinturas para carena. NAVITECNIA, 21, (6), 437-44, noviembre-diciembre 1967.
4. Rascio V. - Protección de carenas de barcos mediante pinturas anticorrosivas. NAVITECNIA, 22, (1), 9-16, enero-febrero 1968.
5. Payne H. F. - Organic coating technology, II, 1336. J. Wiley & Sons, N.Y., 1961.

6. Steel Structures Painting Council.- Steel Structures Painting Manual, I, 260-78, 1966.
7. Bakelite Company - Vinyl butyral resins for coatings. May, 1952.
8. Rosebloom H. - Chemistry of wash-primers. Ind. Eng. Chem; Nov. 1953, 256/68.
9. Mattiello J. J. - Protective and decorative coatings, I, 436. J. Wiley & Sons, N. Y., 1941.
10. Rascio V. - Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. I. Resultados de ensayos en balsa, 1965/67. LEMIT, serie II, nº 126, 1968; Revista de Ingeniería, 27, (64), 15, 1967.
11. Rascio V. - Pinturas antifouling. NAVITECNIA, 22, (4), 120-124, julio-agosto 1968, y (5), 145-150, setiembre/octubre 1968.
12. Rascio V. y Caprari J. J. - Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos, II. Sistemas oleoresinosos y vinílicos para línea de flotación. LEMIT, 4-1969, 111; Revista de Ingeniería, 27, (67), 35, 1969.
13. Rascio V. - El problema de la corrosión submarina y de las incrustaciones biológicas (fouling) en carenas de barcos. NAVITECNIA, 21, (2), 281-88, marzo-abril 1967.
14. Rascio V. y Caprari J. J. - Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. I. Influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo. Peintures, Pigments, Vernis (Francia), 45, (2), 102, 1969.
15. Rascio V., Caprari J. J. y Bastida R. O. - Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. II. Influencia del contenido de tóxico. Peintures, Pigments, Vernis (Francia), 45, (11), 724, 1969.
16. U.S. Naval Institute - Woods Hole Oceanographic Institution. Marine fouling and its prevention. USA, 1952.
17. De Woolf P. and van Londen A. M. - Raft trials and ships' trials with some underwater paint systems. TNO Report 43 C. July 1962.

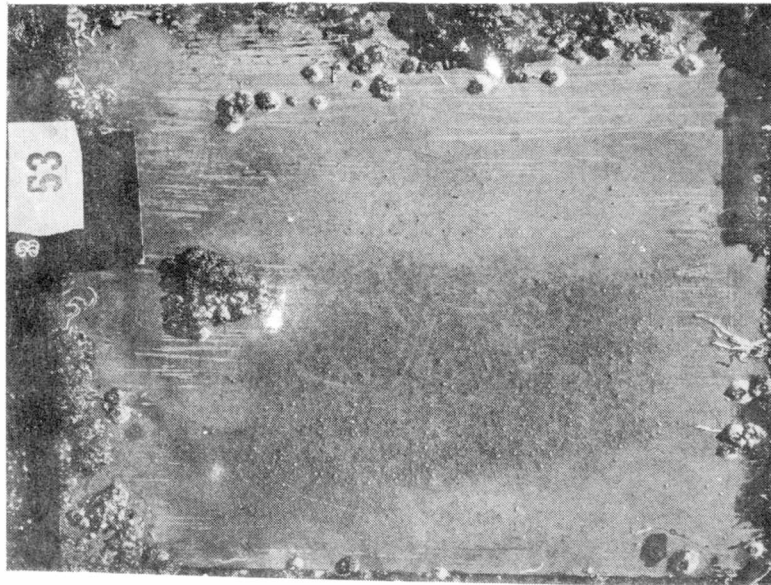
18. Bastida R. - Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales Bernardino Rivadavia, Hidrobiología, tomo III, nº 2, 203-285, 1971. .
19. Bastida R. - Las incrustaciones biológicas en las costas argentinas. La fijación mensual en el puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. Corrosión y Protección, 2, (1), 21-37, 1971.
20. Norma IRAM 1185 - Método de ensayo en balsa de pinturas para carena y faja de flotación. Buenos Aires, 1963.
21. Rascio V. y Caprari J. J. - Escala fotográfica de grados de oxidación de superficies metálicas protegidas por pinturas y sumergidas en agua de mar. LEMIT, informe inédito.
22. Stubbings H. G. - J. Oil Col. Chem. Ass., 40, 350, 1957.
23. Pomerat C. M. and Weiss C. M. - Paper 10, 6th. Report from Woods Hole Oceanographic Institution, U.S.A., 1943.



12 meses
(fijación 0)

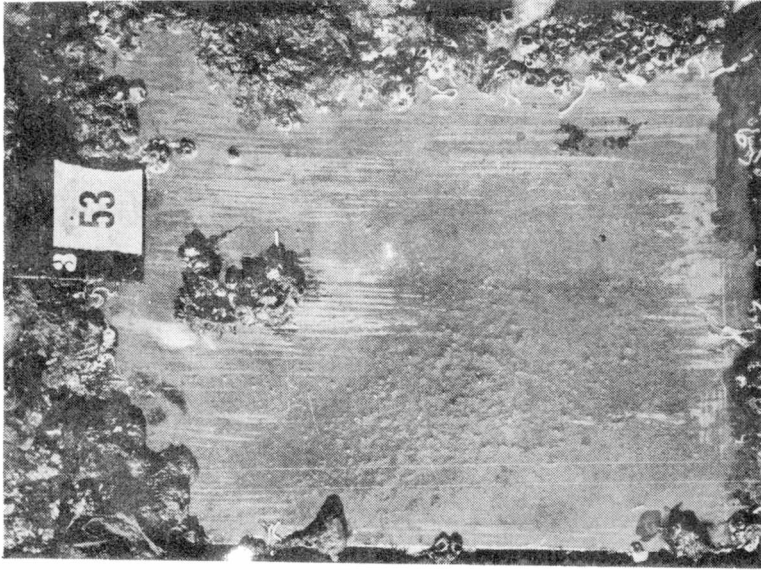


18 meses
(fijación 0-1)



24 meses

(fijación 1-2)



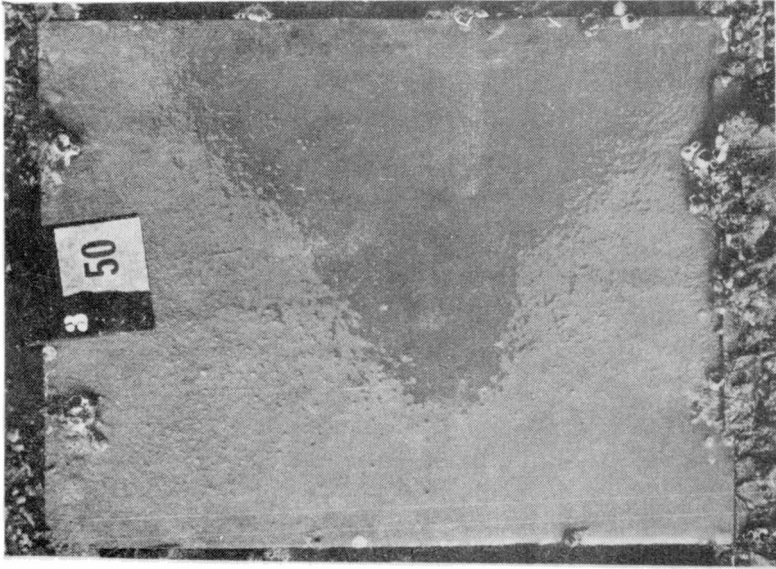
36 meses

(fijación 2)

Fig. 1b.- Pintura AF-3, vinílica a base de óxido cuproso y arseniato mercurioso



Pintura AF-1
Cu₂O, fijación 1-2



Pintura AF-8
Cu₂O-AsO₃Cu₃, fijación 0-1

Fig. 2.- Comparación de resultados (22 meses de inmersión, cuarta serie experimental) entre una formulación con óxido cuproso sólo y otra en la que se ha empleado como tóxico de refuerzo el arsenito cuproso

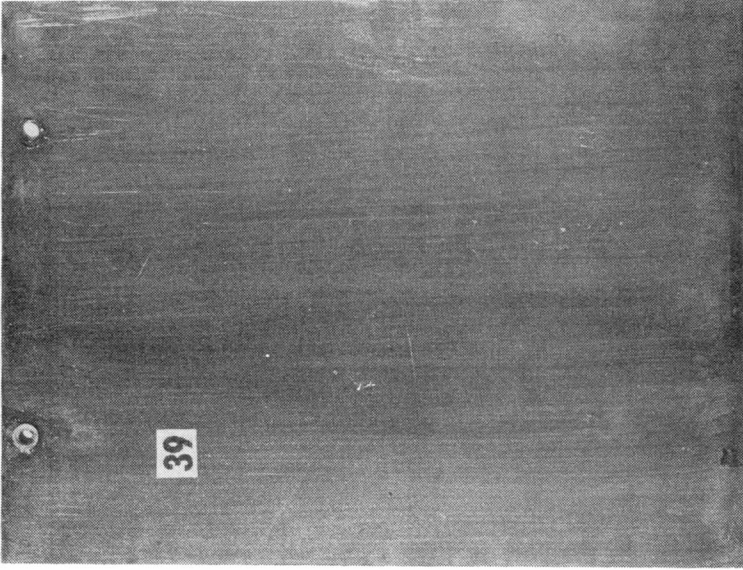
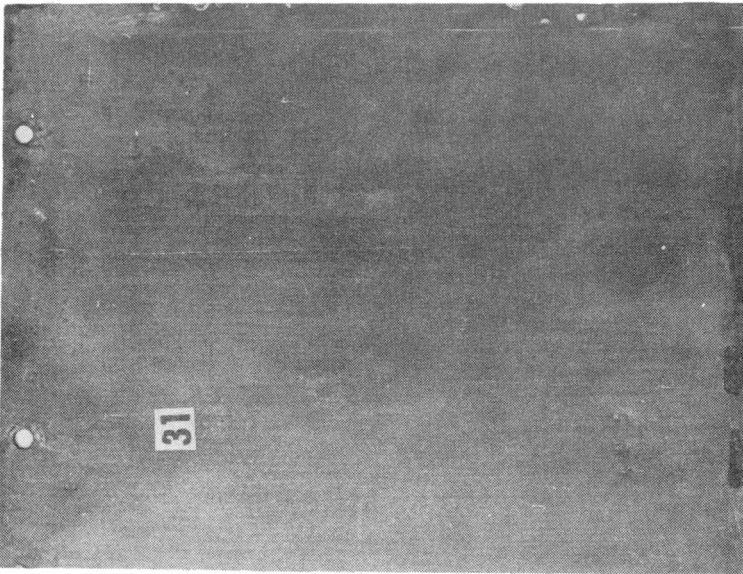


Fig. 3.- Aspecto de la superficie metálica en los paneles ensayados con pintura anticorrosiva a base de tetroxicromato de cinc, y pintura antifouling identificada AF-3; la placa 31 corresponde a 36 meses de inmersión y la 39 a 22 meses



Fig. 4.- Ataque del panel metálico como consecuencia de la fijación de fouling, afectando la continuidad de la película; pintura AF-4, 36 meses de inmersión

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES *

V) ACCION DE LOS TOXICOS SOBRE ALGAS A NIVEL
DE LINEA DE FLOTACION

Dr. Vicente J. D. Rascio **

Lic. Ricardo O. Bastida

- * Trabajo realizado con subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).
- ** LEMIT; miembro de la Carrera de Investigador del CONICET y del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin.

INTRODUCCION

Uno de los métodos corrientemente utilizados para la evaluación de las pinturas antiincrustantes es la exposición de estos materiales en balsas experimentales, en las condiciones naturales del medio marino elegido (Rascio, 1968). Las pinturas son aplicadas sobre paneles metálicos, con conveniente protección anticorrosiva, y luego sumergidas a profundidades variables. Durante esta inmersión tiene lugar el proceso de disolución del tóxico destinado a impedir la fijación del fouling.

Paneles testigo no tóxicos, colocados simultáneamente en la balsa, permiten determinar cuáles son las especies animales y vegetales que se fijan durante la realización del ensayo. Las larvas de los organismos animales o los estados equivalentes en los vegetales colonizan estas superficies, desarrollándose rápidamente hasta constituir masas de volumen muy considerable.

La información bibliográfica mundial sobre fouling abunda en referencias sobre las especies animales. Se observa en cambio que las algas han sido secundariamente consideradas en relación con el resto de los integrantes de estas comunidades.

Varias son las causas que han motivado esta situación que indudablemente va en detrimento del conocimiento integral de la dinámica de las comunidades incrustantes y de sus posibles sistemas de control.

Por una parte, la mayoría de las especies más perjudiciales y resistentes a la acción de los tóxicos son invertebrados, motivo por el cual los investigadores han orientado sus estudios preferentemente hacia esos grupos. Las algas, en cambio, no producen aparentemente daños tan serios. Además merece destacarse que la mayor parte de las especies de algas presentan una estratificación vertical muy marcada, lo que restringe en el fouling su distribución a los niveles superiores, más intensamente iluminados,

coincidentes aproximadamente con la línea de flotación de los barcos. Dado que a este nivel no suelen emplearse pinturas antiincrustantes, se desconoce consecuentemente el comportamiento de las distintas especies ante la presencia de los tóxicos utilizados, y en definitiva la mayor parte de los aspectos biológicos fundamentales (épocas de reproducción, ritmo de crecimiento, relaciones interespecíficas, etc.).

Sin embargo las algas encierran gran importancia dentro del fouling por participar activamente en las primeras etapas sucesionales de las comunidades incrustantes, formar densos cinturones que sirven de refugio y alimento de muchos invertebrados, y pueden llegar en ciertos casos a ejercer una acción protectora debido a que su densa agrupación evita la colonización de otras especies más agresivas.

En cuanto al aspecto directamente aplicado, la fijación de las algas el desplazamiento normal de las embarcaciones, bloquea el funcionamiento de los equipos acústicos y, secundariamente, altera el aspecto de la línea de flotación.

Nuestros estudios previos relativos a las propiedades físico-químicas de las pinturas antiincrustantes (Rascio y Caprari, 1967, 1970 y 1971; Rascio, Caprari y Bastida, 1970) han permitido establecer la influencia de las diferentes variables de composición (tipo de tóxico, relación tóxico/inerte, tipo de inerte, tipo de vehículo, solubilidad del vehículo, etc.) sobre el "leaching rate", y en consecuencia sobre la toxicidad de la película. Dichas experiencias fueron efectuadas sobre paneles totalmente sumergidos, por ser esa la condición de exposición en el casco de una embarcación.

En la presente investigación, las pinturas son examinadas en inmersión parcial, a nivel de línea de flotación, lo que reproduciría las condiciones de la franja variable, en la cual parte de la pintura está sumergida (en contacto continuo con el agua de mar) y parte emergida (en contacto con la atmósfera y sometida periódicamente a la acción del agua, según la agitación del medio). La balsa no reproduce en cambio las condiciones de inmersión y exposición al aire

alternadas, de acuerdo con las condiciones de carga del buque, que se observan en la práctica.

La diferencia fundamental entre un panel de línea y otro sumergido a cierta profundidad (esto se aprecia claramente al examinar los testigos no tóxicos) radica, como ya se indicó, en la mayor fijación de Algas en aquel nivel. El examen de los ciclos y frecuencias de fijación de organismos en el puerto de Mar del Plata en el período 1966/69 (Bastida, 1971) así lo demuestra. En consecuencia, la exposición de pinturas antiincrustantes en el nivel próximo a la superficie del agua constituye una condición de alta rigurosidad, pues además de la posibilidad de fijación de la mayor parte de las especies que se encuentran en los paneles sumergidos, hay una mayor adherencia de algas, incluyendo diatomeas.

El problema se hace más complejo por el hecho de que la película de pintura antincrustante no es resistente a la interperie. La misma está formulada de tal manera que, al ser sumergida en agua de mar, sufra una lenta destrucción, por acción físico-química y biológica, con puesta en libertad del tóxico. En consecuencia, cabe esperar poca resistencia a la acción de la luz ultravioleta (modificaciones de color y de brillo), que podrían llegar, eventualmente, a alterar la continuidad de la película (cuarteado), y en consecuencia, su poder protector. Además una prolongada exposición al aire puede incidir en la polimerización y endurecimiento de la película, lo que reduce su solubilidad y en consecuencia la posibilidad de puesta en libertad del tóxico.

Teniendo en cuenta la limitaciones expuestas precedentemente, estimamos que los ensayos preliminares realizados han dado resultados bastante satisfactorios, y que estamos frente a un campo de grandes posibilidades para investigaciones futuras. Para ello será necesario no solo perfeccionar la composición de las pinturas a fin de lograr un mínimo deterioro de la zona expuesta al aire, sino también contar con una mayor información taxonómica y ecológica sobre las algas, en virtud de la importancia que las mismas tienen a este nivel.

ALGAS PRESENTES EN EL AREA EXPERIMENTAL

No existe actualmente ningún inventario general sobre las algas del área marplatense, si bien han sido consideradas parcialmente en catálogos de algunos grupos y en estudios de ecología costera. Este hecho sin duda alguna limita en gran medida la profundidad de las investigaciones que se deseen encarar, referidas a la ficoflora del fouling.

Pese a esta falta de inventarios completos, es evidente que existen claras diferencias cuali y cuantitativas entre el área portuaria y las zonas externas aledañas. Por ejemplo, en el área externa existen muchos géneros de algas que nunca han sido registrados en nuestros paneles experimentales de la balsa, a saber: Corallina, Chondria, Dasyopsis, Dictyota, Herposiphonia, Hildenbrandia, Jania, Nemalion, Pterosiphonia, Rhodimonia, Scytosiphon, etc.

Estas diferencias se deben principalmente a los fenómenos de contaminación que en grado diverso presentan las aguas del puerto, y que son acusados automáticamente por las algas, las que desaparecen del área en cuestión. Sin embargo, algunas especies, si bien presentes en áreas naturales no contaminadas, encuentran en las zonas portuarias condiciones más favorables para desarrollarse en mayor número y crecer en forma rápida, como en el caso bien conocido de Enteromorpha.

Los estudios realizados en el puerto de Mar del Plata han puesto en evidencia una gran riqueza de Diatomeas bentónicas, que normalmente no se registra en las zonas externas aledañas. Motivan este fenómeno dos factores principales: el alto contenido de nutrientes y la moda calma. Consecuentemente el área portuaria constituye una zona de alta productividad y la baja turbulencia permite la acumulación sobre el sustrato de espesas capas de Diatomeas. Esto último hace que las muestras de plancton del puerto presenten bajos porcentajes de Diatomeas bentónicas, caso opuesto a las muestras de las áreas externas que debido a

su moda agitada, presentan una gran cantidad de Diatomeas bentónicas que constantemente son removidas del fondo.

Las Diatomeas son abundantes a lo largo de todo el año en nuestra balsa de ensayos, sin que se destaquen a nivel de grupo ciclos estacionales marcados como suele ser frecuente en ciertos invertebrados. Sin embargo es probable que varias de las especies presentes muestren individualmente ciclos periódicos de colonización, pero hasta la fecha no han sido estudiadas en detalle. A su vez corresponde destacar que el número de especies presentes en el área portuaria debe ser mucho más elevado a lo citado en trabajos previos, ya que en los mismos han sido consideradas exclusivamente aquellas especies numéricamente importantes.

En cuanto a las algas macroscópicas el número de géneros registrados en el puerto es mucho menor al de las zonas externas y a su vez las algas registradas sobre paneles experimentales de la balsa está menos diversificadas que aquellas del medio litoral portuario.

En nuestros estudios previos sobre fijación mensual a lo largo de uno y más años se han considerado exclusivamente cuatro especies de algas macroscópicas (Enteromorpha intestinalis, Ulva lactuca, Bryopsis plumosa y Polysiphonia sp.) por ser las más abundantes, si bien a lo largo del año y en paneles acumulativos suelen registrarse varias más (Cladophora sp., Ceramium sp., Porphyra umbilicalis, Bangia sp., Petalonia fascia, Ectocarpus confervoides).

Esto último indica que existen variaciones en los períodos e intensidad de fijación entre las diversas especies, además de variaciones en la distribución vertical. De cualquier forma, como se indicó oportunamente, todas las especies portuarias presentan su mejor desarrollo a nivel de línea de flotación, aunque en las primeras etapas de colonización estén capacitadas para vivir a niveles más profundos.

De todas las especies consideradas Enteromorpha intestinalis es sin duda alguna la más importante, especialmente durante los primeros meses de inmersión de los sustratos

artificiales. Luego de un cierto tiempo se hace posible la formación de cinturones importantes de Polysiphonia sp., especie que presenta un ritmo de crecimiento más lento que el de Enteromorpha intestinalis pero una mayor estabilidad en el tiempo.

METODOLOGIA

La performance de pinturas antifouling formuladas para prevenir la fijación de organismos incrustantes ha sido estudiada por comparación entre el grado de fijación observado sobre superficies pintadas y sobre superficies no tóxicas.

Los paneles utilizados comprenden los niveles que hemos denominado A y B en anteriores trabajos (Bastida 1967,1971) de 50 cm por 1 m de longitud; 40 cm quedan expuestos al aire y 60 cm sumergidos en el agua de mar. Las pinturas se aplican sobre chapas de acero arenadas, con tratamiento anticorrosivo adecuado (wash-primer vinílico y tres manos de pintura); el espesor del film antifouling es de 80-100 micrones. Los paneles testigo son de acrílico arenado.

Las pinturas antiincrustantes fueron seleccionadas entre formulaciones cuyo comportamiento satisfactorio en anteriores ensayos en balsa había sido comprobado.

En total se experimentaron 14 pinturas de tipo oleoresinoso (colofonia plastificada con barniz fenólico, con standoil de lino de 60 Poise o con ácido oleico) y 6 pinturas vinílicas.

Como tóxicos de las pinturas oleoresinosas se emplearon los siguientes:

Oxido cuproso-óxido de cinc
Oxido cuproso-óxido de cinc-óxido férrico
Oxido cuproso-óxido de cinc-arseniato mercurioso
Oxido cuproso-óxido de cinc-arseniato mercurioso-óxido férrico

TABLA I
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIFOULING OLEORESINOSAS Y VINILICAS
 (Reacio y Caprari, 1971)

Pintura n°	Panel n°	Cu ₂ O	ZnO	AsO ₄ Hg ₃	Verde de Schweinfurt	AsO ₃ Cu ₃	As ₂ O ₃	HgO	Fe ₂ O ₃	Estereato aluminio	Vehiculo oleores.	Vehiculo vinifico	Tipo vehiculo
402	48	46,9	4,6	--	--	--	--	--	--	2,5	46,0	--	I
405	49	47,0	4,5	--	--	--	--	--	--	2,5	46,0	--	II
408	50	35,0	3,6	--	--	--	--	--	12,9	2,5	46,0	--	I
411	51	35,0	3,6	--	--	--	--	--	12,9	2,5	46,0	--	II
426	52	39,8	3,9	--	--	--	2,2	--	--	2,3	51,8	--	III
429	53	29,3	2,9	--	--	--	2,2	11,5	--	2,5	51,8	--	III
438	54	41,2	4,1	6,2	--	--	--	--	--	2,5	46,0	--	I
441	55	41,2	4,1	6,2	--	--	--	--	--	2,5	46,0	--	II
444	56	30,8	3,1	4,6	--	--	--	--	13,0	2,5	46,0	--	I
447	57	30,8	3,1	4,6	--	--	--	--	13,0	2,5	46,0	--	II
462	58	41,2	4,1	--	6,2	--	--	--	--	2,5	46,0	--	I
465	59	41,2	4,1	--	6,2	--	--	--	--	2,5	46,0	--	II
486	60	41,2	4,1	--	--	6,2	--	--	--	2,5	46,0	--	I
489	67	41,2	4,1	--	--	6,2	--	--	--	2,5	46,0	--	II
V-1	64	60,0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	40,0	IV
V-2	62	50,0	--	--	--	10,0	--	--	--	--	--	40,0	IV
V-3	63	50,0	--	10,0	--	--	--	--	--	--	--	40,0	IV
V-4	61	50,0	--	--	--	--	10,0	--	--	--	--	40,0	IV
V-5	65	50,0	--	--	--	10,0	--	--	--	--	--	40,0	IV
V-6	66	50,0	--	--	10,0	--	--	--	--	--	--	40,0	IV

I, vehiculo colofonia/standoil 60 P; II, colofonia/barniz fenolico; III, colofonia/acido oleico; IV, vinifico

Oxido cuproso-óxido de cinc-verde de Schweinfurt
Oxido cuproso-óxido de cinc-arsenito cuproso
Oxido cuproso-óxido de cinc-oleato de mercurio.

En las pinturas vinílicas se utilizaron mezclas de: Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{O-As}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{O-AsO}_4\text{Hg}_3$, $\text{Cu}_2\text{O-HgO}$, $\text{Cu}_2\text{O-AsO}_3\text{Cu}_3$ y Cu_2O -verde de Schweinfurt, no se agregó óxido de cinc ni pigmentos inertes.

La composición de las pinturas utilizadas se indica en la tabla I. Una mayor información sobre la composición de los vehículos, disolventes empleados y método de preparación puede consultarse en una publicación anterior (Rascio y Caprari, 1971).

El aspecto que presenta un panel testigo con uno y tres meses de inmersión puede observarse en las fig. 1 y 2.

El análisis de paneles testigo indicó que las especies más importantes presentaban ciclos de fijación semejantes a los observados en años previos (Bastida 1971) y un desarrollo y crecimiento normal.

En cambio, los paneles de pinturas antiincrustantes de las diversas formulaciones presentaron desde casos sin ninguna fijación de algas macroscópicas hasta otros con un grado importante de colonización. Dicha colonización era notablemente inferior a la de los paneles testigo.

Además se analizaron los zoocomponentes de los paneles testigo, a fin de comparar el grado de desarrollo de toda la comunidad, con el objeto de precisar la acción de los tóxicos sobre la misma.

RESULTADOS OBTENIDOS

Los paneles pintados fueron controlados periódicamente a lo largo de toda la experiencia, y al cabo de 12 meses de inmersión se fotografiaron, se obtuvieron muestras de fouling y, finalmente, se retiraron de la balsa para un examen

TABLA II

GRADO DE FIJACION DE ALGAS SOBRE PANELES PINTADOS (LINEA DE FLOTACION)
Y RELACION CON LOS TOXICOS UTILIZADOS EN LAS FORMULACIONES

1. Pinturas oleoresinosas (tóxicos exclusivamente)

Pintura nº	Panel nº	Tóxico	Fijación
402	48	Cu ₂ O - ZnO	2 - 3
405	49	Cu ₂ O - ZnO	2 - 3
426	52	Cu ₂ O - ZnO - RHg	1 - 2
438	54	Cu ₂ O - ZnO - AsO ₄ Hg ₃	3 - 4
441	55	Cu ₂ O - ZnO - AsO ₄ Hg ₃	3 - 4
462	58	Cu ₂ O - ZnO - V. Schweinfurt	3 - 4
465	59	Cu ₂ O - ZnO - V. Schweinfurt	3
486	60	Cu ₂ O - ZnO - AsO ₃ Cu ₃	1
489	67	Cu ₂ O - ZnO - AsO ₃ Cu ₃	2 - 3

2. Pinturas oleoresinosas (tóxicos e inertes)

408	50	Cu ₂ O - ZnO - Fe ₂ O ₃	4
411	51	Cu ₂ O - ZnO - Fe ₂ O ₃	3
429	53	Cu ₂ O - ZnO - RHg - Fe ₂ O ₃	1 - 2
444	56	Cu ₂ O - ZnO - AsO ₄ Hg ₃ - Fe ₂ O ₃	3
447	57	Cu ₂ O - ZnO - AsO ₄ Hg ₃ - Fe ₂ O ₃	3

3. Pinturas vínflicas

V-1	64	Cu ₂ O	1 - 2
V-2	62	Cu ₂ O - As ₂ O ₃	0 - 1
V-3	63	Cu ₂ O - AsO ₄ Hg ₃	2
V-4	61	Cu ₂ O - HgO	2
V-5	65	Cu ₂ O - AsO ₃ Cu ₃	0 - 1
V-6	66	Cu ₂ O - V. Schweinfurt	1 - 2

Clave de la tabla: 0 Sin fijación
1 Rara (R)
2 Escasa (E)
3 Frecuente (F)
4 Abundante (A)
5 Totalmente incrustado (I)

más minucioso en laboratorio.

El grado de fijación de algas, utilizando la escala que se ha empleado en anteriores trabajos, se presenta en la tabla II.

Desde el punto de vista particular de las especies identificadas en todos los paneles analizados se registró la presencia de Enteromorpha intestinalis y de Polysiphonia sp., desde casos con un único ejemplar de escaso desarrollo, hasta otros con fijaciones conspicuas, pero siempre muy inferiores a las registradas en los paneles testigo.

En todos los casos se encontró un tapiz importante de Diatomeas que permanece sin alteraciones ulteriores seguramente debido a la mínima competencia con los escasos organismos que subsisten a la acción del tóxico. En algunos de los paneles este tapiz llega a tener un espesor de cerca de 4 milímetros, estando constituido en su mitad basal por detritos perfectamente aglomerados y sobre él la capa de Diatomeas. En el medio del tapiz existen acumulaciones de frústulos de Diatomeas muertas y muchas veces se agregan tubos del poliqueto Polydora que en su conjunto, ayudan a compactar este tapiz y permiten que el mismo sirva de sustrato para la colonización de otros organismos.

A su vez las Diatomeas actúan en elevado número como epífitas de las algas macroscópicas, siempre en mayor medida a lo registrado en los paneles testigo.

Pese haber estado los paneles sumergidos durante un año, el resto del fouling presenta características de una comunidad joven en sus primeras etapas sucesionales. Esto evidentemente pone de manifiesto que la selección que realiza el tóxico previniendo la fijación de algunas especies y alterando el normal desarrollo de otras impide que se concreten algunas etapas sucesionales, motivo por el cual las comunidades no pueden afincarse normalmente, en forma semejante a lo que ocurre sobre los paneles inertes.

Los zoocomponentes registrados sobre sustrato tóxico (tabla III) presentan escaso desarrollo, estando vinculados ge-

neralmente con el tapiz de Diatomeas y de detrito, es decir a cierta distancia de la película de pintura, donde la acción del tóxico se ve disminuída. Casos semejantes fueron registrados también en las algas. Todo esto hace que la comunidad tenga un grado de adhesión relativo, pudiendo probablemente verse alterada esta situación en casos de turbulencia o de fuertes corrientes de agua como las que afectan el casco de las embarcaciones en servicio.

Pudo comprobarse también que la acción del tóxico modifica los patrones naturales de distribución de las algas; se observa que en aquellas formulaciones que permitieron una fijación considerable de ejemplares, la misma estaría aparentemente restringida a zonas de película de menor espesor, ya sea por defectuosa aplicación (efecto de pinceladas) o por mayor agotamiento.

Las diferencias de fijación sobre los paneles pintados, corresponden en general a las diferencias de toxicidad de los pigmentos utilizados, lo que está corroborado por los resultados obtenidos en estas experiencias y en las anteriormente realizadas con paneles en inmersión total.

En todos los casos, para un mismo tóxico (tabla IV) se observa, además, que la fijación es apreciablemente menor sobre las pinturas vinílicas, consideradas en conjunto, que sobre las formulaciones oleoresinosas. Recordemos que la formulación de estas pinturas vinílicas ha sido cuidadosamente ajustada y su comportamiento controlado en experiencias de hasta tres años de duración (Rascio y Caprari, 1972). Además, el contenido de tóxico de estas pinturas es alrededor de un 20 por ciento mayor que el de las oleoresinosas formuladas exclusivamente con tóxico, y entre 50 y 70 por ciento más en relación a las que contienen inertes; esta mayor concentración de veneno es de mucha significación en cuanto a su eficacia.

De la misma manera que ocurre sobre paneles completamente sumergidos, las pinturas vinílicas V-2 ($\text{Cu}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_3$, fig. 3) y V-5 ($\text{Cu}_2\text{O}-\text{AsO}_3\text{Cu}_3$, fig. 4) se muestran también como las más eficaces frente a algas; los valores de fijación (0-1) son los más bajos observados dentro del conjunto de muestras estudiadas, y sólo puede compararse a ellos el de la pintura

TABLA III.- GRADO DE FIJACION DE ORGANISMOS VEGETALES Y
A NIVEL DE LINEA DE FLOTACION,

Pintura nº	402	405	408	411	426	429	438
Panel nº	48	49	50	51	52	53	54
ALGAS							
Diatomeas.....	4	4	4	4	4	4	4
Clorofitas							
Enteromorpha intestinalis.	2	3	4	3	2	2	3
Enteromorpha cf. prolifera.	-	-	-	-	-	-	-
Bryopsis plumosa.....	-	-	1	-	-	-	-
Rodofitas							
Polysiphonia sp.....	1	1	3	3	2	2	2
PROTOZOOS							
Zoothamnium sp.....	-	-	-	-	-	-	-
CELEENTERADOS							
Campanularidae.....	2	1	1	1	1	-	2
NEMATODES.....							
	4	3	3	3	3	4	3
BRIOZOOS							
Bugula sp.....	1	-	1	-	1	1	2
Bowerbankia gracilis.....	4	1	4	1	1	1	3
MOLUSCOS							
Mytilus platensis.....	1	-	1	-	-	-	-
Eubranhus sp.....	-	-	-	-	-	-	-
ANELIDOS							
Syllidae.....	1	1	1	1	-	1	-
Polydora cf. ciliata.....	3	3	3	2	1	1	3
Mercierella enigmatica.....	1	-	1	-	-	-	-
PIGNOGONIDA							
Anoplodactylus sp.....	-	-	1	-	-	-	-
CRUSTACEOS							
Copépodos Harpacticoides...	3	3	3	3	2	3	3
ANFIPODOS							
Corophium sp.....	2	-	1	-	-	-	1
CIRRIPEDIOS							
Balanus amphitrite.....	3	2	2	3	2	1	3
TUNICADOS							
Ciona intestinalis.....	1	1	2	-	-	-	1

Clave de la tabla: 0, Sin fijación; 1, Rara (R); 2, Escasa (E);

ANIMALES SOBRE PANELES PINTADOS CON PINTURAS ANTIINCRUSTANTES
AL CABO DE 12 MESES DE INMERSION

441 55	444 56	447 57	462 58	465 59	486 60	489 67	V-1 64	V-2 62	V-3 63	V-4 61	V-5 65	V-6 66
4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	2
3	3	3	3	3	1	3	2	1	2	1	1	2
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	3	2	2	1	1	2	1	1	2	3	2	1
-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-
-	1	2	1	1	2	1	1	1	-	1	1	1
4	3	3	3	3	3	3	4	3	2	4	3	4
1	1	1	-	1	-	-	-	-	1	-	1	-
2	1	3	2	-	2	2	2	2	2	2	1	2
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1	-	1	1	-	-	-	-	-	-	-
2	3	3	3	3	2	2	2	2	1	3	3	3
-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	3	4	3	2	2	3	2	2	3	4	3	3
-	-	1	-	-	1	1	-	-	1	-	-	-
3	2	3	3	3	2	3	2	3	1	1	1	2
-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-

3, Frecuente (F); 4, Abundante (A); 5, Totalmente incrustado (I)

oleoresinosa 486, que también contiene arsenito cuproso como tóxico de refuerzo del óxido cuproso.

Puede estimarse que esas dos pinturas proporcionan protección antifouling prácticamente total, en línea de flotación durante 1 año. Las cuatro pinturas viníflicas restantes también tienen buenas características tóxicas, con fijación entre 1-2 y 2. El crecimiento de algas sobre su superficie no es significativo (fig. 5 y 6).

En las pinturas a base de colofonia con diferentes plastificantes oleoresinosos, el grado de fijación, exceptuada la citada muestra 486 (fig.7) es sensiblemente mayor que el de las viníflicas, alcanzando valores 3-4 y 4 en varias de las muestras.

El poder tóxico más elevado corresponde a la mencionada muestra 486 (fig. 7) formulada con $Cu_2O-ZnO-AsO_3Cu_3$. Esta mezcla es también la que manifiesta mayor eficiencia frente a organismos animales en ensayos en inmersión total, habiéndose logrado paneles de este tipo con fijación 0-1 y 1 al cabo de 600 días de inmersión en el puerto de Mar del Plata.

Los resultados de las mencionadas experiencias quedan corroborados además por el hecho de que siguen en orden de comportamiento, las pinturas oleoresinosas en las que se emplea oleato de mercurio como tóxico de refuerzo (426 y 429, fijación 1-2, fig. 8). En un nivel inferior se encuentran las demás pinturas a base de colofonia, pero corresponde aclarar que no han sido experimentadas en línea de flotación algunas de las formulaciones exitosas recientemente ensayadas en inmersión total.

Los diferentes plastificantes oleoresinosos utilizados no manifestaron diferencias significativas en las 14 muestras estudiadas, pero se considera que este número no es suficiente como para obtener conclusiones definitivas al respecto.

La importancia de un elevado contenido de tóxico queda corroborada por el hecho de que, de las 6 muestras con menor

fijación, 5 corresponden a formulaciones sin inertes.

No se ha podido comprobar la existencia de una particular sensibilidad de las algas a los compuestos de mercurio, citados como alguicidas en algunos trabajos (Barnes, 1948). Es posible que con un contenido de cobre elevado, como ocurre en el caso de las formulaciones experimentadas, sea suficiente este elemento para prevenir o reducir la fijación de especies vegetales.

Para terminar diremos que no tenemos referencias acerca de que en la actualidad se estén realizando experiencias con pinturas antifouling a nivel de línea de flotación, pero dado los problemas tan graves que han surgido en los buques petroleros con motivo del cierre del canal de Suez es probable que en otros países surja interés por investigar sobre este aspecto.

Sería recomendable pues que los métodos a aplicar fueran lo más uniformes posible, a los efectos de que los resultados obtenidos puedan ser comparables entre diversas áreas geográficas.

A título de sugerencia y de acuerdo a nuestros planes futuros consideramos que estos estudios de pinturas antifouling expuestas parcialmente al aire, deberían ser encarados paralelamente por dos vías un tanto diversas. Una de ellas sería a través de la balsa experimental de acuerdo a lo realizado en el presente trabajo y complementada con un nuevo sistema, fácilmente adaptable, que reproduzca los períodos normales en que las embarcaciones tienen su línea de flotación expuesta al aire y agua respectivamente. Para ello será necesario contar con paneles más largos y topes que permitan regular el nivel deseado. Esto permitirá analizar claramente los bloqueos que pudiera presentar la pintura por exposición prolongada al aire y además los efectos de la alternancia repetida entre aire y agua. Para este tipo de ensayo se deberá tratar de evitar que las aves con sus deyecciones alteren la película de pintura expuesta al aire, fenómeno muy frecuente en casi todas las balsas y que ingresa como una variable no prevista en los ensayos de línea de flotación.

La otra vía propuesta es ensayar pinturas antifouling bajo la influencia de las mareas. Para ello lo más aconsejable sería fijar sobre las construcciones portuarias paneles que se extiendan desde la línea de más alta marea hasta el infraitoral. El largo de los mismos dependerá indubablemente de la amplitud de marea del área en cuestión. Este tipo de ensayo está dirigido hacia su posible empleo en construcciones no flotantes que registran las diferencias de marea. A su vez estos estudios permitirán determinar posibles variaciones en la acción de la pintura de acuerdo al tiempo de exposición, que está directamente relacionado con la altura que consideremos del área medioitoral experimental. El cálculo del tiempo que los distintos niveles del panel están expuestos al aire y al agua puede efectuarse fácilmente de acuerdo con el ritmo de mareas. Este método debe aplicarse preferentemente en áreas de moda calma, para que la turbulencia no afecte los niveles de marea normales. Para un mejor cálculo de los tiempos de exposición es aconsejable instalarlo en áreas donde exista un mareógrafo.

BIBLIOGRAFIA

1. Barnes, H. (1948).- Studies on antifouling compositions. IV. Journal British Iron & Steel Inst. London.
2. Bastida, R. (1967).- Condiciones ambientales del mar y su influencia sobre las incrustaciones biológicas. Navitecnia, 21, (3), 302.
3. Bastida, R. (1971).- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata. Rev. Museo Arg. Cienc. Nat. B. Rivadavia, Hidrobiología, tomo III, nº 2, 203.
4. Bastida, R. (1971).- Las incrustaciones biológicas de las costas argentinas. La fijación mensual en el puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. Corrosión y Protección (España), 2, (1), 21; LEMIT, 4-1970, 1 (Serie II, nº 168).
5. Rascio, V. (1968).- Pinturas antifouling. Navitecnia, 22, (4), 120, y (5), 145.

6. Rascio, V. y J. J. Caprari (1969).- Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. I. Influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo. Peintures, Pigments, Vernis (Francia), 45, (2), 102; LEMIT, serie II, nº 128.
7. Rascio, V., R. O. Bastida y J. J. Caprari (1969).- Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. II. Influencia del contenido de tóxico. Peintures, Pigments, Vernis (Francia), 45, (11), 724; LEMIT, serie II, nº 169.
8. Rascio, V. y J. J. Caprari (1970).- Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. III. Nuevas experiencias realizadas en el puerto de Mar del Plata, período 1968/70. Corrosión y Protección (España), 1, (4), 19; LEMIT, 1-1970, 97 (Serie II, nº 158).
9. Rascio, V. y J. J. Caprari (1971).- Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. IV. Influencia del tipo de inerte. LEMIT, 3-1971, 77 (Serie II, nº 189).
10. Rascio, V. y J. J. Caprari (1972).- Protección anticorrosiva y antiincrustante por medio de pinturas vinílicas para carena y línea de flotación. LEMIT, ANALES, 3-1972, 3; Serie II, nº 213.

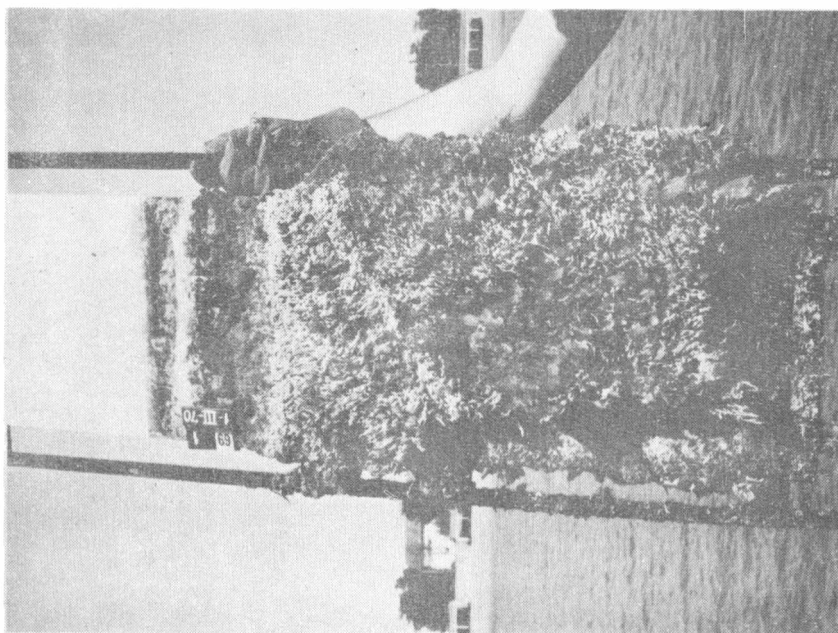


Fig. 2
Panel testigo mensual
(1-XII-69/1-III-70)

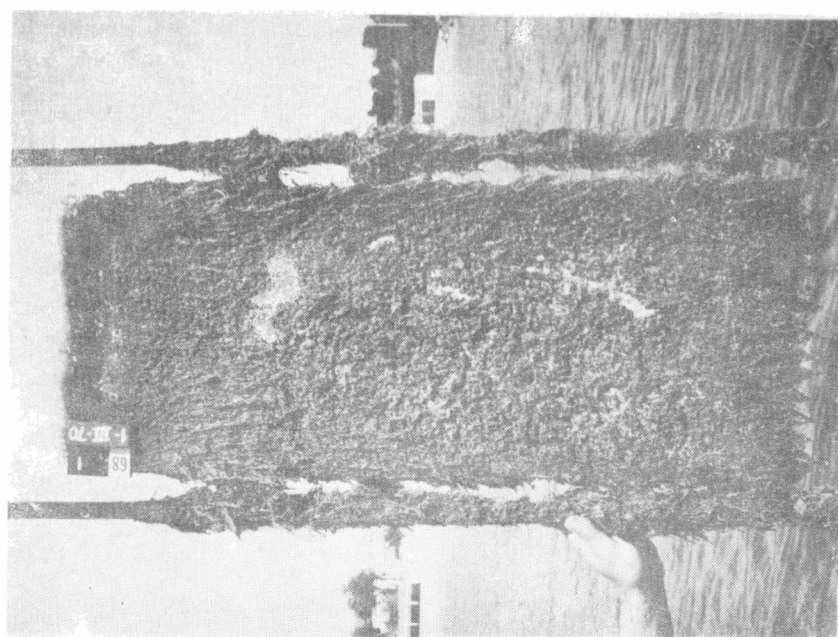
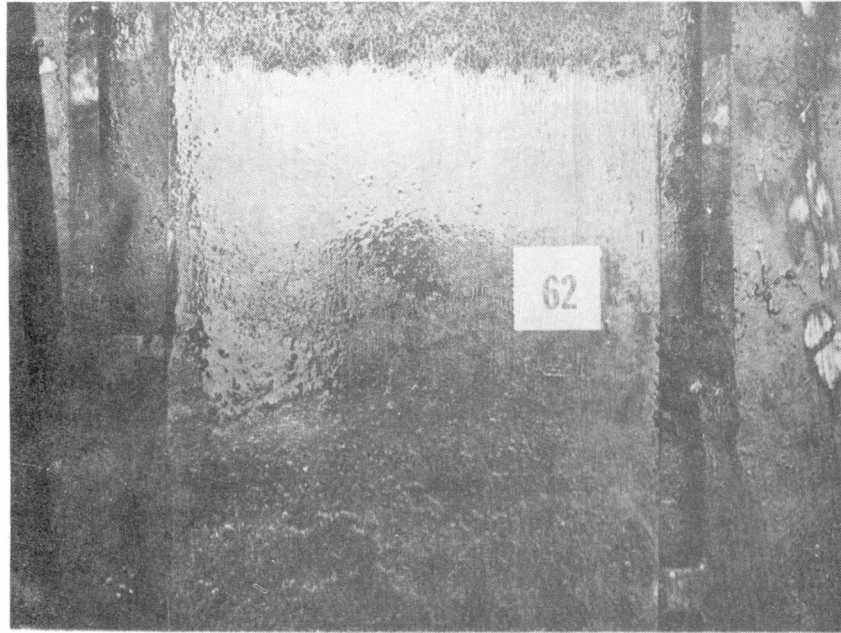
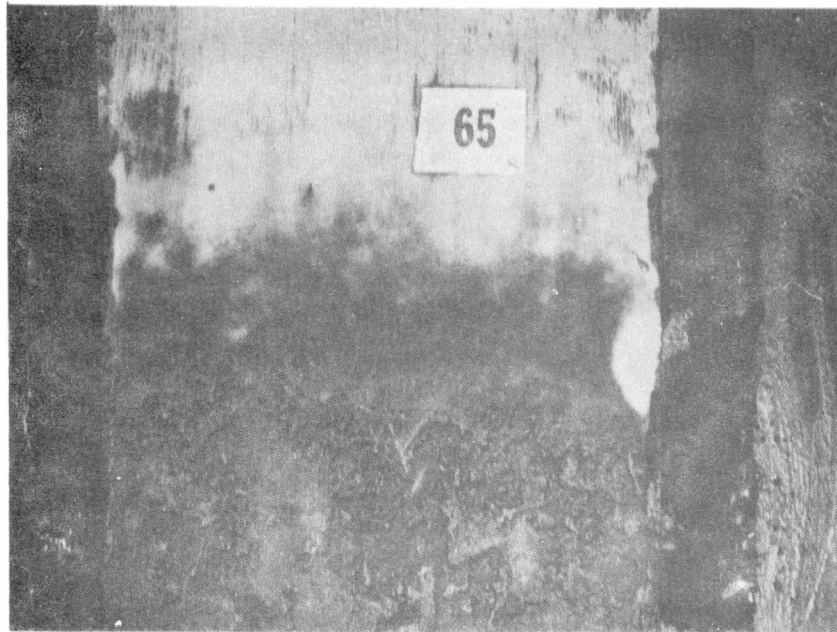


Fig. 1
Panel testigo mensual
(1-II-70/1-III-70)



**Fig. 3.- Pintura vinílica V-2 ($\text{Cu}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_3$):
fijación 0-1**



**Fig. 4.- Pintura vinílica V-5 ($\text{Cu}_2\text{O}-\text{AsO}_3\text{Cu}_3$):
fijación 0-1**



Fig. 5.- Pintura vinílica V-1 (Cu_2O):
fijación 1-2



Fig. 6.- Pintura vinílica V-3 ($\text{Cu}_2\text{O} - \text{AsO}_4\text{Hg}_3$):
fijación 2

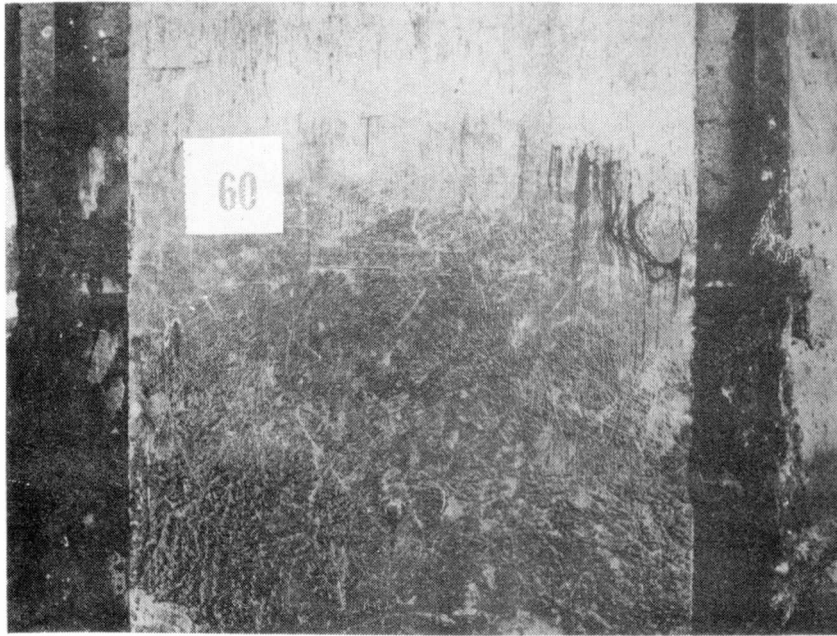


Fig. 7.- Pintura oleoresinosa 486 ($\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_3\text{Cu}_3$):
fijación 1



Fig. 8.- Pintura oleo-
resinosa 429 ($\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-$
 $\text{R.Hg}-\text{Fe}_2\text{O}_3$): fijación
1-2

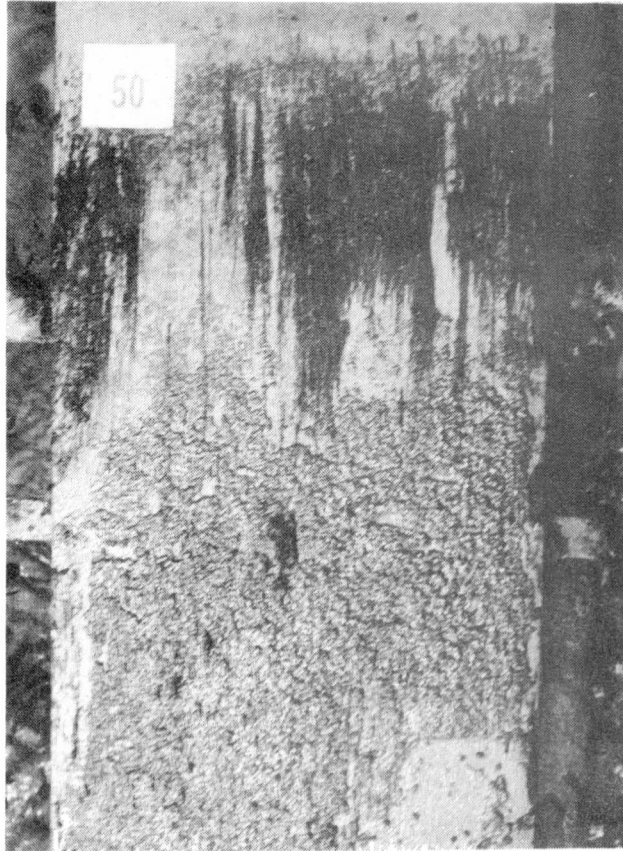


Fig. 9.- Pintura oleoresinosa 408
($\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$): fijación 4

LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES DE LAS COSTAS ARGENTINAS

II. ESTUDIO PRELIMINAR DE LA FICOFLOTA Y FAUNA ASOCIADA A
ULVA LACTUCA L. (ALGAE, CHLOROPHYTA) EN EL PUERTO DE
MAR DEL PLATA (ARGENTINA) *

Lic. María Luz Piriz

* Trabajo realizado durante el curso de Oceanografía Biológica dictado en el Instituto de Biología Marina (Mar del Plata).

INTRODUCCION

Son pocos los trabajos realizados acerca de la ficoflora y de la fauna asociadas con las algas marinas, ya sea utilizándolas como refugio o como organismos epibiontes.

También son escasos los géneros de algas estudiados desde este punto de vista. Entre estos trabajos cabe mencionarse a los que hacen especial referencia a los géneros Fucus (Seegerstrale, 1928, 1944; Ohm, 1964 y Hagerman, 1966), Enteromorpha (Otto, 1936) y Cladophora (Jansson, 1966, 1967) y sobre fauna acompañante de algas marinas en general (Colman, 1940; Dahl, 1948 y Wieser, 1951 a y b, 1952 y 1959).

En la Argentina los trabajos realizados sobre la Ecología del Piso Mediolitoral rocoso comenzaron a desarrollarse hace pocos años y están referidos principalmente a la identificación y descripción de las comunidades que allí habitan, pero aún no se han tratado en profundidad las relaciones biológicas estrechas entre las algas bentónicas y ciertos grupos animales o vegetales epibiontes.

Ya Bastida en 1971 hace referencia a la importancia ecológica del fenómeno de epibiosis, en sus estudios sobre las comunidades incrustantes del Puerto de Mar del Plata. En el mismo se pone claramente de manifiesto la importancia de este fenómeno para la correcta evaluación del funcionamiento de las pinturas antiincrustantes. De las diversas especies que integran el fouling, es sabido que existe un amplio rango de resistencia a los diversos tóxicos que que suelen emplearse en estos sistemas de control. De ahí que generalmente una especie de alta resistencia que puede fijarse sobre una superficie tóxica, sea perjudicial no sólo por su propia fijación, sino también por constituir un nuevo sustrato alejado de la acción tóxica de la película de pintura que permitirá la adhesión de otras especies.

El fenómeno de epibiosis debe ser tenido especialmente

presente durante las inspecciones que se realizan para la evaluación de los sistemas de control, ya que es muy frecuente que se computen de igual manera a los organismos directamente adheridos a la película de pintura y aquellos que, en realidad, son epibiontes. Esto, consecuentemente, conducirá a errores muy graves cuando se quiera valorar en su justa medida el comportamiento de una pintura antiincrustante.

Dado que las incrustaciones biológicas, además de su interés científico, encierran una gran importancia desde el punto de vista económico, hemos deseado contribuir en el conocimiento local de este tema con el estudio de los organismos vinculados a los talos de Ulva lactuca L., Chlorophyta bien representada en las rocas costeras del área marplatense.

Esta especie fue elegida por formar una facies definida en las comunidades mediolitorales. También es interesante tener en cuenta que se trata de una especie abundante y fácilmente accesible en las zonas estudiadas.

Al ser Ulva lactuca una especie cosmopolita, podrían, con esta nota preliminar, sentarse las bases para futuros estudios en distintas áreas geográficas, principalmente en nuestro litoral, para determinar cuáles son los factores que condicionan los fenómenos de epibiosis.

Se eligieron dos zonas de trabajo que presentan características ecológicas diferentes, con el objeto de establecer la influencia de los factores ambientales en la epibiosis.

Las observaciones se realizaron durante los meses de enero, febrero y marzo exclusivamente.

AREA ESTUDIADA

A. Ubicación

Los estudios se realizaron en un sector del litoral

rocoso aledaño al Instituto de Biología Marina de Mar del Plata, (Zona I), y en la escollera que limita por el norte al puerto de dicha localidad (Zona II) (Fig.I), aproximadamente a 38°S y 57°W.

B. Características Hidrológicas

En publicaciones previas (Olivier et al., 1966, Bastida, 1970 y 1971), se ha hecho referencia a las características hidrológicas de las dos zonas consideradas en el presente trabajo.

A los efectos de establecer una comparación, se resumen en la Tabla I, los factores más importantes.

C. Características Fisiográficas

Zona I

Se caracteriza por la presencia de grandes bloques cuarcíticos, de paredes casi verticales, dejando profundas grietas y grandes desniveles donde se hace evidente la acción del mar. La superficie es muy irregular y, en ciertas zonas, la pendiente es muy pronunciada. Hay oquedades que dan lugar a pozas de marea.

Zona II

En esta zona se estudiaron las rocas que se orientan hacia el interior del puerto.

Se trata de una construcción artificial constituida por bloques cuarcíticos de tamaño mediano-chico dando origen a una superficie de poca pendiente, muy irregular, pero nunca con profundas grietas ni desniveles marcados.

D. Características Biocenológicas, Zonación Ecológica

Los caracteres más importantes que pueden determinar diferencias notables en la constitución biológica de las zonas de estudio, son: la moda, el mayor o menor grado de contaminación como consecuencia de las posibilidades de re-

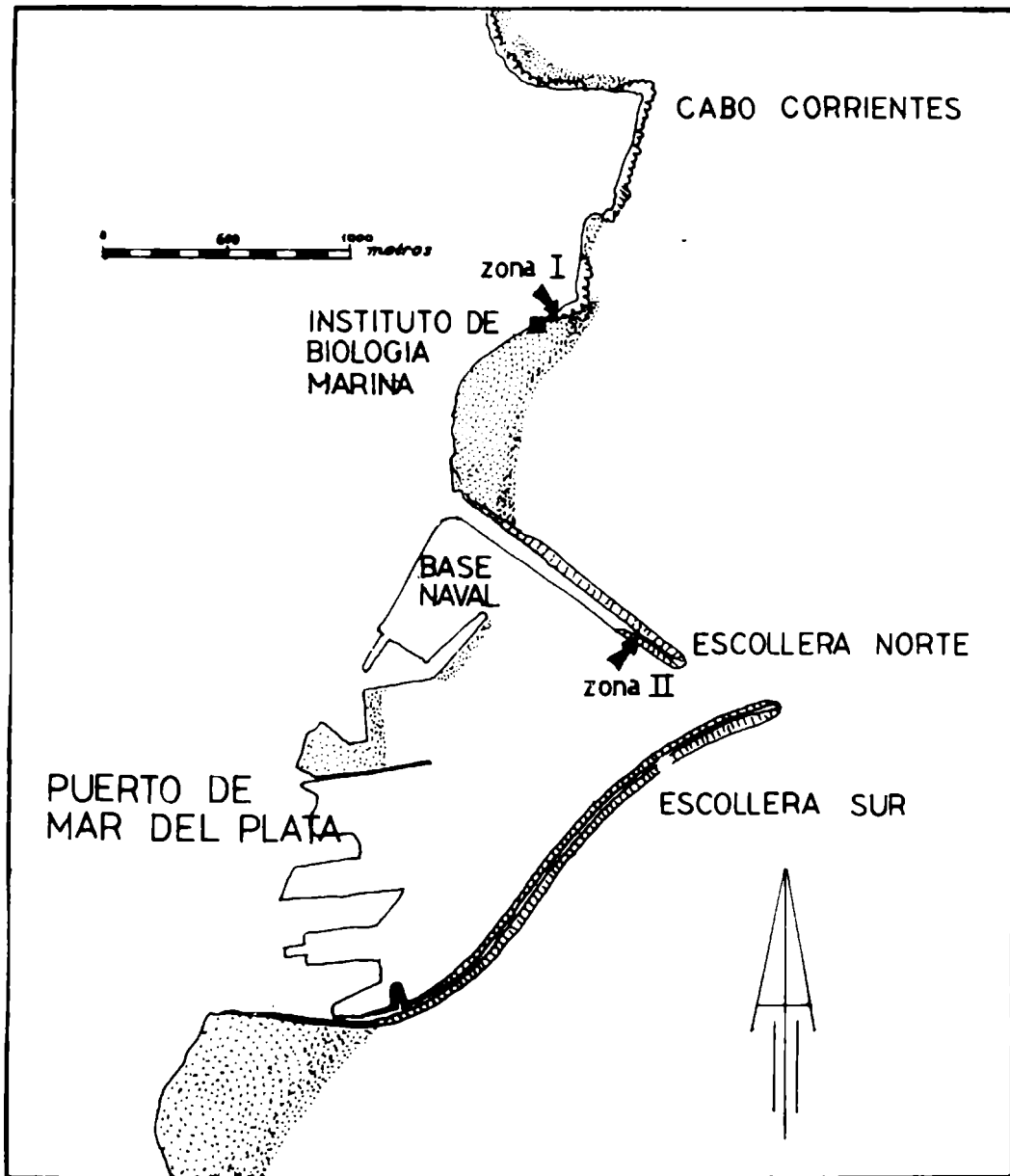


Fig. 1

Ubicación de las dos zonas de estudio

TABLA I
COMPARACION DE LAS CARACTERISTICAS
HIDROLOGICAS DE AMBAS ZONAS

<u>Zona I</u>	<u>Zona II</u>
Gran turbulencia; moda muy agitada	Reducida turbulencia; moda calma
Mediolitoral de distribución irregular debido a la presencia de bloques cuarcíticos grandes, con grietas profundas y marcados desniveles	Mediolitoral de distribución más uniforme por la presencia de bloques cuarcíticos de tamaño mediano-chico, que da lugar a una superficie irregular de poca pendiente
Temperatura superficial del agua entre 10°C (julio) y 20°C (enero)	Temperatura superficial del agua entre 10°C (julio) y 20°C (enero); por la poca turbulencia está en general más influenciada por la temperatura atmosférica
Salinidad, 33-35 ‰	Salinidad, 31,4-35 ‰; en general valores más bajos por la influencia de las lluvias y la falta de renovación del agua
Oxígeno disuelto con valores típicos del agua de mar normal	Oxígeno disuelto con valores cercanos a los normales, variando considerablemente según la distancia a la desembocadura
Aguas no contaminadas; organismos típicos de aguas abiertas sin aportes exógenos	Alto grado de contaminación por el aporte exógeno de materia orgánica, con organismos indicadores de este fenómeno
pH ligeramente alcalino	pH por debajo de los valores normales, especialmente lejos de la desembocadura, donde puede llegar a ser levemente ácido

novación de las aguas, distinta pendiente y el tamaño de los bloques que determina importantes diferencias en la superficie del sustrato rocoso.

El presente trabajo se restringe al estudio del Mediolitoral, donde Ulva lactuca se encuentra mejor representada.

Zona I

Coincidente con los profundos desniveles del sustrato, la distribución del Piso Mediolitoral en esta zona es muy irregular.

Se reconoce una única biocenosis representada por Brachydontes rodriguezi - Mytilus platensis. Esta comunidad presenta diferentes facies determinantes de respectivos horizontes con características propias.

En el horizonte superior son dominantes las algas Hildenbrandtia sp. y Nemalion sp. y el molusco Siphonaria lessoni, acompañados por algunos Brachydontes rodriguezi, Mytilus platensis, Hyale sp. y por el alga Porphyra umbilicalis. Ulva lactuca aparece representada sólo en pozas de marea junto con Enteromorpha sp. y Chaetomorpha sp.

En el horizonte medio es muy abundante Ulva lactuca como epibionte de los mitílidos mencionados o directamente adherida a las rocas. Acompañan a U. lactuca otras algas como Polysiphonia sp., Chondria sp., Chaetomorpha sp., Enteromorpha sp., Scytosiphon sp., y Herposiphonia sp. y diversos Actinarios, Poliquetos, Anfípodos, Gamáridos y el Isópodo Idotea baltica entre los zoocomponentes.

El horizonte inferior está caracterizado por la presencia de Chondria sp. y Polysiphonia sp. que reemplazan en la comunidad del mejellín a Ulva lactuca, quién está muy poco representada en este horizonte. Aparecen también Mytilus platensis, Idotea baltica, Poliquetos y Anfípodos.

Zona II

La zonación biocenológica presenta características par-

ticulares, incluso se ven importantes diferencias con la zona externa adyacente.

Las aguas del área portuaria suelen presentar un alto grado de contaminación. Las muestras se tomaron en una zona próxima a la desembocadura, donde la renovación del agua, no permite que el tenor de materia orgánica llegue a ser un factor limitante en el desarrollo de las comunidades que allí habitan. No obstante, los organismos hallados, son los típicos del ambiente portuario.

La distribución del Mediolitoral en esta zona, es más uniforme que en las rocas aledañas al Instituto de Biología Marina, por la pendiente suave y la falta de grandes desniveles.

En este piso, si bien se hallan presentes los mitfílicos mencionados en la Zona I, la especie dominante que caracteriza la comunidad es Balanus amphitrite, con una densidad media de 8000 individuos por metro cuadrado (Bastida, 1971). Otros componentes de la fauna bien representados son: Sphaeroma sp., Cyrtograpsus angulatus, Cyrtograpsus altimanus, y, en menor medida, Platixanthus crenulatus. Entre las algas se encontraron Hildebrandtia sp., Porphyra umbilicalis, Enteromorpha sp., Bryopsis plumosa, Polysiphonia sp., Ceramium sp. y Ulva lactuca. Esta última, junto con Enteromorpha sp. y Bryopsis plumosa, se distribuye especialmente en los horizontes medio e inferior.

MATERIAL Y METODOLOGIA DE TRABAJO

Después de una observación preliminar de reconocimiento de ambas zonas, durante las mareas bajas, se recolectó el material siguiendo dos transecciones que se consideraron representativas en cada una de las zonas elegidas.

En todos los casos se coleccionó Ulva lactuca utilizando espátula para poder retirar entero el ejemplar, incluyendo la zona de fijación.

Cuando el alga se hallaba sumergida, se recolectó con bolsa de polietileno, cuidando de incluir parte del agua que la rodeaba, con el fin de capturar los organismos que pudieran hallarse refugiados entre los pliegues del alga.

En el laboratorio se procedió a lavar el material, para separar los organismos que no viven fijos del alga, de los verdaderamente epibiontes.

Se observó Ulva lactuca bajo lupa, comenzando por los bordes hacia el disco de fijación, para tener una idea aproximada de la distribución general de los epibiontes sobre el talo. Se cortaron aquellas zonas donde se notaba la presencia de epibiontes, para luego estudiarlas detalladamente al microscopio.

Las muestras obtenidas se fijaron en formol neutralizado al 5%.

Para la determinación del material zoológico, se hicieron disecciones y preparados microscópicos, al igual que para la determinación de algas, además de cortes a mano alzada.

ULVA LACTUCA COMO SUSTRATO:
DISTRIBUCION DE LOS EPIBIONTES

Ulva lactuca posee un talo laminar que en estado adulto oscila entre los 10 y 20 cm de diámetro.

En un corte transversal se observa que el talo está formado por dos capas de células estrechamente unidas. Las células de la parte basal se prolongan en expansiones rizoidales que llegan a formar una pequeña zona de fijación por la cual el alga se adhiere al sustrato.

Superficialmente el talo se muestra como un sustrato liso, expandido, sin ningún tipo de rugosidad, donde la única porción que puede ofrecer mayor reparo, es la parte replegada basal próxima al disco de fijación.

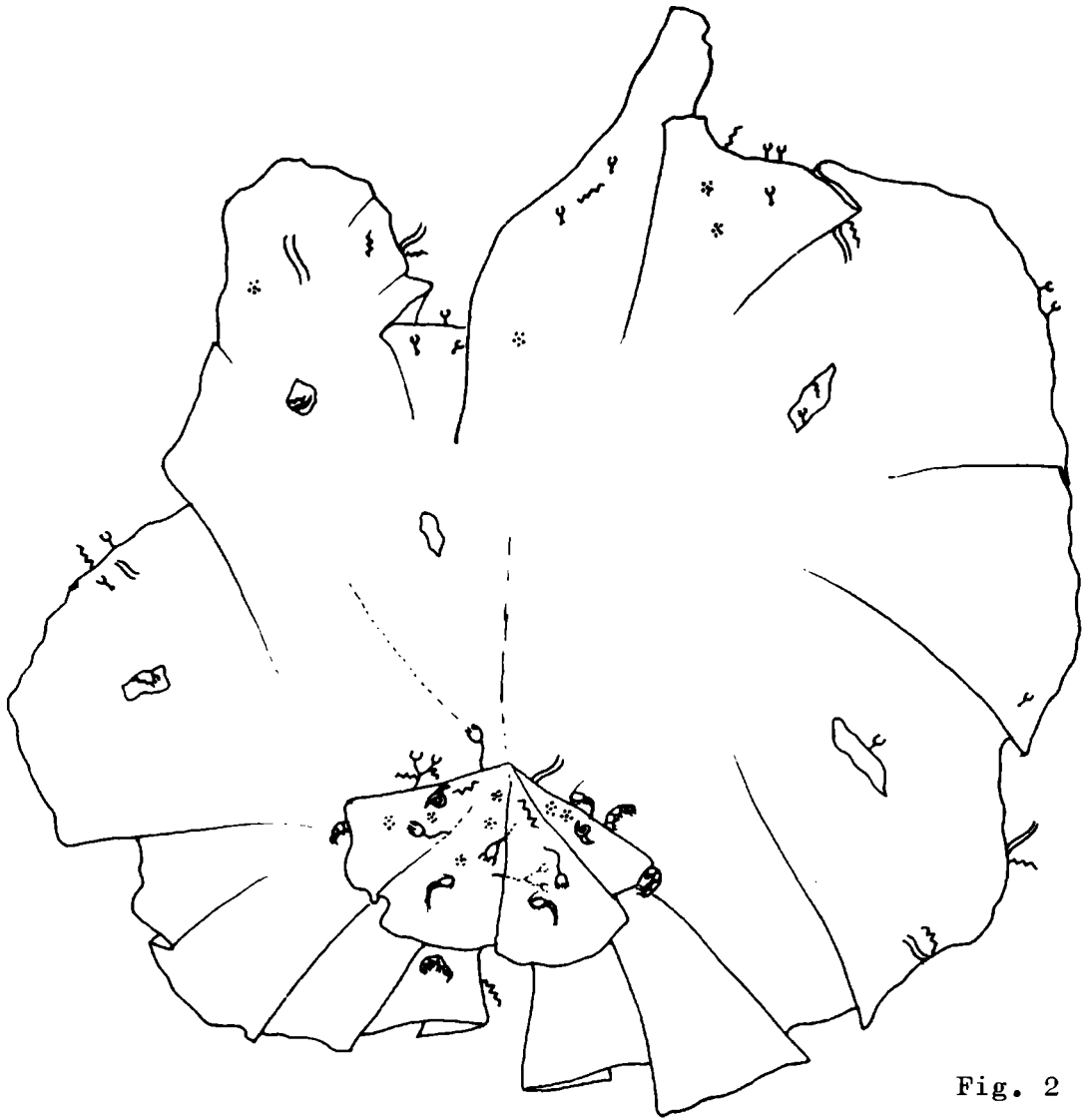







Fig. 2

- | | | | |
|---|--|---|-------------------|
| ~~~~~ | Diatomeas |  | Poliquetos |
| | <u>Lyngbia</u> sp. |  | Copéodos |
| ∴ | <u>Erythrocladia</u> sp. |  | Anfípodos |
|  | <u>Ceramium</u> sp. en distintos grados de desarrollo |  | Protozoos |

Este parece ser perenne, mientras que la lámina se desorganiza luego de la reproducción (Fritsch, 1935).

La parte laminar puede alcanzar distintos grados de expansión; se observó que es menos desarrollada en el área portuaria que en las zonas externas aledañas, durante el período de estudio.

Ulva lactuca es una especie eurihalina muy común en el Mediolitoral rocoso, capaz de subsistir en aguas con cierto grado de contaminación (Fritsch, op. cit.).

La distribución de los epibiontes no es homogénea a lo largo de todo el talo, en la mayor parte de los ejemplares analizados, sino que hay mayor densidad de organismos en la región próxima a la zona de fijación. La región cercana a la parte basal es replegada, dando lugar a un habitat más adecuado para la fijación de organismos epibiontes (fig. 2)

Es muy común observar en los márgenes de la lámina, cadenas cortas de Diatomeas, alguna Rodofitas en estadíos muy juveniles, de muy pocas células de longitud y, ocasionalmente, algunos Protozoarios.

En la porción basal, en cambio, aparecen Rodofitas y abundantes Diatomeas filamentosas y sésiles con mayor desarrollo que las halladas en los bordes del talo. También se encuentran Vorticelidos, Hidrozoarios, Briozoarios, Poliquetos, etc.

Nunca se da sobre Ulva lactuca, la abundancia de epibiontes que se presenta en otras algas del Mediolitoral, cuyo talo es filamentosos y profusamente ramificado, como sucede con Polysiphonia sp., Ceramium sp., Bryopsis sp. y otras.

FLORA Y FAUNA REGISTRADA SOBRE LOS TALOS DE
ULVA LACTUCA EN LAS ZONAS DE ESTUDIO

A. Algas (Tabla II)

Cyanophyta

Estas algas alcanzan un buen desarrollo en aguas con alto contenido de materia orgánica.

Están representadas por el género Lyngbia que se distribuye en toda la superficie del talo de Ulva lactuca y presentan menor desarrollo en los márgenes de la lámina.

Su presencia es más frecuente en la zona II.

Chlorophyta

De los géneros de algas verdes registrados, el mejor representado como epibionte es Enteromorpha sp., en la zona portuaria, coincidiendo con el hecho de ser el género más abundante en las rocas de esta región. Esta especie es menos frecuente en la zona I.

Chaetomorpha sp. sólo fue encontrada en la Zona I, exclusivamente sobre Ulva lactuca de piletas de mareas del Supralitoral, o en el horizonte superior del Mediolitoral, donde este género es frecuente.

Se hallaron, ocasionalmente, ejemplares de Ulva sp. y Cladophora sp. en estadíos juveniles.

En la zona II se halló Bryopsis plumosa en muy poca cantidad fija a talos de Ulva lactuca coleccionados en el horizonte inferior del Mediolitoral, nivel típico de la primera de ellas.

Chrysophita (Diatomeas)

Todas las Diatomeas epibiontes coleccionadas pertenecen al grupo de las Pennales.

Son más abundantes en la zona portuaria, seguramente en relación al mayor contenido de nutrientes y a la moda calma.

Grammatophora es el género más frecuente y forma cadenas de células que se fijan tanto en la porción basal como en la lámina de Ulva lactuca; lo mismo ocurre con los filamentos de Rhabdonema sp., pero a diferencia del anterior, éstos son más cortos y aparecen en menor proporción.

Licmophora lyngbyei y Synedra sp. sólo se registran en el área portuaria.

Rhodophyta

Fueron coleccionados ocho géneros de Rhodophyta epibiontes, de los cuales, los más abundantes son Bangia sp. (fig.3) y Ceramium sp. La primera se encuentra casi exclusivamente en la zona de fijación de Ulva lactuca.

Ceramium sp., la mejor representada de todas las algas epibiontes en ambas zonas de estudio, se fija también en los bordes de la lámina, pero no alcanza un gran desarrollo; sólo estadíos juveniles de muy pocas células de longitud (fig.4), en tanto que los ejemplares fijos a la zona basal son de mayor tamaño. Se coleccionó Ulva lactuca en la zona II con plantas epífitas de Ceramium sp. fértiles de hasta 2 cm de longitud.

Erythrocladia sp. es un alga de hábito postrado que aparece formando pequeñas manchas (fig. 5 y 6). Su distribución a lo largo de la lámina de Ulva lactuca es bastante uniforme aunque existe, como en los otros organismos, una mayor densidad en la porción basal.



Fig. 3
Filamento de
Bangia sp. (x 400)

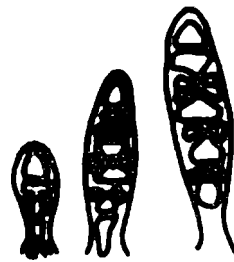


Fig. 4
Estadíos juveniles
de Ceramium sp.
(x 400)



Fig. 5
Erythrocladia sp.
Vista superficial del
talo (x 400)

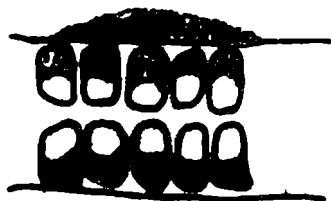


Fig. 6 (izquierda)
Corte transversal del ta-
lo de U. lactuca mostran-
do la disposición de Ery-
throcladia sobre el mismo
(x 400)

Algunas de las algas epífitas de Ulva lactuca

TABLA II.- ALGAS REGISTRADAS EN LAS ZONAS DE ESTUDIO
SOBRE TALOS DE ULVA LACTUCA

	Zona I	Zona II
CYANOPHYTA		
<u>Lyngbia</u> sp.....	F	A
CHLOROPHYTA		
<u>Cladophora</u> sp.....	R	-
<u>Chaetomorpha</u> sp.....	F	-
<u>Ulva</u> sp.....	R	R
<u>Enteromorpha</u> sp.....	R	E
<u>Bryopsis plumosa</u>	-	R
CHRYSOPHYTA (Diatomeas).....	F	A
<u>Rhabdonema</u> sp.....	+	+
<u>Grammatophora</u> sp.....	+	+
<u>Licmophora lyngbyei</u>	-	+
<u>Synedra</u> sp.....	-	+
RHODOPHYTA		
<u>Bangia</u> sp.....	A	F
<u>Porphyra umbilicalis</u>	E	F
<u>Erythrocladia</u> sp.....	F	E
<u>Polysiphonia</u> sp.....	F	R
<u>Ceramium</u> sp.....	A	A
<u>Callithamnion</u> sp.....	E	E
<u>Gelidium</u> sp.....	R	-
<u>Corallina officinalis</u>	R	-

B. Fauna epibionte (Tabla III)

Protozoos

Pertenecientes en general al grupo de los Ciliados, constituyen un elemento numéricamente importante en el material coleccionado en la Escollera Norte, debido al alto contenido de materia orgánica y a la moda calma que favorece su crecimiento. De los tres géneros coleccionados, sólo Zoothamnium sp. y Vorticella sp. son sésiles y se fijan principalmente en la zona protegida de la base de adhesión; Euplotes sp. es una especie vágil, pero relacionada directamente con el sustrato.

Celenterados

Representados exclusivamente por un Hidrozoo identificado como Obelia angulosa; sólo se registró su presencia en la zona portuaria, en coincidencia con el hecho de que esta especie es poco frecuente en las comunidades bentónicas de las áreas externas al puerto.

Briozoos

El único género registrado en la Zona I fue Membranipora sp., de hábito incrustante, pero en muy baja proporción.

En el puerto también se hallaron las típicas colonias arborescentes de Bugula sp. y rastreras de Bowbankia gracilis, abundantes cerca de la zona de fijación de Ulva lactuca.

Los Briozoos en general fueron más frecuentes en el mes de marzo, en coincidencia con el comienzo de la época de activa fijación de estas especies, según los datos de Bastida (1970).

Moluscos

Es frecuente encontrar ejemplares muy jóvenes de Brachydontes rodriguezi en la porción basal de U. lactuca en

TABLA III.- FAUNA REGISTRADA EN LAS ZONAS DE ESTUDIO
SOBRE TALOS DE ULVA LACTUCA

	Zona I	Zona II
PROTOZOOS		
<u>Zoothamnium</u> sp.....	-	MA
<u>Vorticella</u> sp.....	-	F
<u>Euplotes</u> sp.....	-	F
CELENTERADOS		
<u>Obelia angulosa</u>	-	F
NEMERTINOS.....	-	R
NEMATODES.....	A	MA
BRIOZOOS		
<u>Bugula</u> sp.....	-	A
<u>Bowerbankia gracilis</u>	-	A
<u>Membranipora</u> sp.....	R	F
MOLUSCOS		
<u>Brachyodontes rodriguezi</u>	F	R
ANELIDOS (Poliquetos).....		
<u>Syllis gracilis</u>	-	+
<u>Typosyllis prolixa</u>	+	+
<u>Lumbrineris</u> sp.....	-	+
<u>Polydora</u> sp.....	-	+
<u>Hydroides</u> cf. <u>norvegica</u>	-	+
<u>Serpula vermicularis</u>	-	+
CRUSTACEOS		
COPEPODOS.....		
<u>Harpacticus pulvinatus</u>	+	+
<u>Harpacticus</u> sp.....	-	+
<u>Heterolaophonte tenuispina</u>	+	-
<u>Heterolaophonte pausiceta</u> ..	-	+
<u>Parastenhelia gracilis</u>	+	+

TABLA III (cont.).- FAUNA REGISTRADA EN LAS ZONAS DE ESTU-
DIO, SOBRE TALOS DE ULVA LACTUCA

	Zona I	Zona II
<u>Paralaophonte meinerti</u>	-	+
<u>Robergurneya falklandiensis</u>	-	+
<u>Tisbe gurneyi</u>	-	+
ANFIPODOS.....	MA	A
<u>Hyale</u> sp.....	+	-
<u>Allorchestes</u> sp.....	+	-
<u>Jassa</u> sp.....	+	-
<u>Corophium</u> sp.....	-	+
ISOPODOS		
<u>Idotea baltica</u>	E	F
CIRRIPEDIOS		
<u>Balanus amphitrite</u>	-	E
DECAPODOS		
<u>Cyrtograpsus angulatus</u>	-	R
TUNICADOS		
<u>Ciona intestinalis</u>	-	R
<u>Referencias:</u>		
+	Presencia	
-	Ausencia	
MA	Muy abundante	
A	Abundante	
F	Frecuente	
E	Escaso	
R	Raro	

las rocas aledañas al Instituto de Biología Marina, donde este mitílido es dominante.

En la zona del puerto, donde este molusco está menos representado, se registraron muy pocos ejemplares fijos al alga estudiada.

Anélidos (Poliquetos)

Los Poliquetos errantes encuentran refugio entre los pliegues de la parte basal de U. lactuca. La única especie registrada en la Zona I es Typosyllis proluxa.

No se encontraron ejemplares tubícolas en la Zona I, observándose en cambio adheridos a la porción inferior del alga coleccionada en el puerto, Hidroides cf. norvegica y Serpula vermicularis en sus característicos habitáculos calcáreos. Ambas especies son sumamente frecuentes en todos los ambientes portuarios.

Crustáceos

Es un grupo compuesto por organismos vagantes que aprovechan el refugio que les ofrecen los pliegues de Ulva lactuca y otros estrictamente sésiles que se fijan como epibiontes en la región basal de este alga.

Copépodos. Están presentes en gran número, hallándose con mayor abundancia en la Zona II. Todos pertenecen al grupo de los Harpacticoideos, caracterizados por ser de hábito típicamente bentónico. De las ocho especies presentes, siete son epibiontes de Ulva lactuca en la Zona II y sólo cuatro en la Zona I, seguramente en relación a la mayor abundancia de Diatomeas y detritos en la zona portuaria.

En una muestra de la Zona I fue hallado el Calanóideo Paracalanus parvus, pero dado que se trata de un organismo típicamente planctónico, y el reducido número de individuos registrados, se puede afirmar que su presencia es ciertamente ocasional, que proviene seguramente de la comunidad planctónica que habita las aguas circundantes. Por esta razón no se incluye como integrante de la epibiosis estudiada.

Anfípodos. Están representados exclusivamente los Gammaridea Hyale sp., Allorchestes sp., Jassa sp. y Corophium sp.

En las rocas próximas al Instituto de Biología Marina se encontraron en gran número refugiados en la lámina replegada de Ulva lactuca, aún en aquellas expuestas totalmente por la baja marea.

En el puerto se hallaron exclusivamente individuos del género Corophium viviendo entre los pliegues basales del alga, donde las colonias de Hidrozoarios y Briozoarios, los tubos vacíos de Serpúlidos y la gran cantidad de detritos acumulados le sirven de refugio.

Este crustáceo es exclusivo de la zona portuaria, capaz de resistir amplias variaciones de salinidad y alto tenor de contaminación. Casi nunca se lo registra en las áreas vecinas externas (Bastida, 1971).

Cirripedios. En áreas externas al puerto es escasa la presencia de Balanus amphitrite y no se observaron individuos epibiontes sobre Ulva lactuca. En la Zona II, donde este cirripedio es dominante, se registraron unos pocos ejemplares y de tamaño muy pequeño sobre la base del alga estudiada.

Isópodos. Solamente se hallaron ejemplares de Idotea baltica, en mayor cantidad en la Zona II que en la Zona I.

Esta especie vágil vive refugiada entre las algas que además, le sirven de alimento.

Decápodos. Si bien Cyrtograpsus angulatus es muy abundante en la comunidad bentónica portuaria, sólo se encontraron unos pocos ejemplares muy pequeños entre los pliegues de Ulva lactuca coleccionada en ese lugar. Posiblemente su presencia sea ocasional y esta especie no esté directamente relacionada con el alga estudiada.

Tunicados

En el área marplatense Ciona intestinalis se restringe exclusivamente a la zona portuaria. Su presencia como epibionte de Ulva lactuca es rara. Se refugia entre los pliegues del alga, donde queda retenida el agua necesaria para su subsistencia. Sin embargo es evidente que esta especie no progresa en forma considerable ya que se trata de un organismo eminentemente infralitoral.

CONCLUSIONES

Los organismos epibiontes y aquellos que buscan refugio entre los pliegues de Ulva lactuca, son numéricamente más abundantes en la zona portuaria que en la Zona I. Ello se debe seguramente a las diferentes condiciones ambientales que inhiben o favorecen los fenómenos de fijación de los organismos. Así, la moda agitada de la Zona I, constituye un impedimento mecánico para la fijación de epibiontes y selecciona a los organismos vágiles más resistentes a la acción de la turbulencia.

La contaminación orgánica, si bien es perjudicial para muchos organismos, es un factor que favorece el crecimiento y el desarrollo de otros que, como consecuencia, forman poblaciones sumamente densas. Por otra parte, el mayor contenido de materia orgánica trae como consecuencia una mayor producción de nutrientes, lo que indudablemente favorece el desarrollo de algas resistentes a la contaminación.

La composición de la epibiosis y organismos refugiados en ambas zonas de estudio, está directamente relacionada con las diferencias en la composición de las comunidades bentónicas mediolitorales.

En la zona portuaria hay epibiontes que son exclusivos, como Obelia angulosa, Ciona intestinalis, Bowerbankia gracilis, Corophium sp., etc., organismos que no se encuentran, o sólo en forma ocasional en la Zona I.

Los organismos epibiontes son más abundantes en la zona de fijación de Ulva lactuca que en su lámina, debido principalmente a la acción de embate del agua que es sumamente intensa en la Zona I y que dificulta la fijación de las larvas de animales y zoosporas o cigotas de algas.

Por otra parte el crecimiento de Ulva lactuca es permanente alrededor de todo el contorno del talo, de tal forma que se crea un movimiento, que, aunque imperceptible, dificulta mucho la adhesión de los organismos sobre la lámina, quienes en esa etapa no poseen elementos de adhesión suficientemente efectivos.

En la base de Ulva lactuca, el talo es muy replegado, brindando un refugio eficaz para los organismos vágiles, así también como protección para los epibiontes.

El detrito que sirve como fuente de alimento para una gran parte de los organismos bentónicos, y como elemento de construcción de habitáculos, es frecuentemente lavado en la lámina de Ulva lactuca; en la base de adhesión, sin embargo, se deposita en cantidades considerables, de tal forma que permite la vida de muchos organismos. Este último fenómeno tiene gran significación en la zona portuaria.

Sobre la lámina, los epibiontes son, en todos los casos, ejemplares muy juveniles. En la base de adhesión, en cambio, se llega en algunos casos a individuos con desarrollo considerable, que incluso pueden llegar a la madurez sexual.

Es evidente que los factores ambientales adversos hacen sentir su influencia más intensamente en la lámina que en la parte basal, donde se ven considerablemente atenuados. De esta manera, los organismos epibiontes en su conjunto, forman una microcomunidad que, en la base de Ulva lactuca, alcanza una mayor madurez.

Ulva lactuca como sustrato, es mucho menos eficaz que otras algas para la fijación de epibiontes, ya que no posee ramificaciones ni otros accidentes que alteren la superficie del talo.

Así, la mayor parte de las Rodofitas y algunas Clorofitas presentes en el área de estudio mostraban un grado de epibiosis mucho mayor que el alga estudiada.

En la ficoflora epibionte de Ulva lactuca no se encontró ningún individuo endofítico, tal cual lo han demostrado los cortes efectuados.

Agradecimientos

Quiero dejar constancia de mi agradecimiento a los Doctores Enrique Boschi, Fernando Ramírez y Rosa Pallares, a los Licenciados María Rosa Torti, Ricardo Bastida, José María Orenzans, Ana María Escofet, Guillermo Tell y al personal del Instituto de Biología Marina, quienes de una u otra forma me han ayudado en la elaboración de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- Bastida, R., 1967. Preliminary notes of the marine fouling at the Port of Mar del Plata (Argentina). Communication to the 2nd. Int. Cong. of Mar. Fouling and Corrosion, Athens, Greece, 1968.
- Bastida, R., 1970.- Las incrustaciones biológicas en las costas argentinas. La fijación mensual en el puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. LEMIT, Serie II, nº 168: 1-55.
- Bastida, R. O., 1971.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. Rev. del Museo de Cienc. Nat. "Bernardino Rivadavia", Hidrob., 3, (2): 203-285.
- Dahl, E., 1948.- On the smaller Arthropoda of marine algae, specially in the polyhaline waters of the Swedish West Coast. Undersökningar över Öresund., 35: 1-193.
- Fauvel, P., 1923.- Polychetes Errantes. F.de France, 5: 1-588.
- Fauvel, P., 1927.- Polychetes sédentaires. Faune de France, 16: 1-494.
- Fritsch, F.E., 1935.- The structure and reproduction of the Algae, Vol. I y II. Univ. Press, Cambridge.
- Halperin, D. R., 1970.- Cianofíceas marinas del Chubut (Ar-

- gentina). I. Golfo San José, Golfo Nuevo y alrededores de Rawson. *Physis*, 30 (80): 53-96.
- Hartman, O., 1959.- Catalogue of the Polychaetous annelids of the world. Part I and II. Allan Hancock Found. Occas. Pap. 23.
- Jansson, A. M., 1966.- Diatoms and Microfauna-producers and consumers in the Cladophora belt. *Veröffentlichungen des Institutes für Meeresforschung in Bremen*, Sond. 2: 281-288.
- Jansson, A. M., 1967.- The food web of the Cladophora belt fauna. *Helgoländerwies Meeresunters* 15: 574-588.
- Joly, A. B., 1967.- Géneros de algas marinas da Costa Atlántica Latino-Americana. Edit. da Univ. de Sao Paulo. Brasil.
- Mendoza, M. L., 1969.- Estudio sistemático y ecológico de las Ceramiaceae (Algae, Rhodophyta) de Puerto Deseado, Prov. de Santa Cruz (Argentina). *Darwiniana*, 15 (3 y 4): 287-362.
- Mendoza, M. L., 1970.- Algunas observaciones y nuevas localidades de Bangia fuscopurpurea (Rhodophyta). *Physis*, 30 (80): 283-290.
- Ohm, G., 1964.- Die Besiedlung der Fucus. Zone der Kieler Bucht und der westlichen Ostsee unter besonderer Berücksichtigung der Mikrofauna. *Kieler Meeresforsch*, 20: 50-64.
- Olivier, S. et al., 1966.- Contribución al conocimiento de las comunidades bentónicas de Mar del Plata. I. Litoral Rocosos entre Playa Grande y Playa Chica. *An. Com. Inv. Científ. Bs. As.*, 7: 185-206.
- Olivier, S., Paternoster I. K. de, y Bastida R., 1966.- Estudios Biocenóticos en las costas de Chubut (Argentina). I. Zonación Biocenológica de Puerto Pardelas (Golfo Nuevo). *Bol. Inst. Biol. Mar*, nº 10: 1-74.
- Otto, G., 1936.- Die Faune der Enteromorphazone der Kieler Bucht. *Kieler Meeresforsch*, 1: 1-48.
- Pallares, R., 1968.- Copépodos marinos de la Ría Deseado, Santa Cruz, Argentina. Contribución sistemática ecológica I. Publicación S. H. N., H-1024.
- Pallares, R., 1968.- Copépodos marinos de la Ría Deseado, Santa Cruz, Argentina. Contribución sistemática ecológica II. *Physis*, 27 (75): 245-262.
- Pérès, J. M., 1961.- *Océanographie biologique et biologie marine*, I: La vie bentique. Ed. Press. Univ. de France.
- Pujals, C., 1963.- Catálogo de Rhodophyta citadas para la Argentina. *Rev. Mus. Arg. Cien. Nat. Bs. As.*, *Cienc. Bot.*, 3

- (1): 1-139.
- Ringuelet, R. A., 1969.- Clave para el reconocimiento de familias y géneros de Poliquetos del Litoral Argentino. Acta Zool. Lill., 24: 139-220.
- Rose, M., 1932.- Copépodos pelágicos. Faune de France, 26: 1-374.
- Sars, G. O., 1903.- Copepoda Harpacticoidea. An account of the Crustacea of Norway, 5.
- Segerstråle, S. G., 1928.- Quantitative Studien über den Tierbenstand der Fucus Vegetation in der Schären von Pellinge (an der Südküste Finlands). Commentat. biol., 3 (2): 1-14.
- Segerstråle, S. G., 1944.- Weitere Studien über die Tierwelt der Fucus Vegetation an der Südküste Finlands. Commentat. biol., 9: 1-28.
- Wieser, W., 1951, a.- Untersuchungen über die algenbewohnende Mikrofauna mariner Hartböden. I. Zur Ökologie und Systematik der Nematodenfauna von Plymouth. Österr. Zool. Zschr., 3: 425-480.
- Wieser, W., 1951, b.- Über die quantitative Bestimmung der algenbewohnende Mikrofauna felsiger Meeresküsten. Oikos., 3: 131-134.
- Wieser, W., 1952.- Investigations on the microfauna inhabiting seaweeds on rocky coasts. IV. Studies on the vertical distribution of the fauna inhabiting seaweeds below the Plymouth Laboratory. J.Mar.Biol.Ass., U.K., 31: 145-174.
- Wieser, W., 1959.- Zur Ökologie der Fauna mariner Algen mit besonderer Berücksichtigung des Mittelmeers. Inst. Rev. die gesamten Hydrobiol., 44: 137-180.
- Zibrowius, H., 1968.- Etude morphologique, systématique et écologique des Serpulidae (Annelida, Polychaeta) de la Région de Marseille. Rec. des Trav. de la Stat. Mar. d'Endoume, 59 (43): 81-252.

DETERMINACION QUELATOMETRICA
DE SECANTES EN MEDIO NO ACUOSO *

Dr. G. M. Schulz**

Dr. J. B. Viegas***

Dr. H. L. Fasoli***

Dr. H. A. Haas****

Serie II, nº 220

- * Trabajo presentado al XI Simposio de Alterabilidad de Materiales (Pinturas), LEMIT, La Plata, Nov. 1971.
- ** Miltonia S.R.L.
- *** Cátedra Química Analítica, Facultad de Ingeniería, UBA.
- **** Pinturas Lusol, S.C.A.

INTRODUCCION

En diversas industrias los secantes tienen aplicación como catalizadores o aceleradores de la polimerización oxidativa de materiales sujetos a la misma. Se utilizan corrientemente jabones de cobalto, plomo, manganeso, calcio, hierro y cinc, y en muchas aplicaciones los de cobre y bario.

Estos jabones se obtienen generalmente utilizando ácidos como el nafténico, 2-etil hexoico, versático, abiético, ácidos grasos, etc., y se presentan en forma de soluciones de distinto contenido en metal, en hidrocarburos, generalmente alifáticos.

El empleo tecnológico y el valor de estos materiales resultan función del contenido en metal, por lo que interesa su determinación en forma sencilla, rápida y segura.

El presente trabajo tiene por objeto presentar una mejora en ciertos métodos de valoración actuales.

Hasta 1958, cuando Lucchesi publicó su trabajo "Determination of the metal content of paint dryers", los métodos analíticos utilizados eran los clásicos para cada catión, previa etapa de eliminación de materia orgánica, con los inconvenientes propios de tales técnicas.

La técnica de Lucchesi consiste en la valoración complejométrica de la muestra en forma directa, pero al trabajar con una mezcla de benceno-etanol, la titulación se efectúa en solución turbia lo que es un inconveniente en la apreciación del punto final.

En el presente trabajo se ha encontrado una forma de evitar estos inconvenientes y a la vez se ha ampliado el alcance del método a un número mayor de cationes.

PARTE EXPERIMENTAL

Se tuvo que encontrar una mezcla de solventes en la

T A B L A I

INVESTIGACION DE LOS SISTEMAS DE SOLVENTES MISCIBLES CON LA MUESTRA Y LAS SOLUCIONES DE LOS REACTIVOS

Se requiere un solvente:

- 1) Que disuelva la muestra.
- 2) Que disuelva agua en cantidad suficiente como para permitir la titulación con soluciones de EDTA y ZnCl₂.
- 3) Que permita percibir el punto final por viraje del indicador.

Naftenato u octoato (g)	Tolueno (cm ³)	Benceno (cm ³)	Metilglicol (cm ³)	Etanol (cm ³)	Isopropanol (cm ³)	Sol. EDTA 0,1 M (cm ³)	Solución buffer (cm ³)	Solución Zn Cl ₂ (cm ³)	Observaciones
Ca/0,2	7,5	-	50	-	-	40	10	a PF	No cumple punto 2
Ca/0,1	-	-	50	-	-	40	-	-	No cumple punto 2
Se efectuaron varios ensayos con el agregado de otros solventes a la solución turbia producida en el ensayo anterior y se verificó que el etanol permite cumplir con el punto 2.									
Ca/0,2	-	-	50	60	-	40	10	a PF	Cumple punto 2
Se verifican idénticos resultados con algunos octoatos y naftenatos; con otros, como el de manganeso o de hierro se observa:									
Mn/0,2	-	-	50	60	-	40	10	a PF	No cumple punto 1
Se trata de disolver la muestra previamente, con otros solventes:									
Mn/0,2	2	-	50	60	-	40	10	a PF	No cumple puntos 1 y 2
Mn/0,2	-	2	50	60	-	40	10	a PF	No cumple puntos 1 y 2

Se trata de disolver la muestra previamente, con otros solventes:

Mn/0,2	2	-	50	60	-	40	10	a PF	No cumple puntos 1 y 2
Mn/0,2	-	2	50	60	-	40	10	a PF	No cumple puntos 1 y 2

Se repitieron las dos últimas técnicas utilizando 1,0 y 0,5 cm³ de tolueno y benceno, obteniéndose idénticos resultados. Se duplicaron luego las concentraciones de EDTA y de ZnCl₂ por suponer exceso de agua en el sistema ternario.

Mn/0,2	-	1	50	60	-	0,02 M	20	10	a PF	Cumple puntos 1, 2 y 3
--------	---	---	----	----	---	--------	----	----	------	------------------------

Se observan idénticos resultados con octoatos y naftenatos de: Cu, Co, Zn, Al.

Turbidez apreciable con naftenato y octoato de calcio.

Ligera turbidez con los naftenatos y octoatos de: Fe, Pb y Ba.

Se efectúan ensayos con otros solventes y se sustituye finalmente el etanol por isopropanol.

Ca/0,2	-	1	50	-	60	20	10	a PF	Cumple parcialmente puntos 1, 2 y 3
Fe/0,2	-	1	50	-	60	20	10	a PF	Cumple parcialmente puntos 1, 2 y 3

Se efectúan las mismas determinaciones con todos los naftenatos u octoatos, pero sustituyendo las concentraciones de EDTA y de ZnCl₂ 0,02 M, por 0,015 M, lográndose idénticos resultados.

Se trata de eliminar la turbidez de las sales de Ca, Fe, Ba y Pb, para lo cual se verifica la conveniencia de agregar primero el isopropanol que el metilglicol.

			Isopropanol	Metilglicol	EDTA 0,015 M	Zn Cl ₂ 0,015M		
Zn-Co	-	1	60	-	20	10	a PF	Cumple puntos 1, 2 y 3
Al-Cu	-	1	60	-	20	10	a PF	Cumple puntos 1, 2 y 3
Mn	-	1	60	-	20	10	a PF	Cumple puntos 1, 2 y 3
Ca-Pb	-	1	60	-	20	10	a PF	Cumple puntos 1, 2 y 3
Ba-Fe	-	1	60	-	20	10	a PF	Cumple puntos 1, 2 y 3

TABLA 11
RESULTADOS OBTENIDOS

Catión	Volumetría EDTA				Promedio	Método de contraste	Error %
Hierro.....	3,53	3,32	3,56	3,54	3,44	3,60	3,3
Cobre.....	6,28	6,14	6,39	6,23	6,21	6,16	2,3
Cobalto.....	4,06	4,12	4,00	4,14	4,04	4,07	(2)
Cinc.....	4,77	4,87	4,90	4,68	4,66	4,82	3,4
Manganeso.....	4,14	4,17	4,05	4,22	4,13	4,10	(4)
Plomo.....	14,55	14,44	14,74	14,84	14,32		5,2
Bario.....	12,26	12,11	12,10	12,29	12,02		0,8
Calcio.....	2,16	2,29	2,18	2,22	2,16		2,2

(1) La diferencia llamó la atención. Se investigó y determinó hierro. Se obtuvo un valor de 0,53 de hierro. Corrigiendo el valor de la titulación se obtiene para cobalto 3,44, por lo que el error (2) baja al 2,5 %.

(3) En forma similar a (1), el contenido de hierro fué de 0,58, por lo que el contenido en manganeso se corrige a 3,56 y el error (4) se transforma en 2,6 %.

cual la muestra y las soluciones de los reactivos fueran perfectamente miscibles, es decir que durante las titulaciones las soluciones fuesen límpidas.

Dadas las características de los líquidos en la mezcla, se consideró conveniente introducir solventes del tipo de los éteres óxidos, para lograr el objetivo mencionado.

Las mayores dificultades se presentaron con los jabones de calcio, de manganeso y de hierro, para los cuáles fué necesario estudiar detenidamente las mezclas de solventes.

Respecto de las compatibilidades de las soluciones de los reactivos y las mezclas de solventes, se encontró que las que contenían metil-glicol resultaban más convenientes que las que contenían etil o butil glicol.

La tabla I resume las experiencias realizadas a fin de hallar un sistema que permita titular con soluciones límpidas. De la misma se desprende que la mezcla de solventes que proporciona los resultados buscados es la de benceno:isopropanol:metilglicol, en la relación 1:60:50. Además, el agregado de los solventes debe iniciarse disolviendo la muestra en benceno, añadiendo luego el isopropanol y finalmente el metilglicol.

En resumen, el método consiste en titular en medio no acuoso por retorno, usando soluciones variadas de EDTA y cloruro de cinc, empleando negro de Eriocromo T como indicador, y una solución reguladora de cloruro de amonio y amoníaco.

Reactivos:

Benceno

Alcohol isopropílico

Metilglicol

Solución acuosa EDTA 0,015 M

Solución acuosa de cloruro de cinc 0,015 M

Solución reguladora de cloruro de amonio y amoníaco

Solución de indicador negro de Eriocromo T

Procedimiento:

Se pesan al 0,1 mg entre 0,150 y 0,200 g de muestra,

en un frasco Erlenmeyer de 0,250 cm³. Se añade 1 cm³ de -- benceno y se disuelve la muestra agitando y calentando -- suavemente, si hiciera falta. Se agregan 60 cm³ de isopropanol y 50 cm³ de metilglicol, en ese orden, y agitando energicamente.

A continuación, se agrega, en el orden en que se indica y mientras se agita, 20 cm³ de solución de EDTA 0,015 M, 10 cm³ de solución reguladora, y 4 o 5 gotas de solución de indicador. Se titula con solución de cloruro de cinc -- 0,015 M, bazuqueando continuamente la solución, hasta la primera aparición de color rojo violáceo.

Resultados obtenidos:

Se presentan en la tabla II.

CONCLUSIONES

1. El método estudiado puede recomendarse por su precisión y exactitud, para el control de fabricación o recepción. La sencillez de la técnica permite efectuar las determinaciones con un considerable ahorro de tiempo respecto de las técnicas clásicas.

2. Los valores del contenido metálico de los jabones de manganeso y cobalto, de acuerdo al método de contraste utilizado, evidenciaron diferencias que llamaron la atención. La investigación de estas diferencias dió por resultado el hallazgo de hierro como impureza, cuya determinación permitió, además de corregir los valores de la titulación, tener en cuenta la presencia del mencionado catión, en relación al uso de este tipo de materiales.

BIBLIOGRAFIA

1. Merck A.G. Darmstadt.- Métodos complexométricos de valoración con Titriplex. 3a. ed.
2. Perrin, D. D.- Organic complexing reagents; structure, behavior and application to inorganic analysis. In-

- terciencia, N.Y., 1964.
3. Beck, M. T.- Chemistry of complex equilibria. Van Nostrand-Reinhold, London, 1970.
 4. Vogel A. I.- Química Analítica Cuantitativa. Teoría y Práctica. I. Volumetría y gravimetría. Kapelusz, Buenos Aires, 1960.
 5. Vogel A. I.- Química Analítica Cuantitativa. Teoría y Práctica. II. Analítica aplicada. Kapelusz, Buenos Aires, 1960.
 6. Reinehart and Winston.- Fundamentals of Analytical Chemistry. Skoog-West Holt. London-N.Y., 1969.
 7. Schwarzenbach G. and Flaschka H.- Complexometric titrations. 2nd. ed., translated by N.H. Iyonig. London, 1969.
 8. Lucchesi C. A. and Hirn C. F.- Determination of the metal content of paint driers. Analytical Chemistry, 30, (11), nov. 1958.
 9. Navyazhskya, E. A., Matantseva, S. K., Pavolova, B.- Lakokrashoch Mater. Ikh. Primer, 1968, (1), 52-4 (Russ.).
 10. Veldwijk, G.- Complexometric determination of metal content of simple siccatives. Verfkooniek, 41, (10), 326-34, 1968.

PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA
PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS

IV. COMPATIBILIDAD CON PROTECCION CATODICA
POR ANODOS DE SACRIFICIO *

Ing. Quím. Juan J. Caprari **

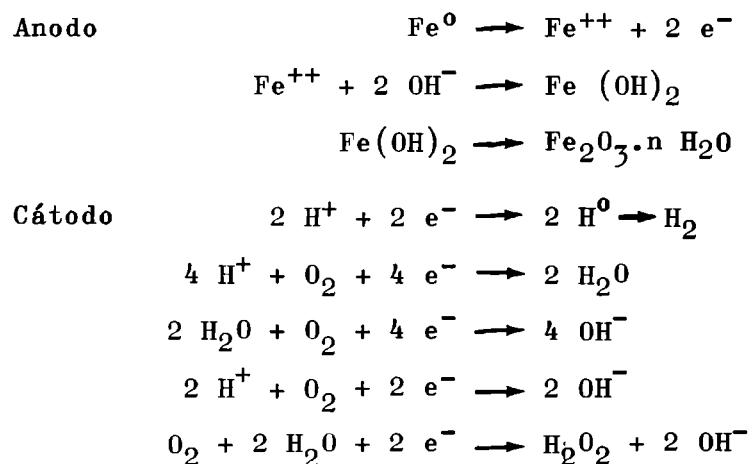
* Trabajo realizado con subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y por convenio con la Armada Argentina.

** Jefe de la Sección Tecnología de Pinturas del LEMIT.

INTRODUCCION

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

Para el caso particular del acero, la tendencia es la de convertirse en óxidos de hierro hidratados; el metal tiende a alcanzar la forma del óxido más estable. Al sumergirlo en un electrolito como el agua de mar, se produce un proceso de corrosión de carácter esencialmente electroquímico, por el cual aparecen zonas anódicas (lugar donde se disuelve el metal) y zonas catódicas (donde se produce la reducción de los iones del electrolito), con circulación de corriente desde las primeras a las segundas. Las reacciones más importantes que tienen lugar son las siguientes:



Ya que el proceso de corrosión es en esencia el de formación de una pila, se puede representar gráficamente el circuito eléctrico formado. El mismo diagrama tanto las

fuerzas impulsoras de la corrosión como las resistencias existentes en el sistema y que se oponen a ellas. Para el caso de una pila formada sobre zonas de un panel o chapa de acero sin revestir, el circuito es el que se indica en la figura 1, denominado sistema en corrosión libre (1).

Aplicando las leyes de Kirchoff, se puede calcular el valor teórico de las corrientes de corrosión mediante la fórmula:

$$i_c = \frac{E_a - E_c}{R_a + R_c}$$

donde i_c es la intensidad de las corrientes de corrosión, E_a es el potencial anódico, E_c es el potencial catódico, R_a es la resistencia del ánodo y R_c la resistencia del cátodo. La reacción se inhibe naturalmente al cabo de un cierto tiempo si el panel está sumergido en un electrolito sin agitación, ya que la formación de productos de corrosión aumenta la resistencia anódica, disminuyendo el valor de i_c . Pero si el electrolito fluye libremente sobre el panel, arrastra los productos de corrosión formados favoreciendo la despolarización del ánodo, lo que permite que la reacción prosiga.

Es evidente entonces que una de las formas de evitar la corrosión es inhibir la reacción de disolución del ánodo, aumentando paralelamente la resistencia catódica; esto se logra recubriendo el acero con una película de pintura anticorrosiva de espesor suficiente y aislándola así del medio corrosivo. Aún cuando la aplicación se realice cuidadosamente, es imposible evitar poros en la película; en esos poros comienza la acción destructora del medio, agravada por convertirse en zona anódica, rodeada de una catódica perfectamente protegida. El circuito equivalente que corresponde a este caso es el de la figura 2.

En la carena de un barco es inevitable la aparición de zonas anódicas y catódicas, dadas las características constructivas: en la popa se forma un par bronce-acero entre la hélice y el casco, en otras hay discontinuidad de la película de pintura, falta de espesor adecuado (zonas de

FIG. 1

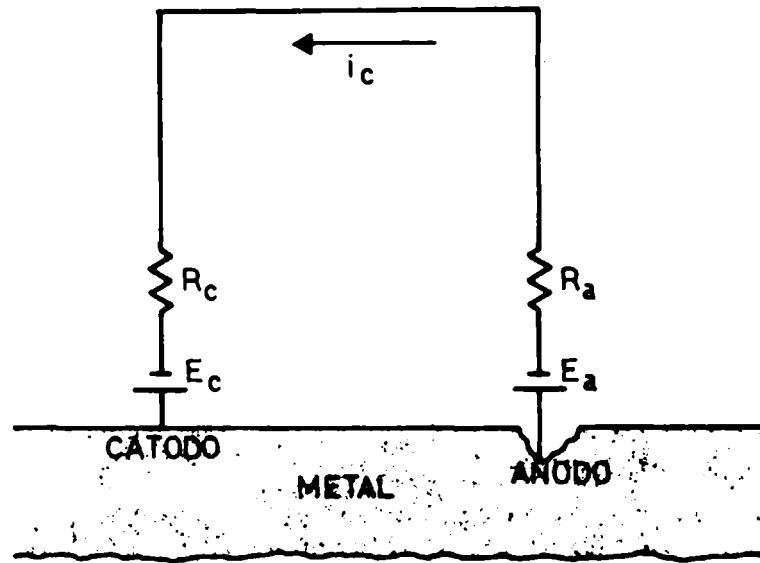
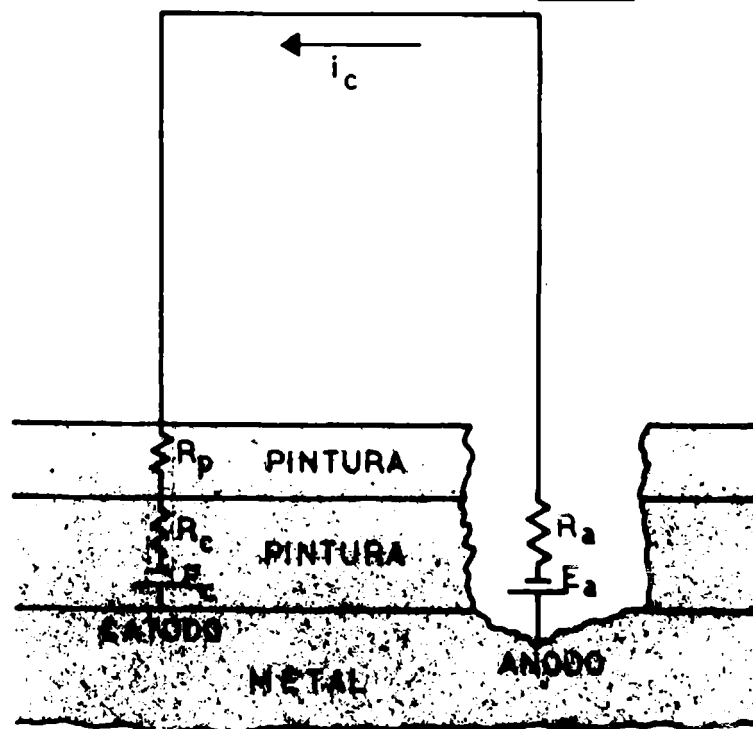


FIG. 2



apoyo del casco cuando está en dique seco o en la etapa constructiva previa a la botadura) o una vez botado. Es necesario aclarar que, en la mayoría de los casos, las condiciones en que se realizan las operaciones de pintado no son las ideales dado que se efectúan al aire libre, sujetas a las variaciones atmosféricas, lo que puede traer como consecuencia mala adhesión de la película aplicada, por ej. sobre superficies húmedas.

Una vez el barco en servicio, el casco puede sufrir rozamientos y golpes, los que producen deterioro o desprendimiento de la película de recubrimiento.

Finalmente, otro motivo de deterioro es la disminución de efectividad de la pintura antiincrustante, lo que trae como consecuencia la progresiva fijación de organismos.

Las zonas de desprendimiento o rotura del film son anódicas con respecto al resto del casco perfectamente pintado y protegido, produciéndose un tipo peligroso de corrosión, denominado "pitting" o picado, que disminuye el espesor de la chapa y por lo tanto la resistencia en esa zona. Es evidente entonces que, además de recurrir a pinturas para lograr la protección completa del casco de un barco, es conveniente complementar su acción con la desarrollada por un sistema de protección catódica, que reduce considerablemente la velocidad con que se corroe el metal expuesto ya que actúa anulando o disminuyendo al mínimo la intensidad de la corriente galvánica en esos puntos. El circuito equivalente que corresponde a una chapa pintada a la que se ha aplicado protección catódica es el de la figura 3.

Aplicando las reglas de las mallas, se obtiene una ecuación que da el valor teórico de la intensidad de la corriente de protección necesaria:

$$i_p = \frac{E_a - E_c}{R_c + R_p}$$

donde E_a , E_c y R_c tienen el mismo significado que el de la ecuación anterior, e i_p es el valor de la intensidad de corriente de protección (2).

En este caso hay que sumar a la resistencia catódica (para vencer la cual es necesario aplicar un sobrepotencial)

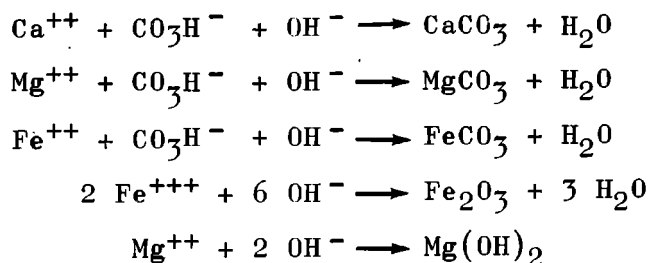
la resistencia de la película de pintura R_p aplicada, que es función de la resistencia eléctrica del vehículo y del espesor de película.

Si bien es cierto que este sobrepotencial es necesario en el caso del acero sin revestimiento, no puede exceder para un panel pintado de ciertos valores límites a riesgo de producir electroósmosis, favoreciendo así el pasaje de electrolito a través de la membrana por efecto de la corriente eléctrica (3). Es decir que a la permeabilidad natural del revestimiento se suma la acción provocada por una determinada diferencia de potencial. El efecto es el ampollado de la película y la consiguiente pérdida de adhesión y desprendimiento.

Es por lo tanto muy importante regular el potencial para alcanzar el valor de protección sin producir electroósmosis. Por otra parte en el cátodo se producen iones oxhidrilo y el pH alcanzado resulta función de la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo. Esto constituye un factor limitante al uso de pinturas, debiéndose destacar las pinturas oleorresinosas, que saponifican en medio alcalino.

Si el objeto sumergido no se protege con pintura u otro tipo de revestimiento, la elevación del pH en la interfase cátodo-electrolito produce la precipitación de sales de calcio y de magnesio sobre la superficie catódica.

Las reacciones probables son las resumidas a continuación (4, 5):



La composición química final, de la cual dependen las características de adherencia y de dureza del depósito, es función de la densidad de corriente. Este depósito actúa

aumentando la resistencia catódica y disminuyendo los requerimientos de corriente, complementando la protección que ejerce el sistema.

En el presente trabajo se ha enfocado experimentalmente no sólo el comportamiento de sistemas de pintado que habían sido ensayados anteriormente sin protección catódica, sino también el caso de la protección del acero sin pintar y sumergido en agua de mar.

PARTE EXPERIMENTAL

Las experiencias fueron realizadas en la balsa de ensayo de pinturas marinas que el LEMIT posee en Mar del Plata sumergiendo las probetas durante un año (período mayo de 1970 a mayo de 1971).

Formulaciones utilizadas, esquemas de pintado y forma de aplicación de las pinturas.

Se utilizaron tres formulaciones, seleccionadas entre las que habían cumplido la exigencia del ensayo en balsa en años anteriores, pero cuyo comportamiento frente a sistemas de protección catódica no se conocía. Son respectivamente las pinturas AC-2, AC-3 y AC-4, cuya composición se indica en la tabla I.

La cuarta formulación es una pintura epoxi-bituminosa de dos componentes (AC-1). El pretratamiento es un Wash-primer vinílico de eficiencia comprobada.

En todos los casos la aplicación se realizó a pincel, sobre chapa de acero doble decapada, arenada y desengrasada, con 24 horas de secado entre manos. Para la pintura epoxibituminosa, el tiempo de secado entre la última mano y la inmersión en agua fue de siete días. En la tabla II se indican los esquemas utilizados y el número de manos aplicadas en cada caso.

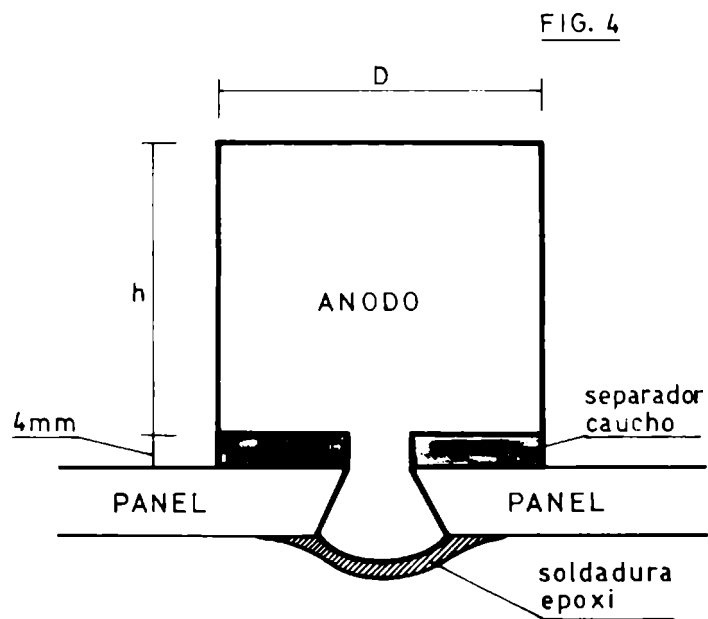
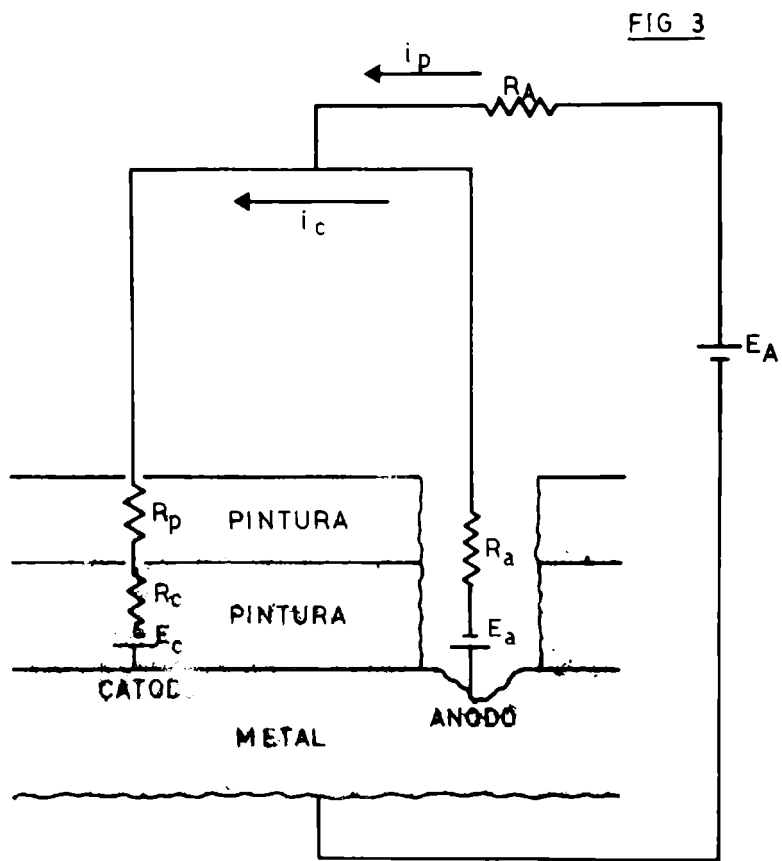


TABLA I. FORMULACIONES DE LAS PINTURAS ENSAYADAS

	AC - 2	AC - 3	AC - 4
Vehículo.....	30,0 **	44,8 ***	44,8 ***
Pigmento:			
Oxido férrico.....	16,5	----	3,7
Cromato básico de cinc.....	16,5	----	----
Tetroxicromato de cinc.....	----	9,6	8,0
Oxido de cinc.....	4,0	----	----
Barita (BaSO ₄).....	4,0	----	----
Estearato de aluminio.....	4,0	----	----
Asbestine 3 X.....	----	2,1	----
Plastificante:			
Difenilo clorado.....	2,0	----	----
Fosfato de tricresilo.....	----	1,7	1,7
Solventes:			
Metil-isobutil-cetona.....	----	20,9	20,9
Tolueno.....	11,5	20,9	20,9
Xileno.....	11,5	----	----

* g/100 g de pintura

** Vehículo barniz fenólico y caucho clorado 20 cP (4/1)

*** Vehículo resina vinílica VAGH

TABLA II
ESQUEMAS DE PINTADO DE LOS SISTEMAS ENSAYADOS

Pintura	Arenado	Wash-primer vinílico	Fondo (manos)	Antifouling	Antifouling (manos)
AC-1	sí	sí	2	sí *	2
AC-2	sí	sí	2	sí *	2
AC-3	sí	sí	2	sí **	2
AC-4	sí	sí	2	sí **	2

* Pintura antifouling oleoresinosa (tabla III)

** Pintura antifouling vinílica (tabla III)

TABLA III
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES *

	Pintura AF oleoresinosa	Pintura AF vinflica
Vehículo:		
Rosin WW.....	27,9	6,0
Resina VYHH.....	--	6,0
Pigmento:		
Oxido cuproso.....	29,3	50,0
Verde de Schweinfurt...	--	10,0
Oxido de cinc.....	2,9	--
Oxido férrico.....	11,5	--
Estearato aluminio.....	2,3	--
Plastificante:		
Oleato de mercurio.....	7,8	--
Fosfato de tricresilo..	--	1,5
Solventes:		
Metil-isobutil-cetona..	--	13,2
Tolueno.....	9,1	13,3
Aguarrás mineral.....	9,2	--

* g/100 g de pintura

La composición de las pinturas antifouling de terminación se indica en la tabla III. Se trata de dos pinturas antiincrustantes, formuladas con vehículo oleorresinoso (colofonia/oleato de mercurio) y vinflico (colofonia/resina vinflica), cuya eficacia protectora fue comprobada en experiencias anteriores.

Los espesores de fondo anticorrosivo y pintura antiincrustante aplicados, así como el espesor total de película, se consignan en las tablas IV y V.

Cálculo del peso, forma y tamaño de los ánodos utilizados.

Para este cálculo se utilizan los valores de requerimiento de corriente ya obtenidos por otros autores (6) (7), en función del tipo y calidad del recubrimiento utilizado. Como estas referencias fijan valores máximos y mínimos, se ha adoptado el criterio de tomar el valor promedio de ambos, que corresponde a un valor de eficiencia de la pintura del 50 por ciento. Los resultados obtenidos en ensayos anteriores sin ánodos nos hacían presumir que se estaba muy por encima de estos valores (8).

Aplicando las leyes de Faraday, se puede calcular la cantidad de corriente necesaria teóricamente para proteger una chapa pintada con determinado recubrimiento durante el término de un año. Para obtener el valor práctico o real debe considerarse además la eficiencia del metal utilizado, que para el cinc es de 90-95 por ciento y para el magnesio de 50-55 por ciento. En la tabla VI se resumen las características de peso, volumen y dimensiones de los ánodos utilizados. En la tabla VII se indica la composición química (y en particular las impurezas) de los metales empleados, determinada por análisis espectroquímico.

De las experiencias de Wilson (9) se obtuvo la información necesaria para la elección de la forma de los ánodos. Dicho autor proporciona las fórmulas empíricas que permiten calcular como se distribuyen las corrientes protectoras en los cátodos de sistemas con protección catódica.

Los ánodos se prepararon con forma cilíndrica, con una relación diámetro-altura (D/h) de 1,67 para ambos metales, debido a que el volumen de magnesio es apreciablemente superior al de cinc, logrando de esta manera que los ánodos sean comparativos desde el punto de vista del ensayo.

La construcción de los mismos se realizó por torneado de barras de metal y se fijaron al panel por remachado de un perno especial que forma una sola pieza con el ánodo a colocar. El contacto perfecto fue verificado posteriormente utilizando un "tester" para medidas de conductividad. El lugar donde aparecía la cabeza del remache en la parte posterior, fue protegido antes de la inmersión rellenándolo con una soldadura epoxídica en frío de tipo dos componentes.

TABLA IV
ESPEORES DE PELICULA PROMEDIO *

Pintura	Anodo	Esesor fondo (μ)	Esesor AF (μ)	Esesor total (μ)
AC-1	Zn	200-210	55-58	255-268
	Mg	210-212	55-60	265-282
AC-2	Zn	149-152	58-60	207-212
	Mg	140-150	55-60	195-210
AC-3	Zn	92-95	41-42	133-135
	Mg	80-90	40-42	115-152
AC-4	Zn	70-72	40-41	110-115
	Mg	68-78	40-45	108-121

* Anodos separados del panel

TABLA V
ESPESORES DE PELICULA PROMEDIOS*

Pintura	Anodo	Espesor fondo (μ)	Espesor AF (μ)	Espesor total (μ)
AC-2	Zn	145-150	55-60	200-210
	Mg	145-150	57-60	202-210
AC-3	Zn	74-78	58-60	132-138
	Mg	76-80	55-60	131-140

* Anodos colocados directamente sobre el panel

TABLA VI
CARACTERISTICAS DE LOS ANODOS DE CINC Y DE MAGNESIO APLICADOS SOBRE PANELES METALICOS

Anodo	Tipo de panel	Densidad (g/cm ³)	Peso del ánodo (g)	Dimensiones		D/h	Volumen (cm ³)
				Diámetro (cm)	Altura (cm)		
Zn	Pintado	7,14	50,7	2,46	1,50	1,64	7,11
Mg	Pintado	1,74	55,0	3,48	2,12	1,64	20,16
Zn	Sin pintar	7,14	210,0	4,00	2,44	1,64	50,14
Mg	Sin pintar	1,74	155,0	5,44	3,32	1,64	77,16

TABLA VII

COMPOSICION QUIMICA DE LOS ANODOS EMPLEADOS (g/100 g)
DETERMINADA POR ANALISIS ESPECTROQUIMICO

Elemento	Anodos de Zn	Anodos de Mg
Aluminio	0,025	0,001
Bario	-	< 0,0001
Cadmio	0,02	-
Calcio	-	< 0,0001
Cobre	0,005	0,001
Estaño	0,010	-
Hierro	0,002	0,005
Silicio	-	< 0,0005
Cinc	Resto	< 0,0001
Magnesio	0,01	Resto

Procediendo como se ha expresado, se evitó fundir el metal y por lo tanto aumentar las impurezas del mismo como consecuencia de esta operación. También se eliminaron los contactos de hierro galvanizado, evitando así el peligro de formación de pilas locales de hierro-magnesio o hierro-cinc, al disolverse, por acción del electrolito, la película protectora.

Para evitar el desarrollo de una alta densidad de corriente en las zonas inmediatas al ánodo si éste se apoya directamente sobre la chapa pintada, se lo separó de la superficie con una arandela de caucho sintético de 4 mm de espesor. Además se colocaron paneles adicionales con ánodos directamente apoyados sobre la pintura. En este caso solamente se duplicaron los paneles pintados con las pinturas AC-1, AC-2 y AC-3 para el cinc y AC-2 y AC-3 para el magnesio, por falta de lugar en la balsa experimental. El esquema de armado final de los ánodos se indica en la figura 4.

Para evaluar el grado de ataque que sufre el metal por acción del electrolito, se colocaron además ocho ánodos

de cada metal, previamente pesados, sobre paneles de acrílico, arenados y pintados con pinturas antiincrustantes, y sujetados con un vástago roscado con tuerca de plástico; los mismos quedaron separados del panel mediante una arandela de caucho sintético, de 2 mm de espesor, para evitar el contacto directo entre el metal y la pintura. Estos testigos fueron retirados a intervalos regulares, evaluando por diferencia de peso el ataque que el medio electrolítico ejercía sobre el metal. Previo a la pesada final los ánodos fueron tratados con una solución decapante de la siguiente composición (10):

Acido crómico	180 g
Nitrato de plata	5 g
Acido nítrico (d:1,38)	1 cm ³
Agua hasta completar 1000 g.	
Temperatura del baño 60°C.	
Tiempo de inmersión: 5-10 minutos.	

Luego del tratamiento, los ánodos se lavaron con agua y se pesaron al 0,01 g. Como parte del metal se disuelve por acción del baño decapante, se coloca también un testigo en las mismas condiciones que el ánodo ensayado. Los valores de pérdida de peso de los ánodos testigo se indican en la tabla VIII.

Además, para observar el comportamiento de los ánodos sobre el acero sin pintar, se colocaron también muestras de los dos metales sobre paneles de acero doble decapado, calculando la cantidad de material necesario para protegerlos durante un año. Como la acción del ánodo se manifiesta sobre la cara directamente expuesta a él, se pintó la parte posterior con una pintura resistente para evitar su ataque. En este caso el ánodo también se separó del panel con una arandela de caucho de 4 mm. Al extraer los paneles cuando finalizó el ensayo, se tomaron muestras de las deposiciones que presentaban los mismos con el objeto de analizarlas.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Es evidente que, para el caso de las carenas de barcos, la protección catódica debe ser considerada como complementaria de la acción desarrollada por un buen sistema anticorrosivo marino.

En la discusión de los resultados se deberán tener en cuenta, en consecuencia, los tres aspectos fundamentales del problema: la acción desarrollada por el electrolito sobre el material anódico, las reacciones químicas que ocurren en el cátodo debido al potencial generado por el metal utilizado, y, finalmente, las fallas que se producen en la película protectora como consecuencia de los productos de reacción formados.

Acción del electrolito sobre el material anódico

El agua de mar contiene 34 g por mil de sólidos disueltos, de los cuales 19 g por mil corresponden a ión cloruro. El medio se caracteriza entonces por poseer una alta concentración de un anión muy reactivo con el cinc y magnesio (especialmente con este último), por lo que cabe esperar que un porcentaje apreciable del metal se disuelva por acción del electrolito, sin ser utilizado en la protección del metal de base. Este efecto se complementa con la presencia de impurezas catódicas con respecto a ambos metales, con formación de los pares correspondientes y disolución del material anódico. En éste caso la reacción electroquímica local está favorecida por la baja resistividad del electrolito, ya que este valor es de 22,7 Ω cm para el agua del puerto de Mar del Plata.

Durante las experiencias realizadas, se colocaron ánodos testigo, los que fueron retirados al cabo de 40, 80, 120, 200, 300 y 365 días. Los valores de pérdida de peso se han resumido en la tabla VIII para el caso del cinc, y representado gráficamente en la fig. 5. Una de las curvas corresponde a la pérdida de peso total, y la otra a la pérdida de peso por día. Puede observarse que la mayor pérdida de peso se produce al comienzo de la inmersión; hacia el final tiene lugar una estabilización, con una pérdida del orden de 0,05 g/día.

TABLA VIII

PERDIDA DE PESO DE LOS ANODOS DE CINCO TESTIGO (ENSAYO EN Balsa)

Anodo	Días de inmersión	Diferencia de peso (g)	Pérdida de peso testigo (g)	Pérdida de peso total (g)	Pérdida de peso (g/día)
1	40	0,55	0,04	0,51	0,120
2	80	0,79	0,04	0,75	0,093
3	120	0,89	0,04	0,85	0,070
4	200	1,39	0,04	1,35	0,069
5	300	1,49	0,04	1,45	0,050
6	300	1,59	0,04	1,55	0,050
7	365	1,58	0,04	1,54	0,050
8	365	1,69	0,04	1,65	0,050

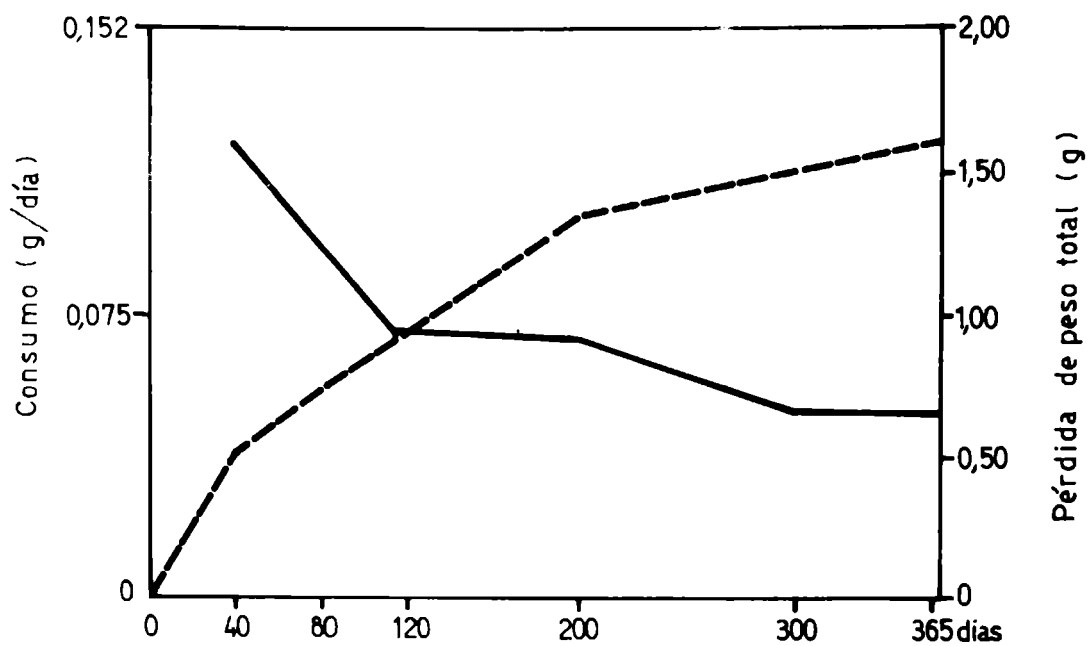


Fig. 5

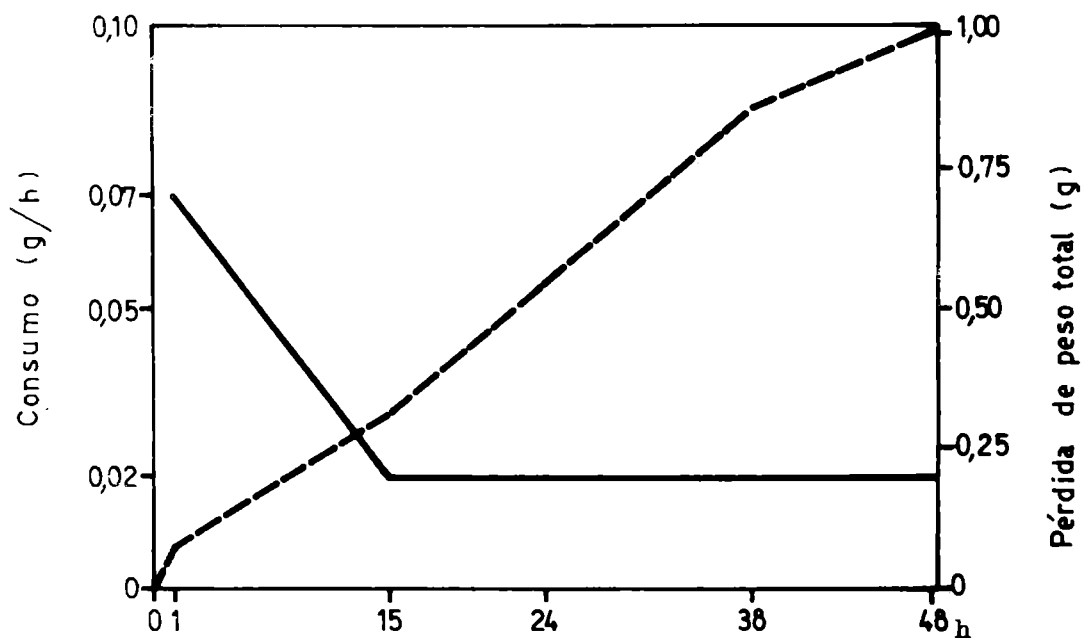


Fig. 6

TABLA IX
PERDIDA DE PESO DE LA MUESTRA DE MAGNESIO EN EL ENSAYO DE LABORATORIO*

Ensayo	Tiempo (h)	Diferencia de peso (g)	Pérdida de peso testigo (g)	Pérdida de peso total (g)	Pérdida de peso (g/día)
1	1	0,17	0,10	0,07	0,07
2	15	0,40	0,09	0,31	0,02
3	24	0,55	0,09	0,46	0,02
4	38	0,95	0,09	0,86	0,02
5	48	1,06	0,08	0,98	0,02

* Electrolito: solución NaCl 3 %; tiempo de inmersión, el indicado, con agitación constante del medio

Esta disminución de la disolución podría deberse a la formación de productos de corrosión que aíslan el ánodo del medio mientras permanecen adheridos a su superficie.

En las figuras 7, 8 y 9 pueden observarse macrofotografías de ánodos testigo de cinc, colocados sobre panel inerte, al cabo de 30, 200 y 365 días de inmersión, respectivamente. El ataque del metal por el electrolito se localiza en determinados puntos, que aparentemente corresponden a lugares donde se han formado pilas locales.

A pesar de esta circunstancia, el ataque que sufre el material anódico, en el caso del cinc, es muy bajo; alcanza, luego de 365 días, a un 2,3-2,5 % del peso total colocado, lo que representa un rendimiento de 97,5-97,7 %. Dado el carácter estático de la experiencia realizada, cabe suponer que ese rendimiento disminuirá, para el mismo material colocado en una carena, debido a las condiciones dinámicas existentes en servicio, donde a la acción del par hierro-bronce (casco-hélice) se suman los efectos producidos por la velocidad de desplazamiento del casco, turbulencia generada, elevada concentración de oxígeno, etc.

Se colocaron también muestras de ánodos de magnesio, con un promedio de peso de 35 g cada uno. Estos testigos se disolvieron en muy poco tiempo (fig. 11), antes de realizar la primera observación, por lo que es imposible evaluar la velocidad de disolución por efecto del electrolito. La fotografía de la figura citada fué tomada a los 15 días de comenzado el ensayo; los ocho ánodos están completamente atacados. A los 30 días de inmersión se habían disuelto completamente.

Para reemplazar el ensayo en ambiente natural, y tener una idea aproximada de la duración del material, se realizó una experiencia de laboratorio, utilizando como electrolito una solución de cloruro de sodio al 3 por ciento, con agitación constante y renovándola completamente al comienzo de cada ensayo. Las observaciones se realizaron luego de 1, 15, 24, 38 y 48 horas de inmersión, pesando el material. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla IX, y han sido representados gráficamente en la figura 6. Puede deducirse de dichos valores que el magnesio sumergido en las condiciones naturales del puerto de Mar del Plata se ha disuelto en aproxi-

madamente 25 días; cabe suponer que en dicho medio el ataque debe ser más rápido debido a la constante agitación y permanente renovación del electrolito.

Reacciones químicas que ocurren en el cátodo debido al potencial generado por el metal utilizado

Como consecuencia de las reacciones químicas que ocurren, se genera en la interfase cátodo-electrolito (o católito), una alta concentración de iones oxhidrilo. El valor final de pH alcanzado es función del potencial desarrollado por el ánodo; dicho pH tiene valor 9 para el caso del cinc y 10-12 para el magnesio (3). Si el cátodo está protegido mediante una película de pintura, ésta debe ser resistente al medio alcalino que se produce; en cambio si se trata de acero sin recubrir, dicho medio es altamente favorable para la protección. En estas condiciones se produce sobre la chapa un depósito compuesto fundamentalmente por óxido de hierro hidratado, carbonato e hidróxido de magnesio y carbonato de calcio (fig. 12), cuya dureza y adherencia dependerá de la densidad de corriente y del tiempo durante el cuál la corriente actúe. Así se aísla el cátodo del electrolito, disminuyendo la velocidad de corrosión y paralelamente el requerimiento de corriente necesaria para proteger la superficie.

El análisis de dicho depósito indica la siguiente composición:

	<u>Anodo de Cinc</u>	<u>Anodo de Mg</u>
Fe, como Fe ₂ O ₃ , %	64,00	44,80
Ca ⁺⁺ como CaO, %	0,70	5,20
Mg ⁺⁺ como MgO, %	1,40	3,20
CO ₂ , %	0,70	3,70
Sales solubles en agua, %	7,80	7,23
SO ₄ ⁼ y Cl ⁻ totales, %	3,82	3,30

El espesor del depósito es del orden de 40 a 50 micrones, y el mismo ha permanecido adherido durante el año de duración de la experiencia. No se ha producido desprendimiento por acción de los organismos incrustantes fijados, ni aún cuando los mismos fueron separados de la superficie con espátula.

Fallas que se producen en la película de pintura

No siempre es posible regular convenientemente el potencial desarrollado por el ánodo; en determinadas condiciones

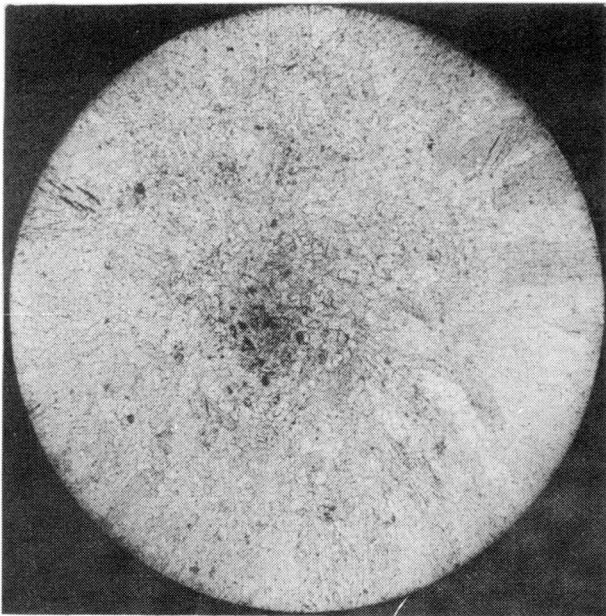
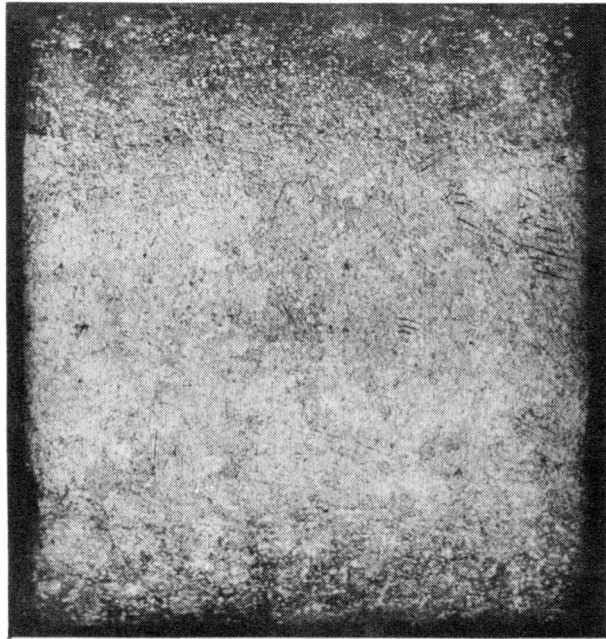


Fig. 7

Anodo testigo de cinc, colocado sobre panel inerte, luego de 30 días de inmersión: de costado (parte superior) y de frente (parte inferior)

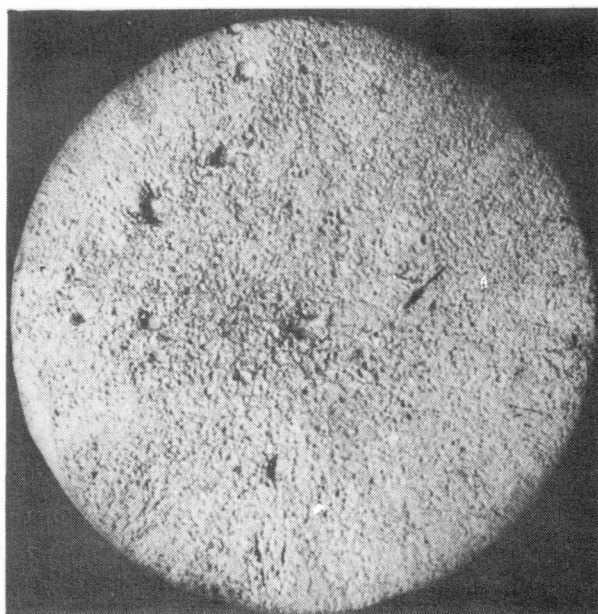
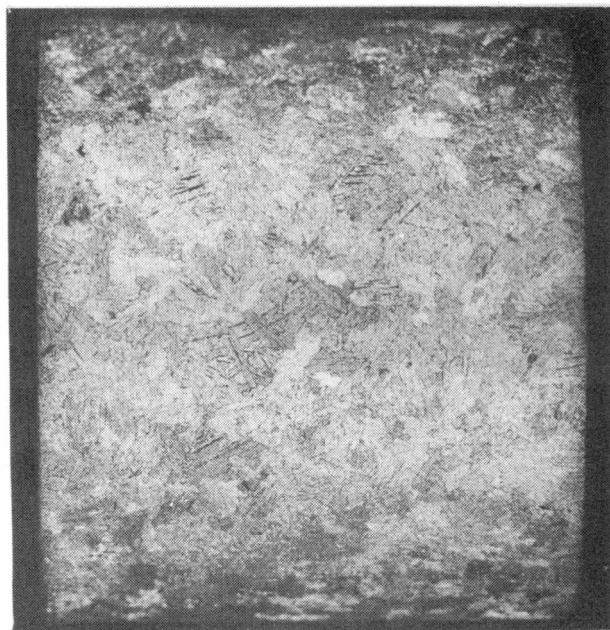


Fig. 8
Anodo testigo de cinc, colocado sobre panel inerte,
luego de 200 días de inmersión: de costado (parte su-
perior) y de frente (parte inferior)

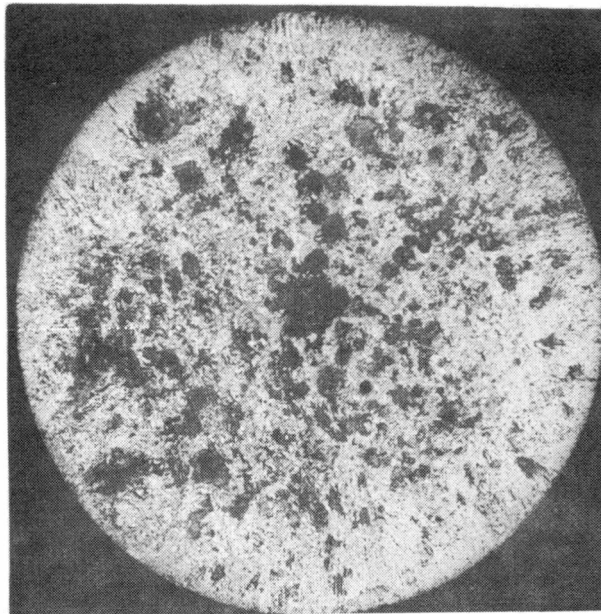
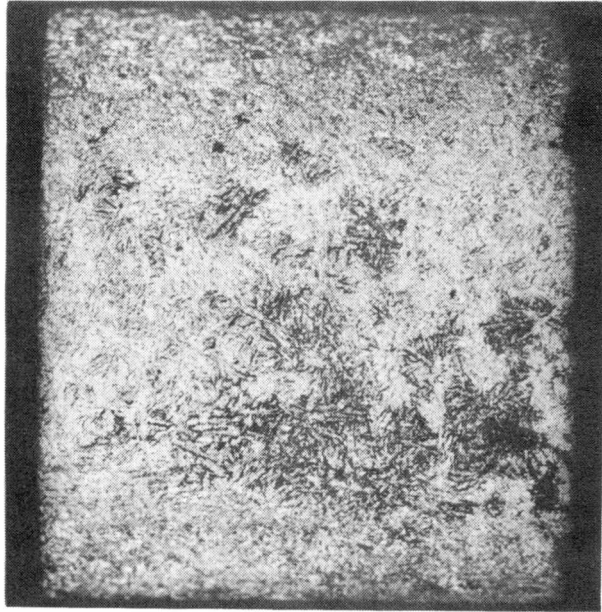


Fig. 9

Anodo testigo de cinc, colocado sobre panel inerte, luego de 365 días de inmersión: de costado (parte superior) y de frente (parte inferior)

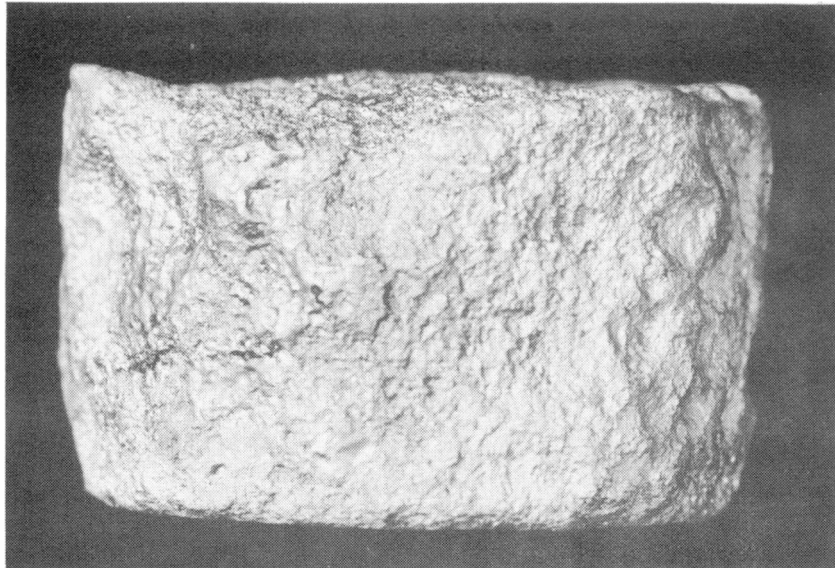
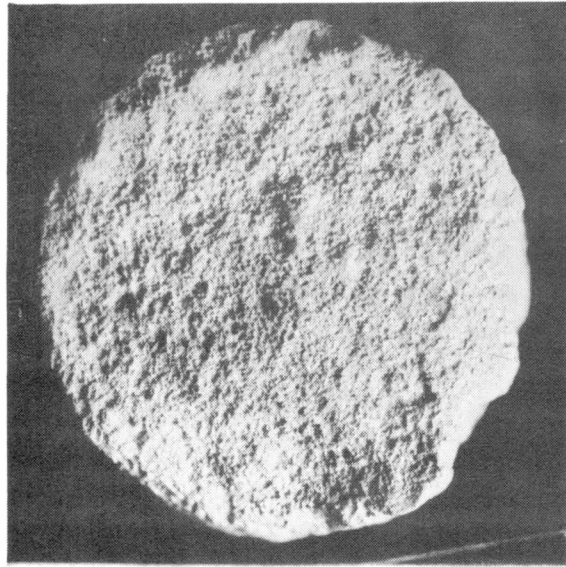


Fig. 10

Anodo de cinc, colocado sobre chapa de acero, sin protección de pintura, luego de 365 días de inmersión; de frente (parte superior) y de costado (parte inferior)

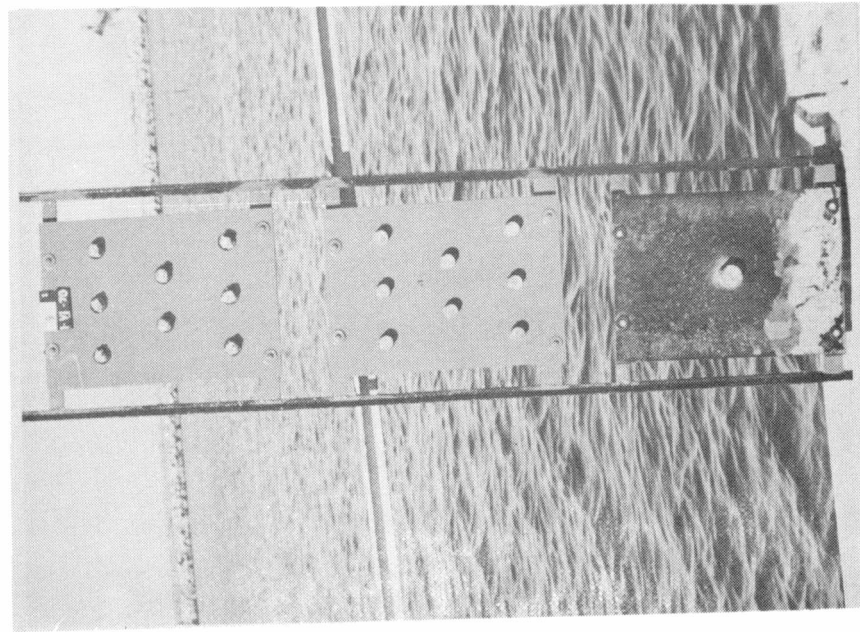


Fig. 11. Anodos testigo colocados sobre paneles inertes, 15 días de inmersión: los de magnesio (parte superior) con pronunciado ataque; los de cinc sin alteración (centro)

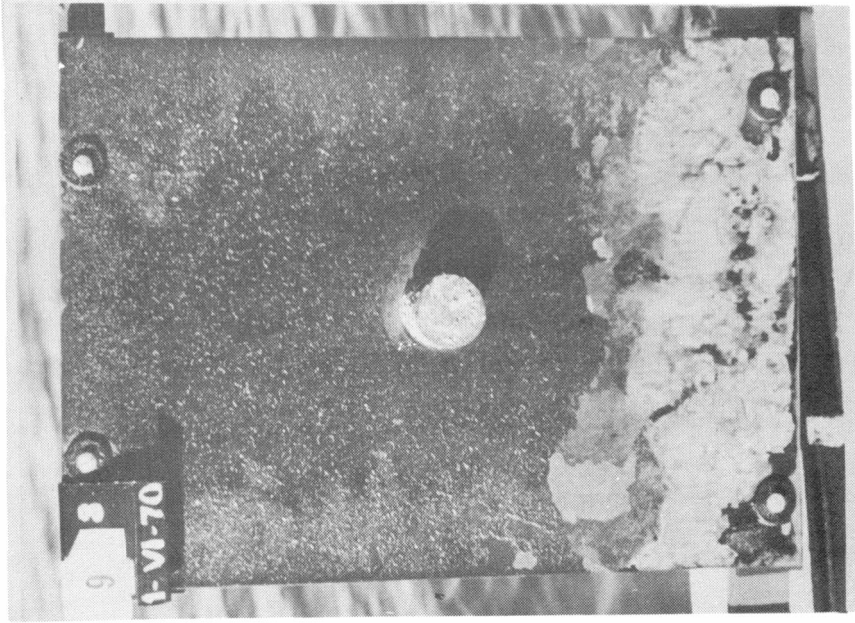


Fig. 12. Panel de acero sin pintar con un ánodo de cinc (15 días inmersión): puede observarse el depósito cálcico-magnésico que se forma en la parte inferior del mismo

puede tener lugar la aparición de un sobrepotencial, que influye desfavorablemente sobre la película de pintura.

El mismo provoca electroósmosis, y como consecuencia de este fenómeno el electrolito atraviesa el film en el mismo sentido de circulación de la corriente, es decir desde el medio hacia la superficie metálica, produciendo pérdida de adhesión de la película al sustrato y ampollado. Dentro de las ampollas se verifica la existencia de un medio fuertemente alcalino.

El pasaje del electrolito a través de la membrana semipermeable que constituye dicha película, depende en esencia de la naturaleza físico-química de la misma y de su espesor. En nuestro caso se han conjugado ambos factores, la elevada resistencia química de las pinturas utilizadas (resina fenólica, caucho clorado, vinílica y epoxídica) y el alto espesor aplicado (entre 120 y 250 μ), que reduce o elimina los poros, favoreciendo así la acción de barrera del film.

La observación de los paneles al cabo de 365 días de inmersión indica que:

a) En el caso de los correspondientes a ánodos de cinc, la película se presenta sin alteraciones en toda la superficie de la placa, incluidos los bordes; eliminada la misma con removedor, se observa el metal sin ataque.

b) Para los ánodos de magnesio, en cambio, sólo resiste sin alteración la película de pintura epoxibituminosa, y el panel correspondiente es el único que no muestra signos de ataque. En las otras tres pinturas se produce ampollado de la película en los bordes de los paneles, lo que coincide con la aparición de manchas en el metal, pero sin corrosión del mismo.

Es importante remarcar que esta performance se logra aún cuando la pintura antiincrustante no ha funcionado adecuadamente, pues se ha producido una importante fijación de fouling. Como las pinturas habían cumplido eficazmente con las experiencias previas, se presume que el espesor aplicado resultó insuficiente, por cuanto el mismo fenómeno se observa en las placas testigo; en ensayos anteriores dichas pinturas se manifestaron como eficaces. No existe evidencia hasta el presente de que la protección catódica sea causa de interfe-

rencia en la acción de la pintura antiincrustante .

Con respecto a la forma de colocación del ánodo (directamente sobre la película de pintura o separado de la misma por una arandela de caucho) no se evidencia diferencia de comportamiento ni acción local sobre dicha película en la zona inmediata al ánodo.

Como consecuencia de lo expuesto precedentemente se deduce que sólo son compatibles con la protección catódica por ánodos de sacrificio pinturas elaboradas con vehículos de alta resistencia química. Las posibilidades de elección son mayores cuando se utilizan ánodos de cinc; en el caso del magnesio sólo puede emplearse un revestimiento epoxi-bituminoso de alto espesor, el cual resiste los productos de reacción generados y actúa además como barrera frente al electrolito (agua de mar) que rodea a la estructura protegida.

Queda para una etapa futura el estudio de la influencia de la composición de la pintura epoxibituminosa sobre su resistencia a agentes químicos, y el relativo a la adhesividad de la pintura antiincrustante sobre la misma.

CONCLUSIONES

1.- Debido a su rápido deterioro por acción del electrolito, los ánodos de magnesio no pueden ser utilizados directamente para la protección catódica frente a agua de mar.

2.- El elevado potencial desarrollado por el magnesio frente a dicho electrolito, obliga a que las pinturas empleadas posean alta inercia química, a fin de evitar el deterioro de la película, y sean aplicadas en espesores no inferiores a 150 micrones.

3.- El cinc mostró en nuestras experiencias excelente comportamiento como material anódico y buena compatibilidad con todas las pinturas ensayadas.

4.- La pintura epoxibituminosa, aplicada sobre acero

arenado y con pretratamiento de wash-primer vinílico, evidenció poseer buena resistencia, ya sea que se emplee magnesio o cinc como material anódico.

5.- Las pinturas anticorrosivas para carena formuladas con vehículo vinílico o con barniz de resina fenólica-aceite de tung y caucho clorado (20 cP) no parecen ser afectadas por los procesos que tienen lugar como consecuencia de la utilización de protección catódica por ánodos de sacrificio. Sólo se observa ampollado en los bordes de los paneles protegidos con ánodos de magnesio, a pesar de que los mismos han actuado durante un lapso reducido debido a su rápida disolución.

BIBLIOGRAFIA

1. Sudrabin, L. - Some effects of cathodic protection on conventional paints. *Corrosion*, 8, 109-114, 1952.
2. Caprari, J. J. - Protección catódica del acero sumergido en agua de mar. *Navitecnia*, XXV, nº 2, 214-222, marzo-abril 1971.
3. Morgan, J. H. - *Cathodic protection*, 46, 1960. Macmillan Co, New York.
4. Guillen Rodrigo, M. - Estudio de algunas variables que afectan la protección catódica del acero en agua de mar. *Afinidad*, XXIII, 243, 217-225, 1966.
5. Schwerdtfeger, W y Manuele, R. - *J. Research N.B.S.*, 65, 3, 1951.
6. Armada Argentina. D.G.M.N. - Normas para el uso y conservación del material de casco, electricidad y máquinas navales (NOCEM), Capítulo 61, 121, 1969.
7. Graham, D., Cook, V. y Preiser, H. - Cathodic protection in the U.S. Navy, Research, development, design. *Trans. Soc. Nav. Arch. and Mar. Eng.* 64, 241-317, 1956.
8. Rascio, V. y Caprari, J. J. - Influencia del pretratamiento

to del acero y del esquema de pintado utilizado. LEMIT, 4-1970, 57-91 (Serie II, nº 169).

9. Wilson, C. - The distribution of current densities at the cathode surfaces of cathodic protection systems. Anticorrosion, 17, nº 2, 23-26, 1970.
10. Murette, D., Guillen, M. y Hache, A. - Contribución al estudio de la protección catódica del acero sumergido en agua de mar. Revista del Instituto del Hierro y del Acero, XVI, 83, 1963.

AGRADECIMIENTO

El autor del presente trabajo agradece la colaboración prestada por el Capataz del Taller del LEMIT, señor Bevilacqua en la preparación de los ánodos, y por los señores Químico M. Chiesa, Ing. Quím. E. Saavedra y A. Zuppa para la realización de la parte experimental y observaciones..

MEDIDA DE COLOR DE
PÉLICULAS DE PINTURA *

Dr. Walter O. Bruzzoni **

Ing. Quím. Jorge F. Giunta

- * Una comunicación sobre este trabajo fué presentada al XI Simposio de Alterabilidad de Materiales, La Plata, 1971.
- ** Jefe de la División Pinturas del LEMIT.

INTRODUCCION

Las exigencias de una tecnología en constante avance en el campo de los materiales de recubrimiento han creado la necesidad de emplear métodos cada vez más precisos en el control de las diferentes características de los productos.

Uno de los factores importantes que condicionan la capacidad decorativa de una cubierta protectora es la permanencia del color original durante la vida útil de la misma.

La determinación práctica del color de una película se realiza corrientemente por comparación visual frente a colores patrones (cartas de colores) (1, 2, 3) o a muestras tipo. Estos métodos dan lugar a frecuentes discrepancias debido a su falta de precisión, al estar influenciados por varias fuentes de error, entre las que merecen citarse las condiciones particulares del operador, las variaciones en las condiciones de iluminación y observación, etc.

Por ese motivo se han adoptado métodos de medición más exactos. Los mismos fijan las características de las fuentes de iluminación, condiciones de exposición y de observación, etc. (4) y han posibilitado la construcción de dispositivos fotoeléctricos adecuados que conducen a parámetros reproducibles y significativos, existiendo una relación directa entre un color dado y dichos parámetros (5, 6).

El color puede ser definido como un atributo de la experiencia visual, que permite describir sus dimensiones, matiz o tinte (hue), luminosidad (lightness) y saturación (saturation), siendo los restantes aspectos de la experiencia visual la extensión y la duración.

Para nosotros el color significa un cierto tipo de luz y su efecto sobre el ojo humano, y lo que es más importante aún, la percepción de dicho efecto por la mente. Es decir, el color es la resultante de las modificaciones físicas de la luz por colorantes (objetos físicos) observadas por el ojo humano e interpretadas por la mente.

De allí que en el estudio del color puedan diferenciarse tres tipos de características o propiedades: físicas, psicológicas y psicofísicas.

Las características físicas no tienen ninguna relación con el observador y pueden ser evaluadas por un sistema óptico adecuado (espectrofotómetro → curva espectral). Las psicológicas, por el contrario, son eminentemente subjetivas, y al depender directamente del observador no pueden ser determinadas (ojo humano → percepción del color de la superficie). Por último, las características psicofísicas, que resultan ser intermedias entre ambas, pueden ser evaluadas, pero su significado es psicológico (colorímetro triestímulo → valores triestímulo X, Y, Z).

Hunter (7) describe los atributos psicológicos del color mediante los siguientes términos:

Luminosidad (lightness): es el atributo que permite clasificar a una superficie de color como equivalente a un gris de la serie que va del blanco al negro.

Saturación (saturation): es una propiedad de la superficie coloreada que nos da la diferencia de color con respecto al gris de la misma luminosidad.

Matiz o tinte (hue): es un atributo que permite identificar al rojo, verde, azul, amarillo, púrpura, o uno intermedio.

Cromaticidad (chromaticness): está determinada por la combinación matiz-saturación en una misma propiedad.

Se conocen diferentes sistemas de color o espacios de color, que son sistematizaciones tendientes a facilitar el estudio de este tema. Uno de ellos es el sistema CIE (8).

El Comité de Colorimetría de la CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) ha normalizado en dicho sistema tres componentes de la experiencia visual, para ser utilizados en colorimetría (9). Los mismos son la fuente de iluminación, el observador y las condiciones de iluminación y recorrido de los rayos luminosos.

Como fuentes fueron fijadas tres iluminaciones standard designadas como fuentes CIE A, B y C, cuya definición espectral se puede consultar en "Measurement of color" (10): la

fuente A representa una luz artificial promedio; la fuente B, la luz solar de mediodía; y la fuente C, la luz promedio de un día completamente nublado.

La elección de la fuente de iluminación se hace de acuerdo a las condiciones de exposición a que estará sometida la superficie de color. Para determinar apariencia de objetos se utiliza la fuente C, cuya energía corresponde a la del cuerpo negro a una temperatura de 6740 °K.

Al observador standard se lo define en término de tres funciones de la longitud de onda, \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} .

Las condiciones de iluminación y recorrido de los rayos luminosos, para el caso de apariencia de objetos, son incidencia a 45° y reflexión normal a la superficie de color.

La CIE fija tres parámetros a los cuáles se pueden reducir las observaciones realizadas en las condiciones establecidas. Son los valores triestímulo, definidos matemáticamente de la siguiente manera:

$$X = \frac{\int_0^{\infty} \bar{x}_{\lambda} C_{\lambda} R_{\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} \bar{y}_{\lambda} C_{\lambda} d\lambda} \quad Y = \frac{\int_0^{\infty} \bar{y}_{\lambda} C_{\lambda} R_{\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} \bar{y}_{\lambda} C_{\lambda} d\lambda}$$

$$Z = \frac{\int_0^{\infty} \bar{z}_{\lambda} C_{\lambda} R_{\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} \bar{y}_{\lambda} C_{\lambda} d\lambda}$$

en donde:

\bar{x}_{λ} , \bar{y}_{λ} , \bar{z}_{λ} son funciones de distribución que representan montos de colores o estímulos CIE primarios, requeridos por el observador CIE standard para lograr el color entre bandas de longitud de onda correspondientes al espectro visible en el espectro equienergético;

C_λ es el flujo radiante espectral correspondiente a la fuente CIE;

R_λ es la reflectancia espectral del objeto;

λ es la longitud de onda.

Los rangos de dispersión de los valores triestímulo son:

X: 0 - 98

Y: 0 - 100

Z: 0 - 118

La fotocolorimetría triestímulo resuelve los problemas de color basándose en dos principios muy relacionados entre sí. El primero establece que un color puede ser comparado con una cierta mezcla de tres radiaciones seleccionadas llamadas primarias. El segundo principio dice que si dos colores son comparados sucesivamente por mezcla de estas tres radiaciones, cuando los dos colores en forma simultánea son mezclados aditivamente por medios ópticos adecuados, pueden ser comparados con la suma de las dos mezclas de radiaciones primarias combinadas en forma similar.

Sean R (rojo), V (verde) y A (azul) las tres luces primarias, y sea M un color cualquiera. Si para obtener éste necesitamos la mezcla

$$M = 50 (A) + 40 (V) + 10 (R)$$

el color puede ser descrito simplemente del siguiente modo:

$$A = 50$$

$$V = 40$$

$$R = 10$$

siendo A, V y R los valores triestímulo equivalentes a X, Y, Z.

Los fotocolorímetros triestímulo utilizados para medir color de superficies opacas proveen los elementos espectrales equivalentes a la combinación observador CIE standard-fuente de iluminación CIE C.

Hunter (7) resolvió el problema disponiendo de una fuente de luz, a la que agrega un filtro y una fotocélula. El objetivo es entonces obtener una combinación fuente-filtro-fo-

fotocélula espectralmente equivalente a la respuesta del observador standard combinado con la fuente CIE C.

Matemáticamente debe verificarse que:

$$X = \bar{x} E_c = k_1 E_1 T_1 S$$

$$Y = \bar{y} E_c = k_2 E_1 T_2 S$$

$$Z = \bar{z} E_c = k_3 E_1 T_3 S$$

en donde:

\bar{x} \bar{y} \bar{z} funciones de la respuesta del observador CIE standard;

k constante de proporcionalidad;

E_c energía espectral de la fuente C;

E_1 energía espectral de la fuente del instrumento;

T transmitancia espectral de los filtros ideales; y

S respuesta espectral de la fotocélula.

PARAMETROS UTILIZADOS EN LA MEDIDA DE
COLOR Y DIFERENCIA DE COLOR (CIE, 1931)

Espacio de color

El color de las especies opacas se puede representar (fig. 1) en un espacio de tres ejes coordenados que son la luminosidad Y y las coordenadas cromáticas x y (4, 11).

Las coordenadas cromáticas están definidas como el monto de cada uno de los tres estímulos primarios, expresados como fracción del total. Matemáticamente resulta:

$$Y = Y \quad x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

La luminosidad es directamente el valor triestímulo Y.

Una completa descripción de un color en el espacio de color CIE incluye Y, x, y. La tercera coordenada cromática z queda implícitamente determinada, ya que se debe verificar la siguiente igualdad:

$$x + y + z = 1$$

En la fig. 2 está representado un plano cromático x y para un valor constante de la luminosidad Y.

Diferencias de color

Para cuantificar diferencias de color entre muestras, se acostumbra usar un valor representativo de esa diferencia. Hay distintas escalas para evaluar diferencias de color. En el presente trabajo se ha empleado la de Hunter(11) que define \vec{E} como el vector de diferencia de color, siendo:

$$\vec{E} = \Delta \vec{a} + \Delta \vec{b} + \Delta \vec{L}$$

con módulo

$$\Delta E = (\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2)^{\frac{1}{2}}$$

donde Δa y Δb representan el incremento o la disminución de los índices de cromaticidad, y ΔL la diferencia de índice de luminosidad.

Los mismos se definen:

$$\Delta L = L_1 - L_0$$

$$\Delta a = a_1 - a_0$$

$$\Delta b = b_1 - b_0$$

donde:

$$a = 1,75 K f_y (1,020 X - Y)$$

$$b = 0,70 K f_y (Y - 0,847 Z)$$

$$f_y = \frac{0,51 \cdot (21 + 0,2 Y)}{(1 + 0,2 Y)}$$

$$K = \frac{1}{f_y Y^{1/2}}$$

correspondiendo el subíndice 0 al patrón y el subíndice 1 a la muestra, o bien al original y al envejecido, respectivamente.

El significado geométrico del vector diferencia de

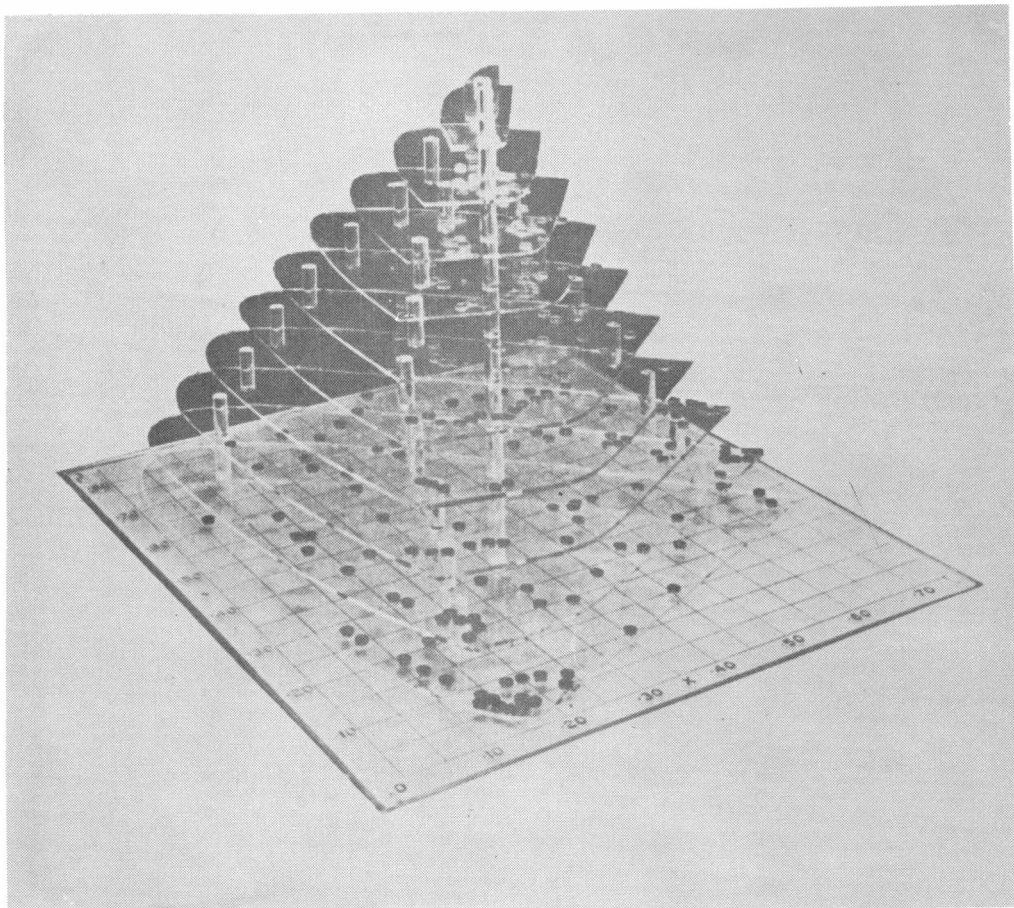


Fig. 1

Sólido de color

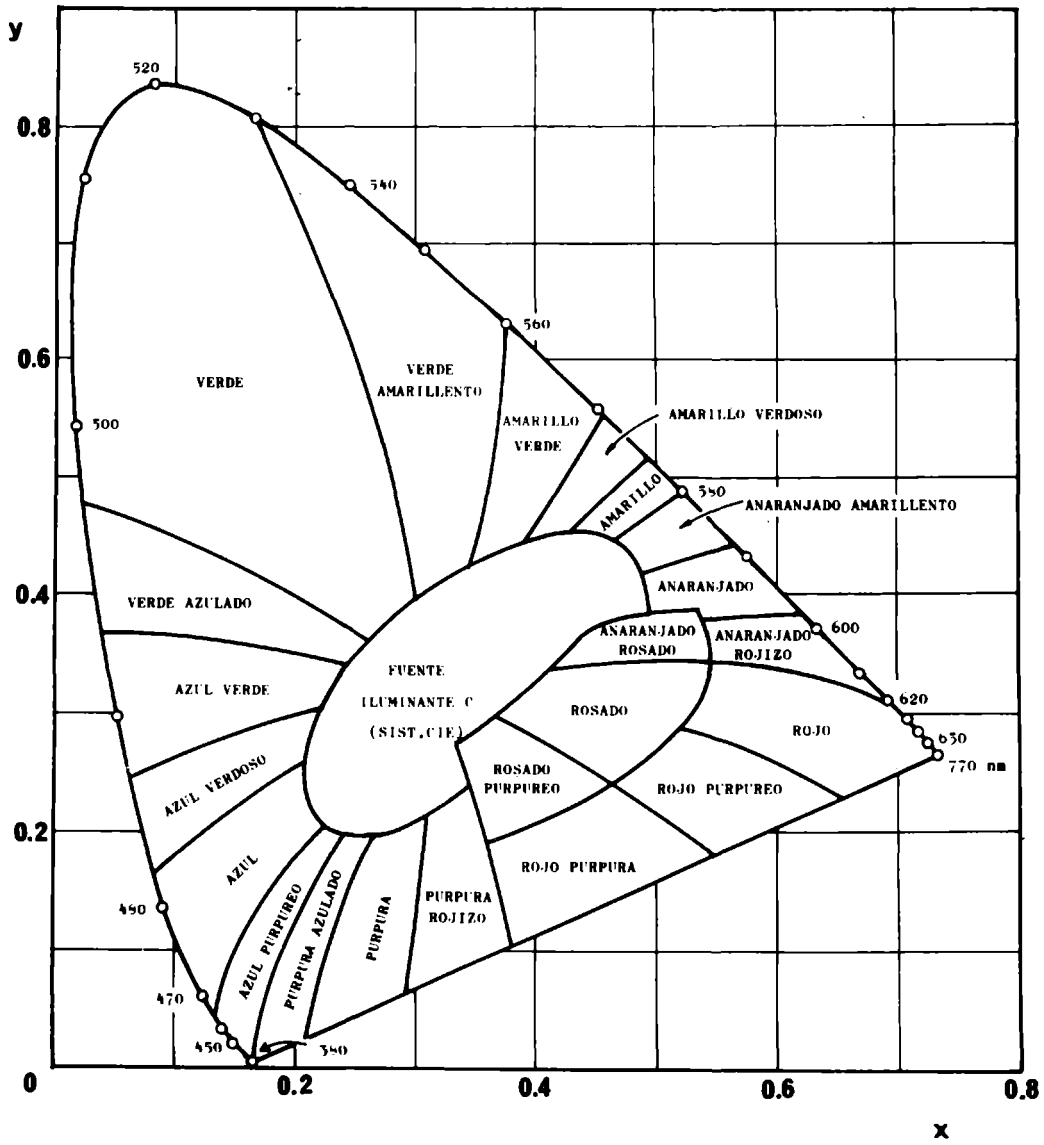


Fig. 2

Diagrama de cromaticidad CIE

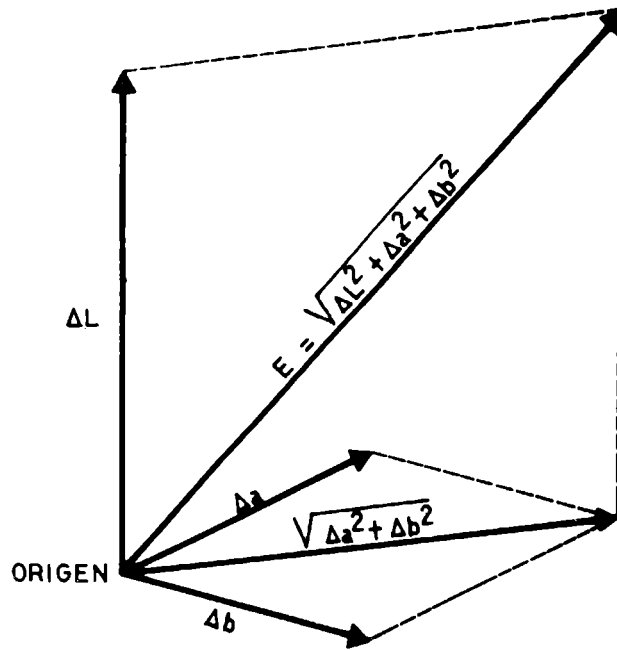


Fig. 3

Significado geométrico del vector diferencia de color.

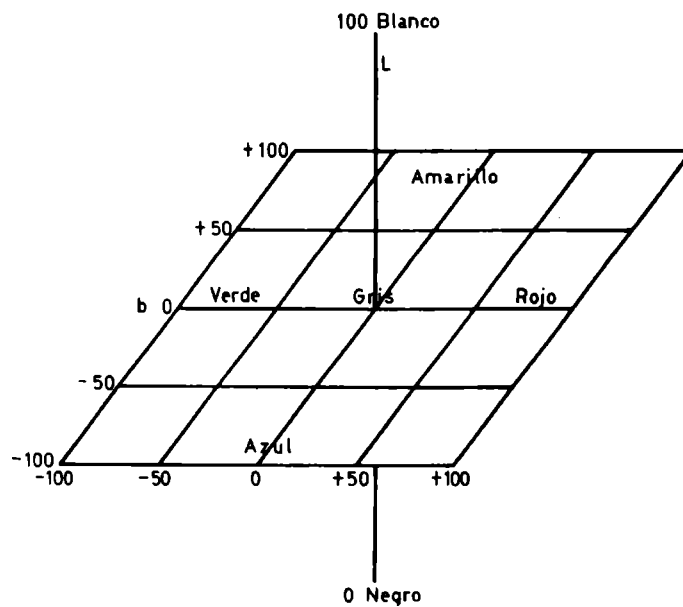


Fig. 4

Diagrama de las dimensiones de color L, a, b



Fig. 5.- Aparato Gardner para medida de color de películas de pintura

color es el que se representa en la fig. 3.

Generalmente las diferencias de color se representan con el escalar ΔE .

El signo de los incrementos de los índices tiene el sentido físico que se indica a continuación:

+ ΔL	más claro
- ΔL	más oscuro
+ Δa	menos verde (más rojo)
- Δa	menos rojo (más verde)
+ Δb	menos azul (más amarillo)
- Δb	menos amarillo (más azul)

La variación de los parámetros a, b, L está esquemáticamente representada en la fig. 4

PARTE EXPERIMENTAL

Mediante las experiencias y determinaciones realizadas aplicando la colorimetría triestímulo, se persigue como objetivo introducir en el control de las características de una película de pintura, una técnica que elimine los errores personales en la apreciación del color y que sirva para valorar la capacidad decorativa de un recubrimiento en función de la alteración de su color con el envejecimiento.

Al mismo tiempo se busca determinar como influyen el brillo y el tizado sobre dichos valores.

Descripción del aparato

El aparato utilizado en nuestras experiencias es un colorímetro Gardner AC-2A CIE, de alta sensibilidad, construido de acuerdo con las especificaciones del sistema CIE. Este instrumento posee tres escalas, y determina por lectura directa los valores triestímulo X, Y, Z, para lo cuál previamente debe ser calibrado con un patrón.

El aparato mencionado consta de dos unidades: la primera de ellas posee el cabezal de exposición, donde se colocan las muestras; la segunda es la unidad de medida (fig. 5).

El cabezal de exposición posee un sistema óptico consistente en lentes y espejos que dividen la luz de la fuente en cuatro rayos, incidiendo estos a 45° sobre la muestra y reflejándose luego en forma perpendicular a la misma. De este modo se logra la condición de $45^{\circ}, 0^{\circ}$ (12). El hecho de que incidan cuatro rayos en la muestra tiene por objeto lograr mayor sensibilidad.

La luz reflejada, para ser evaluada, pasa independientemente a través de tres combinaciones filtro-fotocélula.

Las señales emitidas por las fotocélulas pasan a la unidad de medida, donde primero son amplificadas, y luego tres motores servo, conectados convenientemente a tres potenciómetros, llevan automáticamente a los diales ubicados en el frente de dicha unidad al valor correspondiente.

Preparación de los paneles

Sobre paneles de acero doble decapado, lijados, desengrasados y pintados con fondo antióxido a base de cromato de cinc, se aplicaron (a pincel) películas de pinturas de acabado brillante, semimate y mate, de diferentes colores y marcas. Las características de dichas muestras son las siguientes:

<u>Muestra</u>	<u>Tipo de pintura</u>	<u>Color</u>	<u>Brillo inicial</u>
1	Esmalte sint. brill.	Blanco	88
2	id.	Celeste	89
3	id.	Azul	80
4	id.	Verde	85
5	id.	Verde	83
6	id.	Bermellón	66
7	id.	Bermellón	74
8	id.	Naranja	82
9	id.	Amar. cromo	82
10	id.	Gris perla	67
11	Esmalte brillante	Negro	85
12	id.	Aluminio	85
13	Oleo mate	Blanco	5
14	Oleo semi-mate	Gris	15
15	Oleo mate	Rosado	5
16	id.	Amarillo	4
17	id.	Celeste	4
18	id.	Verde claro	3

Los paneles, una vez pintados, se dejaron secar en posición horizontal, a los efectos de favorecer la nivelación de la película.

Ensayos realizados

Se determinaron los valores cromáticos iniciales y luego se expusieron series de paneles de cada color al exterior. Se retiraron periódicamente paneles correspondientes a cada una de las muestras y se determinaron los valores triestímulo. En la última observación (270 días) se realizó además dicha determinación sobre el panel lavado (con agua y cepillo de cerda suave).

En el caso de las muestras 1 a 12 (brillantes) las lecturas se realizaron luego de 90, 180 y 270 días de exposición; las muestras 13 a 18 (mate y semimate) fueron observadas a los 90, 120, 150 y 180 días.

Con los valores triestímulo X, Y, Z, obtenidos en cada observación, se calcularon las coordenadas cromáticas x y, y los índices de luminosidad y cromáticos L, a, b. Los valores se consignan en las tablas I a VI.

Las variaciones ΔL , Δa y Δb que estos índices experimentaron a través de los distintos períodos de exposición permitieron calcular los valores de diferencia de color (ΔE) que se consignan en las tablas VII a XVI.

En los lapsos indicados más arriba se realizaron además determinaciones de brillo, utilizando el Photovolt Glossmeter, Unidad 660-A, y de tizado.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Variación de color en función del tiempo

En los gráficos (1 a 18) de las páginas siguientes se ha representado ΔE en función del tiempo. La curva acumulativa expresa las diferencias de color entre los valores originales y los obtenidos luego de cada una de las observaciones. La

curva parcial (punteada) representa el cambio de color entre dos períodos sucesivos de observación.

De las características de las curvas acumulativas correspondientes se deduce que, para la mayoría de las muestras, ΔE crece en función del tiempo.

La excepción está constituida por las pinturas 1 (blanco), 11 (negro), 12 (aluminio), 13 (blanco), 14 (gris) y 17 (celeste) en las que se observa la máxima variación a los 90 días, decreciendo luego. En la muestra 10 (perla), en cambio, la alteración máxima aparece a los 180 días y luego decrece.

Observando las curvas parciales, se comprueba que a los 270 días en el caso de las pinturas brillantes y a los 180 días para las pinturas de acabado mate, los valores de ΔE son mucho menores que los correspondientes a los períodos iniciales.

Por esta razón las observaciones se suspendieron al cabo de los lapsos indicados.

Diferencias de color registradas en los paneles expuestos

Considerando los gráficos anteriores (1 a 18) y ordenando las muestras según valores decrecientes de ΔE , se deduce que al cabo de 90 y de 180 días, la máxima alteración corresponde a las pinturas números 18 (verde), 6 y 7 (bermellón), 16 (amarillo), 3 (azul), 15 (rosado). Valores intermedios de ΔE corresponden a las muestras 8 (naranja), 9 (amarillo), 5 (verde), 4 (selva), 17 (celeste) y 13 (blanco). Los valores menores de ΔE corresponden a las pinturas 2 (celeste), 12 (aluminio), 10 (perla), 14 (gris) y 1 (blanco).

Si se consideran los valores de ΔE determinados luego de 270 días de exposición para las pinturas de acabado brillante (paneles sin lavar o lavados), incluidos en la tabla XI, se observa que los más altos corresponden a las pinturas bermellón (6 y 7) y azul (3), y los más bajos a las pinturas 1 y 10 (blanco y perla, respectivamente); el ordenamiento resulta, en términos generales, coincidente con el que corresponde a los períodos indicados en el párrafo anterior. Estas observaciones permiten expresar que en general los colores más claros son los que sufren menores cambios de color y entre los oscuros los

rojos y azules son los que presentan mayor variación.

Observación visual de los paneles expuestos

Además de la determinación de los valores de ΔE en función de la medición de los valores triestímulo suministrados por el aparato, se procedió a realizar un examen visual de las probetas expuestas, tarea que estuvo a cargo de varios operadores.

Esto permitió establecer que, para 270 días, en las pinturas brillantes, la mayor alteración correspondía a las muestras 6 y 7 (bermellón) y 3 (azul), que tienen también valores de ΔE elevados.

La menor alteración visual es la que presentan las muestras 12 (aluminio), 2 (celeste), 1 (blanco) y 10 (perla), cuyos valores de ΔE son bajos.

En cambio se constata que las muestras 4 (selva), 5 (verde), 8 (naranja) y 9 (amarillo), presentan visualmente, un cambio de color muy manifiesto, siendo los valores de ΔE relativamente bajos.

La restante muestra, número 11 (negro) presenta relativamente poca alteración visual y un valor de ΔE intermedio.

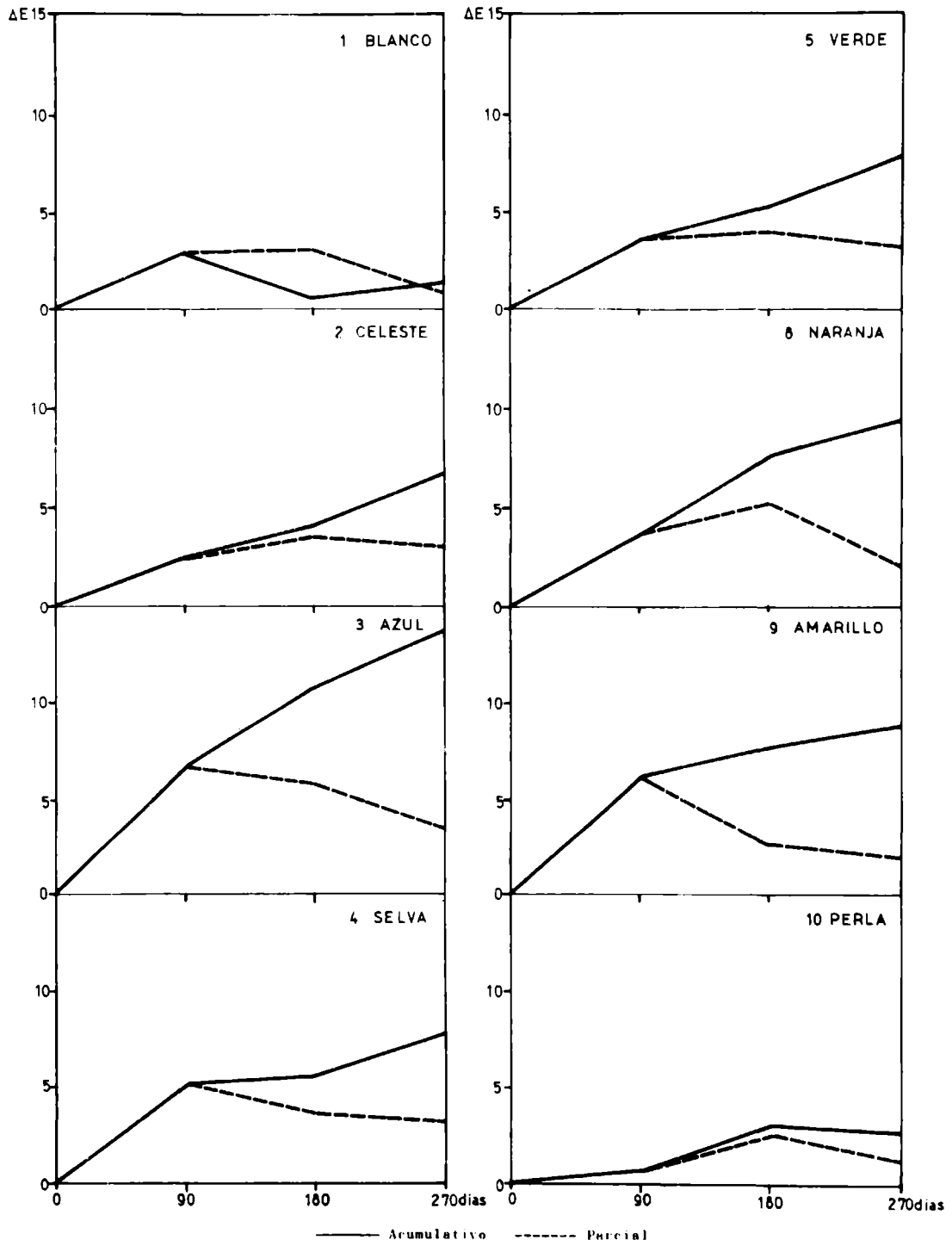
De acuerdo con lo expuesto se deduce que resulta poco preciso definir las alteraciones de color solamente en función de los valores de ΔE .

Modificación del brillo para las distintas muestras

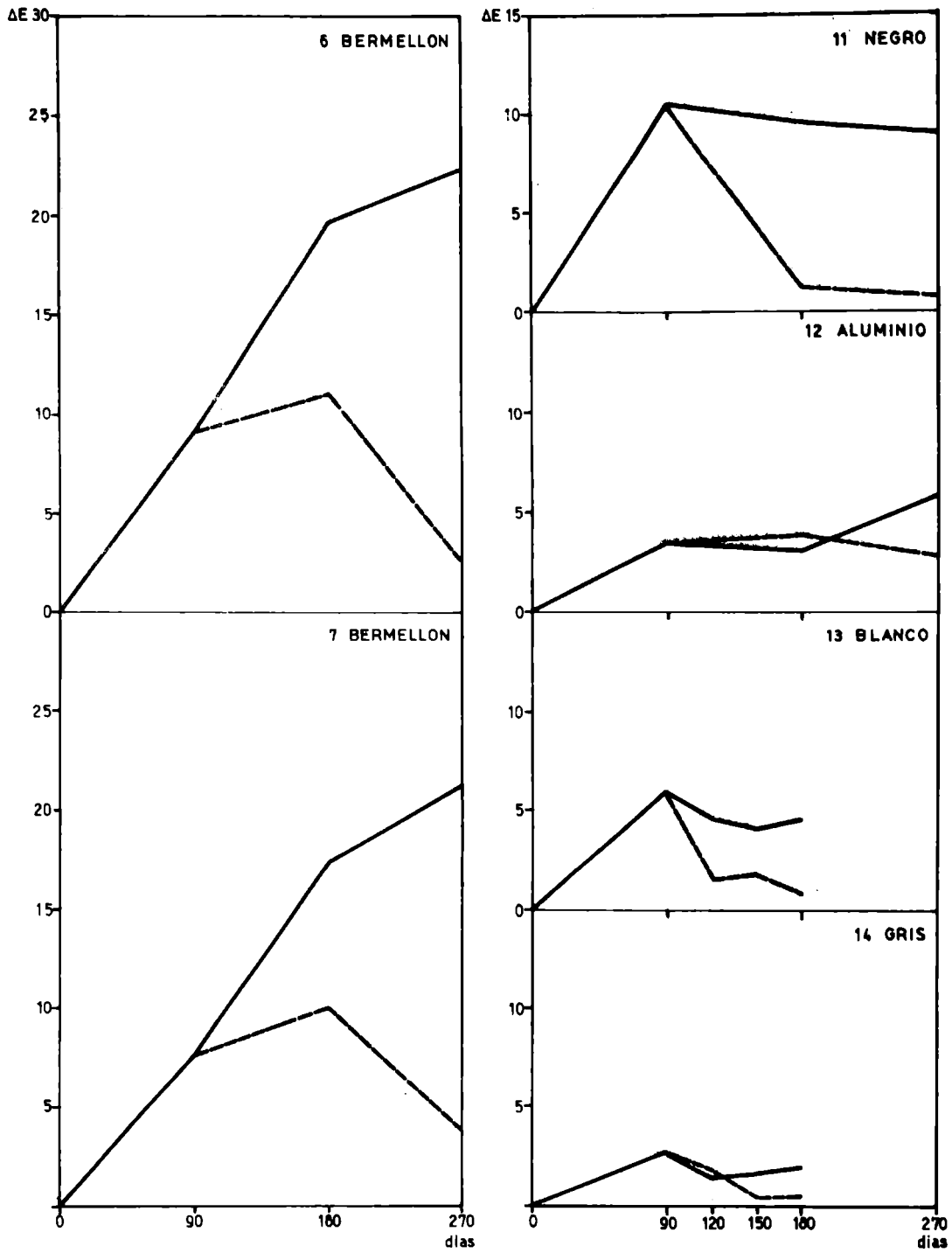
Transcurridos 270 días de exposición se determinó el brillo de la película de las pinturas de acabado brillantes (paneles sin lavar y lavados).

Los valores obtenidos se indican en la tabla de la página siguiente.

Si se consideran los valores para paneles sin lavar, se observa que la muestra nº 1 (blanco) presenta aún película brillante y las muestras nº 12 (aluminio) y 4 (selva) poco brillante; las muestras nº 10 (perla), 3 (azul), 5 (verde) y 9 (amarillo) tienen brillo semimate; y las restantes, 2 (celeste), 6 y 7



Gráficos 1 a 5 y 8 a 10



Gráficos 6 y 7, 11 a 14

MUESTRA Nº	BRILLO ORIGINAL	BRILLO, 270 DÍAS DE EXPOSICION	
		Paneles sin lavar	Paneles lavados
1	88	62	69
2	89	8	45
3	80	21	66
4	85	28	66
5	83	17	66
6	66	2	13
7	74	2	9
8	82	10	35
9	82	15	72
10	67	22	47
11	85	10	54
12	85	40	40

(bermellón), 8 (naranja) y 11 (negro) presentan película mate.

Si bien existe correspondencia entre valores de variación de color (tabla XI) y alteración de brillo para las muestras 1, 6 y 7, no es posible establecer tal correlación para las restantes muestras.

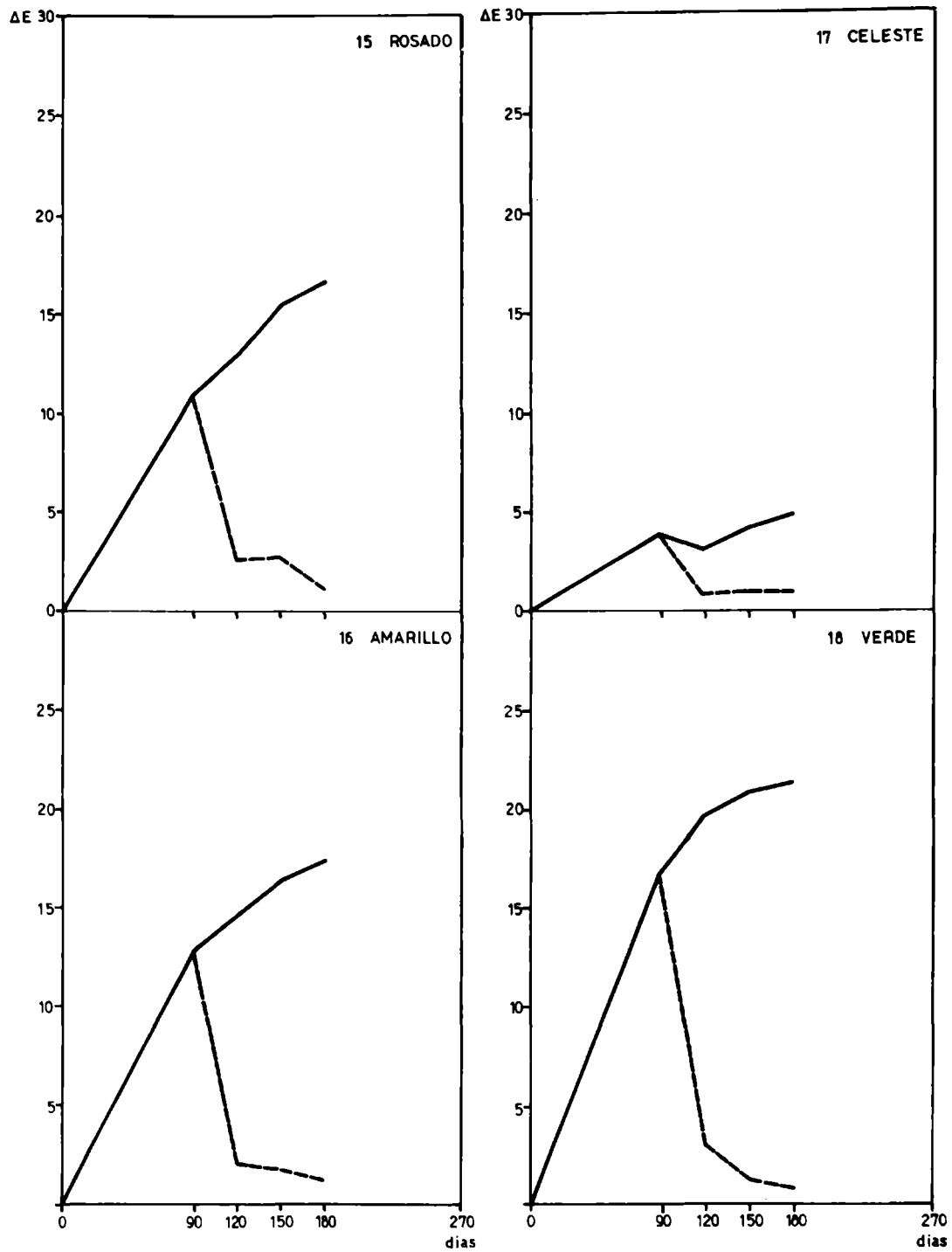
Similares consecuencias surgen cuando se analizan los valores correspondientes a brillo para las superficies lavadas.

Modificación del aspecto de la película por tizado

Luego de los 270 días de exposición se determinó el grado de tizado de los paneles correspondientes a muestras brillantes. Los resultados de estas observaciones son los siguientes:

<u>MUESTRAS</u>	<u>TIZADO</u>
1 - 2 - 8 - 10 - 12	Poco
4 - 5 - 6 - 7 - 9	Regular
3 - 11	Mucho

De la comparación de estos resultados con los cambios de



Gráficos 15 a 18

color experimentados (tabla XI) surge que es imposible correlacionar ambas características para cada muestra.

Análisis de los índices que componen el ΔE

Considerando las variables de las cuales es función ΔE , de la observación de los valores indicados en las tablas X (180 días de exposición, pinturas de acabado mate) y XI (270 días de exposición, pinturas brillantes, muestras sin lavar) se desprende que para las muestras 6 y 7 la mayor influencia es ejercida por la variación del índice cromático a; para las muestras 1, 14, 16, 17 y 18 la influencia determinante es b; para las muestras 5, 10, 11, 12 y 13 es L; en las muestras 2, 5 y 9 predominan los índices b - L; en la muestra 8 predominan a - b; en la muestra 15 a - L y para la muestra 4 inciden las tres variables en la misma forma.

Se deduce en consecuencia que para cada color en particular, los índices influyen de distinta manera en el valor de ΔE .

Se analizó además el signo de las variaciones de los índices cromáticos y de luminosidad (tablas X y XI), determinándose el sentido físico de los mismos (figura 4).

Como resultado de esto, se deduce que ΔL implica oscurecimiento para las muestras 1 (blanco), 9 (amarillo), 15 (blanco), 16 (amarillo) y 17 (celeste); la muestra 18 (verde) no presenta variación de luminosidad. Las restantes muestras se han aclarado.

Considerando Δa surge que las muestras 1 (blanco), 11 (negro), 14 (gris) y 17 (celeste) no presentan variación de dicho índice cromático; en las muestras 2 (celeste), 4 (selva), 5 (verde), 10 (perla), 13 (blanco), 16 (amarillo) y 18 (verde) se produce una variación hacia el rojo. Las restantes muestras se desplazan hacia el verde.

Por otra parte si tomamos en cuenta Δb se deduce que las muestras 1 (blanco), 2 (celeste), 3 (azul), 12 (aluminio), 13 (blanco), 14 (gris) y 17 (celeste) han variado hacia el amarillo. Las restantes presentan cambios hacia el azul.

CONCLUSIONES

1. En general las mayores variaciones de color ($|\Delta E$) presentadas por las distintas muestras ocurren en la etapa inicial de la exposición a los agentes atmosféricos.
2. Los colores que menos se han alterado son el blanco, el perla y el celeste; los que han sufrido mayor alteración, el bermellón y el azul.
3. Los valores de $|\Delta E$ no son suficientes para establecer una alteración de color. Es más correcto fijar la variación de los índices cromáticos y de luminosidad, de los cuales es función $|\Delta E$.
4. No es posible correlacionar las alteraciones de color con las modificaciones de brillo y tizado.

ESTUDIO COMPLEMENTARIO

Con la finalidad de normalizar las alteraciones máximas que deberían ser permitidas para cada color, se ha previsto realizar un trabajo complementario sobre mayor cantidad de muestras, que contemple además los colores más corrientemente usados en pinturas.

Este trabajo incluirá la determinación de los límites de los índices L, a, b.

Por otra parte, como surge de la modificación de $|\Delta E$ en función del tiempo para las muestras ensayadas en el presente trabajo, y teniendo en cuenta que a los noventa días de exposición los cambios de color son muy pronunciados, se reducirán los lapsos de observación a períodos no mayores de 15 días.

Se tratará además de establecer correlación entre los cambios de color producidos en películas envejecidas natural-

mente y artificialmente en aparatos Wether-Ometer.

BIBLIOGRAFIA

1. Norma IRAM 1054 - Carta de colores para pinturas de acabado brillante.
2. Maerz A. and Paul M. R. - Dictionary of color - Mc Grow Hill Book Co. N.Y. 1950.
3. Villalobos y Dominguez. - Atlas de color. El Ateneo Bs. As. 1947.
4. ASTM: E 308-66. - Espectrophotometry and description of color in CIE 1931 System.
5. IRAM - AADL: J 20-08/69. - Colorimetría. Métodos de medición de color mediante el uso de espectrofotómetros.
6. MELC 12-108. Laboratorio Central de Ensayo de Materiales de Construcción. Publicación 193. Madrid 1966.
7. Hunter R. - Photoelectric tristimulus colorimetry with three filters. Circular of the National Bureau of Standards.
8. Wyszecki G. and Stiles W.S. - Color Science. John Wiley and Sons. N.Y. 1967.
9. Billmeyer F. and Saltzman M. - Principles of color technology. Jhon Wiley and Sons. N. Y. 1966.
10. Wright W. D. - The measurement of color. Adam Hilger Ltd. London 1969.
11. ASTM: D 2244-68 - Instrumental evaluation of color differences of opaque materials.
12. ASTM: E 97. 45-Deg., 0-Deg. directional reflectance of opaque specimens by filter photometry.

TABLA I
MUESTRAS ORIGINALES - VALORES TRIESTIMULO DETERMINADOS Y CALCULOS

Muestra	Y	X	Z	Y+X+Z	K	f _y	x	y	L	a	b
1	89,1	86,9	99,2	275,2	1,007	1,052	0,316	0,324	94,39	- 0,85	3,78
2	41,2	36,7	64,7	142,6	0,965	1,614	0,257	0,289	64,19	- 10,36	- 14,82
3	2,2	2,2	7,8	12,2	0,888	7,593	0,180	0,180	14,83	0,47	- 20,77
4	2,7	1,7	2,5	6,9	0,853	7,133	0,246	0,391	16,43	- 10,65	2,55
5	4,7	2,7	2,9	10,3	0,800	5,768	0,262	0,456	21,68	- 15,75	7,11
6	7,6	14,1	1,4	23,1	0,796	4,558	0,610	0,329	27,57	43,17	16,25
7	6,7	14,3	1,0	22,0	0,793	4,869	0,650	0,305	25,88	53,29	15,95
8	18,6	29,2	1,3	49,1	0,868	2,671	0,594	0,379	43,13	45,43	28,40
9	47,6	49,1	1,8	98,5	0,979	1,480	0,498	0,483	68,99	6,34	46,75
10	36,1	33,9	40,8	110,8	0,951	1,751	0,306	0,326	60,08	- 4,44	1,75
11	0,6	0,5	0,6	1,7	1,342	9,617	0,294	0,353	7,75	- 2,03	0,90
12	28,5	29,5	37,3	95,3	0,922	2,032	0,310	0,299	53,39	5,25	- 4,06
13	85,9	83,3	89,2	258,4	1,007	1,071	0,322	0,332	92,68	- 1,70	7,78
14	59,1	57,1	71,9	188,1	0,996	1,306	0,304	0,314	76,88	- 2,05	- 1,64
15	38,0	46,5	36,7	121,2	0,956	1,696	0,384	0,314	61,64	26,67	7,83
16	67,2	62,5	17,1	146,8	1,003	1,216	0,426	0,458	81,98	- 7,26	45,01
17	36,2	32,2	65,7	134,1	0,951	1,748	0,240	0,270	60,17	- 9,89	- 22,56
18	36,2	26,6	23,5	86,3	0,951	1,748	0,308	0,419	60,17	- 26,47	18,96

TABLA II

MUESTRAS ENVEJECIDAS DURANTE 90 DIAS - VALORES TRIESTIMULO DETERMINADOS Y CALCULOS

Muestra.	Y	X	Z	Y+X+Z	K	f _y	x	y	l.	a	b
1	84,8	82,6	91,0	258,4	1,007	1,078	0,320	0,328	92,09	- 0,95	5,85
2	40,4	35,5	61,7	137,6	0,963	1,634	0,258	0,294	63,56	-11,57	-13,11
3	2,4	2,1	6,9	11,4	0,872	7,402	0,184	0,211	15,49	- 2,94	-15,36
4	2,3	1,6	2,9	6,8	0,880	7,496	0,235	0,338	15,17	- 7,73	- 0,92
5	4,2	2,5	3,4	10,1	0,806	6,054	0,248	0,416	20,49	-13,66	4,44
6	8,2	13,6	3,4	25,2	0,798	4,374	0,540	0,325	28,64	34,81	12,95
7	7,1	13,8	2,0	22,9	0,794	4,725	0,603	0,310	26,65	45,96	14,18
8	17,4	27,2	2,1	46,7	0,860	2,787	0,582	0,373	41,71	43,21	26,18
9	41,6	43,4	2,2	87,2	0,967	1,604	0,498	0,477	64,49	7,33	43,10
10	36,4	34,2	41,1	111,7	0,951	1,742	0,306	0,326	60,33	- 3,45	1,86
11	3,3	2,9	4,0	10,2	0,827	6,654	0,284	0,324	18,17	- 2,89	- 0,39
12	28,4	28,4	36,5	93,3	0,921	2,037	0,304	0,304	53,29	1,97	- 3,28
13	78,2	76,1	73,9	228,2	1,007	1,123	0,333	0,343	88,43	- 1,19	12,11
14	59,1	56,9	68,5	184,5	0,996	1,306	0,308	0,320	76,88	- 2,50	1,00
15	42,4	47,9	43,7	134,0	0,908	1,586	0,357	0,316	65,12	16,38	5,44
16	62,7	59,2	30,2	152,1	1,000	1,263	0,389	0,412	79,18	- 5,08	32,80
17	34,4	30,4	59,3	124,1	0,945	1,804	0,245	0,277	58,65	-10,15	-18,87
18	35,2	28,0	37,8	101,0	0,947	1,779	0,277	0,349	59,33	-19,46	3,77

TABLA III. MUESTRAS ENVEJECIDAS DURANTE 120 DIAS - VALORES TRIESTIMULO DETERMINADOS Y CALCULOS

Muestra	Y	X	Z	Y+X+Z	K	f _y	x	y	L	a	b
13	79,3	77,2	78,9	235,4	1,007	1,115	0,328	0,337	89,05	- 1,29	10,75
14	60,0	57,8	71,3	189,1	0,998	1,294	0,306	0,317	77,36	- 2,26	- 0,36
15	45,5	50,5	48,4	144,4	0,975	1,520	0,350	0,315	67,45	15,56	4,67
16	63,0	59,9	32,9	155,8	1,000	1,260	0,384	0,404	79,37	- 4,19	30,96
17	35,0	31,1	60,8	126,9	0,947	1,785	0,245	0,276	59,16	- 9,76	-19,52
18	36,0	29,0	41,5	106,5	0,950	1,754	0,272	0,338	60,00	-18,66	0,93

TABLA IV. MUESTRAS ENVEJECIDAS DURANTE 150 DIAS - VALORES TRIESTIMULO DETERMINADOS Y CALCULOS

Muestra	Y	X	Z	Y+X+Z	K	f _y	x	y	L	a	b
13	79,7	77,8	80,2	237,7	1,007	1,112	0,327	0,335	89,27	- 0,59	9,25
14	60,1	58,0	71,3	189,4	0,998	1,293	0,306	0,317	77,52	- 2,03	- 0,27
15	47,8	52,2	51,8	151,8	0,980	1,476	0,344	0,315	69,14	13,67	3,95
16	62,5	59,7	34,7	156,9	1,000	1,265	0,380	0,398	79,06	- 3,54	29,31
17	35,2	31,2	60,2	126,6	0,947	1,779	0,246	0,278	59,33	-10,03	-18,64
18	36,6	29,8	43,3	109,7	0,952	1,736	0,272	0,334	60,50	-17,94	- 0,12

TABLA V
MUESTRAS ENVEJECIDAS DURANTE 180 DIAS - VALORES TRIESTIMULO DETERMINADOS Y CALCULOS

Muestra	Y	X	Z	Y+X+Z	K	f _y	x	y	L	a	b
1	89,7	87,4	99,0	276,1	1,007	1,049	0,317	0,325	94,71	- 1,11	4,29
2	44,1	39,4	65,2	148,7	0,972	1,549	0,265	0,297	66,41	-10,28	-11,70
3	4,2	3,7	9,5	17,4	0,806	6,054	0,213	0,241	20,49	- 3,42	-12,98
4	3,4	2,5	4,4	10,3	0,824	6,582	0,243	0,330	18,44	- 7,59	- 1,14
5	5,9	4,0	5,6	15,5	0,793	5,189	0,258	0,381	24,29	-12,96	3,46
6	11,5	16,1	7,3	34,9	0,819	3,601	0,461	0,330	33,91	25,29	10,94
7	9,8	16,2	5,4	31,4	0,807	3,956	0,516	0,312	31,30	37,43	11,62
8	19,7	29,1	5,2	54,0	0,875	2,575	0,539	0,365	44,38	39,43	24,13
9	40,8	42,1	3,6	86,5	0,975	1,623	0,487	0,472	63,87	5,76	41,43
10	39,2	37,0	45,3	121,5	0,960	1,664	0,305	0,323	62,61	- 4,19	0,89
11	3,0	2,7	3,6	9,3	0,839	6,885	0,290	0,323	17,32	- 2,02	- 0,20
12	31,6	32,3	41,3	105,2	0,935	1,903	0,307	0,300	56,21	4,05	- 4,23
13	78,4	76,5	78,5	233,4	1,007	1,121	0,328	0,336	88,54	- 0,79	9,40
14	59,8	57,6	70,4	187,8	0,997	1,297	0,307	0,318	77,33	- 2,26	0,18
15	48,8	52,8	52,9	154,5	0,982	1,458	0,342	0,316	69,86	12,78	4,01
16	61,4	58,7	35,1	155,2	0,999	1,278	0,378	0,396	78,35	- 3,35	28,34
17	34,7	30,9	58,8	124,4	0,946	1,795	0,248	0,279	58,91	- 9,51	-17,95
18	36,0	29,5	42,9	108,4	0,950	1,754	0,272	0,332	60,00	-17,20	- 0,35

TABLA VI

MUESTRAS ENVEJECIDAS DURANTE 270 DIAS (LAVADAS Y SIN LAVAR) - VALORES TRIESTIMULO DETERMINADOS Y CALCULOS

Muestra	Y	X	Z	Y+X+Z	K	fy	x	y	L	a	b
1	87,7	85,6	95,9	269,2	1,007	1,060	0,318	0,326	93,64	- 0,75	4,86
2	45,7	41,4	64,7	151,8	0,976	1,516	0,275	0,301	67,60	- 9,06	- 9,43
3	5,4	4,8	10,9	21,1	0,795	5,414	0,227	0,256	23,24	- 3,77	-11,45
4	4,4	3,5	5,8	13,7	0,803	5,935	0,255	0,321	20,98	- 6,67	- 1,67
5	7,4	5,5	7,1	20,0	0,795	4,623	0,275	0,370	27,20	-11,57	3,60
6	12,4	16,7	8,1	37,2	0,825	3,441	0,449	0,333	55,21	22,85	10,93
7	10,9	17,0	6,7	34,6	0,815	3,717	0,491	0,515	33,02	33,93	11,02
8	20,5	29,7	6,3	56,5	0,880	2,510	0,526	0,363	45,28	37,90	23,56
9	41,2	42,3	5,5	89,0	0,965	1,614	0,475	0,463	64,19	5,18	39,82
10	38,6	36,6	44,3	119,5	0,958	1,680	0,306	0,323	62,13	- 3,66	1,24
11	2,8	2,5	3,2	8,5	0,848	7,049	0,294	0,329	16,73	- 2,09	0,42
12	34,8	35,4	44,6	114,8	0,946	1,791	0,308	0,303	58,99	3,85	- 3,56
1*	88,0	86,4	97,1	271,5	1,007	1,058	0,318	0,324	93,81	0,19	4,33
2*	42,7	37,8	65,7	146,2	0,969	1,579	0,259	0,292	65,35	-10,98	-13,82
3*	3,1	2,7	7,7	13,5	0,835	6,806	0,200	0,229	17,61	- 2,98	-13,53
4*	3,2	2,4	3,8	9,4	0,831	6,729	0,255	0,340	17,89	- 7,83	- 0,08
5*	5,2	3,4	4,6	13,2	0,796	5,510	0,258	0,394	22,80	-13,08	3,99
6*	10,0	15,2	5,2	30,4	0,809	3,910	0,500	0,329	31,62	30,44	12,40
7*	9,4	16,0	4,3	29,7	0,805	4,051	0,539	0,316	30,66	39,38	13,24
8*	19,1	29,1	3,6	51,8	0,871	2,626	0,562	0,369	43,70	42,42	25,78
9*	41,2	42,9	3,4	87,5	0,965	1,614	0,493	0,471	64,19	7,09	41,79
10*	36,4	34,5	41,1	112,0	0,951	1,742	0,308	0,325	60,33	- 3,48	1,87
11*	1,8	1,7	2,4	5,9	0,931	8,010	0,288	0,305	13,42	- 1,31	- 1,04
12*	36,4	36,9	46,6	119,7	0,951	1,742	0,308	0,304	60,33	3,48	- 3,60

* Muestras lavadas.

TABLA VII-
DIFERENCIA DE COLOR ENTRE MUESTRAS ORIGINALES Y MUESTRAS CON 90 DIAS DE EXPOSICION

Muestra	L		ΔL	ΔL^2	a		Δa	Δa^2	b		Δb	Δb^2	ΔE^2	ΔE
	Orig.	90 días			Orig.	90 días			Orig.	90 días				
1	94,39	92,09	-2,30	5,29	-0,85	-0,95	-0,10	0,01	3,78	5,85	2,07	4,28	9,58	3,09
2	64,19	63,56	-0,63	0,40	-10,36	-11,57	-1,21	1,46	-14,82	-13,11	1,71	2,92	4,78	2,18
3	14,83	15,49	0,66	0,44	0,47	-2,94	-3,41	11,63	-20,97	-15,36	5,41	29,27	41,34	6,43
4	16,43	15,17	-1,26	1,59	-10,65	-7,73	2,92	8,53	2,55	-0,92	-3,47	12,04	22,16	4,71
5	21,68	20,49	-1,19	1,42	-15,75	-13,66	2,09	4,37	7,11	4,44	-2,67	7,13	12,92	3,60
6	27,57	28,64	1,07	1,14	43,17	34,81	-8,36	69,89	16,25	12,95	-3,30	10,89	81,92	9,05
7	25,88	26,65	0,77	0,59	53,29	45,96	-7,33	53,73	15,95	14,18	-1,77	3,13	57,45	7,58
8	43,13	41,71	-1,42	2,02	45,43	43,21	-2,22	4,93	28,40	26,18	2,22	4,93	11,88	3,45
9	68,99	64,49	-4,50	20,25	6,34	7,33	0,99	0,98	46,75	43,10	-3,65	13,32	34,55	5,88
10	60,08	60,33	0,25	0,06	-4,44	-4,35	0,09	0,01	1,75	1,86	0,11	0,01	0,08	0,28
11	7,75	18,17	10,42	108,58	-2,03	-2,89	-0,86	0,74	0,90	-0,39	-1,29	1,66	110,98	10,53
12	53,39	53,29	-0,10	0,05	5,25	1,97	-3,28	10,76	-4,06	-3,28	0,78	0,61	11,38	3,37
13	92,68	88,43	-4,25	18,06	-1,70	-1,19	0,51	0,26	7,78	12,11	4,33	18,75	37,07	6,09
14	76,88	76,88	0,00	0,00	-2,05	-2,50	-0,45	0,20	-1,64	1,00	2,64	6,97	7,17	2,68
15	61,64	65,12	3,48	12,11	26,65	16,38	-10,29	105,88	7,83	5,44	-2,39	5,71	123,70	11,10
16	81,98	79,18	-2,80	7,84	-7,26	-5,08	2,18	4,75	45,01	32,80	-12,21	149,08	161,67	12,70
17	60,17	58,65	-1,52	2,31	-9,89	-10,15	-0,26	0,07	-22,56	-18,87	3,69	13,62	16,00	4,00
18	60,17	59,33	-0,84	0,71	-26,47	-19,46	7,01	49,14	18,96	3,77	-15,19	230,74	280,59	16,75

TABLA VIII. DIFERENCIA DE COLOR ENTRE MUESTRAS ORIGINALES Y MUESTRAS CON 120 DIAS DE EXPOSICION

Muestra	L 120 días		ΔL	ΔL^2	a 120 días		Δa	Δa^2	b 120 días		Δb	Δb^2	ΔE^2	ΔE
	Orig.	120 días			Orig.	120 días			Orig.	120 días				
13	92,68	89,05	-3,63	13,18	-1,70	-1,29	0,41	0,17	7,78	10,75	2,97	8,82	22,17	4,71
14	76,88	77,46	0,58	0,34	-2,05	-2,26	-0,21	0,04	-1,64	-0,36	1,28	1,64	2,02	1,42
15	61,64	67,45	5,81	33,76	26,67	15,56	-11,11	123,43	7,83	4,67	-3,16	9,99	167,18	12,94
16	81,98	79,37	-2,61	6,81	-7,26	-4,19	3,07	9,42	45,01	30,96	-14,05	197,40	213,63	14,62
17	60,17	59,16	-1,01	1,02	-9,89	-9,76	0,13	0,02	-22,56	-19,52	3,04	9,24	10,28	3,21
18	60,17	60,00	-0,17	0,03	-26,47	-18,66	7,81	61,00	18,96	0,93	-18,03	325,08	386,11	19,65

TABLA IX. DIFERENCIA DE COLOR ENTRE MUESTRAS ORIGINALES Y MUESTRAS CON 150 DIAS DE EXPOSICION

Muestra	L 150 días		ΔL	ΔL^2	a 150 días		Δa	Δa^2	b 150 días		Δb	Δb^2	ΔE^2	ΔE
	Orig.	150 días			Orig.	150 días			Orig.	150 días				
13	92,68	89,27	-3,41	11,63	-1,70	-0,59	1,11	1,23	7,78	9,25	1,47	2,16	15,02	3,88
14	76,88	77,52	0,64	0,41	-2,05	-2,03	0,02	0,00	-1,64	-0,27	1,37	1,88	2,29	1,51
15	61,64	69,14	7,50	56,25	26,67	13,67	-13,00	169,00	7,83	3,95	-3,88	15,05	240,30	15,50
16	81,98	79,06	-2,92	8,53	-7,26	-3,54	3,72	13,84	45,01	29,31	-15,70	246,49	268,86	16,40
17	60,17	59,33	-0,84	0,71	-9,89	-10,03	-0,14	0,02	-22,56	-18,64	3,92	15,37	16,10	4,01
18	60,17	60,50	0,33	0,11	-26,47	-17,94	8,53	72,76	18,96	-0,12	-19,08	364,05	436,92	20,90

TABLA X
DIFERENCIA DE COLOR ENTRE MUESTRAS ORIGINALES Y MUESTRAS CON 180 DIAS DE EXPOSICION

Muestra	L		ΔL	ΔL^2	a		Δa	Δa^2	b		Δb	Δb^2	ΔE^2	ΔE
	Orig.	180 días			Orig.	180 días			Orig.	180 días				
1	94,39	94,71	0,32	0,10	-0,85	-1,11	-0,26	0,07	3,78	4,29	0,51	0,26	0,43	0,65
2	64,19	66,41	2,22	4,93	-10,36	-10,28	0,08	0,01	-14,82	-11,70	3,12	9,73	14,67	3,83
3	14,83	20,49	5,66	32,04	0,47	-3,42	-3,89	15,13	-20,77	-12,98	7,79	60,68	107,85	10,38
4	16,43	18,44	2,01	4,04	-10,65	-7,59	3,06	9,36	2,55	-1,14	-3,69	13,62	27,02	5,20
5	21,68	24,29	2,61	6,81	-15,75	-12,96	2,79	7,78	7,11	3,46	-3,65	13,32	27,91	5,28
6	27,57	33,91	6,34	40,20	43,17	23,29	-17,88	319,69	16,25	10,94	-5,31	28,20	388,09	19,70
7	25,88	31,30	5,42	29,38	53,29	37,43	-15,86	251,54	15,95	11,62	-4,33	18,75	299,67	17,31
8	43,13	44,38	1,25	1,56	45,43	39,43	-6,00	36,00	28,40	24,13	-4,27	18,23	55,79	7,47
9	68,99	63,87	-5,12	26,21	6,34	5,76	-0,58	0,34	46,75	41,43	-5,32	28,30	54,85	7,41
10	60,08	62,61	2,53	6,40	-4,44	-4,19	0,25	0,06	1,75	0,89	-0,86	0,74	7,32	2,70
11	7,75	17,32	9,57	91,58	-2,03	-2,02	0,01	0,00	0,90	-0,20	-1,10	1,21	92,79	9,63
12	53,39	56,21	2,82	7,95	5,25	4,05	-1,20	1,44	-4,06	-4,23	-0,17	0,03	9,42	3,07
13	92,68	88,34	-4,34	17,14	-1,70	-0,79	0,91	0,83	7,78	9,40	1,62	2,62	20,59	4,54
14	76,88	77,33	0,45	0,20	-2,05	-2,26	-0,21	0,04	-1,64	0,18	1,82	3,31	3,55	1,88
15	61,64	69,86	8,22	67,57	26,67	12,78	-13,89	192,93	7,83	4,01	-3,82	14,59	275,09	16,58
16	81,98	78,35	-3,63	13,18	-7,26	-3,35	3,91	15,29	45,01	28,34	-16,67	277,89	306,36	17,50
17	60,17	58,91	-1,26	1,59	-9,89	-9,51	0,38	0,14	-22,56	-17,95	4,61	21,25	22,98	4,80
18	60,17	60,00	-0,17	0,03	-26,47	-17,20	9,27	85,93	18,96	-0,33	-19,31	382,88	458,84	21,42

TABLA XI
 DIFERENCIA DE COLOR ENTRE MUESTRAS ORIGINALES Y MUESTRAS CON 270 DIAS DE EXPOSICION (LAVADAS Y SIN LAVAR)

Muestra	L		ΔL	ΔL^2	a		Δa	Δa^2	b		Δb	Δb^2	ΔE^2	ΔE
	Orig.	270 días			Orig.	270 días			Orig.	270 días				
1	94,39	93,64	-0,75	0,56	-0,85	-0,72	0,10	0,01	3,78	4,86	1,08	1,17	1,74	1,32
2	64,19	67,60	3,41	11,63	-10,36	-9,06	1,30	1,69	-14,82	-9,43	5,39	29,05	42,37	6,51
3	14,83	23,24	8,41	70,73	0,47	-3,77	-4,24	17,98	-20,77	-11,45	9,32	86,86	175,57	13,25
4	16,43	20,98	4,55	20,70	-10,65	-6,67	3,98	15,84	2,55	-1,67	-4,22	17,81	54,35	7,37
5	21,68	27,20	5,52	30,47	-15,75	-11,57	4,18	17,47	7,11	3,60	-3,51	12,32	60,26	7,76
6	27,57	35,21	7,64	58,37	43,17	22,85	-20,32	412,90	16,25	10,93	-5,32	28,30	499,57	22,35
7	25,88	33,02	7,14	50,98	53,29	33,93	-19,36	374,81	15,95	11,02	-4,93	24,30	450,09	21,22
8	43,15	45,28	2,15	4,62	45,43	37,90	-7,53	56,70	28,40	23,56	-4,84	23,43	84,75	9,21
9	68,99	64,19	-4,80	23,04	6,34	5,18	-1,16	1,35	46,75	39,82	-6,93	48,02	72,41	8,51
10	60,08	62,13	2,05	4,20	-4,44	-3,66	0,78	0,61	1,75	1,24	-0,51	0,26	5,07	2,25
11	7,75	16,73	8,98	80,64	-2,03	-2,09	-0,06	0,00	0,90	0,42	-0,48	0,23	80,87	8,99
12	53,39	58,99	5,60	31,36	5,25	3,85	-1,40	1,96	-4,06	-3,56	0,50	0,25	33,57	5,79
* 1	94,39	93,81	-0,58	0,34	-0,85	0,19	1,04	1,08	3,78	4,33	0,55	0,30	1,72	1,31
* 2	64,19	65,35	1,16	1,35	-10,36	-10,98	-0,62	0,38	-14,82	-13,82	1,00	1,00	2,73	1,65
* 3	14,83	17,61	2,78	7,73	0,47	-2,98	-3,45	11,90	-20,77	-13,53	7,24	52,42	72,05	8,49
* 4	16,43	17,89	1,46	2,13	-10,65	-7,83	2,82	7,95	2,55	-0,08	-2,63	6,92	17,00	4,12
* 5	21,68	22,80	1,12	1,25	-15,75	-13,08	2,67	7,13	7,11	3,99	-3,12	9,73	18,11	4,26
* 6	27,57	31,62	4,05	16,40	43,17	30,44	-12,73	162,05	16,25	12,40	-3,85	14,82	193,27	13,90
* 7	25,88	30,66	4,78	22,85	53,29	39,38	-13,91	193,49	15,95	13,24	-2,71	7,34	223,68	14,96
* 8	43,13	43,70	0,57	0,32	45,43	42,42	-3,01	9,06	28,40	25,78	-2,62	6,86	16,24	4,03
* 9	68,99	64,19	-4,80	23,04	6,34	7,09	0,75	0,56	46,75	41,79	-4,96	24,60	48,20	6,94
* 10	60,08	60,33	0,25	0,06	-4,44	-3,48	0,96	0,92	1,75	1,87	0,12	0,01	0,99	0,99
* 11	7,75	13,42	5,67	32,15	-2,03	-1,31	0,72	0,52	0,90	-1,04	-1,94	3,76	36,43	6,04
* 12	53,39	60,33	6,94	48,16	5,25	3,48	-1,77	3,13	-4,06	-3,60	0,46	0,21	51,50	7,18

* Muestras lavadas.

TABLA XII

DIFERENCIA DE COLOR ENTRE MUESTRAS CON 90 Y CON 180 DIAS DE EXPOSICION

Muestra	L		ΔL	ΔL^2	a		Δa	Δa^2	b		Δb	Δb^2	ΔE^2	ΔE
	90 días	180 días			90 días	180 días			90 días	180 días				
1	92,09	94,71	2,62	6,86	-0,95	-1,11	-0,16	0,03	5,85	4,29	-1,56	2,43	9,32	3,05
2	63,56	66,41	2,85	8,12	-11,57	-10,28	1,29	1,66	-13,11	-11,70	1,41	1,99	11,77	3,41
3	15,49	20,49	5,00	25,00	-2,94	-3,42	-0,48	0,23	-15,36	-12,98	2,38	5,66	30,89	5,55
4	15,17	18,44	3,27	10,69	-7,73	-7,59	0,14	0,02	-0,92	-1,14	-0,22	0,05	10,76	3,28
5	20,49	24,29	3,80	14,44	-13,66	-12,96	0,70	0,49	4,44	3,46	-0,98	0,96	15,89	3,98
6	28,64	33,91	5,27	27,77	34,81	25,29	-9,52	90,63	12,95	10,94	-2,01	4,04	122,44	11,07
7	26,65	31,30	4,65	21,62	45,96	37,43	-8,53	72,76	14,18	11,62	-2,56	6,55	100,93	10,04
8	41,71	44,38	2,67	7,13	43,21	39,43	-3,78	14,29	26,18	24,13	-2,05	4,20	25,62	5,06
9	64,49	63,87	-0,62	0,38	7,33	5,76	-1,57	2,46	43,10	41,43	-1,67	2,79	5,63	2,37
10	60,33	62,61	2,28	5,20	-4,35	-4,19	0,16	0,03	1,86	0,89	-0,97	0,94	6,17	2,48
11	18,17	17,32	-0,85	0,72	-2,89	-2,02	0,87	0,76	-0,39	-0,20	0,19	0,04	1,52	1,23
12	53,29	56,21	2,92	8,53	1,97	4,05	2,08	4,33	-3,28	-4,23	-0,95	0,90	13,76	3,71

TABLA XIII

DIFERENCIA DE COLOR ENTRE MUESTRAS CON 90 Y CON 120 DIAS DE EXPOSICION

Muestra	L		ΔL	ΔL^2	a		Δa	Δa^2	b		Δb	Δb^2	ΔE^2	ΔE
	90 dias	120 dias			90 dias	120 dias			90 dias	120 dias				
13	88,43	89,05	0,62	0,38	- 1,19	- 1,29	-0,10	0,01	12,11	10,75	-1,36	1,85	2,24	1,49
14	76,88	77,46	0,58	0,34	- 2,50	- 2,26	0,24	0,06	1,00	- 0,36	-1,36	1,85	2,25	1,50
15	65,12	67,45	2,33	5,43	16,38	15,56	-0,82	0,67	5,44	4,67	-0,77	0,59	6,69	2,58
16	79,18	79,37	0,19	0,04	- 5,08	- 4,19	0,89	0,79	32,80	30,96	-1,84	3,39	4,22	2,05
17	58,65	59,16	0,51	0,26	-10,15	- 9,76	0,39	0,15	-18,87	-19,52	-0,65	0,42	0,83	0,91
18	59,33	60,00	0,67	0,45	-19,46	-18,66	0,80	0,64	3,77	0,93	-2,84	8,07	9,16	3,03

TABLA XIV

DIFERENCIA DE COLOR ENTRE MUESTRAS CON 120 Y CON 150 DIAS DE EXPOSICION

Muestra	L		ΔL	ΔL^2	a		Δa	Δa^2	b		Δb	Δb^2	ΔE^2	ΔE
	120 dias	150 dias			120 dias	150 dias			120 dias	150 dias				
13	89,05	89,27	0,22	0,05	- 1,29	- 0,59	0,70	0,49	10,75	9,25	-1,50	2,25	2,79	1,67
14	77,46	77,52	0,06	0,00	- 2,26	- 2,03	0,23	0,05	- 0,36	- 0,27	0,09	0,01	0,06	0,24
15	67,45	69,14	1,69	2,86	15,56	13,67	-1,89	3,57	4,67	3,95	-0,72	0,52	6,95	2,63
16	79,37	79,06	-0,31	0,10	- 4,19	- 3,54	0,65	0,42	30,96	29,31	-1,65	2,72	3,24	1,80
17	59,16	59,33	0,17	0,03	- 9,76	-10,03	-0,27	0,07	-19,52	-18,64	0,88	0,77	0,87	0,93
18	60,00	60,50	0,50	0,25	-18,66	-17,94	0,72	0,52	0,93	- 0,12	-1,03	1,10	1,87	1,37

TABLA XV
DIFERENCIA DE COLOR ENTRE MUESTRAS CON 150 Y CON 180 DIAS DE EXPOSICION

Muestra	$\frac{L}{150 \text{ días}}$	$\frac{L}{180 \text{ días}}$	ΔL	ΔL^2	$\frac{a}{150 \text{ días}}$	$\frac{a}{180 \text{ días}}$	Δa	Δa^2	$\frac{b}{150 \text{ días}}$	$\frac{b}{180 \text{ días}}$	Δb	Δb^2	ΔE^2	ΔE
13	89,27	88,54	-0,73	0,53	-0,59	-0,79	-0,20	0,04	9,25	9,40	0,15	0,02	0,59	0,77
14	77,52	77,33	-0,19	0,04	-2,03	-2,26	-0,23	0,05	-0,27	0,18	0,45	0,20	0,29	0,54
15	69,14	69,86	0,72	0,52	13,67	12,78	-0,89	0,79	3,95	4,01	0,06	0,00	1,31	1,14
16	79,06	78,35	-0,71	0,50	-3,54	-3,35	0,19	0,04	29,31	28,34	-0,97	0,94	1,48	1,21
17	59,33	58,91	-0,42	0,18	-10,03	-9,51	0,52	0,27	-18,64	-17,95	0,69	0,48	0,93	0,96
18	60,50	60,00	-0,50	0,25	-17,94	-17,20	0,74	0,55	-0,12	-0,35	-0,23	0,05	0,85	0,92

TABLA XVI
DIFERENCIA DE COLOR ENTRE MUESTRAS CON 180 Y CON 270 DIAS DE EXPOSICION

Muestra	L		ΔL	ΔL^2	a		Δa	Δa^2	b		Δb	Δb^2	ΔF^2	ΔF
	180 días	270 días			180 días	270 días			180 días	270 días				
1	94,71	93,64	-1,07	1,14	- 1,11	- 0,75	0,36	0,15	4,29	4,86	0,57	0,32	1,59	1,26
2	66,41	67,60	1,19	1,42	-10,28	- 9,06	1,22	1,49	-11,70	- 9,45	2,27	5,15	8,06	2,84
3	20,49	23,24	2,75	7,56	- 3,42	- 3,77	-0,35	0,12	-12,98	-11,45	1,53	2,34	10,02	3,16
4	18,44	20,98	2,54	6,45	- 7,59	- 6,67	0,92	0,85	- 1,14	- 1,67	-0,53	0,28	7,58	2,75
5	24,29	27,20	2,91	8,47	-12,96	-11,57	1,39	1,95	3,46	3,60	0,14	0,02	10,42	3,25
6	33,91	33,21	- 0,70	0,49	23,29	22,85	-2,44	5,95	10,94	10,95	-0,01	0,00	7,64	2,76
7	31,30	33,02	1,72	2,96	37,43	33,93	-3,50	12,25	11,62	11,02	-0,60	0,36	15,57	3,95
8	44,38	45,28	0,90	0,81	39,43	37,90	-1,53	2,34	24,15	23,56	-0,57	0,32	3,47	1,86
9	63,87	64,19	0,32	0,10	3,76	3,18	-0,58	0,34	41,93	39,82	-1,01	2,59	3,03	1,74
10	62,61	62,13	-0,48	0,23	- 4,19	- 3,66	0,53	0,28	0,89	1,24	0,35	0,12	0,86	0,93
11	17,32	16,73	-0,59	0,35	- 2,02	- 2,09	-0,07	0,00	- 0,20	0,42	0,62	0,38	0,73	0,86
12	56,21	58,99	2,78	7,75	4,05	3,85	-0,20	0,04	- 4,23	- 3,56	0,67	0,45	8,22	2,87

Abstracts of Papers in this Issue

U.D.C. 667.613.5:620.193.83

Rascio V. y J. J. Caprari

RAFT TRIALS OF ANTICORROSION AND ANTIFOULING VINYL PAINT SYSTEMS

LEMIT - ANALES, 4-1972, 1/42 (Serie II, nº 217).

This paper deals about the anticorrosion and antifouling properties of vinyl systems. Vinyl paints based on vinyl chloride-vinyl acetate copolymers were prepared in laboratory and immersed along one, two and three years in sea water (Mar del Plata's port) in order to establish the service life of these paints.

At water line level, the primers formulated with zinc tetrahydroxichromate are more efficient as inhibitors than other formulations containing minium or basic lead sulphate-aluminium (high leafing type).

One year immersion tests of antifouling compositions showed excellent performance for all the formulations. After 2 and 3 years of raft exposure, paints prepared with $\text{Cu}_2\text{O}-\text{AsO}_3\text{Cu}_3$ and with $\text{Cu}_2\text{O}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3$ showed to be the most efficient antifouling composition.

U.D.C. 667.613.5:620.193.83

Rascio V. y R. O. Bastida

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF AF PAINTS' PROPERTIES. V. ACTION OF THE TOXICS ON ALGAE SETTLEMENT

LEMIT - ANALES, 4-1972, 43/71 (Serie II, nº 218).

Settlement of vegetable and animal fouling organisms was studied in water line level. Different antifouling paints were examined, and the fouling fixation is compared with that observed on non toxic plates. Algae settlement is particularly studied.

In general little or no animal fouling was found. The toxics modified the natural settlement of vegetables. The differences observed are in correspondence with the toxicity of the pigments employed.

Vinyl antifouling systems (rosin-vinyl resin) have greater Algae resistance than oeloresinous paints (rosin WW/phenolic varnish and rosin WW/linseed standoil).

C.D.U. 667.613.5:620.193.83

Rascio V. y J. J. Caprari

PROTECCION ANTICORROSIVA Y ANTIINCRUSTANTE POR MEDIO DE PINTURAS VINILICAS PARA CARENA Y LINEA DE FLOTACION

LEMIT - ANALES, 4-1972, 1/42 (Serie II, nº 217).

Se estudiaron las propiedades anticorrosivas y antiincrustantes de sistemas vinílicos. Se realizaron experiencias de uno, dos y tres años de duración a fin de establecer la eficiencia protectora de dichas pinturas.

Tanto en línea de flotación como en carena las pinturas formuladas con tetroxicromato de cinc poseen mayor poder inhibidor que las formulaciones preparadas con minio o sulfato básico de plomo-aluminio alto leafing, con el mismo vehículo.

El ensayo en balsa realizado durante un año en el puerto de Mar del Plata indica que todas las formulaciones tienen buen poder tóxico. Luego de 2 y 3 años de inmersión, las pinturas preparadas con óxido cuproso-arsenito cuproso y óxido cuproso-arseniato mercurioso son las de mayor eficiencia antifouling.

C.D.U. 667.613.5:620.193.83

Rascio V. y R. O. Bastida

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. V. ACCION DE LOS TOXICOS SOBRE ALGAS A NIVEL DE LINEA DE FLOTACION

LEMIT - ANALES, 4-1972, 43/71 (Serie II, nº 218).

Se estudia la fijación de organismos incrustantes vegetales y animales sobre paneles sumergidos a nivel de línea de flotación y protegidos con pinturas antiincrustantes. Se compara con la fijación sobre testigos no tóxicos y se examina en particular el comportamiento de los tóxicos frente a Algas.

En general los zoocomponentes presentan poco desarrollo. Los tóxicos modifican los patrones naturales de fijación de las Algas. Las diferencias de fijación corresponden en general a las diferencias de toxicidad de los pigmentos empleados.

La fijación es apreciablemente menor sobre las pinturas vinílicas (colofonia-resina vinílica) que sobre formulaciones oleoresinosas (colofonia-barniz fenólico y colofonia-standoil de lino).

U.D.C. 591.5+591.65

Piriz M. L.

FOULING ORGANISMS OF THE ARGENTINE COASTS. II. PRELIMINARY STUDY ABOUT FLORA AND FAUNA ASSOCIATED TO ULVA LACTUCA L. (Algae, Chlorophyta) IN MAR DEL PLATA'S HARBOR

LEMIT - ANALES, 4-1972, 73/98 (Serie II, nº 219).

Settlement of marine flora and fauna on Ulva Lactuca was investigated. In order to determine the variables affecting the epibiosis phenomenon, two areas were studied, inside and outside Mar del Plata's harbor.

The composition of the epibiosis, and the organisms which settle in those zones is directly related to the composition of middle-littoral benthic communities and with the environmental conditions (turbulence, pollution, etc).

All the species registered are listed in this paper.

U.D.C. 667.629.3:543.062:543.24

Schulz G. M., J. B. Viegas, H. L. Fasoli y H. A. Haas

QUELATOMETRIC DETERMINATION OF DRIERS IN NON AQUEOUS SOLUTIONS

LEMIT - ANALES, 4-1972, 99/107 (Serie II, nº 220).

A modification of the technique used for the complexometric determination of driers, for being used in non aqueous solutions is presented. The solvent used is a mixture of 1 part of benzene, 60 parts of isopropanol and 50 parts of methyl glycol. The back titration performed using EDTA solution, zinc chloride solution, Eriochrome black T as indicator, and a buffer solution of ammonium hydroxide and ammonium chloride.

This method may be applied to the determination of iron, copper, cobalt, zinc, manganese, lead, barium and calcium.

C.D.U. 591.5+591.65

Piriz M. L.

LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES DE LAS COSTAS ARGENTINAS. II. ESTUDIO PRELIMINAR DE LA FICOFLOTA Y FAUNA ASOCIADA A ULVA LACTUCA L. (Algae, Chlorophyta) EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA.

LEMIT - ANALES, 4-1972, 73/98 (Serie II, nº 219).

Se ha estudiado la fijación de flora y fauna marinas sobre Ulva lactuca. Se eligieron dos zonas de trabajo, dentro y fuera del puerto de Mar del Plata, a fin de determinar cuáles son los factores que condicionan los fenómenos de epibiosis.

La composición de la epibiosis y organismos refugiados en ambas zonas está directamente relacionada con las diferencias de composición de las comunidades bentónicas mediterráneas y con las condiciones ambientales (turbulencia, contaminación, etc.).

Se da una lista de la totalidad de las especies registradas.

C.D.U. 667.629.3:543.062:543.24

Schulz G. M., J. B. Viegas, H. L. Fasoli y H. A. Haas

DETERMINACION QUELATOMETRICA DE SECANTES EN MEDIO NO ACUOSO

LEMIT - ANALES, 4-1972, 99/107 (Serie II, nº 220).

Se presenta una modificación de la técnica complejométrica utilizada para la determinación de secantes en forma directa en un medio no acuoso.

Se emplea una mezcla de benceno-isopropanol-metil glicol en la relación 1/60/50. Se titula por retorno, usando soluciones de EDTA y cloruro de cinc, empleando negro de Eriocromo T como indicador y una solución reguladora de cloruro de amonio y amoníaco.

El método es aplicado a la determinación de hierro, cobre, cobalto, cinc, manganeso, plomo, bario y calcio.

U.D.C. 667.637.233.3:629.12.011.74

Caprari J. J.

ANTICORROSION PAINTS FOR THE PROTECTION OF SHIPS' BOTTOMS.
IV. COMPATIBILITY WITH CATHODIC PROTECTION BY GALVANIC AN-
ODES

LEMIT - ANALES, 4-1972, 110/146 (Serie II, n° 221).

The protection against corrosion by means of anticorrosive systems and cathodic protection show, in practice, some problems due to electroosmosis phenomenon produced by the electric current generated by the anodes that deteriorate the paint film.

The object of this research was to obtain information about these interferences and to study and classify the damages produced on different anticorrosive systems. There were also obtained values related to the wastage of zinc and magnesium anodes by the sea water action.

U.D.C. 667.613.75:620.191.7

Bruzzoni W. O. and J. F. Giunta

COLOR MEASUREMENT IN PAINT FILMS

LEMIT - ANALES, 4-1972, 147/187 (Serie II, n° 222).

The purpose of the present work is to introduce a procedure by which it is possible to minimize personal errors in color determinations when evaluating the decorative properties of paints.

After weathering different paint films, alterations in color were periodically recorded by means of an automatic colorimeter. Gloss and chalking of paints were also measured.

The greater differences in color were registered during the first periods of exposure. White, light blue, and grey were the ones which showed less alterations in color; red and blue, on the other hand, showed greater differences. It is possible to conclude that ΔE values are not enough for establishing color alterations. It is more convenient to consider the alterations in chromaticity indexes and lightness.

There was not found any relation between color alterations, gloss and chalking.

C.D.U. 667.637.233.3:629.12.011.74

Caprari J. J.

PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS. IV. COMPATIBILIDAD CON PROTECCION CATODICA POR ANODOS DE SACRIFICIO.

LEMIT - ANALES, 4-1972, 110/146 (Serie II, nº 221).

La acción combinada de un sistema anticorrosivo y la protección catódica por medio de ánodos de sacrificio, muestra en la práctica problemas debido fundamentalmente al deterioro que sufre la película de pintura como consecuencia de los fenómenos de electroósmosis producidos por efecto de la corriente eléctrica generada por los ánodos.

El objeto de este trabajo fue obtener datos concretos sobre esta acción y estudiar y clasificar los daños producidos sobre diferentes sistemas anticorrosivos.

Se obtuvieron valores relativos al consumo de ánodos de cinc y de magnesio por acción del agua de mar, que se traduce en gasto de material sin protección efectiva.

C.D.U. 667.613.75:620.191.7

Bruzzone W. O. y J. F. Giunta

MEDIDA DE COLOR DE PELICULAS DE PINTURA

LEMIT - ANALES, 4-1972, 147/187 (Serie II, nº 222).

Se pretende introducir en el control de las propiedades decorativas de pinturas, una técnica que elimina errores personales en la determinación del color.

Películas de pintura fueron expuestas a la intemperie. Se midieron diferencias de color para distintos períodos, con un colorímetro automático y se evaluó además brillo y tizado.

Las mayores diferencias de color generalmente ocurren en la etapa inicial de exposición. Los colores blanco, gris perla y celeste son los que sufren menor alteración; la mayor corresponde a bermellón y azul. Las variaciones ΔE no son suficientes para establecer alteración de color. Es más correcto fijar variación de los índices cromáticos y de luminosidad.

No fue posible correlacionar las alteraciones de color con las modificaciones de brillo y tizado.

Este ejemplar se terminó de
imprimir en los Talleres Grá-
ficos del M. O. P., el día 20
de noviembre de 1972

Se permite la publicación total o parcial de estos trabajos
siempre que se deje constancia de la fuente de origen