

CIDEPINT

ANALES

CIDEPINT
Centro de Investigación y Desarrollo
en Tecnología de Pinturas
CIC - CONICET
55 av 121 y 122 (1800) La Plata

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO
EN TECNOLOGIA DE PINTURAS
(LEMIT - CONICET - CIC)

1976

(05)
PINT
C3*

FOTOCOPIA del tomo
en impresión en la Di-
rección de Impresiones
del Estado y Boletín O-
ficial

CIDEPINT
Centro de Investigación y Desarrollo
en Tecnología de Pinturas
CIC - CONICET
52 e/ 121 y 122 (1900) La Plata

CIDEPINT

ANALES

CIDEPINT
Centro de Investigación y Desarrollo
en Tecnología de Pinturas
CIC - CONICET
52 e/ 121 y 122 (1900) La Plata

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO
EN TECNOLOGIA DE PINTURAS
(LEMIT - CONICET - CIC)

1976

GIDEPINT

COMITE DE REPRESENTANTES

Ing. Luis A. Bonet (LEMIT)
Dr. Teodoro G. Krenkel (CONICET)
Dr. José J. Podestá (CIC)

DIRECTOR

Dr. Vicente J. D. Rascio

RESPONSABLES DE AREAS

Dr. Vicente Vetere
Estudios electroquímicos aplicados a problemas
de corrosión y anticorrosión

Dr. Walter O. Bruzzoni
Propiedades físico-químicas de películas de pintura

Ing. Quím. Juan J. Caprari
Propiedades protectoras de películas de pintura

Ing. Quím. Carlos A. Giúdice
Estudios en planta piloto

Dr. Ricardo O. Bastida
Estudios biológicos y sobre biodeterioro en medio marino

- pág. 1 CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS
PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. IX. EXPERIENCIAS SOBRE
MICROPANELES EMPLEANDO DIFERENTE CONCENTRACION DE
TOXICO 7.2.1
- Lic. Ricardo O. Bastida
Ing. Quím. Humberto O. Adabbo
Dr. Vicente J. D. Rascio
- pág. 41 CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS
PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. X. ACCION TOXICA DE DI-
FERENTES COMPUESTOS DE ARSENICO 7.1.4
- Dr. Vicente J. D. Rascio
Ing. Quím. Juan José Caprari
Quím. Miguel J. Chiesa
Tco. Quím. Rodolfo Iasi
- pág. 69 PROTECCION DE ALUMINIO POR ANODIZADO 7.2.4
- Dr. Vicente Vetere
Lic. Olga Susana Eugeni
- pág. 87 DETERMINACION DE ESPESOR Y UNIFORMIDAD DE CUBIER-
TAS METALICAS 7.2.5
- Dr. Vicente Vetere
Lic. María Inés Florit
- pág. 111 ESTUDIO SOBRE INHIBIDORES INORGANICOS. EFECTO DE
MEZCLAS CROMATO-FOSFATO 7.2.6
- Dr. Epifanio Rozados
Dr. Vicente Vetere
Tco. Qco. Ricardo O. Carbonari

- pág. 135 REVESTIMIENTOS EXTERIORES PARA VIVIENDAS ECONOMICAS. I. ESTUDIO COMPARATIVO DE PRODUCTOS DE LA INDUSTRIA NACIONAL 7.2 7
- Dr. Walter O. Bruzzoni
Ing. Quím. Alberto C. Aznar
Tco. Quím. Norberto M. Arrechea
- pág. 159 RELACIONES TROFICAS DE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES ("FOULING") DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA 7.2 8
- Lic. Ricardo Bastida
Lic. Silvia G. L'Hoste
- pág. 203 CREACION DE UN CENTRO DE INFORMACION PARA UN GRUPO REDUCIDO DE INVESTIGADORES
- Lic. Silvia Loustau

APENDICE

Resúmenes de los trabajos
Abstracts of papers in this issue

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES
IX. EXPERIENCIAS SOBRE MICROPANELES EMPLEANDO
DIFERENTE CONCENTRACION DE TOXICO *

Lic. Ricardo O. Bastida **

Ing. Quím. Humberto O. Adabbo

Dr. Vicente J. D. Rascio ***

- * Trabajo realizado con subsidios del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (Programa ECOMAR I).
- ** Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET, del Comité Argentino de Oceanografía (CADO) y Responsable del Area Estudios Biológicos del CIDEPINT.
- *** Sub-Director Ejecutivo del LEMIT; Director del CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas); Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET, del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM) y del Comité Argentino de Ingeniería de los Recursos Oceánicos (CAIRO).

INTRODUCCION

En un trabajo publicado con anterioridad (1) se realizó la primera etapa de un estudio técnico-económico relativo a formulaciones antiincrustantes para carena, con el objeto de determinar cuáles eran las cantidades de tóxico necesarias para evitar la fijación de organismos incrustantes ("fouling"). Los ensayos se efectuaron en la balsa experimental fondeada en el puerto de Mar del Plata, zona donde también se han estudiado diversos aspectos relativos a sus condiciones hidrológicas y biológicas (2, 3, 4, 5, 6). Estos últimos estudios han resultado de fundamental importancia para interpretar las experiencias sobre comportamiento y eficacia de pinturas antiincrustantes.

Las experiencias realizadas hasta el presente han permitido lograr importante información acerca de los tóxicos y combinaciones de tóxicos más convenientes, sobre el tipo y cantidad de extendedores inertes que pueden incorporarse a las formulaciones y, finalmente, sobre las características de solubilidad de los vehículos empleados (7, 8, 9, 10, 11, 12, 13).

La acción del pH en la interfase película de pintura/agua de mar fue considerada en forma particular, comparando el comportamiento de diversos inertes, entre ellos el carbonato de calcio, que contribuye a obtener valores del orden de 8,5 y actuando de esta manera como complemento de la acción de los tóxicos (14).

PARTE EXPERIMENTAL

Se ha pretendido comprender dentro de este estudio los parámetros de formulación más importantes, poniendo especial énfasis en el aspecto tipo y contenido de inerte. Se han estudiado pinturas con un contenido de inerte mucho más elevado que las empleadas en las etapas previas ya citadas, con el objeto de establecer cuál es el límite de seguridad en el empleo de

T A B L A I

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTINCORUSTANTES CON VEHICULO OLEORESINOSO*

	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
Oxido cuproso	46,9	37,5	28,1	18,8	9,4	-
Oxido de cinc	4,6	3,7	2,8	1,8	0,9	-
Oxido férrico	-	10,3	20,6	30,9	41,2	51,5
Estearato de aluminio	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia (Rosin W)	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3
Plastificante	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
Disolventes	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
Oxido cuproso	41,0	33,0	25,0	17,0	9,0	-
Oxido de cinc	4,1	3,3	2,5	1,7	0,9	-
Arsenito mercurioso	6,4	5,0	3,6	2,2	0,8	-
Oxido férrico	-	10,2	20,4	30,6	40,8	51,5
Estearato de aluminio	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia (Rosin W)	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2
Plastificante	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Disolventes	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
Oxido cuproso	41,0	33,0	25,0	17,0	9,0	-
Oxido de cinc	4,1	3,3	2,5	1,7	0,9	-
Arsenito cuproso	6,4	5,0	3,6	2,2	0,8	-
Oxido férrico	-	10,2	20,4	30,6	40,8	51,5
Estearato de aluminio	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia (Rosin W)	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2
Plastificante	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Disolventes	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0

* g/100 g; Serie 1, relación colofonia/plastificante, 3/1; Series 2 y 3, relación colofonia/plastificante, 5/1.

éste tipo de pigmentos.

Además se ha variado la técnica experimental, reemplazando macropaneles por micropaneles, lo que permite la utilización de diseños experimentales más complejos y ensayar también mayor cantidad de muestras, sin los problemas de limitación de espacio que presentan normalmente las balsas experimentales.

Como tóxicos se utilizaron tres combinaciones: óxido cuproso-óxido de cinc ($\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$), óxido cuproso-óxido de cinc-arseniato mercurioso ($\text{Cu}_2\text{O-ZnO-AsO}_4\text{Hg}_3$) y óxido cuproso-óxido de cinc-arsenito cuproso ($\text{Cu}_2\text{O-ZnO-AsO}_3\text{Cu}_3$). En todos los casos el óxido cuproso es el tóxico fundamental y el que se encuentra en mayor proporción, en razón de ser un veneno de amplio espectro. El óxido de cinc, el arseniato mercurioso y el arsenito cuproso actúan como tóxicos de refuerzo, por su acción específica sobre algunas especies altamente resistentes, tales como algas y cirripedios.

Como extendedores se han utilizado óxido férrico (ferri-te rojo) y carbonato de calcio (tiza). El primero, por su insolubilidad en agua, es totalmente inerte; el segundo, por hidrólisis parcial, produce soluciones saturadas con un pH ligeramente superior al valor 8,2 que es el normal del agua de mar, en zonas no contaminadas. Con estos extendedores se reemplazó parcialmente el tóxico de las formulaciones, de tal manera de obtener pinturas con 80 por ciento de tóxico y 20 por ciento de inerte, y además otras tres muestras con las relaciones 60-40, 40-60 y 20-80, respectivamente. Cada serie de seis pinturas se completa con una muestra tipo, con 100 por ciento de tóxico, y otra formulada totalmente con el extendedor (sin tóxico). La relación tóxico/extendedor varía entonces ampliamente dentro de cada serie.

En lo relativo al tipo de vehículo, se utilizaron uno oleoresinoso y otro vinílico. Ambos son de tipo soluble. El primero está formulado con resina colofonia (rosin WW) y un barniz fenólico como plastificante; el segundo con colofonia, una resina vinílica (VYHH, Union Carbide) y fosfato de tricresilo. La relación resina colofonia/barniz fenólico (3/1 y 5/1 en peso) y resina colofonia/resina vinílica VYHH (1/1) aseguran un apropiado y constante "leaching rate", como fue establecido en trabajos previos.

Se prepararon en total 6 series de pinturas oleoresino-

T A B L A II

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCORUSTANTES CON VEHICULO OLEORESINOSO

	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6
Oxido cuproso	46,9	37,5	28,1	18,8	9,4	-
Oxido de cinc	4,6	3,7	2,8	1,9	0,9	-
Carbonato de calcio	-	10,3	20,6	30,9	41,2	51,5
Estearato de aluminio	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia (Rosin WW)	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3
Plastificante	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
Disolventes	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6
Oxido cuproso	41,0	33,0	25,0	17,0	9,0	-
Oxido de cinc	4,1	3,3	2,5	1,7	0,9	-
Arseniato mercurioso	6,4	5,0	3,6	2,2	0,8	-
Carbonato de calcio	-	10,2	20,4	30,6	40,8	51,5
Estearato de aluminio	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia (Rosin WW)	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2
Plastificante	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Disolventes	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6
Oxido cuproso	41,0	33,0	25,0	17,0	9,0	-
Oxido de cinc	4,1	3,3	2,5	1,7	0,9	-
Arsenito cuproso	6,4	5,0	3,6	2,2	0,8	-
Carbonato de calcio	-	10,2	20,4	30,6	40,8	51,5
Estearato de aluminio	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia (Rosin WW)	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2
Plastificante	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Disolvente	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0

*: g/100 g; Serie 4, relación colofonia/plastificante, 3/1; Series 5 y 6, relación colofonia/plastificante, 5/1.

sas y 2 series de pinturas vinílicas, de acuerdo con el siguiente esquema general:

Serie 1: tóxico $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}$, inerte óxido férrico (6 muestras, con 100, 80, 60, 40, 20 y 0 por ciento de tóxico) (tabla I).

Serie 2: tóxico $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3$, inerte óxido férrico, con los mismos porcentajes de veneno que en el caso anterior (tabla I).

Serie 3: tóxico $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_3\text{Cu}_3$, inerte óxido férrico (tabla I).

Serie 4: tóxico $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}$, y como extendedor carbonato de calcio (tabla II).

Serie 5: tóxico $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3$, inerte carbonato de calcio (tabla II).

Serie 6: tóxico $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_3\text{Cu}_3$, con el mismo inerte citado precedentemente (tabla II).

Las series mencionadas son de tipo oleoresinoso, y las composiciones de vehículo y relación colofonia/plastificante se indican en las tablas citadas.

Serie 7: tóxico $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3$, extendedor óxido férrico, y

Serie 8: tóxico $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3$, extendedor carbonato de calcio.

Estas dos últimas series de pinturas corresponden a vehículo vinílico, con la composición que se establece en la tabla III.

AREA DE ESTUDIO, CARACTERISTICAS DEL SUSTRATO Y PANELES TESTIGO

Las experiencias se desarrollaron en la balsa fondeada en el puerto de Mar del Plata, como se estableció al comienzo de este trabajo. Se emplearon nueve bastidores, ocho des-

T A B L A III

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCrustANTES CON VEHICULO VINILICO

	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6
Oxido cuproso	52,2	41,8	31,4	21,0	10,6	-
Arseniato mercurioso	7,8	6,2	4,6	3,0	1,4	-
Oxido ferrico	-	12,0	24,0	36,0	48,0	60,0
Colofonia (Rosin WW)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Resina vinilica VYHH	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Fosfato de tricresilo	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Metil-isobutil-cetona	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
Tolueno	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0
8.1	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6
Oxido cuproso	52,2	41,8	31,4	21,0	10,6	-
Arseniato mercurioso	7,8	6,2	4,6	3,0	1,4	-
Carbonato de calcio	-	12,0	24,0	36,0	48,0	60,0
Colofonia (Rosin WW)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Resina vinilica VYHH	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Fosfato de tricresilo	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Metil-isobutil-cetona	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
Tolueno	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0

* g/100 g

tinados a los paneles pintados y uno a los testigo.

Para el estudio de las pinturas se utilizaron tanto paneles de acero (3 mm de espesor) como de plástico (acrílico, 5 mm de espesor). Los mismos fueron arenados, a fin de obtener una superficie de rugosidad adecuada que asegurara la buena adhesión de las pinturas. Los de acero se pintaron con "wash-primer" vinílico a fin de pasivarlos y reducir así las posibilidades de oxidación, y con tres manos de un fondo anticorrosivo compatible con las pinturas en experimentación. Los paneles de plástico se pintaron sólo con el fondo anticorrosivo. Finalmente se aplicó sobre cada panel la pintura antiincrustante (2 manos, con espesores entre 60 y 90 micrones).

La decisión de utilizar soportes de acrílico para las pinturas, lo que no es usual en este tipo de experiencias, tiene como objetivo eliminar los problemas de oxidación en los bordes de las placas (habitual en ensayos de larga duración), con la subsiguiente fijación de organismos incrustantes en dichas zonas.

Los seis micropaneles (5 x 10 cm cada uno) correspondientes a cada serie de pinturas fueron montados sobre un soporte de material similar, de 50 por 40 cm (fig.6), y dos de estos paneles en cada bastidor (profundidad 1 a 2 metros). De esta manera se logra que los paneles y los micropaneles queden ubicados todos muy próximos entre sí, de modo que las condiciones de exposición resultan similares para todos ellos, pero sin que pueda producirse interferencia recíproca en la acción de las diferentes formulaciones.

Cada micropanel queda separado del panel de base por medio de arandelas de caucho de 1 cm de altura. El panel soporte fue pintado, en todos los casos, con un esquema similar al de los micropaneles, aplicando en el mismo la pintura de la serie con mayor contenido de tóxico. Con ello se evitó la fijación de fouling a lo largo de todo el período experimental y que estos organismos pudieran llegar, por procesos de epibiosis sucesivos (15) a los micropaneles.

Los paneles testigo de acrílico arenado, destinados a la recolección del fouling de la zona, se montaron de la misma manera que los paneles pintados. Se utilizaron 12 paneles de

T A B L A IV

CONTENIDO DE TOXICO DE LAS PINTURAS ANTINCRISTANTES

	Vehículo oleosinoso	Vehículo vinílico
<u>1. Composición de la pintura:</u>		
Pigmento, %	54,0	60,0
Vehículo, %	23,0	13,5
Disolventes, %	23,0	26,5
<u>2. Composición de la película seca:</u>		
Pigmento, %	70,0	82,0
Vehículo, %	30,0	18,0
<u>3. Contenido de tóxico del film seco:</u>		
Pinturas número 1, %	70,0	82,0
Pinturas número 2, %	56,0	66,0
Pinturas número 3, %	42,0	49,0
Pinturas número 4, %	28,0	33,0
Pinturas número 5, %	14,0	16,0
Pinturas número 6, %	0,0	0,0

éstas características, lo que permitió la realización de muestreos mensuales. La inmersión se realizó a la misma profundidad que las pinturas.

EVOLUCION DE LA COMUNIDAD INCRUSTANTE SOBRE PANELES TESTIGO

En este capítulo se comentan exclusivamente los aspectos más notables de la evolución de la comunidad incrustante sobre los paneles testigo, desde el momento de la inmersión de los mismos hasta completarse el ciclo anual (fig. 1 y 2).

Las observaciones mensuales permitieron establecer la presencia de las especies registradas en la tabla V.

Primer trimestre (20-VII-74/20-X-74)

La colonización durante el primer mes de inmersión resulta semejante a la observada en la zona en estudios previos. El volumen de fouling acumulado durante este lapso (tabla VI) es reducido (2,8 ml) y no llega a cubrir la totalidad del panel; presenta el típico aspecto de un film inicial, compuesto fundamentalmente de diatomeas (Melosira sulcata y Navicula sp., entre otras), por el protozoo Zoothamnium sp. y por abundantes nematodos.

El único macrocomponente que aparece es el poliqueto Polydora ligni (juveniles), cuyos tubos ayudan a compactar el film inicial. Este es el mes en el cual la comunidad presenta la menor diversidad específica, lo que se debe tanto al escaso tiempo transcurrido como al hecho de que la experiencia se inició en invierno.

Luego del primer mes el volumen de fouling se incrementa significativamente, alcanzando 21,2 ml a los 60 días. Este aumento se debe fundamentalmente al incremento en la densidad y talla de Polydora, que cubre totalmente el sustrato, como así también a la colonización de otras especies, que aumentan la diversidad específica de la comunidad en formación. Aparecen por primera vez algas superiores, aunque en reducido número,

TABLA V.- LISTA DE LOS ORGANISMOS FIJADOS SOBRE PANELES INERTES

	Periodo de inmersión (meses)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
DIATOMEAF.												
Achnantes sp.....						R						
Biddulphia chinensis									R			
Biddulphia roperiana		R										
Chaetoceros sp.....		R										
Coccinodiscus sp.....		R	R	R	R	R	E	E	R	R	R	R
Grammatophora sp.....		R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
Licmophora lyngbyei		R	R	R	R	R	E	E	R	F	R	R
Melosira sulcata		A	F	E	R	R	R	R	R	E	E	R
Navicula spp.....		A	A	E	R	R	R	R	R	R	R	R
Nitzschia longissima		F	F	F	R							R
Nitzschia seriata		R	A	F	A	E	R	R	R	F	F	R
Pleurosigma sp.....		R	A	F	A	E	R	R	R	F	F	E
Pinnularia sp.....												
Rhizosolenia sp.....				F	E	R						
Skeletonema costatum		R	R	F	F	F	R	F	R	F	R	R
Stephanopyxis sp.....												
Synedra sp.....		H		R	R	R	R	R	R	E	E	R
Thalassionema nitzschoides							R	R	R	R	R	
Triceratium sp.....					R				R			
CYANOPHITA												
Oscillatoriaceae			E	F	E	R	F	F	F	F	E	F
Chroococcaceae						E						
CLOROPHITA												
Enteromorpha intestinalis			R	R	R	R		R				
RODOPHITA												
Polysiphonia sp.....		R										
PROTOZOA												
Acineta sp.....		F	R						R	R	R	R
Colpidium sp.....		F	F	F						R	R	R
Condylostoma sp.....			F	F	E	A	R	R	R	R	R	R
Cothurnia sp.....									R			
Exuviaella sp.....		H								R	R	R

T A B L A VI
FIJACION DE FOULING SOBRE PANELES INERTES (5 x 10 cm) EN EL PUERTO DE

MAR DEL PLATA, 20-7-74 20-7-75

Período de inmersión (meses)	Número de especies	Volumen de fouling ml		Peso húmedo de fouling g		Peso seco de fouling g	
		Frente	Dorso	Frente	Dorso	Frente	Dorso
1	17	2,8	0,2	1,42	0,11	0,174	0,015
2	21	21,2	2,5	9,64	1,05	1,106	0,120
3	21	31,4	5,6	16,05	2,89	1,702	0,504
4	22	36,9	4,1	22,50	2,50	2,259	0,249
5	22	82,8	9,2	78,11	8,68	5,525	0,614
6	25	16,5	5,5	6,75	2,25	0,777	0,259
7	27	57,0	2,0	17,10	0,65	1,902	0,067
8	29	195,2	16,8	167,44	14,56	15,224	1,524
9	31	56,1	9,9	54,08	6,01	2,560	0,416
10	30	60,4	10,6	28,50	4,96	3,012	0,529
11	31	65,2	15,8	40,24	10,06	2,899	0,725
12	29	62,0	11,0	59,02	6,92	5,857	0,681

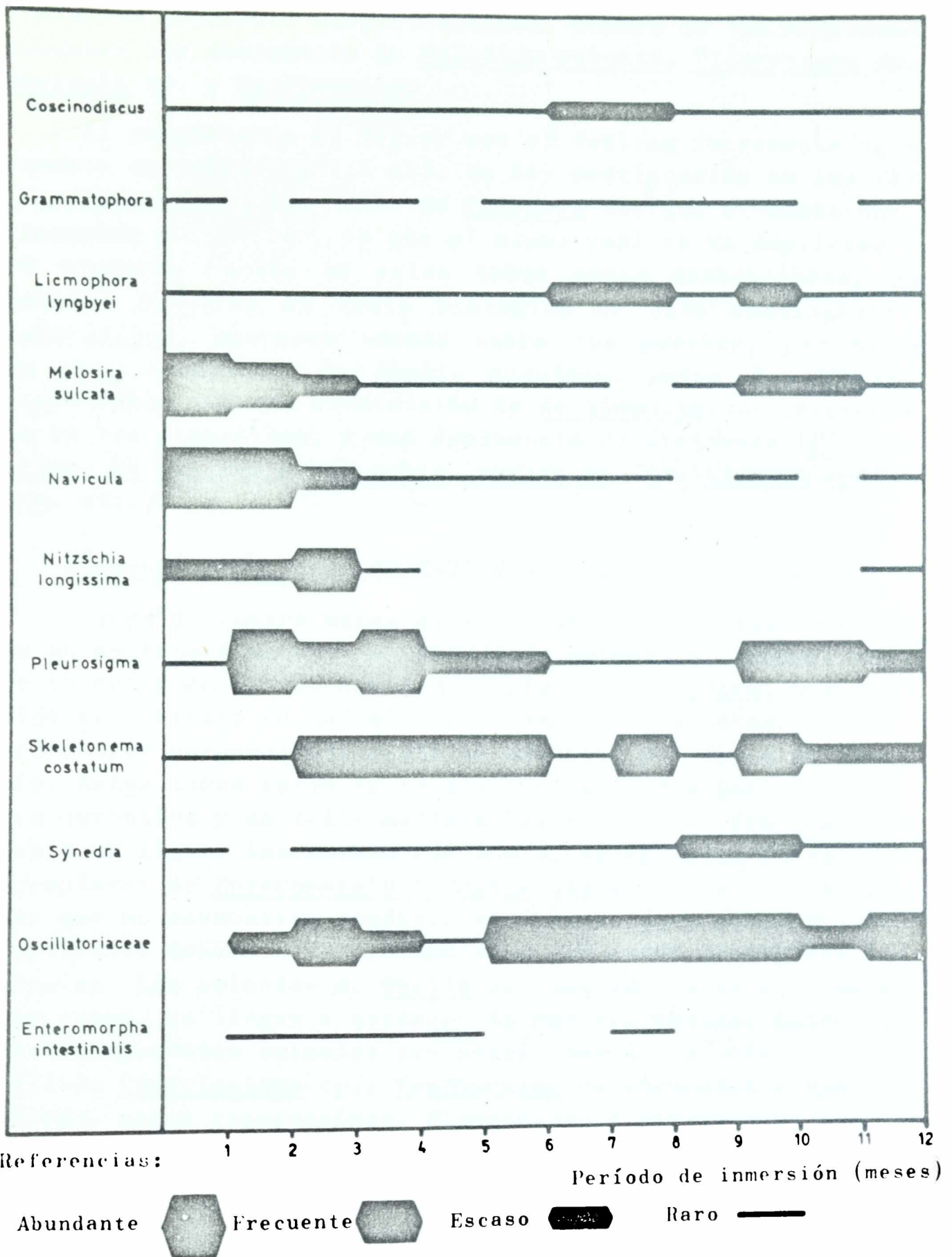


Fig. 1.- Fijación y evolución de los principales organismos del fouling sobre paneles acumulativos inertes (Mar del Plata, 20-7-74/20-7-75)

ý algunos copépodos harpacticoideos. Dentro de los microcomponentes hay dominancia de Melosira sulcata, Pleurosigma sp. Navicula sp. y Zoothamnium.

Al completarse el tercer mes el fouling incrementa nuevamente en volumen (31,4 ml). No hay modificación en los macrocomponentes, y los tubos de Polydora otorgan al manto una fisonomía particular, ya que el mismo casi se ha duplicado en espesor. Muchos de estos tubos están deshabitados, por haberse cumplido el ciclo biológico de este contingente colonizador. Aparecen además sobre los paneles, por primera vez, ejemplares de Obelia angulosa. Entre los microcomponentes hay una disminución de Zoothamnium, un incremento en las cianofitas, y una dominancia de diatomeas (Pleurosigma, Rhizosolenia, Nitzschia longissima, Skeletonema costatum, etc.).

Segundo trimestre (20-X-74/20-I-75)

Luego de cuatro meses de inmersión la comunidad presenta un aspecto semejante al observado durante el segundo mes. Se caracteriza por la dominancia plena de Polydora, que se fija al sustrato en tal alta densidad que sus tubos deben orientarse perpendicularmente al sustrato por falta de espacio. Estos tubos están en su mayoría habitados por ejemplares juveniles y de talla mediana. El volumen de fouling presenta un ligero incremento (56,9 ml), agregándose nuevos ejemplares de Enteromorpha intestinalis de talla reducida, los que no encuentran condiciones óptimas para su posterior desarrollo debido a la profundidad a que están sumergidos los paneles. Las colonias de Obelia son más numerosas y grandes, aún cuando no llegan a alcanzar la madurez sexual. Entre los microcomponentes animales son abundantes los nematodos y el ciliado Condylostoma sp.; Zoothamnium se encuentra comparativamente menos representado. Pleurosigma y Skeletonema son las diatomeas más importantes.

Durante el quinto mes el fouling alcanza un gran desarrollo, formando los tubos de Polydora un manto compacto de 25 mm de espesor, con un volumen total de 82,2 ml. La mayor parte de los ejemplares de este poliqueto son de gran talla y presentan sus gonadas maduras. Muchos de los ejemplares de Obelia han cumplido su ciclo biológico, registrándose un alto grado de epibiosis sobre sus ramificaciones, entre ellas puestas ,

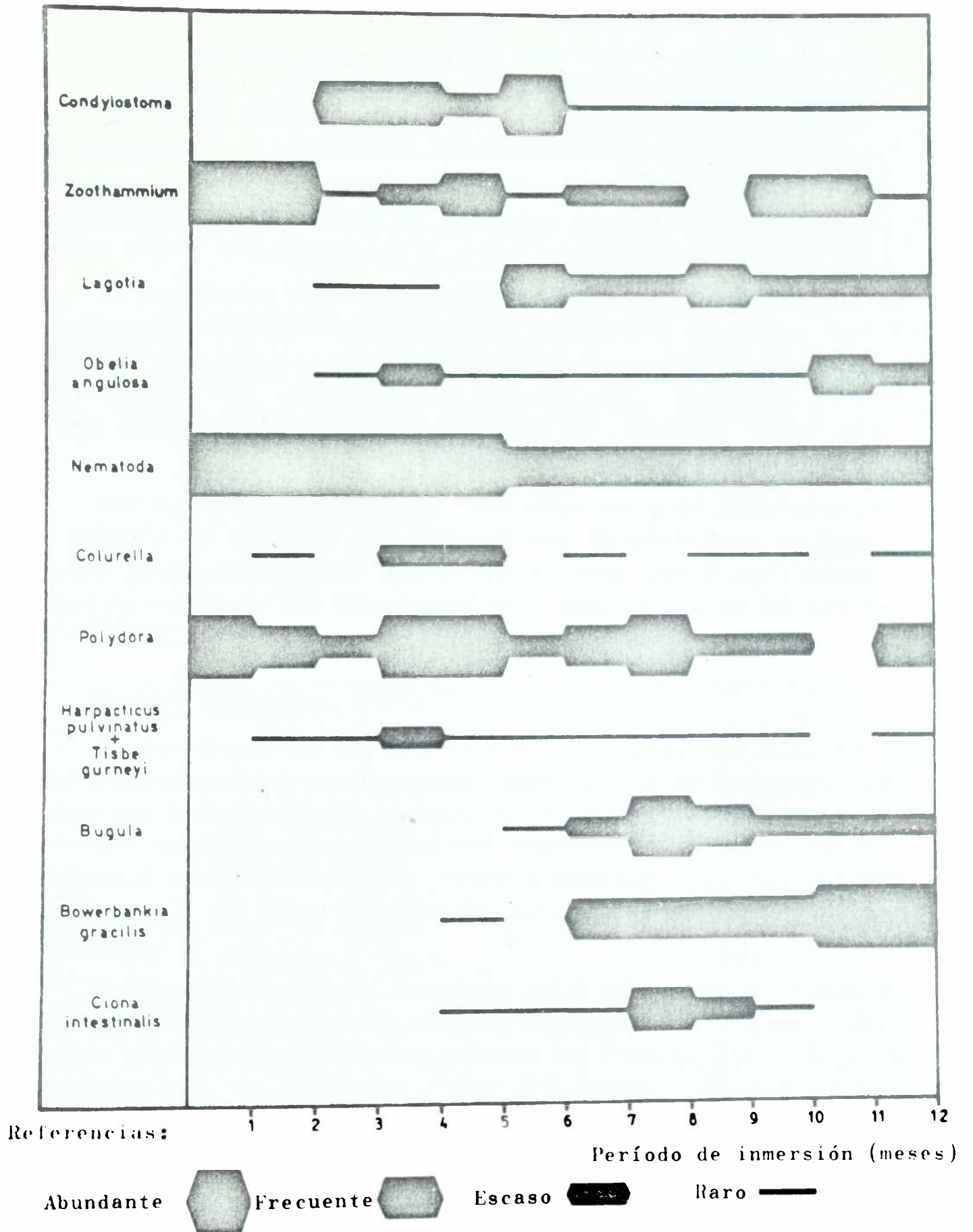


Fig. 2.- Fijación y evolución de los principales organismos de fouling sobre paneles acumulativos inertes (Mar del Plata, 20-7-74/20-7-75)

del nudibranquio Tenellia pallida. Aparecen por primera vez colonias de Bowerbankia gracilis que ayudan a compactar el tapiz biológico, y ejemplares juveniles de Ciona intestinalis. Entre los microcomponentes hay un notable incremento de Zoothamnium y reducción en el número de diatomeas, probablemente como consecuencia de la competencia espacial con Polydora y por la acción de pastoreo que este poliqueto ejerce sobre las mismas.

Al cumplirse el sexto mes, la comunidad dominada por Polydora ha completado nuevamente su ciclo y el tapiz formado por sus tubos está en proceso de desprendimiento, quedando parte del sustrato al descubierto. Esto se traduce en un brusco descenso del volumen de fouling (16,5 ml).

Los ejemplares de Ciona han incrementado notablemente la talla y se observa por primera vez la presencia de Bugula sp. Bajo microscopio puede verificarse que las diatomeas y las cianofitas son los organismos dominantes en el proceso de recolonización.

Tercer trimestre (20-I-75/20-IV-75)

Al cumplirse el séptimo mes de inmersión los paneles han sido recolonizados por un nuevo contingente de Polydora, especie que conjuntamente con otros componentes de la comunidad tiende a cubrir la totalidad del sustrato, ya sea en forma directa o como epibionte de otros organismos (p. ej. Balanus amphitrite). Se observan también ejemplares de Bowerbankia y de Bugula.

Ciona ha completado su ciclo y ha desaparecido antes de cumplirse el séptimo mes, si bien se registran algunos ejemplares juveniles que corresponden a un segundo ciclo de colonización.

Entre los microcomponentes, Vorticella es más frecuente e importante que Zoothamnium. Las cianofitas incrementan en número, las diatomeas (Coscinodiscus sp., Licmophora lyngbyei, etc.) son escasas en conjunto, y los nematodos están numéricamente bien representados.

Al cabo del octavo mes de inmersión se alcanza el mayor volumen de fouling desde el comienzo de la experiencia:

195,2 ml. Ello se debe a la presencia de Polydora, Ciona, Balanus amphitrite, Balanus trigonus, Bugula, Bowerbankia, Obelia y Tubularia crocea. El espesor del tapiz es de alrededor de 25 mm, y se caracteriza por la gran densidad de tubos de Polydora, los que aparecen formando varios estratos. Muchos de ellos se encuentran deshabitados.

El microfouling presenta características similares a las del mes anterior, y constituye un volumen poco significativo dentro del total indicado.

La presencia de tubos deshabitados del poliqueto mencionado es índice del próximo desprendimiento del manto de dicha especie; esto se produce al alcanzarse el noveno mes, y el volumen de fouling desciende a 56,1 ml. Los restantes macrocomponentes se presentan en forma semejante al mes anterior, salvo Ciona, que incrementa notablemente en talla (4 cm).

Cuarto trimestre (20-IV-75/20-VII-75)

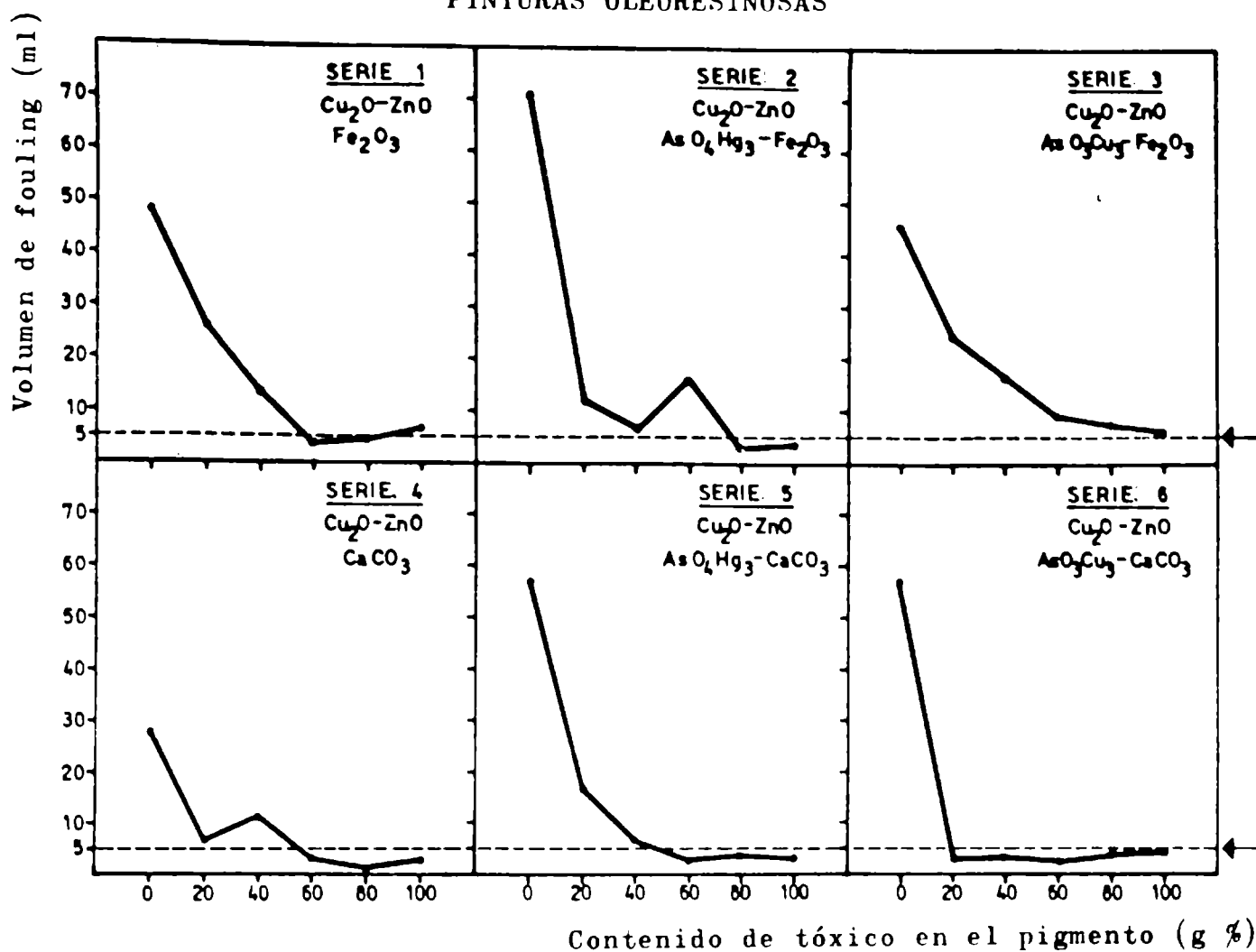
Durante el décimo mes continúa el proceso de desprendimiento. Los ejemplares de Ciona, observados el mes anterior, han completado su ciclo y se han desprendido; se conserva parte de los tubos de Polydora, algunos aún habitados, y las colonias de Bowerbankia tienden a cubrir la mayor parte del sustrato expuesto. El volumen de biomasa prácticamente no sufre modificación (60,4 ml).

Al iniciarse el décimo mes Polydora ha desaparecido completamente, alcanzando Bowerbankia su máxima densidad y constituyéndose, este último, en el organismo dominante de esta etapa del proceso sucesional. También aumenta la densidad de Obelia, que se encuentra nuevamente asociada a Tenellia. Los microcomponentes más importantes son Zoothamnium, nematodos y Pleurosigma. El volumen total de la comunidad es de 65,2 ml.

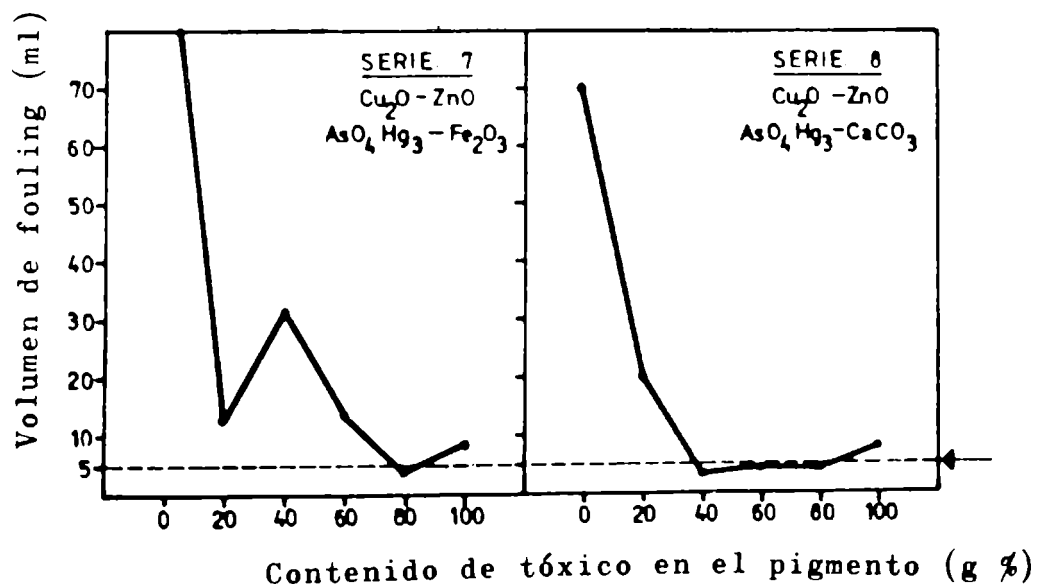
Al cumplirse el año de inmersión se reinicia el proceso de colonización por parte de Polydora, estableciéndose un claro fenómeno de competencia espacial con Bowerbankia. El volumen de fouling permanece estable.

La evolución de la comunidad incrustante durante este ciclo anual, pone claramente de manifiesto la dominancia por parte de Polydora ligni. Este poliqueto tubícola, si bien ha-

PINTURAS OLEORESINOSAS



PINTURAS VINILICAS



← Máximo fouling admitido, 5 ml

Fig. 3.- Grado de fijación de fouling (volumen) para cada par de pinturas con igual tipo de tóxico y diferente inerte (12 meses)

·
sido registrado en nuestra balsa experimental desde el primer ensayo en el año 1967, no jugaba un papel muy importante en la dinámica del fouling de Mar del Plata. Cabe destacar que en trabajos previos Polydora ligni ha sido citada como Polydora sp. o Polydora cf. ciliata ya que recién se ha finalizado el estudio taxonómico de esta especie que, con el transcurso del tiempo y con el incremento de la contaminación portuaria, fue ampliando notablemente su ciclo de fijación estacional, haciéndose cada vez más abundante. Todo ello ha estado favorecido por su capacidad de adaptación a los ambientes contaminados y por la disminución o desaparición de otras especies, con las cuales competía en otras épocas.

Este aspecto encierra gran importancia para los ensayos de pinturas antiincrustantes, pues Polydora es un organismo resistente a los tóxicos de uso frecuente. Por otra parte, mediante sus tubos, brinda sustratos que facilitan la adhesión de otras especies que, aunque poco resistentes, se mantienen a una distancia de la película de pintura donde el tóxico prácticamente no puede actuar.

COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

Para la evaluación del comportamiento de las pinturas antiincrustantes se aplicó el mismo criterio utilizado en investigaciones anteriores, es decir el empleo de la escala de fijación con valores que van desde 0 (sin fijación) hasta 5 (paneles totalmente incrustados), realizando observaciones en la balsa, durante la experiencia, y en el laboratorio, al final de la misma (tabla VII). Los valores obtenidos son ajustados mediante el análisis de fotografías del conjunto de micropaneles de cada serie y de cada micropanel en particular (estas últimas fueron tomadas con lente de aproximación).

Por primera vez en nuestro medio se ha experimentado con nuevos métodos de evaluación, basados en aspectos cuantitativos del fouling, tales como el volumen, el peso seco y el pe-

T A B L A VII

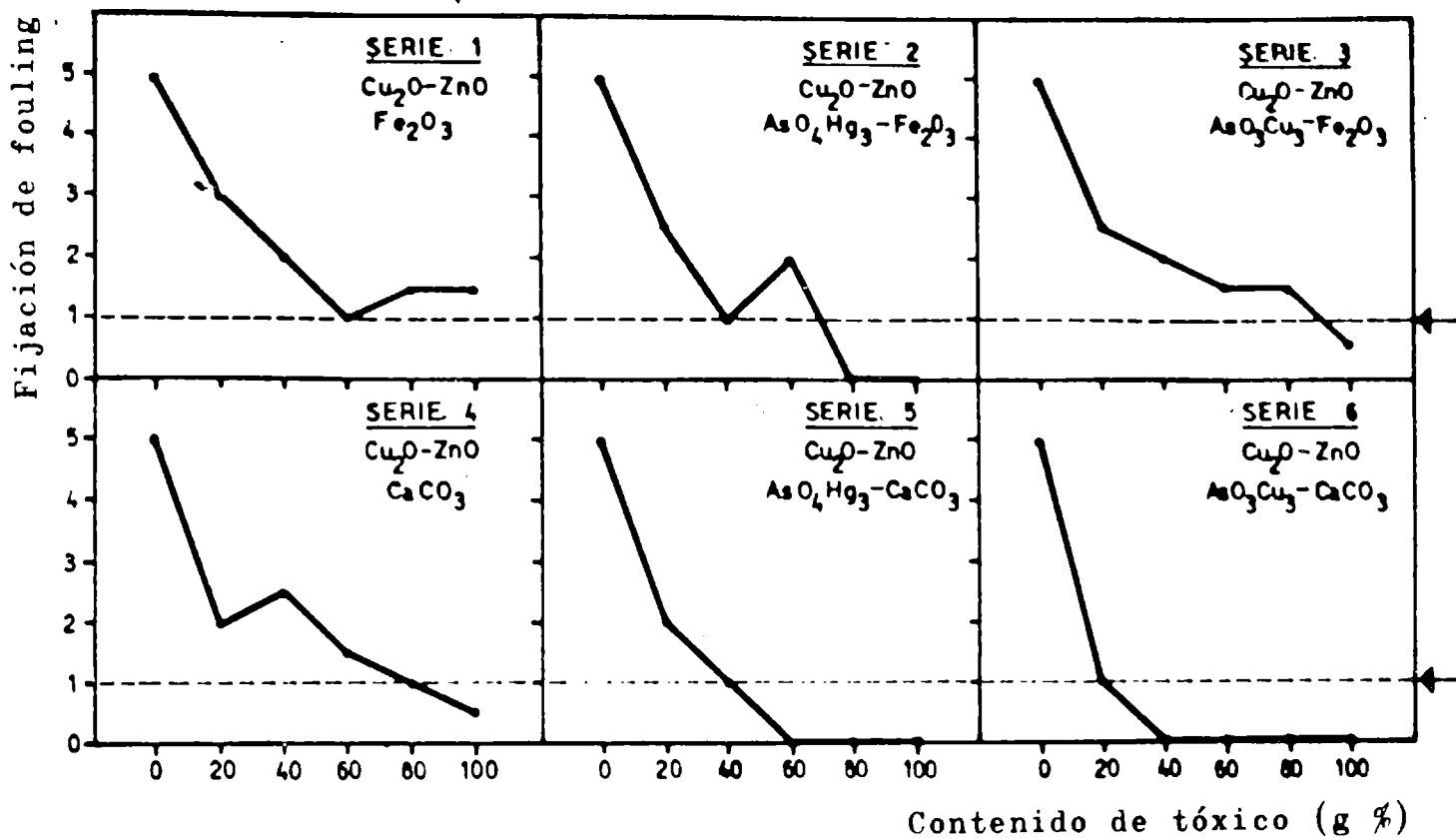
GRADO DE FIJACION DE FOULING SOBRE PANELES PINTADOS (ESCALA 0 A 5) *

Pinturas	Período de inmersión (meses)			
	3	6	9	12
1.1	0	1	1-2	1-2
1.2	0	1	1-2	1-2
1.3	0-1	0-1	0-1	1
1.4	1-2	1-2	2	2
1.5	3	3	3	3
1.6	5	5	5	5
2.1	0	0	0	0
2.2	0	0	0	0
2.3	0	1	1-2	2
2.4	0-1	0-1	0-1	0-1
2.5	1-2	2	2	2-3
2.6	3-4	5	5	5
3.1	0	0	0	0-1
3.2	0	0-1	0-1	1-2
3.3	0-1	0-1	0-1	1-2
3.4	1	1	1	2
3.5	2	2	2	2-3
3.6	4-5	5	5	5
4.1	0	0	0-1	0-1
4.2	0	0-1	1	1
4.3	0	0-1	1-2	1-2
4.4	0-1	1	2-3	2-3
4.5	1-2	2	2	2
4.6	4-5	5	5	5
5.1	0	0	0	0
5.2	0	0	0	0
5.3	0	0	0	0
5.4	0-1	0-1	0-1	1
5.5	1	1	2	2
5.6	5	5	5	5
6.1	0	0	0	0
6.2	0	0	0	0
6.3	0	0	0	0
6.4	0	0	0	0
6.5	1	1	1	1
6.6	4	5	5	5
7.1	0	0	1	1-2
7.2	0	0	0	0
7.3	0	0	1-2	1-2
7.4	0	0-1	2	2
7.5	1	1	2-3	2-3
7.6	4	5	5	5
8.1	0	0	0-1	0-1
8.2	0	0	0-1	0-1
8.3	0	0	0-1	0-1
8.4	0-1	0-1	0-1	0-1
8.5	0-1	0-1	1-2	2
8.6	4	5	5	5

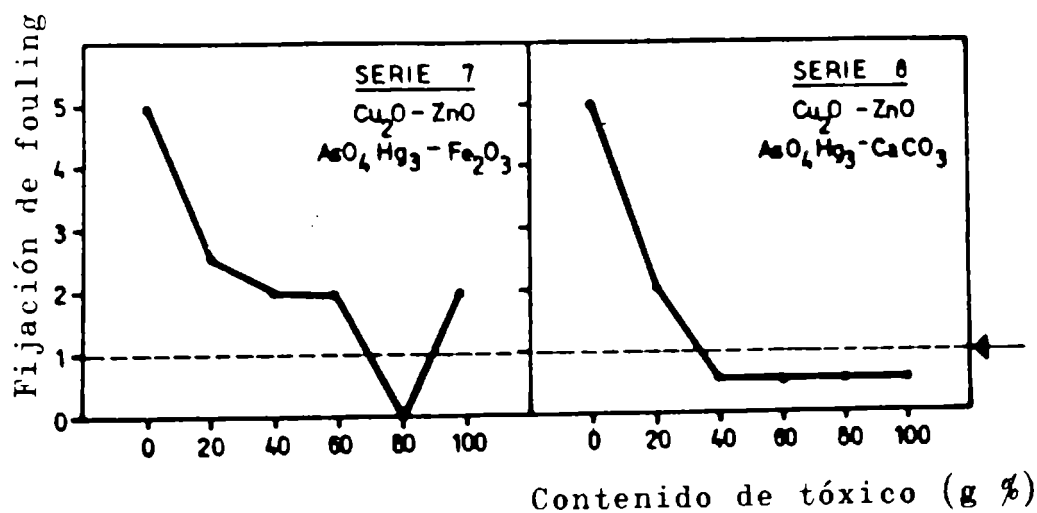
Referencias: 0 (sin fijación de fouling); 1 (muy poco o raro); 2 (poco o escaso); 3 (frecuente); 4 (abundante); 5 (panel totalmente incrustado)

Nota.- La fijación de fouling fue registrada mensualmente; para simplificar, en esta tabla sólo se presentan los valores correspondientes a las observaciones trimestrales.

PINTURAS OLEORESINOSAS



PINTURAS VINILICAS



← Máxima fijación admitida, 1

Fig. 4.- Grado de fijación (escala 0-5) para cada par de pinturas con igual tipo de tóxico y diferente inerte (12 meses)

so húmedo, y también en aspectos cualitativos, en relación con las especies que integran la comunidad incrustante (tabla VIII, fig. 3, 4 y 5). Estos aspectos muestran buena correlación entre sí y constituyen un excelente complemento de la calificación efectuada de acuerdo con la escala 0-5 ya mencionada. En el futuro se tratará de vincular, ambos procedimientos de manera de obtener una única escala de evaluación.

A continuación se analizan por separado los diferentes factores que han influido sobre el comportamiento de las pinturas en el ensayo realizado.

a) Contenido de tóxico

En las pinturas oleoresinosas, las cinco primeras muestras de cada serie contienen 70, 56, 42, 28 y 14 por ciento, respectivamente, de material bioactivo sobre película seca; en las pinturas vinílicas estos valores son ligeramente superiores (82, 66, 49, 33 y 16 por ciento), como consecuencia del menor contenido de vehículo de las mismas. Además en cada serie, la sexta muestra es un testigo no tóxico, elaborado empleando solamente extendedores.

En todas las pinturas, tanto oleoresinosas como vinílicas, hay una tendencia al aumento en la fijación de fouling a medida que disminuye el contenido de tóxico (fig. 4). Sin embargo existen algunas excepciones, las series 1, 2 y 7, en donde las pinturas con mayor contenido de tóxico presentan mayor fouling que otras con menor contenido (1.1, 1.2, 2.3 y 7.1).

Este hecho, unido al comportamiento de algunas formulaciones (6.4, 6.5 y 8.4) que pese al bajo contenido de tóxico presentan fijación todavía por debajo de la máxima admitida, (1, 0-1 y 0 respectivamente), hace poner en duda las teorías esbozadas en el sentido de que es imprescindible el contacto directo entre las partículas de tóxico para lograr eficacia antiincrustante (16, 17).

b) Tipo de tóxico

Analizando comparativamente las tres primeras series (fig. 4), puede observarse que las muestras con arseniato mercurioso (15 por ciento en peso con respecto a la mezcla

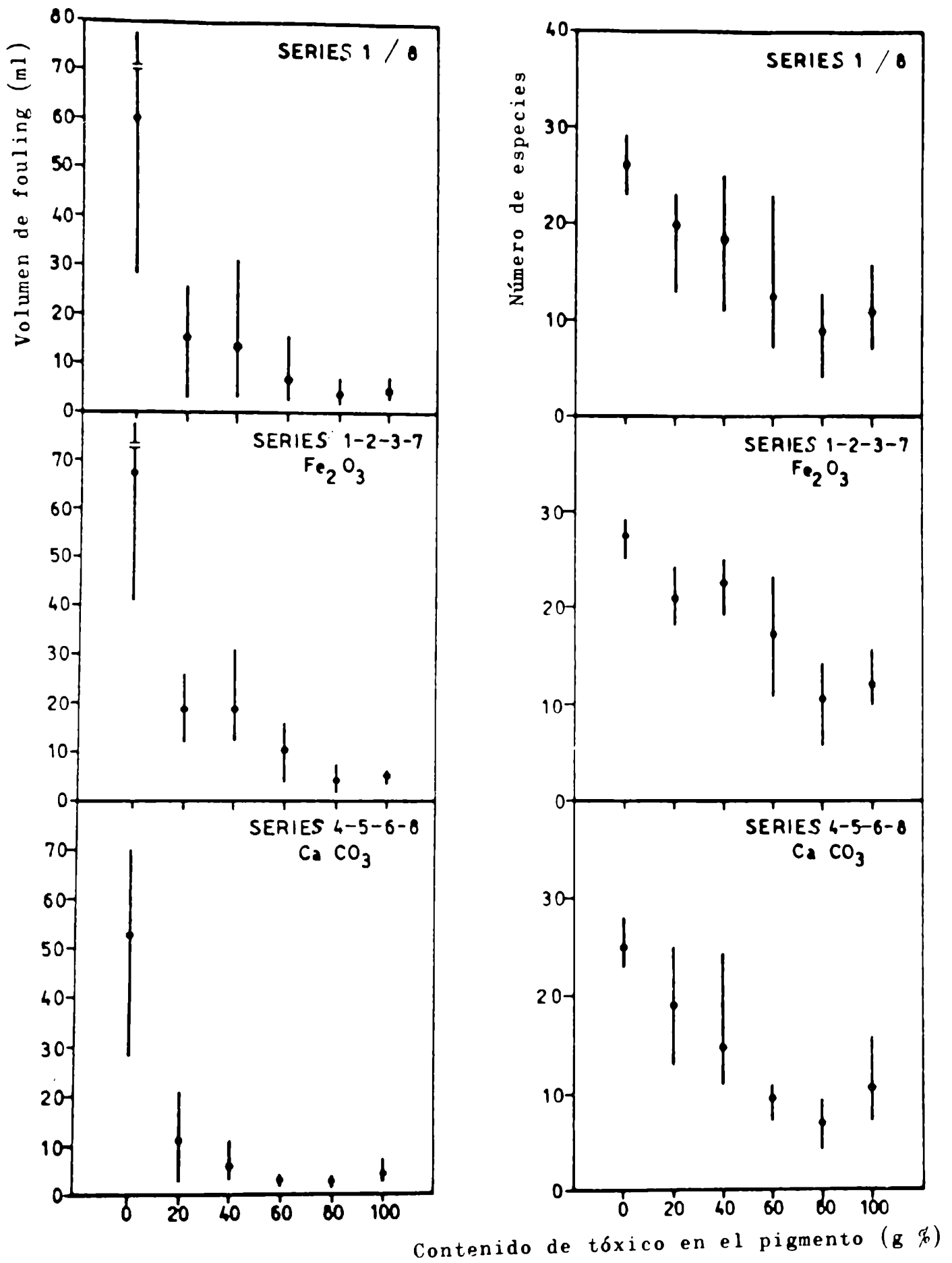


Fig. 5.- Grado de fijación (volumen y número de especies) en series de pinturas basadas en diversos tipos de tóxico, con inertes Fe₂O₃ y CaCO₃

T A B L A VIII
RESULTADOS OBTENIDOS CON LAS PINTURAS ANTIINGRUSTANTES
LUEGO DE UN AÑO DE INMERSION (MAR DEL PLATA, 20-7-74/20-7-75)

	Pinturas		Número de especies	Grado de fijación	Volumen fouling ml	Peso húmedo fouling g	Peso seco fouling g
Serie 1:	Cu ₂ O	1	13	1-2	6,0	3,09	0,638
	ZnO	2	13	1-2	4,7	3,66	0,401
	Fe ₂ O ₃	3	11	1	3,9	3,89	0,361
		4	22	2	13,0	11,32	1,251
		5	18	3	26,0	17,01	1,964
		6	27	5	49,0	28,66	3,708
Serie 2:	Cu ₂ O	1	10	0	3,5	2,39	0,237
	ZnO	2	6	0	3,0	2,05	0,248
	AsO ₄ Hg ₃	3	17	2	16,0	11,79	1,718
	Fe ₂ O ₃	4	19	1	6,0	8,69	1,004
		5	19	2-3	12,0	8,23	0,950
		6	25	5	71,0	42,67	6,023
Serie 3:	Cu ₂ O	1	10	0-1	6,2	3,01	0,565
	ZnO	2	14	1-2	7,5	6,47	0,638
	AsO ₃ Cu ₃	3	18	1-2	9,5	7,06	0,668
	Fe ₂ O ₃	4	24	2	17,0	12,86	1,337
		5	24	2-3	25,0	18,87	2,188
		6	29	5	46,0	40,66	5,107
Serie 4:	Cu ₂ O	1	11	0-1	2,8	2,19	0,296
	ZnO	2	9	1	1,7	1,93	0,210
	CaCO ₃	3	11	1-2	3,0	3,10	0,453
		4	19	2-3	11,0	9,83	1,213
		5	19	2	6,5	4,83	0,671
		6	23	5	28,0	22,16	2,714
Serie 5:	Cu ₂ O	1	7	0	3,1	2,94	0,305
	ZnO	2	4	0	3,5	4,06	0,366
	AsO ₄ Hg ₃	3	7	0	2,7	2,89	0,258
	CaCO ₃	4	17	1	5,8	4,70	0,634
		5	18	2	16,5	16,59	1,661
		6	23	5	57,0	41,00	6,159
Serie 6:	Cu ₂ O	1	8	0	4,5	2,28	0,347
	ZnO	2	7	0	3,5	2,39	0,281
	AsO ₃ Cu ₃	3	10	0	2,5	2,39	0,171
	CaCO ₃	4	11	0	3,2	2,60	0,204
		5	13	1	2,8	2,50	0,255
		6	26	5	57,0	37,26	3,876
Serie 7:	Cu ₂ O	1	16	2	6,0	5,40	0,670
	ZnO	2	10	0	4,0	3,10	0,377
	AsO ₄ Hg ₃	3	23	2	13,0	9,49	1,336
		4	25	2	31,0	24,22	4,735
	Fe ₂ O ₃	5	23	2-3	12,0	6,64	0,950
		6	29	5	104,0	76,43	10,920
Serie 8:	Cu ₂ O	1	15	0-1	7,5	6,34	0,691
	ZnO	2	8	0-1	3,7	2,33	0,301
	AsO ₄ Hg ₃	3	10	0-1	3,8	1,69	0,275
		4	11	0-1	3,2	2,20	0,232
	CaCO ₃	5	25	2	20,5	14,85	1,794
		6	28	5	70,0	56,40	7,676

Nota.- Las pinturas de las series 1 a 6 son oleoresinosas; las series 7 y 8 son vinílicas

óxido cuproso-óxido de cinc, y proporciones que varían entre 6,4 y 0,8 por ciento sobre la pintura) son las que proporcionan los productos de mayor bioactividad.

Las pinturas 2.1 y 2.2 tienen fijación 0 y la pintura 2.4 fijación 1.

En las series 5 y 6 (con carbonato de calcio como inerte) los dos tóxicos de refuerzo ya citados (arseniato mercurioso y arsenito cuproso) proporcionan pinturas con fijación menor que la correspondiente a la serie 4, con óxido cuproso y óxido de cinc. En la serie 4, sólo las dos primeras muestras (que son las de mayor contenido de tóxico), presentan fijación inferior a 1; en la serie 5 (arseniato mercurioso) hasta la muestra 5.4, con 28 por ciento de materiales tóxicos, se comporta exitosamente, y en la serie 6 (arsenito cuproso), hasta la pintura 6.5 (14 por ciento de tóxico) cumple con las especificaciones.

Queda claramente evidenciada de esta manera la importancia del empleo de tóxicos de refuerzo para mejorar la bioactividad de pinturas antiincrustantes formuladas fundamentalmente en base a óxido cuproso.

c) Tipo de extendedor

En las series 1, 2, 3 y 7 se empleó como extendedor óxido férrico; cuando este extendedor se reemplazó, en las series 4, 5, 6 y 8, por carbonato de calcio se observó un significativo mejoramiento en la bioactividad de las pinturas (fig. 4), incluso en aquellas formulaciones con muy alto contenido de inerte.

A los efectos de analizar en forma integral el comportamiento de las pinturas con ambos inertes, se estudió la relación del tipo de inerte con el volumen del fouling y número de especies que lo integran (fig. 5).

En ambos casos puede observarse, tanto para el conjunto de pinturas como para grupos de series, que el carbonato de calcio colabora en el control del fouling, tanto desde el punto de vista cualitativo como del cuantitativo.

Es particularmente llamativo el hecho de que la muestra número 5, con muy poco tóxico (14 por ciento en las pinturas

olcoresinosas y 16 por ciento en las vinílicas) continúan controlando la fijación al cabo de 12 meses. El volumen promedio de fouling de dichas pinturas es de 15,1 ml (con un valor muy bajo de 2,8 ml en la muestra 6.5), mientras que en los testigos no tóxicos es de 60,2 ml.

CONSIDERACIONES FINALES

El trabajo realizado ha permitido demostrar que el empleo de micropaneles constituye una técnica que ofrece numerosas e importantes ventajas para los estudios sobre fouling y sus sistemas de control. El ahorro de espacio que esta metodología brinda ha permitido en esta oportunidad duplicar las series de pinturas sobre dos sustratos diferentes (acero y acrílico), con el objeto de establecer en qué casos la fijación tiene lugar por fallas en el funcionamiento de la pintura, y cuándo por deterioro de la película por fenómenos de corrosión, especialmente en los bordes de los paneles.

Lo que antecede constituye un paso importante en lo relativo a la futura aplicación de diseños estadísticos a la experimentación con pinturas antiincrustantes, aspecto éste que resultaba imposible de concretar debido al espacio que requerían en la balsa las placas de 50 x 40 cm empleadas hasta el presente. Con esta metodología se podrá estudiar simultáneamente un mayor número de variables de formulación.

Desde el punto de vista biológico, la superficie de los micropaneles resulta adecuada para la recolección de las muestras de fouling, en particular para determinar los ciclos de fijación de las especies y las primeras etapas de desarrollo de la comunidad, según ha quedado demostrado en un muestreo paralelo efectuado con la técnica clásica.

El estudio de la comunidad a lo largo del año permitió establecer que en ella se vienen produciendo cambios progresivos debido a los factores de contaminación existentes en el puerto de Mar del Plata. La presencia y abundancia de Polydora durante todo el ciclo es un buen indicador biológico de este fenómeno, como lo es también la desaparición de otras especies,

muy frecuentes en este medio en épocas anteriores.

La comunidad estudiada puede ser considerada como muy agresiva, tanto por la resistencia de sus componentes a los tóxicos, como por la forma rápida de desarrollo. La biomasa y la diversidad específica aumentan con el tiempo de inmersión, hasta que las especies completan su ciclo biológico, se desprenden del panel, y se reinicia el ciclo de colonización (tabla VI).

Los gráficos de fijación y evolución de las principales especies sobre paneles inertes acumulativos (fig. 1 y 2) indican que, para el caso de las diatomeas, se presentan diversos comportamientos. Algunas colonizan los paneles inmediatamente en bajo número, y permanecen en esa forma a lo largo de todo el proceso evolutivo de la comunidad. Tal es el caso de Coscinodiscus, Licmophora y Synedra. En otras, como Melosira, Nitzschia y Navicula se nota claramente la influencia del período de fijación estacional durante los tres primeros meses de inmersión, a partir del cual declinan numéricamente.

Entre los componentes animales tenemos especies que ingresan a la comunidad desde el comienzo de la experiencia, y permanecen sobre los mismos prácticamente a lo largo de todo el ciclo anual (nematodes, Polydora y Zoothamnium); otras ingresan tardíamente a la comunidad (Bugula, Bowerbankia y Ciona).

El análisis del fouling (volumen, peso húmedo y peso seco) y la diversidad específica del mismo, tanto sobre paneles inertes como sobre paneles tóxicos, ha permitido aplicar por primera vez un criterio cuantitativo y una escala de calificación de las pinturas antiincrustantes basada en el mismo. En efecto, cada una de las características mencionadas guarda directa relación con el grado de incrustaciones presentes sobre las pinturas en ensayo, complementando así perfectamente la escala de fijación de 0 a 5 empleada hasta el presente (tabla VIII). El empleo simultáneo de todos estos datos, sumado al examen directo y fotográfico de los paneles, asegura una calificación muy precisa, que contempla fundamentos biológicos.

Con respecto a las formulaciones estudiadas, las diferencias de bioactividad en cada una de las series, en función del contenido y del tipo de tóxico, y del tipo y contenido de

inerte, han quedado claramente evidenciadas (fig. 7, 8 y 9). Pese a la proximidad de los paneles entre sí, no se han registrado interferencias entre las diferentes pinturas, ni tampoco la ha habido con la superficie pintada que sirve de soporte a los micropaneles.

El contenido total de tóxico de la película es un factor importante desde el punto de vista de la bioactividad de las pinturas antiincrustantes; sin embargo, el empleo de tóxicos de refuerzo, tales como el arseniato mercurioso y el arsenito cuproso, incrementan notablemente la toxicidad, como ocurre en las series 2, 5 y 6 (fig. 4).

Formulando las pinturas con un vehículo de adecuada solubilidad, se han conseguido pinturas eficaces con contenido bajo de tóxico. Una muestra oleoresinosa con 14 por ciento de tóxico sobre película seca (pintura 6.5), y una vinílica con 33 por ciento (pintura 8.4) cumplen el año de inmersión sin fijación (fig. 4). El empleo de carbonato de calcio como extendedor resulta un eficaz complemento de la acción de los materiales bioactivos utilizados.

BIBLIOGRAFIA

1. Rascio, V. y Caprari, J. J.- J. Oil Col. Chem. Ass., 57 (12), 407, 1974.
2. Bastida, R.- Proc. 2nd. Int. Congr. on Mar. Corrosion and Fouling (Athens), 557, 1968.
3. Bastida, R.- Rev. Mus. Arg. Cs. Nat. B. Rivadavia, Hidrobiol., 3 (2), 203, 1971.
4. Bastida, R.- Corrosión y Protección (España), 2 (1), 21, 1971.
5. Bastida, R.- Proc. 3rd. Int. Congr. on Mar. Corrosion and Fouling (Washington), 847, 1972.
6. Bastida, R. y Adabbo, H. E.- LEMIT-ANALES, 3-1975, 1/40.
7. Rascio, V. y Caprari, J. J.- Peintures, Pigments, Vernis, (France), 45 (2), 102, 1969.

8. Rascio, V., Bastida, R. y Caprari, J. J.- Peintures, Pigments, Vernis (France), 45 (11), 724, 1969.
9. Rascio, V. y Caprari, J. J.- Corrosión y Protección (España), 1 (4), 19, 1970.
10. Rascio, V. y Caprari, J. J.- Corrosión y Protección (España), núm. extraord., 1er. Congreso Nacional sobre Corrosión y Protección, 415, 1975.
11. Bastida, R., Caprari, J. J. y Rascio, V.- Anales del IV Congreso Latinoamericano de Zoología, Caracas, Venezuela, 1969 (publicado en 1972).
12. Rascio, V. y Caprari, J. J.- Proc. 3rd. Int. Congr. on Marine Corrosion and Fouling (Washington), 1972; Lat. Am. J. on Chem. Eng. and Appl. Chem., 2 (2), 117, 1972.
13. Rascio, V. y Bastida, R.- Corrosión y Protección (España), 4 (3), 19, 1973.
14. Mor, E.- Proc. 2nd. Int. Congr. on Marine Corrosion and Fouling (Athens), 445, 1968.
15. Bastida, R., L'Hoste, S., Spivak, E. y Adabbo, H. E.- LE-MIT-ANALES, 3-1974, 169.
16. Partington, A.- Paint Technol., 28, 23, 1964.
17. van Londen, A. M.- Report TNO, 62 C, 1964.

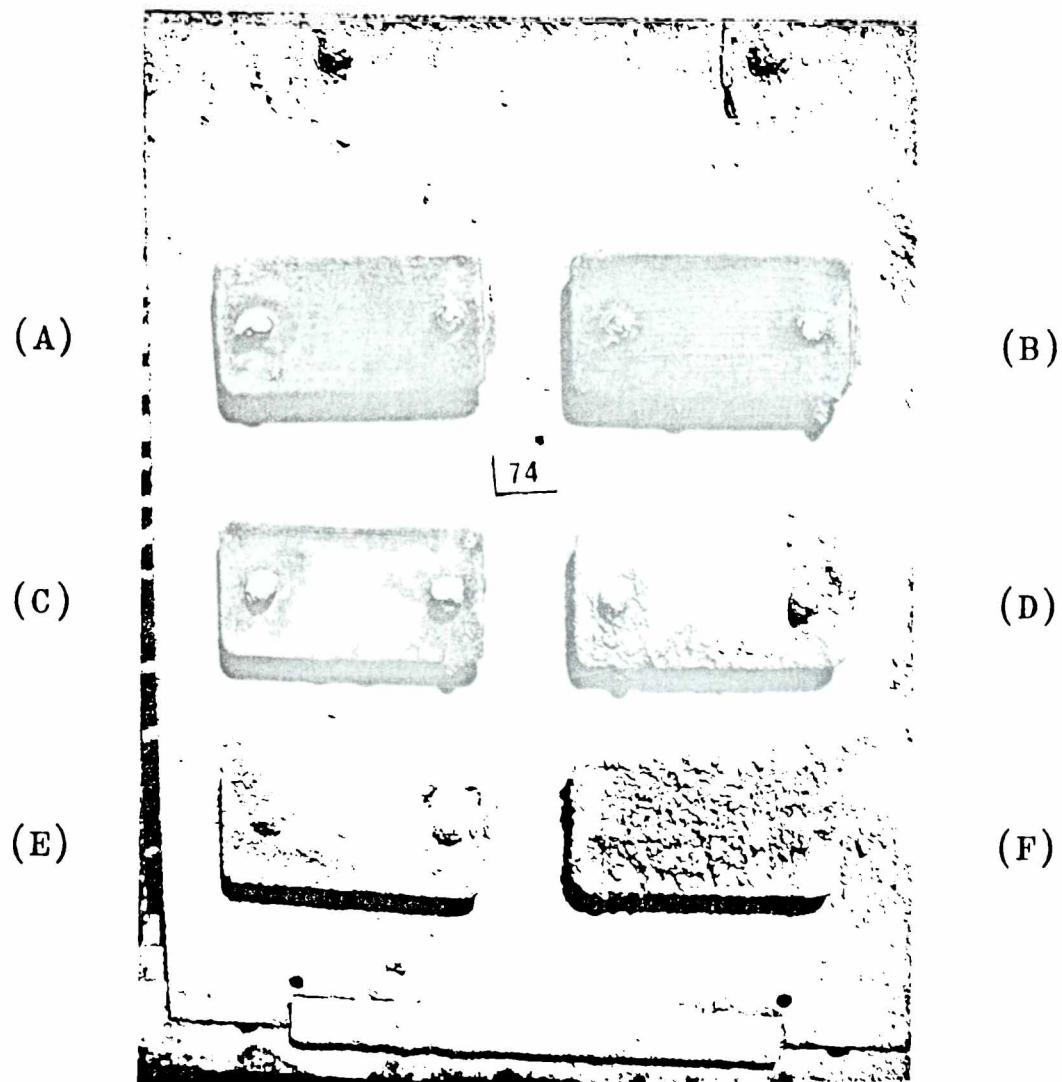
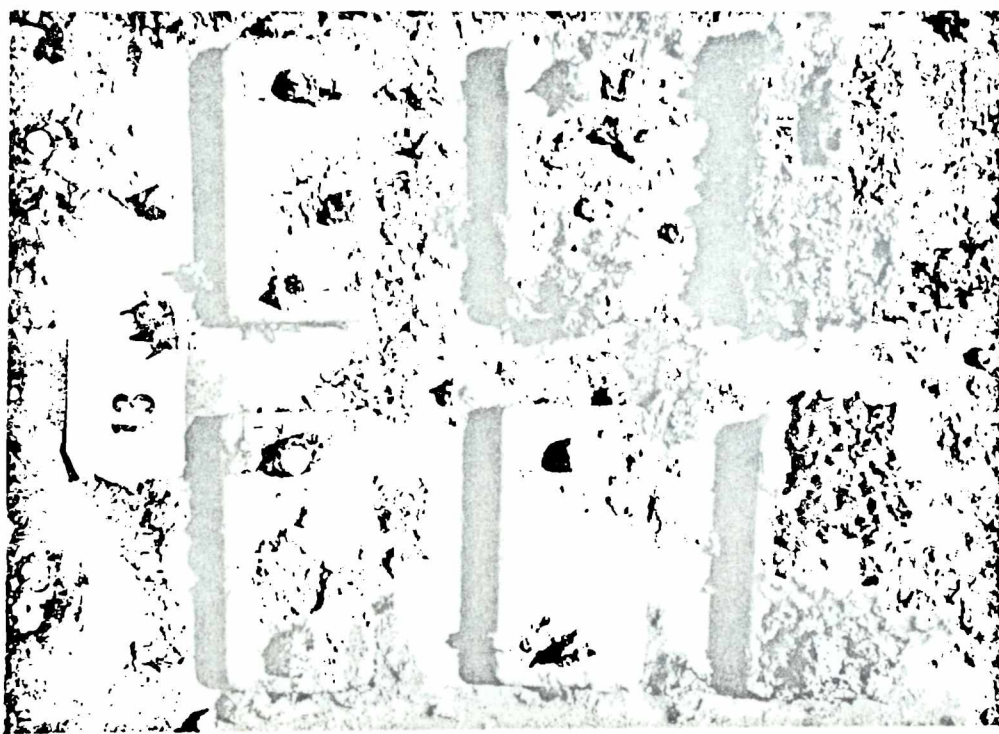
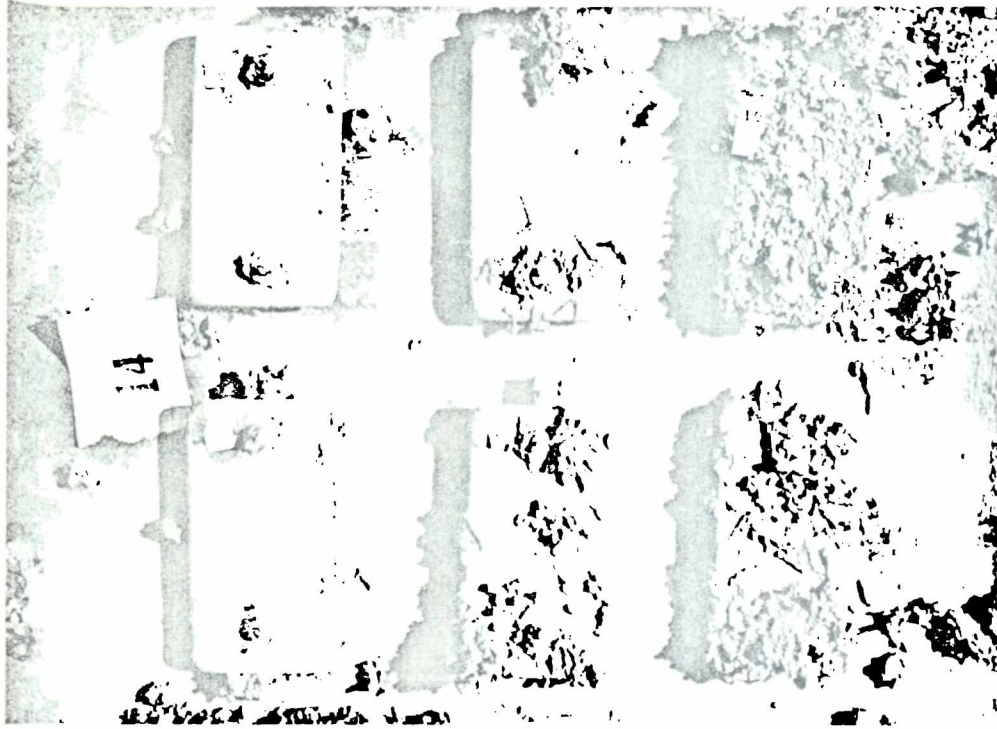


Fig. 6

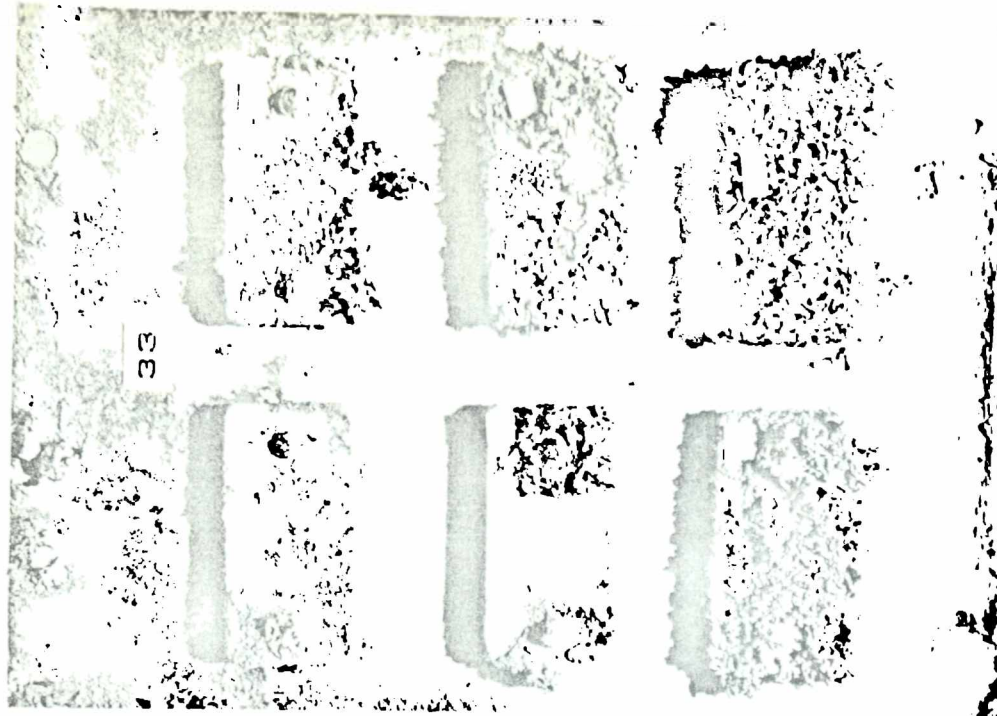
Seis micropaneles correspondientes a una de las series de pinturas antiincrustantes, fijados sobre una placa de 30 x 40 cm: (A) 100 % de tóxico; (B) 80 %; (C) 60 %; (D) 40 %; (E) 20 % y (F) 0 %



Serie 1: $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$



Serie 2: $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-AsO}_4\text{Hg}_3$

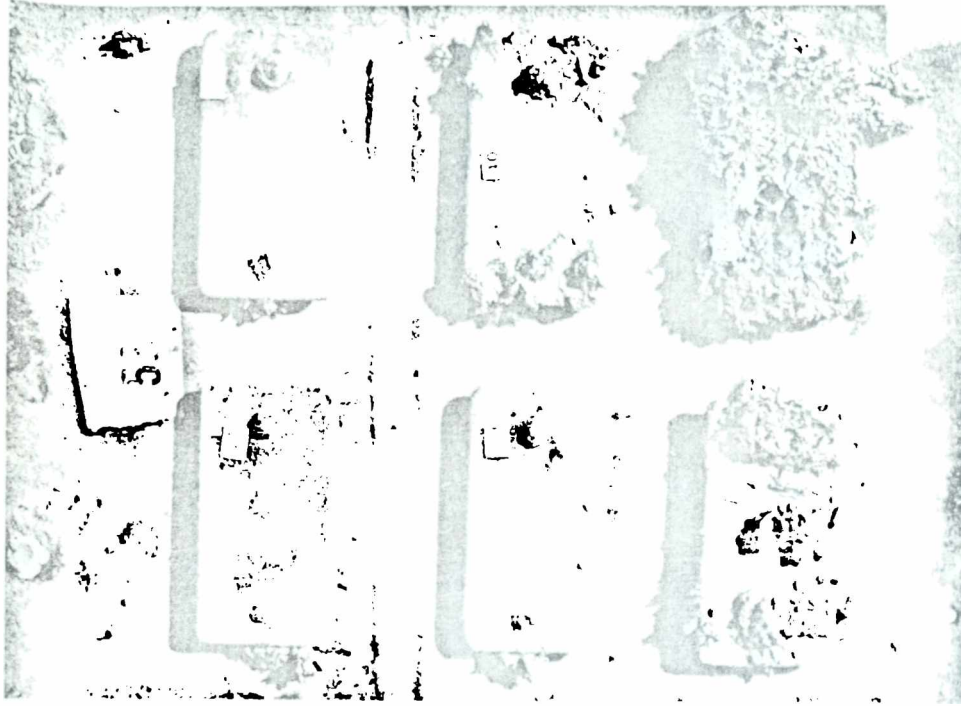


Serie 3: $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-AsO}_3\text{Cu}_3$

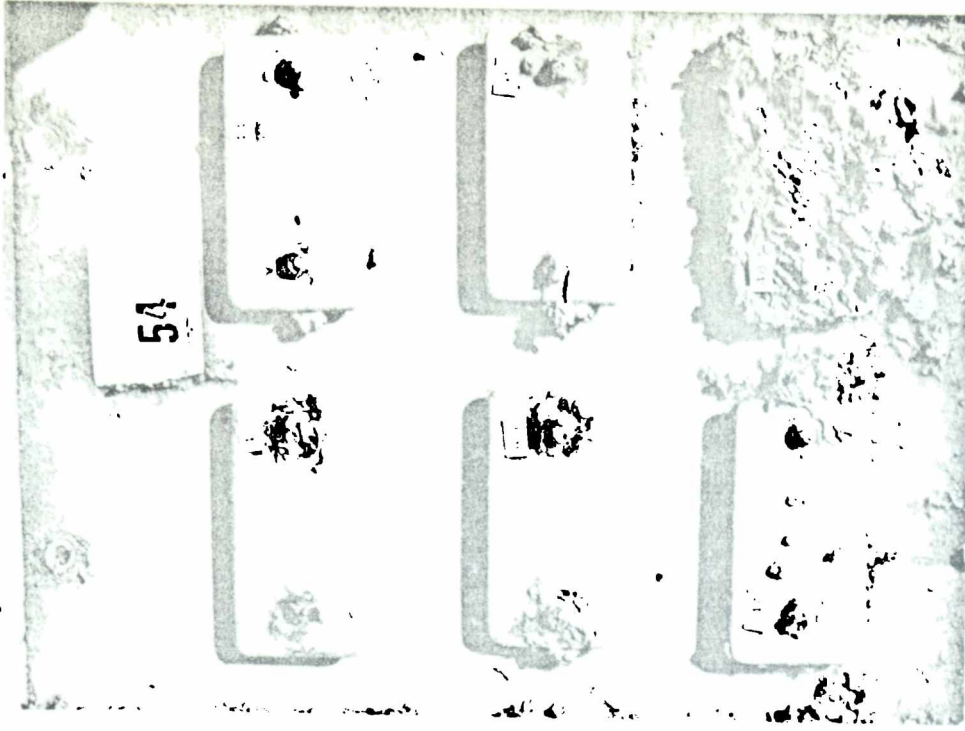
Fig. 7.- Aspecto de las placas correspondientes a pinturas oleoresinosas, inerte óxido férrico, luego de 12 meses de exposición en el puerto de Mar del Plata



Serie 3: $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}$



Serie 4: $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_4\text{Hg}_5$

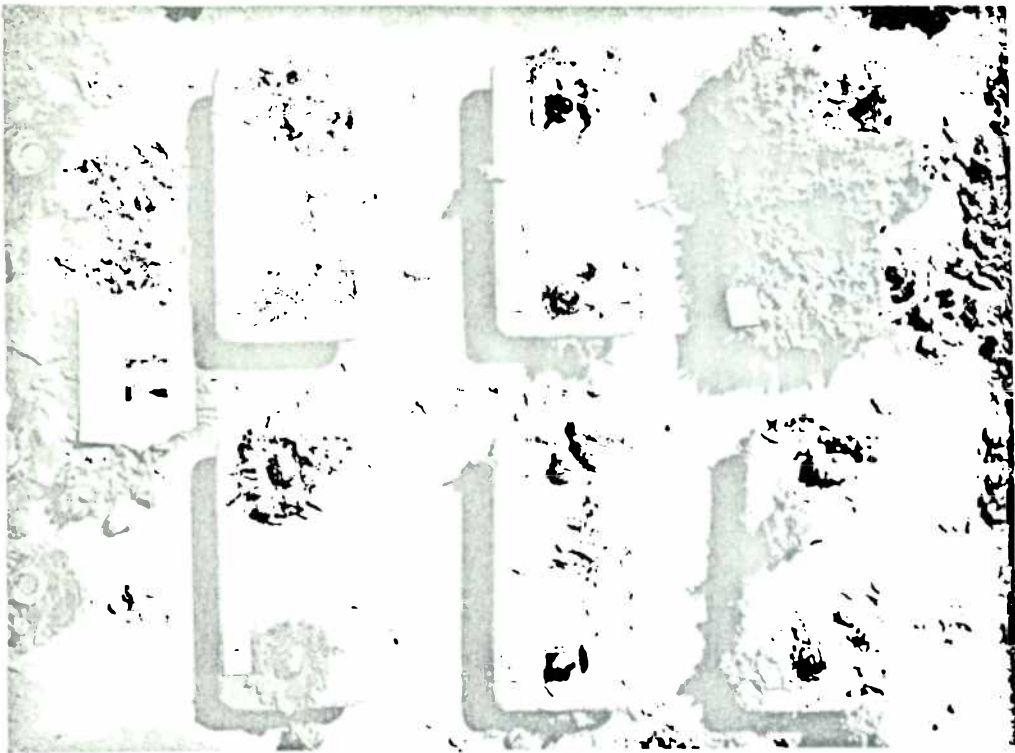


Serie 5: $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_5\text{Cu}_5$

Fig. 8.- Aspecto de las placas correspondientes a pinturas oleosinas, inerte carbonato de calcio (tiza), luego de 12 meses de exposición en el puerto de Mar del Plata



Serie 7: $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_4\text{Hg}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$



Serie 8: $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_4\text{Hg}_5-\text{CaCO}_3$

Fig. 9 .- Aspecto de las placas correspondientes a las pinturas vinílicas, luego de 12 meses de exposición en el puerto de Mar del Plata

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

X. ACCION TOXICA DE DIFERENTES COMPUESTOS DE ARSENICO *

Dr. Vicente J. D. Rascio **

Ing. Quím. Juan José Caprari ***

Quím. Miguel J. Chiesa

Tco. Quím. Rodolfo Iasi

- * Trabajo realizado con subsidios del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), y del Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID).
- ** Sub-Director Ejecutivo del LEMIT; Director del CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas); Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET, del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM) y del Comité Argentino de Ingeniería de los Recursos Oceánicos (CAIRO).
- *** Jefe de División del LEMIT y Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pintura del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

INTRODUCCION

Las investigaciones realizadas hasta el presente, han permitido el estudio exhaustivo de las diferentes variables de composición que influyen sobre la durabilidad y comportamiento en ensayos en balsa de las pinturas antiincrustantes. Paralelamente ha sido necesario determinar las condiciones hidrológicas y biológicas de la zona de ensayo (1), y los factores que afectan la fijación de organismos sobre las estructuras marinas sumergidas en agua de mar.

En términos generales, la fijación del fouling sobre sustratos inertes es favorecida por la formación de un velo bacteriano ("slime film"), constituido fundamentalmente por diatomeas, protozoos y bacterias, que sirven como medio nutriente a las larvas (2), por la rugosidad de la superficie, por el movimiento relativo del agua respecto de la misma, por el pH del medio, y por la temperatura, salinidad y cantidad de luz que llega a dicha superficie. Esta última varía con la profundidad de inmersión.

El empleo de pinturas antiincrustantes tiene como objetivo fundamental prevenir la fijación de fouling, para lo cual las formulaciones deben tener una acción tóxica adecuada. Estos revestimientos constituyen sistemas dinámicos, en los que se produce la degradación paulatina de la película. En las pinturas de matriz insoluble, que se formulan con alta concentración de tóxico, sólo se disuelve éste; en las de matriz soluble, preparadas generalmente con tóxicos e inertes, el ligante está constituido por una sustancia soluble en agua de mar, la que se disuelve conjuntamente con el tóxico. La solubilización del veneno debe reducirse a las cantidades mínimas indispensables para ejercer su acción tóxica sobre las diferentes especies, evitando la fijación; de esta manera se obtienen pinturas de larga vida útil.

La velocidad de disolución del tóxico es característica de cada sustancia en particular, y además es función de su composición química y de la temperatura del medio, por lo cual la durabilidad de la pintura se regula ajustando dos

variables: la solubilidad del vehículo, en primer término, y mediante el empleo de otras sustancias de menor solubilidad y altamente específicas, denominadas tóxicos de refuerzo.

Dichos tóxicos complementan al óxido cuproso y deben tener acción particular sobre las especies de alta agresividad. Además no deben reaccionar con los componentes del vehículo durante la operación de molienda de la pintura pues esas condiciones modificarían las características de solubilidad del mismo. Con las sales presentes en el agua de mar no deben producir compuestos insolubles, ya que en este caso se anularía su acción tóxica.

Dentro de estos tóxicos de refuerzo pueden ser considerados los arseniatos; el arseniato mercurioso ya ha sido empleado como tóxico de refuerzo en anteriores investigaciones, con resultados altamente positivos (4, 5). Como el precio de dicho compuesto es muy elevado (fundamentalmente por el costo del mercurio), se pretende establecer en este trabajo si el mecanismo de acción está relacionado con el anión arseniato, con el catión o con ambos.

Para ello se estudió el comportamiento de otros tres arseniados, que se prepararon en el laboratorio. En primer término, arseniato de calcio, cuyo catión no tiene acción tóxica; en segundo, arseniato de cinc (el óxido de cinc se emplea para potenciar la acción del óxido cuproso) y, finalmente, arseniato de plomo. Como antecedente, puede citarse que se conocen compuestos organo-plúmbicos (6) de buena acción antiincrustante.

PARTE EXPERIMENTAL

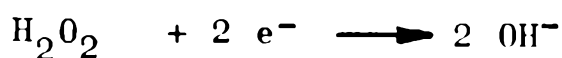
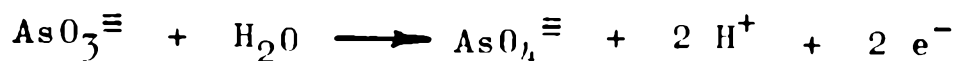
Tanto los arseniados citados, como el de mercurio indicado más arriba, fueron preparados en el laboratorio, lo que obligó a una prolija revisión bibliográfica y al estudio de las reacciones de formación, medios de precipitación, pH, etc. en cada caso particular.

Se parte de una reacción común, que es la obtención de.

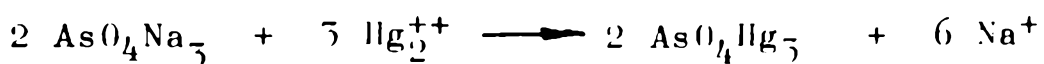
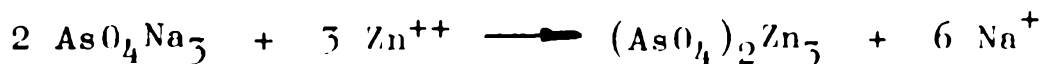
árseniato de sodio a partir del arsenito correspondiente. El arsenito sódico se prepara por disolución de trióxido de arsénico con carbonato de sodio, en un medio cuyo pH final es 8,5-9,0. La reacción que se produce es la siguiente:



Hay una etapa posterior de oxidación de arsenito a arseniato, por tratamiento con peróxido de hidrógeno, en medio alcalino:



A partir de este arseniato sódico se preparan los arseniatos de calcio (7, 8), de plomo (9), de cinc (10) y de mercurio:



Las condiciones de precipitación y la secuencia de agregado de cada sustancia reaccionante es diferente para cada caso. El arseniato de calcio precipita a pH 8,5, los de plomo y de cinc a pH 5,5 (evitándose así la formación de sales básicas), mientras que para el arseniato mercurioso es necesario un pH fuertemente ácido (4,0). En todos los casos se requiere el lavado final para eliminar los productos secundarios de la reacción.

La solubilidad de los diferentes arseniatos así obtenidos fue determinada tanto en agua bidestilada como en solución de cloruro de sodio 34 ‰. Se empleó el siguiente pro-

TABLA I
SOLUBILIDAD DE LOS TOXICOS EN AGUA (g/litro)

Compuesto	pH final	Arsenito	Arseniato	Metal
Arseniato mercurioso.....	3,6	0,06	0,81	0,001
Arseniato de calcio.....	6,8	0,54	0,62	0,29
Arseniato de cinc.....	4,5	0,18	0,19	0,07
Arseniato de plomo.....	6,1	0,0045	0,0689	0,0054

TABLA II
SOLUBILIDAD DE LOS TOXICOS EN CLORURO DE SODIO (g/litro)

Compuesto	pH final	Arsenito	Arseniato	Metal
Arseniato mercurioso.....	9,4	0,057	7,53	0,043
Arseniato de calcio.....	7,5	0,057	5,13	0,37
Arseniato de cinc.....	5,8	0,060	1,76	0,055
Arseniato de plomo.....	7,6	0,011	1,27	0,005

sedimento común a todos los casos: se colocó un exceso de tóxico en recipientes de 1 litro de capacidad, en contacto con 950 ml de agua bidestilada, a $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. Se agitó durante 24 horas en un dispositivo adecuado, con una velocidad de rotación de 48 rpm. Se dejó sedimentar, se decantó la solución sobrenadante, la que se descartó, ya que ella podía incluir restos de sustancias solubles provenientes del proceso de preparación. Se repitió la operación agregando otra vez 950 ml de agua bidestilada, agitando durante 72 horas, en las condiciones citadas. La misma técnica se empleó con la solución de cloruro de sodio de 54 g 0/00, y para obtener los valores correspondientes al óxido de mercurio y al trióxido de arsénico.

Sobre las soluciones obtenidas se determinó, por vía química, el contenido de arsenito, arseniato y catión calcio; la determinación de mercurio, plomo y cinc, teniendo en cuenta el bajo contenido de metal de las soluciones, se realizó por absorción atómica.

Los valores obtenidos, conjuntamente con el pH final de la solución, se indican en las tablas I y II. En la tabla III se presentan los correspondientes al óxido de mercurio y trióxido de arsénico en agua bidestilada y en la solución de cloruro de sodio mencionada.

Para los ensayos en balsa, se prepararon en un molino de bolas de laboratorio, 16 muestras de pinturas antiincrustantes formuladas con óxido cuproso como tóxico fundamental, y con contenidos decrecientes del tóxico de refuerzo (13, 10, 7 y 4 %). El vehículo de estas pinturas está constituido por colofonia (rosin WW) plastificada con un barniz fenólico (relación 5/1). La molienda se realizó durante 24 horas, incorporándose el óxido cuproso durante las tres horas finales.

La composición de las pinturas se indica en las tablas IV, V, VI y VII.

Las muestras se pintaron a pincel (2 manos de pintura antiincrustante), sobre placas de acero de 30 x 40 cm, previamente arenadas, pretratadas con wash-primer vinílico y protegidas con tres manos de una pintura anticorrosiva de alta resistencia. Se dejó secar 24 horas entre manos, y 48

TABLA III

SOLUBILIDAD DE ANHIDRIDO ARSENIOSO Y OXIDO MERCURICO EN AGUA Y EN CLORURO DE SODIO (g/litro)

Compuesto	pH final		Solubilidad		Metal	
	Agua	ClNa	Agua	ClNa	Agua	ClNa
Anhidrido arsenioso (As_2O_3)..	5,5	6,4	2,54	2,59	--	--
Oxido mercurico (HgO).....	6,5	7,0	0,0054	0,02	0,0051	18,4

horas luego de la última mano. A continuación se colocaron en la balsa experimental y se sumergieron en agua de mar en el puerto de Mar del Plata.

Los paneles fueron observados trimestralmente, evaluándose el fouling fijado de acuerdo con la escala 0 a 5 ya mencionada en trabajos anteriores. La inmersión se prolongó durante 18 meses.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los valores de fijación de fouling registrados al cabo de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 meses, se presentan en la tabla VIII y se han graficado en la figura 1.

Existe una clara diferencia de comportamiento de las pinturas expuestas si se considera el ensayo hasta los 12 meses de inmersión (15-XII-73/15-XII-74), y, separadamente, el período entre 12 y 20 meses (15-XII-74/15-VIII-75).

Durante la primera etapa mencionada, la mayor parte de las pinturas presentan buen comportamiento. Sólo las muestras X-2 (10 %) y Z-2 (4 %), a base de arseniato de calcio, registran valores de fijación mayores de 1; la eficiencia de las muestras restantes en cuanto al control del fouling, oscila entre 80 y 100 %.

Después de los 12 meses se evidencian claras diferencias entre los distintos tóxicos de refuerzo utilizados. Al cabo de 15 meses sólo satisfacen las exigencias de las especificaciones las muestras Y-1 (arseniato mercurioso), X-4 e Y-4 (arseniato de plomo); a los 20 meses se mantienen sin incrustación sólo estas últimas.

En el caso del arseniato de calcio, la pérdida de eficiencia de las pinturas es muy marcada, pasando rápidamente de valores de fijación entre 0-1 y 1-2 a 2-3 y 3-4. Este arseniato tiene una alta solubilidad tanto para el catión como para el anión, en las condiciones experimentales (sistema cerrado, con equilibrio entre el sólido disuelto y el

TABLA IV

COMPOSICION DE LAS PINTURAS (g/100 g), 15 % DE TOXICO DE REFUERZO

	W-1	W-2	W-3	W-4
Oxido cuproso.....	31,4	31,4	31,4	31,4
Oxido de cinc.....	3,1	3,1	3,1	3,1
Arseniato mercurioso...	13,0	--	--	--
Arseniato de calcio....	--	13,0	--	--
Arseniato de cinc.....	--	--	13,0	--
Arseniato de plomo.....	--	--	--	13,0
Estearato de aluminio..	2,5	2,5	2,5	2,5
Vehículo (5/1), disol- ventes y diluyentes...	50,0	50,0	50,0	50,0

TABLA V

COMPOSICION DE LAS PINTURAS (g/100 g), 10 % DE TOXICO DE REFUERZO

	X-1	X-2	X-3	X-4
Oxido cuproso.....	34,1	34,1	34,1	34,1
Oxido de cinc.....	3,4	3,4	3,4	3,4
Arseniato mercurioso...	10,0	--	--	--
Arseniato de calcio....	--	10,0	--	--
Arseniato de cinc.....	--	--	10,0	--
Arseniato de plomo.....	--	--	--	10,0
Estearato de aluminio..	2,5	2,5	2,5	2,5
Vehículo (5/1), disol- ventes y diluyentes...	50,0	50,0	50,0	50,0

TABLA VI

COMPOSICION DE LAS PINTURAS (g/100 g), 7 º DE TOXICO DE REFUERZO

	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4
Oxido cuproso.....	36,8	36,8	36,8	36,8
Oxido de cinc.....	3,7	3,7	3,7	3,7
Arseniato mercurioso.....	7,0	--	--	--
Arseniato de calcio.....	--	7,0	--	--
Arseniato de cinc.....	--	--	7,0	--
Arseniato de plomo.....	--	--	--	7,0
Estearato de aluminio.....	2,5	2,5	2,5	2,5
Vehículo (5/1), disolventes y diluyentes.....	50,0	50,0	50,0	50,0

TABLA VII

COMPOSICION DE LAS PINTURAS (g/100 g), 4 º DE TOXICO DE REFUERZO

	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4
Oxido cuproso.....	39,6	39,6	39,6	39,6
Oxido de cinc.....	3,9	3,9	3,9	3,9
Arseniato mercurioso.....	4,0	--	--	--
Arseniato de calcio.....	--	4,0	--	--
Arseniato de cinc.....	--	--	4,0	--
Arseniato de plomo.....	--	--	--	4,0
Estearato de aluminio.....	2,5	2,5	2,5	2,5
Vehículo (5/1), disolventes y diluyentes.....	50,0	50,0	50,0	50,0

sólido sin disolver) ideadas en el laboratorio (tabla II). Frente a una solución de ión cloruro al 34 ‰, es decir equivalente a la del agua de mar, se produce cloruro de calcio (que tiene gran afinidad por el agua formando hidratos de varios tipos) (11) o formando autocomplejos, de acuerdo a lo demostrado por Noyes (12) en sus estudios sobre las variaciones en el valor del número de transporte con la concentración. Aun cuando existe en los paneles sumergidos, una cierta acción de control por parte del vehículo, el arseniato de calcio debe disolverse rápidamente y el poder antiincrustante queda circunscripto así a la acción del óxido cuproso que, como ya se ha visto en experiencias anteriores, raramente excede los 12 meses de inmersión, salvo que se utilicen vehículos de menor solubilidad (por ej. relación colofonia/plastificante 5/1).

Lo dicho queda confirmado por el hecho de que la totalidad de las muestras con arseniato de calcio tienen gran incrustación al final del trimestre siguiente (15 meses).

El arseniato de cinc proporciona muestras de buena resistencia (fijación 0-1) luego de 12 meses. La muestra de mejor comportamiento (0-1) es la que corresponde a un contenido de 7 ‰ de tóxico de refuerzo, y la fijación en este panel crece a 1-2 a los 15 y 20 meses. La solubilidad del metal cinc en agua y en cloruro de sodio es baja (0,07 y 0,055 g/litro); en la última de las soluciones citadas puede formar, al pH 8,0-8,2 que tiene normalmente el agua de mar, haluros complejos de carácter básico, de fórmula general $Zn(Hal)_2 \cdot 4 Zn(OH)_2$ y $Zn(Hal)_2 \cdot 5 Zn(OH)_2$ (11), parcialmente solubles. La porción insoluble de dichos complejos es un precipitado formado por capas concéntricas donde se superponen la sal normal y el hidróxido. Por esta causa disminuye la cantidad de cinc soluble liberado que puede actuar como tóxico.

El arseniato mercurioso ha mostrado en este período un comportamiento inferior al observado en experiencias anteriores, aún cuando deben remarcarse las excepcionales condiciones de agresividad observadas en el puerto de Mar del Plata, y que han sido establecidas por Bastida en una publicación anterior (13). El mejor resultado corresponde a la muestra Y-1 que tiene fijación 1 luego de 15 meses y fijación 1-2 al final del ensayo.

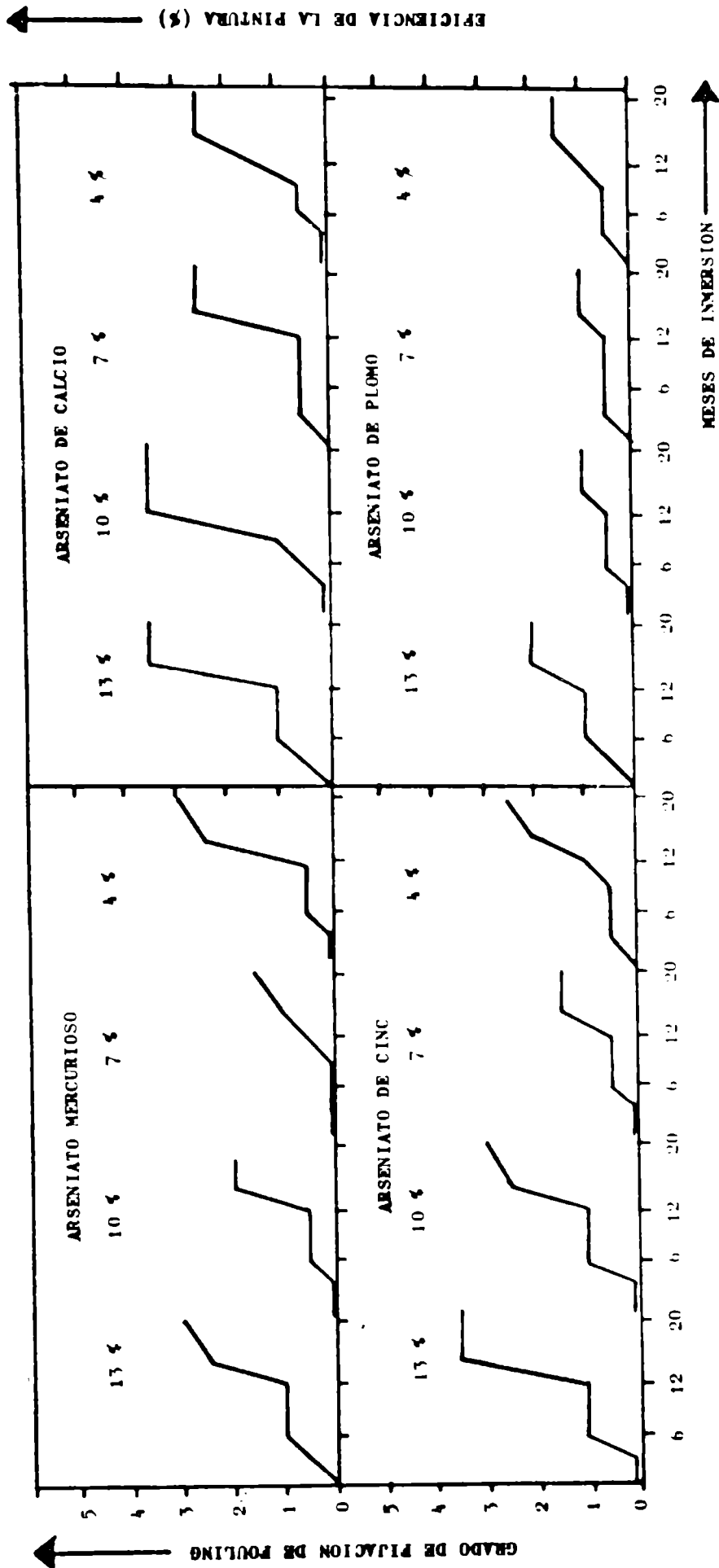
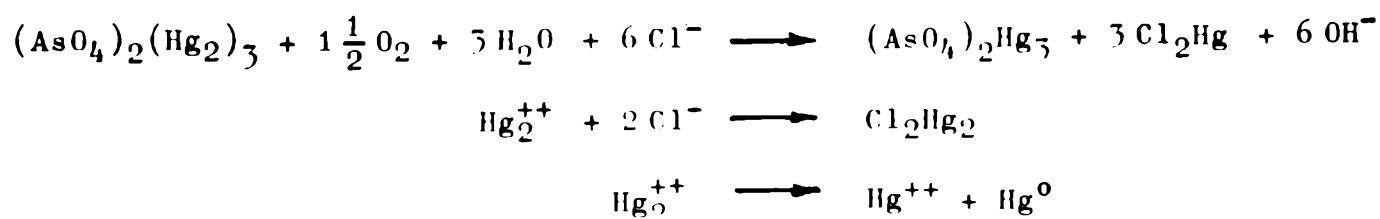


Figura 1.- Grado de fijación de "fouling" luego de 5, 6, 9, 12, 15 y 20 meses de inmersión en la balsa experimental, puerto de Mar del Plata

La mayor toxicidad demostrada por el arseniato mercurioso respecto del trióxido de arsénico y del óxido de mercurio podría explicarse por las diferencias de solubilidad indicadas en las tablas II y III. El trióxido de arsénico forma fundamentalmente el cloruro y se disuelve muy rápidamente; el catión As^{+++} sólo tiene acción tóxica sobre ciertas especies (15). El óxido de mercurio produce alta concentración de iones Hg^{++} , y el arseniato mercurioso se hidroliza elevando el pH de la solución, y forma cloruro mercurioso y mercurio metálico (ambos insolubles) por la tendencia a producir una reacción de óxido-reducción. Estas reacciones se pueden interpretar (14):



Tanto el cloruro mercurioso como el mercurio metálico, al quedar insolubles, no actúan como tóxicos. Es posible entonces que la acción tóxica se deba fundamentalmente al anión arseniato.

El arseniato de plomo resultó el tóxico de mejor comportamiento, dentro de los ensayados. Las cuatro muestras tienen fijación entre 0-1 y 1 a los 12 meses; las pinturas con 10 y 7 por ciento de arseniato presentan fijación 1 a los 20 meses.

Estos resultados son congruentes con los obtenidos en las pruebas de disolución en laboratorio, ya que tanto en agua como en solución de cloruro de sodio el arseniato de plomo es el tóxico de refuerzo que disuelve menor cantidad de iones arseniato y arsenito, lo cual significa mayor posibilidad con control del "leaching rate" de la pintura durante el ensayo en balsa. El poco incremento en el grado de fijación de fouling luego de los 12 meses sugiere que la disolución del tóxico se produce muy lentamente y en forma controlada perfectamente por el vehículo empleado. Es probable que en este caso tampoco sea importante la acción tóxica del catión, dada la pequeña cantidad que se disuelve.

El estudio del gráfico de la fig. 1, muestra que la con-

TABLA VIII

FIJACION DE FOUling DURANTE EL PERIODO EXPERIMENTAL

Pintura	Tóxico de refuerzo %	Grado de fijación*					
		3 meses	6 meses	9 meses	12 meses	15 meses	20 meses
<u>Arseniato mercurioso:</u>							
W-1	13,0	0-1	1	1	1	2-3	3
X-1	10,0	0	0-1	0-1	0-1	2	2
Y-1	7,0	0	0	0	0-1	1	1-2
Z-1	4,0	0	0-1	0-1	0-1	2-3	3
<u>Arseniato de calcio:</u>							
W-2	13,0	0-1	1	1	1	3-4	3-4
X-2	10,0	0	0-1	1	3-4	3-4	3-4
Y-2	7,0	0-1	0-1	0-1	0-1	2-3	2-3
Z-2	4,0	0	0-1	0-1	1-2	2-3	3
<u>Arseniato de cinc:</u>							
W-3	13,0	0-1	1	1	1	3-4	3-4
X-3	10,0	0	1	1	1	2-3	3
Y-3	7,0	0	0-1	0-1	0-1	1-2	1-2
Z-3	4,0	0-1	0-1	0-1	1	2	2-3
<u>Arseniato de plomo:</u>							
W-4	13,0	0-1	1	1	1	2	2
X-4	10,0	0	0-1	0-1	0-1	1	1
Y-4	7,0	0-1	0-1	0-1	0-1	1	1
Z-4	4,0	0-1	0-1	0-1	1	2	2

* Grado de fijación: 0 (sin fouling)
 1 (muy poco)
 2 (poco)
 3 (regular)
 4 (mucho)
 5 (totalmente incrustado)

TABLA IX

	Fijación 20 meses inmersión	Relación $\text{AsO}_3^{\equiv}/\text{metal}$	Relación $\text{AsO}_4^{\equiv}/\text{metal}$
$(\text{AsO}_4)_2\text{Pb}_3$	1	2,20	254,0
$(\text{AsO}_4)\text{Hg}_3$	1-2	1,55	175,1
$(\text{AsO}_4)_2\text{Zn}_3$	1-2	1,09	32,0
$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3$	2-3	0,15	8,5

centración de tóxico de refuerzo más adecuada para todas las muestras es del 7 por ciento. Si para este caso particular calculamos las relaciones arsenito disuelto/metal disuelto, y arseniato disuelto/metal disuelto obtenidas en el laboratorio, vemos que los valores mínimos se obtienen para el arseniato de calcio, y los máximos para el arseniato de plomo (tabla IX). El grado de fijación, para 20 meses de inmersión se halla en relación inversa con dichas cantidades. Estos resultados son válidos también para las muestras que contienen 15, 10 y 4 por ciento de tóxico de refuerzo sobre la pintura.

La acción tóxica del anión arseniato queda confirmada, además, por la afinidad química entre sus componentes y los grupos químicos de las proteínas. Actúa fundamentalmente sobre los procesos metabólicos, con una tendencia a la combinación con los grupos sulfhidrilo, interfiriéndolos (15). Un mecanismo similar parece interpretar la acción tóxica del mercurio y del plomo.

Finalmente, quedaría todavía por confirmar cuál es la concentración exacta en que debe intervenir el tóxico de refuerzo en estas pinturas, a fin de lograr la mínima fijación en experiencias de larga duración, y un nivel de veneno que sea el adecuado desde el punto de vista económico.

Como comentario final, es necesario hacer resaltar que la presencia del óxido cuproso, como tóxico de acción general, es fundamental desde el punto de vista de obtener una pintura,

ra antiincrustante eficaz y económica. Esta sustancia no ha podido ser reemplazada, hasta el presente, ni desde el punto de vista técnico ni desde el punto de vista económico.

CONCLUSIONES

1. Los iones arseniato y arsenito parecen ser los responsables de la acción antiincrustante de los arseniados utilizados. Su acción es conjunta, y el metal regula la velocidad de disolución del tóxico.

2. La concentración más efectiva, dentro de las ensayadas, es la de 7 por ciento; para dicho valor se obtienen, en cada caso, las pinturas de menor fijación (20 meses), cualquiera sea el arseniato utilizado. Es evidente, además, que no puede reemplazarse una cantidad excesiva de óxido cuproso, sin pérdida de las propiedades antiincrustantes.

3. El arseniato de plomo, en esta serie experimental, y con un vehículo de las características del utilizado (relación colofonia/plastificante 5/1), es el tóxico de refuerzo que mejores resultados proporciona. Las pinturas con 10 y con 7 por ciento de esta sustancia tienen, luego de 20 meses de ensayo en balsa, fijación 1.

4. El arseniato mercurioso es el que le sigue en eficacia; una de las muestras (7 por ciento) presenta fijación 1 luego de 15 meses de inmersión.

5. El arseniato de cinc permite la obtención de muestras con las cuáles se satisface la exigencia mínima de 12 meses de protección, ya que en ese período no presentan fijación significativa. El arseniato de calcio, por su alta solubilidad, se agota rápidamente; sólo tres de las muestras tienen acción tóxica durante un año, pero se incrustan rápidamente luego de cumplido dicho lapso.

BIBLIOGRAFIA

1. Bastida, R. O.- Las incrustaciones biológicas en el puer-

- to de Mar del Plata. Rev. Mus. Arg. C. Nat. B. Rivad., tomo III, Hidrobiología, nº 2, 203, 1971.
2. Bastida, R.O., Caprari, J. J. y Rascio, V.- Las incrustaciones biológicas y su control por medio de pinturas. Anales IV Congreso Lat. Zoología, Caracas, 1969.
 3. Wisely, B.- Nature, 195, 543, 1962, y 205, 1132, 1964.
 4. Rascio, V. y Caprari, J. J.- Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes; influencia del tipo de tóxico y de su solubilidad del vehículo. LEMIT, serie II, nº 128, 1968.
 5. Rascio, V. y Caprari, J. J.- Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. II. Influencia del contenido de tóxico. LEMIT, serie II, nº , 1969.
 6. van der Kern, G.- New developments in organolead chemistry. Ind. Eng. Chem., 58, 10, 29-35, 1966.
 7. Pearce, W. L. y Norton, L. B.- A phase rule study of the calcium arsenates. J. Am. Chem. Soc., 58, 1104-1108, 1936.
 8. Pearce, W. L. y Arens, W.- Further phase rule studies of the calcium arsenates. J. Am. Chem. Soc., 59, 1258, 1937.
 9. Frear, D. E.- Chemistry of insecticides, fungicides and herbicides. Van Nostrand Co., 2nd. ed., London, 1948.
 10. De Ong, E. R.- Chemistry and uses of insecticides. Reinhold Publ. Co, 1st. ed., New York, 1948.
 11. Sidwick, N. V.- Los elementos químicos y sus compuestos, tomo I, 278. Aguilar Ed., 1968.
 12. Noyes, A. A.- Z. physikal Chem., 36, 63, 1901.
 13. Bastida, R. O., Adabbo, H. E. y Rascio, V.- Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. IX. Estudio sobre micropaneles con diferentes concentraciones de tóxico. LEMIT-ANALES, 3-1976, 1/39.
 14. Vetere, V.- Informe interno del CIDEPINT, inédito, 1976.
 15. Hoare, L.- Handbook of medical protozoology.
 16. Torgerson, D. C.- Mode of action and relation of chemical structure to activity of paint fungicides. J. Paint Technol., 38, 498, 368/370, 1966.

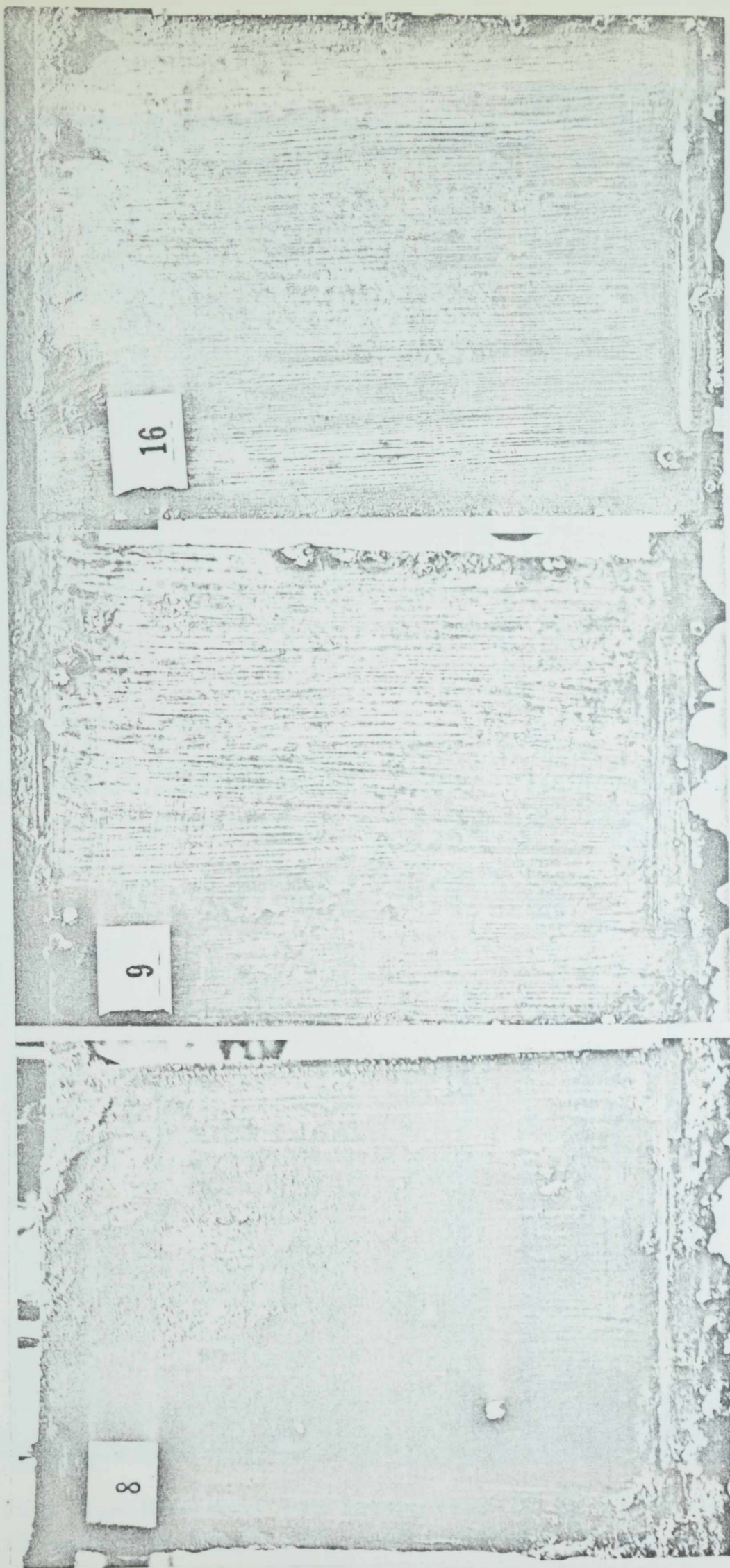


Fig. 2.- Muestras con arseniados de calcio (8), de cinc (9) y de plomo (16), 12 meses de inmersión
concentración 15 por ciento (fijación 1 en todos los casos)

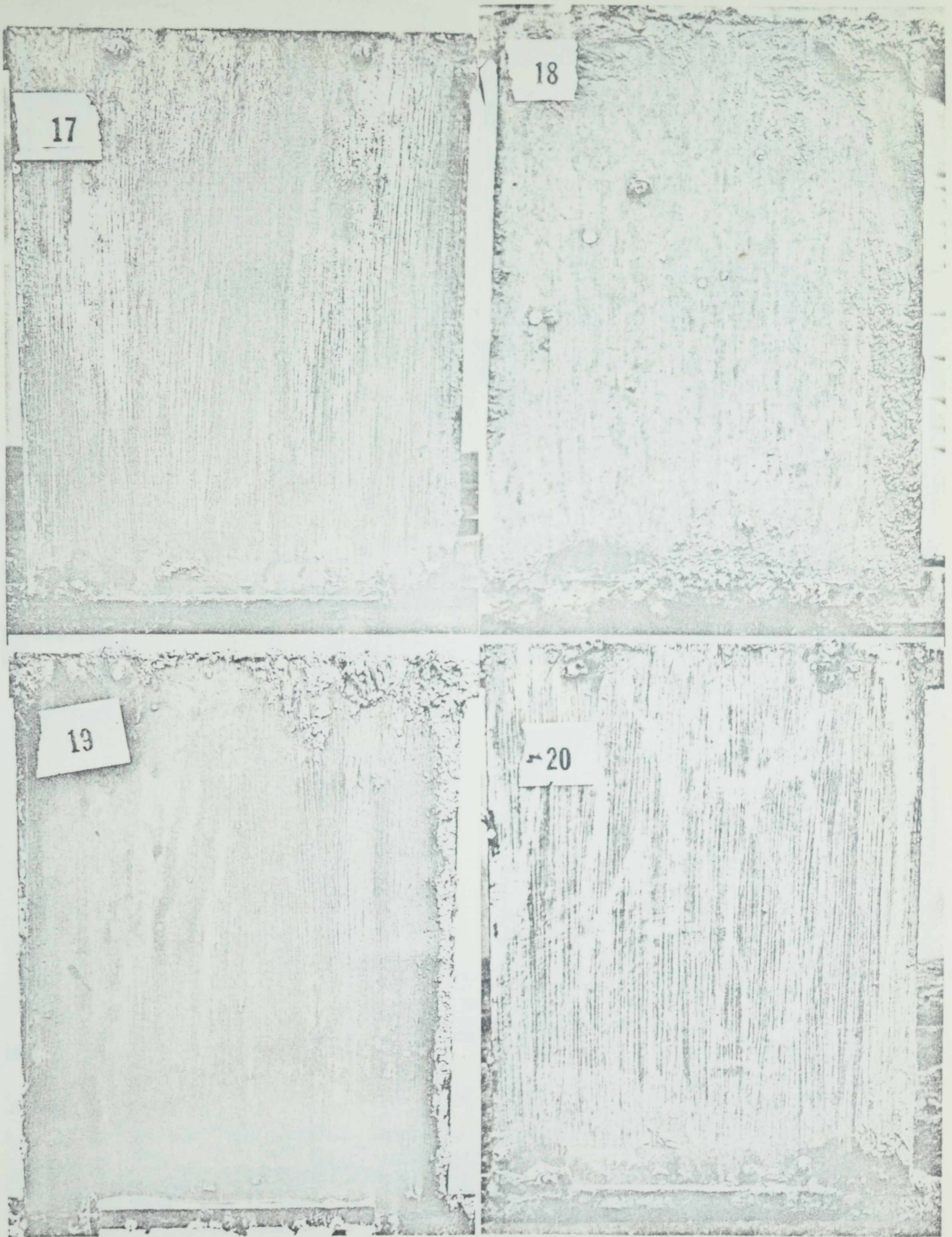


Fig. 3.- Muestras con arseniatos de Hg (17), Ca (18), Zn (19) y Pb (20) 12 meses de inmersión, concentración 10 por ciento (fijación 0-1, 1, 1 0-1, respectivamente)

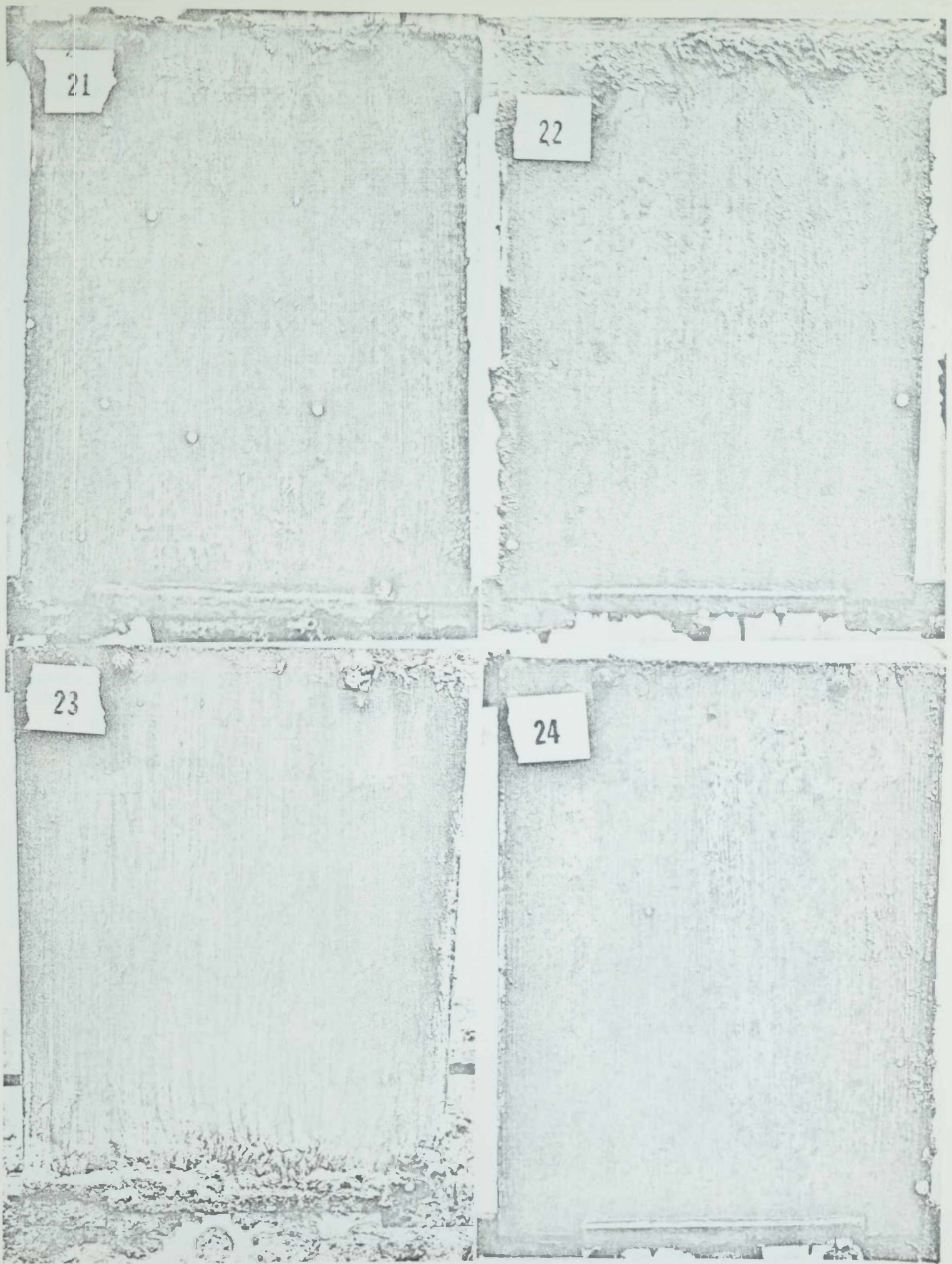


Fig. 4.- Muestras con arseniatos de Hg (21), Ca (22), Zn (23) y Pb (24), 12 meses de inmersión, concentración 7 por ciento (fijación 0-1, 0-1, 1 y 0-1, respectivamente

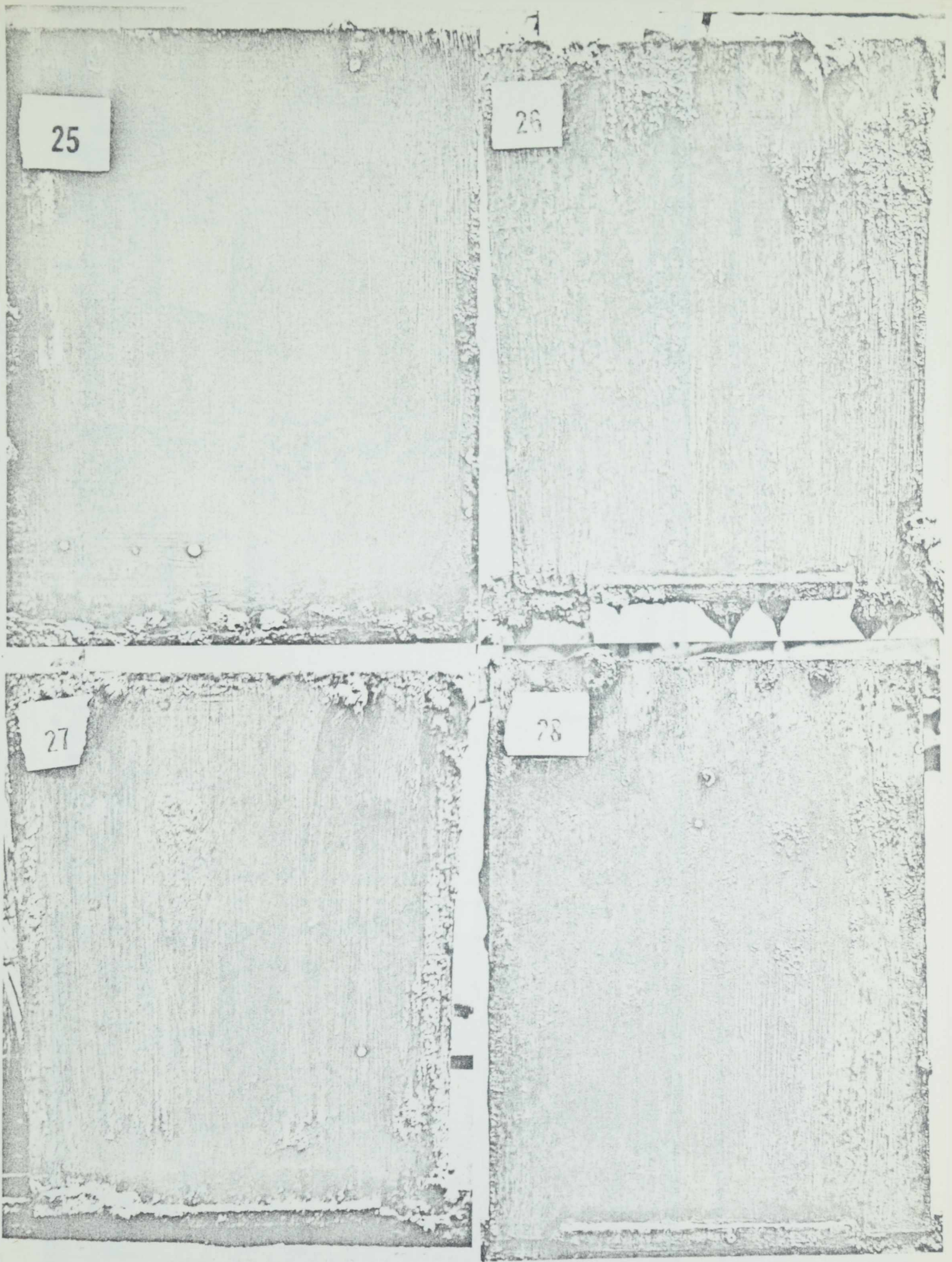


Fig. 5.- Muestras con arseniatos de Hg (25), Ca (26), Zn (27) y Pb (28), 12 meses de inmersión, concentración 4 por ciento (fijación 0-1, 1-2, 1 y 1, respectivamente)

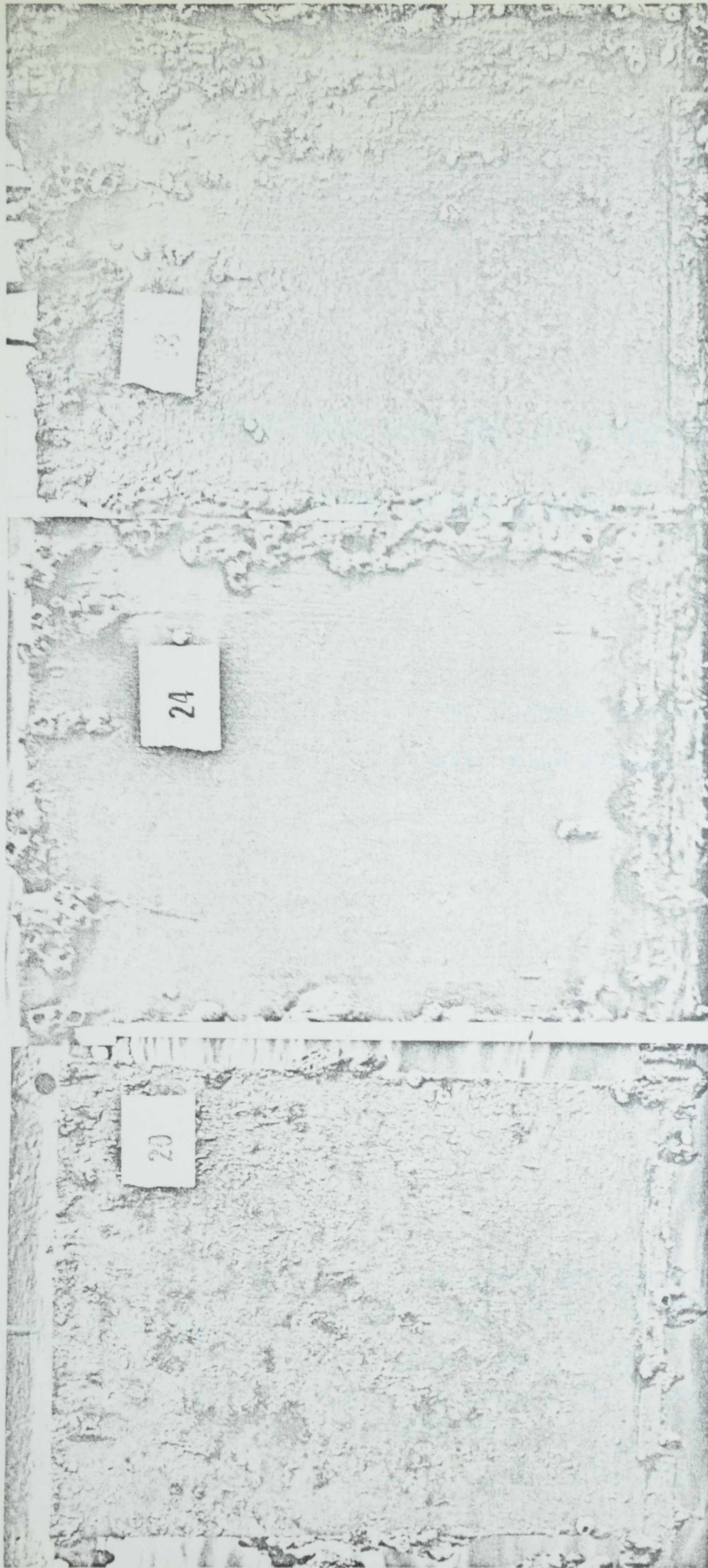


Fig. 6.- Muestras con arseniato de plomo, concentración 10, 7 y 4 por ciento, 20 meses de inmersión (fijación 1, 1 y 2, respectivamente)

PROTECCION DE ALUMINIO
POR ANODIZADO *

Dr. Vicente Vetere **

Lic. Olga Susana Eugeni ***

SERIE II, N° 325

- * Trabajo realizado con subsidios del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).
- ** Jefe de Sección del LEMIT y Responsable del Area Estudios Electroquímicos Aplicados a Problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPINT.
- *** Becaria de perfeccionamiento del CONICET.

INTRODUCCION

La reacción básica del proceso de anodizado es la conversión de la superficie del aluminio o de sus aleaciones en el óxido correspondiente. Mediante este proceso se logra mejorar una serie de propiedades, entre las cuales pueden citarse:

a) Aumenta la resistencia a la corrosión: la capa de óxidos formada es muy resistente a los ambientes corrosivos, particularmente a los salinos.

b) Aumenta la adhesividad de la película de pintura: la cubierta anódica es una superficie químicamente activa para la mayoría de los esquemas de pintado.

c) Permite un posterior plaqueado: el film anódico tiene una porosidad característica que facilita el electroplaqueado posterior.

d) Mejora el aspecto: al obtenerse objetos brillantes y lustrosos mejora el aspecto estético y aumenta la resistencia a la abrasión; el brillo obtenido depende de las condiciones iniciales del metal base.

e) Mejora la aislación eléctrica: siendo el óxido de aluminio formado, un dieléctrico, se obtienen films delgados de alto poder aislante.

f) Permite la aplicación de emulsiones fotográficas, utilizando la porosidad del film.

PARTE EXPERIMENTAL

Dado que los ensayos de aptitud que se realizan actualmente sobre superficies anodizadas son empíricos, se plantean a menudo serias divergencias en los resultados, lo que

hace difícil su interpretación.

El objetivo fundamental del trabajo es idear métodos electroquímicos que permitan adoptar criterios más racionales para la evaluación de las propiedades del anodizado. El plan de trabajo de esta investigación contempla dos aspectos fundamentales: la obtención de piezas anodizadas, y los ensayos electroquímicos de las películas de óxido, a fin de verificar su comportamiento.

OBTENCION DE PIEZAS ANODIZADAS

Preparación de la superficie

Es condición necesaria que la superficie del aluminio a anodizar, se presente bien lisa y brillante, para evitar que cualquier imperfección o rayadura sea reproducida en la formación de la capa de óxido y también que se originen manchas o aureolas sobre la superficie anodizada.

La preparación de la superficie se realiza de diferentes maneras:

a) Por tratamiento mecánico

Tiene por objeto eliminar las imperfecciones físicas que no desaparecen en el tratamiento químico de decapado. Se obtienen brillos diferentes según que se emplee cepillo, poleas o pastas abrasivas. El arenado se usa cuando no interesa el aspecto decorativo. Las probetas utilizadas en nuestra experiencia (5 x 10 cm, con un espesor de 1 mm, de aluminio puro, 99,9 %) no necesitaron tratamiento mecánico porque se adquirieron pulidas.

b) Desengrasado

Se realizó por vía electrolítica, sumergiendo la probeta en hidróxido de sodio (1 %), con una corriente catódica de 0,5 amperios sobre la chapa, con lo que se obtiene una densidad de corriente de aproximadamente 10 miliamperios por cm^2 .

c) Decapado

Después de la operación de desengrasado, las piezas se lavaron y se procedió al decapado con hidróxido de sodio (20 %) a una temperatura entre 50 y 70°C, sumergiendo la probeta en la solución por breves períodos de tiempo, luego se lavó abundantemente, se neutralizó mediante breves inmersiones en ácido nítrico (10 %) y se volvió a enjuagar. Para obtener brillo especular, se puede proceder a continuación a un pulido químico o electroquímico, que consiste en sumergir la pieza en un baño de ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido nítrico concentrados, a una temperatura de 110°C durante lapsos que oscilan entre 15 y 60 segundos.

Procesos de anodizado

Según sea el objetivo del anodizado, se adoptan materiales de base adecuados para los distintos baños que pueden ser usados. De acuerdo con lo citado en la bibliografía sobre el tema, los baños que se usan (con modificaciones propias, particulares en los diferentes casos) son a base de ácido crómico, de ácido oxálico y de ácido sulfúrico. Las paredes de las cubas para anodizar funcionan como cátodo.

a) Proceso con ácido sulfúrico

Se realiza utilizando una fuente de corriente continua. La solución utilizada para el baño puede variar en concentración desde 10 hasta 25 por ciento.

En las experiencias se utilizó el ácido al 20 %. Debe tenerse muy en cuenta la impureza de cloruros, cuyo contenido no debe exceder de 1 gramo/litro (en ión Cl^-). En la preparación de los baños debe incorporarse el ácido concentrado al agua, lentamente y agitando. En nuestro caso, se operó con una tensión entre 12 y 20 voltios, reduciéndola a 5-6 voltios durante la introducción y extracción de la probeta. La densidad de corriente fue de 1 a 2 amp/dm². El tiempo de anodizado osciló entre 55 y 60 segundos y la temperatura se mantuvo en 20°C.

Como fuente de corriente continua se utilizó un rectificador de 30 voltios y 5 amperios. La celda de trabajo consiste en un recipiente exterior de bronce (15 x 18 x 11 cm)

con entrada y salida de agua, que actúa como camisa. En su interior, se aloja otro recipiente construido en plomo (11 x 1 1/4 x 11 cm), que funciona como cátodo. La probeta a anodizar se coloca en un soporte construido en metal (bronce) y madera, con un resguardo de acrílico y se conecta al polo positivo de la unidad rectificadora.

b) Proceso con ácido crómico (H_2CrO_4)

Este método se diferencia del anterior en que se opera en caliente. La temperatura debe regularse entre 38 y 42°C. En las experiencias realizadas, con la misma celda de trabajo ya descripta, se utilizó solución de anhídrido crómico (Cr_2O_3) en concentración de 50-50 g/l, con agitación lenta. La tensión aplicada fue de aproximadamente 20 voltios, obteniéndose densidades de corriente entre 0,3 y 1 amp/dm². El anodizado insume un tiempo de 60 minutos.

c) Proceso con ácido oxálico

Puede trabajarse con corriente continua o alternada (en nuestras experiencias se utilizó exclusivamente continua). Se utilizó baño de ácido oxálico cristalizado (50 g/l) manteniéndose la temperatura entre 25 y 38°C. La celda opera en estas condiciones con una tensión aplicada de 25-30 voltios, con densidad de corriente de aproximadamente 1,6 Amp/cm². El proceso de anodizado con ácido oxálico se aplica cuando son necesarias películas particularmente duras, compactas, de elevado poder aislante; produce tonos amarillo pardo brillantes.

Sellado

Luego del anodizado de las piezas, se procedió a la operación de sellado, la cual se realizó sumergiéndolas durante 30 minutos en agua destilada hirviente.

PROPIEDADES ELECTROQUIMICAS DE
LA PELICULA DE OXIDO

En esta etapa del trabajo se trató de idear una serie

de ensayos simples y seguros para evaluar la aptitud de la cubierta de óxido y por otro lado, para tener las primeras pautas para interpretar el mecanismo de formación y transformación de la capa anódica.

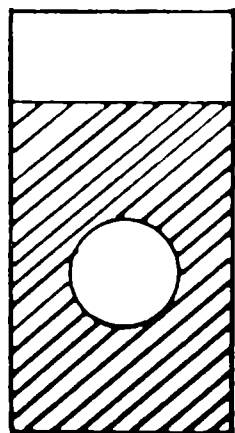
Esta serie de ensayos será completada más adelante con el estudio de la estructura cristalina del óxido.

De acuerdo con lo expresado, y teniendo en cuenta que se desea diseñar y poner a punto técnicas de medidas electroquímicas, sólo se trabajó con un tipo de anodizado (el que se obtiene utilizando como baño el ácido sulfúrico) y un solo método de sellado (con agua destilada hirviendo).

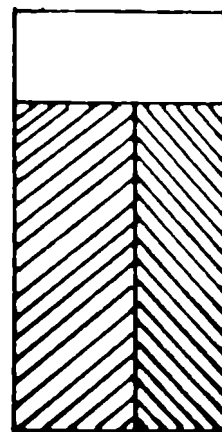
a) Preparación de la probeta

Una vez obtenidas las probetas de aluminio anodizado, selladas y sin sellar, se procedió a preparar las mismas de manera de eliminar los problemas que normalmente se generan en el borde de las mismas, a fin de que el área expuesta fuera siempre la misma en las diferentes placas.

Para lograr dicho objetivo, se procedió como se esquematiza en la figura 1, dejándose libre un círculo de 2,5 cm



Frente
de la probeta



Dorso
de la probeta

Fig. 1

de diámetro; el resto de la probeta fue cubierta con papel adhesivo, que proporcionó un cierre perfectamente hermético.

b) Medidas de potencial a circuito abierto

Las primeras medidas que se hicieron fueron de potencial a circuito abierto, sobre probetas de aluminio sin ningún tratamiento, de aluminio anodizado sin sellar y de aluminio anodizado sellado.

Para tal fin se utilizó una celda construida de Lucite, de las siguientes dimensiones: largo, 50 cm; ancho, 10 cm y altura, 10 cm.

En la figura 2 se presenta el esquema de la celda usada:

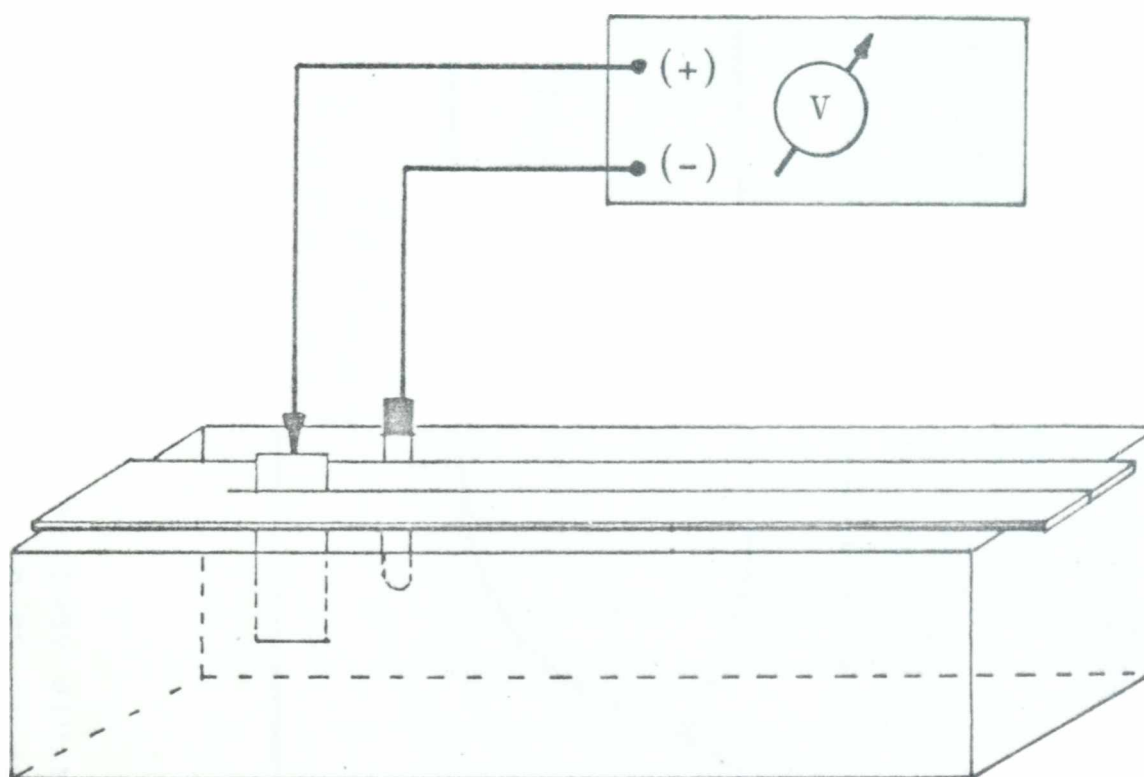


Fig. 2.- Esquema de la celda utilizada para medir potenciales a circuito abierto

Como electrolito se empleó sulfato de sodio 0,2 M. Las medidas se realizaron contra un electrodo de calomel, registrándose las mismas en un voltímetro digital de alta impedancia de entrada.

De acuerdo con los datos que se obtuvieron ensayando probetas de aluminio de los tres tipos ya indicados, puede

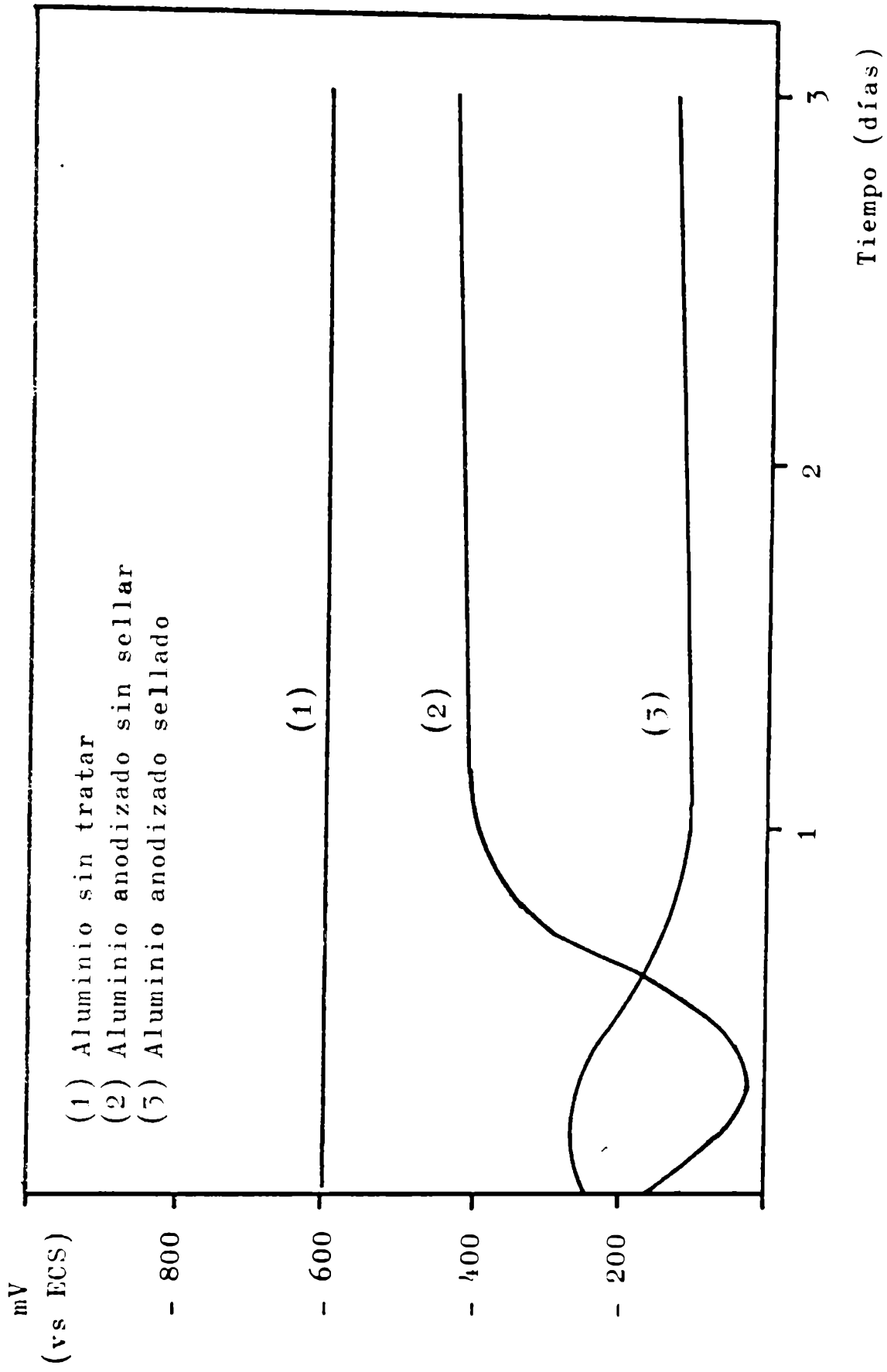


Fig. 5

Curvas características V (mV) vs t (días) de los distintos tipos de aluminio

verse que la variación del potencial a circuito abierto presenta las características que se indican en la figura 5. Como puede verse, las probetas de aluminio anodizado sin sellar, en un primer momento presentan un comportamiento más noble que las selladas. El valor del potencial a circuito abierto de las probetas anodizadas sin sellar oscila entre 0 y -200 mV, contra -200 a -400 mV para las selladas. Ello puede atribuirse al mayor espesor de la capa de óxido de las probetas de aluminio anodizado sin sellar.

Con el tiempo, dada la elevada porosidad de esta capa, el electrolito penetra y al cabo de un día de inmersión, el valor de su potencial va siendo cada vez menos noble, acercándose paulatinamente al valor del potencial del aluminio natural sin tratamiento alguno.

Los valores que figuran en la tabla I corresponden a las medidas hechas sobre probetas luego de un día de inmersión en solución de sulfato de sodio 0,2 M.

Los valores promedio al cabo de un día son los siguientes: aluminio natural sin tratamiento, $-610 \pm 6,5$ mV; anodizado sin sellar, $-426 \pm 17,6$ mV; anodizado sellado, $-204 \pm 8,85$ mV.

c) Medidas de resistencia óhmica de las probetas de los tres tipos indicados, las que fueron preparadas como ya se estableció anteriormente.

La celda fue construida también en lucite (15 cm de largo, 10 cm de ancho y 10 cm de alto) y se esquematiza en la figura 4.

El soporte de las probetas es una plancha de Lucite de 5 cm de ancho por 20 cm de largo, con dos ranuras transversales donde éstas encajan perfectamente. Todas las medidas fueron hechas contra otra probeta de aluminio natural sin tratamiento, preparada como ya se señaló, y usando un frente de conductividad para tal fin.

El puente electrolito empleado fue solución de sulfato de sodio 0,2 M (SO_4Na_2) y se obtuvieron los valores que se indican en la tabla II.

T A B L A I

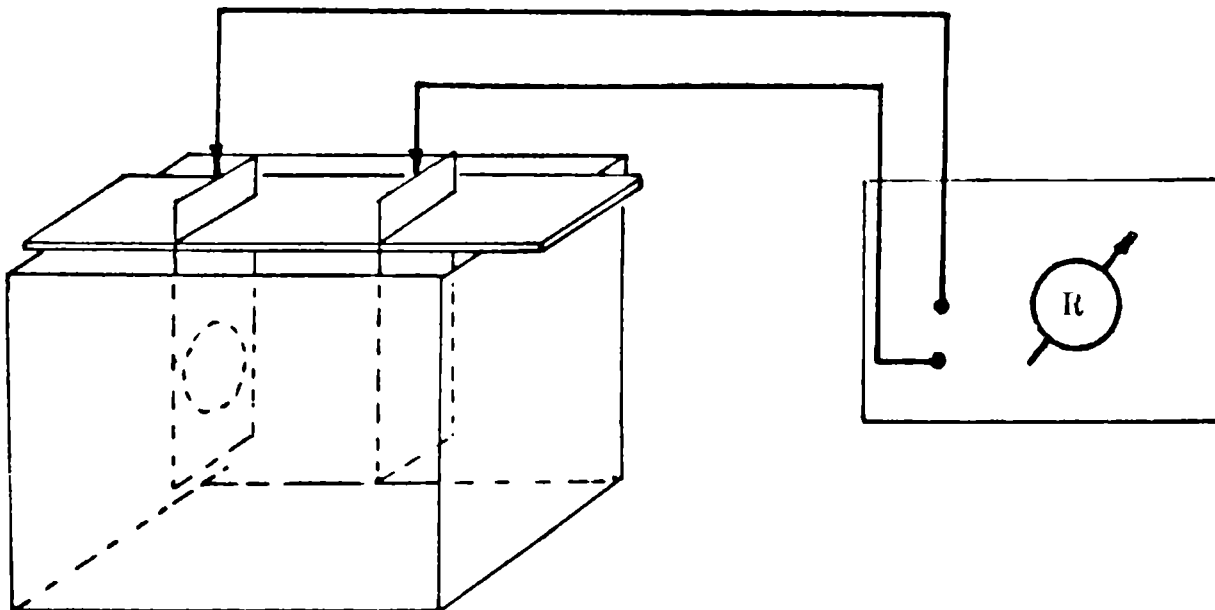
Vn	Va.s.s.	Va.s.
- 615	- 400	- 215
- 600	- 390	- 218
- 618	- 445	- 200
- 598	- 415	- 190
- 615	- 495	- 190
- 627	- 428	- 210
- 605	- 450	- 200
- 610	- 440	- 210
- 615	- 429	- 215
- 621	- 430	- 190
- 613	- 455	- 195
- 600	- 400	- 215
- 610	- 400	- 200
- 600	- 410	- 210

Nota.- Los valores están dados en (mV) vs e.c.s.

Vn = potencial del aluminio natural.

Va.s.s.= potencial del aluminio anodizado sin sellar.

Va.s. = potencial del aluminio anodizado sellado.



.Fig. 4.- Esquema de la celda utilizada para medir resistencias ohmicas

Los valores promedio obtenidos son: aluminio natural $30 \pm 1,86 \Omega / \text{cm}^2$, anodizado sin sellar $706 \pm 74,53 \Omega / \text{cm}^2$ y anodizado sellado $6026 \pm 138,6 \Omega / \text{cm}^2$.

Coincidentemente con lo que debía esperarse, las probetas de aluminio anodizado y sellado tienen una resistencia óhmica mucho mayor que las probetas de aluminio anodizado sin sellar; éstas, a su vez, tienen una resistencia mayor que las probetas de aluminio natural sin tratamiento.

d) Ensayos galvanostáticos

Se trabaja en la celda que se indica en la figura 5.

Se sumergieron las probetas en sulfato de sodio 0,2 M y luego de distintos tiempos de contacto se imprimieron corrientes de $+ 25 \mu \text{A}$. Se dejó estabilizar el potencial y luego se hicieron las correspondientes lecturas. A continuación se aplicó una corriente de $- 25 \mu \text{A}$, repitiéndose la operación indicada.

Los valores obtenidos se indican en las tablas III y IV.

T A B L A II

$R_{A.n}$	$R_{A.a.s.s.}$	$R_{A.a.s.}$
35	800	6000
30	700	5900
27	600	6200
25	800	6500
30	600	6000
30	800	6200
32	700	5800
28	600	5900
32	600	6000
30	800	5800
28	700	5900
32	800	6000
33	800	6100
28	700	5900
30	600	6200

$R_{A.n}$ = resistencia del aluminio natural en Ω / cm^2 .

$R_{A.a.s.s.}$ = resistencia del aluminio anodizado sin sellar en Ω / cm^2 .

$R_{A.a.s.}$ = resistencia del aluminio anodizado sellado en Ω / cm^2 .

T A B L A III

ENSAYOS GALVANOSTATICOS DESPUES DE 7 HORAS DE INMERSION

V a. n.			V A. a. s. s.			V A. a. s		
+ 25	- 25	A	+ 25	- 25	A	+ 25	- 25	A
- 100	- 900		+ 5360	- 1040		+ 6420	- 1700	
0	- 1200		+ 4740	- 1450		+ 6450	- 1680	
- 200	- 700		+ 5050	- 1200		+ 6220	- 1680	
- 50	- 1000		+ 4800	- 1250		+ 6350	- 1670	
- 80	- 1150		+ 4930	- 1200		+ 6280	- 1720	
- 20	- 1000		+ 4700	- 1550		+ 6190	- 1680	
- 40	1200		+ 5220	- 1080		+ 6320	- 1710	
- 150	- 800		+ 5020	- 1100		+ 6400	- 1670	
MEDIA - 80			+ 4877	- 1204		+ 6524	- 1689	

Nota.- Los valores de V están dados en (mV) vs e.c.s.s.

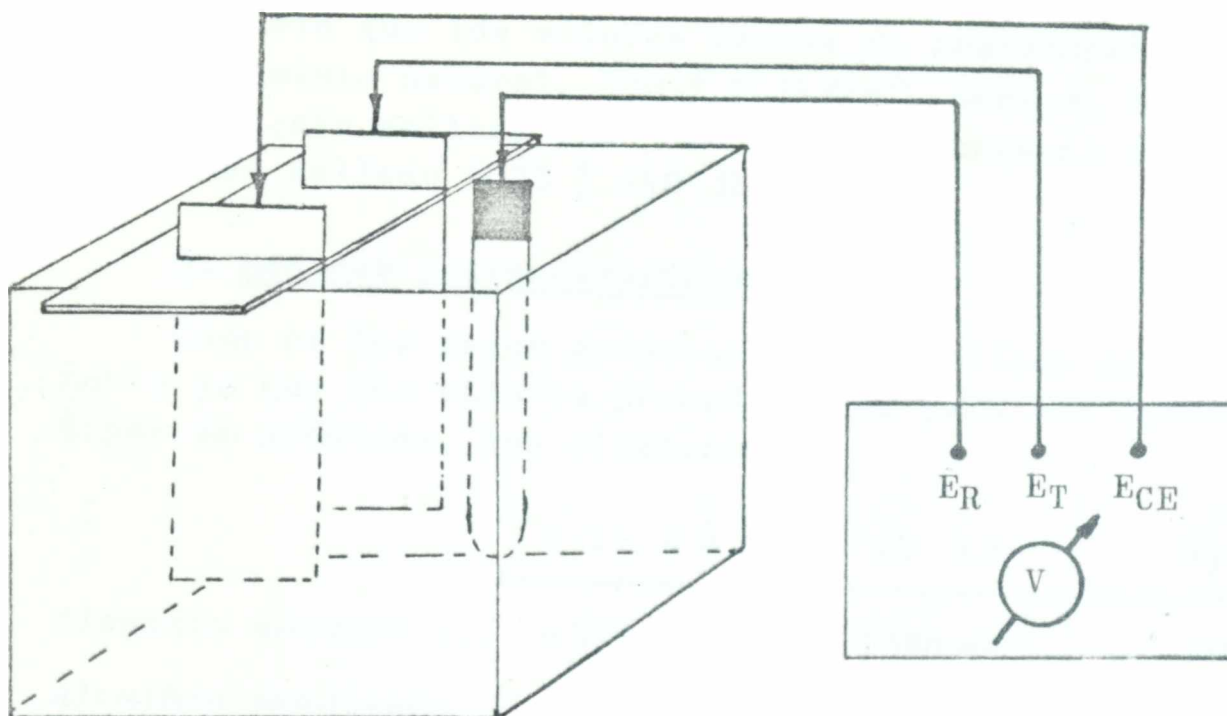


Fig. 5.- Esquema de la celda utilizada para realizar los ensayos galvanostáticos

COMENTARIO FINAL

1. Medida de potencial a circuito abierto

Dado que los potenciales finales promedio, luego de un día son, para el aluminio natural: $-610 \pm 6,5$ mV, para el aluminio anodizado sin sellar $-426 \pm 17,6$ mV y para el aluminio anodizado sellado $-204 \pm 8,85$ mV, se deduce que el método es apto para evaluar diferencias entre las distintas fases del tratamiento que sufre el aluminio desde su estado natural hasta la obtención de la pieza anodizada, perfectamente sellada, apta para servicio.

2. Medidas de resistencia óhmicas

Igual que en el caso anterior, el método es satisfac-

torio puesto que los valores medios de resistencia son: para el aluminio natural, $500 \pm 2 \Omega / \text{cm}^2$, para el aluminio anodizado sin sellar, $700 \pm 74 \Omega / \text{cm}^2$ y para el aluminio anodizado sellado $6025 \pm 140 \Omega / \text{cm}^2$.

3. Medidas galvanostáticas

Como en los casos anteriores el resultado es satisfactorio ya que los valores promedio son, para los distintos tipos de probetas, los siguientes:

	+ 25 μ A	- 25 μ A	Δ [mV]
Aluminio natural ...	- 1348 mV	- 1388 mV	- 40 mV
Aluminio anodizado sin sellar	- 4672 mV	- 1262 mV	- 3410 mV
Aluminio anodizado sellado	- 7005 mV	- 3087 mV	- 3918 mV

De los resultados obtenidos se concluye que las técnicas electroquímicas consideradas son lo suficientemente alentadoras como para pensar en una futura normalización de las mismas, con el objeto de evaluar la aptitud del anodizado.

DETERMINACION DE ESPESOR Y UNIFORMIDAD
DE CUBIERTAS METALICAS *

Dr. Vicente Vetere **

Lic. María Inés Florit

* Trabajo realizado con subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

** Jefe de Sección del LEMIT y Responsable del Area Estudios Electroquímicos Aplicados a Problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPINT.

INTRODUCCION

Dentro de los ensayos que se realizan para evaluar la aptitud de una cubierta metálica, las determinaciones de espesor y de uniformidad, son de gran importancia, pues de esos factores depende, en gran medida, la eficiencia protectora del recubrimiento.

Las dos informaciones se complementan, pues si bien es cierto que la protección es proporcional al espesor de la cubierta, ésto es válido para una distribución uniforme. En caso contrario, habría que considerar como efectivo el espesor mínimo. El concepto de uniformidad incluye no sólo la constancia en el espesor, sino también la porosidad del recubrimiento, aspecto que puede ser crítico en los casos de recubrimientos más nobles que el metal de base.

Las técnicas empleadas para determinar el espesor y la uniformidad son de la más variada índole, y de aplicación más o menos limitada, con resultados, en muchos casos, no muy precisos (1).

En este trabajo se pretende sistematizar una serie de ensayos para permitir la obtención de resultados confiables para todos los sistemas posibles.

Se describirá en la primera parte todo lo relativo a determinación de espesores, y en la segunda la determinación de uniformidad.

I. DETERMINACION DE ESPESOR POR CULOMBIMETRIA

La determinación del espesor de una cubierta metálica mediante la técnica culobimétrica es conocida y se utiliza para algunos tipos de recubrimientos.

Se fundamenta en la disolución anódica a densidad de

corriente constante y en la medición del tiempo que transcurre hasta que se produce el salto de potencial.

Este tiempo, junto con la corriente empleada y mediante la aplicación de las leyes de Faraday nos permite calcular la masa disuelta y ésta, referida a la superficie del electrodo, nos proporciona el valor del espesor de la cubierta.

El salto de potencial antes mencionado se debe a que se forman por lo menos dos electrodos diferentes. Uno es el constituido por el metal del recubrimiento en el electrolito y el otro por el metal de base en el electrolito.

Hay que considerar también los potenciales originados por las soluciones sólidas recubrimiento-metal de base en el electrolito.

Lo expuesto permite deducir algunos de los requisitos imprescindibles para que sea posible la aplicación de las técnicas culombimétricas. Ellos son:

a) La reacción electroquímica de disolución debe ser perfectamente conocida y no deben ocurrir reacciones simultáneas. Esto implica que la reacción de disolución debe producirse con el 100 % de eficiencia.

b) La disolución debe producirse de manera uniforme en toda el área del electrodo, sin ataques localizados en profundidad ("pitting").

c) En las condiciones de trabajo, no deben existir riesgos de pasivación del recubrimiento por efecto del medio o de la densidad de corriente.

d) Es necesario que el salto de potencial sea lo más amplio posible, o por lo menos suficientemente apreciable.

Además de estas condiciones generales deben cumplirse otros requisitos que son particulares de cada caso.

En vista de la serie de factores que deben ser considerados, y de que no existe una forma sistemática simple de evaluarlos, es que estas técnicas culombimétricas no se han difundido con amplitud, a pesar de ser más adecuadas que técnicas de otra índole.

Los aspectos fundamentales de esta parte del trabajo son dos. Por una parte se proyecta un sistema general y simple para deducir en qué condiciones es posible la determinación coulombimétrica de la densidad en cualquier tipo de recubrimiento metálico. Por otra, se diseña una celda que se puede emplear aun en piezas de geometría complicada.

Como ejemplos de aplicación se trabajará sobre piezas niqueladas y sobre piezas cincadas.

El trabajo se planteó de manera de proceder, sucesivamente, a la obtención de piezas de hierro niquelado y de hierro cincado; de establecer un sistema general para la determinación de las condiciones de trabajo mediante las técnicas coulombimétricas; de seleccionar una técnica coulombimétrica para cincado y niquelado, y, finalmente, idear la celda de trabajo.

Obtención de piezas de hierro niquelado

a) Decapado

Sobre las probetas de hierro se practicó un tratamiento de decapado y pulido electrolítico (2). El baño utilizado es de la siguiente composición:

PO_4H_3	67 %
SO_4H_2	20 %
CrO_3	4 %
H_2O	9 %

Las condiciones de funcionamiento son las siguientes: densidad de corriente, 10 A/dm²; temperatura, 50°C; tiempo, 20 minutos.

b) Niquelado

Las piezas de hierro niquelado se obtienen mediante un baño alcalino de níquel $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{++}$ de pH 10 y con una concentración níquel de 60 g/l.

El depósito se obtiene trabajando durante 10 minutos con una densidad de corriente de 2 mA/cm² y luego, durante 30 minutos, con densidad de corriente de 0,02 A/cm².

Obtención de piezas de hierro cincado

Luego de someter las probetas de hierro al mismo trabajo de decapado y pulido electrolítico indicado, se realiza el recubrimiento de cinc.

Se utiliza un baño de sulfato de cinc de 500 g/l, y el depósito se logra con una densidad de corriente de 1 mA/cm² durante 10 minutos, y luego durante 30 minutos con 0,05 A/cm².

Sistema general para la determinación de las condiciones de trabajo en las técnicas culombimétricas.

Se realiza una voltametría desde - 500 mV a +1 500 mV, con respecto al electrodo de calomel saturado (ECS), registrando el gráfico potencial-corriente (en caminos de potenciales crecientes y decrecientes) para el metal del recubrimiento y para el metal de base en distintos electrolitos.

De las curvas resultantes se pueden deducir la factibilidad y las condiciones óptimas para la técnica de trabajo.

Como ejemplo se dan las voltametrías de una cubierta de níquel sobre una base de acero.

Se realizan curvas potenciocinéticas con las siguientes probetas: un ánodo de acero base, un ánodo de níquel puro y un ánodo de hierro niquelado.

La celda utilizada se indica en la figura 1. El equipo empleado en las medidas es un Electroscan 30.

Las condiciones de trabajo son las siguientes:

Voltaje inicial = - 500 mV vs ECS.

Voltaje de barrido = + 2 000 mV.

Sensibilidad = 70 mA.

Velocidad de barrido = 1,2 pulgadas/minuto.

Los medios electrolíticos ensayados son: EDTA 0,05 M; ácido perclórico 1 M y cianuro de potasio al 10 %.

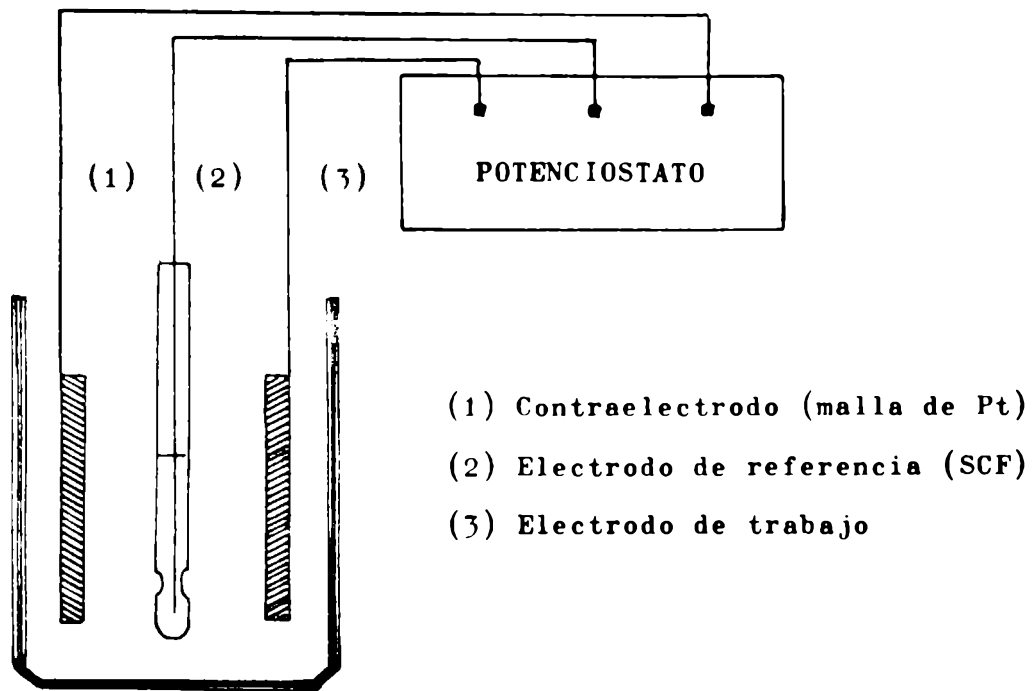


Figura 1

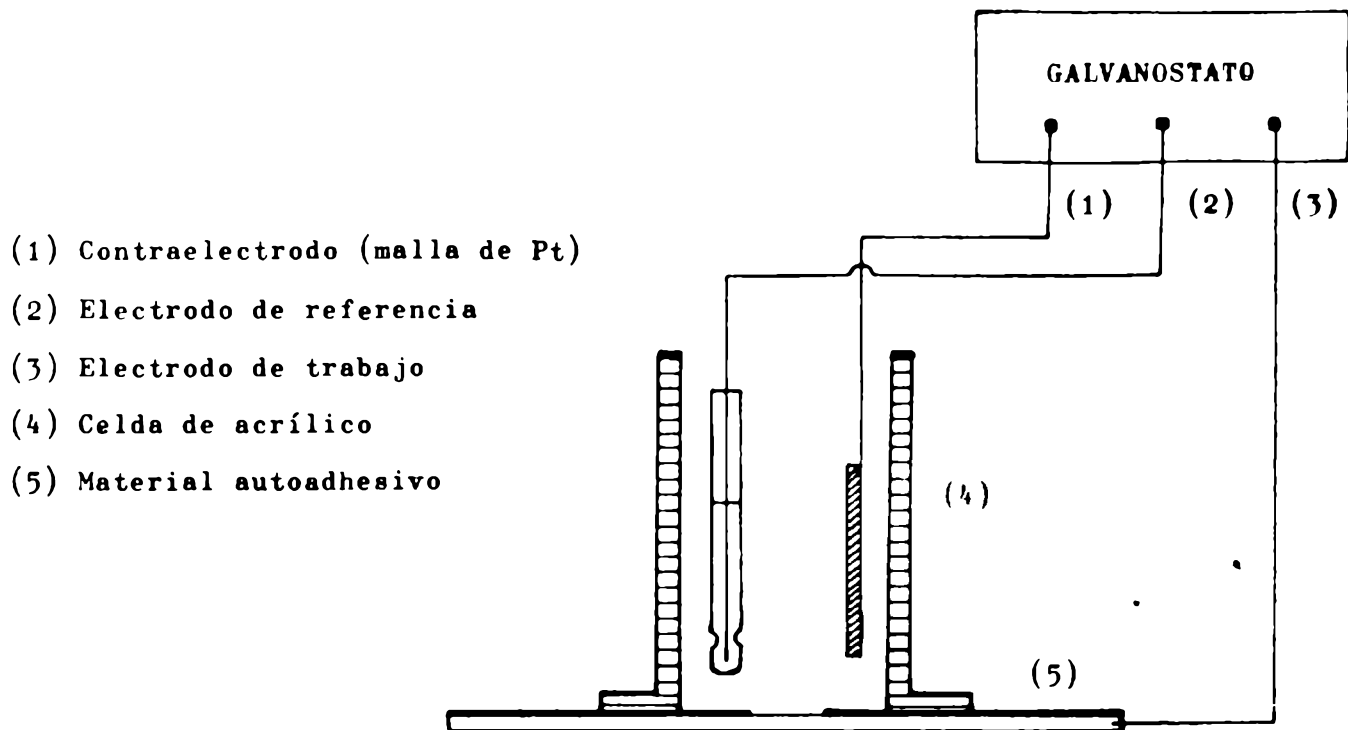


Figura 2

Criterio de selección de las condiciones de trabajo para la disolución anódica.

a) Electrolito EDTA 0,05 M: en el gráfico I se ve que el níquel no se disuelve en ese medio, pues la curva evidencia un pasaje de corriente sólo en la zona de potenciales que corresponden al desprendimiento de oxígeno.

b) Electrolito HClO_4 1 M: el gráfico II muestra que el electrodo de níquel presenta, en el camino de potenciales crecientes, un pico de corriente a 0 mV vs ECS y luego se produce una pasividad que se mantiene hasta la descarga de oxígeno. En el retorno no se manifiesta el pico de corriente, con lo cual se concluye que el ánodo de níquel se pasiva irreversiblemente en este medio. Colocando el electrodo en el potencial del pico de corriente, ésta disminuye rápidamente. De lo expuesto, se deduce que este electrolito tampoco es apto para la disolución anódica del níquel.

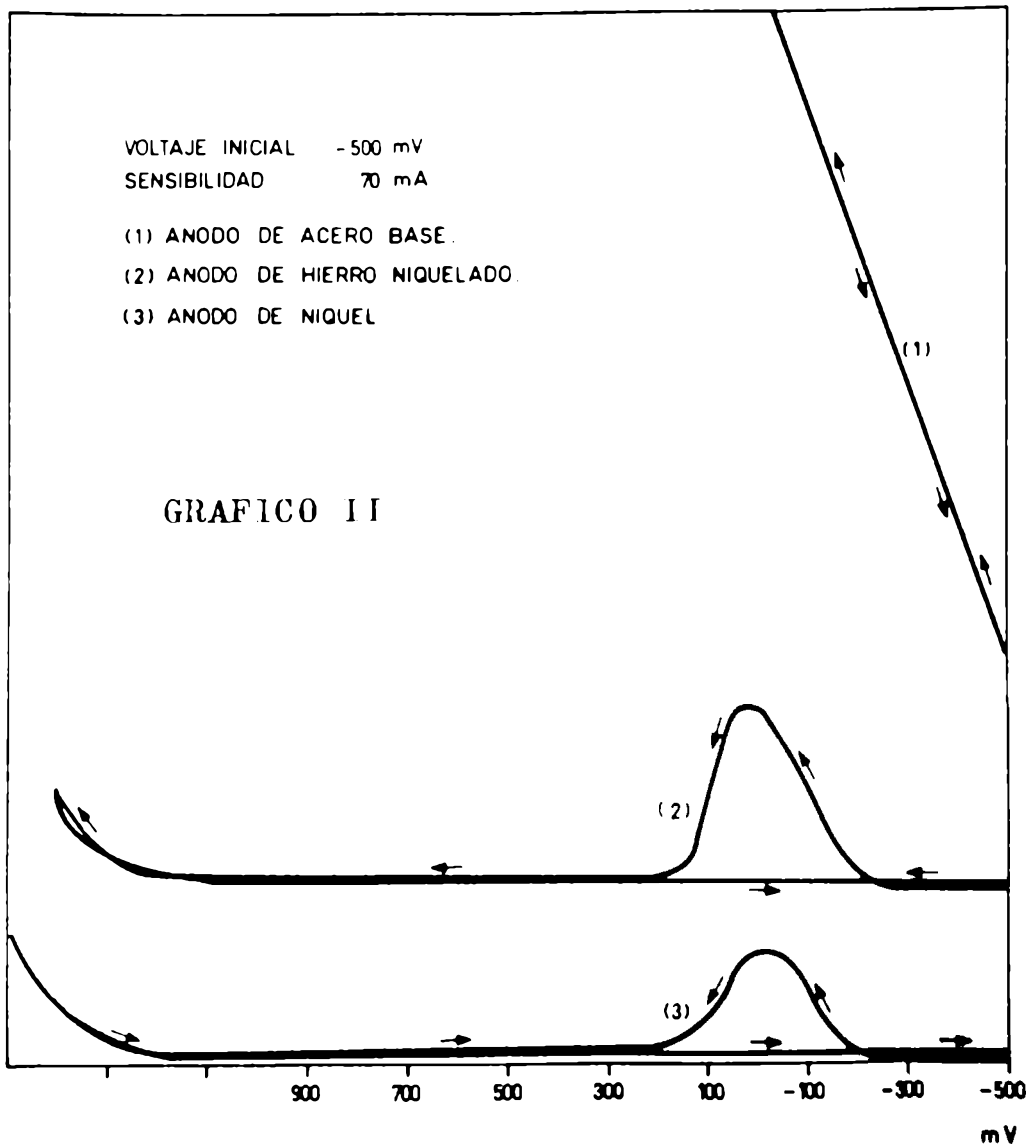
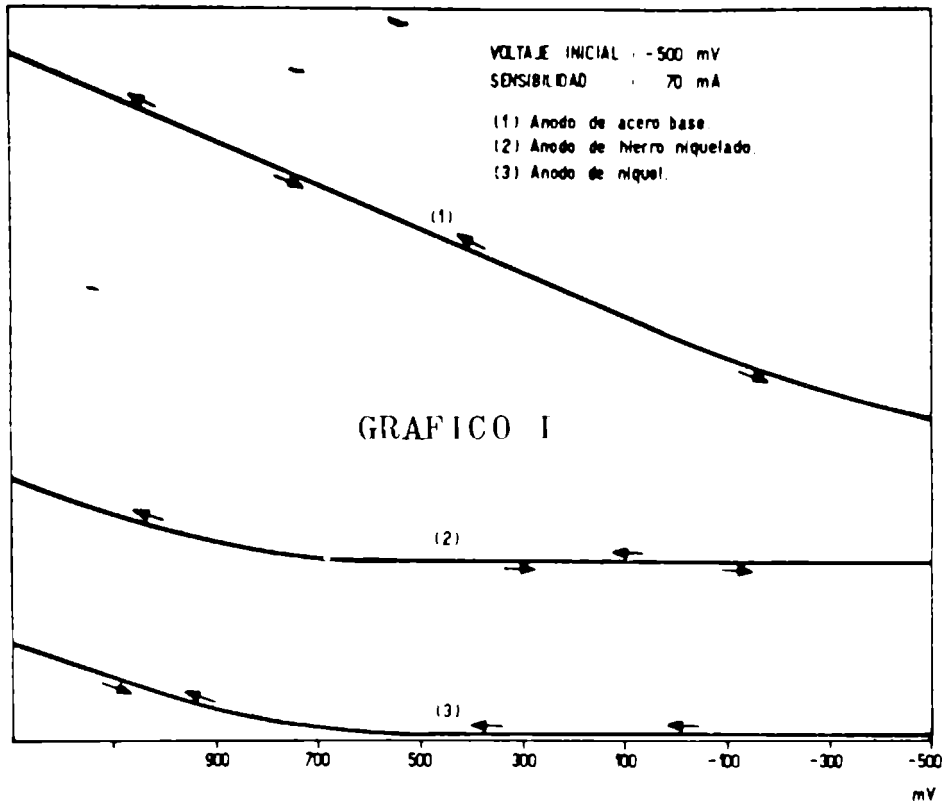
c) Electrolito CNK al 10 %: el gráfico III evidencia un pico reversible de corriente a -450 mV vs ECS, lo que indica, como ha sido comprobado experimentalmente, que en esa zona de potencial es posible la disolución anódica del níquel.

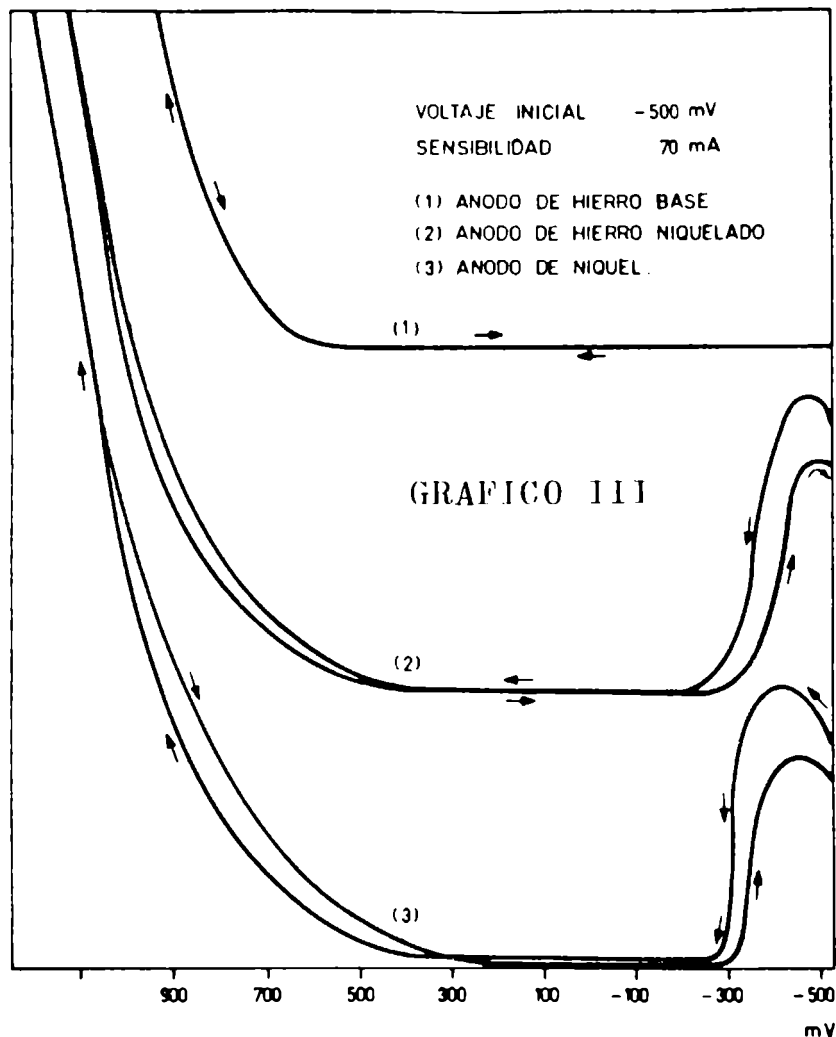
El pico de corriente es de 18,5 mA para una sección igual a $1,52 \text{ cm}^2$. Esto implica que la disolución anódica del níquel puede efectuarse, en este medio, con una densidad de corriente máxima igual a 14 mA/cm^2 , sin que ocurra simultáneamente la reacción de oxidación del agua.

Como se deduce del gráfico potenciocinético del acero, el potencial que corresponde a tal densidad de corriente, es igual a +860 mV, con lo cual se puede estimar que el salto de potencial corresponderá aproximadamente a 1300 mV. Este salto es considerablemente amplio, ya que una variación de potencial de 500 mV puede ser suficiente.

Por otra parte, la observación de la probeta indica que el ataque es uniforme, no presentando zonas de "pitting". Con esto se concluye que en cianuro de potasio en concentración 10 % y con una densidad de corriente de 14 mA/cm^2 , es posible determinar la cantidad de masa por unidad de superficie para cubiertas de níquel sobre acero, mediante una técnica coulombimétrica, puesto que se satisfacen los requisitos mencionados anteriormente.

El método ejemplificado es simple y completamente general. Se lo propone como sistema de selección de las condiciones de trabajo para las técnicas coulombimétricas.





Técnica culombimétrica para niquelado y cincado

La celda de trabajo se indica en la figura 2. También en este caso se empleó el Electroscan 50.

Para la cubierta de níquel se emplearon las siguientes condiciones de trabajo:

- Medio: CNK al 10 %
- Area: 1,32 cm²
- Corriente: 10 mA
- Densidad de corriente: 7,57 mA/cm²
- Sensibilidad: 2 800 mV
- Velocidad de barrido: 0,6 pulgadas/minutos

Para la cubierta de cinc se utilizaron las siguientes:

- Medio: ClNH₄ - NH₄OH (1 M : 1 M)
- Corriente: 100 mA
- Area: 1,32 cm²
- Densidad de corriente: 75,75 mA/cm²
- Sensibilidad: 2 800 mV
- Velocidad de barrido: 0,6 pulgadas/minuto

Los gráficos IV y V representan las curvas galvanostáticas para las cubiertas de níquel y de cinc, sobre base de acero.

La celda que se utiliza para realizar determinaciones de la densidad de cubiertas metálicas en piezas de geometría irregular, es la indicada en la figura 2, pudiéndose adecuar la misma a las dimensiones de la pieza.

Resultados

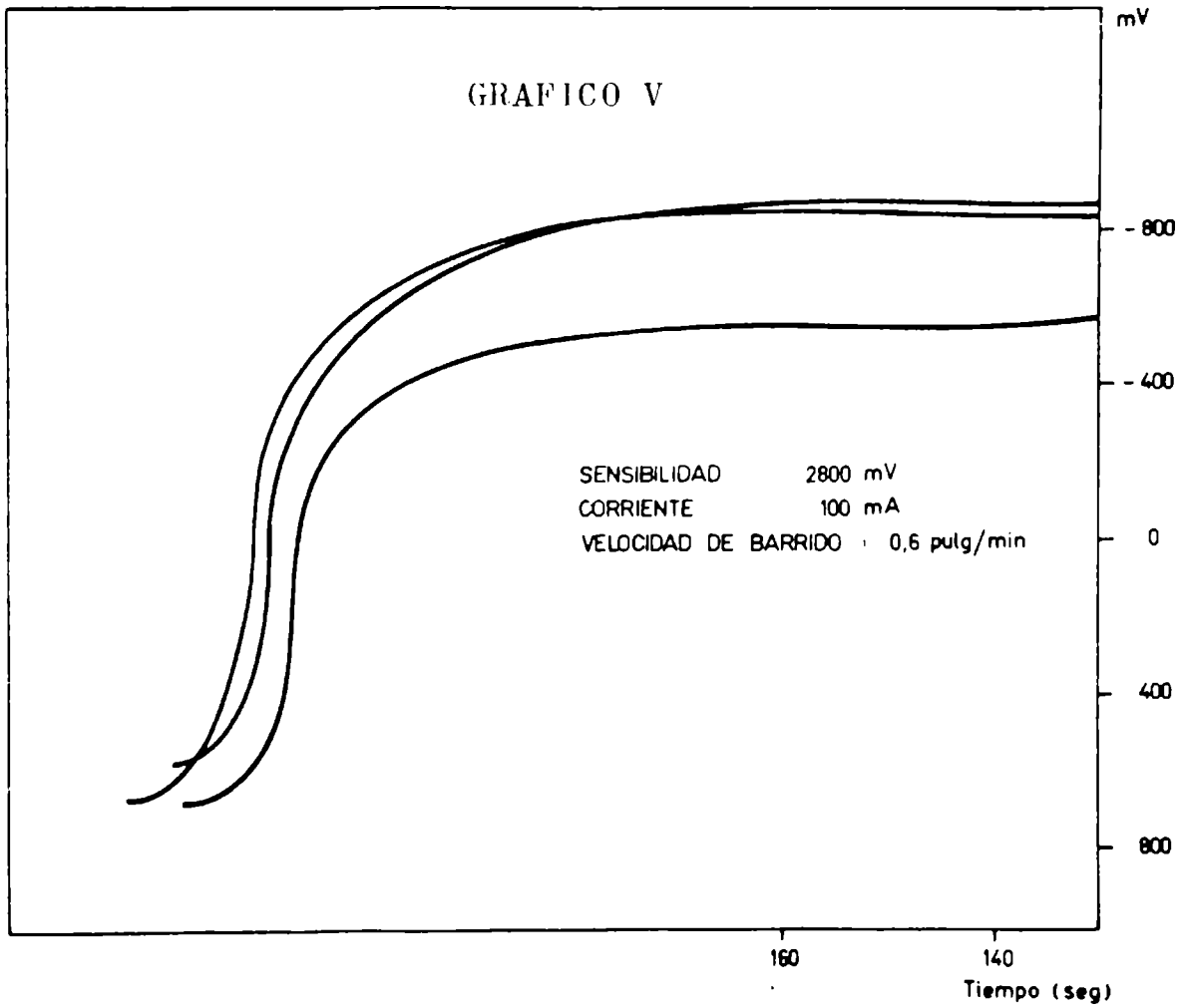
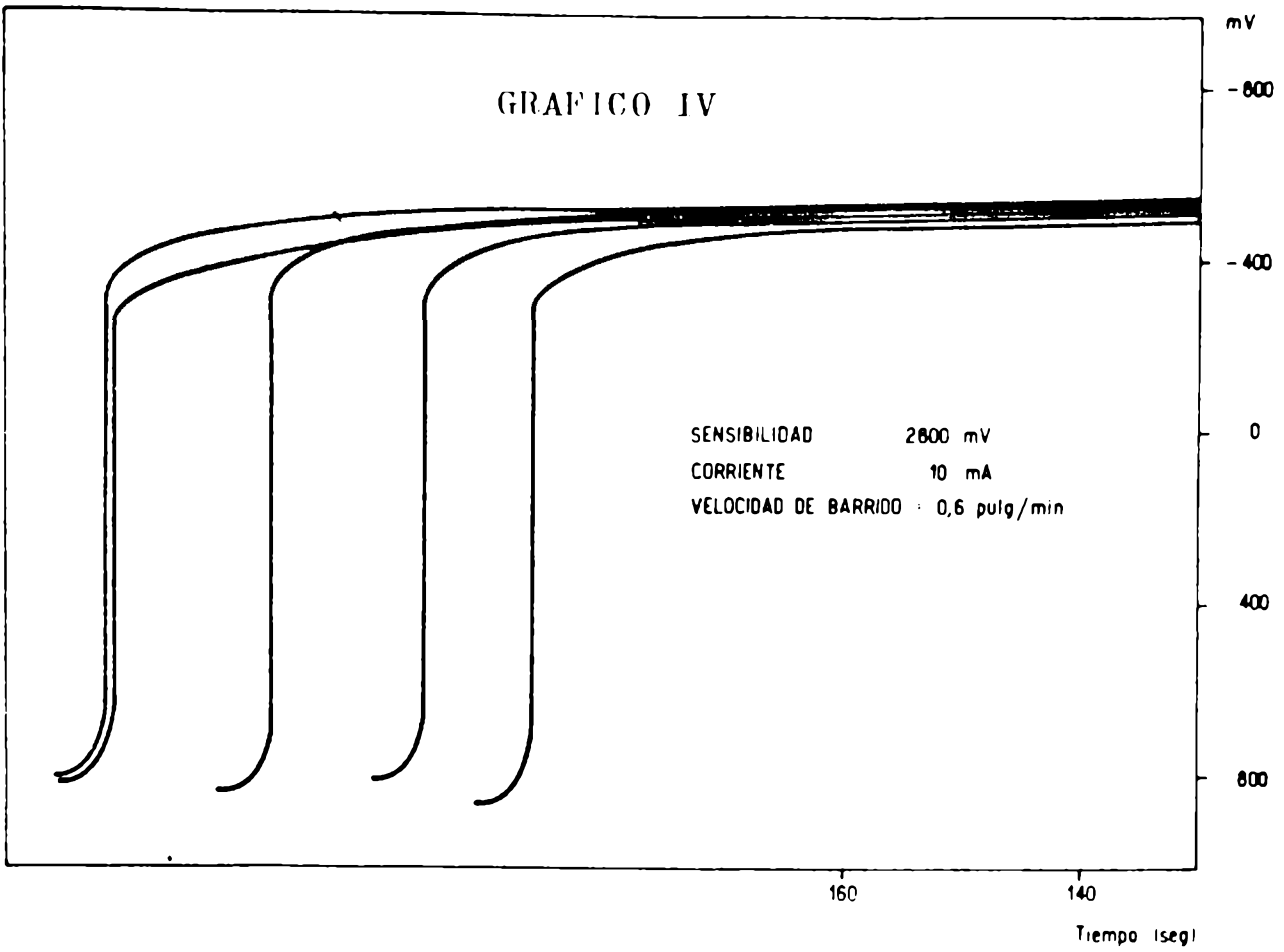
Los resultados obtenidos para la cantidad de masa por unidad de superficie para las cubiertas de níquel, se informan en las tablas I, II, III y IV. Los correspondientes a la densidad de las cubiertas de cinc se presentan en las tablas V, VI y VII.

Los resultados, demuestran la confiabilidad que merecen los métodos culombimétricos para la determinación de espesor de cubiertas metálicas, no sólo en lo referente a exactitud sino también en cuanto a selectividad. Esta, como queda demostrado en el trabajo, se puede mejorar marcadamente eligiendo en forma adecuada las condiciones de trabajo.

Por el diseño de un tipo de celda adaptable a las superficies más variadas, tanto en geometría como en tamaño, que no necesita destrucción de la pieza, y por el desarrollo de una metodología simple para encontrar las condiciones óptimas de trabajo, resulta ahora posible pensar en aplicar las técnicas culombimétricas a sistemas de normalización o de control de rutina, en el lugar de trabajo, ya sea de piezas o de equipos de la más variada índole.

II. DETERMINACION DE LA UNIFORMIDAD DEL RECUBRIMIENTO

Como ya se ha indicado, esta determinación resulta útil para conocer el grado de protección que brinda la cubierta al metal base, ya que esta información no puede obtenerse exclu-



sivamente de los valores de espesor.

Por este motivo se ha desarrollado una serie de ensayos tendientes a evaluar la uniformidad de la cubierta protectora. Como ninguno de ellos resulta lo suficientemente seguro como para permitir la obtención de valores cuantitativos, reproducibles y comparables, se pensó en una técnica donde se somete la probeta a disolución anódica, y posteriormente se determina por métodos químicos la cantidad de metal base disuelto. Esta cantidad resulta una medida simple y directa para evaluar la eficiencia de protección del recubrimiento.

Este sistema utilizado se fundamenta en la aplicación de una corriente anódica a la cubierta en ensayo y en la determinación, por vía química, del hierro disuelto a través de los poros del recubrimiento. De esta manera la concentración de hierro en la solución es una medida representativa de la porosidad de la cubierta.

Se introduce así el concepto de "porosidad efectiva", que definiremos como la porosidad mínima, para la cual deja de ser efectiva una cubierta metálica. Esto es de fundamental importancia para los recubrimientos anódicos, caso de la cubierta de cinc, donde el hierro está protegido catódicamente por el recubrimiento.

Parte experimental

La cantidad de hierro disuelto, es proporcional a la porosidad de la cubierta, a la densidad de corriente anódica aplicada al electrodo de trabajo y al medio en el que está sumergido.

Considerando las densidades de corriente, seleccionadas en los puntos anteriores, para la disolución de las cubiertas de cinc y de níquel respectivamente, se eligieron ahora, densidades de corriente que corresponden a 10 %, 25 % y 50 % del valor de disolución total. Se trabajó con sulfato de sodio 0,5 M como electrolito soporte, a pH 7 y luego con sulfato de sodio 0,5 M a pH 2. El hierro en solución, luego de aplicar corriente anódica a las probetas, fue determinado por la técnica colorimétrica con (SCN)K.

Se trabajó con probetas en estado normal y también con probetas dañadas por medios físicos, en las cuales el hierro base quedaba al descubierto en una parte de la superficie.

Resultados

Se obtuvieron los resultados que se indican en las tablas VIII y IX, y que son promedios de cuatro series de determinaciones.

Los resultados de dichos ensayos, realizados para evaluar la porosidad de la cubierta metálica a través de la determinación del metal base disuelto por efecto de una corriente anódica, son lo suficientemente alentadores como para pensar que, estableciendo para cada situación cubierta/metal de base, las condiciones óptimas de corriente y medio, se puede lograr un sistema de evaluación cuantitativo de la "porosidad efectiva", es decir aquella porosidad en la cual el metal de base no está protegido.

Esto queda claramente evidenciado en las diferencias que se observan en la cantidad de hierro disuelto determinado en el caso de las probetas recubiertas de níquel y de las recubiertas de cinc.

CONCLUSIONES

1. Se describe una sistemática original para fijar las condiciones necesarias para determinar la densidad de cubiertas metálicas.

2. Se diseña una celda sencilla, útil para probetas de geometría simple y también para aquellas de geometría complicada o irregular.

3. Los datos obtenidos para los casos ensayados (cubiertas de níquel y de cinc, sobre base acero), son satisfactorios en cuanto a reproductibilidad y exactitud, razón por la cual se propone la adopción de este método, para determinaciones de

densidad de masa en recubrimientos de níquel y de cinc.

4. La sistemática ideada para determinar la uniformidad de una cubierta metálica, resulta ser un método sencillo y muy adecuado para tal fin. Puede aplicarse también, en este tipo de ensayos, la celda para las piezas de geometría complicada o irregular.

5. Comparando los resultados de los ensayos de disolución anódica, se ve que el tenor de hierro disuelto es mayor en medio ácido, para igual porcentaje de corriente.

Es evidente, por lo tanto, que la acidez facilita el ataque localizado, a través de los poros. Con esto, se concluye que el método es más sensible en medio ácido.

BIBLIOGRAFIA

1. Tödt, Fritz - Corrosión y Protección. Aguilar. Madrid, 1959.
2. Machu, Willi - Galvanometría Moderna. Aguilar. Madrid, 1959.
3. Bermejo Martínez y Prieto Bousa - Aplicación del AEDT y similares. Imprenta del Seminario Conciliar. Santiago de Compostela, 1960.

T A B L A IPROBETA N° 1

Masa de níquel: 5,0 mg/cm² (dato obtenido por vía química)

Densidad de corriente: 7,57 mA/cm²

Determinación	Tiempo (seg)	Masa de Ni (mg/cm ²)
1	1 260	2,9
2	1 290	3,0
3	1 380	3,2
4	1 500	3,4

Estimación de errores

Ni: 3,0 mg/cm²

Valor promedio: 3,1 ± 0,2 mg/cm²

Reproductibilidad relativa: 6 %

Exactitud relativa: 7 %

T A B L A II

PROBETA N° 2

Masa de níquel: 4,9 mg/cm² (dato obtenido por vía química)

Densidad de corriente: 7,57 mA/cm²

Determinación	Tiempo (seg)	Masa de Ni (mg/cm ²)
1	1 500	4,6
2	1 590	4,8
3	1 720	5,2

Estimación de errores

Ni: 4,9 mg/cm²

Valor promedio: 4,9 ± 0,2 mg/cm²

Reproductibilidad relativa: 5 %

Exactitud relativa: 5 %

T A B L A IIIPROBETA N° 2

Masa de níquel: 5,1 mg/cm² (dato obtenido por vía química)

Densidad de corriente: 7,57 mA/cm²

Determinación	Tiempo (seg)	Masa de Ni (mg/cm ²)
1	1 808	5,5
2	1 720	5,2
3	1 811	5,5
4	1 590	5,8

Estimación de errores

Ni: 5,1 mg/cm²

Valor promedio: 5,2 ± 0,2 mg/cm²

Reproductibilidad relativa: 4 %

Exactitud relativa: 5 %

T A B L A IV

PROBETA N° 4

Masa de níquel: 5,1 mg/cm² (dato obtenido por vía química)

Densidad de corriente: 7,57 mA/cm²

Determinación	Tiempo (seg)	Masa de Ni (mg/cm ²)
1	1 022	5,1
2	1 025	5,1
3	980	5,0
4	947	2,9

Estimación de errores

Ni: 5,1 mg/cm²

Valor promedio: 5,0 ± 0,1 mg/cm²

Reproductibilidad relativa: 5 %

Exactitud relativa: 4 %

T A B L A VPROBETA Nº 1Masa de cinc: 21,0 mg/cm² (dato obtenido por vía química)Densidad de corriente: 75,75 mA/cm²

Determinación	Tiempo (seg)	Masa de Zn (mg/cm ²)
1	760	20,8
2	730	20,0
3	755	20,7
4	760	20,8
5	785	21,5
6	820	22,5

Estimación de erroresZn: 21,0 mg/cm²Valor promedio: 21,1 ± 0,6 mg/cm²

Reproductibilidad relativa: 3 %

Exactitud relativa: 4 %

T A B L A VI

PROBETA N° 2

Masa de cinc: 21,2 mg/cm² (dato obtenido por vía química)

Densidad de corriente: 75,75 mA/cm²

Determinación	Tiempo (seg)	Masa de Zn (mg/cm ²)
1	755	20,7
2	785	21,5
3	760	20,8
4	785	21,5

Estimación de errores

Zn: 21,2 mg/cm²

Valor promedio: $21,1 \pm 0,4$ mg/cm²

Reproductibilidad relativa: 2 %

Exactitud relativa: 2 %

T A B L A VII

PROBETA Nº 3

Masa de cinc: 21,1 mg/cm² (dato obtenido por vía química)

Densidad de corriente: 75,75 mA/cm²

Determinación	Tiempo (seg)	Masa de Zn (mg/cm ²)
1	730	20,0
2	760	20,8
3	820	22,5
4	755	20,7
5	760	20,8

Estimación de errores

Zn: 21,2 mg/cm²

Valor promedio: 20,9 ± 0,6 mg/cm²

Reproductibilidad relativa: 5 %

Exactitud relativa: 4 %

T A B L A VIII

CUBIERTA DE NIQUEL

Probeta Nº	Fracción de corriente %	Fe determinado mg/100 cm ² pH = 7	Fe determinado mg/100 cm ² pH = 2	Tipo de probeta
1	10	1,5	30,5	normal
2	25	3,4	40,9	normal
3	50	4,2	48,5	normal
4	10	1,5	55,5	dañada
5	25	3,4	65,2	dañada
6	50	6,0	72,7	dañada

Area del electrodo de trabajo: 1,52 cm

Electrolito: Na₂SO₄ 0,5 M

Corriente: 10 mA

Tiempo promedio de disolución total: 1 500 seg

Los ensayos con soluciones de Na₂SO₄ 0,5 M se realizaron a pH = 7 y a pH = 2

T A B L A IXCUBIERTA DE CINCO

Probeta Nº	Fracción de corriente %	Fe determinado mg/100 cm ² pH = 7	Fe determinado mg/100 cm ² pH = 2	Tipo de probeta
1	10	-	-	normal
2	25	-	-	normal
3	50	-	-	normal
4	10	-	-	dañada
5	25	-	-	dañada
6	50	1,2	1,2	dañada

Area del electrodo de trabajo: 1,52 cm²

Electrolito: Na₂SO₄ 0,5 M

Corriente: 100 mA

Tiempo promedio de disolución total: 760 seg

Los ensayos se realizaron con el electrolito a pH = 7 y a pH = 2

Nota.- A partir de los datos obtenidos se puede comprobar el efecto de protección catódica que ejerce la cubierta de cinc, sobre la base de hierro.

ESTUDIO SOBRE INHIBIDORES INORGANICOS

EFFECTO DE MEZCLAS CROMATO-FOSFATO *

Dr. Epifanio Rozados **

Dr. Vicente F. Vetere ***

Tco. Qco. Ricardo O. Carbonari

- * Trabajo realizado con subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).
- ** Jefe de División del LEMIT.
- *** Jefe de la Sección Corrosión del LEMIT.

que haya un gran consumo del mismo por el proceso electroquímico.

El tratamiento "dianódico" de cromatos y fosfatos actuando en forma conjunta, se supone que es de efecto más que aditivo y reduce significativamente la concentración de cromato para conseguir el "umbral de protección". Se estudiará la acción de ambas sustancias, actuando separadamente y posteriormente en forma simultánea sobre sistemas acuosos exentos de cloruros y luego adicionando cantidades crecientes de este ión.

El plan de trabajo tiene como finalidades las siguientes:

a) Hallar umbrales de protección mediante técnicas electroquímicas (trazado de curvas de polarización por vía potencioestática) para el sistema cromato-cloruro, es decir, determinar las concentraciones críticas de cromato que aseguren la protección del sistema en función de la concentración de iones cloruro, utilizando como metal el hierro.

b) Hallar umbrales de protección para fosfatos, haciendo un estudio previo sobre la acción protectora de los distintos ortofosfatos (mono, di y trisódico), para determinar el rango de pH en el cual el fosfato ejerce una acción protectora más efectiva.

c) Hallar umbrales de protección de mezclas de distintas proporciones de cromatos y fosfatos, por la vía potencioestática.

ESTUDIO SOBRE CROMATOS

Se repitieron parte de las experiencias realizadas en el laboratorio en un estudio anterior (1), trazando las curvas de polarización por la técnica potencioestática. Se utilizaron para las experiencias varillas de hierro trefilado en caliente cuya composición química corresponde a la denominación SAE 1113 del tipo "Free cutting", en trozos de 10 cm

OBJETIVO

Los deterioros por corrosión en sistemas metálicos (generadores de vapor, intercambiadores de calor, tuberías en general) por el lado del agua constituyen un serio problema en nuestras centrales termoeléctricas y en instalaciones industriales de distinto tipo; es una práctica generalizada la utilización de sustancias inhibidoras de la corrosión.

Prosiguiendo el estudio sobre inhibidores de naturaleza inorgánica, se trata de determinar el efecto de la acción conjunta de dos sustancias con cualidades reconocidas como tales, cromatos y fosfatos, que cuando actúan en forma aislada proporcionan un cierto grado de protección al metal (ya se trate de sistemas metálicos ferrosos o aleaciones de base cobre, tales como bronces o latones).

Tanto los cromatos como los fosfatos son considerados como inhibidores anódicos pasivantes, es decir, que actúan obstaculizando la reacción anódica en el proceso electroquímico de la corrosión. Es de hacer notar que algunos polifosfatos (hexametafosfato de sodio, por ejemplo) en presencia de cationes metálicos tienden a interferir la reacción electroquímica de reducción, esto es, actúan como inhibidores catódicos.

La extensión de la reducción química que se produce por el contacto del inhibidor pasivante con la superficie metálica debe ser, por lo menos, equivalente desde el punto de vista químico a la cantidad de película pasiva que se genera a expensas de esa reducción.

Para que quede establecida una inhibición efectiva, es decir, que se provoque la formación de película pasiva continua en todos los lugares del sistema metálico en contacto con el medio agresivo, la concentración de pasivante debe exceder en todo momento cierto valor crítico por debajo del cual puede accionar como despolarizante catódico generando densidades de corriente muy elevadas en las zonas anódicas residuales que han quedado sin protección, lo cual conduce a la localización del ataque. Puede llegarse así a la perforación del metal sin

de longitud, siendo el diámetro de la varilla de 6,55 mm. Los bordes fueron redondeados al torno y la superficie metálica fue sometida a pulido especular. El esquema de la probeta-electrodo y sus dimensiones y el sistema electroquímico de trabajo se han indicado en un trabajo anterior (1).

La curva de polarización potencioestática se traza manteniendo en cada paso el potencial constante entre el electrodo de trabajo y el de referencia (electrodo de calomel saturado) fijándose el valor de potencial que se desea mediante un circuito potenciométrico. Como fuente de potencial constante se usó un potencioestado electrónico (según Wenking, Modelo 7996-68 FR1) con alcance de ± 2 V, reproducibilidad de ± 10 mV y tiempo de respuesta de 10^{-6} seg.

Los ensayos se llevaron a cabo sin eliminación de oxígeno para asemejar las condiciones en que operan sistemas aireados. El potencioestado tiene una entrada de alta impedancia que, al recibir la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia, y el fijado por el circuito potenciométrico, envía una corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo (de platino y en celda separada) que compensa esa diferencia en un tiempo del orden de los microsegundos.

El trazado de la curva se realizó partiendo de -1000 mV hasta 1500 mV, en pasos de 50 mV, y luego se determinó la curva de retorno. Los resultados obtenidos pueden observarse en los gráficos prototípicos I, II y III, de comportamientos diferentes.

El gráfico I muestra una zona pasiva que comienza aproximadamente en los -400 mV y se mantiene hasta los 1000 - 1100 mV; la curva de retorno se verifica por idéntico camino. La observación visual de la probeta-electrodo sometida a la corrida potencioestática muestra la superficie metálica brillante y libre de manchas; se considera que en este caso el metal se halla protegido.

En otros casos, ejemplificados con el gráfico II, la ruptura de la zona pasiva se produce a valores de potencial variables y la curva de retorno (punteada) se sitúa del lado de los potenciales activos; en estos casos, en los que se

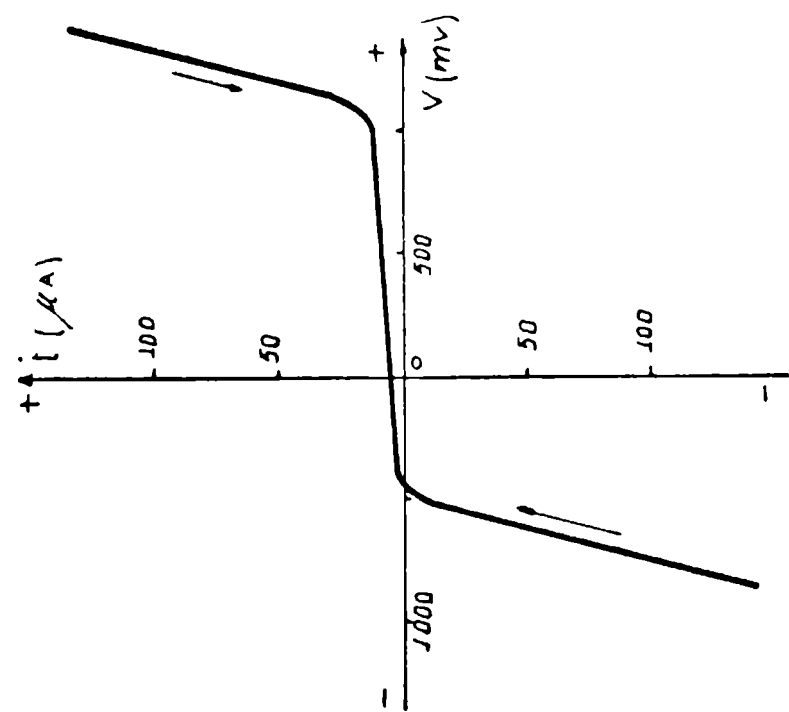


Gráfico I

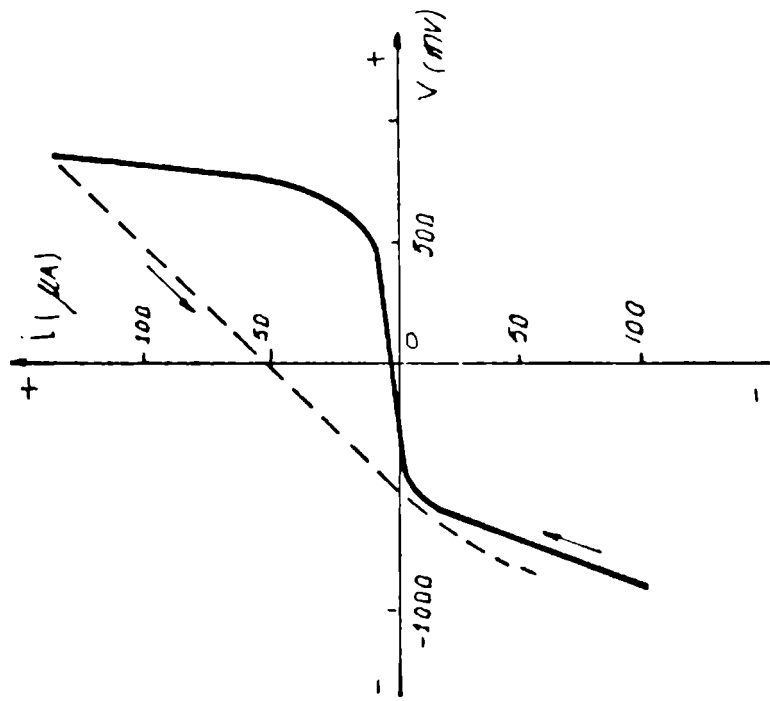


Gráfico II

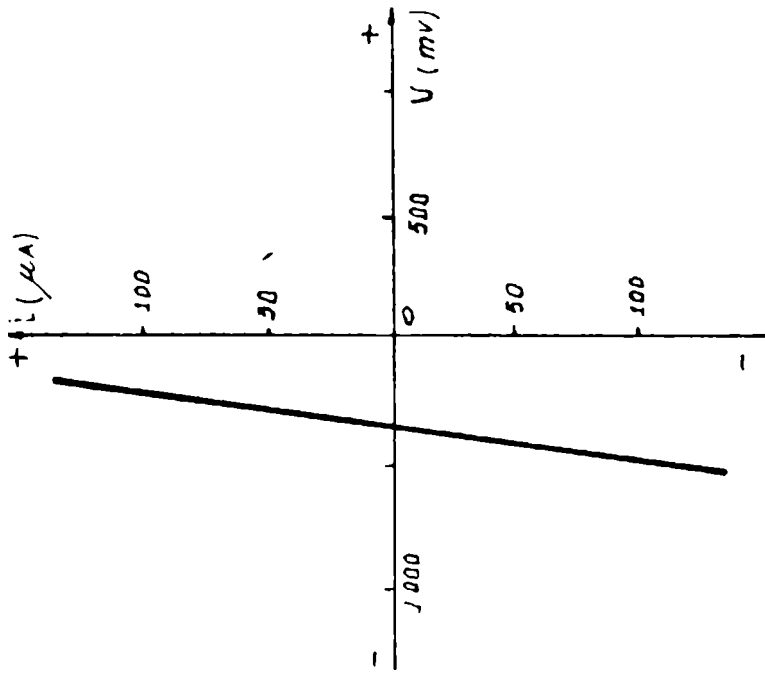


Gráfico III

T A B L A I
SISTEMA CROMATO - pH

$pCrO_4^{-2}$	pH
0	7,25
1	7,50
2	8,00
3	8,75
4	No protege

considera que el metal ha quedado insuficientemente protegido, se observan en la probeta-electrodo algunas manchas de herrumbre.

Por último, el gráfico III se relaciona con el caso de un sistema absolutamente no protegido, no apareciendo en la curva de polarización rango alguno de pasividad.

Los valores hallados experimentalmente de los umbrales de protección para el sistema concentración de cromato-pH (tabla I) y para el sistema cromato-pH-cloruro (tabla II) se obtuvieron mediante medidas en rangos de 0,25 unidades logarítmicas y están consignados como pCl^{-1} , $pCrO_4^{-2}$ y pH, que son la inversa del logaritmo de la concentración de cloruros, de cromatos y de hidrogeniones, respectivamente.

Los umbrales de protección son las concentraciones críticas de CrO_4^{-2} que aseguran la protección del sistema (definida ésta de acuerdo al tipo de curva de polarización hallada) para aquellos sistemas frente al metal hierro en función de la concentración de protones en un caso, y de protones y cloruros en el otro.

El uso de la tabla II debe hacerse de manera siguiente: por ejemplo, para un valor de $pH = 8,00$ y de $pCrO_4^{-2} = 1$, todo valor de pCl^{-1} por debajo de 3,00 significa que el sistema metálico no está suficientemente protegido.

T A B L A IISISTEMA CROMATO - pH - CLORURO

pH	$pCl^{-1} (pCrO_4^{-2} = 1)$	$pCl^{-1} (pCrO_4^{-2} = 2)$	$pCl^{-1} (pCrO_4^{-2} = 3)$
10,00	2,00	2,75	3,50
9,00	2,25	3,00	3,75
8,50	2,50	3,25	-
8,25	2,75	3,50	-
8,00	3,00	3,75	-
7,75	3,50	-	-
7,50	4,00	-	-

Nota.- No se consignan valores de pCl^{-1} superiores a 4.

T A B L A III

pH	(PO_4H_3)	($\text{PO}_4\text{H}_2^{-1}$)	(PO_4H^{-2})	(PO_4^{-3})
0	0,99	0,01	-	-
1	0,92	0,08	-	-
2	0,55	0,47	-	-
3	0,10	0,90	-	-
4	0,01	0,99	-	-
5	-	0,99	0,01	-
6	-	0,93	0,07	-
7	-	0,59	0,41	-
8	-	0,13	0,87	-
9	-	0,01	0,99	-
10	-	-	0,99	0,01
11	-	-	0,96	0,04
12	-	-	0,68	0,32
13	-	-	0,18	0,82
14	-	-	0,02	0,98

ESTUDIO SOBRE FOSFATOS

Previamente a la realización de experiencias que tiendan a comprobar si realmente existe una sinergia en la asociación de cromatos y fosfatos desde el punto de vista de su comportamiento como inhibidores de corrosión de los metales, se hace necesario estudiar el efecto de los fosfatos accionando aisladamente frente al metal hierro.

En primer término, debe establecerse cuáles son los rangos de pH en los cuales el anión PO_4^{-3} ejerce acción protectora sobre la superficie del metal. Para ello se efectuaron una serie de ensayos preliminares con el objeto de determinar por la vía electroquímica (ensayos de polarización por vía potencioestática con el mismo sistema de trabajo utilizado para el estudio sobre cromatos) el comportamiento de soluciones

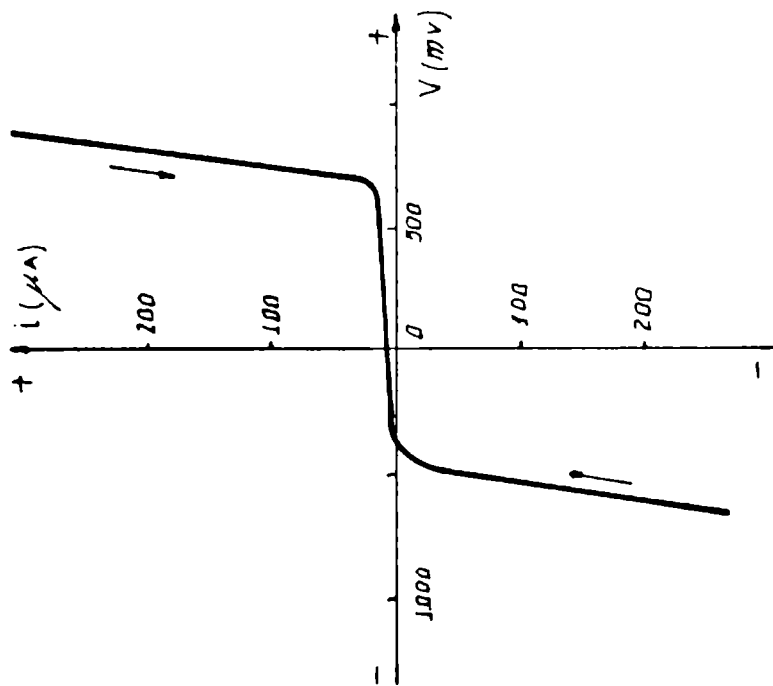


Gráfico IV.- Curva de polarización potencioestática PO_4Na_5 0,1 M Potencial de reposo $V_r = -222 \text{ mV (ccs)}$

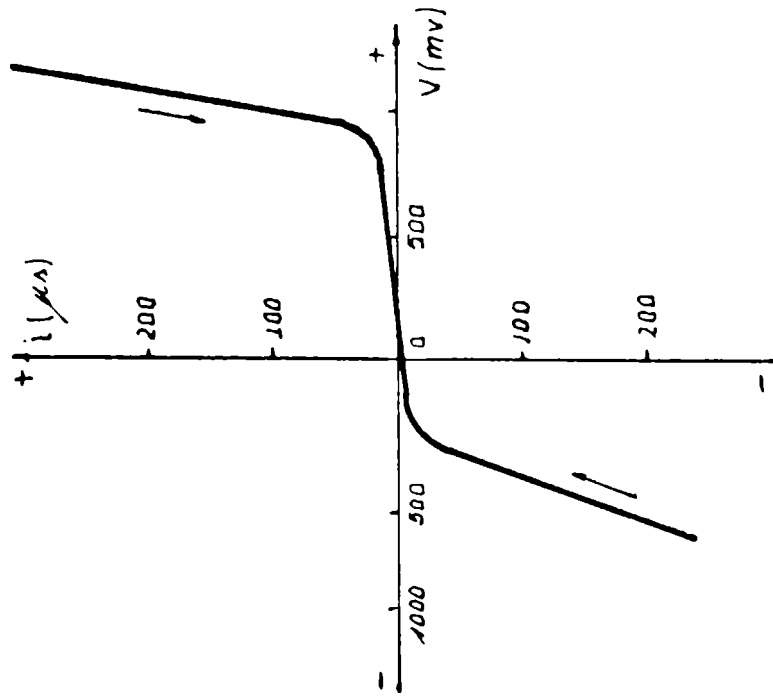


Gráfico V.- Curva de polarización potencioestática PO_4HNa_2 0,1 M Potencial de reposo $V_r = -96 \text{ mV (ccs)}$

T A B L A IV

Sustancia	pH teórico	pH obtenido	(Δ)
PO_4H_3	1,57	1,83	0,26
PO_4H_2Na	4,35	4,80	0,45
PO_4HNa	8,55	8,85	0,30
PO_4Na_3	12,60	12,27	0,33
PO_4HNa_2 y PO_4H_2Na	6,70	6,85	0,15

de ácido ortofosfórico, de mono, di y trifosfato sódicos, y de mezclas de ellos.

Se calcularon los valores de distribución de esas especies, que se consignan en la tabla III.

Para la realización de las experiencias electroquímicas, se prepararon soluciones de PO_4Na_3 0,1 M, PO_4HNa_2 0,1 M, PO_4H_2Na 0,1 M, PO_4H_3 0,1 M, y mezcla de PO_4HNa y PO_4H_2Na en partes iguales, de modo de obtener una concentración de la mezcla 0,1 M. Se efectuó la medida del pH de estas soluciones; los valores obtenidos prácticamente están consignados en la tabla IV, junto a los valores teóricos y su desviación en valor absoluto (Δ) entre ambos.

Se trazaron las curvas de polarización por vía potencios-tática utilizando las soluciones descritas, y los resultados obtenidos se muestran en los gráficos IV, V, VI, VII y VIII. En todos los casos, el tiempo de contacto entre la solución respectiva y el electrodo de trabajo fue de 24 horas, para dar lugar a la formación de la película responsable de la acción inhibidora. Se observan zonas netas de pasivación en los gráficos IV, V y VIII, correspondientes a PO_4Na_3 , PO_4HNa_2 y mezcla de PO_4HNa_2 y PO_4H_2Na .

La interpretación del comportamiento electroquímico de las soluciones ensayadas plantea una serie de interrogantes,

T A B L A V

Solución Nº	(CrO ₄ ⁻²) moles/l	(PO ₄ H ⁻²) moles/l	(Cl ⁻¹) moles l	Resultado
1	0,000	0,000	0,000	No protege
2	0,100	0,100	0,000	Protege
3	0,100	0,100	0,001	Protege
4	0,100	0,100	0,100	Protege
5	0,100	0,001	0,000	Protege
6	0,100	0,001	0,001	Protege
7	0,100	0,001	0,100	No protege
8	0,001	0,100	0,000	Protege
9	0,001	0,100	0,001	Protege
10	0,001	0,100	0,100	Protege
11	-	0,001	0,000	No protege
12	-	0,001	0,001	No protege
13	-	0,001	0,100	No protege
14	-	0,100	0,000	Protege
15	-	0,100	0,001	Protege
16	-	0,100	0,100	Protege
17	0,001	-	0,000	No protege
18	0,001	-	0,001	No protege
19	0,001	-	0,100	No protege
20	0,100	-	0,000	Protege
21	0,100	-	0,001	Protege
22	0,100	-	0,100	No protege
23	0,100	0,010	0,001	Protege
24	0,100	0,010	0,010	Protege
25	0,100	0,010	0,100	No protege

T A B L A V (cont.)

Solución Nº	(CrO ₇ ²⁻) moles/l	(PO ₄ H ⁻²) moles/l	(Cl ⁻¹) moles/l	Resultado
26	0,100	0,100	0,500	No protege
27	0,001	0,010	0,001	No protege
28	0,001	0,010	0,010	No protege
29	0,001	0,010	0,100	No protege
30	-	0,025	0,001	Protege
31	-	0,025	0,005	Protege
32	-	0,025	0,010	No protege
33	-	0,025	0,050	No protege
34	-	0,025	0,100	No protege
35	-	0,050	0,001	Protege
36	-	0,050	0,005	Protege
37	-	0,050	0,010	Protege
38	-	0,050	0,050	No protege
39	-	0,050	0,100	No protege
40	0,001	0,025	0,005	Protege
41	0,001	0,025	0,010	Protege
42	0,100	0,0025	0,005	Protege
43	0,100	0,0025	0,010	Protege
44	0,100	0,0025	0,050	Protege
45	0,100	0,0025	0,100	No protege
46	0,001	0,050	0,010	Protege
47	0,001	0,050	0,050	Protege
48	0,100	0,050	0,010	Protege
49	0,100	0,050	0,050	Protege
50	0,100	0,050	0,100	No protege

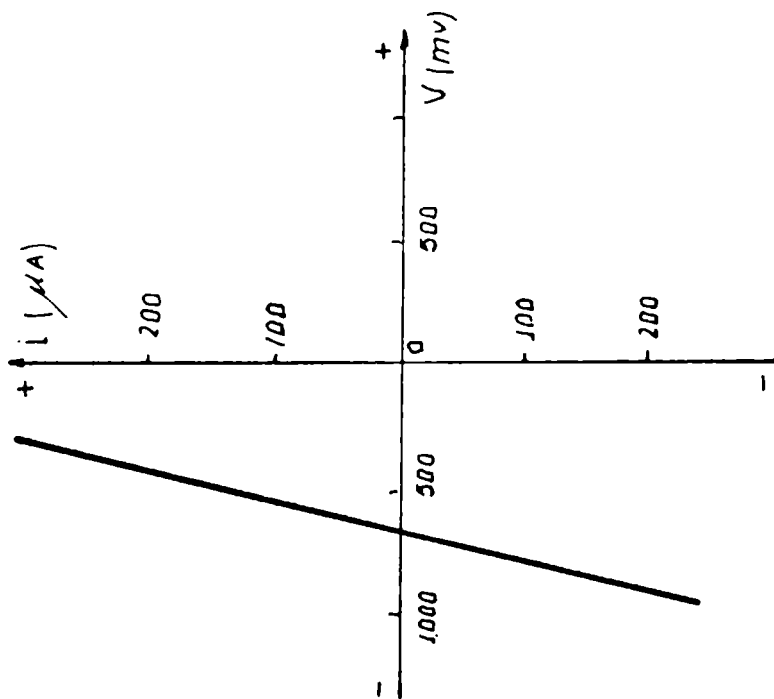


Gráfico VI.- Curva de polarización
potenciostática $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ 0,1 M
Potencial de reposo $V_r = -660$ mV (ccs)

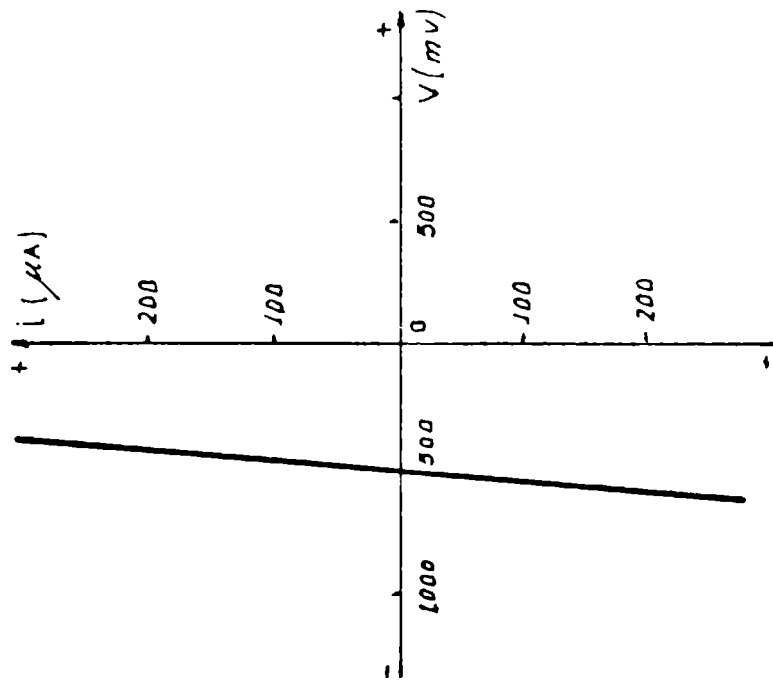


Gráfico VII.- Curva de polarización
potenciostática PO_4H_3 0,1 M
Potencial de reposo $V_r = -550$ mV (ccs)

tanto desde el punto de vista del mecanismo de reacción que se produce, como de la cinética del proceso electroquímico, que no son considerados en este trabajo, pero que serán estudiados detenidamente en etapas posteriores.

ESTUDIO DE MEZCLAS DE CROMATO-FOSFATO

Teniendo en cuenta el hecho de que en un trabajo anterior se demostró que la protección por medio de cromatos no es posible a pH menor de 7,5 y, de que el agregado de soluciones de cromato de potasio a soluciones de fosfato disódico da como resultado soluciones de pH alrededor de 8, y de que en este trabajo se pretende una aplicación práctica inmediata a circuitos de refrigeración donde el pH del agua circulante es aproximadamente 7, se concluye que la variable pH no será estudiada en los ensayos definitivos, dado que extendería el presente trabajo, sin mejorar el sentido práctico del mismo.

Para establecer los umbrales de protección del cromato de potasio, fosfatos disódico y de mezclas de ambos, se ensayaron en primera aproximación las soluciones que se detallan en la tabla V; en ella se indica también los resultados obtenidos. A partir de dicha tabla, se comenzó a trabajar con las soluciones que figuran en la tabla VI, con la finalidad de estrechar el umbral de protección.

DESARROLLO DE LOS RESULTADOS

1. DEDUCCION DE LAS FUNCIONES DE PROTECCION

Con el fin de tener una idea más cuantitativa de los umbrales de protección es interesante deducir las funciones matemáticas representativas correspondientes.

T A B L A VI

(Cl ⁻¹)	(CrO ₄ K ₂) (moles/litro)				
	Protege		Umbral		No protege
0,00000	0,010	0,005	0,003	0,001	0,000
0,00050	0,025	0,015	0,010	0,005	0,000
0,00075	0,040	0,035	0,030	0,025	0,020
0,00100	0,050	0,045	0,040	0,035	0,025
0,00150	0,100	0,080	0,675	0,070	0,050
0,00200	0,150	0,020	0,115	0,110	0,100

(Cl ⁻¹)	(PO ₄ HNa ₂) (moles/litro)				
	Protege		Umbral		No protege
0,000	0,050	0,025	0,020	0,015	0,005
0,005	0,050	0,030	0,025	0,020	0,010
0,010	0,050	0,036	0,030	0,025	0,010
0,050	0,075	0,065	0,060	0,055	0,025
0,100	0,150	0,110	0,100	0,090	0,050

(Cl ⁻¹)	(CrO ₄ ⁻²) + (PO ₄ HNa ₂) (moles/litro)					
	Protege		Umbral		No protege	
0,010	0,001	0,050	0,030	0,025	0,020	0,010
0,100	0,001	0,150	0,110	0,100	0,090	0,050
0,001	0,005	0,025	0,010	0,005	0,000	0,000
0,010	0,005	0,050	0,020	0,015	0,010	0,005
0,100	0,005	0,100	0,090	0,085	0,075	0,050

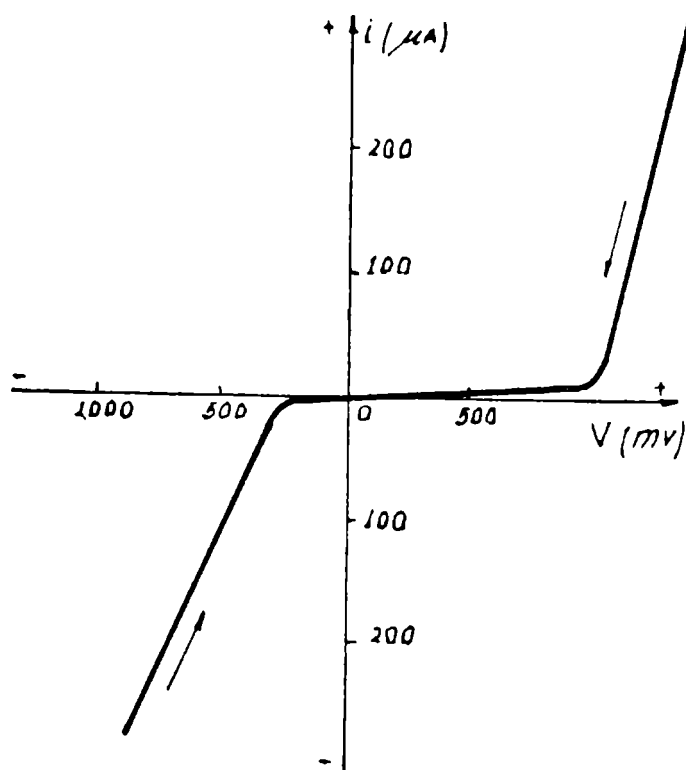


Gráfico VIII.- Curva de polarización potenciostática
 $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ 0,1 M PO_4HNa 0,1 M
 Potencial de reposo $V_r = -28$ mV (ccs)

a) Sistema cromato-cloruro

La forma de la curva (gráfico IX) evidencia una ecuación del tipo:

$$y = a \cdot x^n + b \quad (1)$$

donde:

$$y = (\text{CrO}_4^{-2}) \quad ; \quad x = (\text{Cl}^{-1})$$

En el gráfico IX se observa además que el valor de \underline{b} (ordenada al origen) es 0,003. Derivando la ecuación (1) se obtiene:

$$\frac{dy}{dx} = y' = a \cdot nx^{n-1}$$

Dividiendo por $(y - b) = a \cdot x^n$ resulta:

$$\frac{y'}{y - b} = \frac{a \cdot nx^{n-1}}{a \cdot x^n} = \frac{n}{x}$$

por lo tanto:

$$n = \frac{y'}{y - b} \cdot x \quad (2)$$

Considerando ahora que:

$$y' = \frac{dy}{dx} \approx \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

y que además:

$$y \approx \bar{y} = \frac{y_1 + y_2}{2}$$

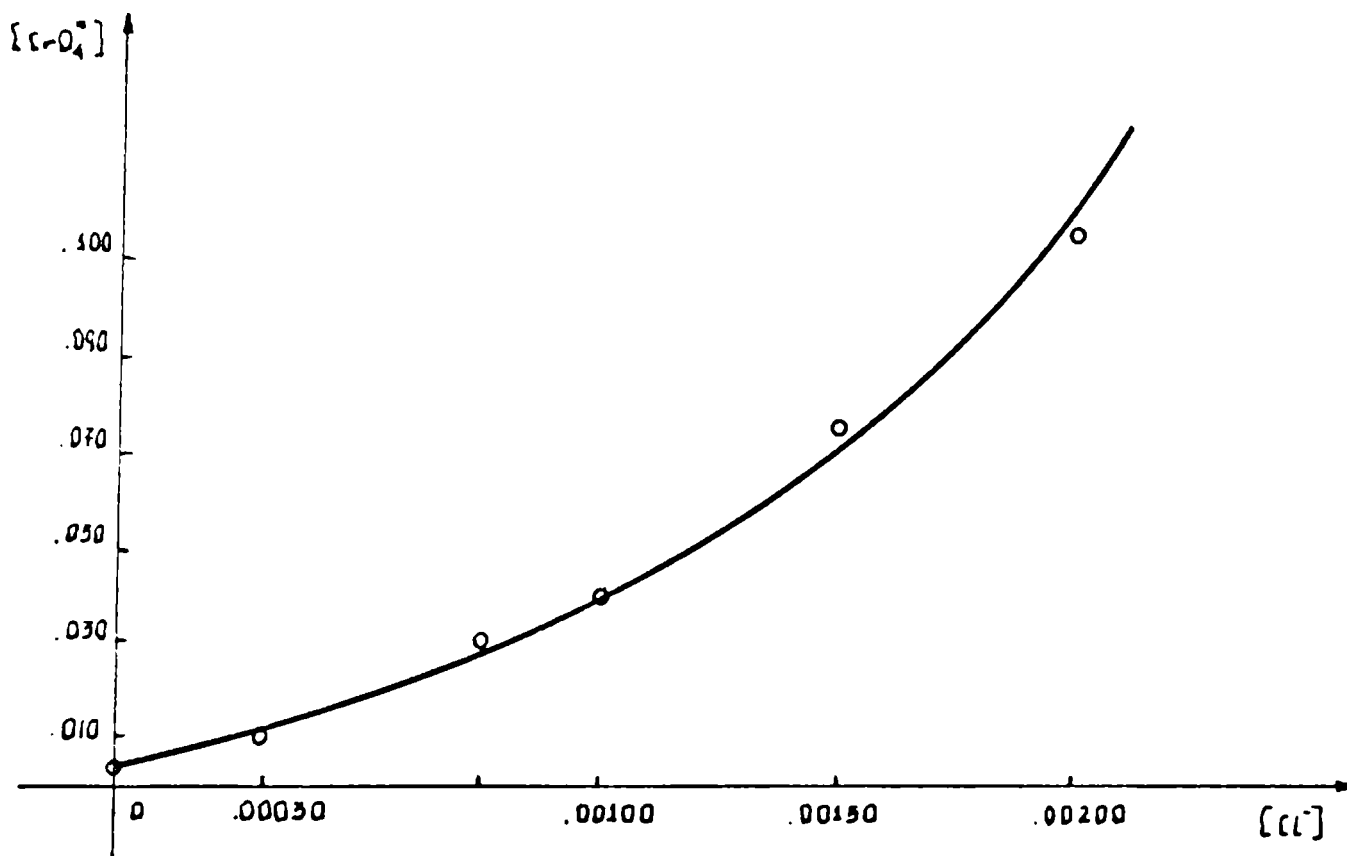


Gráfico IX

y que

$$x \approx \bar{x} = \frac{x_1 + x_2}{2}$$

reemplazando en (2) obtenemos:

$$n = \frac{y_2 + y_1}{x_2 + x_1} \cdot \frac{1}{\frac{y_1 + y_2}{2} - b} \cdot \frac{x_1 + x_2}{2}$$

Luego de tomar varios valores de x e y, promediarlos y redondearlos, resulta que:

$$n = 1,5$$

Conocido el valor de n, de la ecuación (1) se despeja y calcula el valor de a, el que promediado y redondeado es:

$$a = 1\,250$$

con lo cual la función representativa para el par cromato-cloruro está dada por:

$$(CrO_4^{2-}) \gg 1\,250 \cdot (Cl^{-1})^{1,5} + 0,003 \quad (3)$$

En la tabla V se puede ver la concordancia entre los valores prácticos y los calculados por la ecuación anterior.

b) Sistema fosfato-cloruro

Del gráfico X se desprende que la función es lineal y que por lo tanto tendrá una ecuación del tipo:

$$y = a \cdot x + b$$

Haciendo los calculos resulta:

$$a = 0,8 \quad y \quad b = 0,02$$

En consecuencia, la función matemática para el par fosfato disódico-cloruro será:

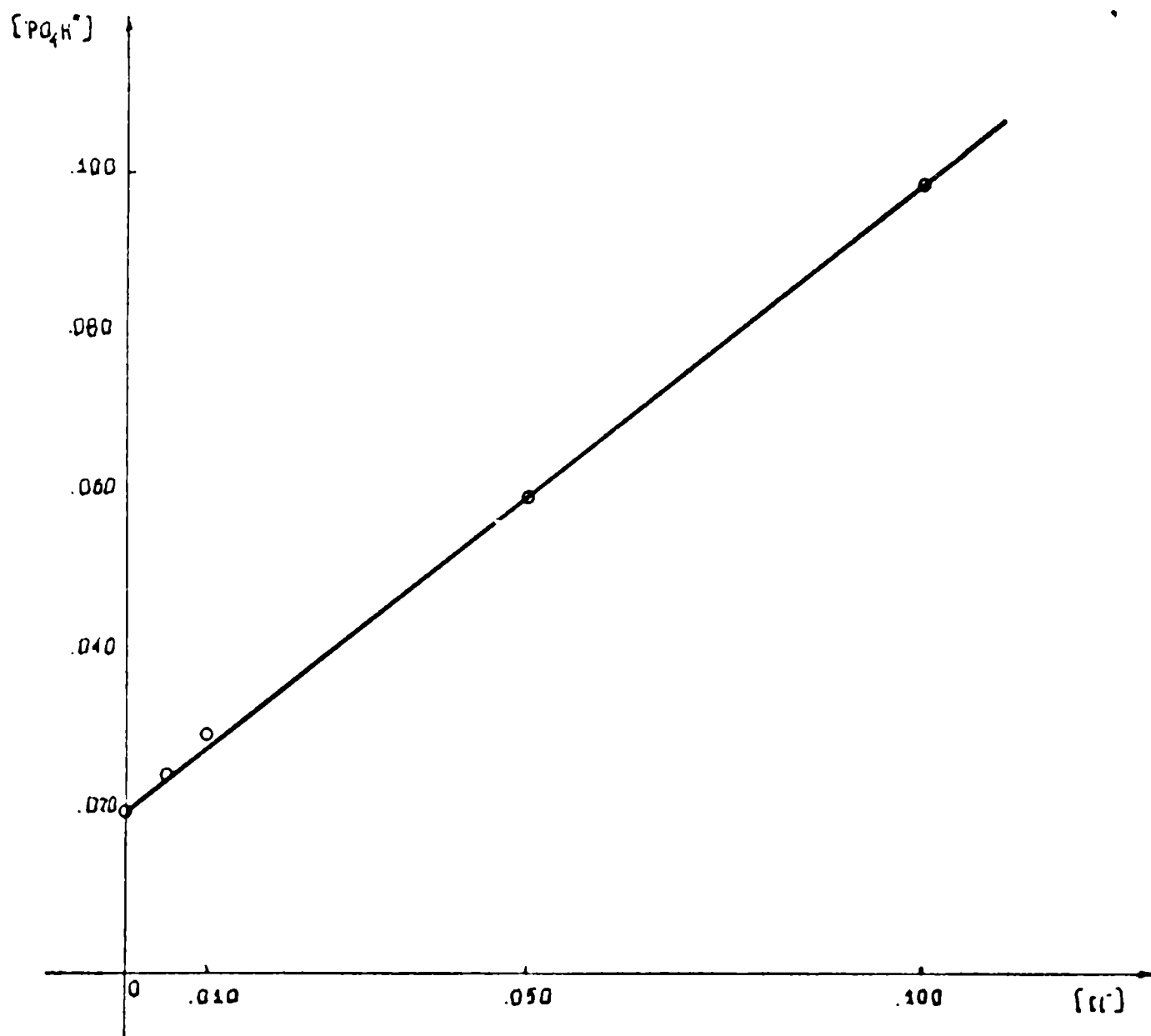


Gráfico X

$$(\text{PO}_4\text{HNa}_2) \cong 0,8 \cdot (\text{Cl}^{-1}) + 0,02 \quad (4)$$

Similarmente al caso anterior, la concordancia entre lo calculado por la ecuación (4) y los resultados prácticos pueden ser observados en la tabla V.

c) Sistema fosfato-cloruro-cromato

Como se aprecia en el gráfico XI la relación entre fosfato-cloruro para una concentración de cromato constante es lineal, variando solamente la ordenada en el origen para distintas concentraciones de cromato.

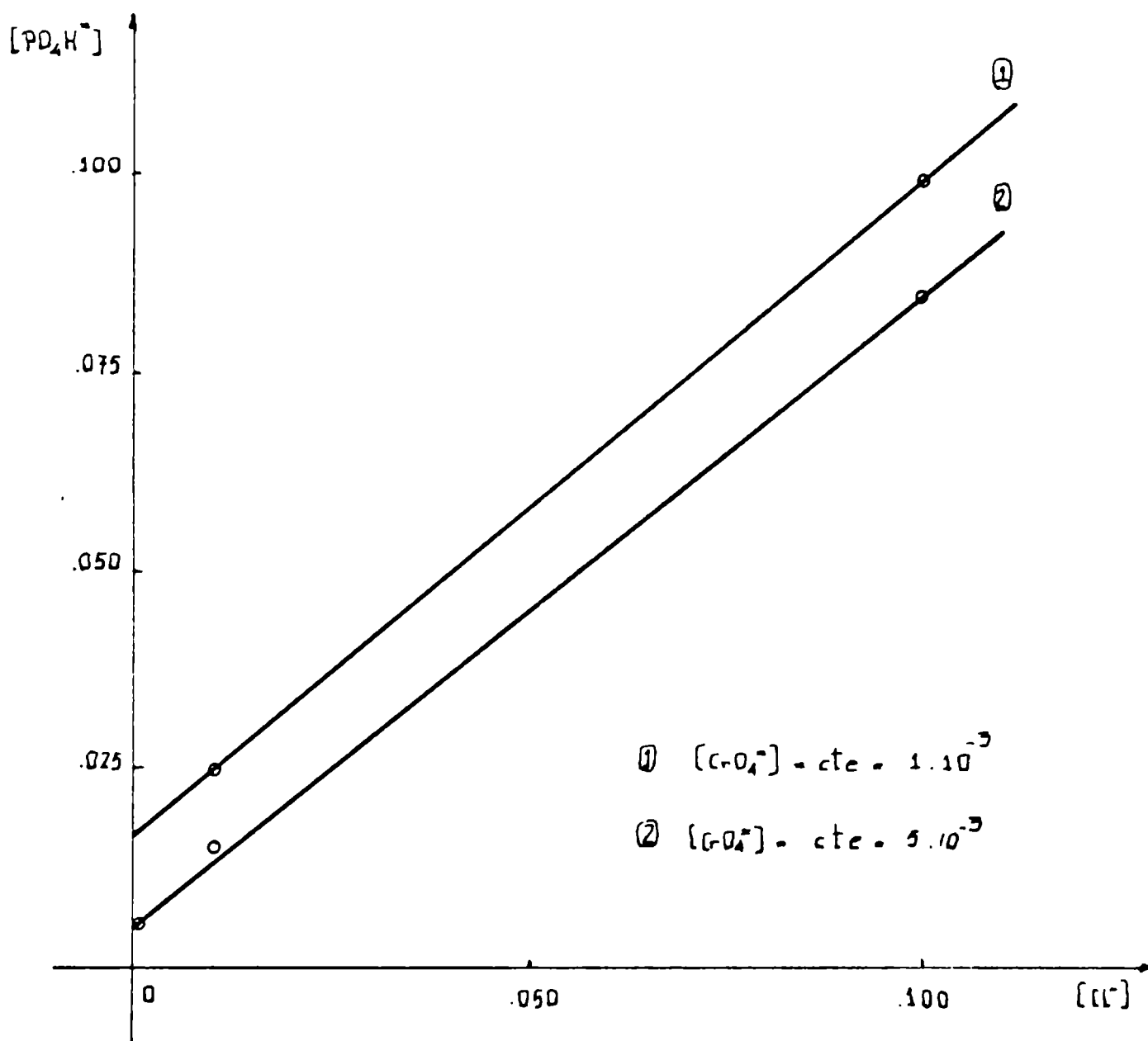


Gráfico XI

Según lo antes dicho la función de protección será del tipo:

$$n \cdot (CrO_4^{-2}) + (PO_4H^{-2}) \geq a \cdot (Cl^{-1}) + b$$

es decir que tendrá la forma:

$$n \cdot k + y = a \cdot x + b$$

donde:

$$k = cte. = (CrO_4^{-2}); \quad y = (PO_4H^{-2}); \quad x = (Cl^{-1})$$

$$y = a \cdot x + b - n \cdot k = a \cdot x + b'$$

Haciendo los cálculos resulta:

$$a = 0,8; \quad b' = b - n \cdot k = 0,005$$

por lo tanto:

$$n = \frac{b - b'}{k} = \frac{0,02 - 0,005}{0,005}$$

$$n = 3$$

luego la función de protección para el sistema fosfato-cloruro-cromato será:

$$3 \cdot (\text{CrO}_4^{-2}) + (\text{PO}_4\text{H}^{-2}) \geq 0,8 \cdot (\text{Cl}^{-1}) + 0,02 \quad (5)$$

También como en el caso anterior la concordancia entre los valores prácticos y los calculados por la ecuación (5) pueden verse en la tabla V.

2. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

De las ecuaciones matemáticas que representan las funciones de protección para los distintos casos, es decir:

Sistema cromato-cloruro:

$$(\text{CrO}_4^{-2}) \geq 1250 \cdot (\text{Cl}^{-1})^{-1,5} + 0,003$$

Sistema fosfato-cloruro:

$$(\text{PO}_4\text{H}^{-2}) \geq 0,8 \cdot (\text{Cl}^{-1}) + 0,02$$

Sistema fosfato-cloruro-cromato:

$$3 \cdot (\text{CrO}_4^{-2}) + (\text{PO}_4\text{H}^{-2}) \geq 0,8 \cdot (\text{Cl}^{-1}) + 0,02$$

se desprende que:

a) En el caso de agua destilada se requiere menos cromato-

to que fosfato para lograr protección, en una relación:

$$\frac{(\text{PO}_4\text{H}^{-2})}{(\text{CrO}_4^{-2})} = \frac{0,02}{0,003} = \frac{7}{1}$$

b) En presencia de cloruros, el cromato sólo puede llegar a tolerar aproximadamente 0,002 M de cloruros para una concentración de cromato 0,1 M, mientras que en el caso del fosfato para la misma concentración, tolera hasta aproximadamente 0,1 M de cloruros.

c) Sólo a bajas concentraciones de fosfato se ve un marcado efecto del cromato en la mezcla inhibidora, lo cual sólo tiene interés a los efectos de ver la interacción fosfato-cromato.

CONCLUSIONES

1. Del trabajo realizado se deduce que el fosfato disódico a pH aproximado a 8 tiene un notable efecto protector para el hierro sobre la acción de los cloruros, lo cual es de gran importancia práctica para circuitos abiertos de refrigeración.

2. Las funciones matemáticas correspondientes y el estudio exhaustivo de los umbrales de protección no están registrados en la literatura.

3. No se justifica para fines prácticos la utilización de la mezcla cromato-fosfato o cromato solamente en presencia de cloruros dada la mayor aptitud del fosfato disódico.

BIBLIOGRAFIA

1. Vetere, V., Rozados, E. - Estudio del poder inhibidor de

- los cromatos por técnicas potencioestáticas y galvanostáticas. Determinación de umbrales de protección. LEMIT-Anales, 3-1971, 201/214. Corrosión y Protección 2 (5), 25/28, 1972.
2. Vetere, V., Rozados, E., Eugeni, O. S. - Estudio sobre inhibidores de corrosión. Determinación de la función representativa de los umbrales de protección. LEMIT -Anales, 3-1971, 215/232. Corrosión y Protección 2 (6), 25/35, 1972.

REVESTIMIENTOS EXTERIORES PARA VIVIENDAS ECONOMICAS *

I. ESTUDIO COMPARATIVO DE PRODUCTOS DE
LA INDUSTRIA NACIONAL

Dr. Walter O. Bruzzoni **

Ing. Quím. Alberto C. Aznar

Tco. Quím. Norberto M. Arrechea

- * CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (LEMIT-CONICET-CIC); trabajo realizado con el apoyo económico de los organismos patrocinantes del Centro.
- ** Sub-Jefe de Departamento del LEMIT y Responsable del Area Estudios Físico-Químicos de Películas de Pintura, del CONICET.

INTRODUCCION

El conocido deficit habitacional que aqueja a nuestro país, ha llevado a instrumentar diversos planes a fin de superar la difícil situación. Dentro de este marco, tiene gran significación la construcción de viviendas económicas.

Uno de los rubros importantes, entre los elementos constructivos de este tipo de vivienda, lo constituyen los revestimientos exteriores, los cuales deben cumplir una óptima relación calidad/costo. El hecho de que estos materiales sean económicos no debe llevar implícita una marcada disminución en su carácter decorativo o protector respecto a los materiales que corrientemente se emplean para tal fin, ya que una reducción apreciable de los aspectos señalados durante el servicio, obligaría a erogaciones suplementarias por refecciones o mantenimientos, que en definitiva negarían la condición de económicos que deben exhibir.

En este trabajo se estudian los revestimientos económicos corrientemente empleados, con el objeto de conocer las propiedades que reúnen los existentes en plaza, comparativamente con pinturas oleorresinosas y al látex para uso exterior.

Se tratará de correlacionar los resultados de los ensayos en servicio con los obtenidos en diferentes ensayos de laboratorio, a los efectos de establecer valores de referencia que permitan evaluar la calidad de estos productos mediante ensayos acelerados. Estos valores podrían constituir la base de una especificación.

OBTENCION DE MUESTRAS

Las muestras fueron adquiridas en el comercio de la zona, y son las que se encuentran normalmente a disposición

de los usuarios.

Algunos de estos productos se emplean en las condiciones en que se expenden (Muestras 3, 4, 5 y 11), mientras otros están constituidos por un material sólido finamente dividido que se aplican a la mampostería previa adición de agua (muestras 6, 7, 12 y 19), o incorporándoles una emulsión de resina vinílica o acrílica (muestras 8, 9, 10 y 13 a 18, 20 y 21).

Se han adquirido además, para ser empleadas como referencia, una muestra de pintura al latex (muestra 1) y otra oleorresinosa (muestra 2), ambas para uso exterior. La calidad de éstas ha sido comprobada en trabajos realizados con anterioridad.

Las muestras ensayadas corresponden a las siguientes denominaciones, las que hacen referencia a su constitución.

- | | | |
|---------|----|---|
| Muestra | 1 | Pintura al latex uso exterior. |
| Muestra | 2 | Pintura oleorresinosa uso exterior. |
| Muestra | 3 | Revestimiento plástico para interiores y exteriores. |
| Muestra | 4 | Revestimiento plástico exterior con imprimación acrílica. |
| Muestra | 5 | Revestimiento para interiores y exteriores a base de resina acrílica. |
| Muestra | 6 | Revestimiento de base cementicea para exterior. |
| Muestra | 7 | Revestimiento para exteriores cementiceo. |
| Muestra | 8 | Revestimiento para exteriores dos componentes:
(sólido molido + 6 % emulsión vinílica) |
| Muestra | 9 | Revestimiento exterior (sólido molido + 8 % resina vinílica emulsionada). |
| Muestra | 10 | Revestimiento interior y exterior (sólido molido + 10 % emulsión de resina vinílica). |
| Muestra | 11 | Revestimiento plástico para interior y exterior. |
| Muestra | 12 | Revestimiento de base cementicea para exteriores. |
| Muestra | 13 | Revestimiento exterior (Polvo + 6 % emulsión vinílica). |
| Muestra | 14 | Revestimiento mampostería exterior (sólido molido + 8 % resina vinílica en emulsión). |
| Muestra | 15 | Revestimiento exterior acrílico (sólido + 10 % emulsión). |

- Muestra 16 Revestimiento exterior (sólido molido + 9 % emulsión de resina termoplástica).
- Muestra 17 Revestimiento de acabado rústico exterior e interior (sólido molido + 5 % emulsión acrílica).
- Muestra 18 Revestimiento exterior (sólido molido + 4 % emulsión vinílica).
- Muestra 19 Revestimiento textura rústica para exterior cementiceo.
- Muestra 20 Revestimiento textura fina (sólido + 7 % emulsión plástica).
- Muestra 21 Revestimiento exterior e interior (sólido + 7 % resina acrílica emulsionada).

PARTE EXPERIMENTAL

Análisis químico

Se procedió a realizar el análisis químico del material sólido molido, constituyente de las muestras que se empaquetan con agua o emulsión de resina. Los resultados obtenidos varían dentro de los valores siguientes:

Residuo insoluble en ácido clorhídrico, %	10,5 a 14,7
Sílice activa, %	3,8 a 4,9
Oxido de calcio (CaO), %	50,0 a 58,0
Oxido de magnesio (MgO), %	11,5 a 14,2
Pérdida por calcinación, %	31,5 a 35,6
Oxido de metales trivalentes (R ₂ O ₃), %	0,9
Trióxido de azufre (SO ₃), %	0,4
Oxido de sodio (Na ₂ O), %	0,10 a 0,36
Oxido de potasio (K ₂ O), %	0,08 a 0,12

De acuerdo con estos resultados, el sólido pulverulento constituyente del tipo de dichas muestras podría estar formado por mezclas de cales dolomíticas con cemento y carbonatos.

El pigmento de las muestras 3, 4, 5 y 11 está constituido por dióxido de titanio y extendedores inertes.

Exposición a la intemperie

Para los ensayos se emplearon paneles de fibrocemento de 18 x 30 cm y 3 mm de espesor. La aplicación de los diferentes materiales se realizó a pincel, en el caso de las muestras tipo, 1 y 2 (2 manos), con 24 horas de secado entre manos), y con un espesor aproximado de película seca de 60 micrones; se sometieron a ensayo luego de 24 horas de aplicada la última mano.

En las muestras 3, 4, 5 y 11 (materiales listos para usar), la aplicación de efectuó con espátula, en espesor de 2 mm, sobre panel previamente humedecido con agua; se dejó secar 24 horas previo a la exposición (el panel correspondiente a la muestra 4 se imprimó previamente con el impermeabilizante correspondiente).

Las restantes muestras, que deben empastarse con agua o con emulsión de resina, se aplicaron con espátula en espesor de 2 mm sobre panel humedecido con agua y se mantuvieron 7 días en cámara de humedad (20 C y 100 % HR) para su curado. A las 24 horas de retiradas de la cámara, los paneles fueron expuestos al exterior, orientados al norte, con inclinación 45 grados respecto a la horizontal (figura 1).

Las observaciones fueron realizadas periódicamente, a fin de determinar el momento de aparición de alteraciones en las características decorativas y/o protectoras de los recubrimientos.

En la tabla I se consignan los resultados de 12 y 18 meses de exposición.

Envejecimiento acelerado

Paneles de fibrocemento de 6,5 cm x 15 cm y 3 mm de espesor, preparados en forma similar a la indicada para el ensayo anterior, fueron sometidos a envejecimiento artificial en un aparato Wather-Ometer Tipo BWM-C. El ciclo diario que cumple este aparato consta de 20 horas de luz de arco continua y humedecimiento por lluvia cada 18 minutos, con una duración de 3 minutos.

En la tabla II se informan los resultados correspondientes a 500 y 1 000 horas. En la figura 2 se observan pa-

neles expuestos durante 1 000 horas.

Ensayo de permeabilidad y resistencia al agua

Se practicó siguiendo los lineamientos de la norma B.S. 475-44. Se utilizaron paneles de material cerámico de 10 x 10 cm, cuya permeabilidad es de $2,10 \text{ cm}^3/\text{min.m}^2$. Se aplicó una capa uniforme del material a examinar (2 mm de espesor) y se aliso con espátula (figura 3). Las probetas fueron curadas en las condiciones ya citadas. En la figura 4 se observa el interior de la cámara de humedad en que se curaron las probetas durante 7 días correspondientes a los materiales que deben ser empastados con agua o con emulsión acrílica.

Estas probetas se mantuvieron luego durante 21 días en ambiente de laboratorio, procediéndose después a su ensayo. Este consiste en colocar las probetas en las mordazas del aparato (figura 5) dejándolas durante 24 horas bajo la presión de una columna de agua de 20 cm de altura, según lo establece la especificación, y determinando luego el pasaje de agua.

Los valores obtenidos y las alteraciones que presenta la película, se indican en la tabla III.

Dureza Mohs

Las muestras a ensayar se aplicaron sobre probetas de mortero de arena-cemento 3:1, en espesor de 2 mm y se curaron como se indicó en el ensayo anterior. Se determinó luego por rayado con los minerales que constiuyen la escala Mohs, la respectiva dureza. En la tabla III se indican los resultados obtenidos.

Ensayo de adhesividad y comportamiento a distintas temperaturas y humedad (técnica Lemit).

El material en ensayo se aplicó sobre probetas de hormigón, con un espesor de 2 mm, formando dos bandas continuas de 5 cm de ancho, separadas entre sí por una distancia de 2 cm. La longitud de cada tramo es de 10 cm (figura 6). El curado se realizó en forma similar al de las probetas emplea-

T A B L A I

ENSAYOS DE EXPOSICION A LA INTENSIDAD, DURANTE 12 Y 18 MESES

Muestra:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Color	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Marfil claro	Beige	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco
<u>12 meses de exposicion:</u>											
Aspecto	Bueno	Bueno	Regular	Regular	Bueno	Regular	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Malo
Modific. de color o tono	Nada	Poco oscurecim.	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.	Poco oscurecim.	Regular oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Mucho oscurecim.
Cuarteadado (10 X)	Nada	Nada	Nada	Poco	Regular	Regular	Nada	Poco	Poco	Nada	Regular
Agrietado (10 X)	Nada	Nada	Nada	Nada	Poco	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada
<u>18 meses de exposicion:</u>											
Aspecto	Bueno	Bueno	Regular	Regular	Regular	Malo	Regular	Regular	Regular	Regular	Malo
Modific. de color o tono	Nada	Poco oscurecim.	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.	Mucho oscurecim.	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.	Mucho oscurecim.
Cuarteadado (10 X)	Nada	Nada	Regular	Regular	Mucho	Mucho	Poco	Regular	Regular	Poco	Mucho
Agrietado (10 X)	Nada	Nada	Nada	Nada	Regular	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada
Muestra:	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Color	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Verde claro	Beige claro	Verde	Crema	Marfil	Verde claro	
<u>12 meses de exposicion:</u>											
Aspecto	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Regular	Bueno	Bueno	
Modific. de color o tono	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Nada	Regular oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	
Cuarteadado (10 X)	Nada	Poco	Poco	Nada	Poco	Poco	Poco	Regular	Regular	Poco	
Agrietado (10 X)	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	
<u>18 meses de exposicion:</u>											
Aspecto	Regular	Regular	Regular	Regular	Regular	Regular	Bueno	Regular	Regular	Regular	
Modific. de color o tono	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.	Poco oscurecim.	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.	
Cuarteadado (10 X)	Poco	Regular	Mucho	Poco	Poco	Regular	Poco	Mucho	Regular	Regular	
Agrietado (10 X)	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	

Nota.- Ninguna de las muestras presenta ampollado, arrugado o tizado.

das en el ensayo de permeabilidad.

La probeta se coloca en el soporte de manera que queda con una inclinación de 45 grados respecto a la horizontal. Se aplica una espátula en la iniciación de la banda de material, en la forma que se observa en la figura 7 y se hace caer sobre el extremo del mango una pesa de 500 gramos que describe un ángulo de 90 grados, desde 50 cm de altura. Invertiendo la posición de la probeta se realiza una nueva determinación sobre la restante banda (tabla III, ensayo 1).

Probetas preparadas y curadas en forma similar fueron sometidas a ciclos de tratamiento a alta temperatura, acción de variaciones de humedad y bajas temperaturas con la finalidad de reproducir los efectos que el producto soporta en servicio.

La naturaleza de este envejecimiento consiste en un tratamiento térmico durante 24 horas a 50°C (tabla III, ensayo 2). Probetas similares que cumplieron el tratamiento anterior, se llevaron a - 5°C durante 24 horas (tabla III, ensayo 3), mientras que otras probetas que cumplieron el ciclo indicado anteriormente fueron colocadas en cámara de humedad 100 % HR a 20°C durante 24 horas, seguido por un tratamiento a 50°C durante 24 horas (tabla III, ensayo 4).

En todos los casos se volvió a practicar el ensayo de adhesión ya descripto.

ANALISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Ensayo de exposición a la intemperie

De la observación de los resultados consignados en la tabla I surge que el 83,7 % de las muestras ensayadas (sin considerar las pinturas de referencia 1 y 2) presentan cuarteado en grado variable al cabo de 12 meses de exposición. Algunos productos (5, 8, 9, 11, 19 y 21) ya mostraban esta falla a los 6 meses de ensayo.

Luego de 18 meses de exposición (tabla I) todos los

T A B L A II

ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO EN WEATHER ATLAS D-WVC, DURANTE 500 Y 1 000 HORAS

Muestra:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Color	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Marfil claro	Beige	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco
<u>Exposición 500 horas:</u>											
Aspecto	Bueno	Bueno	Regular	Regular	Bueno	Regular	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Malo
Modific. de color o tono	Nada	Poco oscurecim.	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.	Poco oscurecim.	Regular oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Mucho oscurecim.
Cuarteadado (10 X)	Nada	Nada	Nada	Muy poco	Regular	Poco	Nada	Poco	Regular	Nada	Poco
Agrietado (10 X)	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada
<u>Exposición 1 000 horas:</u>											
Aspecto	Bueno	Regular	Malo	Malo	Regular	Regular	Bueno	Regular	Regular	Bueno	Malo
Modific. de color o tono	Nada	Regular oscurecim.	Mucho oscurecim.	Mucho oscurecim.	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.	Poco oscurecim.	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.	Poco oscurecim.	Mucho oscurecim.
Cuarteadado (10 X)	Nada	Nada	Poco	Poco	Regular	Regular	Nada	Poco	Regular	Nada	Regular
Agrietado (10 X)	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada
Muestra:	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Color	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Verde claro	Beige claro	Verde	Crema	Marfil	Verde claro	
<u>Exposición 500 horas:</u>											
Aspecto	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Regular	Bueno	Bueno	Bueno
Modific. de color o tono	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Nada	Regular oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.
Cuarteadado (10 X)	Nada	Nada	Poco	Nada	Poco	Poco	Poco	Mucho	Regular	Poco	Poco
Agrietado (10 X)	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada
<u>Exposición 1 000 horas:</u>											
Aspecto	Bueno	Regular	Regular	Regular	Bueno	Bueno	Bueno	Regular	Regular	Regular	Regular
Modific. de color o tono	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Poco oscurecim.	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.	Regular oscurecim.
Cuarteadado (10 X)	Nada	Poco	Regular	Nada	Poco	Regular	Poco	Mucho	Poco	Poco	Poco
Agrietado (10 X)	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada

Nota.- Ninguna de las muestras presenta amollado, arrugado o tizado.

materiales ensayados (excepto muestras 1 y 2) experimentan alteración en el color, lo que afecta sus propiedades decorativas, y además presentan cuarteado, lo que es índice de una disminución de la capacidad protectora de los recubrimientos, en un período relativamente corto de servicio.

Es de hacer notar que las muestras 1 y 2, tomadas como referencia y que han sido ensayadas en el Lemit en anteriores oportunidades, han demostrado su capacidad en lo que hace al mantenimiento de las características protectoras y decorativas por períodos de 5 años al ser expuestas a la intemperie.

Estas apreciaciones ponen de manifiesto que los materiales ensayados son de calidad inferior a las pinturas al latex u oleorresinosas tomadas como referencia y que se emplean para los mismos propósitos.

Las deficiencias presentadas inducen a pensar en una inadecuada selección de los materiales constituyentes, en lo que hace a sus propiedades decorativas, y a formulaciones deficientes, lo que se traduce en cuarteado de la película, y que estaría indicando una prematura modificación de las propiedades elásticas del material.

Las posibles causas de este comportamiento podrían estar ligadas a la calidad y proporción de ligante respecto al inerte, a la carencia de plastificante adecuado, o a ambos factores a la vez.

Envejecimiento acelerado

Los resultados consignados en la tabla II ponen en evidencia las mismas fallas que las exhibidas por los paneles expuestos a la intemperie; solamente se observan variaciones en el grado de oscurecimiento y cuarteado presentado por algunas de las muestras en ambos ensayos.

Esta correlación de resultados hace que el ensayo de envejecimiento acelerado en Weather Ometer resulte de utilidad en el juzgamiento de la calidad de materiales de las características como los estudiados, dado que en un lapso relativamente corto se logra obtener información sobre su comportamiento en servicio.

I A B L A III

Muestras:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Permeabilidad ($\text{cm}^3 \text{ min. m}^{-2}$)	1,5	0,4	0,4	0,2	0,4	0,4	0,2	0,2	0,4	0,7	0,6
Resistencia al agua:											
Ablandamiento	N	N	P	P	N	N	N	P	N	P	N
Desprendimiento	N	N	P	P	N	N	N	N	N	P	M
Dureza Escala Mohs	-	-	4	4	5	7	7	5	6	6	2
Adhesividad y comportamiento a dis- tinta temperatura y humedad:											
Ensayo 1	-	-	S	S	S	NS	NS	NS	S	S	S
Ensayo 2	-	-	S	S	S	-	-	-	S	S	S
Ensayo 3	-	-	S	S	S	-	-	-	NS	S	S
Ensayo 4	-	-	S	S	S	-	-	-	-	NS	S
Muestras:	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Permeabilidad ($\text{cm}^3 \text{ min. m}^{-2}$)	0,2	0,3	0,7	0,9	0,5	0,8	0,3	0,3	0,5	0,9	
Resistencia al agua:											
Ablandamiento	N	P	P	P	P	N	N	N	N	N	
Desprendimiento	N	P	N	N	N	P	N	N	N	P	
Dureza Escala Mohs	7	3	6	6	5	6	2	7	7	2	
Adhesividad y comportamiento a dis- tinta temperatura y humedad:											
Ensayo 1	NS	S	NS	NS	S	S	S	S	NS	S	
Ensayo 2	-	S	-	-	S	S	S	S	-	S	
Ensayo 3	-	NS	-	-	S	NS	NS	S	-	S	
Ensayo 4	-	-	-	-	S	-	-	NS	-	NS	

Referencias: Nada (N), Poco (P); Satisfactorio (S), No Satisfactorio (NS).

(-) El panel de base para este ensayo tiene una permeabilidad de $2,10 \text{ cm}^3/\text{min. m}^2$ (20 cm de altura de columna de agua).

Permeabilidad y resistencia al agua

Los resultados consignados en la tabla III ponen de manifiesto que los materiales ensayados reducen la permeabilidad del material de base (cerámico, con un valor de $2,10 \text{ cm}^3/\text{min.m}^2$) en forma apreciable, de manera tal que podemos calificarlos como de impermeabilidad aceptable.

Sin embargo el 50 % de las muestras (3, 4, 8, 10, 13 a 17 y 21) presentan ablandamiento y/o desprendimiento de la película luego del ensayo. Este hecho estaría indicando una alta capacidad de humectación de esos materiales. Esta falla podría verse agravada en el caso de exposición en zonas con períodos prolongados de lluvia, ya que en esas condiciones, se podría llegar a destruir la película (acción mecánica de la caída de agua sobre la película blanda).

Dureza

Los resultados obtenidos demuestran que cuatro de las muestras (11, 13, 18 y 21), es decir el 21 %, presentan una dureza escala Mohs 2 o 3, que se estima baja para este tipo de materiales, ya que pueden ser rayados fácilmente con elementos no muy contundentes. Podría influir en esta propiedad el posible desgaste del recubrimiento por abrasión natural.

Las restantes muestras poseen una dureza mayor y ofrecen garantía suficiente de integridad en el supuesto de que sean requerido su servicio en zonas con elementos altamente abrasivos.

Adhesividad y comportamiento a distintas temperaturas y humedad.

Los resultados consignados en la tabla III indican que el 26,3 % de las muestras (productos 3, 4, 5, 11 y 16) satisfacen el ensayo de adhesión luego de someterlas a todas las variantes de envejecimiento indicadas.

Las muestras 9, 10, 13, 17, 18, 19 y 21 (36,8 %) cumplen el requisito de adhesividad, luego del primero o segun-

do ciclo de envejecimiento.

Las restantes (muestras 6, 7, 8, 12, 14, 15 y 20) no satisfacen el ensayo aún cuando no hayan sido sometidas a envejecimiento.

Si bien las muestras ensayadas presentan diferente comportamiento frente al ensayo de adhesión practicado, sus resultados no pueden correlacionarse con los de la exposición a la intemperie. En esta última, en un período relativamente corto (18 meses), se ponen de manifiesto fallas de cuarteado en todas las muestras, que afectan la capacidad protectora, aún cuando no se hayan modificado las propiedades adhesivas de los revestimientos.

CONCLUSIONES

1. Los recubrimientos ensayados presentan propiedades decorativas y protectoras inferiores a las de las pinturas al látex y oleorresinosas de buena calidad que se usan en la protección exterior de viviendas. El comportamiento a la intemperie de los recubrimientos ensayados podría estar relacionado con una inadecuada selección de los constituyentes, o con formulaciones incorrectamente desarrolladas.

2. El ensayo acelerado en Weather-Ometer, por la correlación que presenta con la exposición al exterior, permite obtener en breve lapso una información adecuada acerca de la calidad y durabilidad de estos materiales.

3. Los productos estudiados son en general de baja permeabilidad al agua. Muchos resultan higroscópicos, y por ello se ablandan durante el uso; esto puede implicar peligro de destrucción en climas con períodos prolongados de lluvia.

4. El 79 % de las muestras produce recubrimientos de suficiente dureza como para que los mismos resistan en zonas con elementos abrasivos. Las restantes dan cubiertas blandas, y evidentemente resultarán de poca estabilidad o difícil

mantenimiento expuestas a medios de las características indicadas.

5. Los recubrimientos para viviendas económicas producidos por la industria nacional presentan un comportamiento muy variado frente al ensayo de adhesividad, utilizando distintos ciclos de envejecimiento, por lo que debe descartarse esta medida como índice de calidad.

6. Se estima que es factible mejorar la calidad de estos productos, tanto en el aspecto decorativo como en el protector, sin incrementar significativamente su costo. Se encuentra en desarrollo una segunda parte de este trabajo, a fin de lograr dicho objetivo mediante una adecuada selección de materias primas y la elección de una correcta formulación.

Agradecimiento.- Los autores agradecen al Sr. Angel J. Regis la colaboración prestada en la preparación de las probetas y muestras ensayadas.



Fig. 1.- Vista de un bastidor con probetas expuestas a la intemperie

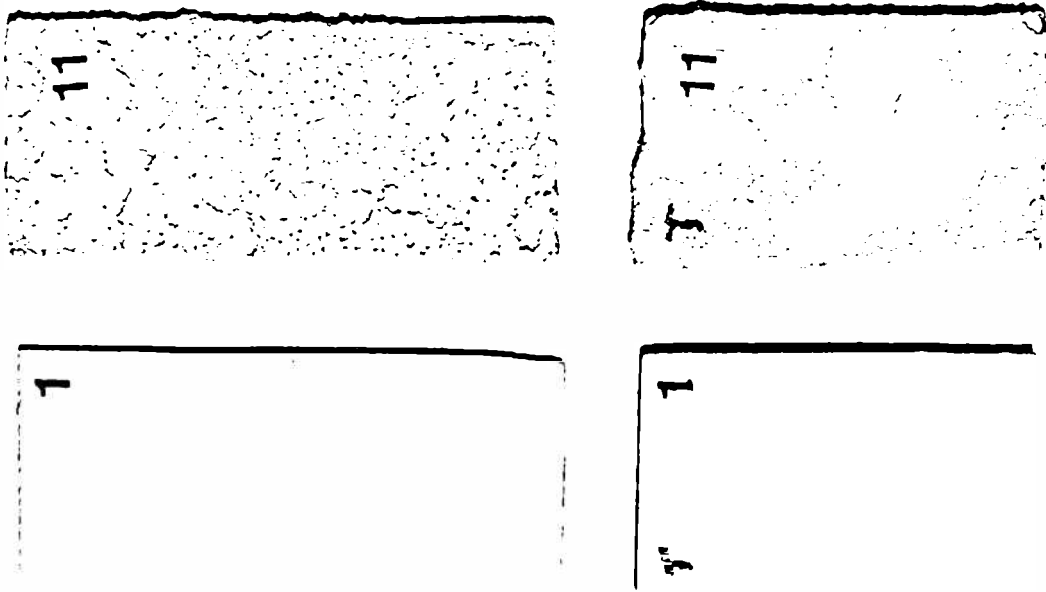


Fig. 2.- Probetas expuestas en Weather-Ometer 1 000 horas (parte superior) y testigos (parte inferior). Puede observarse el cuarteado en la muestra 11

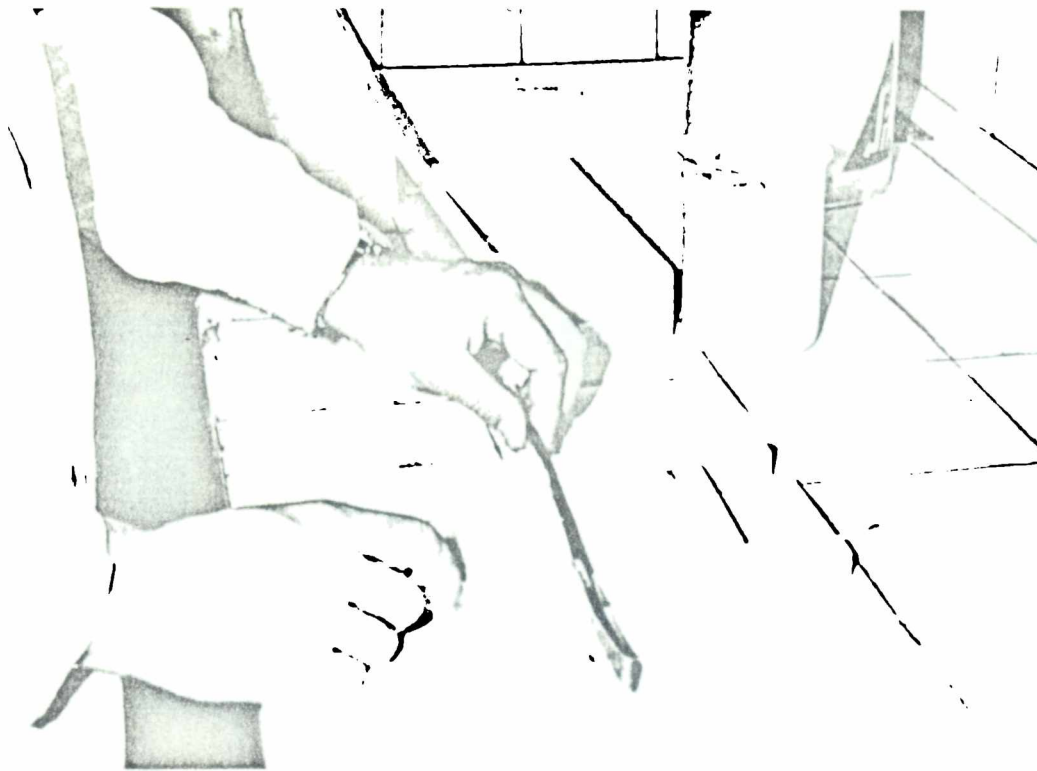


Fig. 3.- Detalle de la preparación de las probetas para el ensayo de permeabilidad

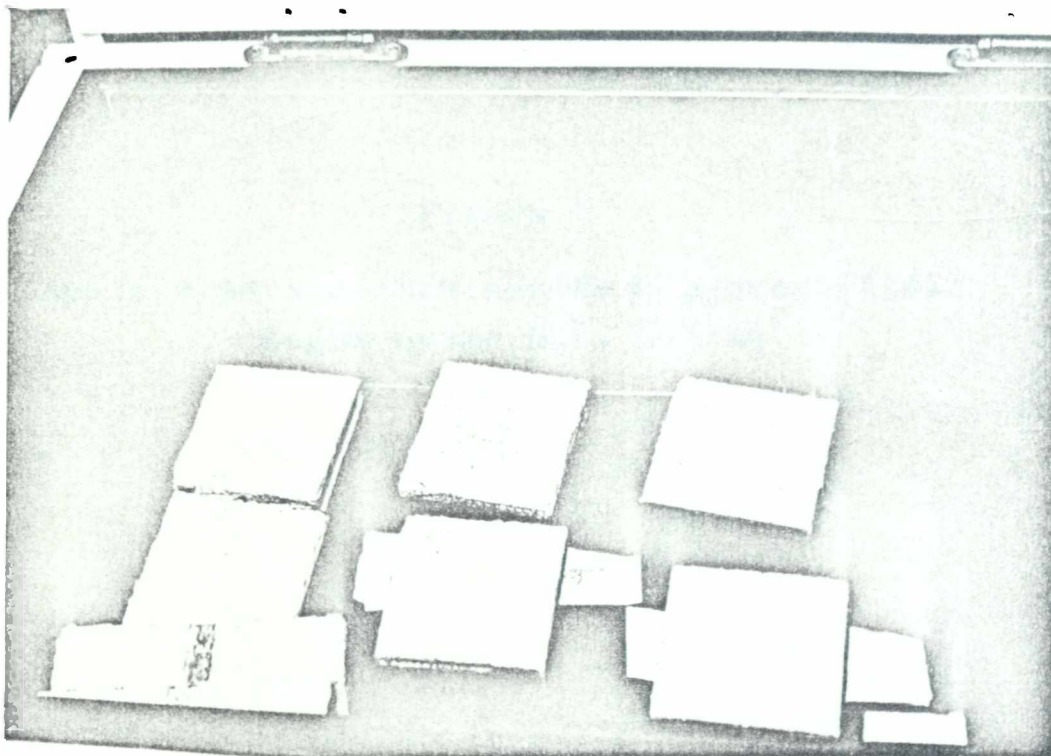


Fig. 4.- Curado de probetas en el interior de la cámara de humedad

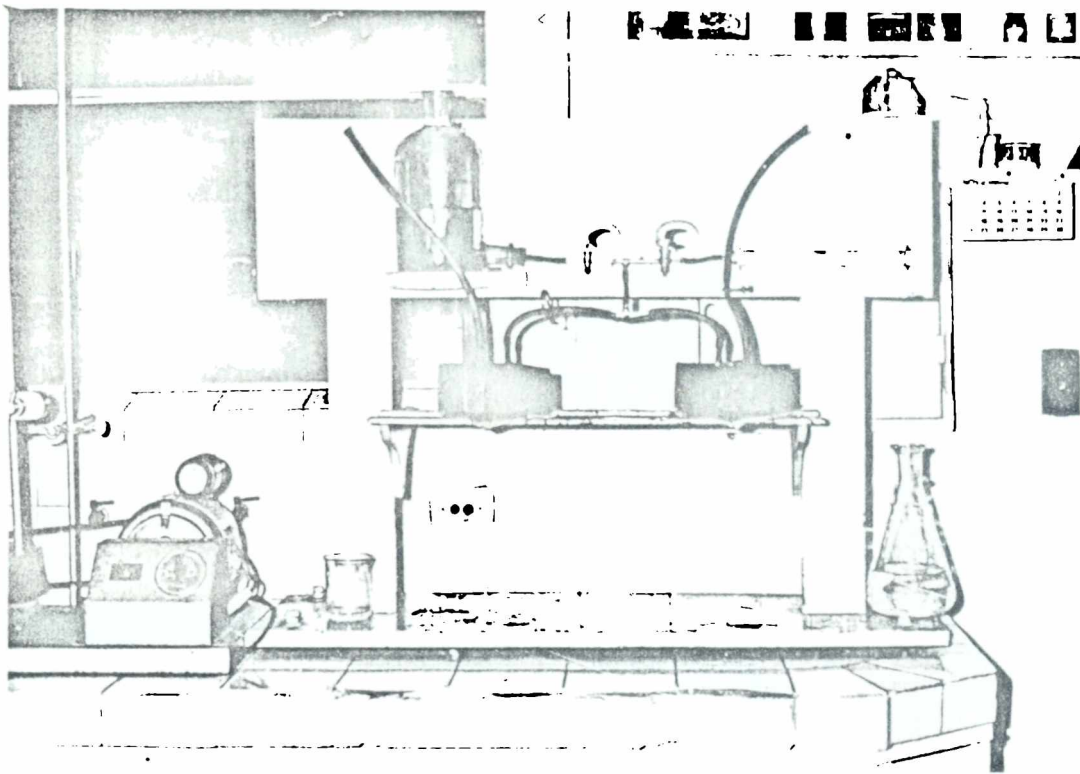


Figura 5

Aparato para determinación de permeabilidad
según norma B.S. 473/44

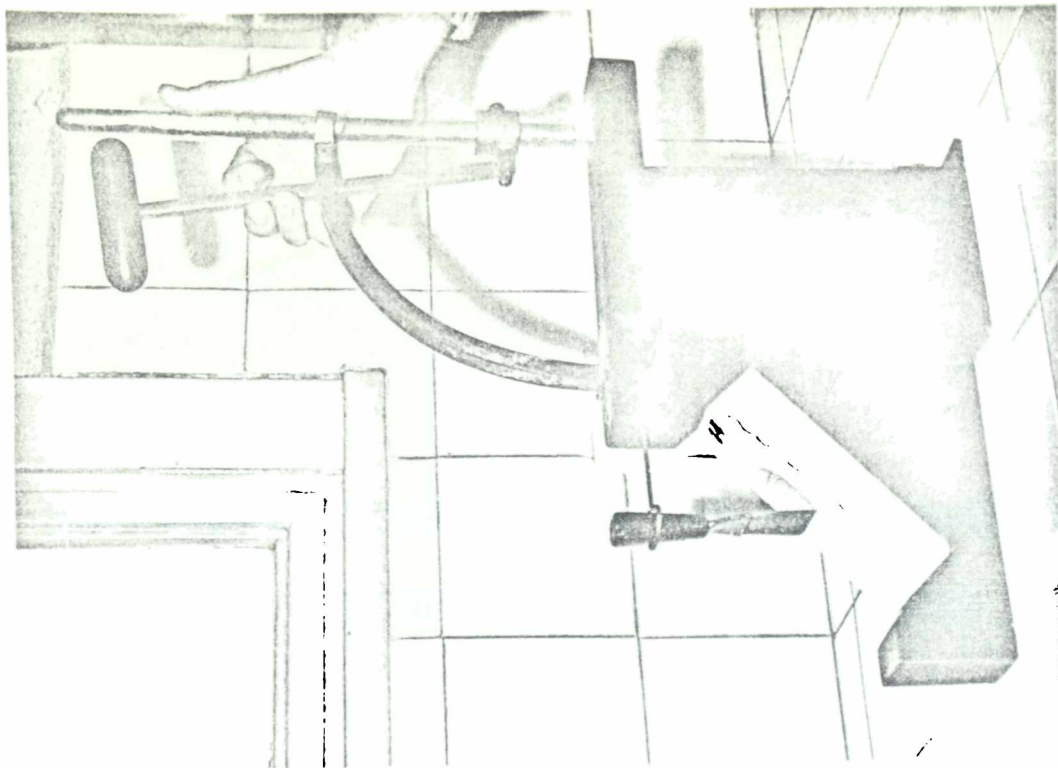


Fig. 7.- Detalle del aparato para determinación de adhesividad



Fig. 6.- Aspecto de las probetas preparadas para el ensayo de adhesividad

RELACIONES TROFICAS DE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES
("FOULING") DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA *

Lic. Ricardo Bastida **

Lic. Silvia G. L'Hoste ***

-
- * CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (LEMIT-CONICET-CIC). Trabajo realizado con el apoyo económico de los organismos patrocinantes del Centro, y con el del Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID).
- ** Jefe de la Sección Estudios Biológicos del Lemit; Responsable del Area "Estudios sobre Incrustaciones Biológicas y Biodeterioro en Medio Marino" del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y del Comité Argentino de Oceanografía (CADO).
- *** Becaria del CONICET.

INTRODUCCION

Los estudios sobre ecología de las comunidades incrustantes (fouling) han adquirido en los últimos años un notable desarrollo. Pese a ello, resulta llamativo que un aspecto fundamental en la dinámica de estas comunidades, como es el conocimiento de las relaciones tróficas, constituya un tema prácticamente virgen a nivel mundial. Los únicos antecedentes al respecto son las investigaciones preliminares realizadas en el puerto de Mar del Plata (Bastida, 1971), las que han servido de base para planificar y desarrollar el presente trabajo.

Probablemente lo expuesto sea una consecuencia del poco conocimiento que existe sobre la alimentación de las comunidades marinas en general, ya que la mayor parte de los estudios sobre tramas tróficas en el ambiente marino han sido encarados recién en los últimos años.

En Argentina los estudios sobre relaciones tróficas en el mar se han desarrollado en forma parcial a lo largo de los últimos decenios, y en lo que se refiere a comunidades bentónicas en particular, éstos fueron iniciados en el área de pesca costera marplatense por Olivier, Bastida y Torti (1968). Posteriormente se efectuaron otros estudios sobre la alimentación de las comunidades estuariales de Mar Chiquita (Olivier et al, 1971) y sobre el comportamiento trófico del asteroideo Astropecten brasiliensis y su vinculación con los bancos comerciales de Mytilus platensis (Penchaszadeh, 1973).

En lo que respecta al fouling, los aspectos tróficos revisten particular importancia ya que la colonización exitosa de una especie y el desarrollo de la comunidad misma está condicionada en gran medida por la disponibilidad trófica. A su vez, los organismos incrustantes, por medio de su actividad alimentaria, pueden regular la magnitud de algunos factores ambientales de las zonas portuarias, tales como la contaminación orgánica, dinámica de los sedimentos, etc. y son capaces de modificar las características de su propio sustrato.

Estos estudios permiten, asimismo, una evaluación de la

competencia trófica que se establece entre los diversos integrantes de la comunidad y predecir en base a ello, los cambios que se producirán en la estructura del fouling ante la desaparición de algunas de las especies.

El presente trabajo ha tenido como principal finalidad conocer los mecanismos de alimentación empleados por los diversos organismos incrustantes, su espectro trófico, las cadenas y tramas alimentarias de la comunidad y la posible aplicación de todos estos conocimientos en el cultivo de ciertas especies del fouling en el laboratorio para la realización de bioensayos.

METODOLOGIA

Las investigaciones fueron realizadas en base a muestras biológicas coleccionadas sobre la balsa experimental fondeada en el puerto de Mar del Plata (Bastida, 1971 a) y complementadas con otras provenientes de las comunidades bentónicas asentadas sobre las construcciones portuarias.

Los datos sobre alimentación de las especies estudiadas fueron obtenidos por diversos métodos. En la mayoría de los casos se analizó el contenido gástrico, lo que se logró en base a disecciones adaptadas a la talla y características de los organismos en cuestión. En algunas especies se complementó esta información con el análisis de deyecciones (p. ej. Cyrtograpsus angulatus, C. altimanus, Sphaeroma cf. serratum y Siphonaria lessoni).

También se empleó el método de observación directa (bajo estereomicroscopio) de los organismos vivos, que resultó particularmente eficaz para aquellas especies de pequeña talla en las que resulta dificultoso efectuar disecciones. A su vez, este tipo de observación brindó información sobre el comportamiento y mecanismos de alimentación empleados por los organismos en su medio natural. Cabe mencionar que para este tipo de análisis se utilizaron micropaneles inertes de 10 x 5 cm de lado, que habían permanecido sumergidos a distintas profundidades durante períodos variables de tiempo.

El método de observación directa también sirvió para realizar experiencias sobre selectividad de alimentos presentes en la comunidad. Con esta finalidad fueron colocadas en cápsulas de Petri de 20 cm de diámetro diversas especies (p. ej. Sphaeroma cf. serratum, Polydora ligni) y se analizó su comportamiento ante distintos alimentos. Dichas experiencias no sólo brindaron datos sobre preferencia ante determinado tipo de alimentos y mecanismos de ingestión, sino también sobre tiempos de digestión y grado de transformación del alimento incorporado.

Para facilitar el reconocimiento de los restos semi-digeridos, fue necesario en muchos casos efectuar comparaciones con ejemplares íntegros provenientes de las comunidades incrustantes. En el caso particular de los crustáceos, se realizaron disecciones y montajes definitivos de los apéndices de las especies más comunes, los cuales sirvieron exitosamente como patrones de comparación.

Con respecto al análisis cuantitativo de los contenidos gástricos, se empleó para ello el método de frecuencia de aparición, ya que el mismo ha demostrado ser muy útil y de fácil aplicación, a la vez de reflejar fielmente el proceso biológico. Sin embargo, debe tenerse presente que, al igual que la mayoría de los métodos, tiende a sobreestimar las partes duras del alimento (caparazones de crustáceos, moluscos, etc.) y a subestimar las blandas, especialmente en el caso de organismos de pequeña talla.

En cuanto a otros métodos que brindan valores de biomasa (por peso o por volumen) fueron desechados debido a las características del material biológico estudiado. Además, dado que los datos de biomasa que se obtienen a través de los mismos son de valor relativo y el método insume demasiado tiempo, su empleo no se justifica para este tipo de investigación.

Para cada ejemplar analizado se elaboró una ficha conteniendo las referencias particulares y la lista de los rubros identificados en su contenido gástrico. Con el conjunto de las fichas de cada especie se confeccionó una tabla donde consta el espectro trófico completo y el porcentaje de frecuencia de aparición correspondiente (tabla I).

Los datos expuestos en la tabla mencionada, hicieron po-

sible una representación gráfica que permite visualizar fácilmente los espectros tróficos de las especies estudiadas. Estos gráficos consisten en círculos divididos en sectores, cuyos ángulos son proporcionales a los porcentajes de la frecuencia de aparición de los diversos rubros alimentarios (fig. 1 a 7).

En el caso de ciertas especies y como complemento de los anteriores, se han trazado otros círculos que aclaran la composición y diversidad específica de los grupos más importantes presentes en su dieta.

Finalmente con la totalidad de los datos acumulados y las referencias preliminares (Bastida, op. cit.) fue posible diagramar la trama trófica de la comunidad incrustante del puerto de Mar del Plata (fig. 8).

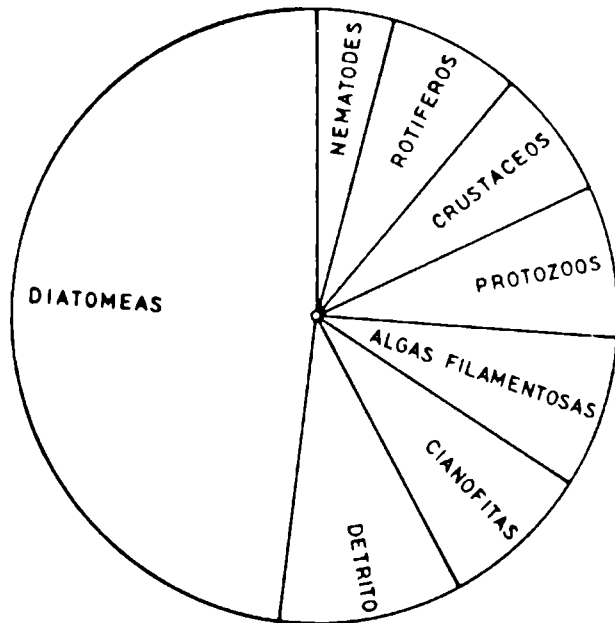
ESPECTRO TROFICO DE LAS ESPECIES ANALIZADAS

Halosydnella australis (fig. 1, tabla I)

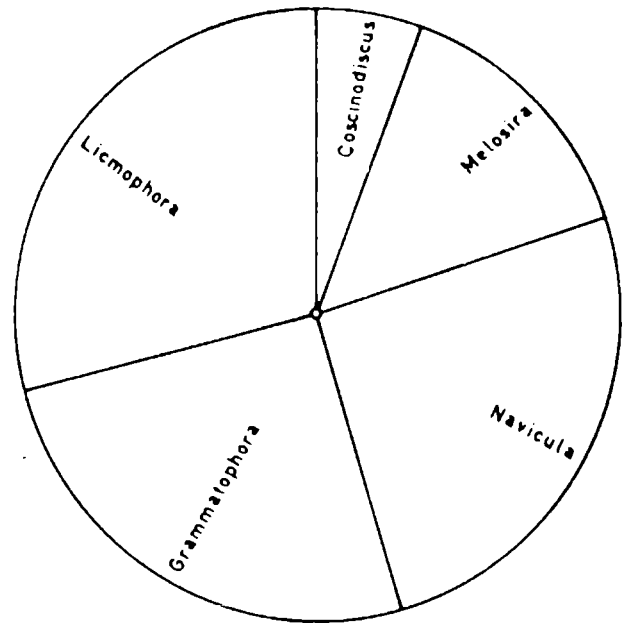
La dieta de este poliqueto está constituida en su mayor parte por alimento de origen vegetal (más del 65 % del total). De este último, las diatomeas representan el 47,9 % y el resto corresponde a cianofitas y algas filamentosas.

De los cinco géneros de diatomeas identificados, Grammatophora, Licmophora y Navicula son los más importantes, mientras que Melosira y Coscinodiscus aparecen en bajas proporciones.

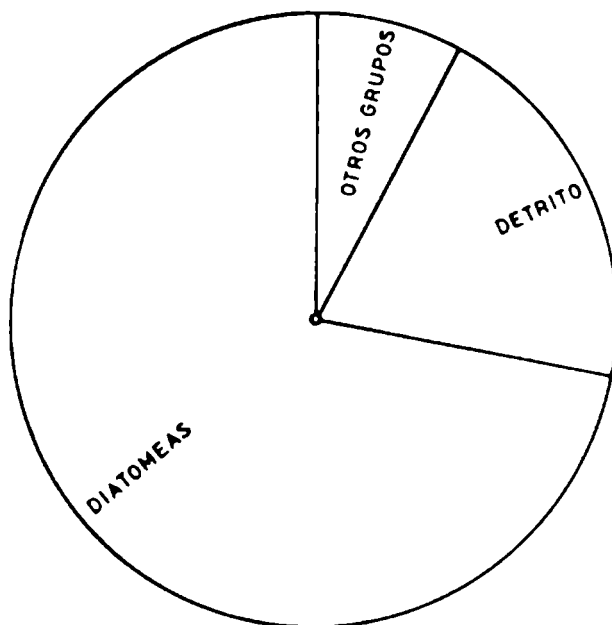
El resto de los componentes de la dieta de Halosydnella australis son organismos integrantes de las primeras etapas de desarrollo de las comunidades asentadas sobre paneles experimentales. Este hecho nos indicaría que H. australis, desde el punto de vista trófico, estaría capacitada para colonizar sustratos experimentales desde sus primeras etapas sucesionales. Sin embargo, estudios previos sobre procesos



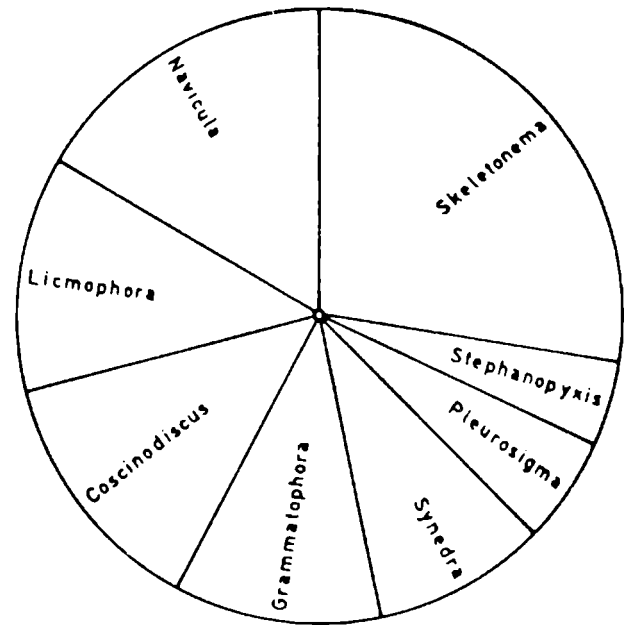
Espectro trófico de *Halosydnella australis*



Participación de diatomeas en la dieta de *Halosydnella australis*



Espectro trófico de *Mercierella enigmatica*



Participación de diatomeas en la dieta de *Mercierella enigmatica*

Fig. 1

de colonización indican que este poliqueto no suele encontrarse en comunidades jóvenes como las que se presentan en paneles mensuales. Por el contrario, se ha observado que ingresa a la comunidad exclusivamente en paneles acumulativos (Bastida, op. cit), en los cuales las comunidades alcanzan mayor desarrollo. Por lo tanto se puede concluir que su ausencia de las comunidades jóvenes no está condicionada por la disponibilidad trófica sino por la falta de refugio adecuado.

El detrito juega un papel bastante importante en la dieta de esta especie, dada su alta frecuencia de aparición; sin embargo su real importancia queda enmascarada por el alto número de rubros que integran la dieta de este poliqueto.

Polydora ligni (tabla I)

La mayor parte de los ejemplares analizados, empleando el método de disección o aplastamiento, presentaron sus tubos digestivos vacíos o con escasos restos de alimento. Por este motivo no se incluyen planillas ni figuras.

Ante estos resultados poco satisfactorios, se optó por realizar observaciones en vivo, bajo estereo microscopio. Gracias a este método pudieron obtenerse muy buenos resultados que permitieron conocer la dieta de esta especie como así también los mecanismos de ingestión del alimento, construcción de habitáculos, etc.

El alimento principal de Polydora ligni son las diatomeas (Synedra, Licmophora, Coscinodiscus, etc.). Aparentemente no existe una marcada selectividad específica en la ingestión de estos vegetales y la proporción de cada uno de los géneros en el contenido gástrico refleja su abundancia en la comunidad circundante. Sin embargo se ha observado que aquellos géneros que forman largas cadenas poco quebradizas no se adaptan a los requerimientos tróficos de este poliqueto.

El detrito, otro de los componentes frecuentes en la dieta de Polydora ligni, es ingerido conjuntamente con las diatomeas, ya que estas últimas suelen aglutinarse alrededor de las partículas del detrito.

Polydora ligni posee diversos mecanismos para la ingestión del alimento. El más llamativo es aquel en que se emplean los palpos para raspar el detrito depositado sobre el sustrato. El material obtenido por este mecanismo es luego llevado hacia la boca por medio de una canalcta ciliada que recorre todo el palpo.

Las partículas o conglomerados de alimento pueden ser incorporados en cualquier punto a lo largo de todo el palpo, si bien el extremo del mismo también puede ser utilizado a manera de gancho para desprender las partículas adheridas al sustrato.

Frecuentemente los ejemplares de Polydora suelen agruparse muy próximos entre sí, pudiendo observarse en varias oportunidades el pasaje de partículas de alimento desde el palpo de un individuo al del otro de un ejemplar vecino.

Aparentemente no existe una estricta selección del tamaño del alimento incorporado, notándose cambios en el mecanismo de ingestión de acuerdo a la talla de la partícula.

En el caso de partículas grandes, el animal proyecta la parte anterior del cuerpo fuera del tubo que le sirve de habitáculo y toma directamente el alimento con la boca, sin necesidad de que éste recorra los palpos previamente. En otras ocasiones el animal debe utilizar los dos palpos en forma coordinada para tomar las partículas de gran tamaño y llevarlas luego a la boca.

Otra forma de ingerir el alimento consiste en extraer gran parte del cuerpo fuera del tubo, para raspar el sustrato con la boca, incorporarlo y recién retraerse nuevamente hacia el interior de su habitáculo.

Aunque no muy frecuentemente, es posible observar otro tipo de mecanismo alimentario, consistente en la incorporación de partículas de pequeño tamaño que son arrastradas hacia la boca por medio de corrientes de agua, originadas probablemente por los movimientos de los palpos.

Todos estos mecanismos descriptos son interrumpidos de inmediato ante la presencia cercana de cualquier otro organismo de mayor talla, tal como ocurre frecuentemente con Sphaeroma cf. serratum durante su deambular por la comunidad. En es-

Detritos.....	9,58	19,73	20,83	-	16,65	-	13,02
<u>Ciliados libres indet.</u>	-	-	-	-	-	-	1,56
<u>Ciliados sésiles indet.</u>	-	-	-	-	-	-	1,04
<u>Dictyocba</u>	1,37	-	-	-	-	2,27	-
<u>Dinophysis</u>	-	-	-	-	-	-	-
<u>Exuviaella</u>	-	-	4,16	-	5,55	2,27	-
<u>Favella</u>	-	-	-	-	-	-	-
<u>Foraminíferos</u>	-	-	-	-	0,55	-	-
<u>Helicostomella</u>	-	-	-	-	-	-	-
<u>Peridinium</u>	-	1,31	4,16	-	-	-	-
<u>Suctorios</u>	-	-	-	-	2,77	-	-
<u>Tintinnopsis</u>	-	-	-	-	-	-	-
<u>Tintinidos indet.</u>	-	1,31	-	-	2,22	-	-
<u>Verticella</u>	-	1,31	-	-	4,44	-	1,04
<u>Zoothamnium</u>	6,84	-	-	-	-	-	9,37
<u>Campanuláridos</u>	-	-	-	3,80	1,11	-	-
<u>Nematodes</u>	4,10	-	-	1,91	4,44	-	7,81
<u>Rotíferos</u>	6,84	-	-	-	-	-	9,89
<u>Larvas poliqueto indet.</u>	-	-	-	-	-	-	0,52
<u>Larvas Polydora</u>	-	-	-	-	0,55	-	-
<u>Anfípodos</u>	-	-	-	-	-	-	-
<u>Copepoditos</u>	-	-	-	-	-	2,27	0,52
<u>Copépodos harpacticoides</u>	4,10	2,63	-	0,95	-	-	0,52
<u>Copépodos ciclopoideos</u>	-	-	-	-	-	-	-
<u>Crustáceos indet.</u>	2,73	-	-	0,95	-	2,27	-
<u>Idotea</u>	-	-	-	-	-	-	-
<u>Nauplii de cirripedia</u>	-	-	-	-	-	-	-
<u>Sphaeroma</u>	-	-	-	-	-	-	-

tos casos los ejemplares de Polydora retraen sus palpos dentro del tubo y no reinician su actividad trófica hasta tanto el otro organismo no se haya alejado. El alimento ingerido por Polydora ligni se elimina en forma de largas heces, de gran tamaño, muy semejantes en su aspecto general al material antes de ser ingerido.

La expulsión de las heces se produce poco tiempo después de la ingestión del alimento y la misma se ve favorecida por movimientos ondulantes que los ejemplares realizan hacia adelante y hacia atrás.

Analizando las deyecciones de algunos ejemplares, pudo comprobarse que estaban constituidas por compactos conjuntos de diatomeas, de variado tipo y tamaño, si bien la dominancia correspondía a Synedra. Estas deyecciones carecían generalmente de material detrítico, mientras que las diatomeas presentaban diferente coloración. Esta última iba desde un pardo verdoso, típico de aquellos ejemplares vivos, hasta la transparencia total en aquellos casos en que los frústulos estaban vacíos. De todas formas estas características no pueden ser utilizadas en este caso como sinónimo de diversos grados de digestión, pues se ignora en detalle el estado de las diatomeas al momento de ser ingeridas.

Nuestras observaciones con respecto a la alimentación de esta especie coinciden en gran medida con las de Daro y Polk (1975) para la especie afín Polydora ciliata en las costas belgas.

Según dichos autores, el mecanismo normal de nutrición de Polydora ciliata consiste en raspar la capa de sedimento con sus palpos, aunque también esta especie podría pastorear directamente con su boca extendiendo para ello el cuerpo fuera del tubo hasta el 5º y 6º segmento.

En las observaciones realizadas directamente sobre Polydora ligni pudo comprobarse que el pasaje de las partículas ingeridas a través del intestino, era extremadamente rápido. Este comportamiento, que deberá ser estudiado más profundamente en trabajos futuros, podría deberse tanto a una baja eficiencia en la asimilación del alimento, como a posibles alteraciones producidas en los especímenes por el método de observación directa.

Mercierella enigmatica (fig. 1, tabla I)

Los serpúlidos son una de las familias de poliquetos bien representadas en las comunidades bentónicas de áreas portuarias. Como integrantes del fouling constituyen especies altamente agresivas, tanto por la acción mecánica que ejercen sobre la superficie de adhesión, como por su rápido crecimiento y resistencia a los tóxicos de uso frecuente (Bastida, 1971 a y b).

En el puerto de Mar del Plata se encuentran las siguientes especies de serpúlidos: Mercierella enigmatica, Hydroides elegans, H. plateni y Serpula sp. La primera de estas especies es la más abundante en el área portuaria, motivo por el cual fue seleccionada para estudiar su alimentación. Además esta especie resulta doblemente interesante, pues también es uno de los componentes importantes de las comunidades bentónicas de la albufera de Mar Chiquita, cercana a nuestra zona de estudios. Ahí suele constituir, merced a la unión de sus tubos, grandes bloques calcáreos que modifican la topografía del fondo de la albufera, produciendo serios inconvenientes para la navegación en las zonas de baja profundidad.

Los ejemplares analizados indicaron que la dieta de esta especie está integrada principalmente por diatomeas y detrito. En efecto, ambos rubros alimentarios fueron encontrados en la totalidad de los ejemplares estudiados, en niveles cuantitativos que generalmente oscilan entre frecuente y abundante. En el gráfico correspondiente al espectro trófico de Mercierella enigmatica, las diatomeas parecen tener mayor importancia que la real, pues ese valor corresponde a la suma total de la frecuencia de aparición de cada uno de los distintos géneros (71,0 %), mientras que el detrito, como es lógico, ha sido considerado como un único rubro por desconocerse sus múltiples orígenes (19,7 %).

El espectro trófico de este poliqueto incluye también algunas especies de protozoos y copépodos de pequeña talla que, considerados conjuntamente, alcanzan un porcentaje de frecuencia de aparición del 9,2.

Hydroides elegans (tabla 1)

Es el serpúlido que le sigue en importancia. Se trata de una especie muy afín a Hydroides norvegica y así fue identificada en trabajos previos hasta que se realizaron estudios revisionistas del presente género.

El análisis del contenido gástrico reveló grandes similitudes con la dieta de Mercierella enigmatica, motivo por el cual no se consideró necesario graficar dicha información. Es probable que tanto Hydroides plateni como Serpula sp. presenten una dieta semejante.

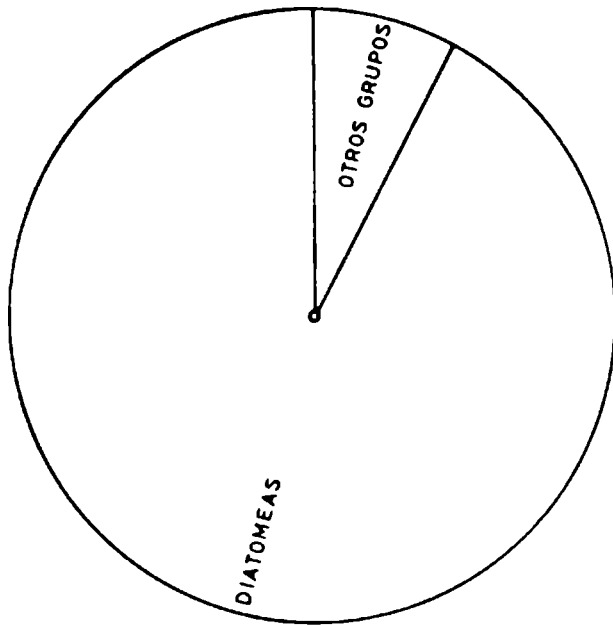
Siphonaria lessoni (fig. 2, tabla 1)

Este gasterópodo pulmonado es uno de los componentes típicos del piso mediolitoral rocoso de la costa marplatense y del área portuaria (Olivier y Penchaszadeh, 1968; Bastida et al., 1971).

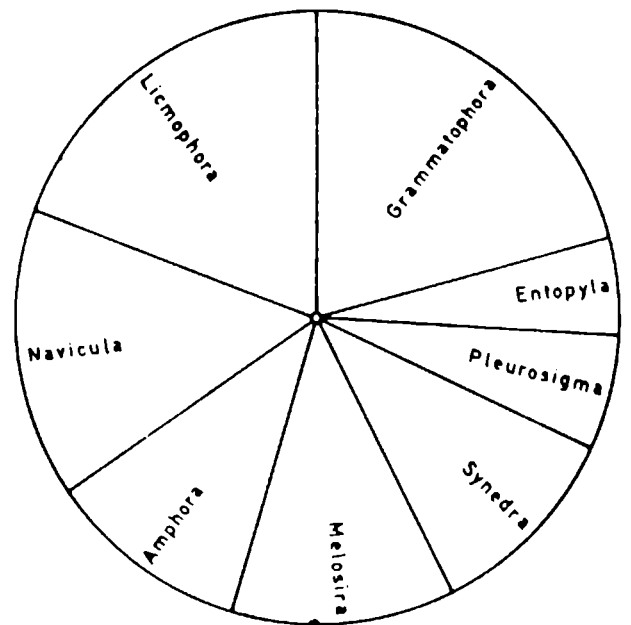
Sus hábitos típicamente hervíboros lo vinculan estrechamente con la distribución de ciertas algas clorofitas, como por ejemplo Ulva y Enteromorpha. Sin embargo, al igual que Siphonaria pectinata (Voss, 1959), S. lessoni puede también alimentarse de algas microscópicas, como es el caso de las diatomeas y cianofitas que forman la película inicial en los paneles experimentales o que recubren áreas rocosas naturales.

Los ejemplares analizados durante el presente estudio provienen de la balsa experimental y corresponden a un período del año en que el cinturón de clorofitas está escasamente desarrollado; de ahí que el espectro trófico identificado esté integrado fundamentalmente por diatomeas, siendo la mejor representada Grammatophora, siguiéndole en orden de importancia Licmophora y Navicula.

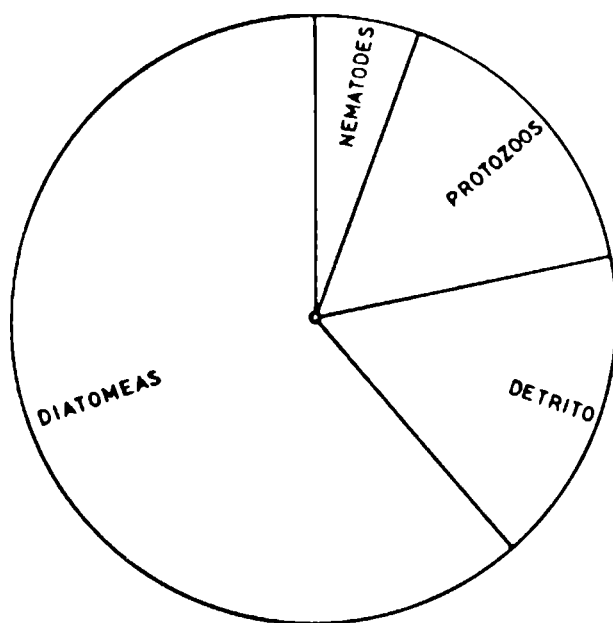
En algunos especímenes analizados se encontraron también hidrozoos campanuláridos y más raramente copépodos y nematodos. Estos últimos hallazgos amplían el espectro trófico conocido hasta el momento para esta especie y hacen que Siphonaria lessoni ocupe niveles tróficos más elevados en la trama trófica bosquejada para el puerto de Mar del Plata (fig. 8).



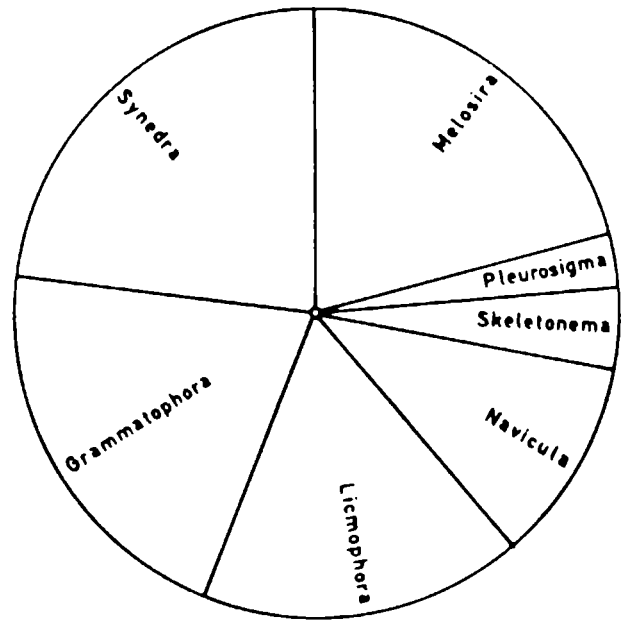
Espectro trófico de Siphonaria lessoni



Participación de diatomeas en la dieta de Siphonaria lessoni



Espectro trófico de Mytilus platensis



Participación de diatomeas en la dieta de Mytilus platensis

Fig. 2

Los antecedentes sobre la alimentación de este molusco (Bastida et al., 1971) indicaban que su régimen alimentario estaba constituido por una amplia variedad de diatomeas y distintas especies de algas superiores (Ulva lactuca, Enteromorpha intestinalis, Polysiphonia sp., Ceramium sp. y Bangia sp.) en un grado variable de frecuencia, según los ciclos de fijación de cada especie y su posterior evolución en la comunidad.

La característica de consumidor primario es común en este género de moluscos litorales. Por ejemplo Siphonaria pectinata en el SE de Florida, además de diatomeas y algas microscópicas, se alimenta de algas superiores como Bostrychia tenella, Ulva lactuca y Enteromorpha flexuosa (Voss, 1959). Siphonaria atra, en aguas de Singapur, obtiene su sustento de algas incrustantes, diatomeas y detrito; en cuanto a su acción de pastoreo ésta se produce durante la bajamar, pero puede interrumpirse por el sobrecalentamiento del sustrato debido a la acción del sol y del viento. Por su parte, Siphonaria thersites que, al igual que la anterior, realiza importantes desplazamientos en la búsqueda de alimentos, tiene por principal sustento a las feofitas del género Fucus.

El tracto digestivo de Siphonaria lessoni, según Bastida et al. (1971), siempre fue encontrado repleto de alimento, lo que implica que no hay largos períodos de ayuno (al menos sobre balsas experimentales).

Dichos autores sostienen también que, pese a la acción intensa de pastoreo, nunca llegan a eliminar totalmente el cinturón de algas que se forma habitualmente sobre la línea de flotación de sustratos artificiales flotantes, ya que el crecimiento y ritmo de repoblación del mismo es extraordinariamente acelerado.

Tenellia pallida (Eubranchus pallidus)

La alimentación de este molusco nudibranquio no pudo ser estudiada en base al análisis de su contenido gástrico, pues por su pequeña talla y frágil consistencia fue imposible realizar disecciones exitosas. Por tal motivo, la evidencia de sus fuentes de alimento debió ser obtenida a par-

tir de observaciones en vivo, que luego fueron completadas y corroboradas con referencias de otros autores, En consecuencia, no se incluyen tablas ni gráficos que ilustren sobre el espectro trófico de esta especie.

Nuestras observaciones sobre ejemplares mantenidos en acuario confirman los aspectos señalados por Bastida (1971 a), en cuanto a la estrecha relación existente entre este nudibranquio y ciertas especies de hidrozoo campanuláridos (Obelia angulosa y Gonothyraea inornata).

Todos los representantes de este grupo de moluscos viven casi siempre sobre o muy cerca de los organismos que les sirven de alimento, estableciéndose entre ellos una relación específica (Miller, 1961). Este autor califica a los Nudibranchia como carnívoros poco activos, cuya dieta está constituida fundamentalmente por diversas especies de esponjas, celerenterados, briozoos y ascidias coloniales.

En la mayor parte de los casos se establecen relaciones tan estrechas que la presencia del predador, en una determinada zona, está condicionada por el establecimiento previo del organismo presa (Bastida, 1971 a y b).

Los antecedentes bibliográficos sobre la alimentación de Tenellia pallida en otras latitudes (Miller, 1961) indican que esta especie consume fundamentalmente Tubularia indivisa, Obelia geniculata, O. longissima e Hydrallmania falcata, espectro trófico semejante al observado en ejemplares del puerto de Mar del Plata. Sin embargo cabe mencionar que Tubularia crocea, especie frecuente en nuestra zona de estudios, no es colonizada ni sometida a predación por parte de Tenellia pallida.

Mytilus platensis (fig. 2, tabla I)

Los ejemplares de Mytilus platensis provenientes de la balsa experimental, presentaron un espectro trófico compuesto principalmente por detrito, diatomeas y algunos elementos de origen animal, especialmente de hábitos bentónicos.

La sumatoria de los porcentajes de frecuencia de aparición de todos los géneros de diatomeas alcanza el 61,0 % mientras que el detrito el 16,7 %. Cuantitativamente el de-

trito es el alimento más abundantemente encontrado en cada uno de los ejemplares analizados, y sin ninguna duda es el recurso básico de esta especie en nuestra zona de estudios. El resto de los componentes del espectro trófico aparece en pequeñas cantidades, oscilando entre escaso y raro, de acuerdo a nuestra escala de abundancia relativa.

Dentro de los rubros que configuran el espectro trófico de esta especie, la mayor parte son de origen bentónico; así entre las diatomeas se ha encontrado Licmophora, Synedra, Grammatophora y Melosira; entre los animales, Vorticella, suctorios y nematodos. La ingestión de estos elementos bentónicos puede deberse a factores ambientales como turbulencias, corrientes de marea o procesos de resuspensión del material a través de microcorrientes producidas por el sistema de filtración de Mytilus platensis. El hecho también puede deberse a un mecanismo observado en Mytilus edulis (Theisen, 1972), consistente en la limpieza de la conchilla, por medio del pie, que está adaptado morfológicamente para dicho proceso. Los organismos epibiontes y el detrito que usualmente se encuentra sobre la conchilla son transportados a la cavidad del manto y tratados de la misma forma que aquellos alimentos que ingresan por mecanismos de filtración. Al igual que estos últimos, posteriormente pueden ser ingeridos o eliminados como pseudoheces.

Por otra parte, en el espectro trófico de Mytilus platensis también se han encontrado elementos típicamente planctónicos como es el caso de Exuviaella, tintínidos, etc., aunque siempre en menor proporción que los anteriores.

De acuerdo a los estudios realizados con otras especies de Mytilus, puede inferirse que este género presenta una gran plasticidad en sus requerimientos tróficos. Por ejemplo, Fox (1956) y Buley (1936) determinaron que el principal alimento de Mytilus californianus consistía en varias especies de dinoflagelados, los que en algunos casos llegaban a constituir el 99 % del contenido estomacal. Este alimento, sin embargo, podía ser reemplazado por diatomeas, detritos vegetales, bacterias, etc., cuando la densidad de dinoflagelados descendía en el área. Además se ha podido comprobar que M. californianus está capacitado para ingerir plancton en general, así como también productos de desintegración vegetal y animal (clo-

roplastos, gránulos de almidón, sedas, glóbulos de aceite y partículas proteicas), que aparentemente podrían constituir una parte fundamental de la dieta (Coe y Fox, 1942). Zobell y Feltham (1958), por su parte, lograron cultivar exitosamente ejemplares de Mytilus californianus alimentados exclusivamente con cultivos de bacterias.

Mytilus platensis juega un papel muy importante en el ambiente portuario ya que su mecanismo de filtración de partículas no sólo está vinculado con su actividad alimentaria, sino que también actúa en los procesos de biodeposición o biosedimentación. Este proceso es sumamente importante en los ambientes portuarios y estuariales, pues a través de este mecanismo la deposición de las partículas en suspensión sobre el fondo, es aproximadamente ocho veces mayor que la que se produce exclusivamente por el efecto de la gravedad (Bastida, 1971 a).

Si bien hasta el presente no se han realizado estudios sobre la tasa de bombeo y eficiencia de filtración en Mytilus platensis, es probable que esta especie se comporte en forma similar a M. edulis en la cual este valor oscila entre 0,16 y 1,9 l/h, según los resultados obtenidos por diversos autores (Jørgensen, 1966; Willemsen, 1952; Davids, 1964).

En cuanto al poder de retención de las partículas a través de los mecanismos de filtración en Mytilus edulis, se ha observado que es capaz de retener aquellas desde un tamaño de dos micrones, con gran eficiencia (Jørgensen y Golberg, 1965; Vahl, 1972).

Esto puede dar una clara idea del importante papel que juegan los mitílidos en las áreas que, como el puerto de Mar del Plata, reciben un aporte muy elevado de materia orgánica particulada y en la cual tienen lugar a lo largo del año importantes floraciones de fitoplancton.

Idotea baltica (fig. 3, tabla I)

La mayor parte de los estudios referentes a los hábitos tróficos de isópodos han sido realizados sobre el género Idotea. Las distintas especies que lo forman integran generalmente comunidades con clara dominancia de elementos vegetales, entre los cuales suelen encontrar refugio y obtener

su sustento básico, aunque también pueden aprovechar restos de animales muertos o incluso actuar esporádicamente como predadores.

Naylor (1955) en su análisis bibliográfico sobre la alimentación de varias especies del género, concluye que el espectro trófico y el comportamiento alimentario puede llegar a ser muy variable. En algunos casos se comportan como consumidores primarios típicos, otras veces como necrófagos y otras como predadores sobre celenterados, briozoos o sobre ejemplares de su misma especie. Este último fenómeno se ve acentuado durante los períodos de muda de sus congéneres.

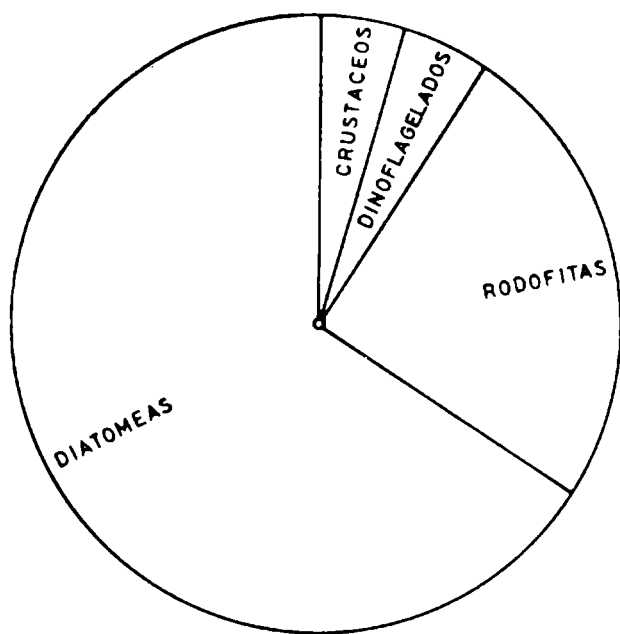
Los distintos tipos de comportamiento alimentario se presentan frecuentemente en forma combinada, por lo cual se puede concluir que se trata de una especie omnívora, que ingiere volúmenes importantes de alimento y que está incapacitada para filtrar partículas en suspensión. Por otra parte la estructura de las piezas bucales de este género de isópodos, al igual que su funcionamiento, recuerda notablemente a la de Ligia oceanica cuyo régimen alimentario es también omnívoro.

La dieta de los ejemplares de Idotea baltica del puerto de Mar del Plata está constituida por varias especies de diatomeas, rodofitas (probablemente Polysiphonia), restos de crustáceos y unos pocos elementos de origen planctónico como Dictyocha y Exuviaella que, como ya mencionamos, no suelen aparecer en la dieta de este isópodo. Cabe destacar la ausencia de detrito en el espectro trófico de esta especie, alimento que resulta básico para la mayor parte de las especies que integran el fouling.

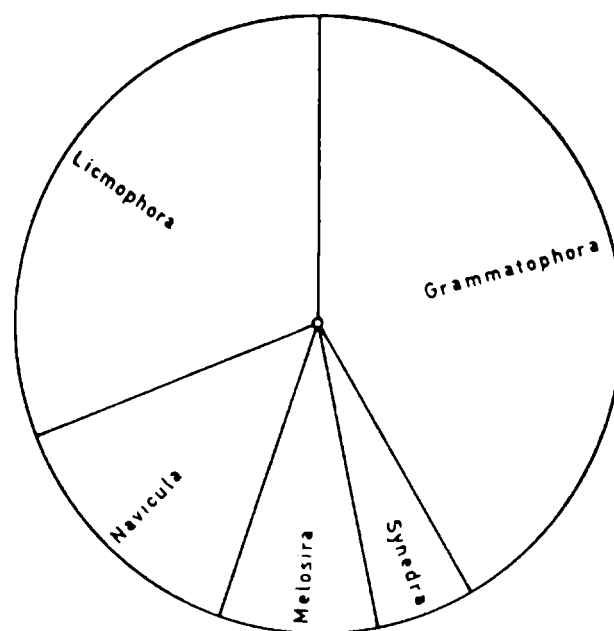
En todos los especímenes analizados la diatomea Grammatophora estuvo abundantemente representada, siguiéndole en importancia Licmophora y rodofitas.

La asociación de estos tres rubros en la dieta no es un hecho circunstancial, pues la mayor parte de los ejemplares coleccionados se encontraban entre las ramificaciones de Polysiphonia que presentaba como epífitas a las diatomeas mencionadas anteriormente.

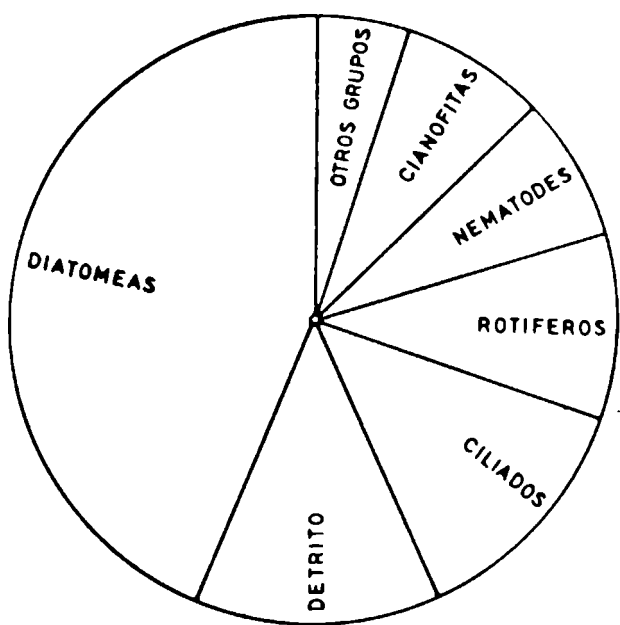
Uno de los antecedentes importantes acerca de la alimentación de Idotea baltica lo constituyen los estudios realiza-



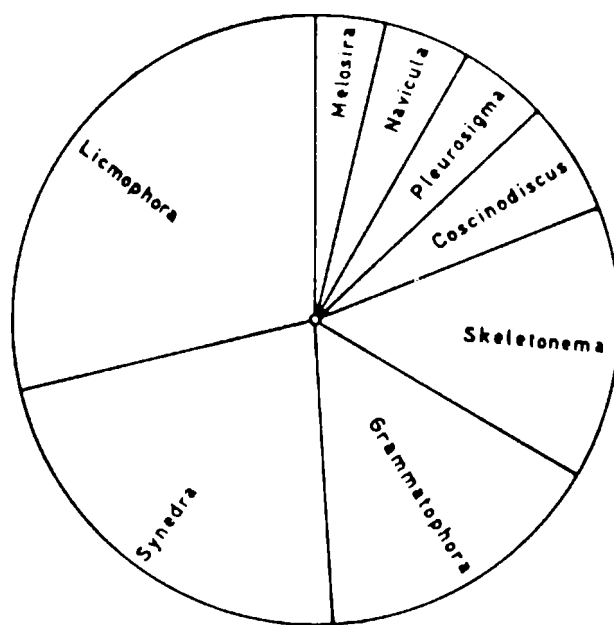
Espectro trófico de *Idotea baltica*



Participación de diatomeas en la dieta de *Idotea baltica*



Espectro trófico de *Sphaeroma cf. serratum*



Participación de diatomeas en la dieta de *Sphaeroma cf. serratum*

Fig. 3

dos por Jansson (1967) sobre la comunidad de Cladophora. Dicha autora describe a este isópodo como "ramoneador" de filamentos algales, si bien en ejemplares pequeños (2 mm de largo) los elementos principales de la dieta están constituidos por diatomeas y no por algas superiores. Esta diferencia en la dieta de juveniles y adultos parece tener gran importancia en su ciclo biológico, ya que pudo demostrarse experimentalmente que la eliminación de diatomeas en la dieta de ejemplares juveniles aumentaba los índices de mortalidad (Jansson, op.cit.).

Las características de las deyecciones de los ejemplares estudiados coinciden perfectamente con las descripciones de Jansson (1967), quien sostiene que un ejemplar de Idotea baltica necesita ingerir 40 mm de filamento algal para aumentar su largo de 2 a 8 mm durante su desarrollo extramarsupial.

Los estudios de Cruz (1960), indican que este isópodo se alimenta preferentemente de Fucus en la zona de Woods Hole, aunque también puede atacar a varios tipos de crustáceos grandes, de más de la mitad de su propia talla, o inclusive de su mismo tamaño inmediatamente después de la muda. En base a este comportamiento y al hecho de que también ingiere diversos animales muertos, el mencionado autor concluye que se trata de una especie de régimen omnívoro.

Sphaeroma cf. serratum (fig. 3, tabla I)

Es el isópodo más importante de las comunidades incrustantes del puerto de Mar del Plata, llegando a ser el organismo dominante en muchos sectores.

Sphaeroma cf. serratum es un componente típico del piso mediolitoral y en la balsa experimental suele estar bien representado sobre el panel de línea. En épocas anteriores al presente ensayo esta especie colonizaba exclusivamente los paneles acumulativos, es decir aquellos que tenían más de un mes de inmersión y presentaban un fouling con cierto grado de desarrollo. Actualmente puede encontrárselo también sobre los paneles mensuales debido al notable incremento que han alcanzado sus poblaciones en el área portuaria. Un índice de este incremento numérico está dado por la acción competitiva que ha tenido lugar con otras especies, como por ejemplo Cyrtograpsus angulatus y C. al-

timanus, a las cuales ha logrado desplazar de ciertos sectores.

En la dieta de Sphaeroma las diatomeas juegan un papel muy importante y están representadas por varios géneros que, en su conjunto, arrojan un porcentaje de frecuencia de aparición de aproximadamente el 50 %. Le sigue en importancia el detrito y, entre los componentes animales, los protozoos ciliados, rotíferos y nematodos.

El espectro trófico de este isópodo fue determinado en base al análisis de numerosos lotes, provenientes de distintas áreas del puerto.

Efectuando una comparación de los mismos pudo determinarse que la dieta de la especie puede ser muy variable, tanto en calidad como en cantidad de alimento ingerido.

Es probable que la adaptación de este isópodo a ingerir diferentes alimentos constituya uno de los factores que han posibilitado su amplia distribución geográfica y su capacidad para vivir en ambientes de elevada contaminación.

Corophium sp. (fig. 4, tabla II)

La dieta de este anfípodo ha resultado coincidente con las observaciones efectuadas sobre otros miembros de la familia Corophiidae, caracterizados por consumir fundamentalmente detritos.

De los 52 ejemplares analizados, 50 presentaron detrito en su contenido gástrico (22,5 % de frecuencia de aparición), si bien siempre en poca cantidad.

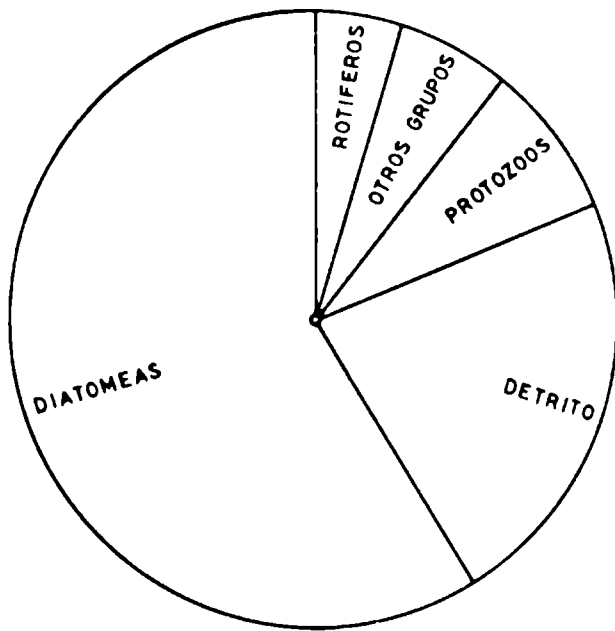
Las diatomeas constituyen otro de los alimentos fundamentales en la dieta de nuestro Corophium. En las distintas muestras analizadas ha variado el género de la diatomea dominante, pero siempre alguna de ellas ha estado presente en forma abundante o, al menos, frecuente. Esta variación en la dominancia siempre estuvo condicionada por los ciclos de colonización de los diversos géneros. Entre ellos los más importantes han sido Synedra, Skeletonema y Licmophora (17,9; 14,2 y 13,4 % de frecuencia de aparición respectivamente).

La sumatoria de los porcentajes de frecuencia de aparición

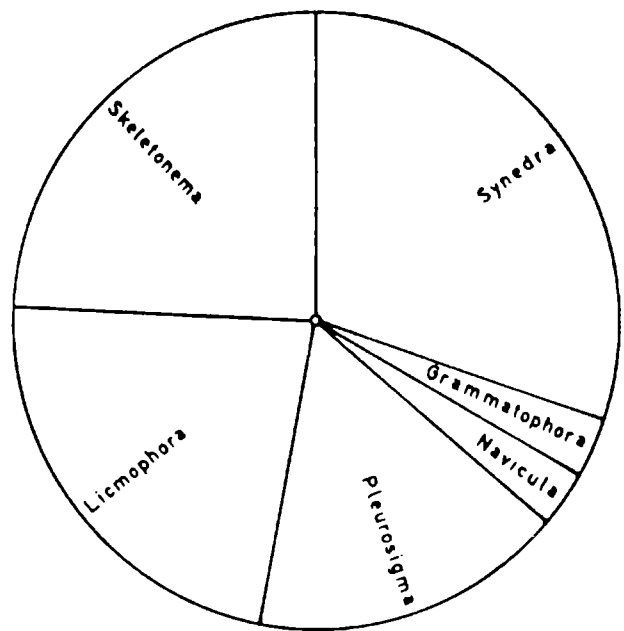
T A B L A II
ESPECTRO TRÓFICO DE LAS ESPECIES ANALIZADAS
PORCENTAJE DE FRECUENCIA DE APARICIÓN DE CADA UNO DE LOS RUBROS ALIMENTARIOS

Contenido gástrico	Especies analizadas						
	<u>Cerophium</u> sp.	<u>Balanus</u> amphitrite	<u>Balanus</u> trigonus	<u>Cyrtogasterus</u> angulatus	<u>Cyrtogasterus</u> altissimus	<u>Larvas</u> quironomidos	<u>Ciona</u> intestinalis
<u>Achnanthes</u>	-	-	-	-	4,76	-	-
<u>Amphora</u>	0,74	-	-	-	-	-	-
<u>Asterionella</u>	-	1,04	5,26	-	-	-	7,14
<u>Biddulphia</u>	-	-	-	-	-	-	4,76
<u>Coccinodiscus</u>	-	3,12	5,26	2,24	9,52	-	6,55
<u>Diatomea</u> indet.....	-	-	-	3,37	-	-	-
<u>Entopyla</u>	-	-	-	-	-	13,20	-
<u>Grammatophora</u>	1,49	1,04	5,26	4,49	9,52	26,41	0,89
<u>Licnophora</u>	13,43	5,20	5,26	7,86	14,28	5,46	7,73
<u>Melosira</u>	-	-	-	2,24	-	-	-
<u>Navicula</u>	1,49	-	-	5,61	9,52	20,75	-
<u>Nitzschia</u>	-	-	-	-	-	-	4,76
<u>Pleurosigma</u>	9,76	2,08	-	-	-	-	6,84
<u>Rhizosolenia</u>	-	-	-	-	-	-	4,76
<u>Skeletonema</u>	14,17	6,24	10,52	-	4,76	-	8,03
<u>Stephanopyxis</u>	-	-	-	-	-	-	-
<u>Synedra</u>	17,91	21,84	21,04	1,12	-	1,88	5,35
<u>Thalassionema</u>	-	-	-	-	-	-	3,87
<u>Cianofitas</u>	-	8,32	-	-	-	-	-
<u>Clorofitas filamentosas</u>	-	-	-	5,61	-	-	-
<u>Enteromorpha</u>	-	-	-	-	-	31,88	-
<u>Rodofitas</u>	-	-	-	-	-	1,88	-
<u>Restos algas indet.</u>	-	3,20	-	10,11	-	-	-

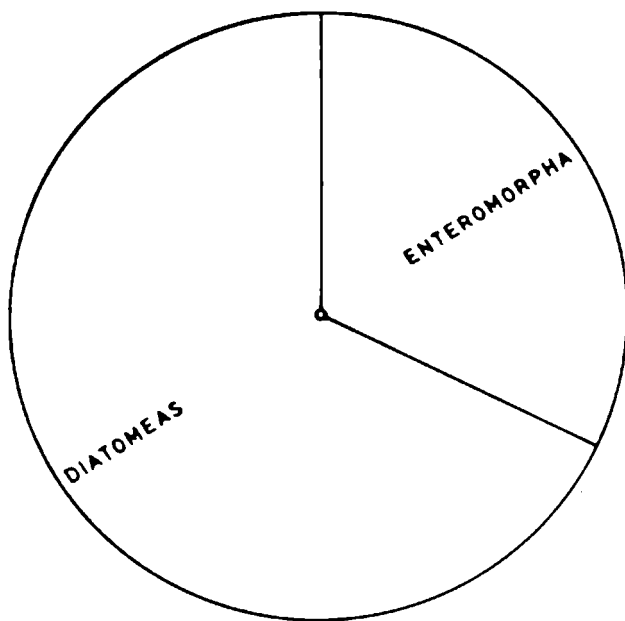
Detrito.....	22,38	26,00	26,30	26,96	14,28	-	8,33
<u>Ciliados libres indet.</u>	-	-	-	-	-	-	-
<u>Ciliados aéiles indet.</u>	-	-	-	-	-	-	-
<u>Dictyochea</u>	-	-	-	-	-	-	0,60
<u>Dinophysis</u>	-	-	-	-	-	-	0,89
<u>Exuviasella</u>	2,91	4,16	5,26	-	-	-	6,25
<u>Favella</u>	-	-	-	-	-	-	2,08
<u>Foraminiferos</u>	-	-	-	-	-	-	-
<u>Helicostomella</u>	-	3,12	-	-	-	-	3,57
<u>Peridinium</u>	-	-	-	-	-	-	4,46
<u>Suctorios</u>	1,49	-	-	-	-	-	-
<u>Tintinnopsis</u>	-	1,04	-	-	-	-	3,65
<u>Tintínidos indet.</u>	0,74	-	-	-	4,76	-	-
<u>Vorticella</u>	2,91	4,16	-	-	-	-	-
<u>Zoothamnium</u>	-	4,16	5,26	-	9,52	-	1,48
<u>Campanuláridos</u>	-	-	-	-	-	-	-
<u>Nematodes</u>	3,73	1,04	-	2,24	9,52	-	1,78
<u>Rotíferos</u>	4,47	1,04	-	1,12	9,52	-	0,30
<u>Larvas poliqueto indet.</u>	-	-	-	-	-	-	-
<u>Larvas Polydora</u>	0,74	-	-	-	-	-	-
<u>Anfipodos</u>	-	-	-	4,49	-	-	0,30
<u>Copepoditos</u>	-	-	-	-	-	-	1,19
<u>Copépodos harpacticoides</u>	1,49	1,04	5,26	1,12	-	-	0,89
<u>Copépodos ciclopoideos</u>	-	-	-	-	-	-	0,30
<u>Crustáceos indet.</u>	-	-	5,26	14,60	-	-	0,30
<u>Idotea</u>	-	-	-	1,12	-	-	-
<u>Nauplii de cirripedios</u>	-	-	-	-	-	-	0,60
<u>Sphaeroma</u>	-	-	-	6,74	-	-	0,30



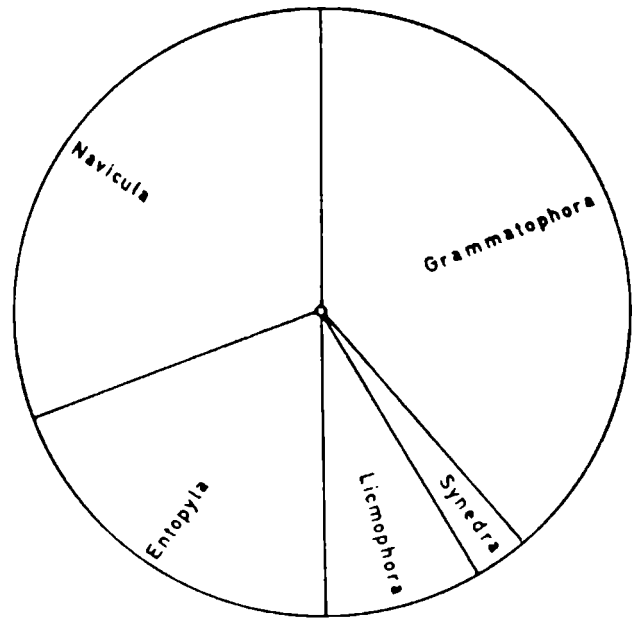
Espectro trófico de *Corophium* sp.



Participación de diatomeas en la dieta de *Corophium* sp.



Espectro trófico de *Chironomidae* (larvas)



Participación de diatomeas en la dieta de *Chironomidae* (larvas)

Fig. 4

de la totalidad de los géneros de diatomeas registrados arroja un valor de 59,0 % que, en cierta forma, enmascara gráficamente el rol del detrito en la alimentación de este anfípodo.

El resto de la dieta de Corophium en el puerto de Mar del Plata está integrada por protozoos, rotíferos, nematodos, copépodos harpacticoideos, típicos organismos del sustrato en que vive este anfípodo. El mismo está formado por un barro de poca consistencia, con alto contenido de materia orgánica y que se deposita tanto sobre el panel experimental como sobre otros organismos (hidrozoos, briozoos, etc.).

Cabe ahora determinar si la ingestión de las diatomeas y los otros organismos por parte de Corophium se realiza en forma selectiva o bien si son incorporados junto con el detrito.

De nuestras observaciones en vivo podemos deducir que en este anfípodo existen dos mecanismos de ingestión de alimento. Uno de ellos tiene lugar mientras el animal abandona su habitáculo tubular y deambula a corta distancia del mismo, raspando el detrito depositado con su primer par de gnatópodos o con el segundo par de antenas. En los casos en que logra tomar partículas suficientemente grandes, éstas son conducidas directamente a la boca con la ayuda de los artejos terminales de los gnatópodos.

El otro mecanismo de ingestión tiene lugar cuando los ejemplares permanecen en su habitáculo y consiste en captar partículas en suspensión o resuspendidas por la corriente respiratoria de los individuos. En este caso las sedas de los dos primeros pares de gnatópodos y de las piezas bucales juegan un papel muy importante.

Estas observaciones preliminares coinciden bastante bien con la de otros autores que han estudiado el comportamiento trófico de Corophium volutator (Hart, 1930; Meadows y Reid, 1966).

Balanus amphitrite (fig. 5, tabla VI)

Como ya ha sido mencionado en trabajos previos, los ci-

irripedios constituyen organismos incrustantes altamente perjudiciales, tanto por la acción mecánica que ejercen sobre las películas protectoras, como por su alta resistencia a los tóxicos.

Entre las diversas especies registradas sobre la balsa experimental, Balanus amphitrite es la más abundante y la que presenta una mayor distribución vertical. Las poblaciones portuarias de esta especie alcanzan un desarrollo inusitado debido a varios factores propios del área, en particular aquellos que condicionan la disponibilidad alimentaria.

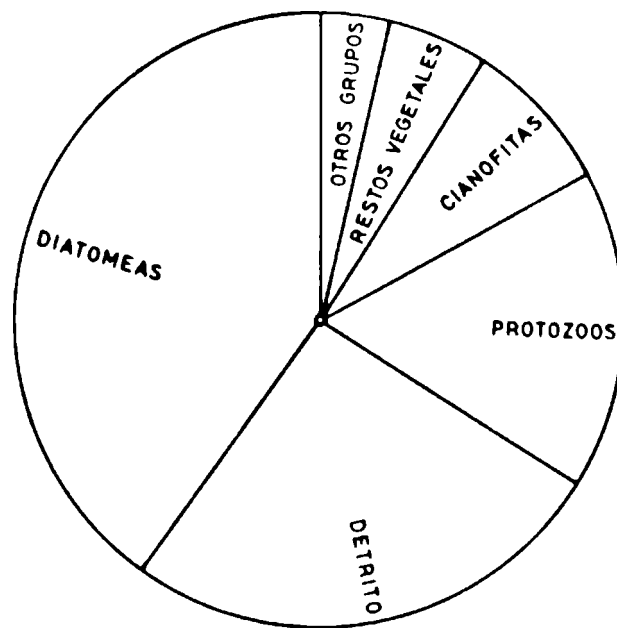
La dieta de Balanus amphitrite en el puerto de Mar del Plata está integrada aproximadamente en un 50 % por elementos vegetales. De éstos, las diatomeas son los más importantes.

Es llamativo el hecho de que la mayor parte de los géneros identificados de diatomeas sean de hábitos bentónicos. Este es el caso de Synedra, que es la más abundante de las diatomeas presentes en el contenido gástrico. El único género de hábitos planctónicos que se ha observado es Skeletonema, segundo en importancia en la dieta de este cirripedio.

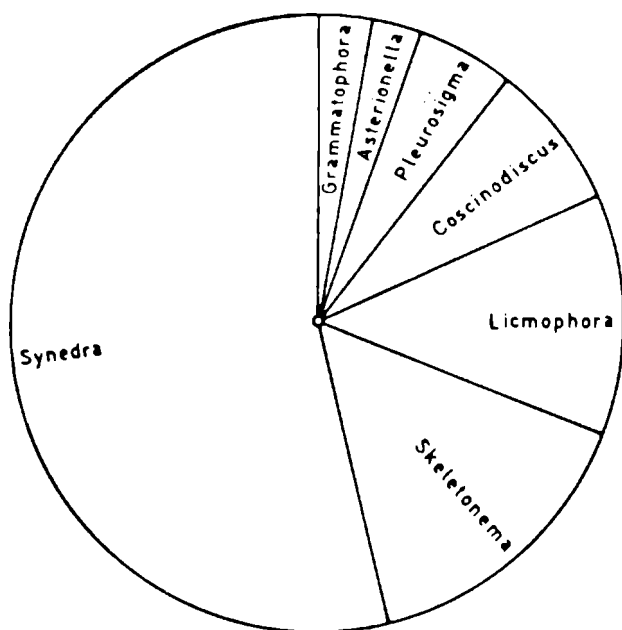
Los protozoos son los componentes animales que más frecuentemente constituyen su alimento. Otros organismos de mayor talla, como rotíferos y nematodos, suelen estar escasamente representados.

El detrito orgánico juega un papel importante en la dieta de Balanus amphitrite, estando presente en la totalidad de los ejemplares analizados, si bien siempre en reducidas cantidades. La importancia de este rubro alimentario queda levemente enmascarada en la graficación correspondiente por computarse la sumatoria de los porcentajes de frecuencia de aparición de las diversas diatomeas registradas.

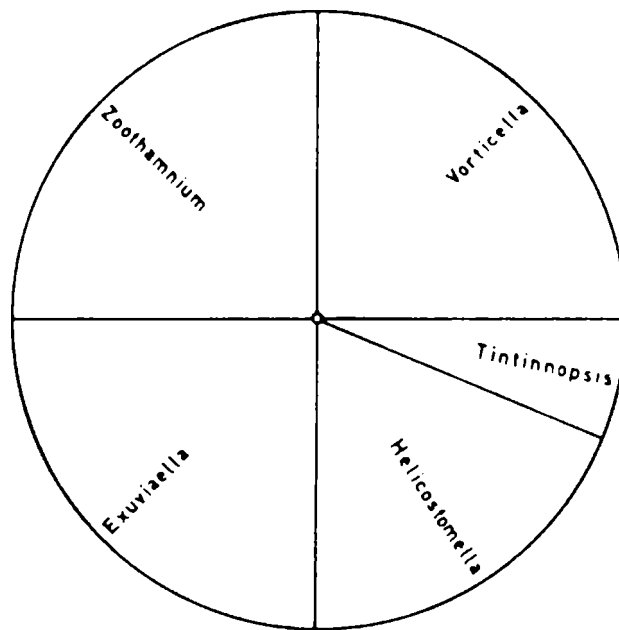
Analizando el origen de cada uno de los rubros que integran la dieta de Balanus amphitrite, hemos llegado a la conclusión que los elementos de hábitos planctónicos presentan una frecuencia de aparición del 15,6 %, mientras que el porcentaje de aquellos de hábitos bentónicos es del 44,6 %. Cabe destacar que en este análisis no se ha considerado la participación del detrito, debido a la imposibilidad de determinar si el mismo ha sido ingerido depositado en en suspensión.



Espectro trófico de Balanus amphitrite



Participación de diatomeas en la dieta de Balanus amphitrite



Participación de protozoos en la dieta de Balanus amphitrite

Fig. 5

La dominancia de alimentos de origen bentónico en la dieta de esta especie se debe fundamentalmente a la ubicación espacial que tienen los cirripedios con respecto al resto de los componentes de la comunidad, más que a las características propias de su mecanismo de alimentación. Sabemos que en el fouling los procesos de epibiosis son muy complejos (Bastida, 1971 a, Bastida et al., 1974) y los cirripedios tienden a ser cubiertos por diversos epibiontes.

En base a nuestras experiencias sobre cultivo de esta especie en laboratorio, podemos concluir que se trata de un organismo sin mayores exigencias en cuanto al tipo de dieta, salvo en lo que se refiere al tamaño de las partículas. Durante su desarrollo larval es posible alimentarlos exclusivamente con cultivos uniespecíficos de diatomeas y lo mismo sucede durante los estados juveniles. En el caso de ejemplares adultos hemos podido recurrir a dietas de origen vegetal, polvo de hígado, cultivos de Artemia salina, etc.

Balanus trigonus (tabla II)

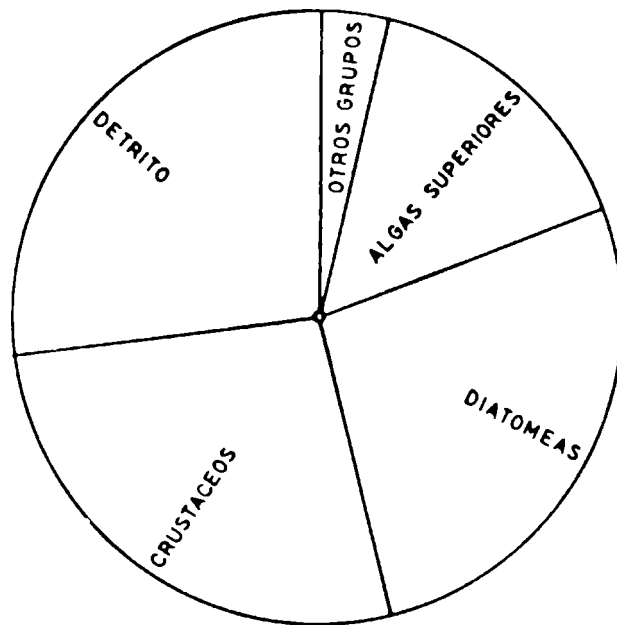
A los efectos de comparar esta especie con Balanus amphitrite, fueron analizados unos pocos ejemplares. Los datos obtenidos indican que ambos cirripedios tienen un régimen alimentario muy semejante.

En lo relativo a las experiencias de cultivo en laboratorio, se ha llegado a idénticos resultados que con B. amphitrite.

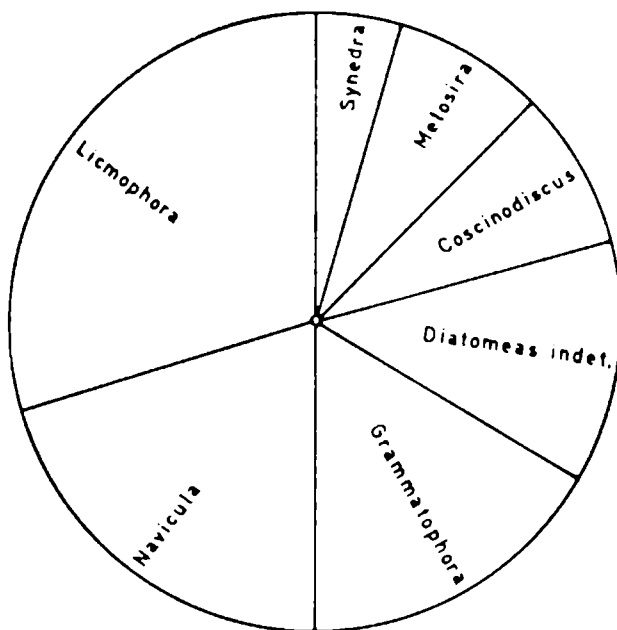
Cyrtograpsus angulatus (fig. 6, tabla II)

Es el braquiuro más importante de las comunidades bentónicas del puerto de Mar del Plata. Su presencia en la balsa experimental se registra preferentemente sobre los paneles acumulativos, ya que el desarrollo que en ellos alcanza el fouling brinda el refugio requerido por esta especie.

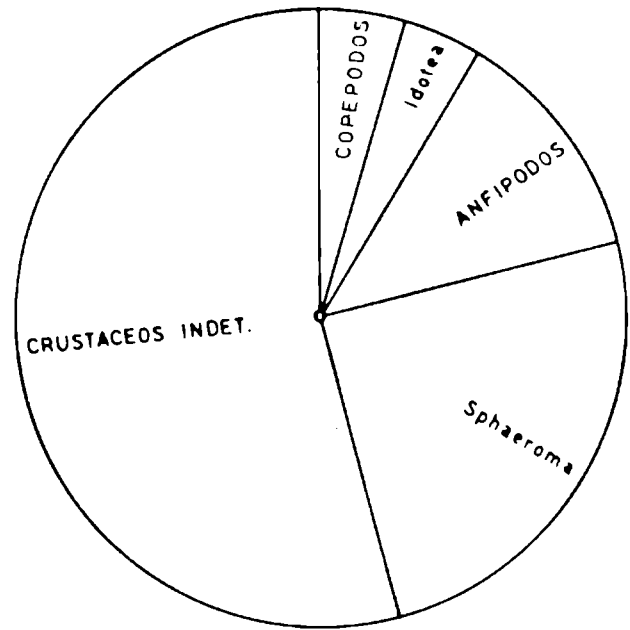
Sin embargo, la permanencia de Cyrtograpsus angulatus sobre los sustratos flotantes es limitada, pues a medida que alcanzan tallas grandes tienden a desprenderse y caer al fondo. Consecuentemente su acción trófica sobre la comunidad incrustante se restringe principalmente a sus etapas juveni-



Espectro trófico de *Cyrtograpsus angulatus*



Participación de diatomeas en la dieta de *Cyrtograpsus angulatus*



Participación de crustaceos en la dieta de *Cyrtograpsus angulatus*

Fig. 6

les y prepúberes.

La dieta de este cangrejo en el área portuaria es muy amplia: el detrito constituye un alimento importante pues aparece aproximadamente en el 50 % de los ejemplares analizados, hecho que coincide con observaciones realizadas en la población de Cyrtograpsus angulatus de la albufera Mar Chiquita (Olivier et al., 1971). Como en otros casos ya señalados, la importancia del detrito queda en parte reducida en la graficación correspondiente.

Los crustáceos juegan también un papel importante en la alimentación de Cyrtograpsus angulatus, ya que en más del 50 % de los contenidos gástricos analizados se han registrado diversas especies de este grupo, al igual que restos indeterminados pertenecientes al mismo. Entre los géneros identificados podemos citar a Sphaeroma y Corophium como los más importantes.

Otros elementos animales de la dieta, como por ejemplo rotíferos y nematodos, tienen una mínima participación en la alimentación de Cyrtograpsus angulatus.

El alimento de origen vegetal también constituye una buena parte de la dieta y está representado por diatomeas, algas superiores y restos no identificados. Entre las diatomeas, Licmophora, Navicula y Grammatophora son las más importantes. Cabe señalar que todos los géneros encontrados son típicamente bentónicos, hecho que pone de manifiesto los hábitos de este cangrejo en la búsqueda de su alimento y su posible incapacidad para filtrar partículas u organismos en suspensión, de la misma forma que lo mencionado anteriormente para Idotea baltica.

Como complemento para el conocimiento de los hábitos tróficos de Cyrtograpsus angulatus se hicieron observaciones de sexo, talla, grado de repleción del tubo digestivo y presencia de heces en los ejemplares analizados, a los efectos de determinar si existía alguna correlación entre estos factores y la alimentación.

En base al análisis correspondiente y a la aplicación de tests estadísticos de significación, ha podido determinarse que no existe vinculación entre el sexo y el tipo o la cantidad de alimento ingerido. Cabe aclarar que en el mate-

rial estudiado no se encontraron hembras sexualmente maduras, en cuyo caso hemos podido comprobar que el ritmo de alimentación desciende.

La talla de los ejemplares, en cambio, parece tener una relación más directa con el estado de repleción del tubo digestivo, puesto que los ejemplares más pequeños son aquellos que más frecuentemente carecen de contenido gástrico en las muestras analizadas.

Cyrtograpsus altimanus (tabla II)

Le sigue en importancia a Cyrtograpsus angulatus, si bien en los últimos tiempos las poblaciones han tendido a reducirse por competencia con Sphaeroma cf. serratum.

Sobre balsa experimental, se lo encuentra también preferentemente en los paneles acumulativos, en donde el fouling está desarrollado y puede brindar refugio.

En Cyrtograpsus altimanus está más desarrollado que en C. angulatus el hábito de buscar refugio, y en general suele deambular mucho menos que este último.

A los efectos de completar la información previa sobre los hábitos tróficos de la especie (Bastida, 1971 a) se pudieron analizar unos pocos ejemplares, lo cual reveló una dieta bastante semejante a la de C. angulatus, si bien con algunas características diferentes cuando se ubican en el cuarto nivel trófico.

Larvas de quironómidos (fig. 4, tabla II)

Las larvas de estos insectos se distribuyen a lo largo del cinturón algal de Enteromorpha (E. instestinalis, E. prolifera, etc.) que tipifica al piso mediolitoral del área marplatense y zona portuaria. Los característicos habitáculos de los quironómidos se adhieren a los filamentos de dichas clorofitas y siempre se recubren con gránulos de arena y detrito orgánico. Esta distribución es semejante a la observada en la costa atlántica europea para Clunio marinus (Olander y Palmen, 1968).

La dieta de las larvas que hemos analizado estaba constituida en su totalidad por elementos vegetales; entre ellos

el alga Enteromorpha que resultó ser el alimento más importante, tanto por su abundancia como por su frecuencia de aparición. En cuanto a las diatomeas, las más importantes fueron Grammatophora y Navicula, pero siempre menos abundantes que la clorofita recién mencionada.

Aparentemente, estos quironómidos poseerían ciertos mecanismos de selectividad del alimento. Un ejemplo lo constituye el hecho de que cuando Grammatophora está presente en la zona en poca cantidad, la misma no es reemplazada cuantitativamente por ningún otro género de diatomea.

Los datos de Jansson (1967) sobre los quironómidos que habitan el cinturón de Cladophora coinciden bastante bien con nuestras observaciones, ya que menciona la presencia de algas verdes en los contenidos gástricos de los ejemplares de mayor talla y de diatomeas en aquellos más pequeños.

Cabe mencionar que existen muy pocas referencias sobre la ecología trófica de los quironómidos marinos, debido a que la mayor parte de las larvas habitan aguas continentales. Entre estos últimos existen variados tipos de alimentación. Algunos son herbívoros, alimentándose de algas y diatomeas, otros son carnívoros predadores y detritívoros, si bien una misma especie puede cambiar de dieta a lo largo del año (Kajak y Warda, 1968; Armitage, 1968).

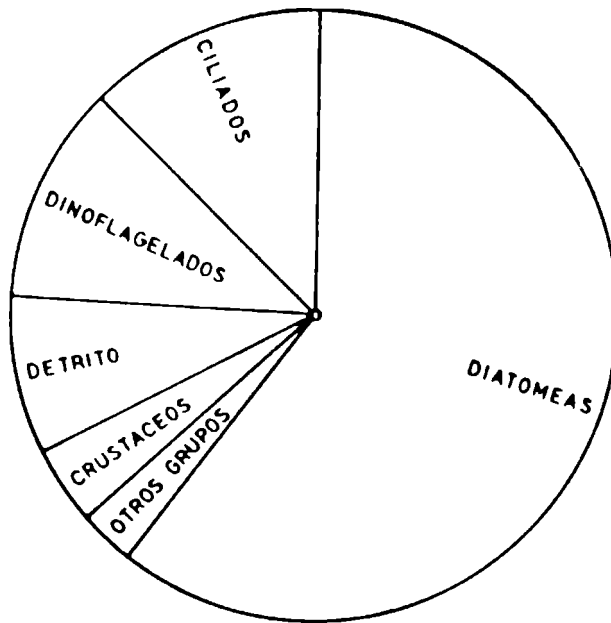
Ciona intestinalis (fig. 7, tabla II)

Es el tunicado más importante de toda el área portuaria y caracteriza a través de su dominancia los estados más evolucionados del fouling.

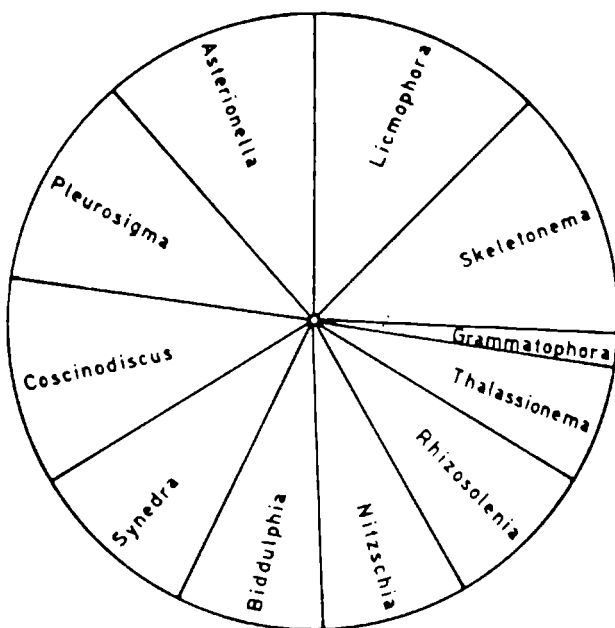
A su vez, Ciona intestinalis, es el organismo bentónico de mayor trascendencia en los procesos de biodeposición del puerto de Mar del Plata, como se ha podido comprobar en ensayos de laboratorio (Bastida, 1971 a) y como lo demuestran las características de los contenidos gástricos analizados.

Como es típico en gran parte de los tunicados, el detrito juega un papel fundamental en la dieta, y el mismo ha estado presente en forma abundante en la totalidad de los ejemplares estudiados.

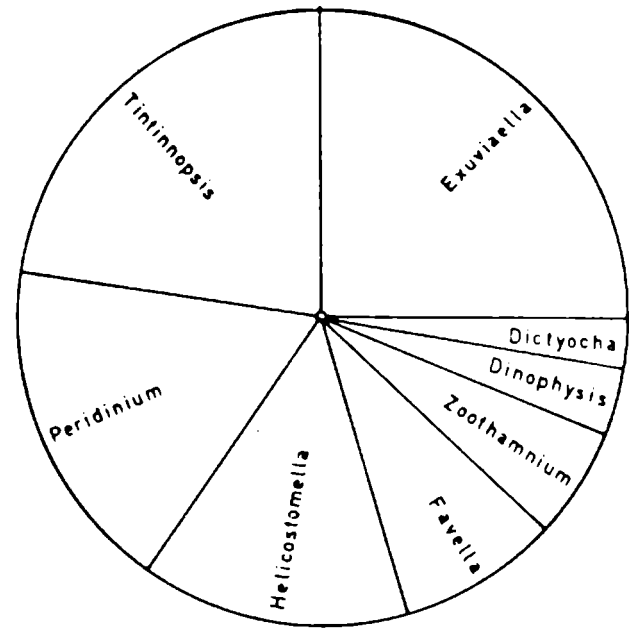
Las diatomeas constituyen otro alimento de gran impor-



Espectro trófico de *Ciona intestinalis*



Participación de diatomeas en la dieta de *Ciona intestinalis*



Participación de protozoos en la dieta de *Ciona intestinalis*

Fig. 7

tancia en la dieta de Ciona intestinalis y están representadas por once géneros, de los cuales Skeletomena es el más frecuente. La sumatoria de los porcentajes de frecuencia de aparición de todos los géneros enfatizan, en el gráfico correspondiente, el papel de las diatomeas.

Los alimentos de origen animal son menos importantes que los vegetales, si bien están bastante diversificados. Entre ellos, los protozoos son los más importantes.

Llama la atención en el análisis del contenido gástrico de esta especie, el rango que existe en el tamaño de las partículas ingeridas, siendo capaz de retener desde las de pocos micrones hasta algunas de más de un milímetro.

Debido al amplio espectro trófico de Ciona intestinalis se consideró interesante poder conocer en qué proporción los organismos de hábitos planctónicos y bentónicos participaban en su alimentación. Para ello se confeccionó una lista agrupando a las diversas especies por sus hábitos y con sus porcentajes de frecuencia de aparición correspondientes. La comparación de los dos grupos resultantes, indica que las especies planctónicas son las más importantes en la dieta de Ciona intestinalis (59,0 %).

El detrito no fue considerado en la confección de la mencionada tabla, pero cabe destacar que el mismo es incorporado en la dieta exclusivamente en forma de partículas en suspensión, e ingresa sin mayor selectividad con el flujo de agua producido por el tunicado.

CARACTERISTICAS DE LA TRAMA TROFICA

La información obtenida durante el desarrollo del presente trabajo sobre la dieta alimentaria de diversas especies del fouling, unida a los estudios preliminares sobre el tema (Bastida, 1971 a; Bastida et al., 1971) nos permitió esbozar una trama trófica muy detallada de las comunidades incrustantes del puerto de Mar del Plata (fig. 8).

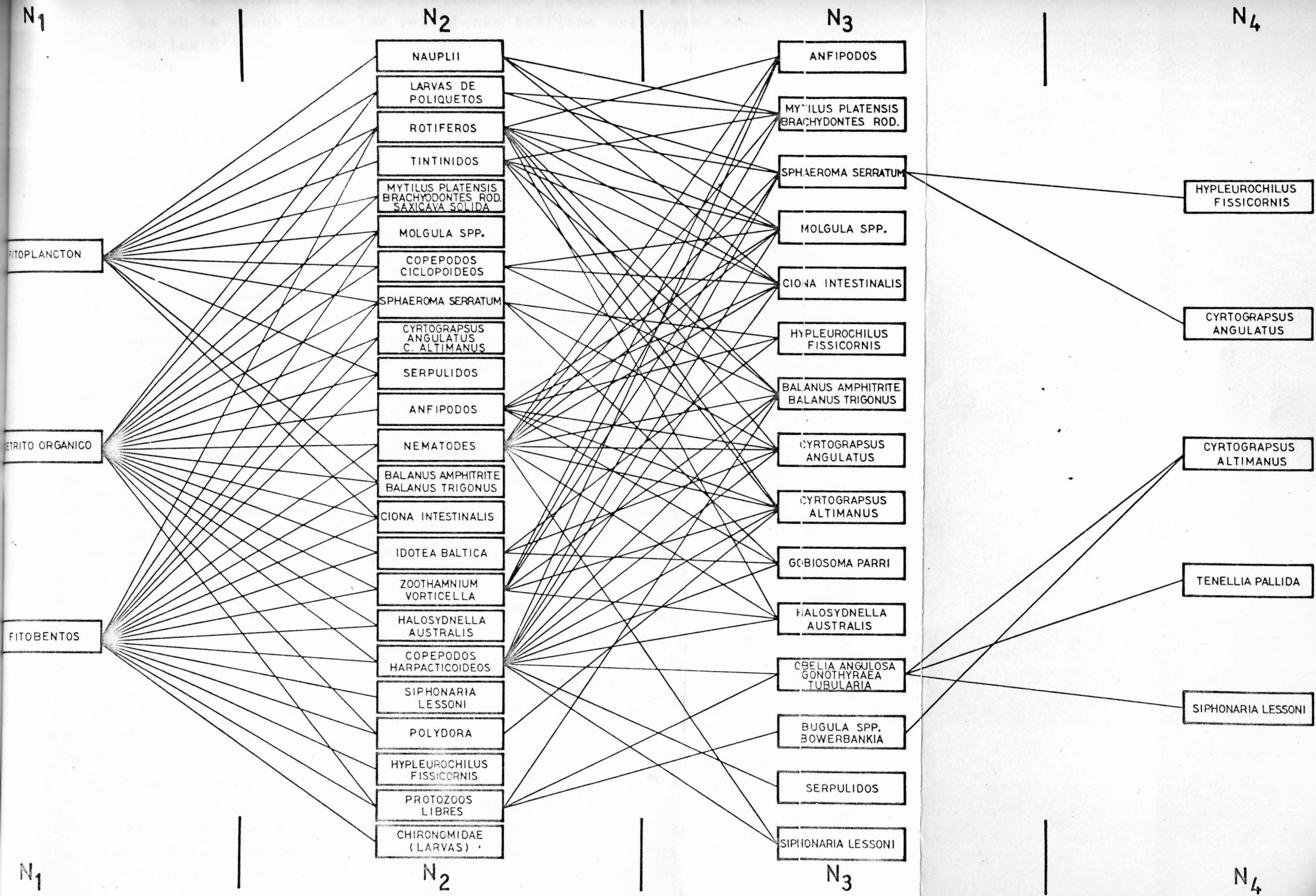


Fig. 8

Cabe señalar que por cuestiones de practicidad se incluyen en la trama todas las relaciones tróficas existentes entre las diversas especies en cada uno de los niveles tróficos, expresadas éstas por rectas. Es decir que en la trama consta exclusivamente la relación trófica detectada y no la importancia real de la misma, para ello será necesario recurrir a las tablas y figuras correspondientes a cada una de las especies analizadas.

En la diagramación de la trama se optó además por seguir el criterio clásico de agrupar productores primarios y detritos en el nivel 1 (Odum, 1959; Margalef, 1962; Olivier et al., 1968; Penchaszadeh, 1975).

Dentro de los productores primarios se hace una distinción entre el fitoplancton (compuesto principalmente por diatomeas) y el fitobentos (compuestos por diatomeas bentónicas y algas superiores). Esta distinción, en lo que respecta a diatomeas, no es siempre rígida, pues debido a la poca profundidad de la zona y a períodos de marcada turbulencia se pueden producir suspensiones temporales de elementos bentónicos, así como también una deposición de elementos planctónicos en los momentos de aguas muy calmas o de muy elevada productividad.

De todas formas conviene reiterar que el fitoplancton portuario es muy importante y varias veces más abundante que el de áreas sledañas, si bien más pobre en el número de especies.

En cuanto a las diatomeas bentónicas, éstas suelen ingresar en la dieta de varias especies del fouling junto con los detritos depositados. Las algas superiores, por su parte, no constituyen un alimento fundamental, siendo muy bajo el porcentaje de especies del fouling que dependen principalmente de ellas.

El detrito orgánico es de origen múltiple y complejo. Por una parte puede mencionarse aquél de origen externo al ámbito portuario (alóctono), proveniente fundamentalmente de los desagües fabriles, sanitarios y de las embarcaciones portuarias. Por otra, debe considerarse al detrito autóctono proveniente de la degradación del plancton, de las comunidades bentónicas y de las deyecciones de ambos. Tanto el detrito alóctono como el autóctono puede encontrarse en suspensión o depositado, si-

guiendo un ciclo dinámico esbozado en estudios previos (Bastida, 1971 a).

Analizando el primer nivel trófico (N_1), se puede observar que de los tres rubros incluidos, los detritos y el fitobentos son los fundamentales como sustento trófico del fouling. Esto explica en parte el hecho de que en aquellas zonas portuarias con poco detrito orgánico el fouling suele ser menos agresivo y de desarrollo más lento. Además, en el ámbito de nuestros estudios, ambos rubros están íntimamente asociados, ya que las diatomeas bentónicas suelen estar incrustadas en el tapiz de detrito que cubre con frecuencia cualquier sustrato artificial. La mayor parte de los organismos ingiere conjuntamente ambos alimentos y en la realidad no tienen posibilidad de seleccionarlos.

El segundo nivel trófico (N_2), integrado por los consumidores primarios, es altamente complejo debido al elevado número de organismos que se ubican en él, así como por la variedad de mecanismos de alimentación que presentan sus integrantes (filtradores, suspensívoros, sedimentívoros, herbívoros, ramoneadores, etc.). La estructura anatómica de los organismos, su movilidad y la distancia del sustrato a la que realizan la filtración, determinan diferencias alimentarias fácilmente observables. Así, por ejemplo, dentro de los organismos sésiles, los tunicados como Ciona intestinalis presentan en su contenido gástrico mayor cantidad de elementos planctónicos que otros, como los cirripedios, que están más próximos al sustrato, y por otra parte son incapaces de producir las corrientes que caracterizan a los tunicados. A su vez, entre los organismos vagantes, hay una preferencia hacia el fitobentos (Sphaeroma cf. serratum, Idotea baltica, Hallosydnella australis, Cyrtograpsus, etc.) pues sus piezas bucales no están adaptadas para captar partículas u organismos en suspensión. Tampoco se nota en el material depositado que ingieren una gran selectividad, tanto en su tamaño como en su calidad, lo que brinda posibilidades de adaptarse a dietas variables.

Esta mencionada carencia de estricta selectividad en los requerimientos tróficos de muchas de las especies del N_2 hace que estos organismos se encuentren a su vez en el tercer nivel trófico (N_3), donde se agrupan los carnívoros prima-

rios.

La incorporación de animales como alimento en forma indiscriminada, junto con vegetales y/o detrito, se observa en varios de los organismos ubicados en el tercer nivel trófico. Entre los predadores activos, o sea en los que la incorporación del alimento animal es fruto de una actitud de búsqueda o selección del alimento, podemos mencionar a Gobiosoma parri, Cyrtograpsus angulatus y C. altimanus, si bien en algunos casos sería necesario efectuar estudios más profundos al respecto.

El cuarto nivel trófico (N_4), en el cual se agrupan los carnívoros secundarios, está ocupado por cuatro rubros. Entre éstos, el caso de Tenellia pallida resulta muy interesante, pues los hidrozooos que habitualmente consume constituyen además el habitat en el que desarrollan su vida, depositan sus puestas, etc.

En cuanto a Cyrtograpsus angulatus y C. altimanus, podemos decir que a través de su dieta se expresa el comportamiento característico de cada una de las especies. Así, Cyrtograpsus angulatus, que es el más activo y agresivo, es capaz de consumir ejemplares de organismos vagantes como es el caso de Sphaeroma cf. serratum, mientras que C. altimanus, menos activo y más sedentario, consume invertebrados sésiles.

Siphonaria lessoni, si bien ubicado en este nivel, fundamenta su alimentación sobre los recursos que le brinda el N_1 , según ya se comentó oportunamente.

Hypleurochilus fissicornis puede jugar un papel importante, desde el punto de vista trófico, en las comunidades asentadas sobre construcciones portuarias fijas, pero realmente ejerce poca acción sobre las embarcaciones o balsas experimentales, donde es poco frecuente por su condición de flotabilidad y aislamiento con el fondo.

Del análisis de la trama trófica se desprenden algunos aspectos de real interés para el conocimiento de las comunidades incrustantes, tales como la importancia que tiene el detrito en la alimentación del fouling y la poca selectividad en la incorporación de los alimentos. Esto posibilita la existencia de un amplio espectro de dietas y adaptación a los cambios que se puedan producir en la comunidad (son excepción a esto

los herbívoros Siphonaria lessoni y larvas de Chironomidae y ciertos carnívoros como Tenellia pallida).

Desde el punto de vista práctico, el conocimiento trófico del fouling nos permite determinar el origen de la energía básica que sostiene a estas comunidades que, en la zona de Mar del Plata, se caracterizan por su notable agresividad y acelerado ritmo de desarrollo.

BIBLIOGRAFIA

- Armitage, P. D. (1968).- Some notes on the food of the chironomid larvae of a shallow woodland lake in South Finland. Ass. Zool. Fenn., 5 : 6-15.
- Bastida, R. (1971 a).- Las incrustaciones biológicas del puerto de Mar del Plata, período 1966/67. Rev. Mus. Arg. Cs. Nat. "B. Rivadavia", hidrobiol., 5 (2) : 205-285.
- Bastida, R. (1971 b).- 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) : 21-57.
- Bastida, R., Capezzani, D. y M. R. Torti (1971).- Fouling organisms in the port of Mar del Plata (Argentina). I Siphonaria lessoni: Ecological and biometrical aspects. Mar. Biol., 10 : 297-307.
- Bastida, R., L'Hoste, S., Spivak, E., Adabbo, H. (1974).- Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. II. Estudio de los procesos de epibiosis registrados sobre paneles mensuales. LEMIT-Anales, 3-1974, Serie II, nº 275 : 166-195.
- Barnes, H. (1959).- Stomach contents and microfeeding of some common cirripeds Can. J. Zool., 37 : 251-255.
- Boucher, G. (1972-73). Premières données écologiques sur les nématodes libres marins. Vie et Milieu, XXIII (1) : 69-100.
- Buley, H. M. (1936).- Consumption of diatoms and dinoflagellates by the mussel. Bull. Scripps inst. Oceanog. Tech. Ser., 4 : 19-27.
- Coe, W. R. y D. L. Fox (1942).- Biology of the California

- Sea Mussel (Mytilus Californianus). I. Influence of temperature, food supply, sex and age on the rate of growth. J. Exp. Zool. 90 (1) : 1-50.
- Crisp, D. J. (1964).- An assessment of plankton grazing by barnacles. Grazing in Terrestrial and Marine Environments. Blackwells Scientific Publications : 251-264.
- Cruz, A. A. de la (1960).- Observations on the feeding activity of the isopod, Idotea baltica (Pallas). Biol. Bull. Mar. Biol. Lab., Woods Hole, 119-512.
- Christiansen, H. E. (1967).- Ecology of Hidractinia echinata (Fleming) (Hydroidea, Athecata). I. Feeding Biology. Ophelia, 4 : 245-275.
- Daro, M. H. y Polk, P. (1975).- The autoecology of Polydora ciliata along the Belgian Coast. Netherlands Journal of Sea Research, 6 (1-2) : 150-140.
- Dauids, C. (1964).- The influence of suspensions of microorganisms of different concentrations on the pumping and retention of food by the mussel Mytilus edulis L. Neth. J. Res., 2 : 255-249.
- Enequist, P. (1949).- Studies on the soft-bottom amphipods of the Skagerak. Zool. Bidrag. Uppsala, 28 : 297-492.
- Fenchel, T. (1968).- The ecology of marine microbenthos. II. The food of marine benthic ciliates. Ophelia, 5 : 75-121.
- Fox, D. L. et al. (1956).- The habitat and food of the California sea-mussel. Scripps Inst. Oceanog. Tech. Ser., 4 : 1-64.
- Fox, D. L. et al. (1957).- The rate of water propulsion by the California mussel. Biol. Bull., 72 : 417-458.
- Fox, D. L. y R. Coe (1945).- Biology of the California Sea Mussel (Mytilus californianus). II. Nutrition, metabolism, growth and calcium deposition. J. Exp. Zool., 95 : 205-249.
- Gulliksen, B. y Skjaveland, S. (1973).- The sea-star, Asterias rubens L., as predator on the ascidian, Ciona intestinalis (L.) in Borgenfjorden, North-Trøndelag, Norway. Sarsia, 52 : 15-20.
- Hart, T. J. (1950).- Preliminary studies of the amphipod Corophium volutator (Pallas) J. mar. biol. Ass. U. K., 16 : 24-45.
- Jansson, A. M. (1967).- The food-web of the Cladophora-belt fauna. Helgoländer wiss. Meeresunters. 15 : 574-588.

- Jebam, D. (1975).- Preliminary observations on the influences of food and other factors on the growth of Bryozoa. Kieler Meeresforschungen XXIX (1) : 50-57.
- Jørgensen, C. B. y D. Goldberg (1955).- Particle filtration in some ascidians and lamellibranchs. Biol. Bull., 105 : 407-489.
- Jørgensen, C. B. (1966).- Biology of suspension feeding. International series of monographs in pure and applied biology, 27, Pergamon Press, 557 pp.
- Kajak y Warda (1968).- Feeding of benthic non-predatory Chironomidae in lakes. Ann. Zool. Fenn., 5 : 57-64.
- Mac Ginitie, G. E. (1941).- On the method of feeding of four pelecypods. Biol. Bull., 80 : 18-55.
- Mann, K. H. (1972).- Macrophyte production and detritus food chains in coastal waters. Mem. Ist. Ital. Idrobiol., 29, Suppl. : 555-585.
- Margalef, R. (1962).- Comunidades naturales. Publ. Esp. Inst. Biol. Mar. Univ. Puerto Rico, Mayaguez, 469 pp.
- Mauzey, K. P. (1966).- Feeding behavior and reproductive cycles in Pisaster ochraceus. Biol. Bull. 151 (1) : 127-144.
- Meadows, P. S. y A. Reid, (1966).- The behaviour of Corophium volutator (Crustacea:Amphipoda). J. Ecol., Lond., 150 : 387-599.
- Miller, M. C. (1961).- Distribution and food of the nudibranchiate mollusca of the south of the Isle of Man. J. Anim. Ecol. 30 : 95-116.
- Naylor, E. (1955).- The diet and feeding mechanisms of Idotea. J. mar. biol. Ass. U. K., 34 : 347-355.
- Odum, E. P. (1959).- Fundamentals of Ecology. W. B. Saunders Co. Ed., Philadelphia and London, 546 pp.
- Odum, H. T. (1970).- Pathways of energy flow in a south Florida estuary. Doctoral Disertation. Univ. of Miami, 162 pp.
- Olander, S. y E. Palmen (1968).- Taxonomy, ecology and behaviour of the Northern Baltic Clunio marinus. Ann. Zool. Fenn., 5 : 97-111.
- Olivier, S., Bastida, R. y M. R. Torti (1968).- Ecosistema de las aguas litorales. Serv. Hidrogr. Naval, H. 1025 : 1-45.
- Olivier, S., Escofet, A., Penchaszadeh, P. y J. M. Orensanz (1971).- Estudios ecológicos de la región estuarial de Mar Chiquita (Bs. As., Arg.). II. Relaciones tróficas interespecíficas. An. Com. Invest. Cient. Pcia. Bs. As., CXCIV (1-2): 89-104.

- Olivier, S. R. y P. Penchaszadeh, (1968).- Observaciones sobre la ecología y biología de Siphonaria (Pachysiphonaria) lessoni (Blainville 1824) (Gastropoda, Siphonariidae) en el litoral rocoso de Mar del Plata (Bs. As.). Cah. Biol. Mar., 9 : 469-491.
- Owen, G. (1964).- Feeding, in: Physiology of Mollusca, Wilbur, K. M. y C. M. Yonge eds., vol II : 1-51.
- Palmen, E. y L. Aho, (1966).- Studies on the ecology and phenology of the Chironomidae (Dipt.) of the northern Baltic. Ann. Zool. Fenn., 5 : 217-244.
- Penchaszadeh, P. (1975).- Comportamiento trófico de la estrella de mar Astropecten brasiliensis. Ecología. Asoc. Arg. Ecol., I (1) : 45-54.
- Tenore, K. y U. Dunstan (1973).- Comparison of feeding and biodeposition of three bivalves at different food levels. Mar. Biol., 21 : 190-195.
- Theisen, B. T. (1972).- Shell cleaning and deposit feeding in Mytilus edulis L. (Bivalvia). Ophelia, 10 : 49-55.
- Vahl, O. (1972).- Efficiency of particle retention in Mytilus edulis L. Ophelia, 10 : 17-25.
- Voss, N. A. (1959).- Studies on the pulmonate gastropod Siphonaria pactinata L. from the southeast coast of Florida. Bull. Mar. Sci. Gulf & Carib., 9 (1) : 84-99.
- Willemsen, J. (1952).- Quantities of water pumped by mussels (Mytilus edulis) and cockles (Cardium edule) Arch. neerl. Zool., 10 : 153.
- ZoBell, C. E. y C. B. Feltham, (1938).- Bacteria as food for certain marine invertebrates. J. mar. Res., 1 (4): 312-327.

CREACION DE UN CENTRO DE INFORMACION
PARA UN GRUPO REDUCIDO DE INVESTIGADORES

Lic. Silvia Loustau

SERIE II, Nº 330

INTRODUCCION

El LEMIT (Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas de la Provincia de Buenos Aires) es un organismo dependiente del Ministerio de Obras Públicas. Dentro del mismo existen las siguientes áreas:

- Departamento Ingeniería Eléctrica, Mecánica e Hidráulica.
- Departamento Ingeniería Civil y Tecnología de la Construcción.
- Departamento Tecnología Aplicada y Plantas Experimentales.
- Departamento Análisis y Ensayo de Materiales.

La Institución cuenta con una Biblioteca técnica general dedicada a todas las ramas del quehacer científico y técnico que se lleva a cabo en los Departamentos ya mencionados.

Dentro de los grupos que han alcanzado un importante desarrollo en el laboratorio, está el que realiza estudios relativos a problemas de corrosión de materiales y estructuras y a tratamiento y protección de superficies.

En este programa se consideran los siguientes subprogramas:

- Estudios electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión.
- Propiedades físico-químicas de películas de pintura.
- Propiedades protectoras de películas de pintura.
- Estudios sobre incrustaciones biológicas y biodeterioro en medio marino.
- Estudios en planta piloto.

A su vez los programas citados comprenden diferentes proyectos, y cada uno de éstos un conjunto de acciones. Se encuentran en desarrollo alrededor de cuarenta acciones sobre los temas mencionados.

Cada subprograma está supervisado por un responsable, trabajando en total diez y seis profesionales, cuatro técnicos, tres auxiliares y una documentalista.

Con el apoyo del LEMIT en una primera etapa, y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) posteriormente, y mediante convenios de colaboración firmados con el Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID) y el Instituto de Biología Marina (IBM), este grupo ha realizado y publicado hasta el presente más de cien trabajos de investigación sobre propiedades de pinturas y barnices, pinturas para carena anticorrosivas y antiincrustantes, incrustaciones biológicas ("fouling"), corrosión de materiales y estructuras, etc.

Además se han publicado numerosos artículos de divulgación científica, un "Estudio sobre corrosión metálica" (en colaboración con profesionales de la Comisión Nacional de Energía Atómica y del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas de la Universidad Nacional de La Plata), y otro sobre "Protección de superficies metálicas".

Contando con subsidios del CONICET y de la CIC, y aprovechando la infraestructura del LEMIT, en 1973 se creó el CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas.

MOMENTO DE LA CREACION DEL CENTRO DE INFORMACION DEL CIDEPINT

Desde la iniciación de las actividades del CIDEPINT se decidió la incorporación de un documentalista, ante la necesidad de reemplazar el método empírico por la sistematización de la información que se maneja. No resulta fácil hacer comprender a los potenciales usuarios que la documentación es un servicio común asumido por el documentalista, que filtra la información útil para que el investigador que la explota no deba consagrar entre el 10 y el 30 % de su tiempo bus-

cándola él mismo, y asegurando así (con el ahorro de tiempo) una mayor productividad en el equipo de trabajo.

Los puntos esenciales que llevaron a los integrantes del CIDEPINT a crear su propio servicio de información fueron:

a) La necesidad de ubicar rápidamente la información dentro del cúmulo de publicaciones disponibles o de posible obtención.

b) Los integrantes del equipo establecen que el servicio informativo de que disponen (conjuntamente con los otros departamentos del LEMIT) no alcanza a satisfacer sus necesidades específicas.

c) Se descubren duplicaciones xerográficas de trabajos publicados en libros o en publicaciones periódicas, se cuenta con gran cantidad de fichas de abstracts y de publicaciones periódicas, se ignora qué artículos relacionados con el trabajo que desarrolla el CIDEPINT se encuentran en las publicaciones periódicas que recibe la Biblioteca del LEMIT; todo este material bibliográfico, adecuadamente centralizado, catalogado y clasificado podrá ser diseminado, elevando así el nivel de pertinencia informativo, lo cual redundará en un mejor rendimiento del equipo de investigadores.

d) Se determina que existe una cantidad de información comercial de carácter técnico que debe ser evaluada para su posterior diseminación, cosa que no se llevo a cabo por falta de un documentalista que se ocupe de esta tarea.

e) El responsable del equipo establece que los profesionales a su cargo no mantienen un satisfactorio nivel informativo, lo cual resiente los trabajos de investigación por información insuficiente.

f) Antes de iniciar una nueva investigación es imprescindible efectuar una exhaustiva búsqueda, de tal manera de tener la seguridad de no estar actuando repetitivamente; es de importancia crear en los integrantes del equipo, este hábito de control y búsqueda, ya sea personal o delegada en el documentalista.

Si se analizan las necesidades expuestas en los puntos anteriores, se podrá deducir que el grupo de investigadores del CIDEPINT tuvo una necesidad real y básica en la creación de su

propio Centro de Información, para lograr el funcionamiento más armónico de sus diferentes áreas. Este hecho está avalado además porque en la actual fase de explosión de la documentación científica, y tomando como ejemplo el campo de la química, aparecen cada año 500.000 artículos referentes a diferentes formas de la especialidad, cifra que aumenta a un ritmo anual del 10 al 15 por ciento, duplicándose cada siete años.

BASE OPERACIONAL PREPARATORIA

Antes de dar por lanzadas todas las actividades que puede llegar a cubrir el Centro de Información del CIDEPINT se cumplieron las siguientes tareas preparatorias:

a) Definición de las necesidades de los usuarios. La selección documentaria debía hacerse para un grupo de individuos cuya formación académica era diferente, pero que trabajando en conjuntos puede caracterizarse por lo que Armand definió como "cross fertilization", es decir, la unión de ciencias recurrentes hacia un mismo fin. No existe en castellano una palabra que permita traducir esta expresión inglesa con la exactitud que merece.

b) Delimitación de las disciplinas a cubrir. Este punto queda aclarado con lo expresado precedentemente.

c) Explotación de los documentos. Se explicó anteriormente, cuando se analizaron los puntos esenciales que llevaron a los integrantes del CIDEPINT a crear su propio Centro de Información, y al observarse la situación de explotación no exhaustiva de los documentos que poseía el CIDEPINT o que se encontraban en la Biblioteca del LEMIT, que era necesaria la acción de un documentalista que elevara el nivel de pertinencia documentaria.

d) Elección del lenguaje de indización. Vista las diferentes áreas de procedencia de los investigadores, se hizo necesario establecer un lenguaje de indización documentaria, que consiste en la selección de los conceptos claves que describen un documento para posteriormente permitir la recuperación de la

información.

NIVELES DE SERVICIO

Es necesario dejar aclarado que los niveles de servicio de un Centro no dependen de imponderables, sino de los siguientes factores:

- a) Personal y preparación del mismo.
- b) Usuarios y su capacidad de adaptación ante la nueva situación que crea un Centro de Información.
- c) Presupuesto.
- d) Espacio.
- e) Equipos.

La función mínima del Centro de Información del CIDEPINT debía ser la de reunir las publicaciones dispersas en las diversas áreas; recibir las de su interés que llegan a la Biblioteca del LEMIT; revisar el material bibliográfico para establecer su pertinencia y evitar duplicaciones; mantenerse al tanto de los intereses y necesidades de los integrantes del equipo en materia de publicaciones; y finalmente, examinar con carácter selectivo los anuncios de nuevas publicaciones y a través de un intercambio hacer la correspondiente selección y efectuar los pedidos.

Posteriormente se adquirió documentación para formar colecciones especializadas, libros fotocopiados, colecciones de fotocopias y "reprints" de temas específicos, colecciones de artículos en microfilms, colecciones de folletos, etc. Todo este material fue catalogado y clasificado para su rápida recuperación y diseminación. Además, se evaluó en forma completa el acervo bibliográfico, tanto del LEMIT como del CIDEPINT; se reforzaron las áreas de mayor interés, las que se encontraron menos desarrolladas, adecuándolas a las necesidades existentes. Se establecieron contactos con investigadores de otros países, lográndose un eficaz intercambio informativo y alcanzándose así lo que se puede denominar nivel medio de funcionamiento.

Para un nivel máximo de funcionamiento el documentalista deberá mantenerse al tanto de las necesidades que van surgiendo en el equipo; seleccionará el material que los satisfaga cuando llegue el momento preciso; centralizará y descentralizará toda la tarea de información técnica-científica del CIDEPIINT; se irá perfeccionando constantemente en el uso de nuevas fuentes y formas informativas. Establecerá la política de selección y mantendrá colecciones altamente especializadas.

DISEMINACION DE INFORMACION

Como función mínima para la diseminación de la información se utilizaron las colecciones de libros y publicaciones periódicas existentes en el LEMIT, se obtuvo información acerca de los recursos disponibles en las bibliotecas de la ciudad, para que éstos puedan ser utilizados en las áreas que sean de interés para los integrantes del equipo. En lo relativo al Servicio de Referencia, puede dar respuesta a preguntas concretas y buscar el origen de referencias bibliográficas y verificar títulos de publicaciones periódicas. Dirige hacia las fuentes posibles a quienes necesitan informaciones detalladas o muy especial; pone en circulación entre los integrantes del equipo las publicaciones periódicas nuevas y envía material específico a los investigadores cuyas necesidades ya conoce. Lo que en su momento fue determinado como funcionamiento mínimo en la diseminación hoy ya ha sido alcanzado.

En un nivel intermedio de diseminación de la información se preparan bibliografías extensivas a solicitud, y se están estableciendo los contactos respectivos para llegar a una acción cooperativa en el uso de la documentación con otros Centros de intereses afines.

El nivel mínimo se obtendrá, en un futuro, no sólo localizando la información, sino que podrá darla a conocer en resúmenes, preparará bibliografías críticas, podrá hacer investigaciones bibliográficas exhaustivas de carácter evolutivo, desarrollará servicios de traducción, editará publicaciones destinadas a ofrecer información anticipada, estará en condi-

ciones de asesorar en la selección de bibliografía y la ubicación de la misma, y tendrá una completa información en relación con los expertos en la materia y con las fuentes posibles de información inédita o investigaciones en curso en los diversos asuntos.

FUNCIONES Y COMUNICACION

El Centro de Información deberá estar ubicado, dentro del organigrama del CIDEPINT, como un área relacionada con aquellos que tienen a su cargo programas de investigación, siendo necesario además prever que la existencia de dicho Centro de Información creará nuevos sistemas de comunicación o exigirá cambios en los establecidos anteriormente.

A fin de satisfacer lo expresado precedentemente, el Centro de Información debe (cuando pueda explotar todo su potencial) servir a todas las áreas con igual eficacia. El documentalista tendrá permanente contacto con los encargados de áreas y con el personal de cada una de ellas, y conocerá las funciones y las operaciones que cada una realiza; y estará presente en las reuniones de equipo como representante del área de Información y Documentación, ya que ésta constituye un engranaje más del sistema de investigación y desarrollo tecnológico.

Los investigadores y técnicos del CIDEPINT deben tener acceso directo al uso del material bibliográfico y la solicitud del mismo debe hacerse de la forma lo más ágil posible. También deberán tener un acceso directo a los pedidos que deban hacer a través del documentalista.

Es de hacer notar que un Centro de Información (en condiciones de hacer rendir su potencial de servicios al máximo) no sólo eleva el nivel de los trabajos de investigación, sino que al fomentar un real trabajo de equipo contribuye a establecer un óptimo nivel de comunicación entre los distintos investigadores que tienen a su cargo los programas de investigación del Centro.

BIBLIOGRAFIA

Van Dijk, M. - El servicio de documentación frente a la explosión de la información. Edición del CONICET, Buenos Aires, 1972.

Yahoda, G. y Culman, M. - Unanswered Science and Technology Reference Questions. American Documentation, 19 (1), 1968.

Abstracts of Papers in this Issue

Bastida R. O., H. O. Adabbo and V. J. D. Rascio

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE BEHAVIOUR OF ANTIFOULING PAINTS' PROPERTIES. IX. EXPERIENCES WITH MICROPLATES AND DIFFERENT TOXICANT CONCENTRATIONS

LEMIT - ANALES, 3-1976, 1/39 (Serie II, n° 323).

An attempt has been made to include in this study the principal parameters affecting antifouling paints formulations, with special emphasis on type and concentration of extenders. Moreover, a variation has been introduced in the experimental technique replacing the usual 50 x 40 cm plates by smaller 5 x 10 cm ones with the advantage with more available space in the raft, and the possibility of testing a higher number of samples at a time and applying complex experimental procedures.

Differences in bioactivity in each series are clearly observed. In spite of close distance between panels, paints do not interfere with one another nor with the painted surface of the supporting panel.

Rascio V. J. D., J. J. Caprari, M. J. Chiesa and R. Iasi

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF ANTIFOULING PAINTS' PROPERTIES. X. TOXIC ACTION OF DIFFERENT ARSENIC COMPOUNDS

LEMIT - ANALES, 3-1976, 41/67 (Serie II, n° 324).

It has been analysed the action of certain arsenates (mercurous, calcium, zinc and lead arsenates) which are used as reinforcing toxicants in antifouling paints. They partially replace the cuprous oxide, which is the main toxicant of the formulations tested.

The arsenate and arsenite ions seemed to be responsible in the antifouling action of the arsenates used. The metal regulates the velocity of dissolution of the toxicant. The most effective concentration corresponded to 7 per cent in weight on the paint formulation.

The paints that permitted a good control of fouling settlement during 20 months were which included mercurous arsenate and lead arsenate.

C.D.U. 667.657.255.5:629.12.011.74

Bastida R. O., H. O. Adabbo y V. J. D. Rascio

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. IX. EXPERIENCIAS SOBRE MICROPAÑELES EMPLEANDO DIFERENTE CONCENTRACION DE TOXICO

LEMIT - ANALES, 3-1976, 1/59 (Serie II, nº 323).

En este estudio se determina la influencia de los parámetros de formulación más importantes, poniendo especial énfasis en el aspecto, tipo y contenido de inerte. Se ha variado la técnica experimental ordinaria reemplazando macropañeles por micropañeles, lo que permite la utilización de diseños experimentales más complejos y el ensayo simultáneo, en la balsa experimental, de mayor número de muestras.

Se presenta información sobre la bioactividad de las diferentes pinturas ensayadas. Pese a la proximidad entre los pañeles, no se han detectado interferencias entre las mismas ni con la superficie soporte.

.....
C.D.U. 667.657.255.5:629.12.011.74

Rascio V. J. D., J. J. Caprari, M. J. Chiesa y R. Iasi

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. X. ACCION TOXICA DE DIFERENTES COMPUESTOS DE ARSENICO

LEMIT - ANALES, 3-1976, 41/67 (Serie II, nº 324).

Se estudia la acción de ciertos arseniatos (mercurioso, de calcio, de cinc y de plomo) que se emplean como tóxicos de refuerzo en formulaciones antiincrustantes, reemplazando parcialmente al óxido cuproso.

Los iones arseniato y arsenito parecen ser los responsables de la acción antifouling de los arseniatos utilizados. El metal regula la velocidad de disolución del tóxico, siendo la concentración más efectiva la de 7 % en peso sobre la pintura.

La mayor actividad corresponde a los arseniatos de mercurio y de plomo.

Bastida R. and S. G. L'Hoste

TROPHIC RELATIONS OF THE FOULING COMMUNITIES OF THE PORT OF MAR DEL PLATA

LEMIT - ANALES, 3-1976, 159/202 (Serie II, nº 329).

The main purpose of the present paper is to determine the trophic dynamics of the Mar del Plata Harbour fouling community.

This study consists of a detailed analysis of the trophic range of the most significant species belonging to the community.

The diet has been quantified on the basis of a frequency method. The information thus obtained led to the elaboration of a very complex tryphic web. By comparison of these results it is expected that any change in the local fouling community will be easily detected.

.....
U.D.C. 002.6:667.6

Loustau S.

AN INFORMATION CENTER FOR A FEW TECHNICAL INVESTIGATORS

LEMIT - ANALES, 3-1976, 205/212 (Serie II, nº 330).

The work outlined the initial point of an Information Center which will be in a Research and Development Centre in Paint Technology (CIDEPINT).

It has been established the service level that the Information Center will reach and point the level reached. On the dissemination of information the results obtained were established and also were determined which will be the future.

It has been remarked the work of in put and out put of information that made the Information Center through the documentalist.

Bastida R. y S. G. L'Hoste

RELACIONES TROFICAS DE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES ("FOULING")
DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA

LEMIT - ANALES, 5-1976, 159/202 (Serie II, nº 329).

Este estudio tuvo por principal finalidad conocer la dinámica trófica de la comunidad incrustante del puerto de Mar del Plata. El mismo consta de un análisis detallado del espectro trófico de cada una de las especies más relevantes de la comunidad, habiéndose cuantificado la dieta en base al método de frecuencia de aparición de los rubros alimentarios.

El conocimiento de los diversos espectros tróficos permitió bosquejar una compleja trama trófica, en base a la cual podrá detectarse en el futuro cualquier modificación que pueda presentarse en la constitución típica del fouling local.

.....
C.D.U. 002.6:667.6

Loustau S.

CREACION DE UN CENTRO DE INFORMACION PARA UN GRUPO REDUCIDO DE
INVESTIGADORES

LEMIT - ANALES, 5-1976, 205/212 (Serie II, nº 330).

Este trabajo se refiere a la creación de un Centro de Información para el Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT).

Se establecen los niveles de servicios que el Centro de Información deberá cubrir y se puntualizan los ya alcanzados. Se establecen los niveles logrados en cuanto a diseminación de la información entre los integrantes del equipo, y a qué nivel se deberá llegar.

Se resalta la tarea de centralización y descentralización de la información que cumple el Centro de Información a través del documentalista.

Rozados E., V. Vetere y R. O. Carbonari

ESTUDIO SOBRE INHIBIDORES INORGANICOS. EFECTO DE MEZCLAS CROMATO-FOSFATO

LEMIT - ANALES, 5-1976, 111/154 (Serie II, nº 327).

Se trata de determinar el efecto de la acción conjunta de dos sustancias, con propiedades inhibidoras, tales como cromatos y fosfatos. Ambas sustancias son consideradas como inhibidores anódicos pasivantes.

Para que quede establecida una inhibición efectiva, la concentración del pasivante debe exceder en todo momento cierto valor crítico denominado "umbral de protección".

En este trabajo se estudia la acción de ambas sustancias, actuando separadamente y luego en forma conjunta sobre sistemas acuosos exentos de cloruros, y posteriormente frente a cantidades crecientes de este ión.

Bruzzoni W. O., A. C. Aznar y N. M. Arrechea

REVESTIMIENTOS EXTERIORES PARA VIVIENDAS ECONOMICAS. I. ESTUDIO COMPARATIVO DE PRODUCTOS DE LA INDUSTRIA NACIONAL

LEMIT - ANALES, 5-1976, 155/157 (Serie II, nº 328).

Se ha estudiado, por medio de ensayos en laboratorio y en servicio, el comportamiento de revestimientos exteriores para viviendas económicas, las que deben cumplir una óptima relación de calidad a costo. Deben poseer carácter decorativo y/o protector adecuados, sin presentar una alteración significativa de los mismos en servicio.

El comportamiento al exterior resulta inferior al de buenas pinturas oleorresinosas o al látex, lo cual podrá estar relacionado con una inadecuada selección de los componentes, o de su relación en las formulaciones.

Rezados, E., V. Vetere and R. O. Carbonari

STUDY OF INORGANIC INHIBITORS. EFFECT OF CHROMATE-PHOSPHATE MIXTURES

LEMIT - ANALES, 3-1976, 111/134 (Serie II, nº 327).

This paper is to determined the associated action of two substances with inhibitive properties such as chromates and phosphates, which are considered as passivating anodic inhibitors.

To obtain an effective inhibition, the concentration of that substances always must exceed certain critical values which are called "protection level".

It has been studied the action of both types of inhibitors acting separately in mixtures and on aqueous systems free from chlorides and also acting in the presence of increasing quantities of this ion.

Bruzzoni, W. O., A. C. Aznar and N. M. Arrechea

COATINGS FOR EXTERIOR PROTECTION OF ECONOMIC CONSTRUCTIONS. I. COMPARATIVE STUDY OF DOMESTIC INDUSTRY PRODUCTS

LEMIT - ANALES, 3-1976, 135/157 (Serie II, nº 328).

The performance of those coatings has been studied by means of laboratory and service trials. They must fulfill a good quality/cost ratio and have to adequate decorative and protective characteristics without showing alterations in service as fading, checking or cracking.

Their behaviour in exterior exposure tests is lower than that obtained with some oleoresinous and latex paints of good quality. This fact may be due to an inadequate selection of the components or to their relation in the formulations.

Vetere V. y O. S. Eugeni

PROTECCION DE ALUMINIO POR ANODIZADO

LEMIT - ANALES, 3-1976, 69/85 (Serie II, nº 325).

La reacción básica del proceso de anodizado es la conversión de la superficie del aluminio o de sus aleaciones, en el óxido correspondiente. Mediante este proceso se logra mejorar una serie de propiedades del metal de base.

El trabajo tiene como objetivo desarrollar los métodos electroquímicos que permitan la evaluación de las propiedades del anodizado en base a criterios racionales, dado que los ensayos de aptitud que se realizan actualmente sobre este tipo de superficies son de carácter empírico.

Se contemplan dos aspectos fundamentales: la obtención de piezas anodizadas y los ensayos electroquímicos de las películas de óxido, destinados a verificar su comportamiento.

Vetere V. y M. I. Florit

DETERMINACION DE ESPESOR Y UNIFORMIDAD DE CUBIERTAS METALICAS

LEMIT - ANALES, 3-1976, 87/110 (Serie II, nº 326).

Las determinaciones de espesor y uniformidad son de fundamental importancia para evaluar la eficiencia protectora de un recubrimiento metálico.

La determinación del espesor se fundamenta en la disolución anódica a densidad de corriente constante, y en la medición del tiempo que transcurre hasta que se produce una variación de potencial. Se ha diseñado un sistema general que permite deducir en qué condiciones es posible la determinación del espesor, mediante una técnica culombimétrica.

Los ensayos de uniformidad se han realizado mediante la valoración química del hierro disuelto, proveniente del metal de base, luego de aplicar al recubrimiento protector una corriente anódica.

Vetere, V. and O. S. Eugeni

PROTECTION OF ALUMINIUM BY ANODIZATION

LEMIT - ANALES, 3-1976, 69/85 (Serie II, n° 325).

The basic reaction of the anodization process is the conversion of the aluminium or its alloys into the corresponding oxides. By mean of this process it is possible to improve some of the metal properties and specially the corrosion resistance.

The aim of this paper is to develop the electrochemical methods which allow the evaluation of the anodization qualities with a rational criteria. The aptitude tests done at the present on this kind of surfaces show an empirical character.

Two fundamental aspects are considered: the attainment of the anodized pieces, and the electrochemical tests destined to the verification of the oxide film behaviour.

Vetere, V. and M. I. Florit

THE DETERMINATION OF THE THICKNESS AND THE UNIFORMITY OF METALLIC COATINGS

LEMIT - ANALES, 3-1976, 87/110 (Serie II, n° 326).

The determination of thickness and uniformity are very important tests destined to evaluate the protective efficiency of a metallic coating.

The determination of thickness is based on the anodic dissolution to a constant current density and on the determination of the time which passes to the moment when a potential variation is obtained. A general system has been devised which permits to establish the necessary conditions in the determination of the thickness of the film obtained by a coulombimetric technique.

Uniformity tests have been done by means of a chemical valoration of the dissolved ion, coming from the metal, after the application of an anodic current to the protective coating.

CIDEPINT
- Centro de Investigación y Desarrollo
en Tecnología de Pinturas
CIC - CONICET
52 e/ 121 y 122 (1900) La Plata

Este ejemplar se terminó
de imprimir en los Talleres
Gráficos del M.O.P., el día
29 de octubre de 1976