

LEMIT

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

3-1971

LEMIT

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

3-1971

AUTORIDADES DEL MINISTERIO DE OBRAS PUBLICAS

Ministro, Brigadier Mayor Ingeniero Carlos A. Benavides

Subsecretario de Obras Públicas, Ing. Rodolfo A. Montalvo

Subsecretario de Urbanismo y Vivienda, Arq. Godofredo A. Cesio

Subsecretario de Programación, Dr. Carlos A. Coloma

L E M I T

Director, Dr. Pedro J. Carriquiriborde

Subdirector, Ing. Mecánico y Electricista Américo O. Boero

Jefe del Departamento de Ingeniería Eléctrica, Mecánica e Hidráulica,
Ing. Mecánico y Electricista Héctor P. Alcalde

Jefe del Departamento de Ingeniería Civil y Tecnología de la Construcción,
Ing. Civil Luis M. Fossa

Jefe del Departamento Tecnología Aplicada y Plantas Experimentales,
Dr. en Química Luis A. Mennucci

Jefe del Departamento Análisis y Ensayo de Materiales,
Dr. en Química Vicente J. D. Rascio

Dirección de la Revista: Dr. Vicente J. D. Rascio

Diagramación: Sra. Elba D. Ardenghi de Lacabe

Fotografía: Tco. Qco. Sr. Francisco Da Cruz

Impresión: Talleres Gráficos del M. O. P.

L. E. M. I. T.

52, entre 121 y 122

LA PLATA - ARGENTINA

I N D I C E

- pág. 1 LOS ORGANISMOS PERFORANTES DE LAS COSTAS ARGENTINAS. I. LA PRESENCIA DE LYRODUS PEDICELLATUS (QUATREFAGES, 1849) (MOLLUSCA TEREDINIDAE) EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA. Clave para el reconocimiento de las especies sudamericanas
- Lic. Ricardo Bastida
Lic. María Rosa Torti
- pág. 25 LOS ORGANISMOS PERFORANTES DE LAS COSTAS ARGENTINAS. II. LA PRESENCIA DE LIMNORIA (LIMNORIA) TRIPUNCTATA MENZIES, 1951 (ISOPODA LIMNORIIDAE) EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA
- Lic. Ricardo Bastida
Lic. María Rosa Torti
- pág. 45 ESTUDIO PRELIMINAR SOBRE LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS DE PUERTO BELGRANO
- Lic. Ricardo Bastida
Lic. María Rosa Torti
- pág. 77 CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. IV. INFLUENCIA DEL TIPO DE INERTE
- Dr. Vicente J. D. Rascio
Ing. Quím. Juan J. Caprari
- pág. 149 APLICACION DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X AL ANALISIS DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. II. DETERMINACION DE MERCURIO
- Dr. Claudio L. Miniussi
Tco. Qco. Raúl H. Pérez

pág. 161 REVESTIMIENTOS PROTECTORES DE GRAN ESPESOR DE BASE BITUMINOSA

Dr. Alfredo Pinilla

pág. 181 PINTURAS ANTICORROSIVAS A BASE DE POLVO DE CINC CON VEHICULO ORGANICO

Dr. Walter O. Bruzzoni

pág. 201 ESTUDIO DEL PODER INHIBIDOR DE LOS CROMATOS POR TECNICAS POTENCIOSTATICA Y GALVANOSTATICA. DETERMINACION DE UMBRALES DE PROTECCION

Dr. Vicente Vetere
Dr. Epifanio Rozados

pág. 215 ESTUDIO SOBRE INHIBIDORES DE CORROSION. DETERMINACION DE LA FUNCION REPRESENTATIVA DE LOS UMBRALES DE PROTECCION

Dr. Vicente Vetere
Dr. Epifanio Rozados
Qca. Olga S. Eugeni

APENDICE

Resúmenes de los trabajos.

LOS ORGANISMOS PERFORANTES DE LAS COSTAS ARGENTINAS *

I. LA PRESENCIA DE LYRODUS PEDICELLATUS
(QUATREFAGES, 1849) (MOLLUSCA TEREDINIDAE)
EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA

Clave para el reconocimiento de
las especies sudamericanas

Lic. Ricardo Bastida**

Lic. María Rosa Torti***

- * Trabajo realizado por convenio entre el LEMIT y el Instituto de Biología Marina; contribución nº 173 del IBM.
- ** LEMIT.
- *** Instituto de Biología Marina.

INTRODUCCION

En 1966 comenzaron los estudios de incrustaciones biológicas sobre balsa experimental en el Puerto de Mar del Plata. En esa oportunidad se consideró la posible existencia de organismos perforantes; a tal efecto fue creosotada la estructura de madera de la balsa, método este ampliamente utilizado para prevenir el ataque de la mayor parte de estos organismos. Además se sumergieron paneles de madera, que fueron utilizados como testigos. Los mismos arrojaron siempre resultados negativos durante los primeros años de experiencias.

En los últimos tiempos, sin embargo, se encontraron por primera vez en el área portuaria Isópodos Limnoriidae y Moluscos Teredinidae, estos últimos motivo del presente trabajo. Este hallazgo es de suma importancia, ya que la flotilla de pesca costera que tiene su asiento en el puerto de Mar del Plata está constituida por embarcaciones con casco de madera.

Los Teredinidae han sido considerados como uno de los grupos de Pelecípodos cuya taxonomía ofrece mayores dificultades por la gran semejanza interespecífica y la gran variedad que se presenta dentro de una misma especie, en vinculación con la edad y los cambios en las condiciones ecológicas.

La imposibilidad de contar con series completas han limitado muchos trabajos, sobre todo en Sudamérica, donde se carece de estudios que resuman el conocimiento que se tiene hasta nuestros días de este grupo de Moluscos.

La importante obra de Ruth Turner (1966) ha permitido en gran medida ordenar la información, clarificando la sistemática del grupo, si bien se evidencian importantes omisiones en las listas de distribución por áreas geográficas. Es por ello que adjuntamos una lista donde se menciona la distribución de las 17 especies citadas por el momento para la América Meridional (Tabla I).

ANTECEDENTES HISTORICOS

El conocimiento de los Teredinidae en Argentina es sumamente escaso. Existe una cita de C. A. Trery, del año 1916, quien señala la acción perjudicial de los "teredos" sobre los pilotes del muelle de Puerto Galván (38° 47' S, 62° 18' W).

Félix Roch, en 1931, describe una nueva especie, Bankia odhneri, proveniente de las Islas Malvinas. En el mismo año este autor, junto con F. Moll, la vuelven a mencionar en su estudio sobre los Teredínidos del British Museum.

En 1935 aparece el trabajo de Roch y Moll donde se describen varias especies nuevas, entre ellas Bankia argentina Moll, coleccionada en la Provincia de Buenos Aires. Carcelles en 1944 y Ringuelet en 1966 la incluyen en la lista de Moluscos que habitan la Provincia Argentina, aunque los autores nunca coleccionaron esta especie.

Tanto Bankia argentina como Bankia odhneri han pasado a integrar la sinonimia de Bankia martensi (Stempell, 1899), especie ampliamente distribuída en la zona sur de nuestro continente.

Castellanos (1967) en su Catálogo de los Moluscos marinos bonaerenses incluye la cita bibliográfica de Bankia martensi y hace referencia a la posible presencia de otras formas de Teredinidae en el litoral marítimo argentino.

Cabe destacar también que existen citas indirectas, tales como la de Popovici y Angelescu (1954), que incluyen una fotografía de maderos perforados, especímenes enteros y valvas (Lám. VI, fig. 1-4), que los autores refieren a Teredo sp. Lamentablemente la fotografía no permite certificar la identidad de estos especímenes provenientes de Puerto Quequén (Prov. de Buenos Aires), ni tampoco los autores hacen referencia en el texto a las características de este hallazgo.

El reducido número de citas para el país está vinculado en parte con la escasez de puertos a lo largo de nuestras costas y al casi total desconocimiento de las comunidades que los habitan. Sin embargo, existen referencias inéditas sobre la acción perjudicial que estos Moluscos han ejercido, especialmente en los puertos patagónicos. Por ejemplo, es

bien conocida la destrucción de estructuras de madera por "teredos" en el puerto de Ushuaia.

Es indudable que en lo que se refiere a los Pelecípodos Teredinidae, falta en nuestro país un buen relevamiento de las costas. Seguramente deben existir muchas más especies, sobre todo si se tiene en cuenta la relativa abundancia de citas en los países vecinos.

El análisis sistemático del material hallado por nosotros en el puerto de Mar del Plata demostró que se trata de una especie de distribución cosmopolita, Lyrodus pedicellatus (Quatrefages, 1849). De América del Sur, sin embargo, sólo se conoce una cita para Brasil, bajo el nombre de Teredo dagmarae Roch, 1931, y una referencia, también para Brasil, de Moll (1941), el que ya usa la denominación de Lyrodus pedicellatus.

Lyrodus pedicellatus (Quatrefages, 1849)

- Teredo pedicellatus Quatrefages, 1849. Ann. des Sci. nat., Zool., 11 (3), p. 26-27.
- Teredo pedicellata var. truncata, Jeffreys, 1865. British Conchology... 3, p. 174-75, London.
- Teredo chlorotica Gould, 1870. Report on the Invertebrata of Massachusetts..., 2nd. ed. (Mollusca), p. 33-34, fig. 360, Boston.
- Teredo diegensis Bartsch, 1916. Nautilus, 30 (4), p. 47-48.
- Lyrodus chlorotica (Gould, 1870), Bartsch, 1921. Proc. Biol. Soc. Washington, 34 (3), p. 25-26.
- Teredo (Teredops) floridana Bartsch, 1922. U. S. Nat. Mus., Bull. 122, p. 28, pl. 22, fig. 1; pl. 33, fig. 1.
- Teredo (Lyrodus) townsendi Bartsch, 1922, U. S. Nat. Mus., Bull. 122, p. 26-27, pl. 22, fig. 2; pl. 33, fig. 2.
- Teredo (Lyrodus) chlorotica Gould, 1870, Bartsch, 1922. U.S. Nat. Mus., Bull. 122, p. 24-25.
- Teredo samoensis Miller, 1924. Univ. California Publ. Zool., 26 (7), p. 149-150, pl. 10, fig. 21-25.
- Teredo (Teredo) siamensis Bartsch, 1927. Jour. Siam Soc., Nat. Hist. Suppl., 7 (1), p. 59-61, pl. 6, fig. 2-5, 9, 11.
- ?Teredo (Lyrodus) linaoana Bartsch, 1927. U. S. Nat. Mus., Bull. 100, 2 (5), p. 548-49, pl. 55, fig. 1,4; pl. 57, fig. 6; pl. 59, fig. 4-6.
- Teredo lomensis Roch, 1929. Mitt. aus dem zool. Staatsinst. und zool. Mus. Hamburg., 44, p. 11, pl. 1, fig. 9.

- Teredo togoensis Roch, 1929. Mitt. aus dem zool. Staatinst. und zool. Mus. Hamburg, 44, p. 11, pl. 1, fig. 8.
- Teredo lamyi Roch, 1929. Mitt. aus dem zool. Staatinst. und zool. Mus. Hamburg, 44, p. 10, pl. 1, fig. 6.
- Teredo nodosa Roch, 1929. Mitt. aus dem. zool. Staatinst. und zool. Mus. Hamburg, 44, p. 14, pl. 2, fig. 12.
- Teredo franziusi Roch, 1929. Mitt. aus dem zool. Staatinst. und zool. Mus. Hamburg, 44, p. 11-12, pl. 1, fig. 10.
- Teredo yatsui Moll, 1929. Mitt. aus dem zool. Staatinst. und zool. Mus. Hamburg, 44, p. 10, pl. 2, fig. 5.
- Teredo dagmarae Roch, 1931. Ark. för Zool., 22 (A, 3), n^o 13, p. 16, pl. 3, fig. 7.
- Teredo dalli Moll y Roch, 1931. Proc. Malacol. Soc. London, 19 (4), p. 208, fig. 17.
- Teredo calmani Roch, 1931. Proc. Malacol. Soc. London, 19 (4), p. 208, fig. 15.
- Teredo pochammeri Moll, 1931. Proc. Malacol. Soc. London, 19 (4), p. 216, fig. 44.
- Teredo robsoni Roch, 1931. Proc. Malacol. Soc. London, 19 (4), p. 209, fig. 23.
- ?Teredo (Lyrodus) hibicola Kuronuma, 1931. Venus (Kyoto), 2 (6), p. 295 y 300, pl. 8, fig. 4; pl. 9, fig. 20-22.
- Teredo (Teredops) tateyamensis Kuronuma, 1931. Venus (Kyoto), 2 (6), p. 295-296, 301, pl. 8, fig. 5; pl. 9, fig. 23-25.
- Teredo pertingens Iredale, 1932. Destruction of timber by marine organisms in the Port of Sydney. Sydney Harbour Trust, p. 31, pl. 2, fig. 8-11.
- ?Teredo arabica Roch, 1935. Akad. der Wiss. Wien, Math.-naturw. Klasse, Sitzungsber., Abt. 1, 144 (5-6), p. 269, pl. 1, fig. 8.
- Teredo malaccana Roch, 1935. Akad. der Wiss. Wien, Math.-naturw. Klasse, Sitzungsber., Abt. 1, 144 (5-6), p. 269-279, text-fig. 7.
- Teredo helleniusi Moll, 1936. Mitt. der Ges. für Vorratsschutz, 12 (1), p. 4.
- Teredo (Pingoterredo) tristi Iredalē, 1936. Queensland Forest Service, Bull. 12, p. 35-36, pl. 1, fig. 10-15.
- Teredo (Lyrodus) pedicellata Quatrefages, 1849, Moll y Roch, 1937. Mitt. aus dem zool. Mus. Berlin, 22 (2), p. 168.

- Teredo (Teredops) kauaiensis Dall, Bartsch y Rehder, 1958. Bernice P. Bishop Mus. (Honolulu), Bull. 555, p. 214.
- Teredo (Teredops) hawaiensis Dall, Bartsch y Rehder, 1958. Bernice P. Bishop Mus. (Honolulu), Bull. 555, p. 215-214, pl. 55, fig. 6-8.
- Lyrodus pedicellata (Quatrefages, 1849), Moll, 1941. Venus (Mukaisima), 11 (1), p. 11-25.
- Teredo (Lyrodus) taiwanensis Taki y Habe, 1945. Kairuigaku Zasshi (Oshima), 14 (1-4), p. 115-114.
- Teredo (Teredops) diegensis var. midwayensis, Edmondson, 1946. Occas. Pap. Bernice P. Bishop Mus. (Honolulu), 18 (15), p. 220-221, fig. 5 a, b.
- Teredo (Teredo) honoluluensis Edmondson, 1946. Occas. Pap. Bernice P. Bishop Mus. (Honolulu), 18 (15), p. 222, fig. 4 a-c.
- Teredo (Teredo) madrasensis Nair, 1954. Rec. Indian Mus., 52, p. 401, fig. 6 a-c.
- Teredo (Teredo) indica Nair, 1955. Rec. Indian Mus., 55, p. 268, text-fig. 4 a-d.
- Lyrodus pedicellatus (Quatrefages 1849), Turner 1966. A survey and illustrated catalogue of the Teredinae, Mus. Comp. Zool., p. 116, pl. 1, 2, 3, 4, 5, fig. 20-21.

El género Lyrodus comprende actualmente seis especies: L. pedicellatus (Quatrefages, 1849), L. affinis (Deshayes, 1863), L. bipartita (Jeffreys, 1860), L. medilobata (Edmondson, 1942), L. massa (Lamy, 1925) y L. takanoshimensis (Roch, 1929). Es muy semejante al género Teredo en su anatomía general (Turner, 1966), siendo la única diferencia conspicua entre ambos la estructura de las paletas. En Lyrodus están formadas por una base calcárea sobre la cuál se asienta una estructura periostracal en forma de copa, muy desarrollada. Las paletas de Teredo, en cambio, son de naturaleza casi exclusivamente calcárea y recubiertas por una fina capa de periostraco.

Las valvas del género Lyrodus son semejantes a las de Teredo y Bankia, de manera que este carácter difícilmente puede ser utilizado para su identificación.

La extensión de la lista de las especies que han pasado a integrar la sinonimia de Lyrodus pedicellatus, da una idea de la enorme confusión creada en torno a esta últi-

ma, debido a su amplio espectro de variación.

En el abundante material por nosotros coleccionado se encontró un amplio rango de tallas, desde aquellos ejemplares pequeños con paletas no desgastadas hasta otros donde se esboza una cavidad en la capa periostracal, y finalmente, los de mayor talla, en los cuales dicha cavidad está totalmente llena de detrito.

A diferencia de lo mencionado para otras localidades, encontramos ejemplares maduros, aún los de talla relativamente pequeña, tanto en invierno como en primavera y verano.

Algunos maderos perforados fueron mantenidos en acuario, junto con ejemplares que se extrajeron de las galerías. Sobrevivieron durante mucho tiempo e incluso desovaron.

Como es típico en el género Lyrodus las velíger son liberadas del cuerpo materno en un estado de desarrollo muy avanzado. Nadan muy activamente por intermedio del velo, acción que alternan con la de explorar las superficies sólidas con su pequeño pie. Luego de algún tiempo se las detecta sobre trozos de madera colocados especialmente y es entonces cuando comienza su acción taladrante, quedando en poco tiempo sólo los orificios que denotan su presencia.

Fué posible mantener vivos los ejemplares nacidos en laboratorio durante mucho tiempo, en condiciones muy variables de temperatura y salinidad, sin que estos cambios afectaran en forma marcada ni a las larvas ni a los adultos.

La facilidad del mantenimiento en acuario brinda amplias posibilidades para estudios experimentales sobre el comportamiento de Lyrodus pedicellatus frente a los distintos tipos de maderas de uso frecuente en nuestro país, así como también ensayos sobre sistemas de protección.

Luego de los primeros hallazgos de Lyrodus pedicellatus en el puerto de Mar del Plata, resultó de suma importancia determinar el verdadero origen de estos organismos.

Es frecuente en muchas zonas apariciones de Teredíidos debidas a transportes de maderas por deriva o por embarcaciones provenientes de otras latitudes. En estos casos la presencia de estos organismos puede ser sumamente fugaz o bien puede ocurrir que encuentren en la nueva área condiciones ecológicas apropiadas para su desove y posterior desarrollo,

de manera que se produce su afincamiento definitivo. Es evidente que esto último es lo que ocurrió en la zona de Mar del Plata y sus alrededores.

Para comprobar lo anterior fué analizada la comunidad incrustante de los maderos coleccionados, la que resultó ser típicamente local (Bastida, 1968, 1969), y por la talla de sus componentes resultaba tener no menos de tres meses de antigüedad. Además, la inspección de los alrededores del puerto dió como resultado la obtención de maderos y de troncos de vegetales locales atacados, en la zona de Playa Chica, Cabo Corrientes y La Perla.

La albufera Mar Chiquita fue inspeccionada de una manera especial, tanto por sus características ecológicas particulares como por su importancia náutica y posibilidades para el desarrollo de la maricultura. Los resultados obtenidos fueron alarmantes, ya que la totalidad de los maderos y ramas halladas en la zona de mayor influencia marina, estaban totalmente atacados por Lyrodus pedicellatus. Es evidente que se trata de un ambiente particularmente propicio, por lo cuál sería recomendable utilizar sistemas de protección para cualquier nueva construcción de madera.

Se incluye a continuación una clave para el reconocimiento de todas las especies que han sido citadas hasta el presente para Sudamérica. Los caracteres utilizados en la misma pueden ser ubicados en el esquema indicado en la figura 2.

Si bien la clasificación de estos Moluscos está basada fundamentalmente en las características de las paletas, es necesario en la mayoría de los casos contar con series completas bien conservadas, ya que a menudo estas estructuras se rompen, se desgastan o presentan formas aberrantes debido a la deshidratación. Es por ello que incluimos en la clave caracteres de la anatomía interna, en los casos en que fué posible, que permitirán aclarar las dudas que se presentan en la determinación específica.

CLAVE PARA EL RECONOCIMIENTO DE LOS
TEREDINIDAE SUDAMERICANOS

- 1a- Paletas con hoja oval muy ancha a notablemente alargada, formadas por segmentos dispuestos sobre un pedúnculo que se extiende a todo lo largo de la hoja. Los segmentos pueden ser perfectamente distinguibles o presentar un cierto grado de fusión, llegando a hacerse totalmente indistinguibles..... 2
- 1b- Paletas de forma variable, no segmentadas..... 13
- 2a- Hoja de forma alargada. Segmentos separados como conos individuales. Sifones separados.....
.....gen. Bankia..... 3
- 2b- Hoja oval, muy ancha o alargada. Segmentos fusionados. Sifones unidos por lo menos hasta la mitad de su longitud..... 10
- 3a- Borde periostracal de los segmentos no aserrado..... 4
- 3b- Borde periostracal de los segmentos aserrado..... 6
- 4a- Cuernos cortos y finos, conectados con la superficie interna por una ancha franja periostracal; se proyectan hacia arriba contra el segmento superior.....Bankia gouldi (Bartsch, 1908)
- 4b- Cuernos cortos y anchos, proyectados hacia afuera alejándose del segmento superior..... 5
- 5a- Segmentos en forma de embudo, moderadamente distanciados entre sí. Segmentos embrionarios apilados formando un extremo compacto en forma de placa.....Bankia carinata (Gray, 1827)
- 5b- Segmentos en forma de embudo, muy distanciados entre sí. Los segmentos embrionarios no forman una placa compacta y conservan el mismo aspecto que los precedentes.....
.....Bankia campanellata Moll y Roch, 1931
- 6a- Segmentos sin cuernos.....
.....Bankia destructa Clench y Turner, 1946
- 6b- Segmentos con cuernos..... 7
- 7a- Segmentos muy próximos entre sí. Cuernos moderadamente largos..... 8

- 7b- Segmentos muy distanciados entre sí. Cuernos grandes y aserrados..... 9
- 8a- Margen periostracal de las caras interna y externa y cuernos con dientes evidentes.....
.....Bankia cieba Clench y Turner, 1946
- 8b- Margen periostracal con estriación fina, evidente sólo en la cara externa. Cuernos parcialmente aserrados.....
.....Bankia martensi (Stempell, 1899)
- 9a- Margen periostracal ancho, con dientes agudos en la cara interna y menos agudos en la externa, sin dejar espacios entre sí. Porción calcárea en forma de V.....
.....Bankia fimbriatula Moll y Roch, 1931
- 9b- Margen periostracal relativamente angosto con dientes agudos en la cara interna y menos agudos en la externa, separados entre sí formando almenas. Porción calcárea en forma de ancha U.....Bankia fosteri Clench y Turner, 1946
- 10a- Hoja alargada. Segmentos fusionados pero distinguibles. A menudo con una incrustación calcárea papilosa sobre el extremo distal de la hoja. Muchas veces el ápice del pedúnculo queda expuesto por la pérdida de los segmentos distales. Corazón ubicado en el tercio posterior del cuerpo, por detrás del extremo caudal de la gonada.....gen. Nausitora..... 11
- 10b- Hoja oval, muy ancha, enteramente cubierta por un periostraco amarillento; segmentos fusionados e indistinguibles, sin incrustación calcárea distal. Cuernos laterales evidentes en todos los segmentos de los especímenes jóvenes; los viejos, en cambio, muy desgastados y con una depresión unguiforme en el extremo distal. Corazón ubicado en el tercio anterior del cuerpo, por encima de la gonada.....
.....Nototeredo knoxi (Bartsch, 1917)
- 11a- Paletas alargadas. Pedúnculo más corto que la hoja.....Nausitora sauli Wright, 1866
- 11b- Paletas alargadas o en forma de pala. Pedúnculo nunca más corto que la hoja..... 12
- 12a- Paletas en forma de pala. Pedúnculo mucho más

- largo que la hoja. Sifón excurrente con una estructura tentaculiforme.....
-Nausitora fusticula (Jeffreys, 1860)
- 12b- Paletas alargadas. Pedúnculo levemente más largo que la hoja. Sifón excurrente sin estructura tentaculiforme.....
-Nausitora dryas (Dall, 1909)
- 13a- Hoja formada por una base calcárea cubierta parcialmente por una estructura periostracal marrón-negrucza, muy desarrollada por encima de ella. Las crías son incubadas.....
-Lyrodus pedicellatus (Quatrefages, 1849)
- 13b- Hoja variable en forma, casi enteramente calcárea, con una delgada cobertura periostracal que sigue el contorno de la porción calcárea, sin extenderse por encima de ella o sólo levemente en los especímenes jóvenes..... 14
- 14a- Hoja sólida, gruesa en la base, disminuyendo su espesor hacia el extremo, con una depresión distal moderada en la cara externa. Sifones unidos en todo su largo, excepto en el extremo.....
-Psiloteredo healdi (Bartsch, 1931)
- 14b- Sin esta combinación de caracteres..... 15
- 15a- Paletas grandes, pesadas, en forma de pala, con una suave depresión distal en los especímenes jóvenes. Sifones unidos sólo hasta la mitad de su longitud total. La superficie dorsal del cuerpo lleva un par de membranas que comienzan por detrás de los sifones.....
-Neoteredo reynei (Bartsch, 1920)
- 15b- Paletas pequeñas, variables en forma, alargadas u ovals, usualmente cóncavas, con división o no. Margen distal de la cara interna recta, redondeada, en forma de V o U. El periostraco cubre la mitad distal de la hoja, pero no se extiende más allá de la porción calcárea.....gen. Teredo..... 16
- 16a- Margen distal de la cara interna de las paletas en forma de V.....Teredo furcifera von Martens, 1894
- 16b- Margen distal de la cara interna de las paletas en forma de U, a menudo muy abierta.....
-Teredo navalis Linnaeus, 1758

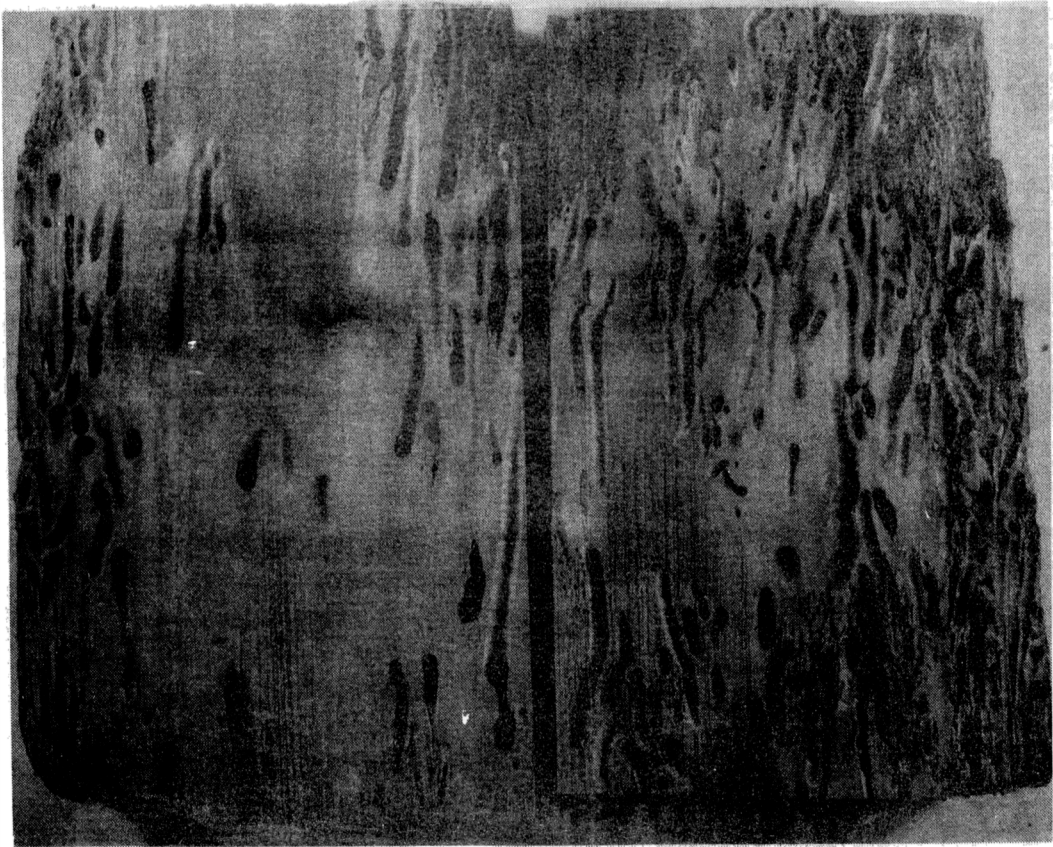


Fig. 1a.

Maderos atacados por Lyrodus pedicellatus
(Quatrefages, 1849)



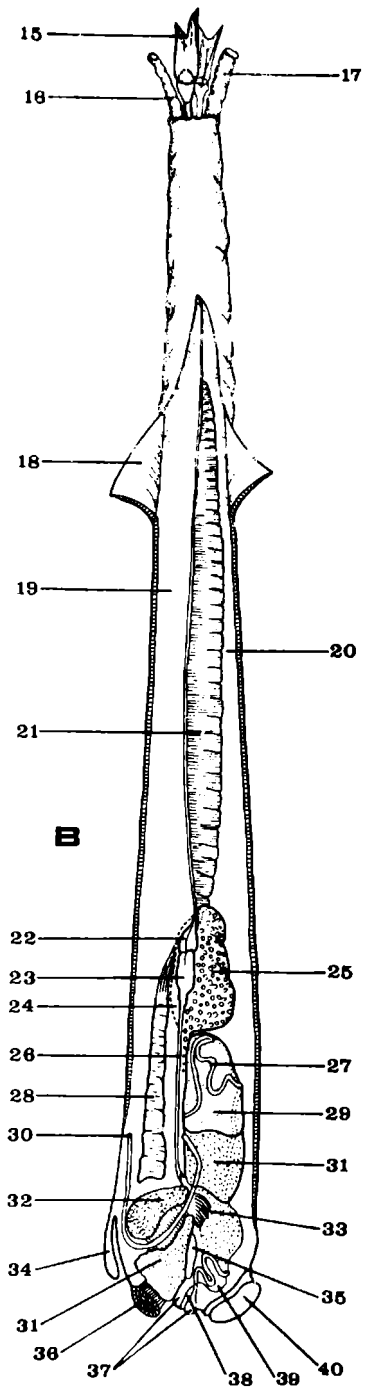
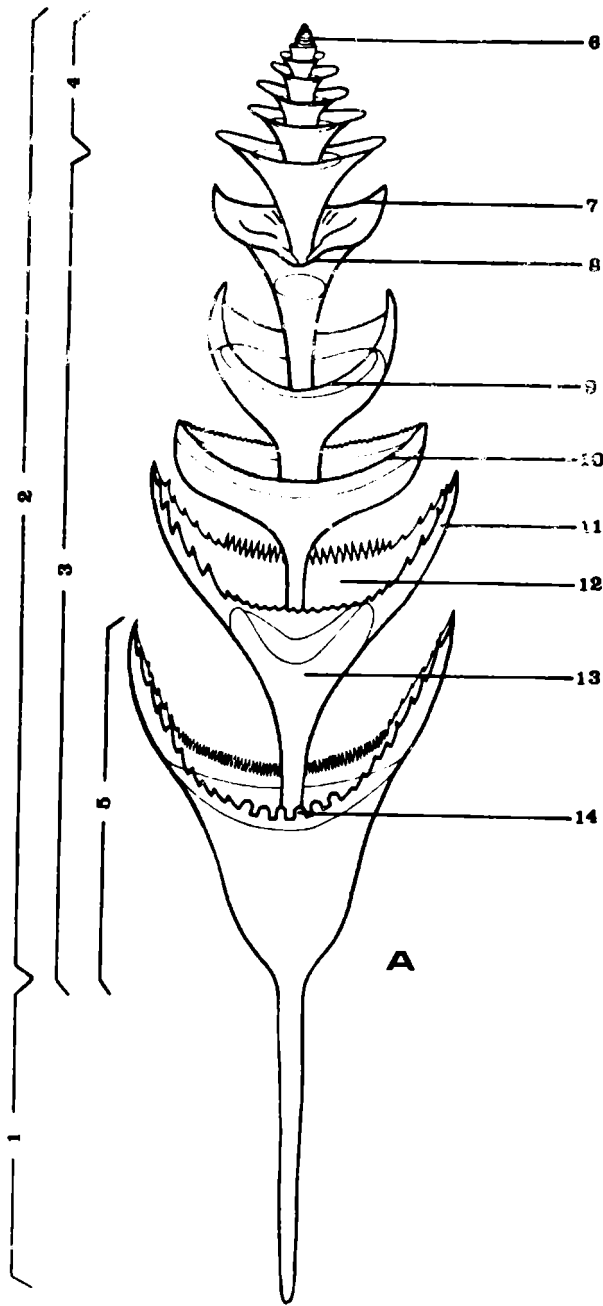
Fig. 1b.

Maderos atacados por Lyrodus pedicellatus
(Quatrefages, 1849)

Fig. 2

Esquema de los caracteres utilizados en la clave de las especies sudamericanas de Teredínidos

- A. Diagrama hipotético de una paleta compuesta: 1, pedúnculo; 2, hoja; 3, segmentos distanciados entre sí; 4, segmentos próximos entre sí; 5, segmento o cono; 6, segmentos embrionarios; 7, margen interno; 8, margen externo; 9, margen liso; 10, margen finamente aserrado; 11, cuernos aserrados; 12, porción periostracal; 13, porción calcárea; 14, dientes espaciados formando alme-nas.
- B. Diagrama hipotético de la anatomía de un Teredí-nido: 15, paleta; 16, sifón excurrente; 17, si-fón incurrente; 18, manto; 19, cavidad epibran-quial; 20, cavidad infrabranquial; 21, branquias; 22, aurícula; 23, ventrículo; 24, cavidad peri-cárdica; 25, gonada; 26, aorta; 27, intestino; 28, riñón; 29, ciego; 30, ano; 31, glándula digesti-va; 32, músculo aductor posterior; 33, branquia an-terior; 34, escudo cefálico; 35, estómago parci-almente cubierto por la glándula digestiva; 36, músculo aductor anterior; 37, palpos labiales; 38, boca; 39, saco del estilo cristalino; 40, pie.



T A B L A 1

CLAS SUDAMERICANAS DE TEREDINIDAD

ESPECIE	CITADA COMO	DISTRIBUCION SUDAMERICANA
<u>Neoteredo reynoi</u> (Hartsch, 1920)	<u>Teredo</u> (<u>Neoteredo</u>) <u>reynoi</u> Hartsch, 1920 <u>Neoteredo reynoi</u> : Turner, 1966	Paramaribo, Surinam San Pablo, Brasil
<u>Psiloteredo healdi</u> (Hartsch, 1951)	<u>Teredo</u> (<u>Neoteredo</u>) <u>healdi</u> Hartsch, 1951	Maracaibo, Venezuela
<u>Teredo navalis</u> Linnaeus, 1758	<u>Teredo navalis</u> : Barattini, 1951 <u>Teredo navalis</u> : Barattini y Ureta, 1960 <u>Teredo navalis</u> : Scarabino y Mayfa, 1968 <u>Teredo navalis</u> : Brios, 1970	Rfo de la Plata, en Uruguay Uruguay La Paloma, Uruguay Toda la costa de Brasil
<u>Teredo furcifera</u> von Martens, 1894	<u>Teredo krappei</u> Roch y Moll, 1955	San Francisco do Sul, Brasil
<u>Lyrodus pedicellatus</u> (Quatrefages, 1849)	<u>Teredo dagmarae</u> Roch, 1951 <u>Lyrodus pedicellata</u> : Moll, 1941	Brasil Brasil
<u>Nototeredo knoxi</u> (Bartsch, 1917)	<u>Teredo rosifolia</u> Moll, 1941	Piedade, al S de Recife, Brasil
<u>Nausitora fusticula</u> (Jeffreys, 1860)	<u>Bankia</u> (<u>Nausitora</u>) <u>brasiliensis</u> Bartsch, 1922 <u>Bankia brasiliensis</u> : Barattini, 1951 <u>Bankia brasiliensis</u> : Barattini y Ureta, 1960	Santos, Brasil Montevideo, Uruguay Uruguay
<u>Nausitora dryas</u> (Dall, 1909)	<u>Xylotrya dryas</u> Dall, 1909	Santo Tumbes, Perú

<u>Nausitora sauli</u> Wright, 1866	<u>Teredo saulii</u> : Soverby, 1875	Callao, Perú
	<u>Xylotrya saulii</u> : Dall, 1909	Perú
<u>Bankia martensi</u> (Stempell, 1899)	<u>Teredo (Xylotrya) martensi</u> Stempell, 1899	Punta Arenas, Chile
	<u>Xylotrya martensi</u> : Dall, 1909	Perú
	<u>Bankia (Bankia) chiloensis</u> Bartsch, 1924	Chiloé, Chile
	<u>Bankia odhneri</u> Roch, 1931	Puerto Williams, I. Malvinas
	<u>Bankia valparaisensis</u> Roch y Moll, 1935	Valparaiso, Chile
	<u>Bankia argentinica</u> Roch y Moll, 1935	Prov. Buenos Aires, Argentina
	<u>Bankia (Plumulella) argentinica</u> : Clench y Turner, 1946	Argentina
<u>Bankia Gouldi</u> (Bartsch, 1908)	<u>Bankia schrenki</u> Roch y Moll, 1935	San Francisco do Sul, Brasil
	<u>Bankia (Bankiella) gouldi</u> : Turner y Brown, 1953	Venezuela
	<u>Xylotrya gouldi</u> : Scarabino y Maytía, 1968	La Paloma, Uruguay
<u>Bankia fosteri</u> Clench y Turner, 1946	<u>Bankia (Plumulella) fosteri</u> Clench y Turner, 1946	Santa Marta, Colombia
<u>Bankia campanellata</u> Moll y Roch, 1931	<u>Bankia (Liliobankia) katherineae</u> Clench y Turner, 1946	Bahía, Brasil Colombia
	<u>Bankia (Liliobankia) katherineae</u> : Turner y Brown, 1953	Venezuela
<u>Bankia carinata</u> (Gray, 1827)	<u>Bankia (Bankiopsis) caribbea</u> Clench y Turner, 1946	Brasil
	<u>Bankia (Bankiopsis) caribbea</u> : Rios, 1970	Bahía, Brasil
<u>Bankia destructa</u> Clench y Turner, 1946	<u>Bankia (Neobankia) destructa</u> Clench y Turner, 1946	Venezuela
<u>Bankia cieba</u> Clench y Turner, 1946	<u>Bankia (Plumulella) cieba</u> Clench y Turner, 1946	Colombia
<u>Bankia fimbriatula</u> Moll y Roch, 1931	<u>Bankia (Plumulella) fimbriatula</u> : Rios, 1970	Bahía, Brasil

BIBLIOGRAFIA

- Barattini, L. P., 1951.- Malacología Uruguaya. Enumeración sistemática y sinonímica de los moluscos del Uruguay. Publ. Cient. S.O.Y.P., nº 6, 179 pp.
- Barattini, L. y E. Ureta, 1960.- La fauna de las costas uruguayas del Este. Museo Larrañaga. Publ. Divulgación Científica, Montevideo, p. 1-208.
- Bartsch, P., 1908.- A new shipworm from the United States. Proc. Biol. Soc. Washington, 21 (34): 211-212.
- Bartsch, P., 1916.- A new Teredo from the West Coast of America. Nautilus, 30 (4): 47-48
- Bartsch, P., 1917.- Report on the marine boring mollusks in Quantanamo Bay, Cuba. Public Works of the Navy (Washington), Bull. 28: 48-50.
- Bartsch, P., 1920.- A new shipworm. Proc. Biol. Soc. Washington, 33 (13): 68-70.
- Bartsch, P., 1921.- A new classification of the Shipworms and descriptions of some new wood boring mollusks. Proc. Biol. Soc. Washington, 34 (3): 25-32.
- Bartsch, P., 1922.- A monograph of the American shipworms. U. S. Nat. Mus. Bull. 122, 51 pp.
- Bartsch, P., 1924.- A new shipworm from Chile. Rev. Chilena Hist. Nat., 27: 147-149.
- Bartsch, P., 1927.- New species of shipworms from Siam. Jour. Siam Soc., Hist. Nat. Suppl., 7 (1): 59-63.
- Bartsch, P., 1927.- The shipworms of the Philippine Islands. U.S.Nat.Mus., Bull. 100, 2 (5): 533-562.
- Bartsch, P., 1931.- A new shipworm from Venezuela. Proc. U.S. Nat. Mus., 79 (8), 3 pp.
- Bastida, R., 1968.- Las incrustaciones biológicas del puerto de Mar del Plata, período 1966/67, 1a. parte. LEMIT, serie II: 1-68.
- Bastida, R., 1969.- Las incrustaciones biológicas del puerto de Mar del Plata, período 1966/67, 2a. parte. LEMIT, serie II, nº 144, 1-60.
- Carcelles, A., 1944.- Catálogo de los Moluscos Marinos de Puerto Quequén (República Argentina). Rev. Mus. La Plata, Sec. Zool., tomo III: 233-309.
- Castellanos, Z. A. de, 1967.- Catálogo de los Moluscos Mari-

- nos bonaerenses. An. Com. Invest. Cient., 8, 9-365.
- Clench, W. and R. Turner, 1946.- The genus Bankia in the Western Atlantic. *Johnsonia* (Harvard University), 2 (19): 1-28.
- Dall, W., 1909.- Report on a collection of shells from Peru, with a summary of the littoral marine Mollusca of the Peruvian Zoological Province. *Proc. U. S. Nat. Mus.*, 37 (1704): 147-294.
- Dall, W. H., P. Bartsch and H. A. Rehder, 1938.- A manual of the Recent and fossil marine pelecypod mollusks of the Hawaiian Islands. *Bernice P. Bishop Mus. (Honolulu)*, Bull. 153, iv+233 pp.
- Edmondson, C., 1946.- Dispersal of shipworms among Central Pacific islands with descriptions of new species. *Occas. Pap. Bernice P. Bishop Mus. (Honolulu)*, 18 (15): 211-224.
- Figueras, A. y O. Sicardi, 1970.- Catálogo de los Moluscos Marinos del Uruguay. Parte IV (Clase Pelecypoda). *Com. Soc. Malac. Uruguay*, 2 (18): 407-431.
- Gould, A. A., 1870.- Report on the Invertebrata of Massachusetts, 2nd. ed. (Mollusca), ed. by W.G. Binney, vii + 524 pp., Boston.
- Gray, J. E., 1827.- A monograph of the genus Teredo of Linné, with descriptive characters of the species in the British Museum. *Philos. Mag. (London)*, (n.s.), 2 (12): 409-11.
- Iredale, T., 1932.- Cobra or shipworm: A systematic account of the teredinid molluscs of Port Jackson, en: Destruction of timber by marine organisms in the Port of Sydney; 24-40.
- Iredale, T., 1936.- Queensland cobra or shipworms: A systematic account of the teredinid molluscs of South Queensland, en: Destruction of timber by marine organisms in the port of Brisbane. *Queensland Forest Service, Bull.* 12: 31-44.
- Jeffreys, J. G., 1860.- A synoptical list of the British species of Teredo, with a notice of the exotic species. *Ann. and Mag. Nat. Hist.*, 6 (3): 121-127.
- Jeffreys, J. G., 1865.- *British Conchology, or an account of the Mollusca which now inhabit the British Isles and the surrounding seas.* 3, 394 pp., London.
- Kuronuma, K., 1931.- On the Japanese ship-worms, with descriptions of three new species. *Venus (Kyoto)*, 2 (6): 294-304.
- Linnaeus, C., 1758.- *Systema naturae per regna tria naturae...*, Ed. 10, reformata, 1, iv + 824 pp., Holmiae.

- Martens, E. von, 1894.- Mollusken, en: Semon, Richard. Zoologische Forschungsreisen in Australien und dem Malayischen Archipel., 5: 81-96. Jena.
- Miller, R. C., 1924.- Wood-boring mollusks from the Hawaiian, Samoan and Philippine Islands. Univ. California Publ.Zool. 26 (7): 145-158.
- Moll, F., 1956.- Ueber Wanderungen von Terediniden. Mitt. der Ges. für Vorratsschutz, 12 (1): 3-4.
- Moll, F., 1941.- Zur Terediniden fauna der japanischen Küste. Venus (Mukaisima), 11 (1): 11-25.
- Moll, F., 1941.- Uebersicht über die Terediniden des Museums für Naturkunde zu Berlin. Sitzungsber. der Ges. naturf. Freunde Berlin, 1941: 152-255.
- Moll, F. and F. Roch, 1951.- The Teredinidae of the British Museum, the natural history museums in Glasgow and Manchester, and the Jeffreys collection. Proc. Malacol. Soc. London, 19 (4): 201-218.
- Moll, F., und F. Roch, 1937.- Die Geographische Verbreitung der Terediniden Afrikas. Mitt. aus dem zool. Mus. Berlin, 22 (2): 161-189.
- Nair, N. B., 1954.- Shipworms from India. I. Report on ten species of shipworms from the Madras coasts. Rec. Indian Mus., 52: 387-414.
- Nair, N. B., 1955.- Shipworms of India. II. Seven more shipworms from South India. Rec. Indian Mus., 53: 261-278.
- Popovici, Z., y V. Angelescu, 1954.- La economía del mar y sus relaciones con la alimentación de la humanidad. Inst. Nac. Invest. y Mus. Arg. Cienc. Nat. B. Rivadavia, Buenos Aires. Publicación exten. cul., P.I. (8): 1-659, 12 lám.
- Quatrefages, A. de, 1849.- Mémoire sur le genre Taret (Teredo Lin.). Ann. des Sci. nat., Zool., 11 (3): 19-64 y 65-75.
- Rancurel, P., 1951.- A propos de la larve de Teredo pedicellata Quatrefages. Bull. Lab. Dinard, fasc. XXXIV: 18-25.
- Ringuelet, R. A., 1966.- Moluscos pelecípodos del litoral bonaerense. Clave de familias y géneros. Agro, nº 13: 1-41.
- Rios, E. C., 1970.- Coastal brazilian shells. Fundação Cidade de Rio Grande. Museu Oceanografico de Rio Grande, 225 pp.
- Roch, F., 1931.- Die Terediniden der skandinavischen Mussumsammmlungen (Stockholm, Gothenburg, Kopenhagen, Oslo, Nidaros und Tromsø. Ark. för Zool., 22 (A, 3), (13), 29 pp.

- Roch, F., und F. Moll, 1929.- Die Terediniden der Zoologischen Museen zu Berlin und Hamburg. Mitt. aus dem zool. Staatinst. und zool. Hamburg. 44: 1-22.
- Roch, F., und F. Moll, 1935.- Über einige neue Teredinidenarten. Akad. der Wiss. Wien, Math.-naturw.Klasse, Sitzungsber. Abt., 1, 144 (5-6): 263-269.
- Scarabino, V., y S. Maytía, 1968.- Teredinidae (Moll. Pelecypoda) de Uruguay. Com. Soc. Malac. Urug., 2 (15): 321-325.
- Sowerby, G. B., 1875-76.- Monograph of the genus Teredo, en: L. A. Reeve, Conchologia iconica..., 20, 10 pp.
- Stempel, W., 1899.- Die Muscheln der Sammlung Plate, en: Fauna chilensis, 2 (1), Zool. Jahrb., Suppl., 5 (1): 217-250.
- Taki, I. y T. Habe, 1945.- The species of Pholadacea in Japan. Kairuigaku Zasshi (Oshima), 14 (1-4): 108-117.
- Trery, C. A., 1916.- Galvan Port, Bahia Blanca, Argentine. Minutes of Proc. Inst. civil Engin. (London), 201: 88-106 y 107-126.
- Turner, R., 1966.- A survey and illustrated catalogue of the Teredinidae (Mollusca: Bivalvia). Mus. Comp. Zool., Harvard Univ., Cambridge, 1-265.
- Turner, R. and D. Brown, 1953.- The genus Bankia in the western Atlantic, Johnsonia (Harvard University), 2 (32): 357-359.
- Wright, E. P., 1866.- Contributions to a natural history of the Teredinidae. Trans. Linnean Soc. London, 25: 561-568.

LOS ORGANISMOS PERFORANTES DE LAS COSTAS ARGENTINAS *

II. LA PRESENCIA DE LIMNORIA (LIMNORIA) TRIPUNCTATA
MENZIES, 1951 (ISOPODA LIMNORIIDAE)
EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA

Lic. Ricardo Bastida**

Lic. María Rosa Torti***

- * Trabajo realizado por convenio entre el LEMIT y el Instituto de Biología Marina; Contribución nº 174 del IBM.
- ** LEMIT.
- *** Instituto de Biología Marina.

INTRODUCCION

La familia Limnoriidae incluye especies capacitadas para perforar madera y Algas. Los grandes perjuicios que vienen causando las primeras en casi todo el mundo, han motivado la realización de estudios minuciosos sobre la sistemática y biología de estos Isópodos.

En Sudamérica, sin embargo, se han realizado escasos trabajos de tipo sistemático y no fueron evaluados los daños que estos organismos causan. El presente trabajo constituye el segundo de una serie tendiente hacia el mejor conocimiento de las especies perforantes de madera, en los puertos más importantes de las costas argentinas.

Nuestros hallazgos de organismos perforantes en el Puerto de Mar del Plata, tanto de Moluscos Teredinidae (Bastida y Torti, 1971) como de Isópodos Limnoriidae, datan de 1970. Hasta entonces no se había registrado su presencia en la zona.

El análisis taxonómico del material coleccionado, bien arraigado en el área de estudios, indicó la presencia de Limnoria (L.) tripunctata Menzies, 1951, especie que precisamente se cuenta entre las más resistentes a la acción de los sistemas de control habituales. Este hallazgo constituye una nueva cita para la isopodofauna argentina.

Ya que los Limnóridos conforman un claro en el conocimiento de los crustáceos locales, hemos considerado necesario incluir una diagnosis de la familia y algunos comentarios generales sobre su biología.

Pese a la correcta descripción de Menzies (1951) de Limnoria tripunctata, nos pareció de utilidad ampliarla en muchos de sus puntos, así como también esquematizar apéndices no descriptos en trabajos previos.

Familia Limnoriidae Harger, 1880

Sinonimia: ver Menzies, 1957, Bull. Mar. Sci. Gulf and Caribbean, 7 (2), p. 118.

Diagnosis: Cabeza ovoide en corte transversal. Ojos laterales. El clipeo consiste en una pieza angosta, transversalmente alargada e indivisa, sin proyecciones en su faz externa. La base de las antenas es discontigua a nivel de su inserción con la superficie anterior de la cabeza. Antenas I y II insertadas sobre una línea transversa, en vez de una anterior o superior a la otra. Escama evidente sobre las antenas I. Mandíbulas sin lacinia mobilis ni proceso molar. Maxilipedios con epipodito y palpo pentaarticulado. La parte posterior de la cabeza se desliza por debajo del borde anterior del primer segmento pereionial, de manera que resulta protrusible. Pereion formado por siete segmentos libres provistos de placas epimerales separadas de los tergitos respectivos por suturas evidentes, excepto el primer segmento. Sexos separados. Macho con un par de apófisis genitales que articulan con el cuerpo, sobre la línea media esternal. Cuatro ciegos digestivos presentes. Testículos unilobulados. Abdomen formado por cinco segmentos más el pleotelson semicircular. Los cuatro primeros pares de pleópodos densamente bordeados por sedas plumosas; el segundo par con filamento penial en los machos. Urópodos con exo y endopodito tubular o en forma de garra.

Menzies, en su importante monografía publicada en 1957, reconoce en esta familia de Isópodos dos géneros: Paralimnoria Menzies, 1957, creada para la recepción de una única especie, Paralimnoria andrewsi (Calman, 1910) y Limnoria Leach, 1813, que incluye al resto de los integrantes de esta familia. A su vez este último género comprendería dos subgéneros: Limnoria, sensu stricto, que incluye las especies perforantes de madera, y Phycolimnoria, donde se ubican las que perforan algas. Kussakin (1963) considera a Phycolimnoria como un género separado de los restantes, no sólo por ciertos caracteres morfológicos, sino también por su habitat tan particular.

El número total de especies de Limnóridos reconocidos hasta nuestros días es de 31, de los cuáles 21 son perforantes de madera y 10 son perforantes de algas.

Antes de publicado el trabajo de Richardson de 1909, los

caracteres morfológicos más usados en la distinción de las especies eran las piezas bucales, apéndices abdominales y forma general del cuerpo. Actualmente se considera que estos caracteres son insuficientes para la identificación de todas las especies conocidas, y los autores modernos utilizan principalmente la morfología y ornamentación del quinto segmento abdominal y del pleotelson. La observación de estas últimas estructuras es, sin embargo, un tanto laboriosa, ya que los Limnóridos no exceden unos cuantos milímetros de longitud total, hecho que sin duda contribuye a dificultar e incluso cometer errores en la clasificación de las especies.

En el Continente Americano, los Limnóridos se distribuyen preferentemente en las áreas tropicales y subtropicales, siendo la temperatura uno de los factores ecológicos que principalmente regulan su distribución. La baja salinidad también parece constituir una barrera ambiental que difícilmente pueden franquear. Es precisamente en los ambientes salobres donde los daños de la madera se atribuyen fundamentalmente a los Teredínidos, que presentan límites de tolerancia más amplios.

Si bien los Limnóridos necesitan de la existencia de madera o de algas para construir su refugio y para alimentarse, su capacidad para mantenerse en ayuno durante períodos relativamente largos (hasta 30 días, según Menzies, 1957) aumenta la probabilidad de encontrar un sustrato adecuado.

Estos Isópodos habitan generalmente aguas de escasa profundidad y el Piso Mediolitoral. Sin embargo, existen registros de especies coleccionadas a profundidades de alrededor de los 500 metros.

Los daños que producen los organismos perforantes de madera a nivel mundial son incalculables. Los métodos más usuales de prevención de madera sumergida, parecen haber disminuído la acción de los Moluscos Teredínidos pero no la de los Isópodos Limnóridos, ya que algunas especies son capaces de penetrar las maderas tratadas, a los pocos días de inmersión.

Por otra parte, los Teredínidos invaden la madera como larvas, que son muy sensibles a la acción de los tó-

xicos. Los Limnóridos, en cambio, lo hacen al estado adulto, lo que les permite hacer frente con éxito a los medios de control habituales.

ANTECEDENTES HISTORICOS SUDAMERICANOS

En América del Sur e islas subantárticas son muy escasas las citas de Limnóridos en comparación con otras áreas geográficas, y están referidas en su mayoría a las zonas tropicales y subtropicales.

Así, para Venezuela se han mencionado Limnoria (L.) tripunctata Menzies, 1951, (Amuay: Menzies, 1951; Carúpano: Menzies y Robinson, 1960), Limnoria (L.) foveolata Menzies, 1957 (Isla Margarita: Menzies y Robinson, 1960) y Palalimnoria andrewsi (Calman, 1910), (Isla Margarita: Menzies y Robinson, 1960). Para las Antillas Holandesas se conocen Limnoria (L.) platycauda Menzies, 1957 (Puerto de Curaçao: Menzies, 1957) y Paralimnoria andrewsi (Puerto de Curaçao: Menzies, 1957). Para Brasil se ha citado la presencia de Limnoria (L.) lignorum (Rathke, 1799), (Sur del Estado de San Pablo: Carvalho, 1957). En el Océano pacífico se menciona para Chile Limnoria (Phycolimnoria) chilensis Menzies, 1961, (Islas Guaitecas y Bahía San Vicente: Menzies, 1962).

La primera cita de Limnóridos perforantes de madera para Argentina, se atribuye a Tattersall (1913), quien registró la presencia de Limnoria lignorum coleccionada por la Scottish National Antarctic Expedition a las Islas Malvinas, siendo esta la localidad más austral para la mencionada especie en América.

En 1916, se publican en *Physis* las crónicas de un viaje realizado por M. Doello Jurado con el objeto de estudiar la fauna de las costas de la Provincia de Buenos Aires y Chubut. El autor comenta el hallazgo de ejemplares de Limnoria, "...que abundan en número extraordinario..." y que "...han ocasionado la casi total destrucción del muelle viejo de Puerto Madryn y han atacado la parte de madera del nuevo. También ataca las embarcaciones de madera".

Doello Jurado comenta también la imposibilidad de identificar a nivel específico este material, lo que lo llevó a enviarlo a Harriet Richardson del Museo de Washington.

En 1922 se publica un trabajo de D. Giambiagi sobre cuatro nuevos Isópodos para Argentina. En su descripción del Tanaidáceo Tanais gallardoii, la autora transcribe un comentario de Doello Jurado, quién coleccionó esta especie precisamente en el muelle de madera de Puerto Madryn, "...perforados por Limnoria lignorum (Rathke)...". Esta última identificación se debe, sin duda, a H. Richardson.

Si bien no contamos por el momento con material de esa zona como para certificar que se trata de la especie mencionada, es evidente que estos Isópodos causaron enormes daños ya a principios de siglo, lo que demuestra que estaban perfectamente adaptados a las condiciones ecológicas de la zona.

En las islas antárticas y subantárticas argentinas se conocen dos citas de Limnóridos perforantes de algas: Limnoria (P.) antarctica Pfeffer, 1887 coleccionada en las Islas Georgias del Sur (Pfeffer, 1887; Tattersall, 1921). Chilton en 1914 citó la presencia de L. antarctica para las Islas Orcadas del Sur, pero posteriormente Menzies (1957) estudiando ese material concluyó que se trataba de una nueva especie, que designó Limnoria (P.) stephenseni.

Limnoria (Limnoria) tripunctata Menzies, 1951

Limnoria tripunctata Menzies, 1951. Bull. Soc. Calif. Acad. Sci., 50 (2): 86-88.

Limnoria terebrans Leach, 1813, Gould, 1841, Report on the Invertebrata of Massachusetts..., p. 338.

Limnoria lignorum (Rathke, 1799), Richardson, 1899. Proc. U. S. Nat. Mus., 21 (1175): 821-822.

Richardson, 1900, American Naturalist, 54, p. 222.

Richardson, 1905, Bull. U.S. Nat. Mus., n° 54: 268-279.

Anónimo, 1918, Jour. Entomol. and Zool., 10 (3): 58.

Coker, 1923, J. Elisha Mitchell Soc., 39: 95-100.

Allen y Carter, 1924, en: Marine Structures, their deterioration and preservation, pp. 181-196.

Kofoid y Miller, 1927, en: Marine Borers and their relation to marine construction... pp. 308-331.

Mohr y Le Veque, 1948, J. Parasit., 34 (6), p. 26.
Schoemaker, 1949, U.S. Nat. Res. Council and Office
of Naval Research, pp. 1-13.

Limnoria (Limnoria) tripunctata Menzies, 1951, Menzies, 1957,
Bull. Mar. Sci. Gulf and Caribbean, 7 (2): 137-139.
Menzies y Robinson, 1960, Mem. Soc. Cs. Nat. La Salle,
20: 134-135.

El cuerpo es de color amarillento, con cromatóforos pardos esparcidos, tres veces más largo que ancho, y densamente provisto de sedas hacia el extremo caudal.

La cabeza, de forma globular, lleva un par de ojos de color pardo oscuro in vivo. El primer segmento pereional, considerablemente más largo que los restantes, lleva un surco transversal conspicuo, algo curvado hacia atrás sobre la línea media. De los restantes segmentos del tórax, el último es el más ancho y más corto. Toda la superficie tergal está cubierta por escamas, pectinadas en su borde libre.

De los 6 segmentos abdominales, los 4 primeros son cortos y pilosos, especialmente los posteriores. El quinto segmento, largo en la parte central, está provisto de dos crestas laterales oblicuas sobre las cuales se asienta una hilera de tubérculos prominentes, que cerca de la porción central viran (los tubérculos se hacen sumamente pequeños) haciéndose longitudinales hasta llegar cerca de la sutura con el sexto segmento o pleotelson, donde se abren hacia ambos lados, para luego desaparecer. El área central entre las dos carenas en su tramo longitudinal es deprimida y está limitada por tres prominencias, dos anteriores y una posterior. Las mencionadas elevaciones son muy difíciles de distinguir, especialmente las dos anteriores, que coinciden con zonas totalmente desprovistas de pigmentación. Quizás sea esta última característica la que haya motivado la sobrevaloración que se ha dado a estas estructuras en las descripciones de Menzies (1951, 1957 y 1960).

El pleotelson lleva tubérculos muy pequeños sobre su margen posterior, entre los que alternan sedas cuya estructura se observa en la fig. 3. Toda la superficie posterior de este segmento está provista de espinas, pequeñas y chatas, y de algunas sedas cortas esparcidas.

Sobre la parte media anterior del pleotelson, que es

francamente elevada y está limitada posteriormente por una suave hendidura semicircular, se observan tres tubérculos conspicuos, uno anterior y dos posteriores, como los vértices de un triángulo. Por detrás de ellos existen tres carenas que se pierden en corto trecho. El tubérculo mediano está flanqueado por dos sedas bien manifiestas.

A ambos lados del pleotelson se encuentran dos crestas pronunciadas que llevan tubérculos prominentes y largas sedas bien esquematizadas en su descripción original (Menzies, 1951, pl. 30, fig. F). Dicha carena, cerca de la articulación con el quinto segmento abdominal, toma dirección transversal, hasta converger en el tubérculo mediano anterior. Sin embargo, emite dos ramas más internas, con tubérculos evidentes, que se pierden en la superficie del segmento. Lateralmente, el pleotelson está densamente cubierto de sedas.

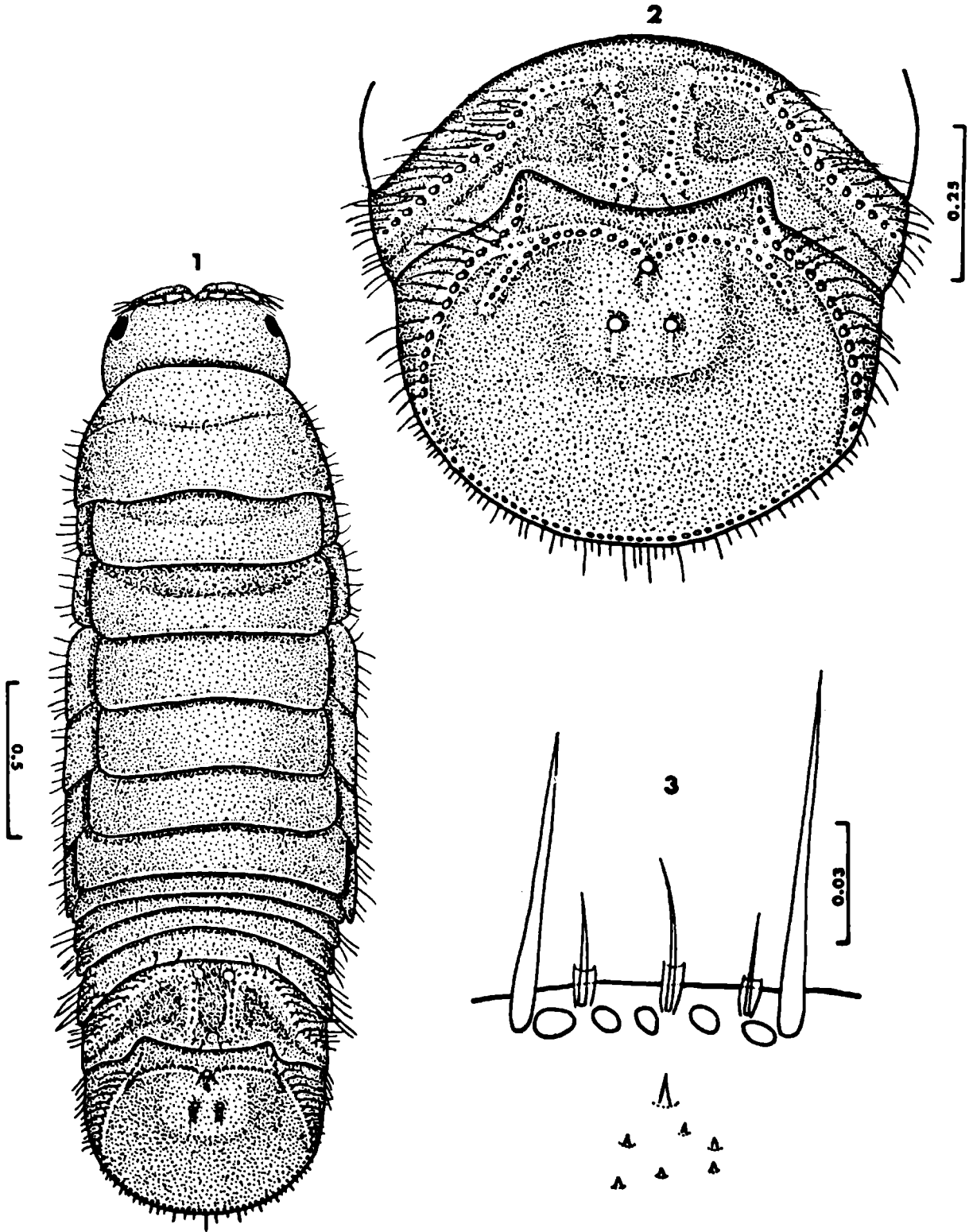
Sobre los artejos apicales del flagelo de las antenas I se insertan siete sedas espatuladas, de las cuáles una es extremadamente larga. El flagelo de las antenas II está formado por cinco artejos sobre los cuales se insertan numerosas sedas simples y largas.

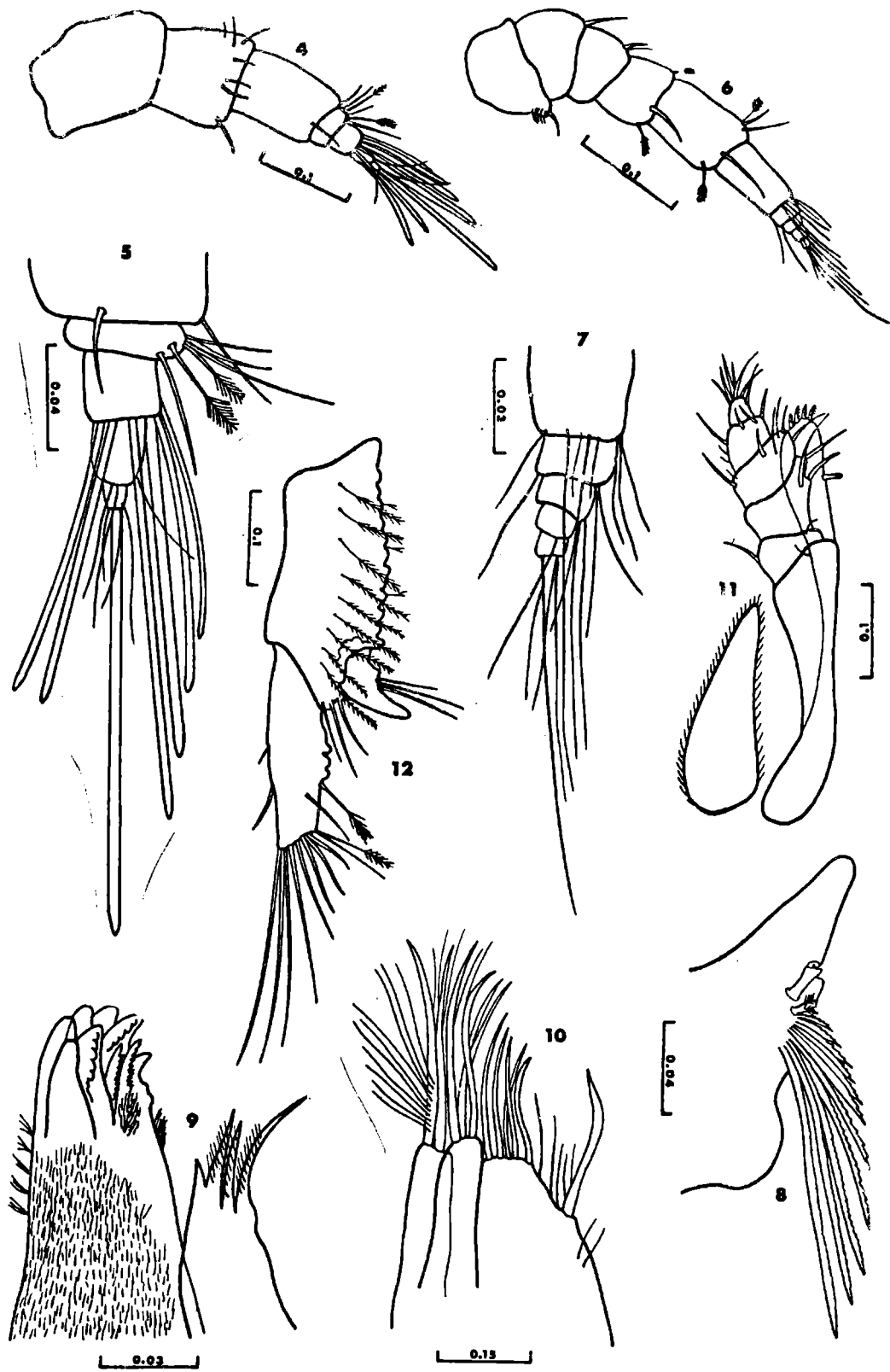
Las mandíbulas tienen palpo triarticulado. La derecha lleva una hilera de sedas espinosas y una seda lacinioides, curvada en su extremo distal, donde se divide en dos proyecciones chatas apicalmente espinuladas (Menzies, 1951, pl.30, fig. G, H).

El epipodito del maxilipedio es triangular, con vértices redondeados, y llega a la altura de la emergencia del palpo, que está formado por cinco segmentos.

El primer par de pereiópodos está provisto de tubérculos en su margen interno (excepto en el basipodito). El propodo, cerca de su articulación con el dactilo, lleva dos grandes sedas aserradas. Toda la superficie de este apéndice, así como los restantes pereiópodos, está totalmente cubierta de escamas pectinadas, similares a las que se observan sobre la superficie dorsal del cuerpo. El séptimo par de pereiópodos, que es más corto y angosto que los restantes, posee sedas grandes, chatas y aserradas, sobre el borde distal del mero y del carpo.

Los cuatro primeros pares de pleópodos están densa-





mente bordeados de sedas plumosas; el segundo par, en los machos, lleva sendos filamentos peniales. El exopodito de estos apéndices y la base del endopodito están recubiertos de escamas pectinadas, más delicadas que en el caso de los pereiópodos. El quinto par de pleópodos, de pequeño tamaño, no lleva sedas en su borde externo ni escamas en su superficie.

La morfología de los urópodos se observa en la fig.12. El borde externo del protopodito y del exópodo son tuberculados.

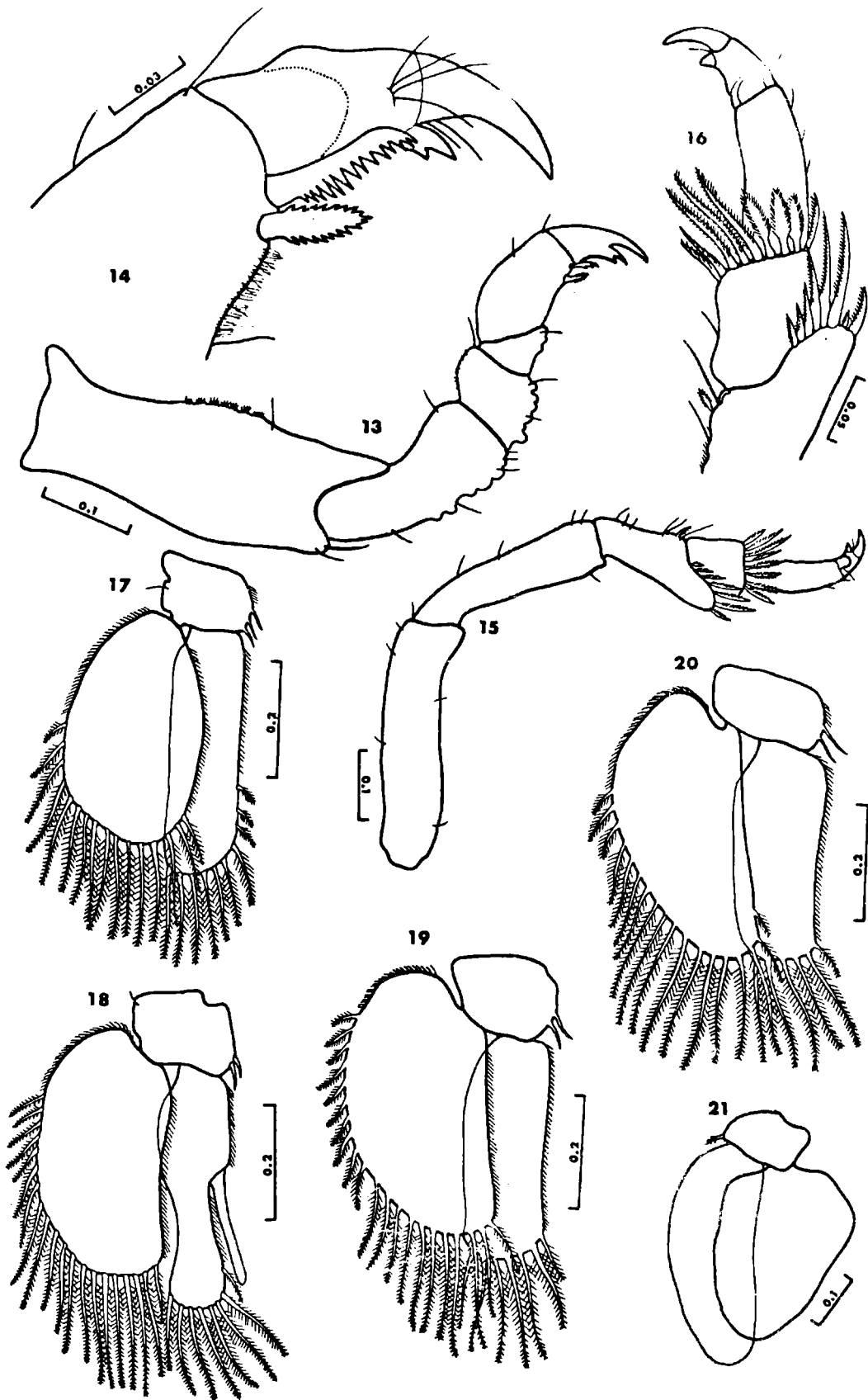
Limnoria tripunctata es una de las especies que han motivado diversos trabajos sobre su biología y ecología, especialmente en lo que se refiere a la reproducción (Menzies, 1954; Eltringham y Hockley, 1961), colonización de nuevos sustratos (Johnson y Menzies, 1956; Eltringham y Hockley, 1961), tolerancia a los cambios de salinidad (Eltringham, 1961) y procesos de osmoregulación (Eltringham, 1964), distribución geográfica en relación a la temperatura de reproducción (Beckman y Menzies, 1960), distribución vertical (Jones, 1963), etc.

Se ha demostrado que esta especie es capaz, en ciertos casos, de perforar la madera impregnada en creosota, método ampliamente difundido para la prevención del ataque de los organismos perforantes. Este hecho transforma a este Isópodo en uno de los más peligrosos por su alta resistencia a los tóxicos.

Según Menzies y Robinson (1960), el límite de distribución más austral de Limnoria tripunctata es la localidad de Carúpano, Estado de Sucre, Venezuela. Nuestro hallazgo en Mar del Plata, a 38° S, amplía notablemente su rango de distribución en el Atlántico Occidental.

En nuestra zona de estudios, esta especie fué coleccionada en maderas de distinto tipo y dureza, de procedencia local. En muchas oportunidades compartían el sustrato con el Teredínido Lyrodus pedicellatus (Quatrefages, 1849). Fueron mantenidos en laboratorio durante mucho tiempo, y allí colonizaron nuevas maderas incorporadas al acuario para esos fines, a los pocos días de inmersión.

Las muestras estudiadas corresponden a los meses de junio, julio, agosto, setiembre y octubre de 1970, y abril de 1971, con medias de temperatura mensual de 10.6, 8.8, 10.1,



12.0, 13.5 y 15.3°C, respectivamente.

Durante los meses de junio, julio y agosto se encontraron poblaciones con alta densidad de juveniles, sumamente pequeños. En setiembre y octubre, y en abril de 1971, en cambio, disminuye el porcentaje de juveniles, pero se encuentran hembras ovíferas.

Estos resultados difieren de los obtenidos por Beckman y Menzies (1960) quienes mencionan la ausencia de juveniles a 10°C, en experiencias de laboratorio realizadas durante períodos de 66 días. En nuestro caso, los juveniles son muy abundantes entre 8.8 y 10.6°C. Además, los autores mencionan también que el límite inferior del rango de temperatura de reproducción es de 15°C. Este límite desciende, en nuestra área de estudios, hasta una media de 12°C, por lo menos. En este último aspecto coincidimos con los resultados de Eltringham y Hockley (1961) quienes detectaron reproducción en períodos con temperaturas medias de 12.1°C.

Cabe mencionar también que en las colecciones realizadas eran sumamente frecuentes los ejemplares cubiertos con Protozoos Ciliados como epibiontes. El más común es Zoothamnium sp., que aparentemente puede fijarse sobre cualquier parte del cuerpo del Isópodo. Otros epibiontes comunes son los Folliculínidos que, en número de 5 como máximo por Limnoria, se fijan casi exclusivamente en el quinto segmento abdominal y en el pleotelson.

En el Puerto de Mar del Plata se han comenzado ya los muestreos periódicos para tratar de evaluar la magnitud de la colonización de Limnoria tripunctata y para obtener los datos necesarios que permitan conocer las pautas de su biología y ecología en esta latitud.

BIBLIOGRAFIA

- Anónimo, 1918.- Isopods from the Claremont-Laguna region. Jour. Entomol. and Zool., 10 (3): 58.
- Allen, M. S. and R. H. Carter, 1924.- Toxicity of certain compounds on marine wood-boring organisms together with some physiological considerations. En: Marine structures, their deterioration and preservation. Na-

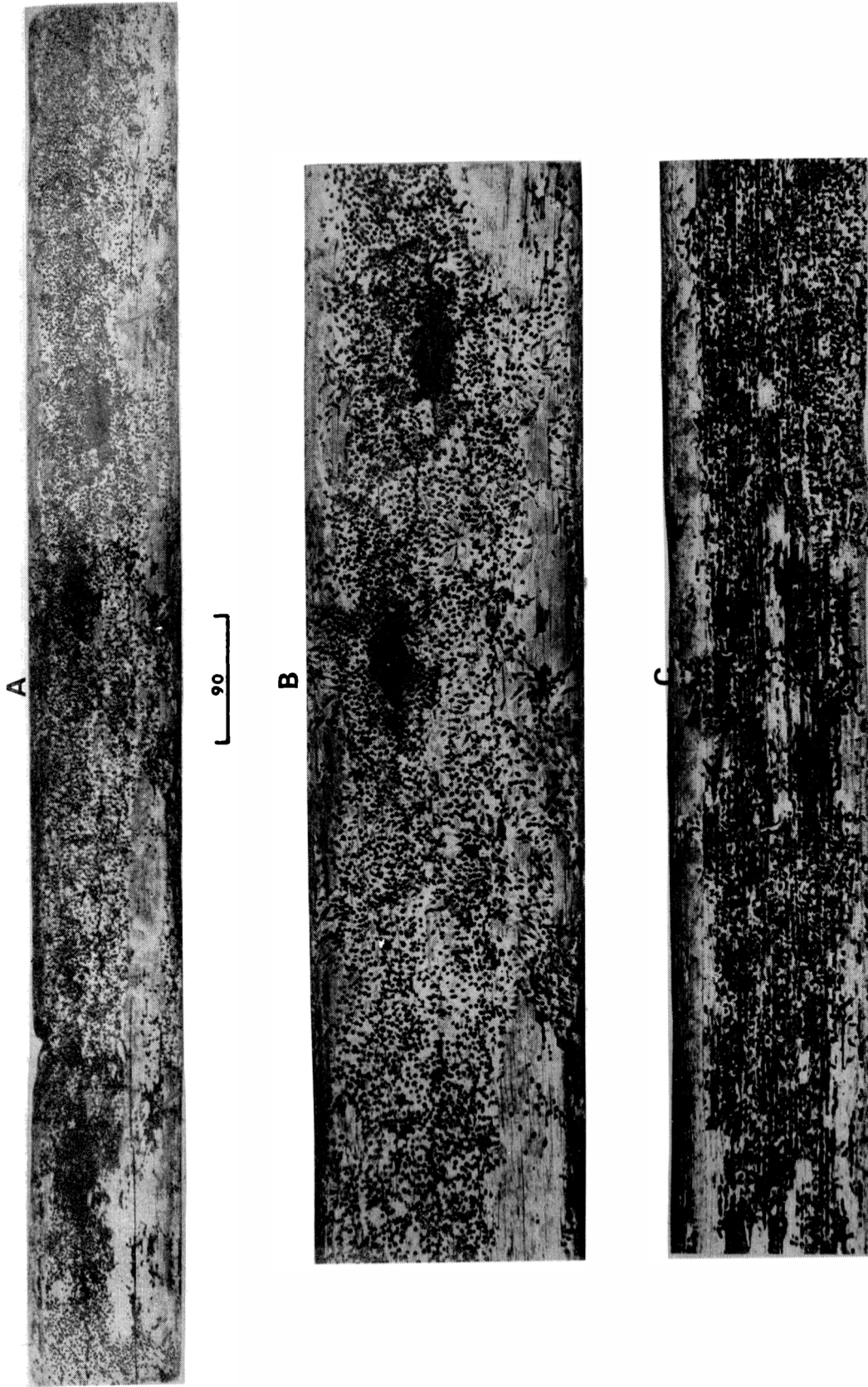


Fig. 22.- A, madero del puerto de Mar del Plata atacado por Limnoria tripunctata Menzies, . 1951; B y C, detalle de las perforaciones. Escala en milímetros.

- tional Research Council.
- Bastida, R. y M. R. Torti, 1971.- Organismos perforantes de las costas argentinas. I. La presencia de Lyrodus pedicellatus (Quatrefages, 1849) (Mollusca Teredinidae) en el Puerto de Mar del Plata. Clave para el reconocimiento de las especies Sudamericanas. Physis, en prensa.
- Beckman, C. and R. J. Menzies, 1960.- The relationship of reproductive temperature and the geographical range of the marine woodborer Limnoria tripunctata. Biol. Bull., 118 (1): 9-16.
- Calman, W. T., 1910.- On two new species of wood-boring Crustacea from Christmas Island. Ann. Mag. Nat. Hist., ser. 8, 5: 181-186.
- Carvalho, J. P., 1957.- Sobre la presencia de Limnoria lignorum (Rathke) en el sur del litoral del Estado de San Pablo (Brasil) (Crustacea, Isopoda). Neotropica, 3 (10): 23-28.
- Chilton, C., 1914.- The species of Limnoria, a genus of wood-boring Isopoda. Ann. Mag. Nat. Hist., serie 8, 13:380-390.
- Coker, R. E., 1923.- The breeding habits of Limnoria at Beaufort, N. C. J. Elisha Mitchel Soc., 39: 95-100.
- Doello Jurado, M., 1916.- Anotaciones en: Crónica: Estudio de la fauna marina de las costas de la Provincia de Buenos Aires y del Chubut. Physis, 2 (10): 195-200.
- Eltringham, J. K., 1961.- The effect of salinity upon the boring activity and survival of Limnoria (Isopoda). J. Mar. Biol. Ass. U.K., 41: 785-797.
- Eltringham, J. K. and A. R. Hockley, 1958.- The coexistence of three species of the wood-boring isopod Limnoria in Southampton water. Nature, 181: 1659-1660.
- Eltringham, J. K. and A. R. Hockley, 1961.- Migration and reproduction of the wood-boring Isopod, Limnoria, in Southampton water. Lim. and Oceanogr., 6 (4): 467-482.
- Giambiagi, D., 1922.- Cuatro nuevos isópodos de la Argentina. Physis, 5 (20): 230-244.
- Gould, A. A., 1841.- Report on the Invertebrata of Massachusetts, comprising the Mollusca, Crustacea, Annelida and Radiata. 373 pp. Cambridge, Folsom, Wells and Thurston.
- Johnson, M. W. and R. J. Menzies, 1956.- The migratory habits of marine gribble Limnoria tripunctata Menzies in San Diego Harbour. Biol. Bull., 110 (1): 54-68.

- Jones, L. T., 1963.- The geographical and vertical distribution of British Limnoria (Crustacea: Isopoda). J. Mar. Biol. Ass. U. K., 43: 589-603.
- Kampf, W. D., 1957.- Über die Wirkung von Umweltfaktoren auf die Holzbohrassel Limnoria tripunctata Menzies (Isopoda). Zeitschr. f. Angewandte Zool., 44: 359-375.
- Kofoed, C. A. and R. C. Miller, 1927.- En Hill C. L. and C. A. Kofoed et al., Marine borers and their relation to marine construction on the Pacific coast being a final report of the San Francisco Bay Marine Piling Committee, 351 pp., San Francisco.
- Kussakin, O. G., 1963.- Some data on the systematics of the family Limnoriidae (Isopoda) from northern and far-eastern seas of the U.S.S.R. Crustaceana, 5 (4):281-292.
- Leach, W. E., 1813.- Crustaceology, 7: 383-437, en Brewster's Edinburgh Encyclopaedia. London, Baldwin.
- Menzies, R. J., 1951.- A new species of Limnoria (Crustacea: Isopoda) from the southern California. Bull. Soc. California Acad. Sci., 50 (2): 86-88.
- Menzies, R. J., 1954.- The comparative biology of reproduction in the wood-boring isopod crustacean Limnoria. Bull. Mus. Comp. Zool., Harvard, 112 (5), 363-388.
- Menzies, R. J., 1957.- The marine borer family Limnoriidae (Crustacea, Isopoda). Bull. Mar. Sci. Gulf and Caribbean, 7 (2), 101-200.
- Menzies, R. J., 1959.- The identification and distribution of the species of Limnoria, en: D. L. Ray (ed.). Marine boring and fouling organisms, pp. 10-33. Univ. Washington Press, Seattle.
- Menzies, R. J., 1962.- The zoogeography, ecology and systematics of the Chilean marine isopods. Reports of the Lund University Chile Expedition 1948-49. 42, Lunds Univ. Arsskr., (n. ser.) (2) 57 (11), 1-162.
- Menzies, R. J. and C. Beckman, 1958.- Occurrence of Limnoria tripunctata at the Cape Cod Peninsula. Ecology 39: 172.
- Menzies, R. J. and D. J. Robinson, 1960.- Informe sobre los isópodos taladradores marinos colectados en el oriente de Venezuela. Mem. Soc. Cien. Nat. La Salle, Mem. 20, nº 56, pp. 132-137.
- Mohr, J. L. and J. A. Le Veque, 1948.- Folliculinids associated with Limnoria in California and Washington. J.

- Parasit., 34 (6): 26.
- Pffefer, G., 1887.- Die Krebse von Süd-Georgien nach der Ausbeute der Deutschen Station 1882-1883. I. Teil, Naturhistorisches Mus. Hamburg, Jahrb. Wiss. Aust. Hamburg, 4, 43-105.
- Rathke, J., 1799.- Jagttagelser henhørende til Indroldeormenes og Bloddyreness Naturhistorie. Skrivter af Naturhistorie-Selskabet, 1 (11): 61-153.
- Richardson, H. E., 1899.- Key to the isopods of the Pacific coast of North America, with description of twenty-two new species. Proc. U.S. Nat. Mus., 21 (1175): 815-869.
- Richardson, H. E., 1900.- Synopsis of North American invertebrates. VIII. The Isopods, part I. American Naturalist, 34: 207-230.
- Richardson, H. E., 1905.- A monograph of the Isopods of North America. Bull. U.S. Nat. Mus., n^o 54, 727 pp.
- Schafer, R. D. and C. E. Lane, 1957.- Some preliminary observations bearing on the nutrition of Limnoria. Bull. Mar. Sci. Gulf and Caribbean, 7 (4): 289-296.
- Shoemaker, T. L., 1949.- Recent developments in improving the marine borer resistance in timber and plywood used in planking naval vessels, pp. 453-457 (Rept. Symposium on Wood). U.S. Nat. Res. Council and Office of Naval Research, 530 pp., Washington, D.C.
- Shiino, S. M., 1944.- Studies on marine wood-boring crustaceans. 1. On two species of Limnoria found in Japan. Miscel. Repts. Res. Inst. Nat. Resources, 6: 1-19.
- Tattersall, W. M., 1913.- The Schizopoda, Stomatopoda and non-Antarctic Isopoda of the Scottish National Antarctic Expedition. Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 49 (4): 865-894.
- Tattersall, W. M., 1921.- Crustacea. VI. Tanaidacea and Isopoda, en: British Antarctic ("Terra Nova") Expedition, 1910. Natural History Report, Zoology, 3 (8): 191-258.

**ESTUDIO PRELIMINAR SOBRE LAS
INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS DE PUERTO BELGRANO**

Lic. Ricardo O. Bastida**

Lic. Marfa Rosa Torti***

Serie II, nº 188

- * Trabajo realizado por convenio entre el LEMIT y el Instituto de Biología Marina.
- ** LEMIT.
- *** Instituto de Biología Marina

INTRODUCCION

Los planes de investigación sobre pinturas marinas e incrustaciones biológicas que llevan a cabo el Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas (LEMIT) conjuntamente con el Instituto de Biología Marina de Mar del Plata, han pretendido lograr un panorama general del problema en los puertos de mayor importancia del litoral atlántico argentino, ya que en ellos es donde el fouling produce mayores perjuicios.

Estos trabajos fueron comenzados en el puerto de Mar del Plata en 1965 y continuados ininterrumpidamente hasta el presente, lo que permitió obtener una densa información sobre las incrustaciones biológicas (1, 2, 3, 4, 5) y sistemas de control más apropiados (11, 12, 13). Este tipo de investigaciones se desarrollarán en un futuro próximo en otros puertos argentinos, habiéndose seleccionado en principio el área de Bahía Blanca, dada su importancia en la economía nacional.

Para obtener un panorama preliminar se realizaron en 1967 dos muestreos sobre balsa experimental, a los 6 y 12 meses de inmersión respectivamente, en Puerto Belgrano. Dichas muestras, si bien aperiódicas y espaciadas, brindan una idea aproximada de la composición de las comunidades incrustantes sobre sustratos flotantes de esa zona, sobre las cuales hasta el presente no existe ninguna información.

Es indudable que estos resultados en modo alguno podrán ser extrapolados a todo lo largo de la Ría de Bahía Blanca, en razón de las diferencias en los factores ambientales que, por supuesto, condicionan la fijación y posterior desarrollo de las comunidades. Por otra parte, los datos obtenidos sólo aportan información sobre el estado de las comunidades incrustantes en dos períodos del año, por lo cual se carece de los datos necesarios para comprender el desarrollo de las etapas sucesionales. Las muestras mencionadas nos permitieron planificar con ciertas bases las investigaciones periódicas que han comenzado en agosto de 1971.

METODOLOGIA

Las muestras biológicas fueron obtenidas sobre paneles de acrílico arenado de 20 x 30 cm, sumergidos en una balsa experimental a 3 niveles, desde superficie - a manera de línea de flotación - hasta 1,30 m de profundidad.

Las muestras correspondientes a 6 meses de inmersión (mayo de 1967) sólo pudieron ser obtenidas en los dos paneles de carena (panel medio e inferior), a diferencia del muestreo efectuado a los 1^o meses (noviembre de 1967) en donde fueron muestreados los 3 niveles (superior, medio e inferior). A su vez, al cumplirse el año, también se muestrearon aquellos paneles que fueran limpiados luego del primer semestre de inmersión, a los efectos de obtener información sobre la colonización y evolución de las comunidades en el último semestre del ensayo. En todos los casos se muestreó la totalidad de la superficie de los paneles.

Ya en el laboratorio se efectuó la separación e identificación de los organismos, si bien esto último en muchos casos no fue concretado a nivel específico en virtud del carácter preliminar de estos estudios. Tampoco fueron considerados en esta oportunidad aquellos organismos microscópicos que quedan retenidos en el sedimento intersticial del fouling.

Sobre algunos de los organismos, como en el caso de los Cirripedios, se efectuaron mediciones a los efectos de poder determinar en forma aproximada cuándo se había iniciado la fijación y si la misma respondía a uno o varios ciclos de colonización.

EL AREA DE ESTUDIOS

La Ría de Bahía Blanca se halla ubicada alrededor de los 39^o de Lat. Sur. Por sus características constituye una excelente área portuaria natural, de ahí que se hallan emplazados puertos de gran importancia como Puerto Galván, Puerto

Ingeniero White y Puerto Belgrano, este último el más próximo a la desembocadura de la ría.

El desnivel de marea es de aproximadamente 3,6 m para aquellas de sicigia y 2,6 m para las de cuadratura, lo que produce un desplazamiento considerable del agua entre la zona más interna y la desembocadura de la ría, a lo largo del día.

Si bien no existen importantes afluentes fluviales, hay zonas de escurrimiento conspicuas durante las épocas de mayor precipitación pluvial.

Las características hidrológicas de la Ría de Bahía Blanca han sido minuciosamente estudiadas por Calmels, Taffetani y Andreoli (1968, 1969 a y b) (7, 8, 9), y de allí provienen la mayor parte de los datos que aquí se exponen. Estos trabajos hacen especial referencia a la parte más interna de la ría y algunas observaciones aperiódicas correspondientes al área externa a la misma. Si bien no existen datos publicados correspondientes al sector de Puerto Belgrano en especial, la proximidad de las estaciones estudiadas permiten tener una idea aproximada de la dinámica general de la zona.

TEMPERATURA

Los valores máximos de temperatura superficial del agua se presentan en diciembre y enero con cifras que llegan a superar los 25°C, según datos correspondientes a Ingeniero White. Los valores mínimos se alcanzan en junio, con temperaturas por debajo de los 3°C. La mayor amplitud térmica mensual es de alrededor de 10°C correspondiente al mes de junio.

La temperatura del aire alcanza sus máximos valores generalmente en enero, con registros por encima de los 30°C; los mínimos se presentan entre junio y agosto con temperaturas por debajo de los 0°C, siendo la mayor amplitud mensual de 20°C, correspondiente a los meses de junio y agosto.

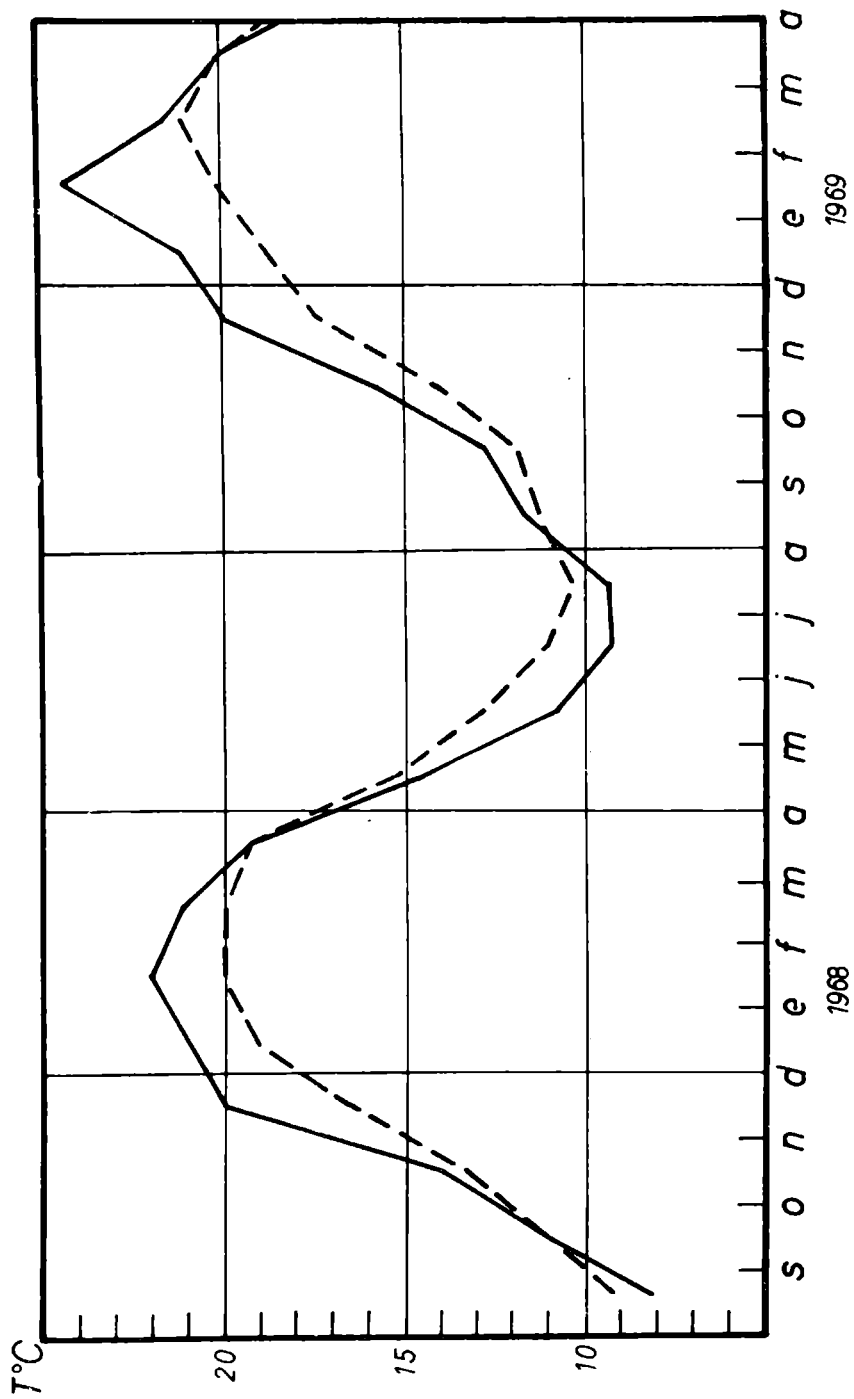


Fig. 1.- Temperatura media mensual del agua: — área de Puerto Belgrano; ---- Puerto de Mar del Plata

SALINIDAD

La salinidad presenta en toda la ría marcadas variaciones. Durante el período 1967/69, se han registrados en áreas como la de Ingeniero White valores de hasta 41,35 ‰, siendo la mínima de 18,89 ‰. Estos valores están regulados por las aguas externas a la ría, por las precipitaciones pluviales y la evaporación, ya que como se ha mencionado, no existen aportes fluviales de importancia.

Los chaparrones intensos no suelen modificar mayormente la salinidad media mensual, notándose en cambio que esta última está más influenciada por la frecuencia de las precipitaciones. En los días siguientes a las lluvias, se aprecia generalmente un descenso transitorio de la salinidad, más notable durante los meses de invierno y primavera. Este panorama se complica pues las zonas de escurrimiento más internas están vinculadas a salitrales, por lo cual en época de lluvias hay un notable aporte de sales a la ría.

pH

El pH se mantiene a lo largo del año con valores relativamente elevados (7,8 a 8,6), semejantes a los del agua de mar normal, alcalinidad que es compatible con concentraciones elevadas de oxígeno.

PARTICULAS EN SUSPENSION

Las aguas presentan un alto contenido de partículas inorgánicas en suspensión, notándose claras variaciones en las épocas en que las precipitaciones pluviales erosionan

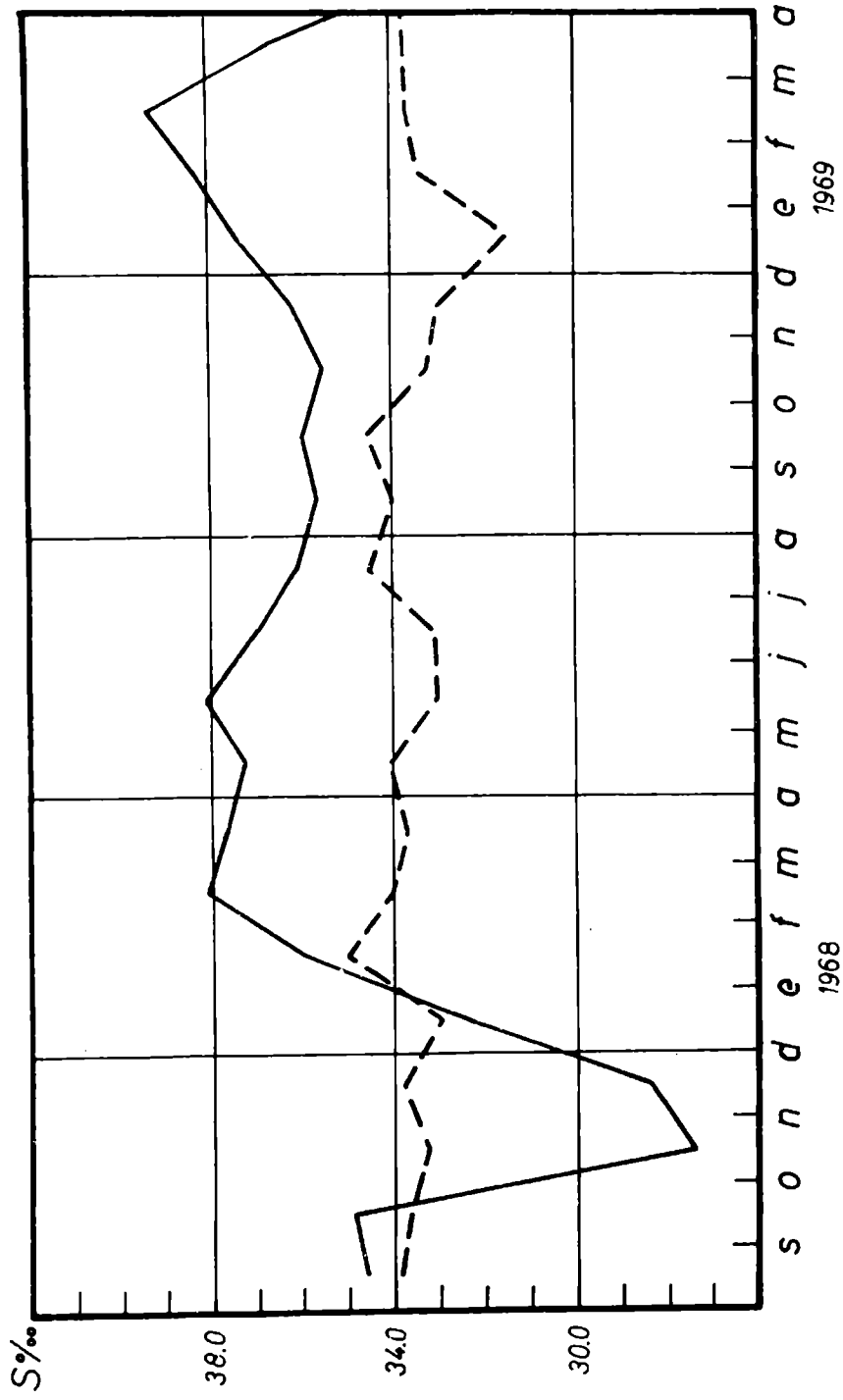


Fig. 2.- Salinidad media mensual: — área de Puerto Belgrano; --- Puerto de Mar del Plata

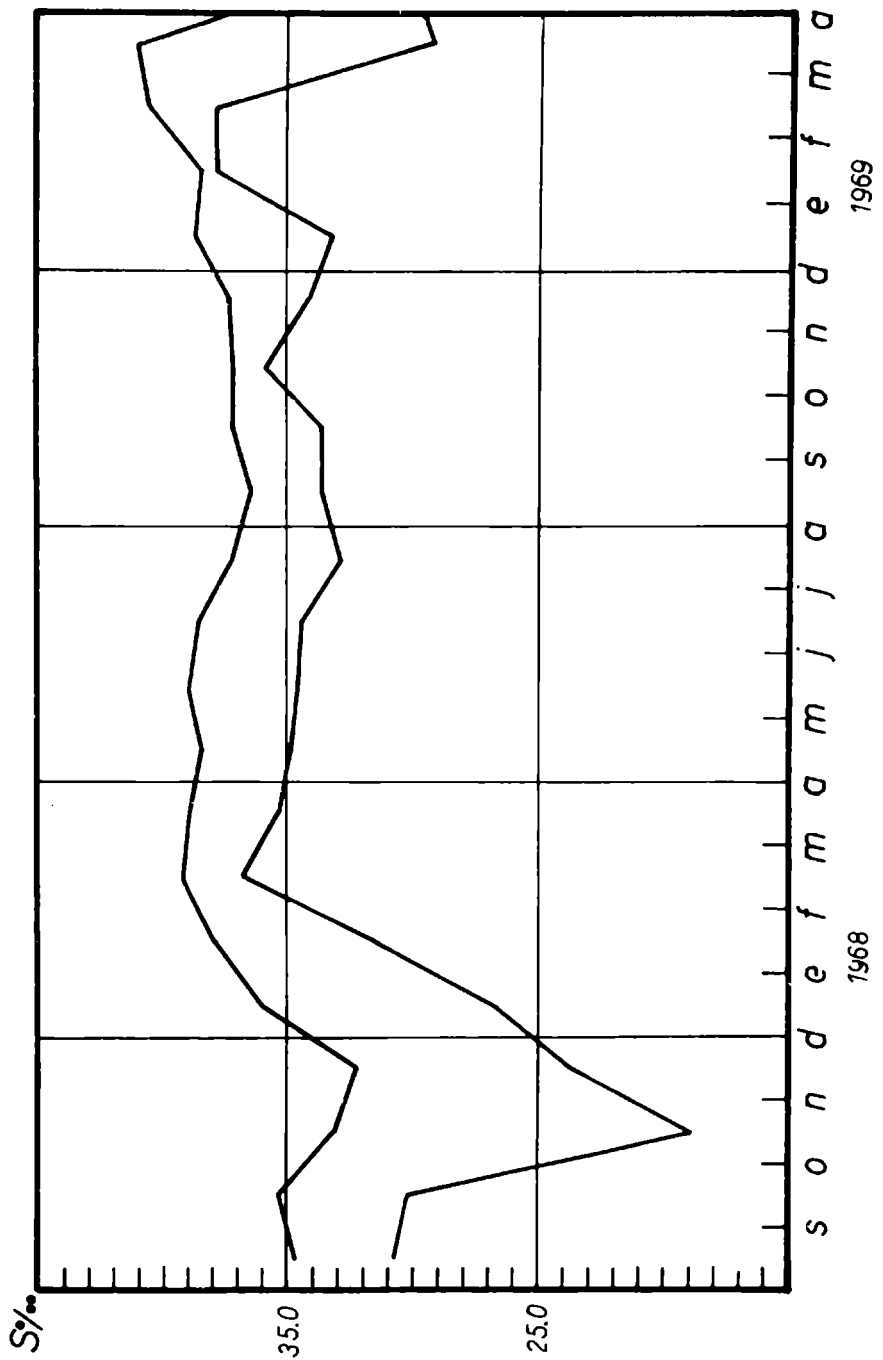


Fig. 3.- Salinidad máxima y mínima mensual del área de Puerto Belgrano

durante bajamar el Mediolitoral fangoso, aumentando considerablemente el contenido de sedimentos en suspensión.

A su vez, de acuerdo a los autores ya mencionados, las partículas en suspensión de la zona externa a la ría, provienen del Río Colorado, e influirían en la parte de los canales de acceso.

Es indudable que los diversos sectores de la Ría de Bahía Blanca, en virtud de su ubicación con respecto a la desembocadura y otros factores, presentan entre sí, ciertas variaciones. Sin embargo, cualquiera de estos sectores, como por ejemplo Puerto Belgrano, responden a determinadas características generales, cuales son, amplio rango de temperatura y salinidad y estabilidad en los valores de pH.

Este panorama general difiere notablemente del que ofrece el puerto de Mar del Plata y por ende deben esperarse variaciones apreciables en las comunidades incrustantes de ambas áreas.

A los efectos de condensar la información incluimos un cuadro con las características generales del puerto de Mar del Plata y de Puerto Belgrano (Tabla I), válido en parte para los alrededores de este último. Además, se han graficado conjuntamente los datos de temperatura, salinidad y pH (fig. 1 a 4) correspondientes a períodos iguales en ambos puertos.

LA COMUNIDAD INCRUSTANTE A LOS 6 MESES DE INMERSION

El análisis macroscópico general de los seis paneles considerados (tres del nivel medio y tres del nivel inferior) muestran claras variaciones en la distribución vertical de algunos de sus componentes. Así, en el nivel medio se nota una clara dominancia del Cirripedio Balanus amphitrite que llega a cubrir hasta aproximadamente el 80 por ciento del sustrato artificial.

En el panel izquierdo del nivel medio se registra una clara anomalía pues presenta una incrustación totalmente distinta a la de los dos restantes. La superficie del mismo se

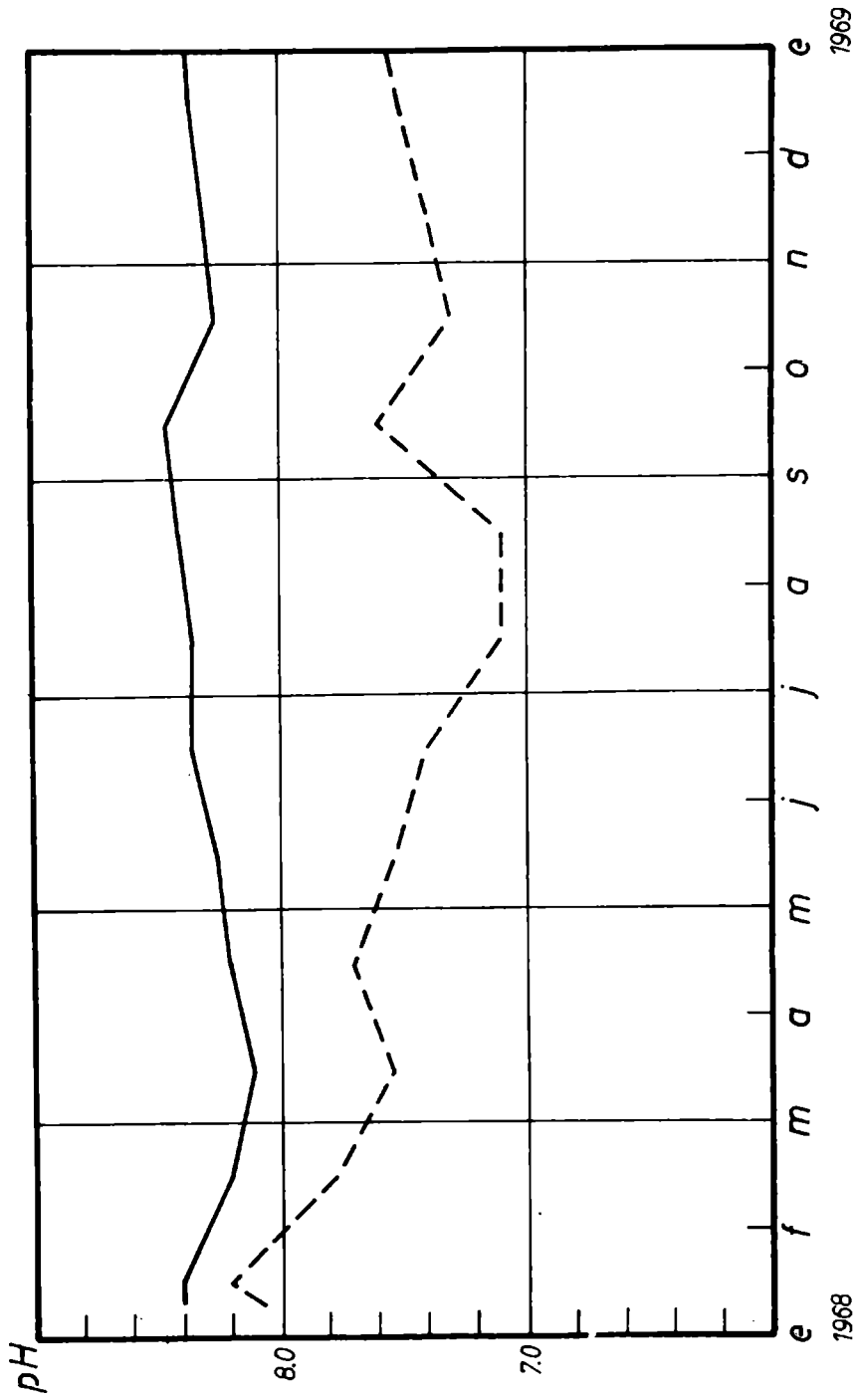


Fig. 4.- pH medio mensual: — área de Puerto Belgrano;
 ---- Puerto de Mar del Plata

encuentra colonizada por Briozoos incrustantes (Canopeum sp. y Cryptosula cf. pallasiana) que forman una película que cubre el 100 % del sustrato. Sobre ella, a manera de epibiontes, sólo se registran dos ejemplares de Serpúlidos, algunas colonias del Hydrozoo Plumularia setacea y una colonia del Tunicado Botryllus schlosseri, que ocupa una superficie muy reducida del panel.

No existen sobre este panel indicios de colonizaciones previas a la etapa de los Briozoos incrustantes ni tampoco fijaciones conspicuas posteriores a ella.

Este panorama tan especial nunca ha sido registrado en Mar del Plata en los cuatro años de experiencias realizadas hasta el presente. Es probable que estos Briozoos constituyan sustratos inadecuados para ser colonizados exitosamente por Cirripedios y otros organismos, ya sea por las características físicas que los Briozoos ofrecen o por la acción de los zooides ante las larvas colonizadoras.

Estas suposiciones estarían confirmadas por las observaciones sobre epibiosis realizadas en el puerto de Mar del Plata (3), en donde generalmente los Briozoos incrustantes vivos no constituyen sustratos adecuados para la fijación y desarrollo de epibiontes. Por su parte Canopeum y Cryptosula son epibiontes comunes de muchos organismos de las comunidades portuarias, por lo cual estas colonias contarían con un mecanismo muy ventajoso en la competencia por el espacio con otras especies.

Exceptuando este panel especial, la comunidad registrada en el nivel medio se incluiría en el estado III-IV de la escala de desarrollo que hemos propuesto en trabajos previos (4). La duración de este estado o evolución hacia otro más avanzado estará limitado en el tiempo de acuerdo a las características propias del área, sobre la cual aún no tenemos información previa como para efectuar cálculos predictivos.

Los tres paneles del nivel inferior muestran una comunidad con una dominancia en el estrato superficial, del Tunicado Ciona cf. intestinalis que llega a cubrir hasta aproximadamente un 80 por ciento de la superficie expuesta, si bien por debajo de ella se notan colonizaciones previas de Balanus amphitrite que sólo llegan a cubrir hasta el 30 por ciento del sustrato.

T A B L A I

COMPARACION DE LAS PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE LOS PUERTOS BELGRANO Y MAR DEL PLATA

PUERTO BELGRANO	MAR DEL PLATA
Latitud: 38°54' S; longitud: 62°06' W	Latitud: 38°05'17" S; longitud: 57°51'18" W
Biogeográficamente ubicado en la Provincia Argentina	Biogeográficamente ubicado en la Provincia Argentina
Amplitud de marea: 5,6 m (sicigias); 2,6 m (cuadraturas)	Amplitud de marea: 0,9 m (sicigias); 0,6 m (cuadraturas)
Marcadas corrientes de marea	Leves corrientes de marea
Reducida turbulencia (móda calma)	Reducida turbulencia (moda calma)
Mediolitoral extenso, formado por sustratos blandos (fangosos) y duros (naturales y artificiales)	Mediolitoral reducido formado por sustratos duros (naturales y artificiales)
Temperatura del agua superficial con marcados ciclos estacionales	Temperatura del agua superficial con marcados ciclos estacionales
Salinidad con marcadas variaciones mensuales; importantes aportes de sales provenientes de salitres cercanos a la parte externa de la ría	Salinidad con valores relativamente constantes, cercanos a los del agua de mar normal
Oxígeno disuelto con valores semejantes a los del agua de mar normal	Oxígeno disuelto con valores inferiores a los normales, descendiendo hacia las zonas más internas del puerto
pH levemente alcalino con valores semejantes a los del agua de mar normal	pH levemente alcalino pero con valores por debajo de los normales, con tendencia a la acidificación, especialmente en las zonas más internas
Transparencia baja, probablemente menor a la de las aguas externas a la ría	Transparencia mayor, que algunas veces excede la de las aguas externas; los valores descienden en las zonas más internas del puerto
Abioseston abundante	Bioseston abundante
Sedimento intersticial del fouling formado en su mayoría por fango y arcillas	Sedimento intersticial del fouling formado en su mayoría por detrito orgánico
Comunidades incrustantes con ciertos componentes típicos	Comunidades incrustantes con ciertos componentes típicos
Comunidades incrustantes con alto grado de epibiosis	Comunidades incrustantes con alto grado de epibiosis
Ritmo de crecimiento de las especies probablemente normal, con desarrollo de comunidades más estables (?)	Ritmo de crecimiento de ciertas especies muy acelerado, con desarrollo de comunidades poco perdurables
Comunidades con elevado número de componentes de distribución geográfica amplia o cosmopolita	Comunidades con elevado número de componentes de distribución geográfica amplia o cosmopolita
Posibilidades de ingreso de organismos de otras latitudes transportados por naves de ultramar	Posibilidades de ingreso de organismos de otras latitudes transportados por naves de ultramar
Bajo porcentaje de organismos indicadores de fenómenos de contaminación	Elevado porcentaje de organismos indicadores de fenómenos de contaminación
Ausencia de una colonización conspicua de Mitílidos sobre sustratos flotantes	Ausencia de una colonización conspicua de Mitílidos sobre sustratos flotantes

La comunidad en este nivel se encuentra en un estado de desarrollo tal que puede preverse que en poco tiempo, se concretará su declinación, por la muerte de la especie de mayor biomasa (Ciona cf. intestinalis) la que está a punto de completar su ciclo biológico. Dicho panorama correspondería al estado V de la escala anteriormente mencionada.

LA COMUNIDAD INCRUSTANTE A LOS 12 MESES DE INMERSION

En el bastidor extraído al año de ensayo, los paneles que corresponden a comunidades de 1 año de vida son seis, de acuerdo a la siguiente distribución: tres paneles superiores, un panel medio (se excluye aquel que presenta una situación anómala a los seis meses) y dos paneles inferiores (izquierdo y derecho). Los restantes corresponden a comunidades fijadas en el último semestre.

En el nivel superior se nota la presencia del típico cinturón de algas, si bien su desarrollo es bastante limitado en la cara analizada. En cambio, los reversos de los paneles de ese nivel presentan un cinturón más amplio, lo que presupone diferencias en las condiciones de iluminación para ambas caras de los paneles. Dicho cinturón se extiende en el reverso hasta 10-15 cm de profundidad y está caracterizado principalmente por Enteromorpha intestinalis y Petalonia fascia, representadas por ejemplares de considerable tamaño. Acompañan a estas especies, aunque en número reducido Enteromorpha cf. prolifera y Ectocarpus sp.

Cabe mencionarse que la franja superior de los paneles de línea debe homologarse al Piso Mediolitoral del área, hecho que se confirma analizando los componentes específicos de esa franja (3).

Adheridos directamente sobre el panel se notan colonizaciones de Baïanus amphitrite que no llegan a ocupar gran superficie, juntamente con manchones formados por Briozoos incrustantes. En el estrato superficial de la comunidad se pueden apreciar colonias de Botryllus schlosseri que tienden a cubrir a los organismos que se han fijado con anterioridad. También se observa la presencia de otro Tunicado del género

Molgula.

El nivel medio continúa caracterizándose por la presencia de Balanus amphitrite, muchos de los cuales habiendo cumplido su ciclo biológico han muerto y sólo queda la capa calcárea. Molgula se hace más abundante en este nivel pero sin llegar a constituir agregaciones conspicuas, mientras que Bugula neritina aparece formando colonias aisladas de poco desarrollo.

El nivel inferior presenta características semejantes a las del anterior en relación a la presencia de Cirripedios, si bien la comunidad probablemente haya pasado por una etapa de desarrollo de ascidias, estando en el momento de la inspección en la parte final de la declinación.

En las muestras de 6 y 12 meses, y a lo largo de los tres niveles, no se ha registrado la integración de comunidades caracterizadas por Mitílidos, si bien estos Moluscos suelen ser frecuentes en las comunidades mediolitorales del área. Este mismo fenómeno se presenta en la balsa experimental de Mar del Plata donde nunca se han logrado integrar comunidades de este tipo sobre sustratos flotantes (1, 2, 3).

CARACTERISTICAS DE ALGUNAS ESPECIES INCRUSTANTES

En las muestras obtenidas sobre balsa experimental las algas parecen estar cualitativamente menos representadas respecto del puerto de Mar del Plata, si bien este grupo de organismos suele estar presente en muchos casos sólo por cortos períodos. Al año de inmersión el cinturón de algas está caracterizado principalmente por Enteromorpha intestinalis y Petalonia fascia.

Los Hidrozoos están representados por Gonothyraea gracilis y Plumularia setacea, especies que no han sido registradas en el fouling de la balsa de Mar del Plata pero que suelen ser frecuentes en los niveles más profundos a esta latitud, generalmente asociados (6). Es probable que los futuros muestreos periódicos demuestren la presencia de otras especies, tales como las del género Tubularia que suelen ser comunes en

TABLA II. PRINCIPALES ORGANISMOS INHABITANTES DE LA DALSA DE PUERTO BELGIANI

Principales especies registradas	Número de ejemplares o grado de abundancia							
	6 meses				12 meses			
	Panel medio	Panel inferior	Panel superior	Panel medio	Panel inferior	Panel medio	Panel superior	Panel inferior
<u>ALGAS</u>								
<u>Enteromorpha intestinalis</u>	-	-	F	R	-	-	-	-
<u>Enteromorpha cf. prolifera</u>	-	-	R	R	-	-	-	-
<u>Cladophora sp.</u>	-	-	-	R	-	-	-	-
<u>Petalonia fascia</u>	-	-	F	R	-	-	-	-
<u>Ectocarpus sp.</u>	-	-	F	R	-	-	-	-
<u>CELENERADOS</u>								
<u>Plumularia setacea</u>	E	E	-	E	-	-	E	R
<u>Gonothyraea gracilis</u>	-	-	-	R	-	-	R	R
<u>NEMERTINOS (indet.)</u>	4	-	5	4	-	4	5	3
<u>ANELIDOS</u>								
<u>Hydroides sp.</u>	8	-	-	-	-	-	-	-
<u>Eupomatus dianthus</u>	21	6	-	12	-	-	-	-
<u>Eupomatus plateni</u>	5	3	-	2	1	-	-	-
<u>Serpula vermicularis</u>	-	1	-	-	-	-	-	-
<u>Halosydnella australis</u>	10	31	4	15	18	-	-	-
<u>Syllidae</u>	30	41	12	38	41	-	-	-
<u>Nereidae</u>	-	-	4	-	-	-	-	-
<u>MOLUSCOS</u>								
<u>Pododesmus rudis</u>	-	3	-	-	-	-	-	-
<u>Brachydontes rodriguezii</u>	-	4	-	1	-	-	-	-
<u>Pyrene pascuieri</u>	-	1	-	-	-	-	-	-
<u>Littoridina australis</u>	-	-	1	-	-	-	-	-

<u>CRUSTACEOS</u>							
<u>Balanus amphitrite</u>	1	580	741	550	1	132	786
<u>Corophium</u> sp.	55	16		> 300	210		95
Gammaridea indet.	8	28		> 300	50		17
<u>Caprella</u> cf. <u>penantia</u>	10	1		5	2		-
<u>Caprella</u> cf. <u>equilibra</u>	111	15		-	8		9
<u>Sphaeroma</u> sp.	-	-		19	-		-
<u>Exosphaeroma</u> sp.	-	-		1	-		-
<u>Cyrtograpsus altimanus</u>	25	89		5	5		1
<u>Pilumnus reticulatus</u>	-	1		-	-		-
<u>INSECTOS</u>							
Chironomidae (larvas)	-	-		15	-		-
<u>BRIOZOOS</u>							
<u>Bugula neritina</u>	-	-	F	R	F		F
<u>Bugula</u> sp.	-	-	-	-	R		R
<u>Scruparia ambigua</u>	-	-	-	-	R		R
<u>Acyonidium polyoum</u>	-	-	-	-	-		R
<u>Boverbankia</u> sp.	-	-	F	F	F		R
<u>Cryptosula</u> cf. <u>pallasiana</u>	A	F	F	F	F		F
<u>Canopeum</u> sp.	A	F	F	F	F		F
<u>ENTOPROCTOS</u>							
<u>Pedicellina cernua</u>	-	-	-	-	-		R
<u>TUNICADOS</u>							
<u>Ciona</u> cf. <u>intestinalis</u>	9	115		-	2		-
<u>Molgula</u> sp.	-	-		6	17		20
<u>Ascidia</u> sp.	-	-		2	-		10
<u>Botryllus schlosseri</u>	R	R		F	F		1

v A: abundante; F: frecuente; F: escaso; R: raro

todas las áreas portuarias.

Los Poliquetos Serpúlidos comprenden un buen número de especies de las cuales Eupomatus dianthus no había sido registrada en la balsa de Mar del Plata. Mercierella enigmatica, en cambio, tan común en el puerto marplatense no ha sido encontrada en nuestras muestras. En ambos puertos los tubos de Serpúlidos están frecuentemente cubiertos por Folliculínidos epibiontes.

Entre los Moluscos se registró la presencia de Brachydontes rodriguezi y Pyrene paessleri, comunes al puerto de Mar del Plata. Pododesmus rudis y Littoridina australis, en cambio, están ausentes en esa localidad.

Balanus amphitrite es la única especie de Cirripedio registrada en nuestras colecciones. Es probable, sin embargo, que nuevos muestreos aporten más datos sobre otras especies, como suele ser típico en otras áreas portuarias.

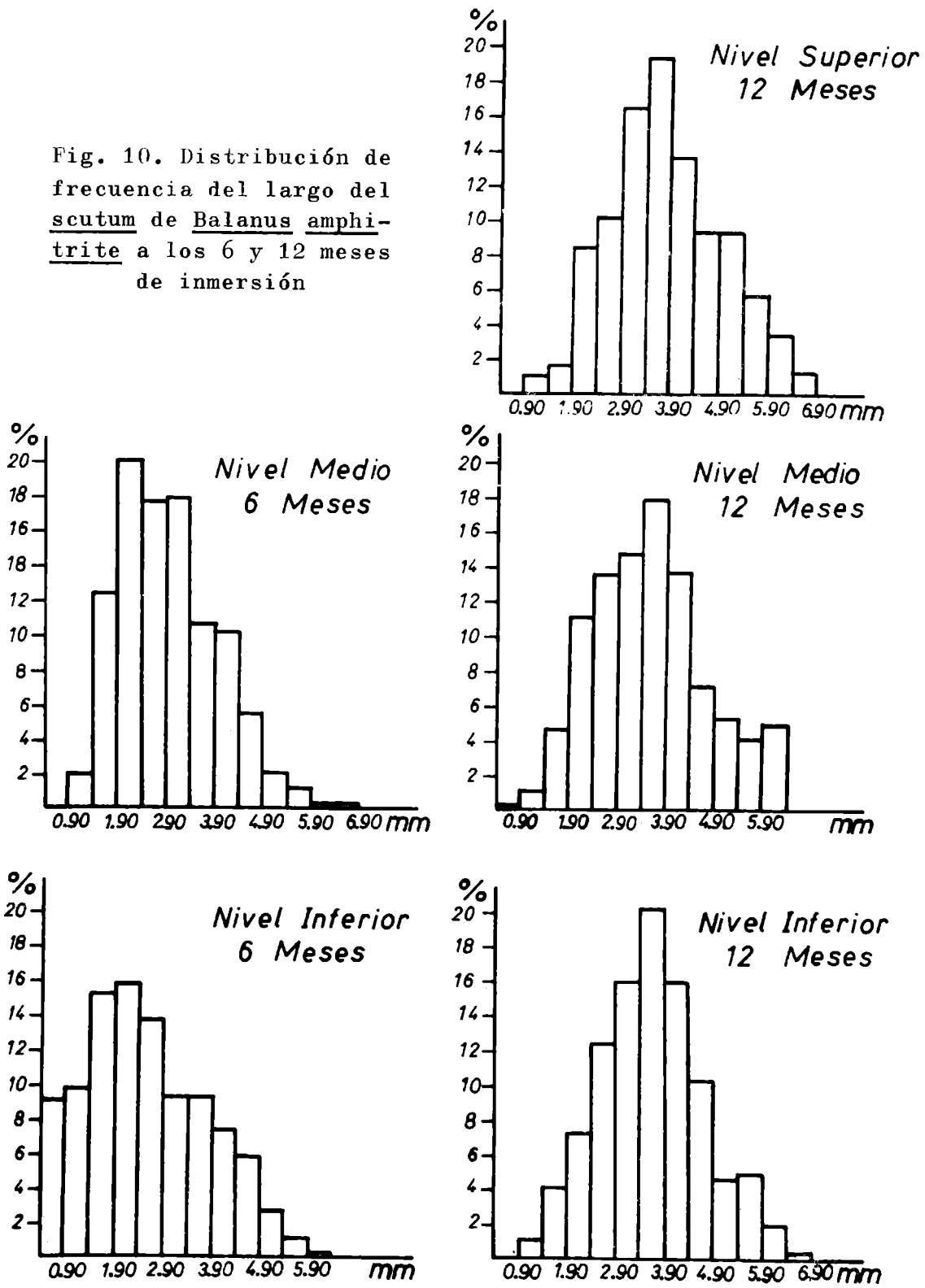
Esta especie se distribuye desde la línea de flotación hasta el panel inferior de la balsa experimental, alcanzando su máxima densidad en el panel medio, tanto a los seis como a los doce meses de inmersión.

De acuerdo a los resultados obtenidos en trabajos previos (2, 5), B. amphitrite debe presentar en Puerto Belgrano una época de intensa fijación correspondiente a los meses más cálidos del año. Sin embargo, es evidente que se producen colonizaciones menos intensas en meses más fríos, a juzgar por lo que se observa en la fig. 10, que representa la distribución de frecuencia de los largos máximos del scutum, a los 6 y 12 meses de inmersión.

El análisis de la comunidad incrustante en la muestra correspondiente al segundo semestre indicó que la colonización de Balanus amphitrite es muy escasa en este período del año, hecho que demuestra que los abundantes especímenes obtenidos luego de un año son en gran parte los que se fijaron en los primeros 6 meses de inmersión de la balsa, es decir, que el tiempo de vida de estos organismos en Puerto Belgrano es, seguramente, mayor a seis meses.

Estos hechos contrastan con los registrados en el puerto de Mar del Plata para la misma época del año, en la que los Cirripedios completan su ciclo biológico en períodos de alrededor de tres meses, en la balsa experimental. No

Fig. 10. Distribución de frecuencia del largo del scutum de Balanus amphitrite a los 6 y 12 meses de inmersión



existiendo diferencias térmicas apreciables entre ambas áreas geográficas, suponemos que el crecimiento de Balanus amphitrite en Mar del Plata se ve acelerado por la mayor disponibilidad alimentaria.

Los Anfípodos están muy bien representados en nuestras muestras. Cabe destacarse que los Caprellidos constituyen un grupo conspicuo en esta zona, lo que no ocurre en la balsa de Mar del Plata, en donde su presencia es esporádica. Tanto Caprella cf. penantis como Caprella cf. equilibra han sido halladas casi siempre en relación con las colonias de Plumularia setacea.

En el panel superior se encuentra presente una especie de Isópodo del género Sphaeroma que es la misma ya registrada anteriormente en el puerto de Mar del Plata a este nivel. Acompaña a esta especie un único ejemplar juvenil de Exosphaeroma sp.

Los Decápodos Brachyura están representados por dos especies Cyrtograpsus altimanus y Pilumnus reticulatus. Es llamativa la ausencia de Cyrtograpsus angulatus, tan bien representado en la balsa de Mar del Plata.

Los Briozoos constituyen un grupo cualitativamente importante en las comunidades incrustantes de Puerto Belgrano. En nuestras muestras han sido identificadas siete especies, la mayoría de las cuales tienen distribución cosmopolita.

De las dos especies de Bugula registradas, Bugula neritina es la más abundante aunque la mayor parte de las colonias fueron halladas principalmente sobre la estructura de madera de la balsa y en menor cantidad sobre los paneles. Tanto Scruparia ambigua como Alcyonidium polyoum y Bowerbankia sp. están escasamente representadas. De todas estas especies en la balsa de Mar del Plata sólo están presentes una especie de Bowerbankia y Bugula neritina, aunque esta última es apenas ocasional.

Los Briozoos incrustantes como Cryptosula cf. pallasiana y Canopeum sp. son las especies más abundantes de este grupo y las colonias pueden incluso llegar a superponerse. Frecuentemente se las encuentra como epibiontes de otras especies, principalmente Balanus amphitrite.

A diferencia del fouling de la balsa de Mar del Plata se destaca la presencia, aunque en mínima densidad, del Entoprocto Pedicellina cernua.

Ciona cf. intestinalis es el Tunicado mejor representado en la balsa de Puerto Belgrano. En la muestra anual la acompañan dos especies del género Molgula y Ascidia, respectivamente. En todos los casos se registró la presencia del tunicado colonial Botryllus schlosseri. Es interesante destacar que esta última resultaba también frecuente en el puerto de Mar del Plata, antes de que comenzaran los ensayos en balsa, época en que la contaminación se mantenía en niveles relativamente bajos. Actualmente Botryllus schlosseri no aparece en la balsa, lo que sugiere que podría constituir una especie buena indicadora de ambientes portuarios con baja contaminación orgánica.

BIBLIOGRAFIA

1. Bastida, R., 1968. - Preliminary notes of the marine fouling at the port of Mar del Plata, Argentina. Compte rendu, 2nd. International Congress on Marine Fouling and Corrosion, Athens-Greece, pp. 557-562b.
2. Bastida, R., 1968. - Las incrustaciones biológicas en el Puerto de Mar del Plata, período 1966/67, 1a. parte. LEMIT, Serie II:1-68.
Bastida, R., 1969. - Las incrustaciones biológicas en el Puerto de Mar del Plata, período 1966/67, 2a. parte. LEMIT, 4-1969 (Serie II, n° 144):1-66.
4. Bastida, R., 1970. - Las incrustaciones biológicas en las costas argentinas. La fijación mensual en el Puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. LEMIT, 4-1970 (Serie II, n° 168):1-55.
5. Bastida, R., Capezzani, D. y M. R. Torti, 1969. - Los organismos incrustantes del Puerto de Mar del Plata. I. Siphonaria lessoni (Blainville, 1824). Aspectos ecológicos y biométricos. LEMIT, 4-1969 (Serie II, n° 149): 199-233.
6. Blanco, O., 1967. - Contribución al conocimiento de los Hidrozoarios argentinos. Revista del Museo de La Plata, 9, Zool. n° 71:243-297.

7. Calmels, A. y S. Andreoli, 1968. - Contribución al conocimiento oceanográfico del área exterior de la Ría de Bahía Blanca. Contribución Instituto Oceanográfico (U. N.S.) nº 1:1-45.
8. Calmels, A. y H. Taffetani, 1969. - Reconocimientos oceanográficos en la ría interior de la Bahía Blanca. Contribución Instituto Oceanográfico (U.N.S.) nº 3:1-20.
9. Calmels, A. y H. Taffetani, 1969. - Nuevos aportes al conocimiento oceanográfico de la Ría de Bahía Blanca. Puerto de Ingeniero White. Contribución Instituto Oceanográfico (U.N.S.) nº 4:1-35.
10. Miniussi, C. y R. Pérez, 1969. - Aplicación de la fluorescencia de rayos X al análisis de pinturas antiincrustantes. I. Determinación conjunta de cobre y arsénico. LEMIT, 4-1969 (Serie II, nº 148):187-198.
11. Rascio, V. y J. J. Caprari, 1969. - Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. I. Influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo. Peintures, Pigments, Vernis, 45 (2):102-113.
12. Rascio, V., J. J. Caprari y R. Bastida, 1969. - Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. II. Influencia del contenido de tóxico. Industria y Química, 27 (4):155-158; Peintures, Pigments, Vernis, 45 (11): 724-735.
13. Rascio, V. y J. J. Caprari, 1970. - Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. III. Nuevas experiencias realizadas en el Puerto de Mar del Plata, período 1968-69. LEMIT - 1 (Serie II, nº 158): 97-138.

AGRADECIMIENTO

Nuestro agradecimiento a la Lic. Anamaría Escofet y al Lic. José María Orensanz por la colaboración prestada en la clasificación de Anfípodos y Poliquetos respectivamente y al Técnico Humberto Adabbo por los trabajos de laboratorio.

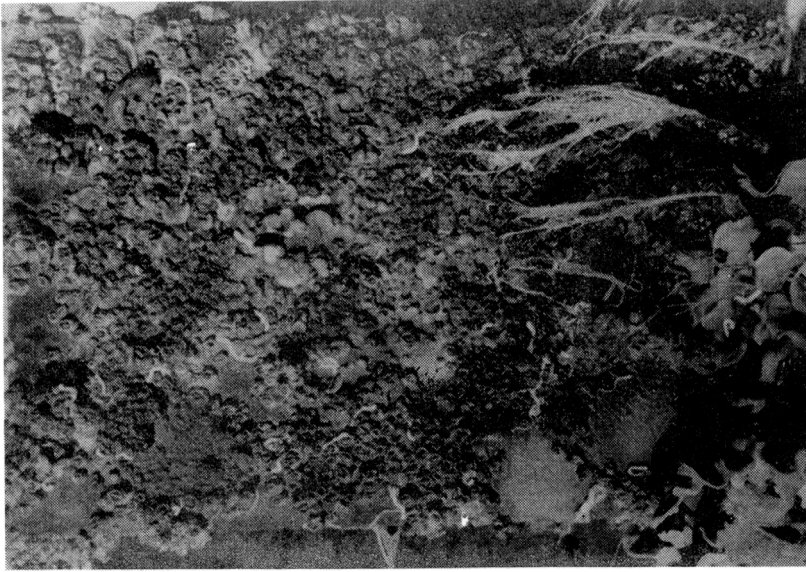
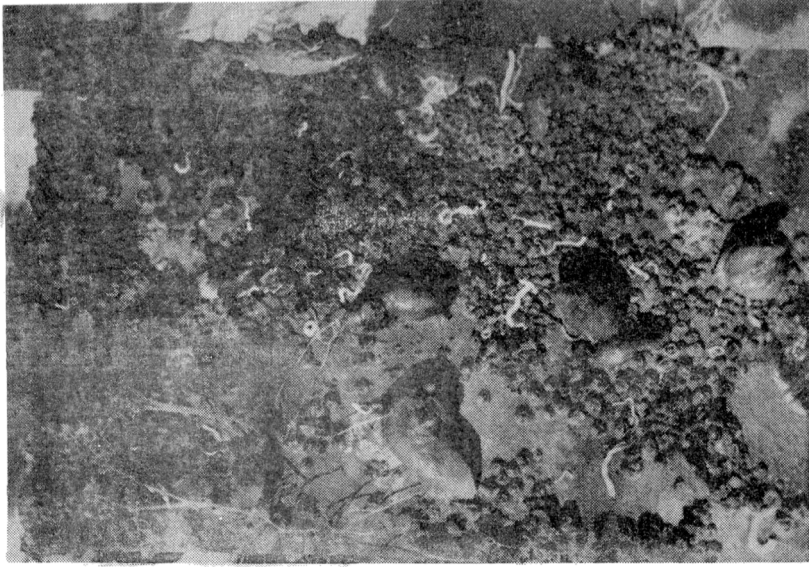


Fig. 5.- Paneles del nivel medio luego de seis meses de inmersión,
Puerto Belgrano, mayo de 1967

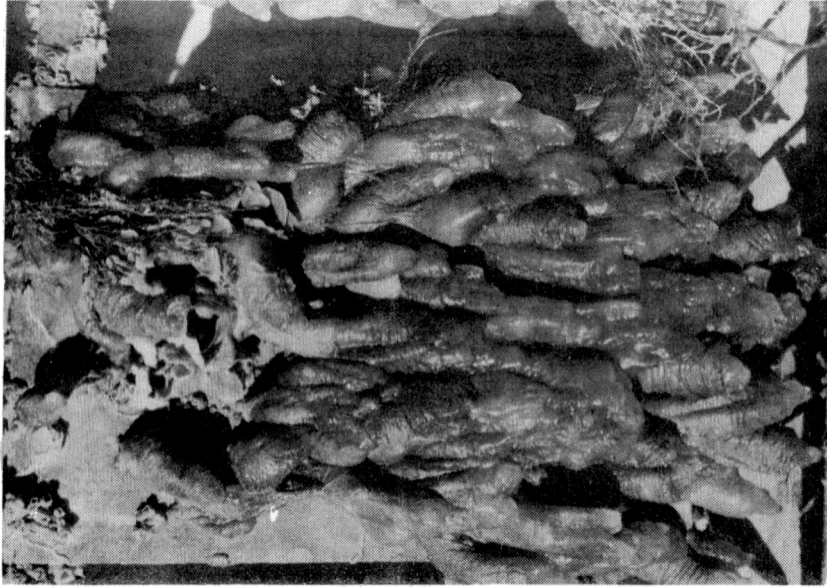
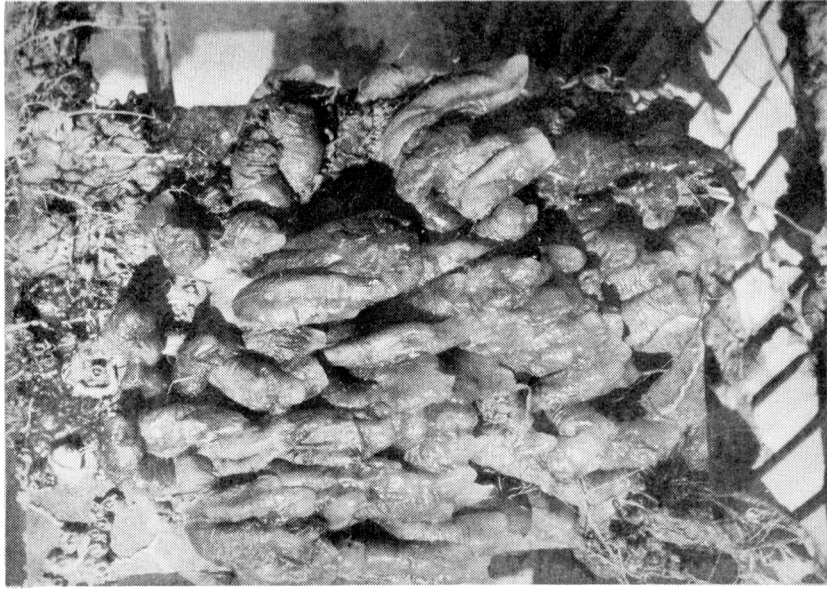


Fig. 6.- Paneles del nivel inferior, luego de seis meses de inmersión,
Puerto Belgrano, mayo de 1967

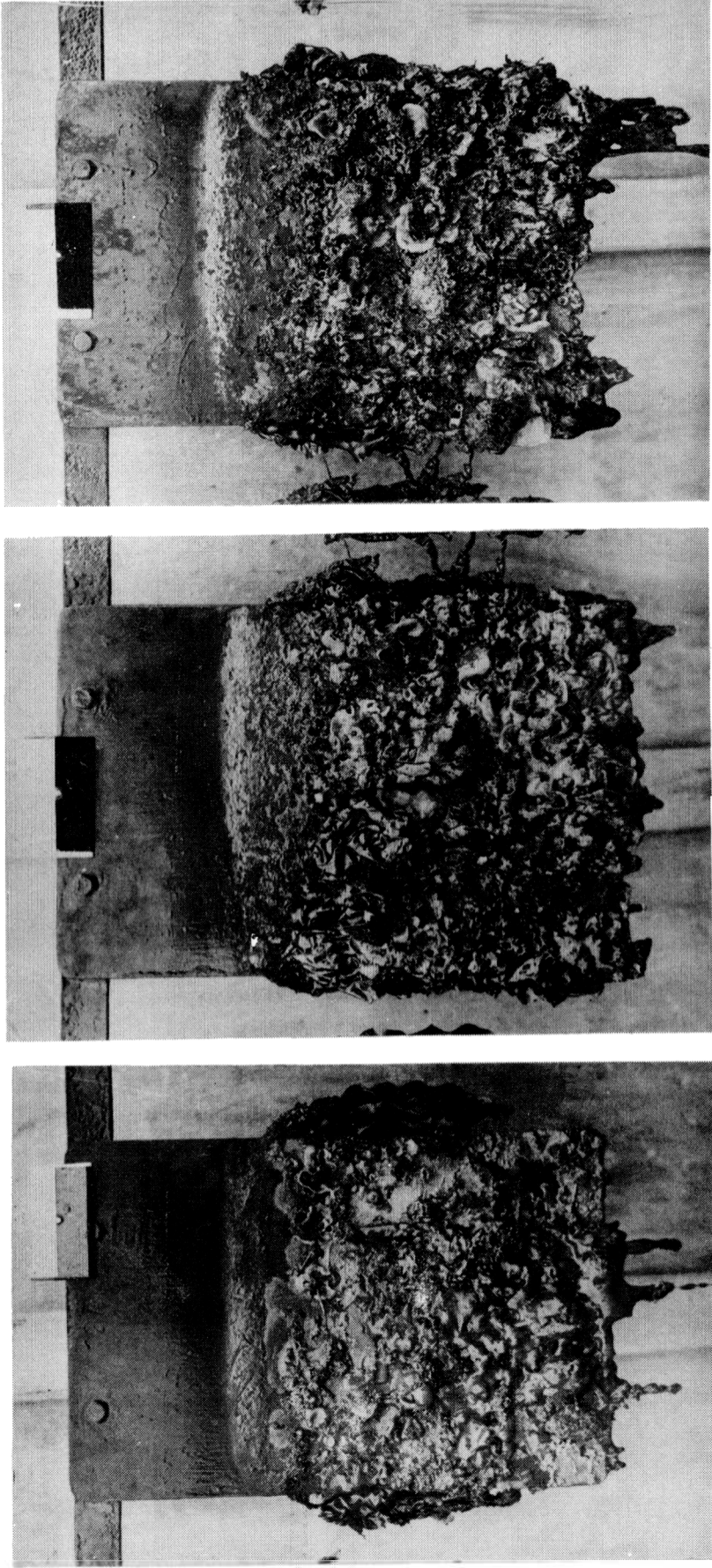


Fig. 7.- Paneles del nivel superior luego de 12 meses de inmersión,
Puerto Belgrano, noviembre de 1967

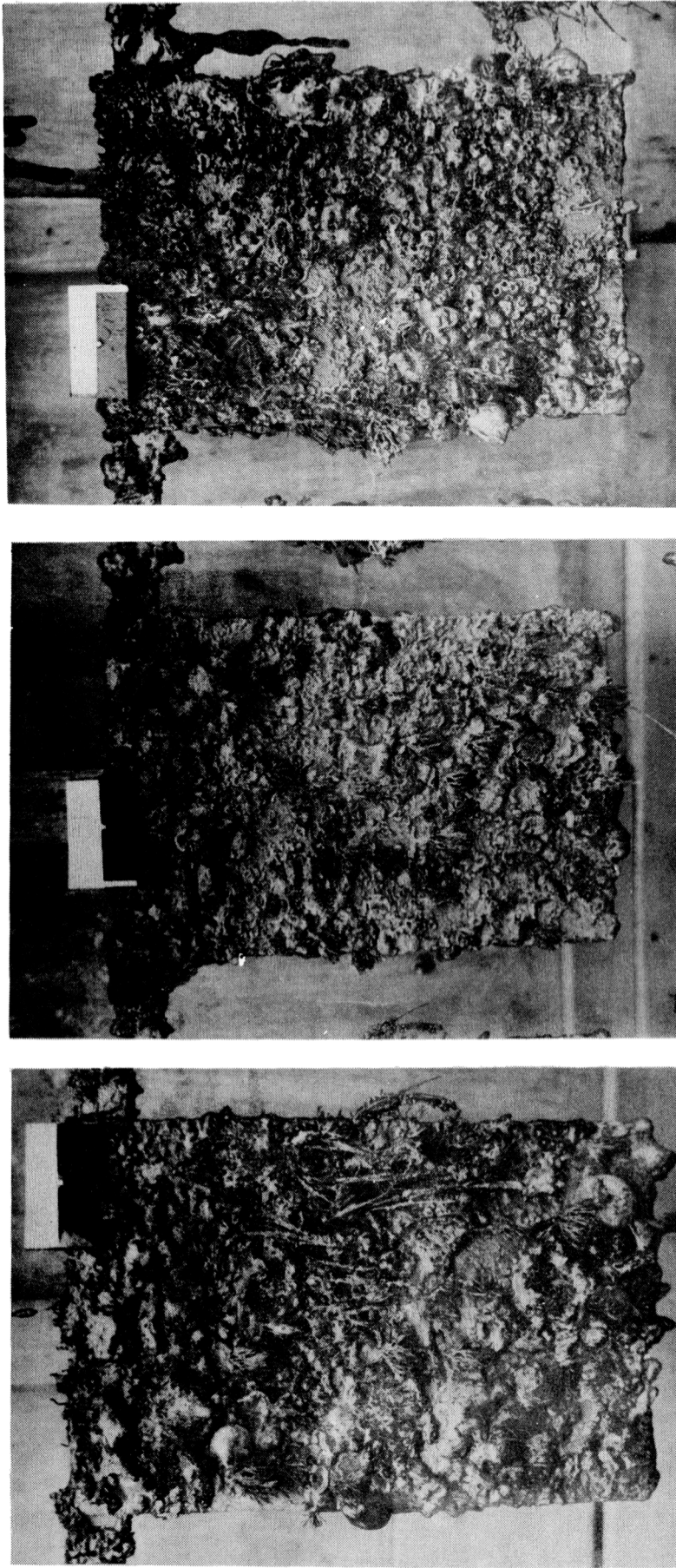


Fig. 8.- Paneles del nivel medio luego del último semestre de inmersión (panel izquierdo y central) y de un año de inmersión (panel derecho), Puerto Belgrano, noviembre de 1967.

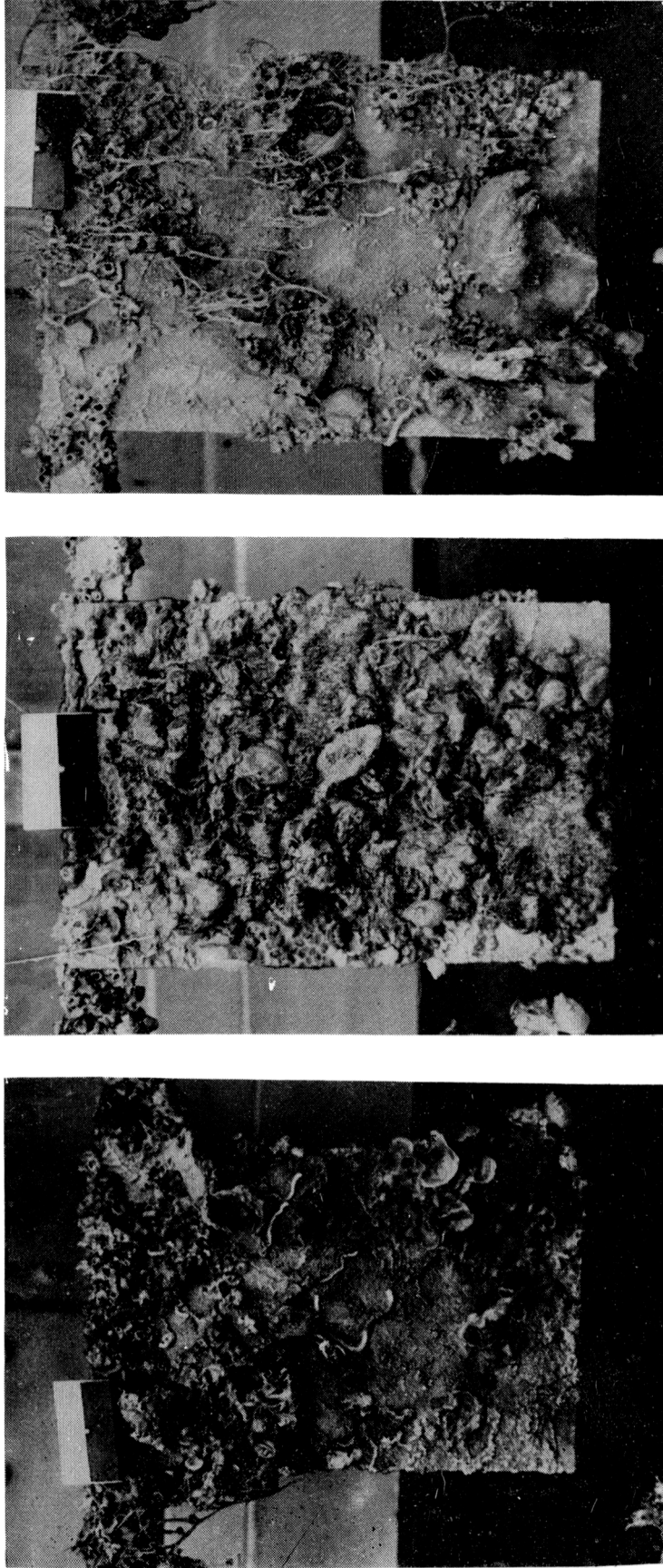


Fig. 9.- Paneles del nivel inferior luego del último semestre de inmersión (panel central) y de un año de inmersión (panel derecho e izquierdo), Puerto Belgrano, noviembre de 1967.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES *

IV. INFLUENCIA DEL TIPO DE INERTE

Dr. Vicente J. D. Rascio **

Ing. Quím. Juan J. Caprari***

- * Trabajo realizado con subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).
- ** LEMIT y Carrera de Investigador del CONICET. Miembro del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM).
- *** Jefe de la Sección Tecnología de Pinturas, LEMIT.

INTRODUCCION

Este trabajo constituye la cuarta y última parte del estudio sobre el comportamiento de pinturas antiincrustantes, iniciado en 1966 en el puerto de Mar del Plata, mediante la utilización de una balsa experimental.

En esa oportunidad, el LEMIT, con el apoyo del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, y mediante convenios con el Instituto de Biología Marina (Mar del Plata) y con la Armada Argentina, puso en marcha un plan de investigaciones que contemplaba el estudio integral de las propiedades que debían reunir las pinturas para carenas de embarcaciones. La tarea se justificaba, puesto que no existía en la Argentina ninguna referencia concreta respecto de las condiciones de fouling de los puertos más importantes y de su relación con los revestimientos protectores anticorrosivos y antiincrustantes, en las condiciones experimentales que en ellos se plantean.

La Armada Argentina, conjuntamente con el IRAM, había realizado desde 1954 una serie de ciclos anuales de ensayos en balsa, en los cuáles participó uno de los autores de este trabajo, como integrante del Comité Técnico encargado de juzgar los resultados obtenidos. Dicha tarea involucró exclusivamente la experimentación de pinturas comerciales (en Puerto Belgrano, en Mar del Plata y en Ushuaia), pero sólo a los efectos de la elaboración de una norma y de la aprobación de los materiales que eran adquiridos tanto por la Armada como por las flotas estatales (ELMA, YPF, etc.).

Ninguna publicación fué realizada respecto de las características físicas y químicas de las pinturas que cumplimentaban las especificaciones en uso. Además, desde el punto de vista de las condiciones hidrológicas y biológicas de los puertos citados, sólo se realizaron algunas observaciones aisladas, que apenas permitieron un conocimiento superficial de las mismas.

Es recién con los trabajos de Bastida (1, 2, 3, 4, 5)

que se obtiene, para las costas argentinas de la provincia de Buenos Aires, y en particular para los puertos de Mar del Plata y Puerto Belgrano, una información exhaustiva sobre el tema incrustaciones biológicas, que por la sistemática aplicada y por la extensión y profundidad de los estudios, puede compararse con la tarea realizada hasta el presente en otros países, donde las mencionadas tareas se iniciaron mucho antes que entre nosotros. Tal es el caso de Gran Bretaña, con los trabajos de Fancutt, Hudson, Harris y Banfield (6, 7), para el Marine Corrosion Sub-Committee de la British Iron and Steel Research Association; de los Estados Unidos, con los importantísimos estudios de Ketchum, Ferry y colaboradores (9, 10) para la Woods Hole Oceanographic Institution; y, finalmente, los más recientes de Van Londen y De Wolf para el Verfinstituut T.N.O. de Holanda (11, 12, 13, 14).

El conocimiento previo de la zona de Mar del Plata, sobre la base de los muestreos efectuados por Bastida (1) en 1964, permitía suponer con fundamento que el citado puerto era el de mayor fouling de las costas argentinas. Por ese motivo se lo eligió para la realización de la primera etapa de nuestras investigaciones, ya que los puertos situados en aguas de zonas templadas adolecen en general del inconveniente de que los períodos de fijación de organismos incrustantes son relativamente breves, y en consecuencias las experiencias con sistemas de pinturas marinas, y en especial con pinturas antiincrustantes no se realizan frente a condiciones de alta rigurosidad. Trasladadas formulaciones aptas para medios templados a zonas de mayor agresividad, fracasan totalmente. Esto ocurre con muchos de los resultados de estudios efectuados sobre la costa atlántica europea. Pinturas citadas en la bibliografía como eficaces, fueron expuestas en Mar del Plata con resultados negativos, incluso algunas que eran consideradas como de tipo tropical.

Como un barco puede estar en contacto durante su itinerario con puertos de diferente índole, interesa encontrar una solución completa para este problema. Quedará librado luego al criterio del armador si utiliza formulaciones de buenas propiedades o continúa empleando pinturas económicas pero no eficaces.

Los estudios de Bastida mostraron además que los valores de temperatura y salinidad presentan variaciones cíclicas, no observándose casos anormales. Objeto de especial aten-

ción fue el control del pH del medio experimental, variable esta que se encuentra íntimamente ligada a la contaminación de las aguas portuarias. En el puerto de Mar del Plata, los valores de pH descienden desde la desembocadura hacia la parte más interna, y en la zona donde está fondeada la balsa oscilan alrededor de 7.5, con un mínimo, observado sólo en agosto de 1967, inferior a 7.

El pH incide decisivamente sobre el comportamiento de las pinturas antiincrustantes, ya que la solubilidad de la colofonia es proporcional a la concentración de iones hidroxilo; una disminución del pH significa, en consecuencia, disminución de la solubilidad del vehículo de la pintura, y en consecuencia del "film" protector, con el consiguiente bloqueo del tóxico y pérdida de eficiencia. En la fig. 1 se indican los datos relativos a las condiciones hidrológicas del Puerto de Mar del Plata, entre 1966 y 1969 (4).

Además, el conocimiento de las condiciones citadas, en los diferentes períodos de estudio, es de fundamental importancia a los fines de comparar los resultados obtenidos en los mismos, ya que la cantidad de variables a examinar, en el estudio de las pinturas antiincrustantes, obligó a los autores, por la capacidad limitada de la balsa experimental, a subdividir esta tarea en cuatro etapas:

- a) Estudio de la influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo (1-IX-66/1-IX-67).
- b) Estudio de la influencia del contenido de tóxico (1-X-67/1-X-68).
- c) Estudio conjunto de las variables citadas anteriormente, con incorporación de nuevos tóxicos minerales, a los efectos de establecer su comportamiento (1-X-68/1-V-70).
- d) Estudio de la influencia del tipo de inerte, objeto de la presente comunicación (1-XII-69/1-VIII-71).

Las dos primeras tuvieron un año de duración; en la segunda, la inmersión de algunos de los paneles continuó hasta completar 18 meses; en la actual los estudios se prolongaron durante 600 días (20 meses).

Se ha prestado particular atención a iniciar las experiencias, en todos los casos, en primavera, es decir al co-

menzar la época de fijación intensa de fouling, de tal manera que en las dos últimas de las etapas citadas (c, d), luego de los 12 meses de inmersión, las pinturas se encontrarán otra vez frente a condiciones biológicas rigurosas. En otras palabras, de los 20 meses de esta última etapa, por lo menos 12 corresponden al período de fijación intensa de fouling.

El ajuste paulatino de las diferentes variables de composición, necesario en cada una de las etapas, ha llevado finalmente a que más del cincuenta por ciento de las muestras sumergidas en diciembre de 1969, cumplan el año de inmersión sin fouling o con fouling inferior a 1 (60 muestras se encontraban en esas condiciones sobre un total de 117), pese a que el diseño experimental adoptado no pretendía tal finalidad, sino sólo considerar la influencia del tipo de inerte utilizado.

La mayor parte de las muestras solubilizan correctamente el tóxico y sólo unas pocas (pinturas 458, 459, 460, 482, 483 y 484) deben ser eliminadas por bloqueo del tóxico en el interior del "film".

La caída en las propiedades antiincrustantes es lenta y corresponde al agotamiento gradual de la película por solubilización de los tóxicos y de la colofonia, hasta que se alcanza un cierto límite crítico, por debajo del cuál comienza la fijación de fouling. En Mar del Plata, se observa una caída brusca en las propiedades de muchas de las pinturas, luego del año de inmersión (fig. 10).

Nuestro criterio, compartido por muchos investigadores y por el Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin, ha sido el de juzgar el comportamiento de la pintura por la extensión del período que transcurre desde el momento de la inmersión hasta que la fijación de fouling sobrepasa el valor 1 de la escala utilizada, es decir una eficiencia del 80 por ciento como mínimo.

ESPECIES DE FOULING REGISTRADAS EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA

Los estudios realizados por Bastida y ya citados pre-

cedentemente, han permitido también conocer cuáles son las especies de organismos incrustantes que se fijan en el puerto de Mar del Plata, los ciclos de fijación en los diferentes niveles en que se realizan los estudios en nuestra balsa experimental (desde la superficie hasta 2,10 m de profundidad).

Es sabido que los paneles pintados con pinturas anti-incrustantes para carena se sumergen a tres profundidades diferentes: nivel B, entre 0.50 y 0.90 m; nivel C, entre 1.10 y 1.50 m; y nivel D, entre 1.70 y 2.10 m. El nivel superior (A) se destina exclusivamente al estudio de sistemas para línea de flotación.

Los estudios sobre fijación de fouling en el puerto de Mar del Plata nos han permitido llegar al conocimiento de que si bien los tres niveles B, C y D no son estrictamente equivalentes desde el punto de vista citado, las diferencias que se observan entre los mismos no son significativas en cuanto a los resultados que se obtienen con las pinturas antiincrustantes.

Se pueden distinguir cuatro casos diferentes:

a) Organismos con fijación prácticamente equivalente en los tres niveles (B, C y D):

Diatomeas

Tubularia crocea

Gonothyrea inornata + Obelia angulosa

Mercierella enigmatica + Serpula vermicularis + Hydroids norvegica

Polydora cf. ciliata

Eubranchus sp.

Tisbe furcata + Harpacticus sp.

Corophium sp.

Balanus amphitrite + Balanus trigonus

Cyrtograpsus angulatus

Bowerbankia gracilis

Bugula sp.

Ciona intestinalis

b) Organismos para los cuáles se observa fijación decreciente del nivel B, al C, al D:

Polysiphonia sp.

Enteromorpha intestinalis (la intensidad de fijación,

en el nivel B es muy grande).

c) Organismos que se fijan exclusivamente en los niveles B y C:

Bryopsis plumosa

d) Organismos que se fijan exclusivamente en el nivel B:

Ulva lactuca

Los ciclos de fijación y la intensidad de fijación para los diferentes niveles citados se indica en las fig. 3, 4 y 5. En la fig. 2 se representa la fijación para el nivel A (4), exclusivamente a los fines de comparación.

En consecuencia, los organismos que hay que tener particularmente en cuenta, por la diferente intensidad de fijación, son en todos los casos Algas. La Clorofita Enteromorpha intestinalis aparece como muy frecuente, en las pinturas agotadas, en el borde superior del panel B, pero es escasa en los dos restantes, lo que se justifica por los requerimientos de luz de esta Alga para su desarrollo. Es uno de los organismos más resistentes a los tóxicos (grupo de sensibilidad B) (3), por lo que se ha prestado mucha atención a su presencia en los paneles.

Ulva lactuca es otra Clorofita, con escasa fijación en el panel B (aún en los testigos no tóxicos). Además, por ser muy sensible a los tóxicos (grupo de sensibilidad E), no representa problemas para el juzgamiento de las formulaciones antiincrustantes en diferentes niveles.

Finalmente, Bryopsis plumosa es la tercera Clorofita que se registra con cierta frecuencia sobre los paneles testigo, pero no sobre los pintados.

La lista completa de las especies registradas en el estudio realizado por Bastida (4) se indica en el apéndice.

PARTE EXPERIMENTAL

Al igual que en las etapas anteriores, las experiencias se realizaron en el puerto de Mar del Plata, ubicado sobre

la costa atlántica de la Provincia de Buenos Aires, y utilizando la balsa experimental ya descrita en trabajos anteriores (18, 19).

Como es habitual, se emplearon paneles de acero convenientemente protegidos por un pretratamiento con wash-primer vinílico y con pinturas anticorrosivas compatibles con las antiincrustantes en estudio.

Las pinturas citadas se aplicaron en un esquema de dos manos, con un espesor de película de 80-100 micrones, y los paneles fueron sumergidos en el agua de mar luego de transcurridas 24 horas de aplicada la última mano. Esto está en consonancia con los trabajos que se realizan habitualmente en los diques de carena, en nuestro medio.

Las observaciones se realizaron cada 75 días. No se consideró necesario efectuarlas en lapsos menores, pues se preveía un buen comportamiento en la mayor parte de las pinturas. Los muestreos de fouling, en cambio, se efectuaron mensualmente.

DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño de las formulaciones fué efectuado de tal manera que las experiencias programadas permitieran evaluar las siguientes variables:

1. Tipo de vehículo:

Pinturas oleoresinosas: 48 formulaciones con vehículo a base de colofonia y barniz fenólico (tabla I); 48 formulaciones con vehículo a base de colofonia/stand-oil de lino 60 Poise (tabla II); y 15 formulaciones con vehículo constituido por colofonia y ácido oleico (del oleato de mercurio) (tabla III).

Pinturas vinílicas: 6 formulaciones con vehículo a base de colofonia y resina vinílica VYHH (Union Carbide) (tabla IV).

2. Solubilidad del vehículo:

Pinturas oleoresinosas: se fijaron tres relaciones co-

lofonia/plastificante (barniz fenólico, colofonia u oleato): 3/1, 5/1 y 7/1. La primera relación fué ajustada al valor 2.5/1 en las pinturas a base de oleato de mercurio, debido al contenido de ácido oleico de este compuesto.

Pinturas vinílicas: no se innovó con respecto a experiencias anteriores, ya que se quiso mantener a estas pinturas como testigos de control, puesto que han sido reiteradamente experimentadas con éxito en los diferentes períodos. La relación utilizada de colofonia/resina vinílica/plastificante, es 1/1/0.25.

3. Tipo de tóxico:

En nuestras experiencias hemos utilizado siempre como tóxico fundamental el óxido cuproso. De acuerdo con lo aconsejado por los resultados obtenidos en las etapas anteriores, se prepararon series de pinturas con óxido cuproso sólo, y además con mezclas de:

- Oxido cuproso-oleato de mercurio
- Oxido cuproso-arseniato mercurioso
- Oxido cuproso-acetoarsenito cúprico (verde de Schweinfurt)
- Oxido cuproso-arsenito cuproso

En las pinturas vinílicas se emplearon además como tóxicos de refuerzo óxido de mercurio y anhídrido arsenioso, y no se utilizó el oleato de mercurio.

La riqueza en cobre, mercurio y arsénico de los diferentes tóxicos, dosada por vía química, se indica a continuación:

Tóxico	Fórmula	Contenido por ciento de		
		Cu	Hg	As
Oxido cuproso.....	Cu_2O	88,8	----	----
Oxido de mercurio.....	$Hg\ O$	----	92,5	----
Oleato de mercurio.....	$(C_{17}H_{33}O_2)_2Hg$	----	41,6	----
Anhídrido arsenioso.....	As_2O_3	----	----	75,0
Arseniato mercurioso.....	AsO_4Hg_3	----	72,0	12,5
Acetoarsenito cúprico (Verde de Schweinfurt).....	$(CH_3COO)_2Cu \cdot 5\ CuO \cdot As_2O_3$	22,7	----	40,5
Arsenito cuproso.....	AsO_3Cu_3	60,0	----	25,9

El oleato de mercurio, el verde de Schweinfurt y el arsenito cuproso fueron preparados en el laboratorio; los restantes tóxicos son de uso industrial.

En todas las formulaciones oleoresinosas se incorporó, además, óxido de cinc (ZnO), en la proporción de 10 por ciento con respecto al óxido cuproso.

La relación de óxido cuproso a tóxico complementario, para las diferentes formulaciones, puede ser deducida de los valores que se presentan en las tablas I a IV.

4. Relación tóxico/inerte:

Las series de pinturas oleoresinosas con tóxico como único pigmento son comparadas, en su comportamiento anti-incrustante, con otras en las que se incorporan inertes, con una relación tóxico/inerte 75/25 (3/1), también estudiada con anterioridad. De acuerdo con lo que se indica a continuación, en dichas pinturas se tiene el siguiente contenido de tóxicos e inertes (por ciento en peso sobre la pintura):

	Suma de tóxicos incluído el ZnO	Tóxico + inertes*
Con Cu ₂ O.....	51,5	38,6 + 12,9
Con Cu ₂ O-Oleato.....	45,9	34,4 + 11,5
Con Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	51,5	38,5 + 13,0
Con Cu ₂ O-V.Schweinf.	51,5	38,5 + 13,0
Con Cu ₂ O-AsO ₃ Cu ₃	51,5	38,5 + 13,0

* No incluye el estearato de Al

Se ha procurado que en todas las pinturas con óxido cuproso sólo o con óxido cuproso mas tóxicos de refuerzo, el nivel total de tóxico sea el mismo (el tóxico de refuerzo reemplaza siempre parte del cuproso), a fin de que dichas pinturas sean comparables entre sí. En las restantes, el inerte reemplaza parte del tóxico, en todos los casos prácticamente en la misma proporción, y la suma de sustancias tóxicas es también similar. Estas pinturas podrán así ser evaluadas comparativamente entre ellas y con las que contienen tóxico sólo.

En las formulaciones vinílicas no se consideró esta

variable.

5. Tipo de inerte:

Es el parámetro que consideraremos en particular en esta cuarta parte de nuestro estudio.

Hasta el presente hemos utilizado como inerte (denominado así por su inercia química frente a los restantes componentes de la pintura) el ferrite rojo (óxido de hierro), caracterizado por su buen poder cubritivo y de teñido, y por la forma como actúa como agente de refuerzo, mejorando las propiedades mecánicas del "film".

Hemos querido comprobar si el reemplazo de este pigmento por alguno de los extendedores habitualmente empleados por la industria, introducía alguna modificación en ciertas propiedades de la película de pintura tóxica (dureza, resistencia al agua, permeabilidad, tizado, capacidad de exfoliación, etc.), influyendo así sobre su acción antiincrustante.

A su vez, el inerte a utilizar no debería alterar la estabilidad de las pinturas en el envase, y, de ser posible, debía tener propiedades antisedimentantes.

De los tres extendedores más usuales, barita (sulfato de bario), tiza (carbonato de calcio) y talco (silicato de magnesio hidratado), descartamos el primero por su elevado peso específico y porque el número de muestras a preparar, si se lo consideraba, excedía la capacidad de la balsa experimental. Nos limitamos, en consecuencia, a ensayar la tiza y el talco.

De acuerdo a las propiedades que poseen estos dos extendedores, se estimó que los mismos proporcionarían una película de pintura de suficiente resistencia, y que su utilización no iba a traer aparejados inconvenientes graves que incidieran sobre la eficacia de las formulaciones.

Además, para estos dos extendedores, las soluciones acuosas tienen, respectivamente, pH 9 - 10 y 8,1 - 9,5; esta circunstancia hizo presumir que podrían favorecer la acción de la pintura antiincrustante, especialmente en un medio de pH tan bajo, con respecto al del agua de mar natural, como es el del puerto de Mar del Plata.

OBSERVACIONES RELATIVAS A LAS VARIABLES
EXAMINADAS EN TRABAJOS ANTERIORES

Es importante, antes de examinar los resultados obtenidos en el presente período experimental (1969/71), relativos a la influencia en particular del tipo de inerte, reseñar algunas de las comprobaciones y conclusiones de los trabajos efectuados con anterioridad, que en algunos casos concuerdan y en otros no con lo expresado por diferentes autores.

Pinturas oleoresinosas (colofonia/barniz).

a) El óxido cuproso es el tóxico fundamental de estas pinturas, lo que se revela por su acción general frente a los diferentes organismos de fouling. Pinturas eficaces han sido formuladas con concentraciones elevadas de óxido cuproso y con ellas se alcanza un año o más de protección antiincrustante. El empleo de óxido cuproso, especialmente cuando no están presentes tóxicos de refuerzo, requiere un perfecto ajuste de la solubilidad del vehículo de la pintura, a fin de quedar a cubierto de una solubilización excesiva (15, 16, 17).

b) La incorporación de óxido férrico, reemplazando parte del tóxico, tiene influencia sobre el poder antiincrustante, el que se reduce a medida que aumenta la proporción de pigmento no tóxico (16).

c) La utilización de tóxicos de refuerzo, a fin de lograr una durabilidad superior a 12 meses en el ensayo en balsa, en las condiciones experimentales del puerto de Mar del Plata (fig. 2 a 5), sólo proporciona resultados positivos con el empleo de arseniato mercurioso, de arsenito cuproso y de oleato de mercurio (17), aunque este último exige modificar las características del vehículo, por lo que los resultados no son estrictamente comparativos. En particular han sido negativas las experiencias realizadas con óxido de mercurio amarillo (HgO), a pesar de que la solubilidad de este tóxico en agua de mar de pH 8,1 ($400 \mu g$ de Hg por cm^3) es muy superior a la del óxido cuproso ($5,4 \mu g$ de Cu por cm^3) (9). Esto debe asociarse a lo expuesto por diferentes autores en el sentido de que ambos compuestos podrían llegar a reaccionar entre sí,

transformándose en óxido cúprico (CuO) y en mercurio metálico (Hg), es decir dos formas menos solubles que las anteriores, y, en consecuencia, menos tóxicas. La poca eficacia de la incorporación del óxido de mercurio ha sido reiteradamente constatada en nuestras investigaciones (15, 16, 17).

d) El óxido de cinc presenta un efecto de potenciación de la toxicidad muy importante, empleado en la proporción de 10 por ciento con respecto al óxido cuproso, por lo que lo hemos adoptado en la totalidad de las formulaciones de la etapa presente. No ha sido experimentado en otros porcentajes por su reactividad frente a vehículos ácidos.

e) El tiempo de dispersión del óxido cuproso en el molino de bolas es una variable importante a tener en cuenta, habiéndose constatado que un lapso de tres horas (mientras los demás componentes son dispersados durante 24 horas) proporciona pinturas eficaces. El óxido cuproso y la colofonia reaccionan en el molino, con formación de jabones de cobre, de menor solubilidad, y con consumo de ambos componentes; esto puede ser un factor que afecte el "leaching rate" de las pinturas, al modificar la relación colofonia/barniz, reduciéndose la solubilidad del vehículo. Las pinturas con mayor tiempo de molienda para el óxido cuproso resultan siempre menos eficaces.

f) La relación entre el volumen de carga del molino y el volumen total del recipiente también ha mostrado tener influencia sobre el comportamiento, por lo que se adoptó en todos los casos la misma relación de carga, a los fines de descartar esta variable. Puede presumirse que este factor no sólo es de gran importancia, sino que también puede ser el responsable de que muchas veces no se obtengan los mismos resultados con pinturas preparadas en escalas de laboratorio e industrial (20). Este aspecto deberá ser investigado más exhaustivamente en el futuro.

g) Las pinturas efectivas presentan todos los valores de solubilización del tóxico que después de un lapso de inmersión se hacen constantes ("steady state leaching rate"), hasta que finalmente la película se agota y el panel se incrusta. Nuestro juzgamiento de las pinturas, como ya se indicó anteriormente, se efectúa en función del tiempo durante el cual los paneles se mantienen libres de fouling. Cuando llegan al límite de vida útil, el proceso de incrustación sobreviene en

forma acelerada, pasándose de valores 1 ó 1-2 a 4 ó 5 en un período muy breve.

h) En Mar del Plata es necesario lograr rápidamente, luego de la inmersión de las pinturas en el mar, un nivel correcto de "leaching rate" (por encima del nivel crítico) en razón de la época del año en que se comienzan las experiencias (primavera-verano) y del intenso fouling existente en ese período, que provoca una colonización inmediata de las superficies no tóxicas (2, 3, 4).

i) El ajuste de la solubilidad del vehículo es uno de los factores fundamentales para lograr buena durabilidad en servicio. El óxido cuproso solubiliza a razón de varios cientos de $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{día}$ (variable ésta afectada por la temperatura, salinidad, pH y especialmente por las características del solvente, en este caso el agua de mar). En consecuencia, un correcto "leaching rate" depende no sólo de la solubilidad del tóxico (en este caso la película se agotaría muy rápidamente) sino de como está formulada la pintura, y en particular de la relación colofonia/vehículo, y del tipo de vehículo elegido para dicho fin.

j) Anualmente se observan ligeras diferencias de comportamiento en pinturas de composición relativamente similar, tanto con óxido cuproso sólo como cuando se emplean tóxicos de refuerzo, y esto es particularmente evidente en las pinturas eficaces. Dicho comportamiento sólo encontraría explicación, desde el punto de vista físico-químico, en las variaciones de pH que se observan en el medio experimental, y la influencia que esto tiene sobre la solubilidad del óxido cuproso y de la colofonia. La del óxido cuproso aumenta al reducirse el pH en razón de la contaminación de las aguas del puerto, con lo que aumenta el desperdicio de tóxico. Estudios realizados por la Woods Hole Oceanographic Institution (9) indican que si se representa gráficamente el \log_{10} de la concentración de cobre (expresada en $\mu\text{g}/\text{cm}^3$), en función del pH del agua de mar libre de oxígeno, se obtiene una curva como la del gráfico superior de la página siguiente. Si se considera el caso de la colofonia (rosin WW) o del ácido abiético, la solubilidad disminuye al reducirse el pH, lo que traería como consecuencia el bloqueo, total o parcial, del tóxico en el interior de la película. El gráfico 2 nos muestra como se modifican dichos valores de solubilidad

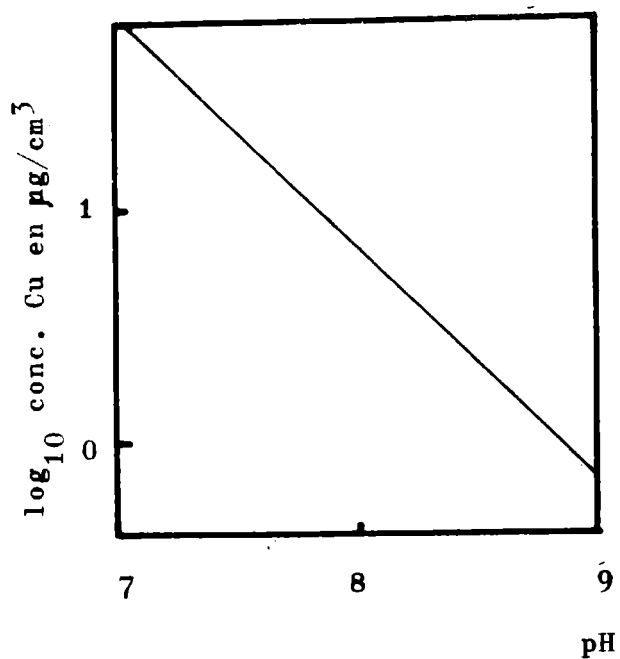


Gráfico 1.- Solubilidad del Cu_2O en agua de mar libre de oxígeno, en función del pH (9)

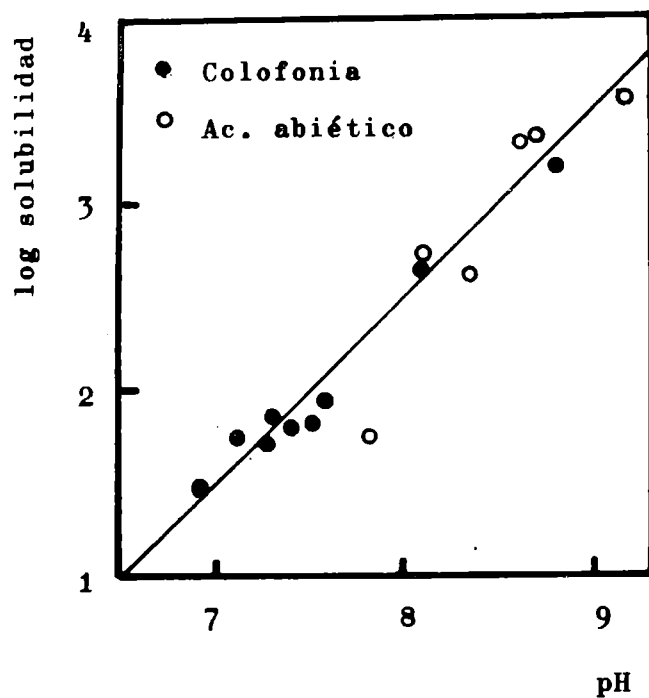


Gráfico 2.- Solubilidad de la colofonia (Rosin WW) y del ácido abiético, en función del pH del agua de mar (9)

en función del pH. Ambos deben correlacionarse con los que se indican para el puerto de Mar del Plata, en la fig. 1.

k) Como complemento de lo expuesto precedentemente, la modificación en las condiciones biológicas del medio puede ser el otro factor que incide sobre la no repetición de performance de pinturas que se experimenten en diferentes ciclos anuales.

l) El espesor de película es uno de los factores que tienen influencia sobre la durabilidad de las pinturas oleoresinosas, habiéndose encontrado como aceptable, a los fines de posibilitar una larga vida útil en el ensayo en balsa (12 meses o más), alrededor de 80-100 micrones. Esto lo hemos logrado aplicando dos manos de pintura, esquema que consideramos como ventajoso, pues permite eliminar los efectos de una aplicación irregular. Se aclara explícitamente que los autores no comparten el criterio de aplicar, en dique, una sólo mano de pintura antiincrustante, especialmente cuando el trabajo se hace a rodillo. Otro camino, que recién ahora comenzaremos a experimentar, es el de lograr tales espesores con pinturas tixotrópicas, pero este tema debe ser objeto de un estudio muy cuidadoso por la gran cantidad de variables involucradas.

m) El tipo de probeta plana que se emplea en la balsa no se revela precisamente como el más eficaz para experimentar pinturas antiincrustantes. Un número elevado de muestras, en efecto, es descartado anualmente en virtud de fijación de fouling que se inicia en los bordes de los paneles, mientras que el centro se mantiene limpio. Si se tienen en cuenta las dificultades prácticas que presenta la protección de bordes y aristas, se deberá convenir de que la película difícilmente presente en esa zona los 80-100 micrones citados. Además es posible que la solubilidad del óxido cuproso aumente en esa zona por efecto de la mayor turbulencia del medio (agua de mar), lo que favorece la incrustación. Una vez que esta se inicia, se aceleran los procesos de corrosión y finalmente se produce el deterioro total del "film" en dicha zona.

Pinturas vinílicas (colofonia/resina vinílica/plastificante).

a) En un principio, las pinturas vinílicas (16, 17) se mostraron como más eficaces que las oleoresinosas. Sin embar-

ge, los resultados obtenidos en las etapas posteriores (17), han permitido llegar a establecer, para lapsos superiores a los 12 meses, comportamiento similar entre algunas formulaciones oleoresinosas y las pinturas vinílicas.

b) Todas las pinturas vinílicas con tóxicos de refuerzo resultan más eficaces para controlar el fouling (menor grado de fijación) que las formuladas con óxido cuproso sólo, especialmente cuando las experiencias tienen una duración superior al año.

c) La solubilidad del vehículo y el "leaching rate" de las pinturas vinílicas, en todas las experiencias realizadas hasta el presente, deben ser considerados como satisfactorios a los fines de lograr protección contra las incrustaciones biológicas durante el período que establecen las especificaciones argentinas (1 año).

d) El uso de inertes en las pinturas vinílicas trajo como consecuencia una reducción de eficiencia.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA PRESENTE ETAPA EXPERIMENTAL

1. Influencia del tipo de inerte.

La bibliografía relativa a la influencia de los pigmentos no tóxicos sobre las características de solubilidad de las pinturas antiincrustantes (9, 21, 22) no aporta un conocimiento preciso acerca de la relación existente entre la composición de las pinturas y su eficiencia. Babel (9) al referirse al efecto de los extendedores, menciona una amplia variedad de tales sustancias que proporcionan resultados satisfactorios en pinturas antiincrustantes, pero se citan otros (p. ej. talco, mica, tiza), cuyos resultados no aparecerían como tan promisorios.

Como ya se indicó anteriormente, tres son los inertes cuya acción sobre el funcionamiento de la película de pintura antiincrustante hemos estudiado: el óxido férrico, la tiza y el talco. Para el juzgamiento de las propiedades antiincrustantes

tomamos como referencia formulaciones de pinturas oleoresinosas sin inertes y pinturas vinílicas, que se revelaron como de buena durabilidad en anteriores experiencias en balsa.

A los efectos del análisis de esta variable consideramos los resultados que se consignan en las tablas V, VI y VII (grado de fijación en función del tiempo de inmersión). Encontramos así que las muestras a las que se ha incorporado tiza como inerte son las que presentan menor fijación y donde el porcentaje de pinturas que cumplen la especificación es más alto:

	Total	Cumplen a los 375 días	Cumplen a los 600 días
Con tiza.....	27	18 (66,6 %)	2 (7,4 %)
Con óxido férrico...	27	11 (40,7 %)	0 (0,0 %)
Con talco.....	27	5 (18,5 %)	0 (0,0 %)

En las pinturas testigo, sin inertes (30 formulaciones), satisfacen la exigencia a los 375 días 19 muestras (63,3 %). Para 600 días 7 muestras (23,3 %) tienen un grado de fijación inferior a 1. Estos resultados se representan en la fig. 6.

Lo expuesto más arriba indica que para cualquiera de los tres vehículos y solubilidades utilizadas, la tiza se revela, al año y a los 20 meses de inmersión como el inerte más efectivo a los fines de mantener un adecuado "leaching rate" de las pinturas. Proporciona resultados prácticamente equivalentes a los que se logran con muchas de las pinturas testigo formuladas exclusivamente con pigmentos tóxicos. Hay mayor porcentaje de pinturas testigo que cumplen satisfactoriamente los 20 meses de inmersión; esto tiene relación con el mayor contenido de tóxico de la película, la cuál mantiene así sus características antiincrustantes durante un lapso más prolongado.

El comportamiento promedio de las pinturas con y sin inertes para las pinturas con vehículo colofonia/barniz fenólico y colofonia/standoil, en sus diferentes solubilidades, ha sido representado en los gráficos 3 a 8.

Para graficar el grado de fijación en función del tiempo de observación se fijó arbitrariamente para los intervalos 0-1, 1-2, 2-3, 3-4 y 4-5, valores 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 y 4.5, los que se promediaron con los restantes.

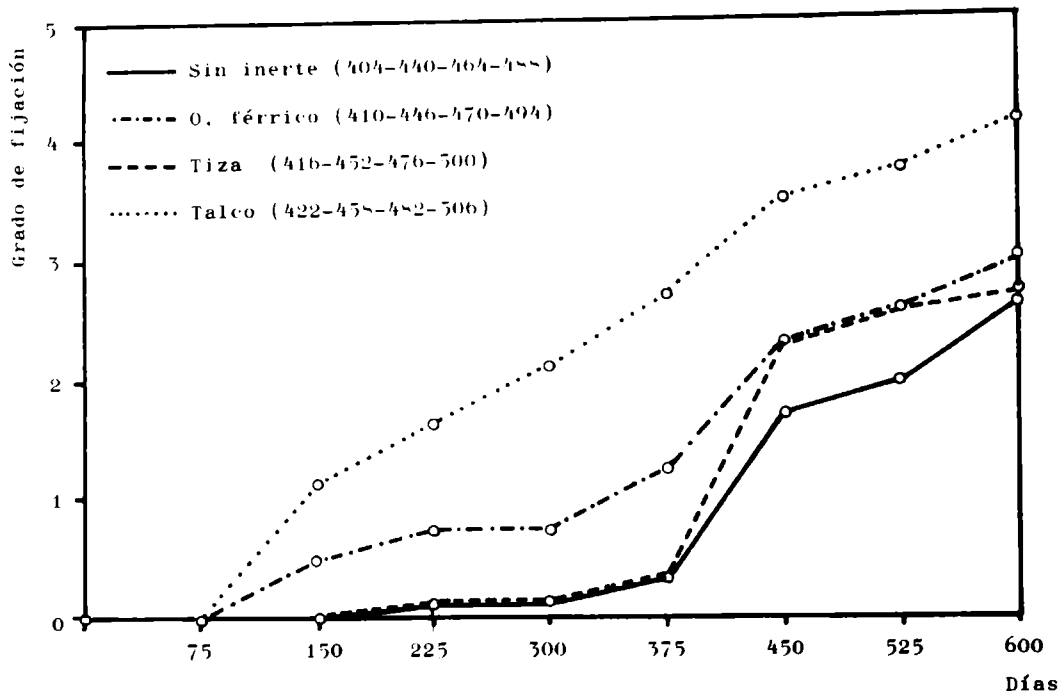


Gráfico nº 3.- Comportamiento promedio de pinturas con y sin inertes, vehículo colofonia/barniz fenólico, 3/1: grado de fijación en función del tiempo de observación

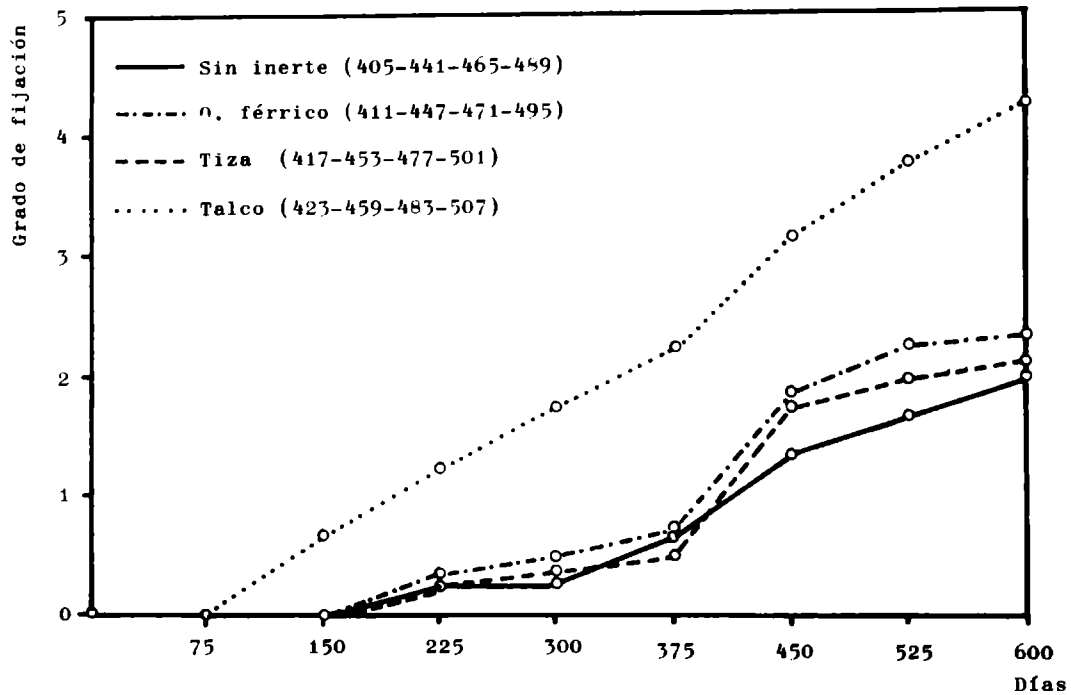


Gráfico nº 4.- Comportamiento promedio de pinturas con y sin inertes, vehículo colofonia/barniz fenólico, 5/1: grado de fijación en función del tiempo de observación

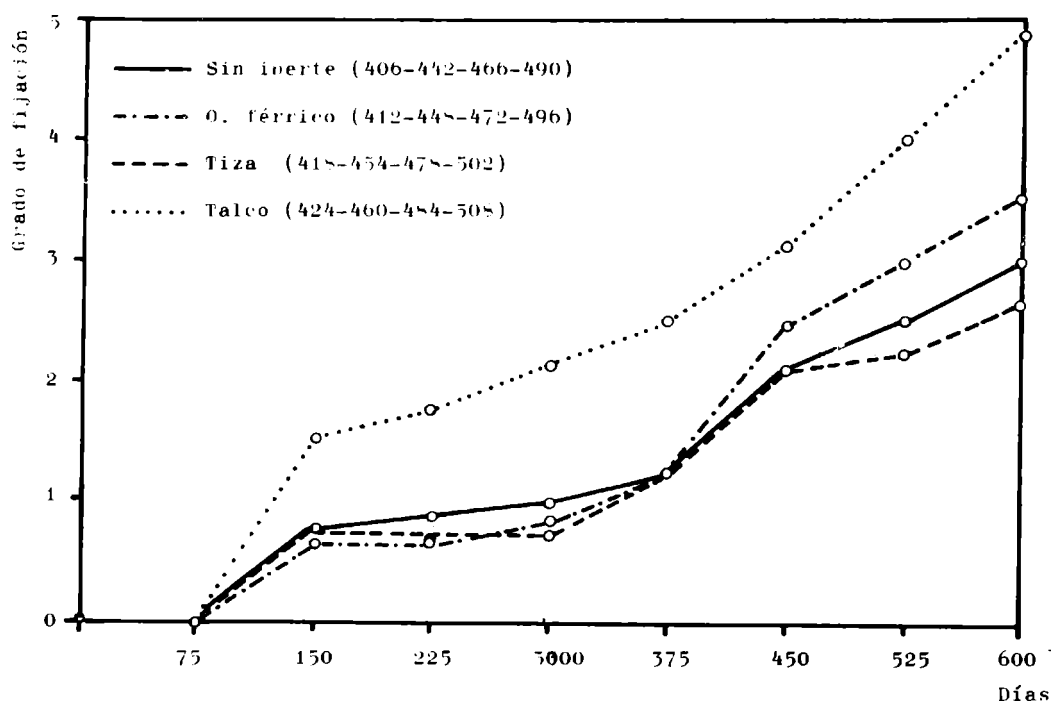


Gráfico nº 5.- Comportamiento promedio de pinturas con y sin inertes, vehículo colofonia/barniz fenólico, 7/1: grado de fijación en función del tiempo de observación

En el gráfico nº 5 (colofonia/barniz fenólico, 3/1) se observa que las pinturas con tiza y con tóxico sólo se comportan en forma prácticamente equivalente a los 375 y 600 días. Las diferencias son poco significativas para las relaciones 5/1 (gráfico nº 4) y 7/1 (gráfico nº 5).

En el caso de las pinturas con vehículo colofonia/stand-oil de lino el efecto de la tiza es todavía más marcado (gráficos nº 6, 7 y 8), ya que la curva promedio correspondiente a dicho inerte se mantiene siempre por debajo que la de las pinturas sin inerte.

En el caso del vehículo colofonia/ácido oleico, las citadas relaciones no se cumplen.

La validez de la representación anterior puede verificarse por dos caminos: considerando individualmente los gráficos correspondientes a cada vehículo y para las diferentes solubidades y pigmentos tóxicos, o utilizando los valores promedio de la totalidad de las muestras. En todos los casos los gráficos que se obtienen concuerdan con lo expuesto precedentemente.

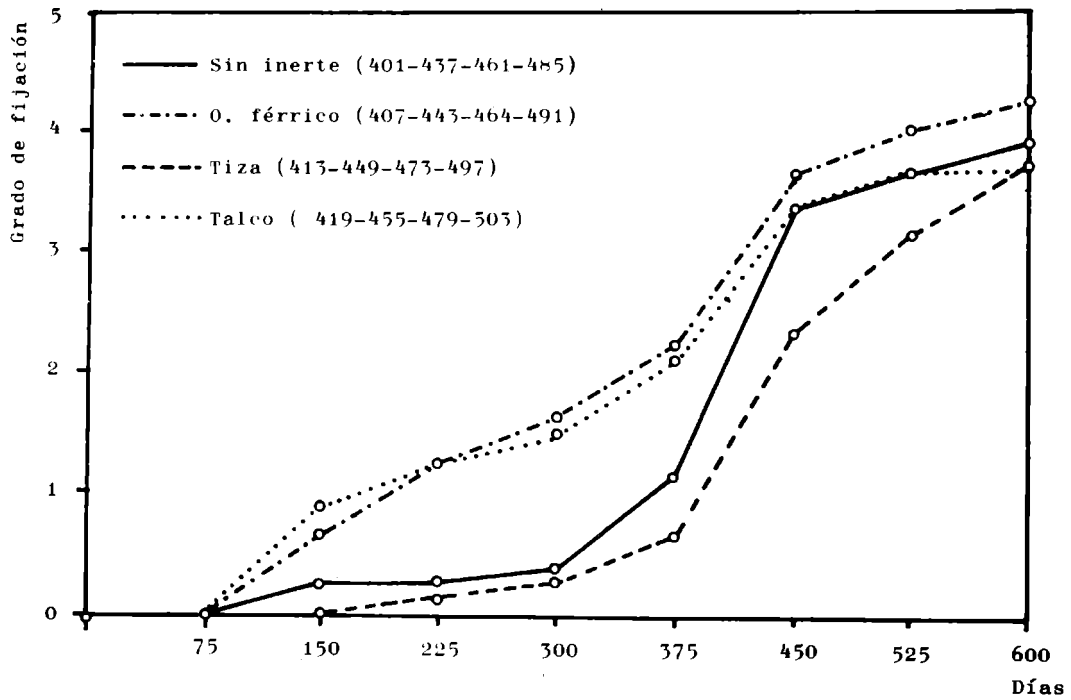


Gráfico nº 6.- Comportamiento promedio de pinturas con y sin inertes, vehículo colofonia/standoil 3/1: grado de fijación en función del tiempo de observación

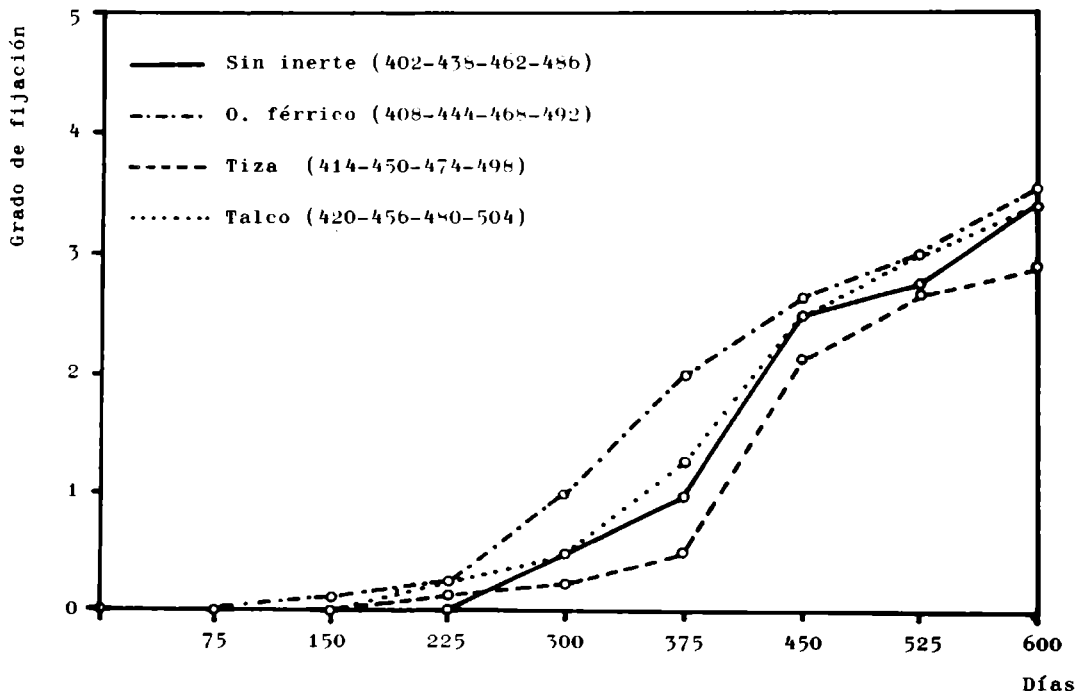


Gráfico nº 7.- Comportamiento promedio de pinturas con y sin inertes, vehículo colofonia/standoil 5/1: grado de fijación en función del tiempo de observación

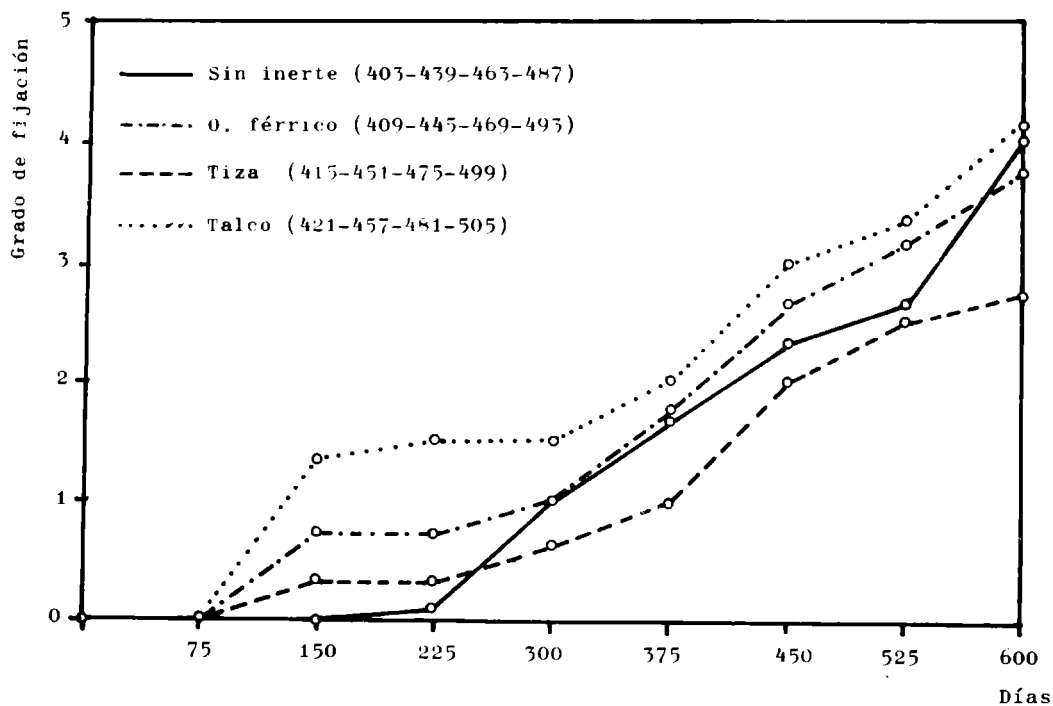


Gráfico nº 8.- Comportamiento promedio de pinturas con y sin inertes, vehículo colofonia/standoil 7/1: grado de fijación en función del tiempo de observación

2. Influencia de las restantes variables.

a) Tipo de tóxico.

A los efectos de analizar esta variable consideramos en conjunto las muestras correspondientes a los tres vehículos estudiados. Para las muestras sin inertes tenemos:

	Total	Cumplen a los 375 días	Cumplen a los 600 días
Cu ₂ O-ZnO-R.Hg.....	6	6 (100,0 %)	3 (50,0 %)
Cu ₂ O-ZnO-AsO ₃ Cu ₃	6	5 (83,3 %)	2 (33,3 %)
Cu ₂ O-ZnO.....	6	4 (66,6 %)	0 (0,0 %)
Cu ₂ O-ZnO-AsO ₄ Hg ₃	6	3 (50,0 %)	2 (33,3 %)
Cu ₂ O-ZnO-V.Schweinfurt	6	1 (16,6 %)	0 (0,0 %)

El mayor poder antiincrustante corresponde a las muestras con oleato de mercurio como tóxico de refuerzo, cuyo comportamiento es particularmente significativo a los 20 meses de inmersión.

Si en lugar de tomar exclusivamente las muestras sin inertes, para analizar la influencia del tipo de tóxico, se considera la totalidad de las formulaciones (tanto con inertes como sin ellos), se obtienen los siguientes valores:

	Total	Cumplen a los 375 días	Cumplen a los 600 días
Cu ₂ O-ZnO-R.Hg.....	15	11 (73,3 %)	3 (20,0 %)
Cu ₂ O-ZnO.....	24	15 (62,5 %)	2 (8,3 %)
Cu ₂ O-ZnO-AsO ₃ Cu ₃	24	11 (45,8 %)	2 (8,3 %)
Cu ₂ O-ZnO-AsO ₄ Hg ₃	24	10 (41,6 %)	2 (8,3 %)
Cu ₂ O-ZnO-V.Schweinf..	24	6 (25,0 %)	0 (0,0 %)

Salvo el caso de las pigmentaciones correspondientes al segundo y tercer término, que alteran sus posiciones, en los demás tóxicos se observa coincidencia de comportamiento.

Los resultados de las experiencias realizadas confirman la posibilidad de logran pinturas con muy buenas propiedades antiincrustantes empleando exclusivamente como tóxico la mezcla de óxido cuproso y óxido de cinc. Quince pinturas de este tipo cumplen el año de inmersión con fouling inferior a 1 y dos llegan a los 600 días: son las pinturas 417 y 418, con vehículo colofonia/barniz fenólico. En dichos paneles se observa comienzo de fijación en los bordes.

La influencia del tipo de tóxico se presenta gráficamente en la fig. 7.

b) Tipo de vehículo.

Considerando los tres vehículos oleoresinosos utilizados, la eficiencia de los mismos puede ser tabulada de la siguiente forma:

	Total	Cumplen a los 375 días	Cumplen a los 600 días
Colofonia/a.oleico....	15	11 (73,3 %)	3 (20,0 %)
Colofonia/b.fenólico..	48	26 (54,1 %)	6 (12,5 %)
Colofonia/standoil....	48	16 (33,3 %)	0 (0,0 %)

Recordamos lo expresado anteriormente en el sentido de

que las muestras con colofonia/ácido oleico no son estrictamente comparables con las correspondientes a los otros dos vehículos. A pesar de ello las hemos incluido con fines de comparación. Estos resultados se presentan en la fig. 8.

El cuarto vehículo sería el de las pinturas vinílicas, incluidas en este trabajo como testigos. En ellas el porcentaje de cumplimiento a los 375 y 600 días es, respectivamente, 100 y 66,6 %.

c) Solubilidad del vehículo.

Del examen de los resultados obtenidos con las diferentes relaciones colofonia/plastificante, surgen los siguientes valores:

	Total	Cumplen a los 375 días	Cumplen a los 600 días
Relación 3/1.....	37	20 (54,0 %)	2 (5,4 %)
Relación 5/1.....	37	22 (59,4 %)	4 (10,8 %)
Relación 7/1.....	37	11 (29,7 %)	3 (8,1 %)

El conjunto de muestras correspondiente a la relación 5/1 es el que presenta la mayor eficiencia, desde el punto de vista antiincrustante, tanto a los 375 como a los 600 días. Estos valores presentan sólo interés o significación desde el punto de vista estadístico, pues determinados tóxicos requieren una relación particular entre la colofonia y la sustancia utilizada como plastificante a los efectos de regular su solubilidad.

Ninguna de las pinturas examinadas mostraba, al final de la experiencia, señales de cuarteado, ampollado o fallas significativas.

CONCLUSIONES

1) El empleo de tiza como inerte en formulaciones antiincrustantes, proporcionó pinturas cuya acción tóxica en el ensayo en balsa, supera a la de productos similares en los

que se utilizó óxido férrico y talco.

2) Luego de 575 días de inmersión, las pinturas que incluyen tiza presentan, en algunos casos, un grado de fijación de fouling (0, 0-1 ó 1) igual o inferior al de buenas formulaciones preparadas exclusivamente con pigmentos tóxicos. Dos de las muestras con óxido cuproso-óxido de cinc-tiza llegan a los 600 días de inmersión con fijación 1.

3) Para exposiciones superiores a los 12 meses, en un medio de las características hidrológicas y biológicas del puerto de Mar del Plata, resulta conveniente emplear tóxicos de refuerzo para complementar la acción del óxido cuproso. En ese sentido, el oleato de mercurio, el arsenito cuproso y el arseniato mercurioso proporcionan los mejores resultados. Menos confiable es el acetoarsenito cúprico (verde de Schweinfurt).

4) En lo relativo a los vehículos, el formulado con colofonia/barniz fenólico se comporta mejor que el de colofonia/standoil de lino. El elaborado con colofonia y ácido oleico no es estrictamente comparable, pues el poder tóxico de las correspondientes pinturas podría deberse fundamentalmente al mercurio incorporado.

5) La relación colofonia/plastificante 5/1 es la que permite obtener el porcentaje más alto de pinturas que cumplen el ensayo. La relación 3/1 es también eficaz, e imprescindible para muchas formulaciones.

6) Las pinturas vinílicas empleadas como testigo, continúan manifestando excelentes propiedades antifouling, especialmente algunas formuladas con tóxicos de refuerzo, que presentan grados de fijación 0-1 y 1 al cabo de 600 días.

BIBLIOGRAFIA

1. Bastida, R. O.- Preliminary notes of the marine fouling at the port of Mar del Plata (Argentina). Compte Rendu, 2nd. International Congress on Marine Fouling and Corrosion, Athens, 1968, 557-562b.

2. Bastida, R. O.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales "Bernardino Rivadavia", Hidrobiología, tomo III, nº 2, 203-285, 1970.
3. Bastida, R. O.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67, 1a. y 2a. parte. LEMIT, 4-1969, 1-60.
4. Bastida, R. O.- Las incrustaciones biológicas de las costas argentinas; la fijación mensual en el puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. Corrosión y Protección (España), 2 (1), 21-37, enero-febrero, 1971.
5. Bastida, R. O. y M. R. Torti.- Estudio preliminar sobre las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. LEMIT, 3-1971, 45-75.
6. BISRA, Marine Corrosion Subcommittee.- Fouling of ships' bottoms; identification of marine growths. Paper nº 14, 1944.
7. Fancutt, F. and J. C. Hudson.- The formulation of ships' bottom paints. Iron and Steel Institute, 1947.
8. Harris, J. E.- Report on antifouling research, 1942-44. Iron and Steel Institute, 1947.
9. U. S. Naval Institute.- Marine Fouling and its prevention. Woods Hole Oceanographic Institution, 1952.
10. Ketchum, B. H. and J. C. Ayers.- Action of antifouling paints. Ind. Eng. Chem., 40, 249-253 y 2024-27, 1948.
11. De Wolf, P. and A. M. van Londen.- Raft trials and ships' trials with some underwater paint systems. T.N.O. Report, 43 C, 1962.
12. Van Londen A. M.- A study of ship bottom paints, in particular pertaining to the behaviour and action of antifouling paints. T.N.O. Report, 54 C, 1963.
13. Van Londen, A. M.- The mode of action of antifouling paints. T.N.O. Report, 62 C, 1964.
14. De Wolf P.- Barnacle fouling on aged antifouling paints. T. N.O. Report, 64 C, 1964.

15. Rascio V. y J. J. Caprari.- Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. I. Influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo. *Industria y Química*, 26 (3), 170-177, 1968; *Peintures, Pigments, Vernis (Francia)*, 45 (2), 102-113, 1969.
16. Rascio V., J. J. Caprari y R. O. Bastida.- Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. II. Influencia del contenido de tóxico. *Industria y Química*, 27, (4), 155-158, 1969; *Peintures, Pigments, Vernis (Francia)*, 45 (11), 724-735, 1969.
17. Rascio V. y J. J. Caprari.- Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. III. Nuevas experiencias realizadas en el puerto de Mar del Plata, período 1968/70. *Corrosión y Protección (España)*, 1 (4), 19-33, 1970; *Revista de Ingeniería*, 28 (70), 19-34, 1970.
18. Rascio V.- El problema de la corrosión submarina y de las incrustaciones biológicas (fouling) en cascos de barcos. *Navitecnia*, 21 (2), 281-288, 1967.
19. Rascio V.- Pinturas antifouling. *Navitecnia*, 22 (4), 120-124, y 22 (5), 145-150, 1968.
20. Barnes H.- Studies on antifouling compositions. II. The formation of copper soaps in the preparation of compositions containing cuprous oxide and rosin. *J. Iron Steel Inst.*, 157, 1947.
21. Young G. H., W. K. Schneider and G. W. Seagren.- Antifouling paints; effect of inert pigments on antifouling action. *Ind. Eng. Chem.*, 36 (12), 1130-1132, 1944.
22. Ketchum B. H. and J. C. Ayers.- Effect of non toxic pigments on the performance of antifouling paints. *Ind. Eng. Chem.*, 40 (11), 2124-2127, 1948.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Armada Argentina, y en particular al Servicio de Puerto de la Base Naval Mar del Plata, la

colaboración prestada a lo largo de todo el período de experiencias (1966/71); a los señores Edgardo Saavedra, Humberto Addabo y Angel Zuppa, por la tarea de preparación de muestras y pintado y observación de los paneles; y al Químico Sr. Mario Chiessa por los análisis de control de las materias primas y productos elaborados.

TABLE I

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIROUING (Vehiculo colofonia barniz fenolico)

N°	Cu ₂ O	As ₂ O ₃	Hg ₂	V. Schw.	As ₂ O ₃	Cu ₂	ZnO	Fe ₂ O ₃	Tiza	Talco	Estear. alum.	Colofonia	Barniz fenolico	Disolv.
404	67,0					6,5					2,5	17,25	5,75	25,0
405	47,0					6,5					2,5	19,15	5,85	25,0
406	67,0					6,5					2,5	20,10	2,90	25,0
410	55,0					5,6	12,9				2,5	17,25	5,75	25,0
411	55,0					5,6	12,9				2,5	19,15	5,85	25,0
412	55,0					5,6	12,9				2,5	20,10	2,90	25,0
416	55,0					5,6	12,9				2,5	17,25	5,75	25,0
417	55,0					5,6	12,9				2,5	19,15	5,85	25,0
418	55,0					5,6	12,9				2,5	20,10	2,90	25,0
422	55,0					5,6				12,9	2,5	17,25	5,75	25,0
423	55,0					5,6				12,9	2,5	19,15	5,85	25,0
424	55,0					5,6				12,9	2,5	20,10	2,90	25,0
440	41,2	6,2				4,1					2,5	17,25	5,75	25,0
441	41,2	6,2				4,1					2,5	19,15	5,85	25,0
442	41,2	6,2				4,1					2,5	20,10	2,90	25,0
446	50,8	4,6				5,1	15,0				2,5	17,25	5,75	25,0
447	50,8	4,6				5,1	15,0				2,5	19,15	5,85	25,0
448	50,8	4,6				5,1	15,0				2,5	20,10	2,90	25,0
452	50,8	4,6				5,1		15,0			2,5	17,25	5,75	25,0
453	50,8	4,6				5,1		15,0			2,5	19,15	5,85	25,0
454	50,8	4,6				5,1		15,0			2,5	20,10	2,90	25,0
458	50,8	4,6				5,1			15,0		2,5	17,25	5,75	25,0
459	50,8	4,6				5,1			15,0		2,5	19,15	5,85	25,0
460	50,8	4,6				5,1			15,0		2,5	20,10	2,90	25,0

464	41,2	6,2	4,1	2,5	17,25	5,75	25,0
465	41,2	6,2	4,1	2,5	19,15	5,85	25,0
466	41,2	6,2	4,1	2,5	20,10	2,90	25,0
470	50,8	4,6	5,1	2,5	17,25	5,75	25,0
471	50,8	4,6	5,1	2,5	19,15	5,85	25,0
472	50,8	4,6	5,1	2,5	20,10	2,90	25,0
476	50,8	4,6	5,1	15,0	17,25	5,75	25,0
477	50,8	4,6	5,1	15,0	19,15	5,85	25,0
478	50,8	4,6	5,1	15,0	20,10	2,90	25,0
482	50,8	4,6	5,1	15,0	17,25	5,75	25,0
485	50,8	4,6	5,1	15,0	19,15	5,85	25,0
484	50,8	4,6	5,1	15,0	20,10	2,90	25,0
488	41,2	6,2	4,1	2,5	17,25	5,75	25,0
489	41,2	6,2	4,1	2,5	19,15	5,85	25,0
490	41,2	6,2	4,1	2,5	20,10	2,90	25,0
494	50,8	4,6	5,1	15,0	17,25	5,75	25,0
495	50,8	4,6	5,1	15,0	19,15	5,85	25,0
496	50,8	4,6	5,1	15,0	20,10	2,90	25,0
500	50,8	4,6	5,1	15,0	17,25	5,75	25,0
501	50,8	4,6	5,1	15,0	19,15	5,85	25,0
502	50,8	4,6	5,1	15,0	20,10	2,90	25,0
506	50,8	4,6	5,1	15,0	17,25	5,75	25,0
507	50,8	4,6	5,1	15,0	19,15	5,85	25,0
508	50,8	4,6	5,1	15,0	20,10	2,90	25,0

g 100; en cada teña de pinturas, la relación colofonia barniz fenólico es, respectivamente, 5 1, 5 1 y 7 1.

TABLA II

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIFOLING (Vehículo colofonia standoil lino 60 P)

Nº	Cu ₂ O	AsO ₄ Hg ₅	V. Schw.	AsO ₅ Cu ₅	ZnO	Fe ₂ O ₅	Tiza	Talco	Estear. alum.	Colofonia Standoil	Disolv.	
401	46,9				4,6				2,5	17,25	5,75	25,0
402	46,9				4,6				2,5	19,15	5,85	25,0
405	46,9				4,6				2,5	20,10	2,90	25,0
407	55,0				5,6	12,9			2,5	17,25	5,75	25,0
408	55,0				5,6	12,9			2,5	19,15	5,85	25,0
409	55,0				5,6	12,9			2,5	20,10	2,90	25,0
415	55,0				5,6		12,9		2,5	17,25	5,75	25,0
414	55,0				5,6		12,9		2,5	19,15	5,85	25,0
415	55,0				5,6		12,9		2,5	20,10	2,90	25,0
419	55,0				5,6			12,9	2,5	17,25	5,75	25,0
420	55,0				5,6			12,9	2,5	19,15	5,85	25,0
421	55,0				5,6			12,9	2,5	20,10	2,90	25,0
457	41,2	6,2			4,1				2,5	17,25	5,75	25,0
458	41,2	6,2			4,1				2,5	19,15	5,85	25,0
459	41,2	6,2			4,1				2,5	20,10	2,90	25,0
445	50,8	4,6			5,1	15,0			2,5	17,25	5,75	25,0
444	50,8	4,6			5,1	15,0			2,5	19,15	5,85	25,0
445	50,8	4,6			5,1	15,0			2,5	20,10	2,90	25,0
449	50,8	4,6			5,1		15,0		2,5	17,25	5,75	25,0
450	50,8	4,6			5,1		15,0		2,5	19,15	5,85	25,0
451	50,8	4,6			5,1		15,0		2,5	20,10	2,90	25,0
455	50,8	4,6			5,1			15,0	2,5	17,25	5,75	25,0
456	50,8	4,6			5,1			15,0	2,5	19,15	5,85	25,0
457	50,8	4,6			5,1			15,0	2,5	20,10	2,90	25,0

461	41,2	6,2	4,1	2,5	17,25	5,75	25,0
462	41,2	6,2	4,1	2,5	19,15	5,85	25,0
465	41,2	6,2	4,1	2,5	20,10	2,90	25,0
467	30,8	4,6	5,1	2,5	17,25	5,75	25,0
468	30,8	4,6	5,1	2,5	19,15	5,85	25,0
469	30,8	4,6	5,1	2,5	20,10	2,90	25,0
473	30,8	4,6	5,1	2,5	17,25	5,75	25,0
474	30,8	4,6	5,1	2,5	19,15	5,85	25,0
475	30,8	4,6	5,1	2,5	20,10	2,90	25,0
479	30,8	4,6	5,1	2,5	17,25	5,75	25,0
480	30,8	4,6	5,1	2,5	19,15	5,85	25,0
481	30,8	4,6	5,1	2,5	20,10	2,90	25,0
485	41,2	6,2	4,1	2,5	17,25	5,75	25,0
486	41,2	6,2	4,1	2,5	19,15	5,85	25,0
487	41,2	6,2	4,1	2,5	20,10	2,90	25,0
491	30,8	4,6	5,1	2,5	17,25	5,75	25,0
492	30,8	4,6	5,1	2,5	19,15	5,85	25,0
495	30,8	4,6	5,1	2,5	20,10	2,90	25,0
497	30,8	4,6	5,1	2,5	17,25	5,75	25,0
498	30,8	4,6	5,1	2,5	19,15	5,85	25,0
499	30,8	4,6	5,1	2,5	20,10	2,90	25,0
503	30,8	4,6	5,1	2,5	17,25	5,75	25,0
504	30,8	4,6	5,1	2,5	19,15	5,85	25,0
505	30,8	4,6	5,1	2,5	20,10	2,90	25,0

g 100; en cada terna de pinturas, la relación colofonia standoil lino 60 P es, respectivamente, 5 1, 5 1 y 7 1.

TABLA III
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIFOULING (Vehículo colofonia/radical ácido oleico)*

Nº	Cu ₂ O	R.Hg**	ZnO	Fe ₂ O ₃	Tiza	Talco	Estearato aluminio	Colofonia	Plastif.***	Disolvent.
425	38,3	3,8	3,8				2,3	24,0	9,5	18,3
426	39,8	2,2	3,9				2,3	27,9	5,6	18,3
427	40,2	1,7	4,0				2,3	29,3	4,2	18,3
428	28,0	3,8	2,6	11,5			2,3	24,0	9,5	18,3
429	29,3	2,2	2,9	11,5			2,3	27,9	5,6	18,3
430	29,8	1,7	2,9	11,5			2,3	29,3	4,2	18,3
431	28,0	3,8	2,6		11,5		2,3	24,0	9,5	18,3
432	29,3	2,2	2,9		11,5		2,3	27,9	5,6	18,3
433	29,8	1,7	2,9		11,5		2,3	29,3	4,2	18,3
434	28,0	3,8	2,6			11,5	2,3	24,0	9,5	18,3
435	29,3	2,2	2,9			11,5	2,3	27,9	5,6	18,3
436	29,8	1,7	2,9			11,5	2,3	29,3	4,2	18,3

* g/100.

** Expresado como HgO.

*** Radical ácido oleico.

En cada terna de pinturas, la relación colofonia plastificante es, respectivamente, 2,5/1, 5/1 y 7/1.

TABLA IV
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIFOULING (Vehículo colofonia/resina vinílica)*

Nº	Cu ₂ O	HgO	AsO ₄ Hg ₃	V. Schw.	AsO ₃ Cu ₃	As ₂ O ₃	Colofonia	Resina vinílica	Fosfato tricresilo	MIBK	Tolueno
V-1	60,0						6,0	6,0	1,5	13,5	13,0
V-2	50,0	10,0					6,0	6,0	1,5	13,5	13,0
V-3	50,0		10,0				6,0	6,0	1,5	13,5	13,0
V-4	50,0			10,0			6,0	6,0	1,5	13,5	13,0
V-5	50,0				10,0		6,0	6,0	1,5	13,5	13,0
V-6	50,0					10,0	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0

* g/100.
 Se utilizó resina vinílica VYHH (Union Carbide).

TABLA V
 PINTURAS ANTIFUUNLING (Vehículo colofonia barniz fenólico) - OBSERVACIONES PERIODO 1969-71

N°	Pigmento	Colofonia barniz							
		75	150	225	300	375	450	525	600
		Grado de fijación luego de (días)							
x 404	Cu ₂ O-ZnO	5/1	0	0	0	0-1	1-2	1-2	1-2
x 405		5/1	0	0	0	0-1	1-2	1-2	2
x 406		7/1	0	0	0	0-1	1	1-2	5
x 410	Cu ₂ O-ZnO-Fe ₂ O ₃	5/1	0	0	0-1	0-1	2	2	2-5
x 411		5/1	0	0	0	0	1	1-2	1-2
x 412		7/1	0	0	0	0	2	2	2-5
x 416	Cu ₂ O-ZnO-Tiza	5/1	0	0	0	0-1	2	2	2
x 417		5/1	0	0	0	0	1	1	1
x 418		7/1	0	0	0	0	1	1	1-2
422	Cu ₂ O-ZnO-Talco	5/1	0	0	1	1-2	2-5	2-5	2-5
x 425		5/1	0	0	1	1	2-5	5	5-6
424		7/1	0	1	2	2	2-5	4	5
** 440	Cu ₂ O-ZnO-AsO ₄ Hg ₅	5/1	0	0	0	0	0	0-1	0-1
** 441		5/1	0	0	0	0	0	0-1	1
442		7/1	0	1	1	1	1-2	5	5
x 446	Cu ₂ O-ZnO-AsO ₄ Hg ₅ -Fe ₂ O ₃	5/1	0	0	0-1	1	1-2	2	2-5
x 447		5/1	0	0	0	0	1-2	2	2
448		7/1	0	0-1	0-1	1-2	2	5-6	4-5
x 452	Cu ₂ O-ZnO-AsO ₄ Hg ₅ -Tiza	5/1	0	0	0	0-1	2-5	5	5
x 455		5/1	0	0	0	0	1	1-2	1-2
454		7/1	0	0-1	0-1	0-1	1-2	2	2-5

458		5/1	0	2	2-5	5	5-4	5-4	4
459	Cu ₂ O-ZnO-AsO ₄ Hg ₂ -Talco	5/1	0	1-2	1-2	2	2-5	5	5
460		7/1	0	2-5	2-5	2-5	2-5	5	5
464		5/1	0	0	0-1	0-1	0-1	5-4	4
465	Cu ₂ O-ZnO-V-Schweinfurt	5/1	0	0	1	1	2	5-4	4-5
466		7/1	0	2	2-5	2-5	2-5	4	5
470		5/1	0	1	1	1	1-2	4	4-5
471	Cu ₂ O-ZnO-V-Schw.-Fe ₂ O ₃	5/1	0	0	1	1-2	2	4	4-5
472		7/1	0	1-2	1-2	1-2	2	4	4-5
476		5/1	0	0	0-1	0-1	0-1	5	5
477	Cu ₂ O-ZnO-V-Schw.-Ti ₂	5/1	0	0	0	0-1	1	5	5
478		7/1	0	1-2	1-2	1-2	2	5-4	4
482		5/1	0	1-2	2	2-5	5-4	5	5
485	Cu ₂ O-ZnO-V-Schw.-Talco	5/1	0	0-1	1-2	2-5	5-4	5	5
484		7/1	0	1-2	1-2	2-5	5-4	4	5
488		5/1	0	0	0	0	0-1	2	2
489	Cu ₂ O-ZnO-AsO ₃ Cu ₂	5/1	0	0	0	0	0	0-1	0-1
490		7/1	0	0	0	0	0	1	1 ?
494		5/1	0	1	1	1	1-2	2-5	2-5
495	Cu ₂ O-ZnO-AsO ₃ Cu ₂ -Fe ₂ O ₃	5/1	0	0	0-1	0-1	1	1-2	1-2
496		7/1	0	0-1	0-1	0-1	1	2	2-5
500		5/1	0	0	0	0	0	2	5
501	Cu ₂ O-ZnO-AsO ₃ Cu ₂ -Ti ₂	5/1	0	0	1	1	1	2	5
502		7/1	0	1	1	1	1-2	2	5
506		5/1	0	1	1	2	2-5	4	5
507	Cu ₂ O-ZnO-AsO ₃ Cu ₂ -Talco	5/1	0	0-1	1	1-2	2	5	5-4
508		7/1	0	1	1	1-2	2	5	5-4

· Satisfacen la exigencia de 12 meses de inmersión (1 año) con fouling inferior a 1

·· Satisfacen la misma exigencia durante 20 meses

TABLA VI

PINTURAS ANTIFUULING (Vehículo colofonia standoil lino 60 P) - OBSERVACIONES PERIODO 1969-71

Nº	Pigmento	Colofonia/ standoil	Grado de fijación luego de (días)							
			75	150	225	300	375	450	525	600
* 401		5/1	0	0	0	0	0	1	5	5
402	Cu ₂ O-ZnO	5/1	0	0	0	1	2	2-5	2-5	5
403		7/1	0	0	0	1-2	1-2	1-2	1-2	2
407		5/1	0	1	2	2-5	5	4	4	4
* 408	Cu ₂ O-ZnO-Fe ₂ O ₃	5/1	0	0	0	0-1	1-2	2	2-5	5
* 409		7/1	0	0	0	0	0-1	2	2-5	5
415		5/1	0	0	0-1	1	1-2	2-5	3-4	4-5
* 414	Cu ₂ O-ZnO-Tiza	5/1	0	0	0	0	0	2	2	2
* 415		7/1	0	0	0	0	0	1-2	1-2	1-2
419		5/1	0	0	0-1	0-1	1-2	5	5	5
* 420	Cu ₂ O-ZnO-Talco	5/1	0	0	0	0	0-1	2	2-5	2-5
421		7/1	0	0	0-1	0-1	1-2	2	2-5	2-5
457		5/1	0	1	1	1	1-2	4	4	4-5
* 458	Cu ₂ O-ZnO-AsO ₄ Hg ₅	5/1	0	0	0	0	0-1	2-5	2-5	5
459		7/1	0	0	0-1	0-1	1-2	2-5	2-5	2-5
445		5/1	0	0	0	1	2	5	4	4-5
444	Cu ₂ O-ZnO-AsO ₄ Hg ₅ -Fe ₂ O ₃	5/1	0	0	0	0-1	1-2	2-5	5	5-4
445		7/1	0	0-1	0-1	0-1	1-2	2-5	5	5-4
* 449		5/1	0	0	0	0	0-1	1-2	2	2-5
* 450	Cu ₂ O-ZnO-AsO ₄ Hg ₅ -Tiza	5/1	0	0	0	0	0-1	1-2	2	2-5
* 451		7/1	0	0	0	0-1	1	1-2	2	2-5

455		5/1	0	2	2	5	4	4-5	4-5
456	Cu ₂ O-ZnO-AsO ₄ Hg ₂ -Talco	5/1	0	0	1	1	2	3-4	4-5
457		7/1	0	2	2	2	2	5	4
461		5/1	0	0	0	0-1	1-2	3-4	4
462	Cu ₂ O-ZnO-V.Schweinfurt	5/1	0	0	0	1	1-2	3-4	4-5
465		7/1	0	0	0-1	0-1	1-2	3-4	4-5
467		5/1	0	1	1	1	1-2	4	5
468	Cu ₂ O-ZnO-V.Schw.-Fe ₂ O ₃	5/1	0	0-1	1	2	5-4	4	4-5
469		7/1	0	1	1	2	5	4	4-5
475		5/1	0	0	0	0	0-1	5	4-5
474	Cu ₂ O-ZnO-V.Schw.-Tiza	5/1	0	0	0-1	1	1-2	3-4	4-5
475		7/1	0	0-1	0-1	1	1-2	5	4-5
479		5/1	0	0	0-1	0-1	0-1	5	5
480	Cu ₂ O-ZnO-V.Schw.-Talco	5/1	6	0	0	0-1	1	5	5
481		7/1	0	1-2	1-2	1-2	2	3-4	4
485		5/1	0	0	0	0	0-1	5	3-4
486	Cu ₂ O-ZnO-AsO ₃ Cu ₂	5/1	0	0	0	0	0	1-2	5
487		7/1	0	0	0	1	2	2	2-5
491		5/1	0	0-1	2	2	2-5	3-4	4
492	Cu ₂ O-ZnO-AsO ₃ Cu ₂ -Fe ₂ O ₃	5/1	0	0	0	1	1-2	2	2-5
495		7/1	0	1	1-2	1-2	2	2	4
497		5/1	0	0	0	0	0	2-5	5
498	Cu ₂ O-ZnO-AsO ₃ Cu ₂ -Tiza	5/1	0	0	0	0	0	1-2	2-5
499		7/1	0	1	1	1	1-2	2	2-5
505		5/1	0	1-2	1-2	2	2-5	3-4	4-5
504	Cu ₂ O-ZnO-AsO ₃ Cu ₂ -Talco	5/1	0	0	0	0-1	1-2	2-5	3-4
505		7/1	0	2	2	2	2-5	3-4	5

* Satisfacen la exigencia de 12 meses de inmersión (1 año) con fouling inferior a 1
 Satisfacen la misma exigencia durante 20 meses

TABLA VI'

PINTURAS ANTIFOULING (Vehículo colofonia/radical ácido oleico) - OBSERVACIONES PERIODO 1969-71

Nº	Pigmento	Colofonia/ ac.oleico	Grado de fijación luego de (días)									
			75	150	225	500	575	650	525	600		
425		2,5/1	0	0	1	1	1	1	1-2	1-2	1-2	1-2
426	Cu ₂ O-ZnO-R.Hg	5/1	0	0	0	0	0-1	0-1	1	1-2	1-2	1-2
427		7/1	0	0	0-1	0-1	0-1	0-1	1	1-2	1-2	2
425A		2,5/1	0	0	0	0	0	0	0-1	1	1	1
426A		5/1	0	0	0	0	0	0	0-1	1	1	1
427A		7/1	0	0	0	0	0	0	0-1	0-1	0-1	0-1
428		2,5/1	0	0	0-1	0-1	0-1	1	2	2	2-5	2-5
429	Cu ₂ O-ZnO-R.Hg-Fe ₂ O ₃	5/1	0	0	0	0	0	0	1	1-2	1-2	1-2
430		7/1	0	0	0	0	0	0	1	1-2	1-2	1-2
431		2,5/1	0	0	0-1	1	1-2	2-5	5	7	4	4
432		5/1	0	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	1-2	2	2-5	2-5
433		7/1	0	0-1	1	1	1-2	2	2	2	2	2
434		2,5/1	0	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	2	2-5	2-5	2-5
435		5/1	0	0	0	1	1-2	4	5	5	5	5
436		7/1	0	0	1	1	1-2	2	2-5	2-5	2-5	2-5

* Satisfacen la exigencia de 12 meses de inmersión (1 año) con fouling inferior a 1

** Satisfacen la misma exigencia durante 20 meses

Las muestras A contienen oleato de mercurio con mercurio metálico precipitado por estacionamiento (antes de la preparación de la pintura)

TABLA VIII

PINTURAS ANTIFOULING (Vehículo colofonia/resina vinílica) - OBSERVACIONES PERIODO 1969/71

Nº	Pigmento	Grado de fijación luego de (días)							
		75	150	225	300	375	450	525	600
V-1	Cu ₂ O	0	0	0	0	0	1	1	1-2
V-2	Cu ₂ O-HgO	0	0	0	0	0	1	1	1-2
V-3	Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	0	0	0	0	0	0-1	1	1
V-4	Cu ₂ O-Verde Schweinfurt	0	0	0	0	0	0-1	0-1	1
V-5	Cu ₂ O-AsO ₃ Cu ₃	0	0	0	0	0	0-1	0-1	0-1
V-6	Cu ₂ O-As ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0-1	1	1

Satisfacen la exigencia de 12 meses de inmersión (1 año) con fouling inferior a 1

Satisfacen la misma exigencia durante 12 meses

Nota.- Escala utilizada (tablas V a VIII):

Grado de fijación	Grado de eficiencia (%)
0	100
0-1	90
1	80
1-2	70
2	60
2-3	50
3	40
3-4	30
4	20
4-5	10
5	0

0 Nada (sin incrust.)
 1 Muy poco
 2 Poco
 3 Regular
 4 Mucho
 5 Totalmente incrustado

TABLA IX

LISTA DE LAS ESPECIES REGISTRADAS SOBRE
PANELES MENSUALES EN EL PUERTO DE MAR
DEL PLATA, PERIODO 1966/69 (1)

<p style="text-align: center;">ALGAS</p> <p>Diatomeas</p> <p><i>Amphora</i> sp. <i>Cocconeis</i> sp. <i>Grammatophora</i> spp. <i>Licmophora lyngbyei</i> fa. <i>elongata</i> <i>Licmophora lyngbyei</i> fa. <i>abbreviata</i> <i>Licmophora lyngbyei</i> fa. <i>minor</i> <i>Navicula</i> spp. <i>Nitzschia closterium</i> <i>Nitzschia longissima</i> <i>Pinnularia</i> sp. <i>Plagiogramma</i> sp. <i>Thalassiothrix nitzchioides</i> <i>Pleurosigma</i> sp. <i>Synedra affinis</i> <i>Coscinodiscus</i> sp. <i>Melosira sulcata</i> <i>Opephora</i> sp. <i>Achnanthes</i> spp.</p> <p>Cianofitas</p> <p><i>Lyngbia lutea</i> <i>Microcoleus tenerrimus</i> <i>Phormidium corium</i></p> <p>Clorofitas</p> <p><i>Cladophora</i> sp. <i>Enteromorpha intestinalis</i> <i>Ulva lactuca</i> <i>Bryopsis plumosa</i></p> <p>Rodofitas</p> <p><i>Polysiphonia</i> sp. <i>Ceramium</i> sp. <i>Porphyra umbilicalis</i> <i>Saxicava sólida</i> <i>Brachydontes rodriguezi</i> <i>Pyrene paessleri</i></p> <p style="text-align: center;">PROTOZOOS</p> <p><i>Peridinium</i> sp. <i>Amoeba</i> sp. <i>Zoothamnium</i> sp. <i>Vorticella</i> sp. <i>Euplotes</i> sp. <i>Frontonia</i> sp. <i>Trachelonema</i> sp. <i>Lacrymaria</i> sp. <i>Mesodinium</i> sp. <i>Tintinnopsis</i> spp. <i>Favella</i> sp. <i>Ephelota</i> sp. <i>Lagotia</i> sp. <i>Claustrofolliculina</i> sp.</p> <p style="text-align: center;">CELEENTERADOS</p> <p><i>Tubularia crocea</i> <i>Gonothyrea inornata</i> <i>Obelia angulosa</i></p>	<p style="text-align: center;">ROTIFEROS</p> <p><i>Trichocerca</i> sp. <i>Colurella</i> sp.</p> <p style="text-align: center;">ANELIDOS</p> <p><i>Eupomatus</i> sp. <i>Hydroides norvegica</i> <i>Merciereila enigmatica</i> <i>Serpula vermicularis</i> <i>Polydora cf. ciliata</i> <i>Syllis robertianae</i> <i>Dorvillea</i> sp. <i>Halosydnella australis</i></p> <p style="text-align: center;">MOLUSCOS</p> <p><i>Eubranchus</i> sp. <i>Siphonaria lessoni</i> <i>Buccinanops</i> sp.</p> <p style="text-align: center;">PICNOGONIDOS</p> <p><i>Anoplodactylus stictus</i> <i>Anoplodactylus petiolatus</i> <i>Anoplodactylus pigmaeus</i> <i>Tanystylum orbiculare</i> <i>Achelia assimilis</i></p> <p style="text-align: center;">CRUSTACEOS</p> <p>Copépodos</p> <p><i>Tisbe cf. furcata</i> <i>Harpacticus</i> sp. <i>Paraltheutha minuta</i></p> <p>Isópodos</p> <p><i>Sphaeroma</i> sp. <i>Idotea baltica</i></p> <p>Anfípodos</p> <p><i>Corophium</i> sp. <i>Caprella dilatata</i></p> <p>Cirripedios</p> <p><i>Balanus amphitrite</i> <i>Balanus trigonus</i></p> <p>Decápodos</p> <p><i>Cyrtograpsus angulatus</i> <i>Cyrtograpsus altimanus</i> <i>Coenophthalmus tridentatus</i> <i>Pilumnoides hassleri</i></p> <p style="text-align: center;">BRIOZOOS</p> <p><i>Bugula</i> sp. <i>Bowerbankia gracilis</i> <i>Membranipora</i> sp. <i>Bugula neritina</i></p> <p style="text-align: center;">TUNICADOS</p> <p><i>Ciona intestinalis</i> <i>Molgula robusta</i> <i>Molgula manhattensis</i> <i>Molgula cf. occidentalis</i></p>
--	--

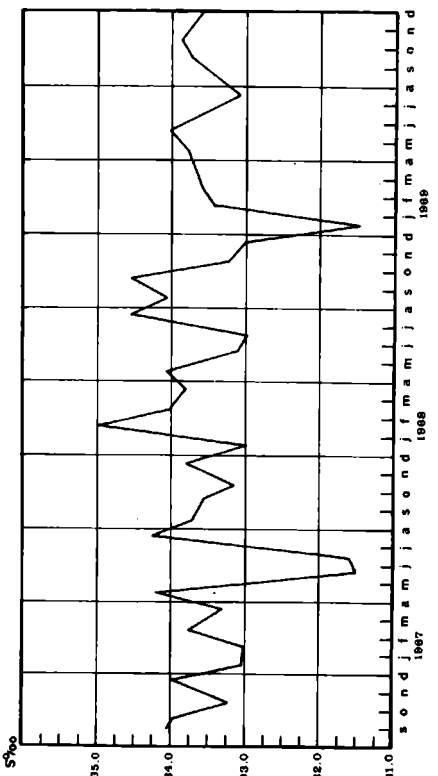
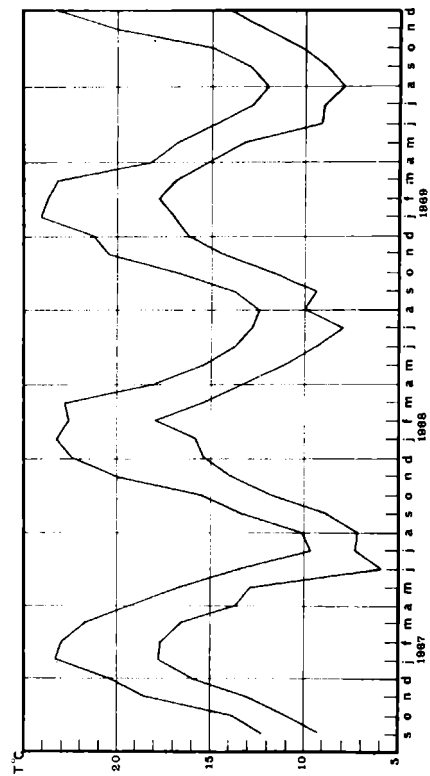
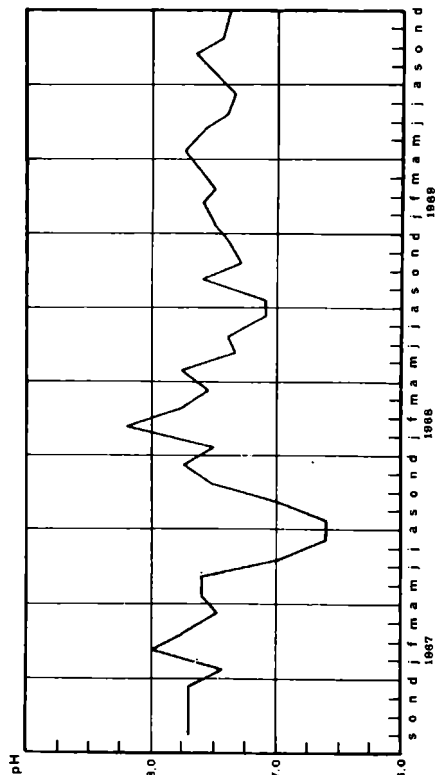
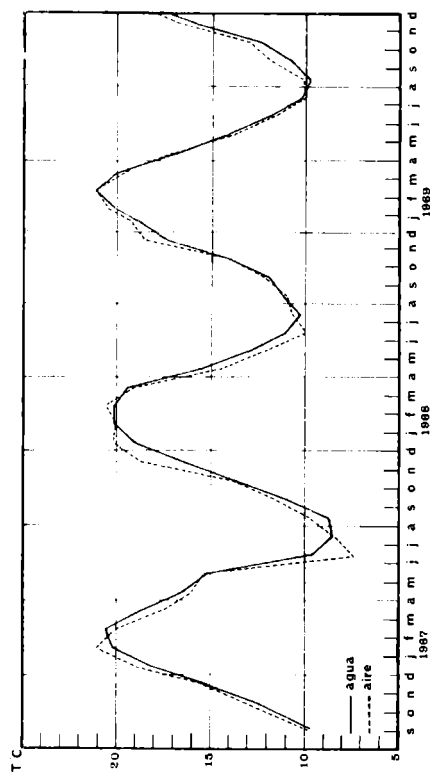


Fig. 1. - Temperatura máxima y mínima del agua; temperatura media del agua y del aire; salinidad y pH; puerto de Mar del Plata, setiembre 1966/noviembre 1969, según Bastida (4)

REFERENCIAS CORRESPONDIENTES A LAS FIG. 2 A 5 (4)

- 1 Diatomeas
- 2 Enteromorpha intestinalis
- 3 Ulva lactuca
- 4 Bryopsis plumosa
- 5 Polysiphonia sp.
- 6 Tubularia crocea
- 7 Gonothyrea inornata + Obelia angulosa
- 8 Mercierella enigmatica + Serpula vermicularis
+ Hydroides norvegica
- 9 Polydora cf. ciliata
- 10 Eubranchus sp.
- 11 Tisbe furcata + Harpacticus sp.
- 12 Corophium sp.
- 13 Balanus amphitrite + Balanus trigonus
- 14 Bugula sp.
- 15 Bowerbankia gracilis
- 16 Cyrtograpsus angulatus
- 17 Ciona intestinalis

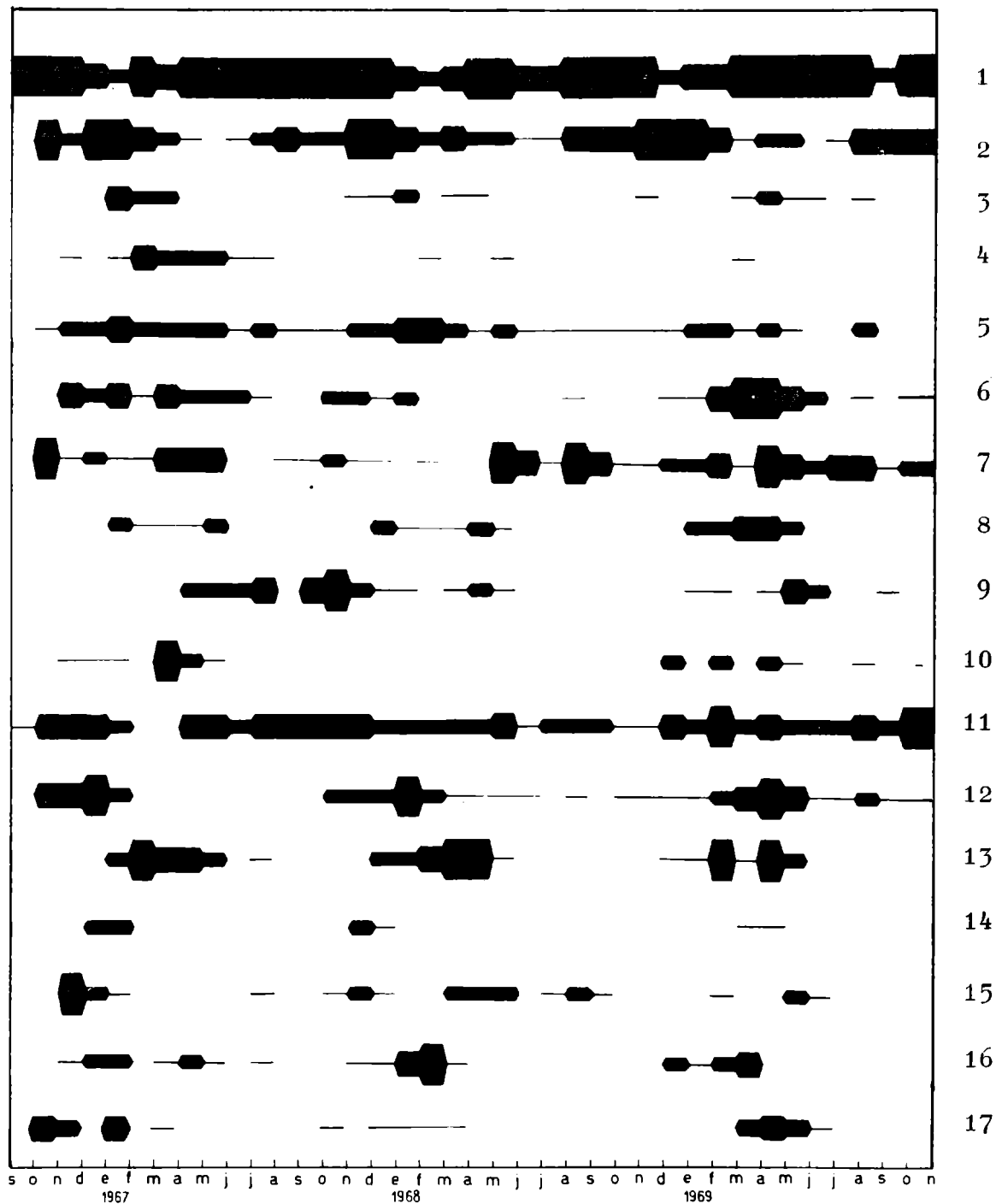


Fig. 2.- Fijación de organismos incrustantes en el nivel A (desde la superficie hasta 0.30 m de profundidad; Mar del Plata, 1966/69

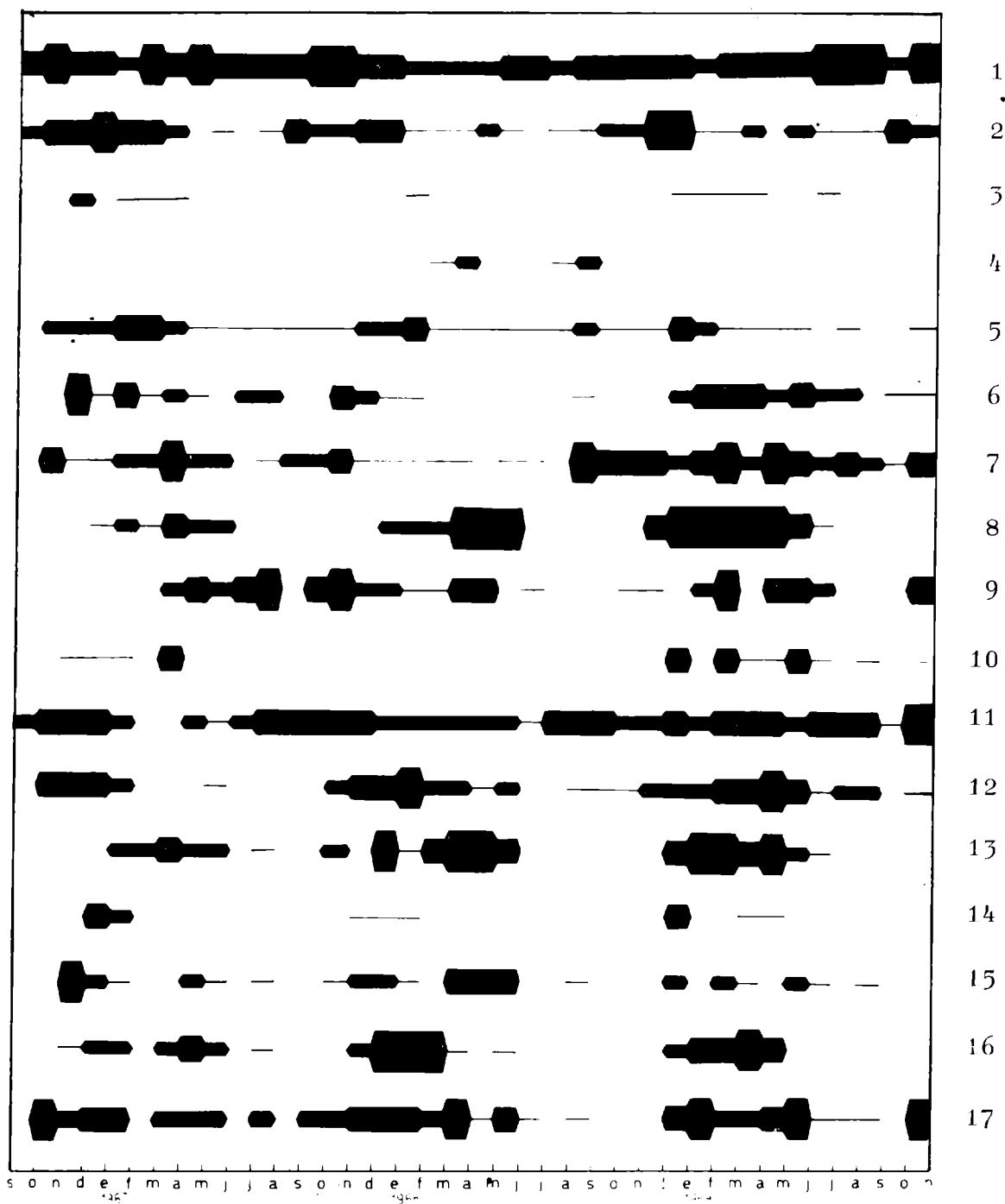


Fig. 3.- Fijación de organismos incrustantes en el nivel B (entre 0.50 y 0.90 m; Mar del Plata, 1966/69)

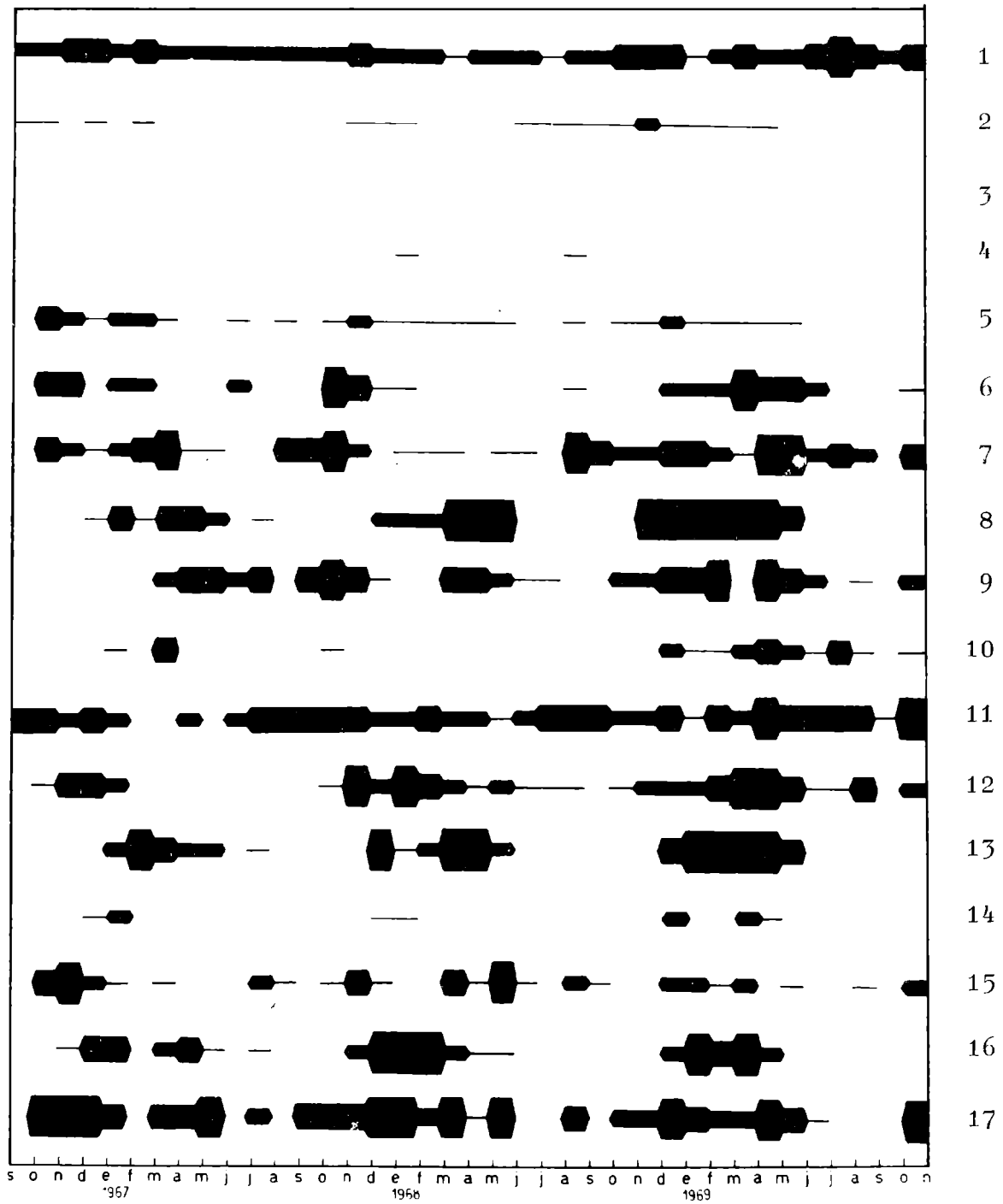


Fig. 4.- Fijación de organismos incrustantes en el nivel C (entre 1.10 y 1.50 m; Mar del Plata, 1966/69)

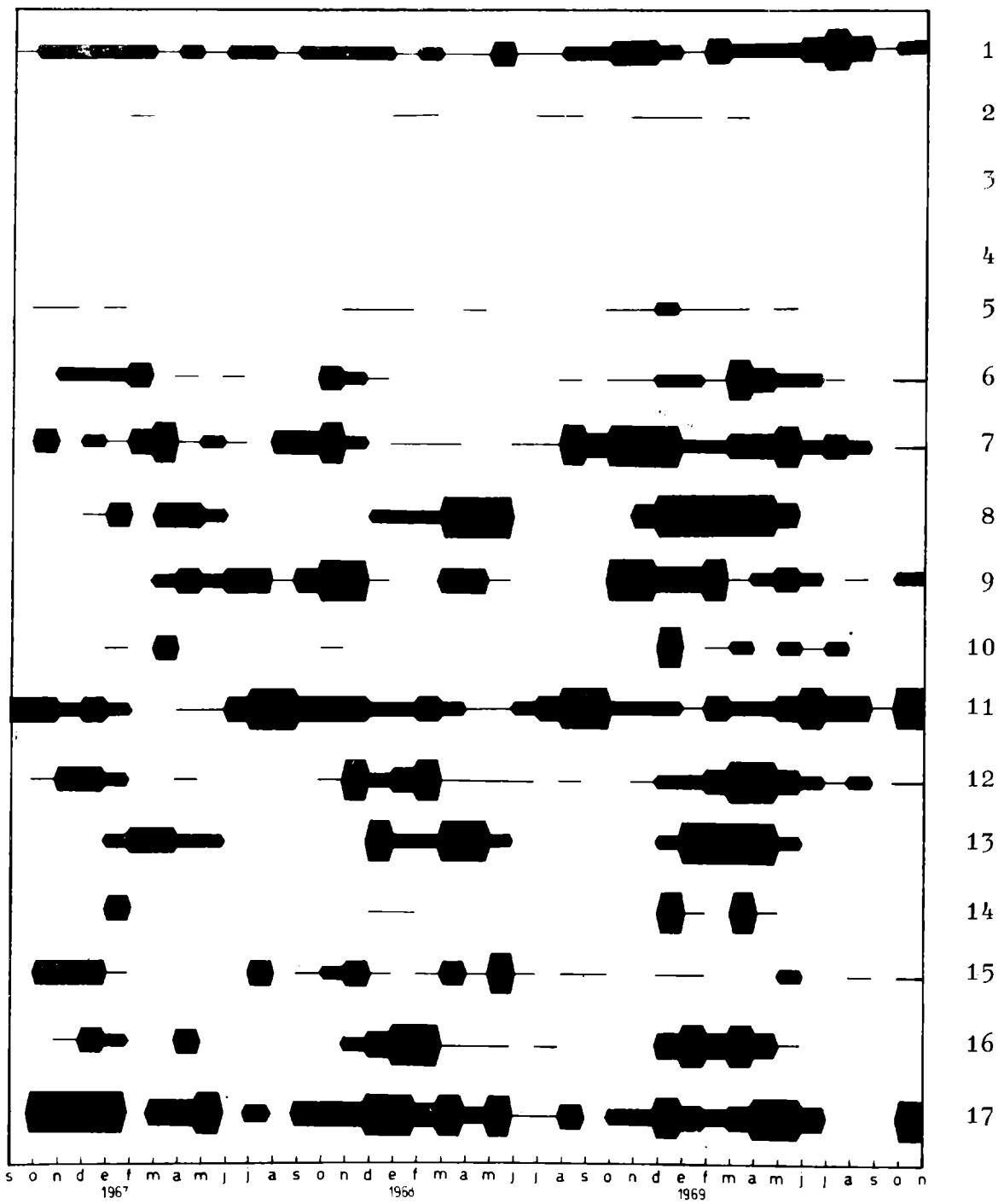


Fig. 5.- Fijación de organismos incrustantes en el nivel D (entre 1.70 y 2.10 m; Mar del Plata, 1966/69

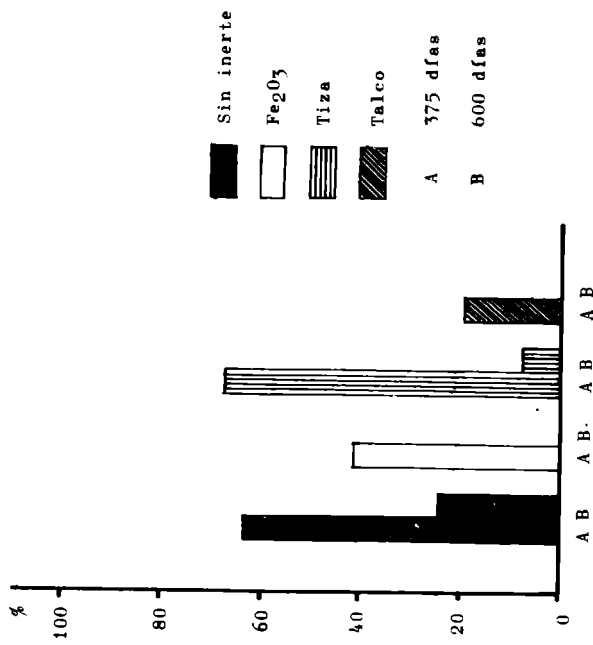


Fig. 6

Porcentaje de pinturas con diferentes inertes que cumplen el ensayo en balsa durante 375 y 600 días, comparado con pinturas sin inerte

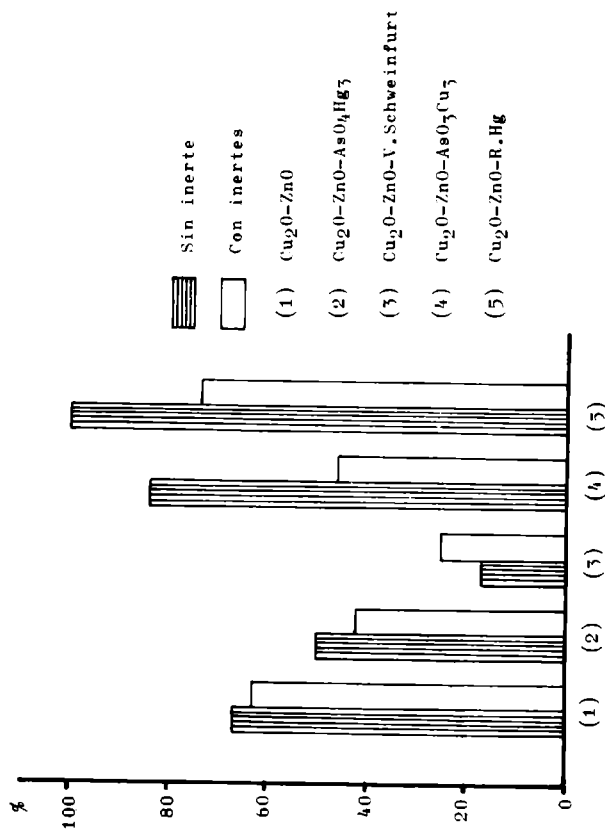


Fig. 7

Porcentaje de pinturas con diferentes tóxicos (formulaciones sin y con inertes) que cumplen el ensayo en balsa durante 375 días

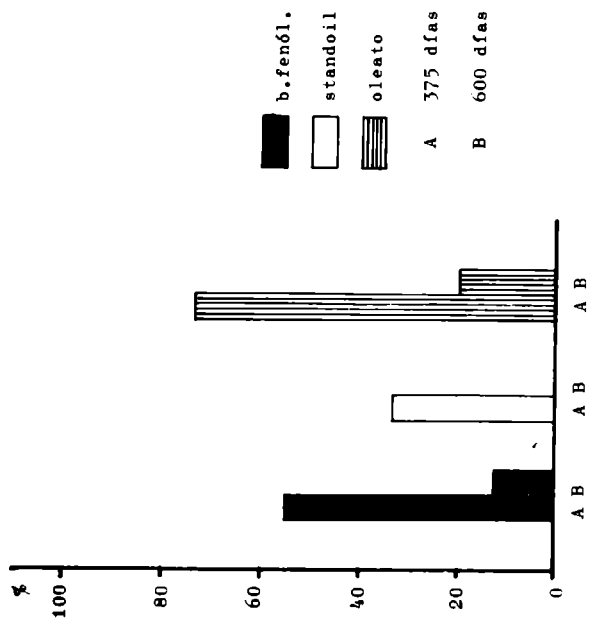


Fig. 8

Porcentaje de pinturas con diferentes vehículos que cumplen el ensayo en balsa durante 375 y 600 días

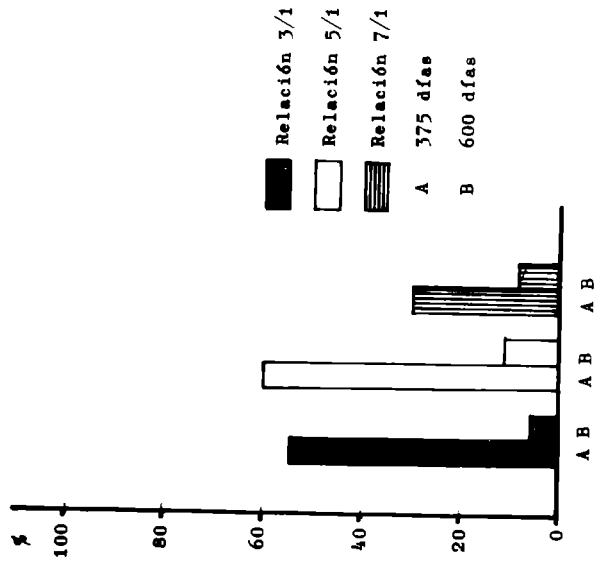


Fig. 9

Porcentaje de pinturas con diferentes relaciones colofonia/plastificante que cumplen el ensayo en balsa durante 375 y 600 días

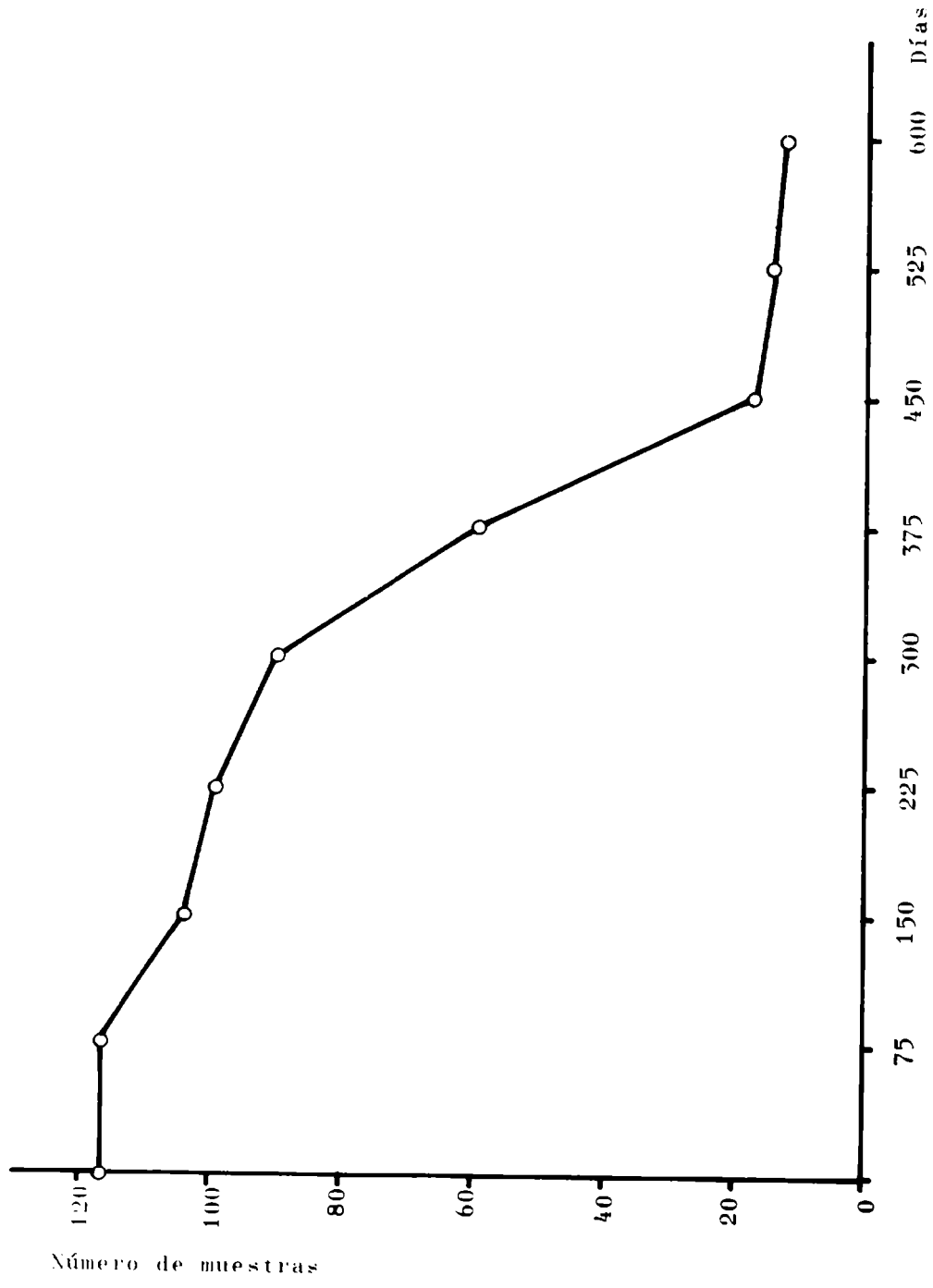
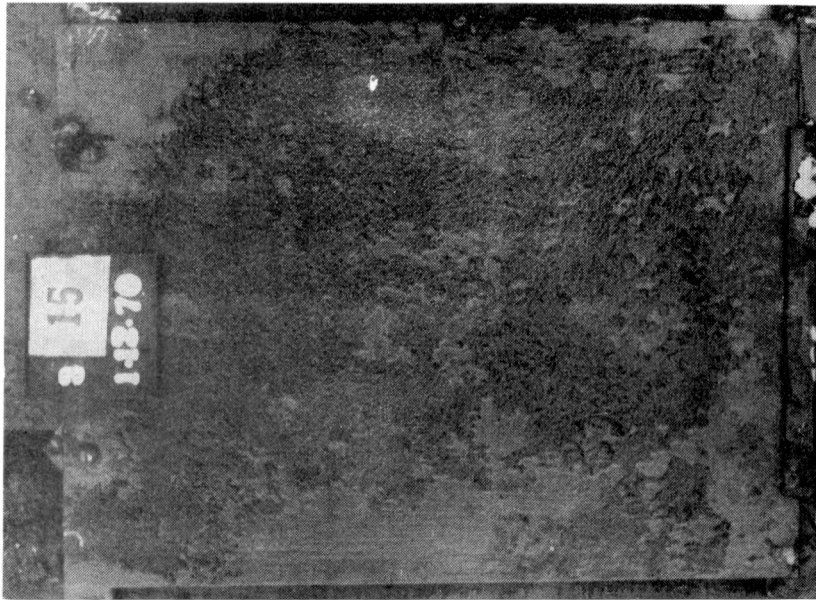
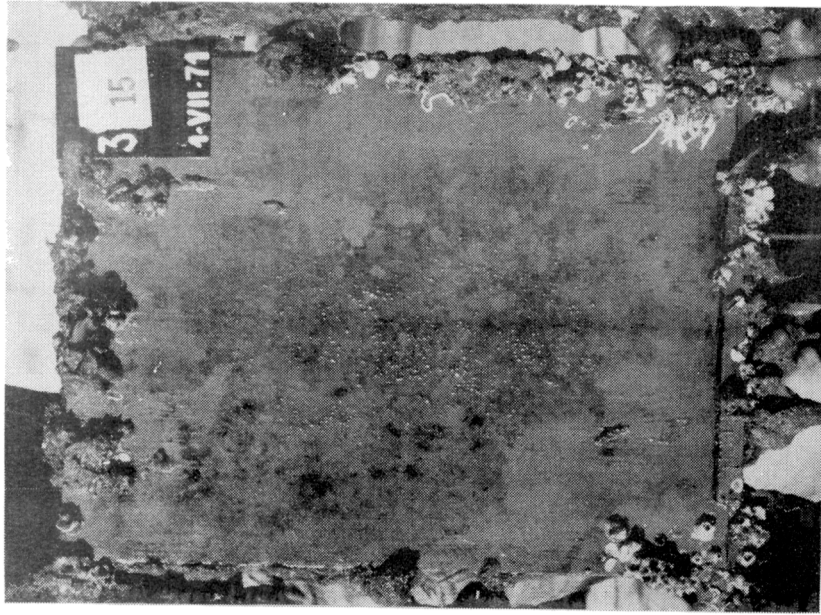


Fig. 10.- Número de muestras que cumplen el ensayo en balsa al cabo de los diferentes períodos de observación (fijación 0, 0-1 ó 1)



375 días (fijación 0)

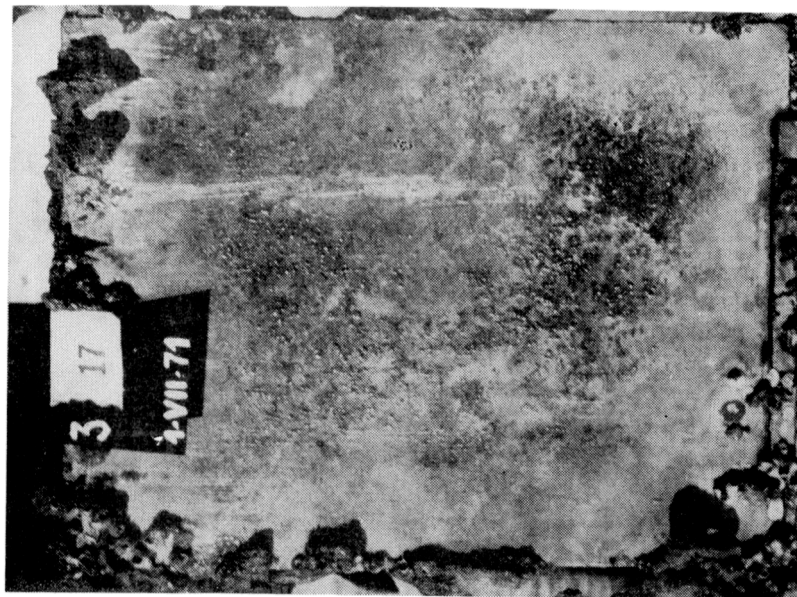


600 días (fijación 1-2)

Fig. 11. - Pintura 411 ($\text{Cu}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$), colofonia / barniz fenólico 5/1)

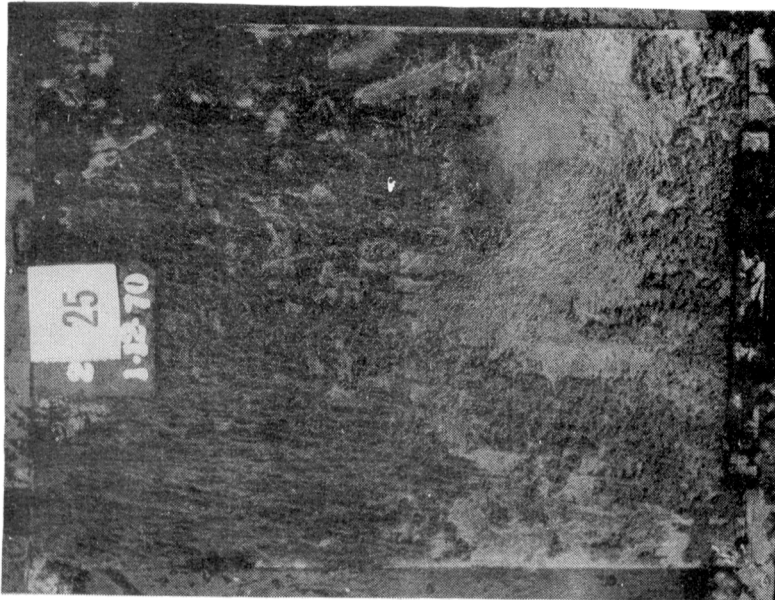


375 días (fijación 0)

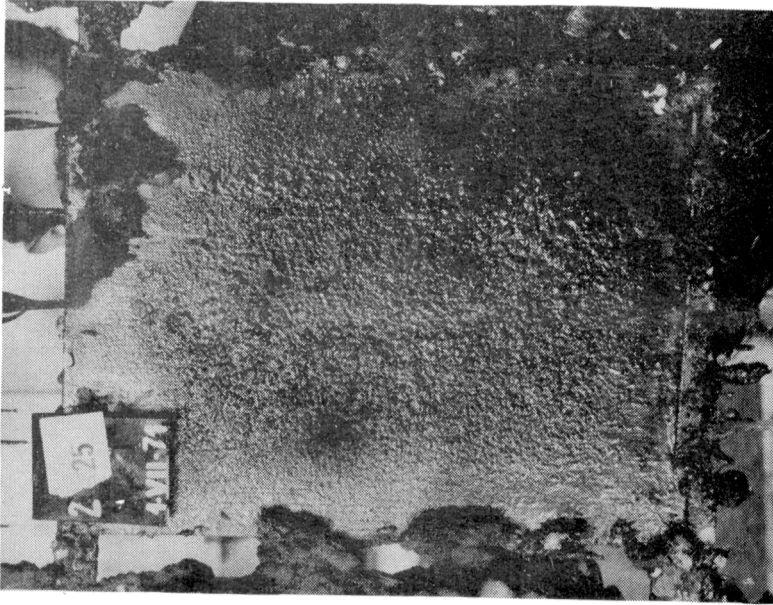


600 días (fijación 1)

Fig. 12. - Pintura 417 ($\text{Cu}_2\text{O-ZnO-tiza}$), colofonia/barniz fenólico 5/1

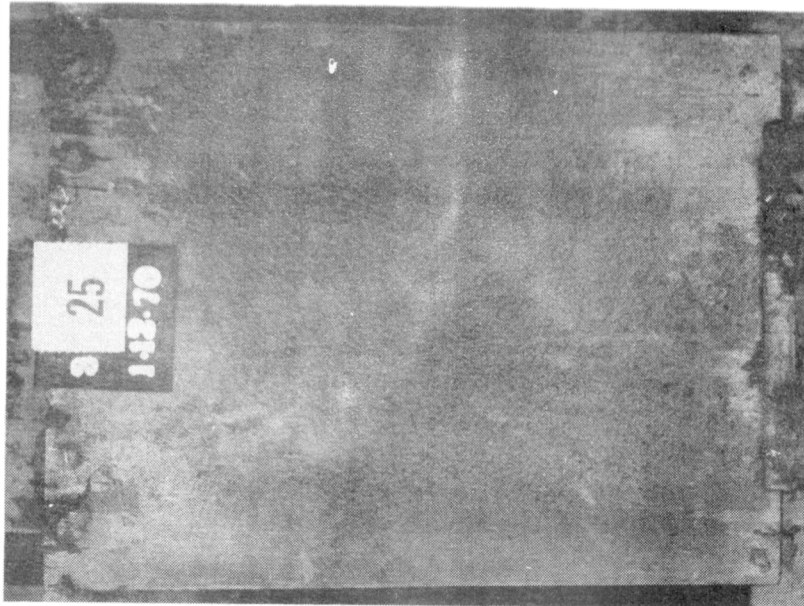


375 días (fijación 0)

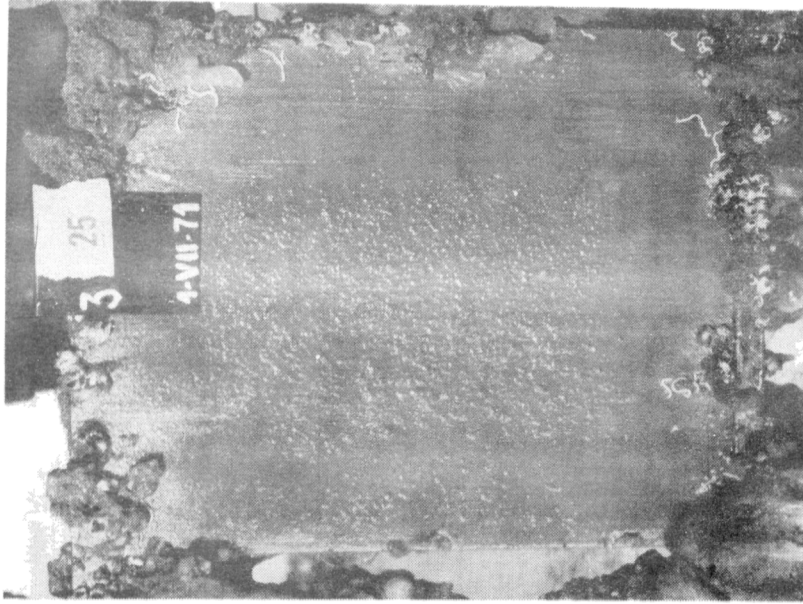


600 días (fijación 0-1)

Fig. 13. - Pintura 440 ($\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3$); colofonia/barniz fenólico 3/1

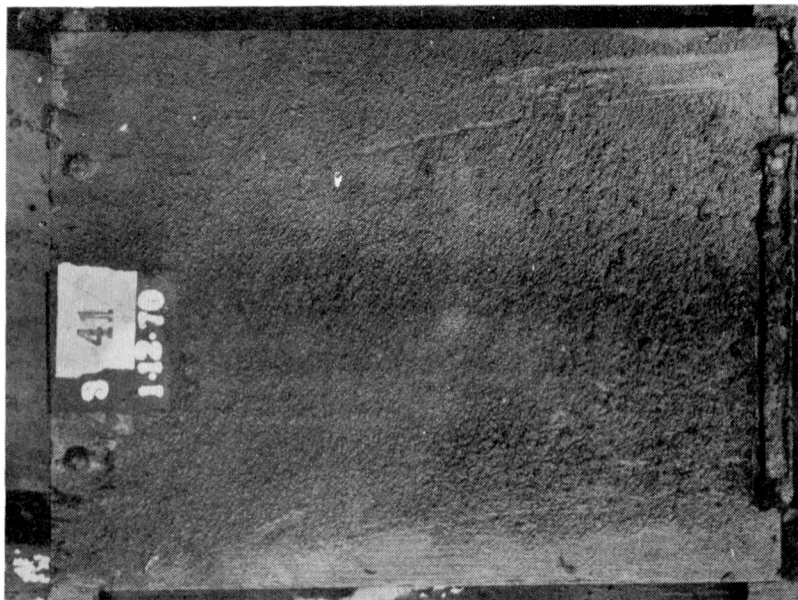


375 días (fijación 0)

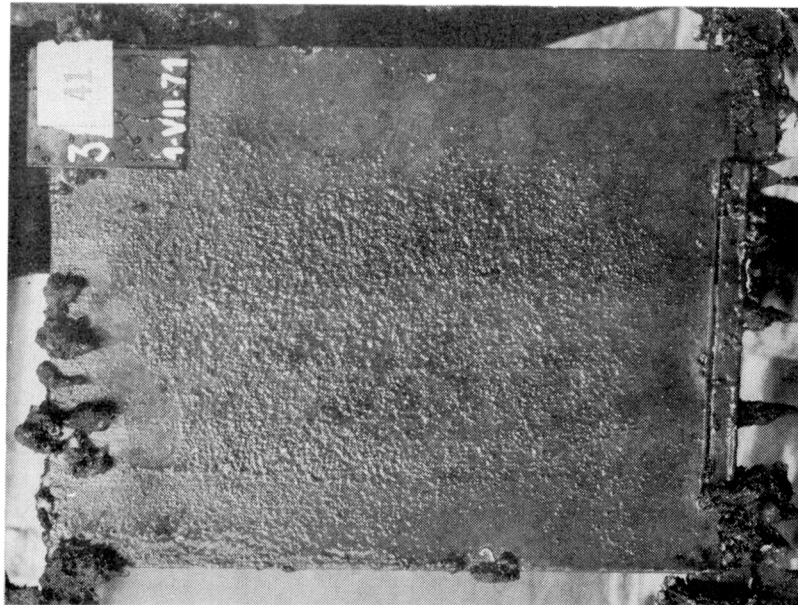


600 días (fijación 1?)

Fig. 14.- Pintura 441 ($\text{Cu}_2\text{O-ZnO-AsO}_4\text{Hg}_3$), colofonia/barniz fenólico 5/1

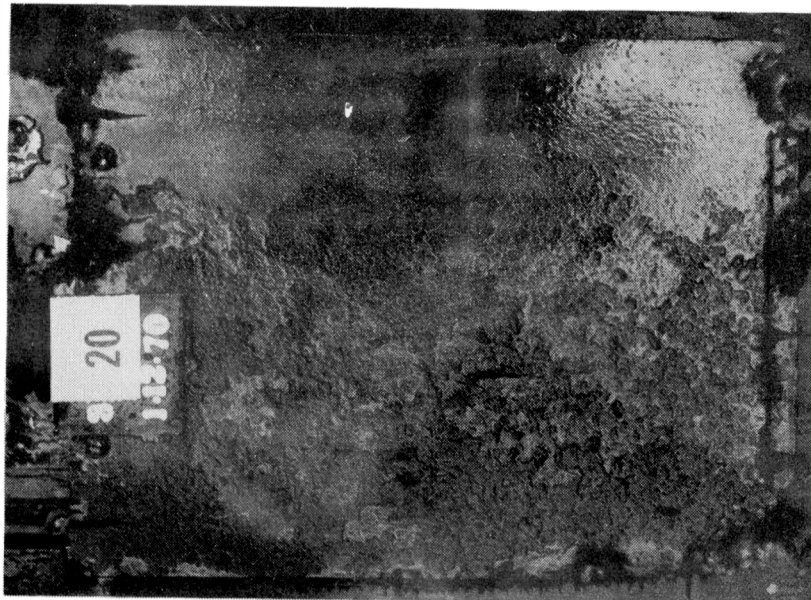


375 días (fijación 0)

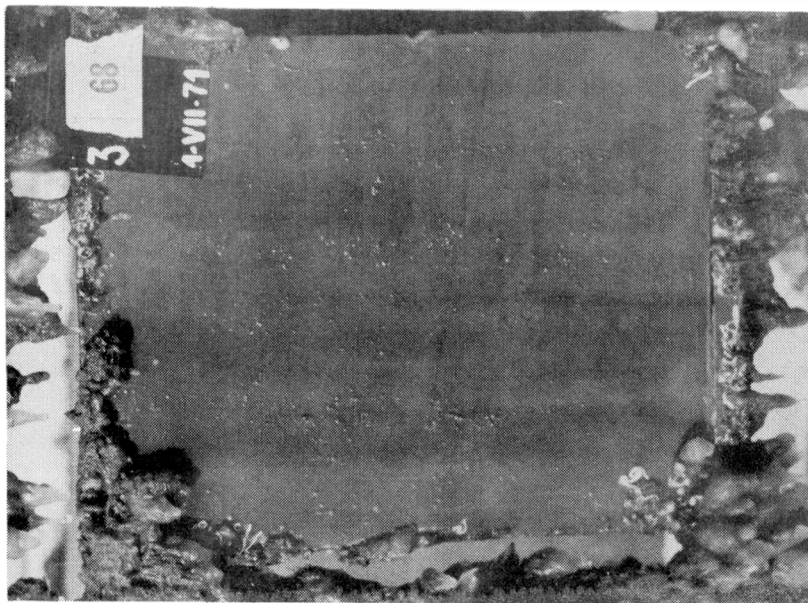


600 días (fijación 0-1)

Fig. 15.- Pintura 489 ($\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_3\text{Cu}_3$), colofonia/barniz fenólico

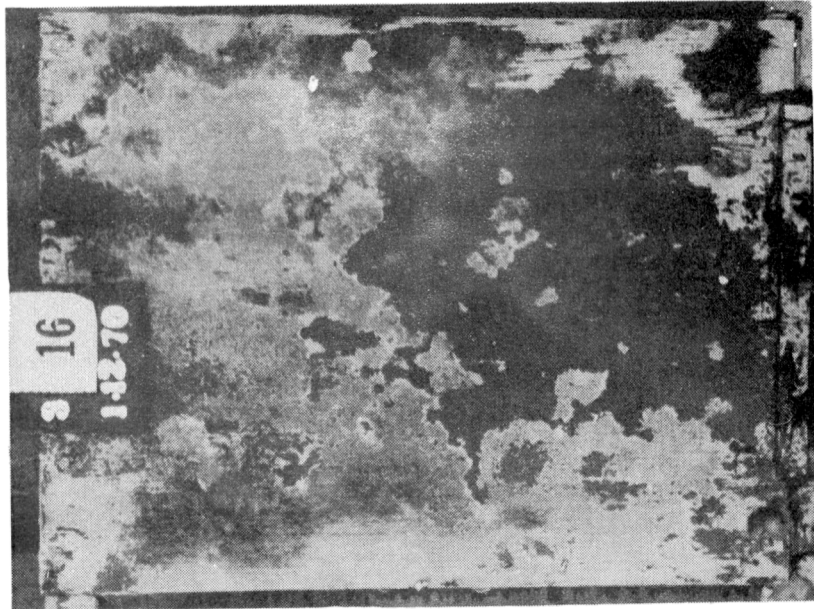


375 días (fijación 0)

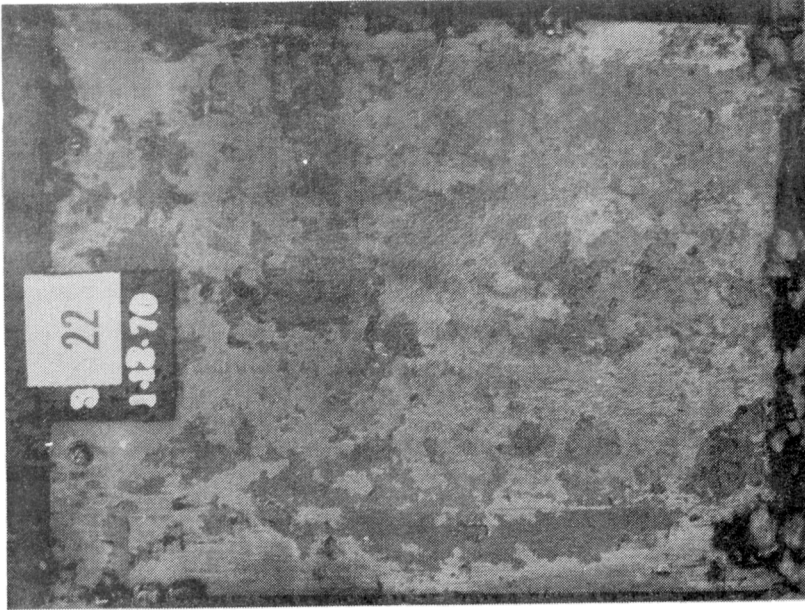


600 días (fijación 1)

Fig. 16. - Pintura 426 ($\text{Cu}_2\text{O-ZnO-R.Hg}$), colofonia/barniz fenólico 5/1

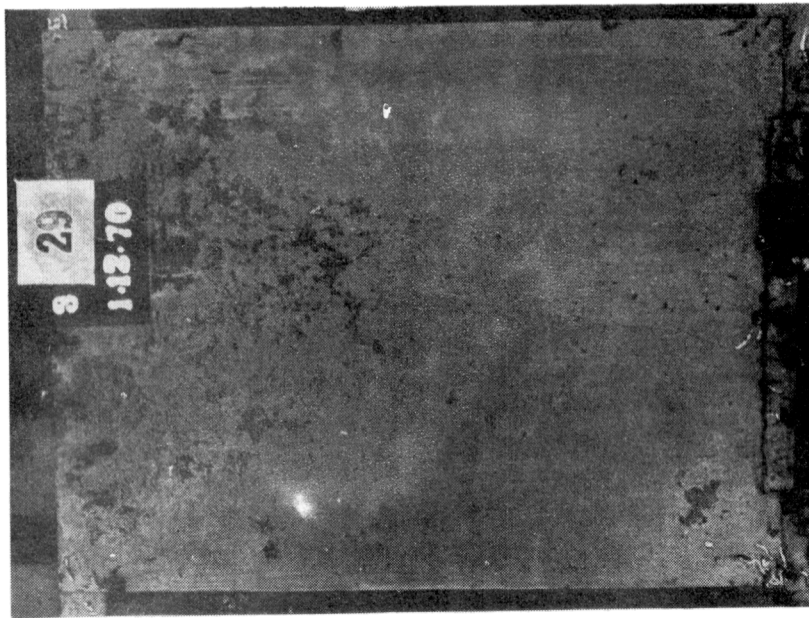


Pintura 414
($\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{tiza}$), fijación 0



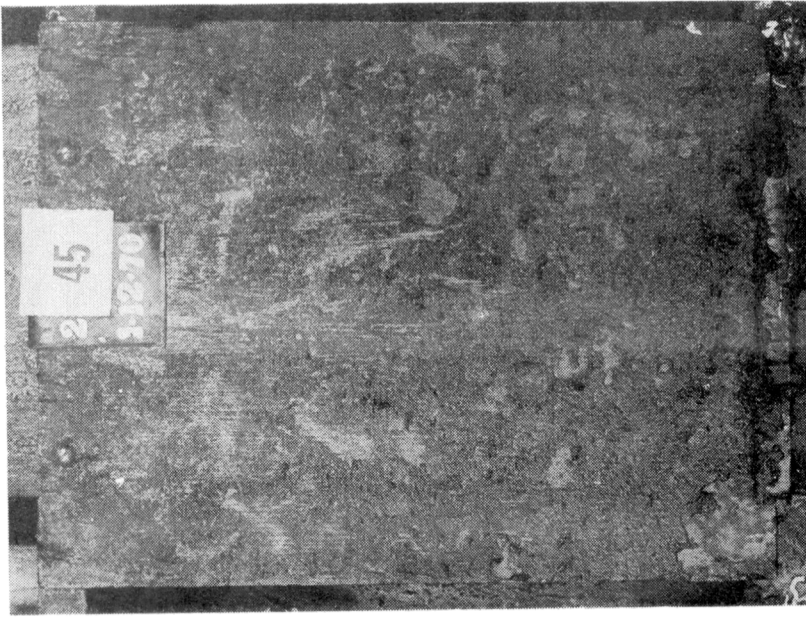
Pintura 432
($\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{R.Hg-tiza}$), fijación 0-1

Fig. 17.- Pinturas con tiza que cumplen el requisito de un año de inmersión en balsa



Pintura 453

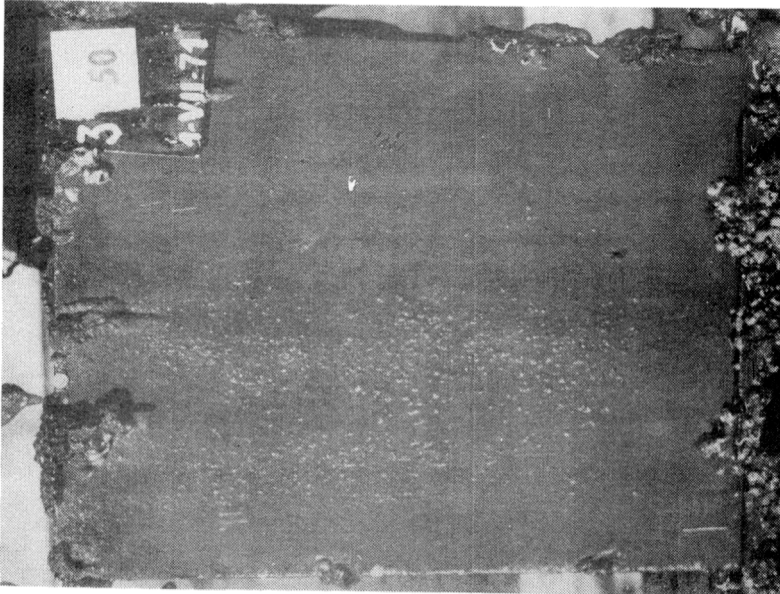
($\text{Cu}_2\text{O-ZnO-AsO}_4\text{Hg}_3\text{-tiza}$), fijación 0



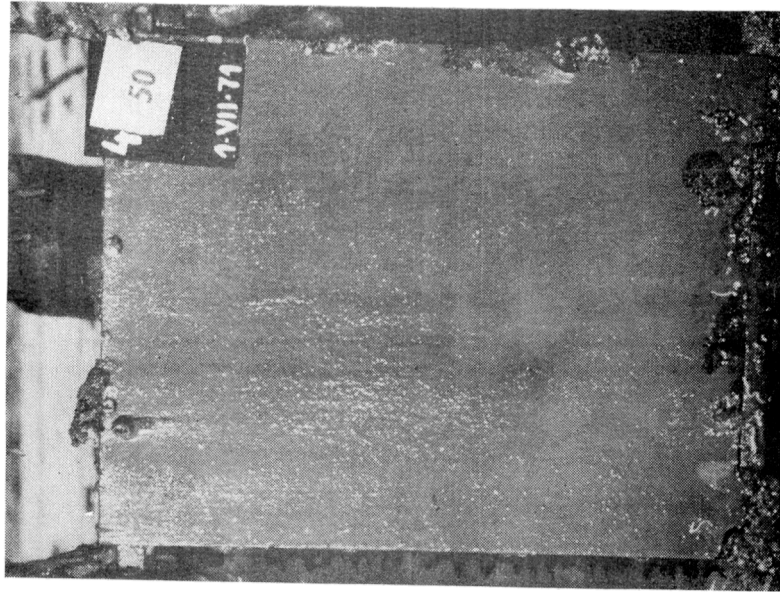
Pintura 500

($\text{Cu}_2\text{O-ZnO-AsO}_3\text{Cu}_3\text{-tiza}$), fijación 0

Fig. 18.- Pinturas con tiza que cumplen el requisito de un año de inmersión en balsa



Pintura V-5 ($\text{Cu}_2\text{O}-\text{AsO}_3\text{Cu}_3$)



Pintura V-6 ($\text{Cu}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_3$)

Fig. 19. - Formulaciones vinílicas con tóxicos de refuerzo; estado de los paneles al cabo de 600 días de inmersión en el puerto de Mar del Plata

APLICACION DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X
AL ANALISIS DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

II. DETERMINACION DE MERCURIO

Dr. Claudio L. Miniussi

Tco. Qco. Raúl Pérez

Serie II, nº 190

INTRODUCCION

En un trabajo anterior (1) se describe la técnica para la determinación conjunta de cobre y arsénico en pinturas antiincrustantes aplicando la espectrometría por fluorescencia de rayos X. La destrucción previa de materia orgánica por vía húmeda, es utilizada a fin de obtener una solución donde la determinación de los citados elementos se realiza mediante el método del standard interno, el cual es agregado a las soluciones problema, comparando las lecturas de fluorescencia con soluciones standard preparadas sintéticamente.

En el caso de la determinación de mercurio, al igual que para la determinación de cobre y arsénico, no es posible efectuar la misma directamente sobre la muestra problema de pintura tal cual llega al laboratorio, ello se debe a la dificultad de preparar patrones de composición conocida para construir la curva calibrada, por lo complicado de la matriz y por la alta concentración de los elementos que la forman, los cuales provocan grandes interferencias.

Como en el caso mencionado de cobre y arsénico, el problema se resuelve, llevando la muestra a solución acuosa, mediante un método adecuado de destrucción o simplificación de materia orgánica, que evite pérdidas de mercurio.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Estudio de interferencias

El efecto de las interferencias que podrían ocasionar la presencia de hierro, cobre, cinc y plomo (componentes habituales del pigmento de las pinturas antiincrustantes) en las soluciones que se obtienen luego de la destrucción de las pinturas, donde se va a determinar mercurio, ha sido estudiado en solu-

ciones sintéticas, de composición semejante a las que se obtendrían a partir de las pinturas antiincrustantes.

Como standard interno para la determinación de mercurio en las soluciones problema, se utilizó el bismuto, el cual es agregado en igual concentración en las soluciones en estudio y en las soluciones patrones utilizadas para la construcción de la curva calibrada. Para las lecturas se eligió la línea $L\alpha_1$ del mercurio y la línea $L\alpha_1$ del bismuto. La relación de las intensidades:

$$\frac{I \text{ Hg } L\alpha_1}{I \text{ Bi } L\alpha_1}$$

es graficada contra la concentración de mercurio.

Las condiciones de trabajo en el espectrofotómetro de rayos X fueron las siguientes:

Anodo de cromo, 40 Kv y 20 mA
Colimador grueso
Contador de centelleo (tensión 1 000 v)
Muestra sobre Mylar y en el aire
Tiempo fijo, 64 seg
Factor de escala, 64
Sin discriminar
Cristal, fluoruro de litio
Mercurio, línea $L\alpha_1$: pico $2\theta = 35,9^\circ$
fondo $2\theta = 35,2^\circ$
Bismuto, línea $L\alpha_1$: pico $2\theta = 32,9^\circ$
fondo $2\theta = 32,2^\circ$

En la tabla I figuran los valores correspondientes al estudio de las interferencias que podrían ser producidas por la presencia de plomo y cinc. Las soluciones fueron preparadas a partir de soluciones tipo de mercurio, de plomo y de cinc. Las cantidades de elementos interferentes y de mercurio que figuran en la tabla I están expresadas en mg por 50 ml de solución, a la cual se agregó además 5 ml de solución de nitrato de bismuto al 1 % y 5 ml de ácido nítrico 1:1. Las soluciones patrones para construir la curva de calibración se prepararon con igual concentración de bismuto y ácido nítrico, variando la concentración de mercurio.

T A B L A I

Nº	Concentración de Zn (en ZnO) mg/50 ml	Concentración de Pb (en PbO) mg/50 ml	Concentración de Hg(en HgO)	
			Agregado	mg/50 ml Encontrado
1	25	-	25,5	25,2
2	50	-	25,0	25,2
3	100	-	25,0	25,4
4	-	25	25,0	25,0
5	-	50	25,0	25,0
6	-	100	25,0	24,2

T A B L A II

Nº	Concentración de Fe(en Fe ₂ O ₃) mg/50 ml	Concentración de Cu (en CuO) mg/50 ml	Concentración de Hg(en HgO)	
			Agregado	Encontrado
1	100	-	25,0	25,4
2	200	-	25,0	24,7
3	-	100	25,0	29,3
4	-	200	25,0	29,6

T A B L A III

Nº	Concentración de elementos interferentes en mg/50 ml			Concentración de mercurio en Hg0 mg/50 ml		
	Fe ₂ O ₃	CuO	PbO	ZnO	Agregado	Encontrado
1	50	200	25	25	15,0	14,8
2	150	100	25	25	15,0	14,9
3	100	150	25	25	30,0	29,5
4	200	50	25	25	30,0	30,0
5	100	100	50	50	30,0	30,2
6	200	200	25	25	30,0	29,3

Para las soluciones que tienen plomo, la lectura del fondo para la línea del bismuto se efectuó a $2\theta = 38^\circ$ mientras que para el cinc se efectuó a $2\theta = 35,2^\circ$.

Una experiencia similar se realizó para estudiar la influencia de la presencia de cobre y de hierro en la solución problema. Los resultados obtenidos se exponen en la tabla II.

De acuerdo a estos valores, se ve que la presencia de cobre interfiere exaltando la emisión de fluorescencia del mercurio, que se traduce en valores altos.

Se repitieron los ensayos de interferencias pero agregando en las soluciones patrones de la curva de calibración los elementos cuya interferencia se estaba estudiando. En la tabla III figuran los valores obtenidos.

Las soluciones patrones que permitieron construir la curva para el cálculo de los valores encontrados en la tabla III además del mercurio y bismuto como standard interno contienen disueltos 150 mg de Fe_2O_3 , 150 mg de CuO , 50 mg de PbO y 50 mg de ZnO por cada 50 ml de solución. De acuerdo a los valores de mercurio encontrado se ve la necesidad de preparar las soluciones patrones con el agregado de los elementos que pueden interferir, tratando de obtener una matriz lo más aproximada posible a la de las soluciones problemas.

2. Método de ataque

Se han efectuado ensayos a fin de comprobar que no hay pérdidas de mercurio por volatilización durante el ataque de la muestra. A tal efecto se utilizó una pintura con sobreagregado de mercurio. Se ensayó calentamiento con ácido nítrico concentrado en un erlenmeyer con y sin refrigerante a reflujo. En el primer caso la recuperación fue del 100 % y en el segundo del 76 %.

3. Técnica propuesta

Introducir 2 g de muestra en un erlenmeyer de boca esmerilada que pueda ajustar un refrigerante a reflujo, agregar 30 ml de ácido nítrico concentrado y calentar a reflujo duran-

te una hora, dejar enfriar, trasvasar a un matraz de 100 ml, enrasar con agua destilada y dejar sedimentar. Filtrar una porción y tomar 25 ml del filtrado, llevarlo a un matraz de 50 ml, agregar 5 ml de solución de subnitrito de bismuto al 1 % y 5 ml de ácido nítrico 1:1 (para evitar la hidrólisis del bismuto).

La solución así obtenida se lleva al espectrómetro de rayos X y se mide la intensidad de emisión de la línea $L\alpha_1$ de Hg y de la línea $L\alpha_1$ de Bi. De la relación de esos dos valores y con el auxilio de la curva de calibración se calcula el por ciento de mercurio en la muestra.

Las soluciones patrones para construir la curva calibrada se preparan de la siguiente manera: en cuatro matraces de 50 ml se agregan respectivamente 2,5; 5,0; 7,5 y 10 ml de una solución de mercurio tipo, de concentración 5 mg/ml en HgO. Además se agrega 7,5 ml de solución de hierro (de 20 g/l en Fe_2O_3), 7,5 ml de solución de cobre (de 20 g/l en CuO), 2,5 ml de solución de cinc (de 20 g/l en ZnO), 2,5 ml de solución de plomo (de 20 g/l en PbO), 5 ml de solución de subnitrito de bismuto al 1 % y 5 ml de ácido nítrico 1:1.

Estas soluciones corresponden a composiciones equivalentes a las obtenidas a partir de pinturas de la siguiente composición: Fe_2O_3 30 %, CuO 30 %, ZnO 10 %, PbO 10 % y concentraciones en HgO de 2,5; 5,0; 7,5 y 10 %.

4. Resultados

La aplicación de este método a pinturas antiincrustantes fue realizada sobre muestras exentas de mercurio, a las cuales se agregaron cantidades conocidas de dicho elemento, dado que la determinación de mercurio por vía química, en un medio complejo como el que resulta de la destrucción de la muestra por vía húmeda, ofrece dificultades para su valoración. La muestra de pintura fue preparada en el laboratorio y la ausencia de mercurio en la misma fue confirmada aplicando directamente el ensayo cualitativo por fluorescencia de rayos X, sin ataque previo. El agregado de mercurio a la pintura, se realizó sobre la muestra ya pesada y lista para el ataque, bajo la forma de solución de nitrato de mercurio, de manera que el con-

T A B L A IV

Nº	Mercurio agregado en HgO %	Mercurio encontrado en HgO %
1	1,00	1,00
2	2,00	2,10
3	3,00	3,00
4	4,00	4,00
5	5,00	4,94
6	6,00	5,92
7	7,00	7,08
8	8,00	8,12

tenido de mercurio en HgO variara de 1 a 8 % en la pintura. Los resultados obtenidos figuran en la tabla IV.

CONCLUSIONES

Se propone una técnica para la determinación cuantitativa de mercurio en pinturas antiincrustantes, por fluorescencia de Rayos X, que se caracteriza:

a) por la simplicidad tanto en el ataque de la muestra como en la determinación de mercurio en la solución resultante;

b) por el escaso tiempo que demandan las determinaciones;

c) por el bajo error en los resultados, que no supera el 0,12 % en valor absoluto en las muestras de más alta concentración.

REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

1. Miniussi, C. L. y R. H. Pérez - Aplicación de la fluorescencia de rayos X al análisis de pinturas antiincrustantes. I determinación conjunta de cobre y arsénico. L.E.M.I.T., 4-1969, 187/198 (Serie II, nº 148).

REVESTIMIENTOS PROTECTORES DE GRAN
ESPESOR DE BASE BITUMINOSA *

Dr. Alfredo Pinilla

Serie II, nº 191

* Trabajo presentado al IX Simposio de Alterabilidad de Materiales, LEMIT, La Plata, noviembre de 1969.

INTRODUCCION

Los materiales bituminosos son conocidos desde la más remota antigüedad (3 000 años A.C.), siendo empleados como adhesivos e impermeabilizantes de distintos materiales. Su costo comparativamente reducido y sus excelentes propiedades les han permitido una gran difusión y múltiples aplicaciones, aparte de las ya conocidas de la construcción de carreteras.

De acuerdo a la definición de la norma IRAM correspondiente, este nombre define un grupo numeroso de sustancias que incluye principalmente los asfaltos derivados del petróleo, las breas y alquitranes derivados de la destilación de la hulla, así como los asfaltos naturales y numerosas sustancias de otros orígenes.

En esta exposición haremos referencia fundamentalmente a los asfaltos de petróleo en sus distintas formas y posteriormente a los alquitranes y breas de hulla.

En la actualidad se define el asfalto de petróleo, como una dispersión coloidal de asfaltenos en un medio oleoso constituido por los maltenos y estabilizado por la presencia de compuestos resinosos. Las propiedades reológicas, la permeabilidad y la durabilidad a la intemperie, parecen estar estrictamente vinculadas con la estructura coloidal de los asfaltos y ésta parece depender de la base del petróleo crudo del cual derivan y del proceso de elaboración empleado.

En la actualidad, mediante el empleo de nuevas técnicas de elaboración, la selección de los petróleos crudos y el empleo de mejoradores y cargas adecuadas, se pueden lograr materiales de excepcionales propiedades en lo referente a adherencia, durabilidad, escurrimiento en frío, absorción de agua, rigidez dieléctrica, permeabilidad a los gases o resistencia a los agentes químicos.

Frecuentemente son poco conocidas algunas propiedades como los valores de permeabilidad, absorción de agua, coeficiente de conducción térmica, etc. de los materiales empleados en la protección de estructuras y revestimientos. Entre ellos, el asfalto posee valores de permeabilidad tan bajos como los obtenidos con otras cubiertas protectoras sintéticas, Taylor

ha determinado valores de la constante de permeabilidad del asfalto y otros materiales sintéticos cuyos valores se observan en la tabla I.

Los valores de la constante de permeabilidad se expresan en $(g - cm/cm^2 \cdot mmHg \cdot Hora) \cdot 10^9$. La ASTM en el capítulo de materiales, usa más frecuentemente la definición: granos difundidos por pie² de área, en una hora y bajo un gradiente de una pulgada de mercurio, pero se debe indicar el valor del espesor del recubrimiento de la película. También son bajos los valores de la constante de permeabilidad del agua líquida del asfalto frente a otros materiales empleados en cubiertas protectoras. Desde luego, algunos asfaltos muestran más permeabilidad que otros dependiendo esto de su consistencia, origen, proceso de elaboración y también de la presencia de carga.

A conclusiones similares se llega cuando se estudia la absorción de agua de alquitranes y breas. Saal encuentra valores de solubilidad en agua entre 0,001 y 0,01 % y otros autores valores menores para el asfalto de petróleo, dependiendo éstos de la consistencia, origen, proceso de manufactura y presencia de sales en el petróleo crudo. En mezclas con filler o rellenos, la absorción varía, ya que depende de éstos en cantidad y naturaleza.

El asfalto es buen aislante eléctrico y muchas de sus aplicaciones pueden depender de esta propiedad, vinculada a los cambios de la resistividad eléctrica por inmersión continua en agua con electrolitos.

A su vez, los agentes corrosivos de tipo ácido como el ácido sulfúrico concentrado (90 - 95 %), atacan los componentes aromáticos del asfalto, pero son muy poco atacadas las fracciones parafínicas; para una concentración del 55-60 % de ácido, el ataque es muy lento a temperatura ambiente. El betún resiste bien el HCl en soluciones concentradas, aún por períodos de muchos años.

Los álcalis no atacan a los betunes salvo aquellos que presentan altos números de acidez, aún en concentraciones de 15 - 20 % resisten por períodos de años a temperatura ambiente.

Por estas razones los materiales asfálticos se em-

T A B L A I

PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA A 25°C

	Constante de Permeabilidad	Espesor, pulgadas (típico)	Perms
Asfalto oxidado	6-11,5	0,050	0,0171 - 0,033
Caucho endurecido	15	0,060	0,048
Neopreno vulcanizado	26	0,034	0,109
Cloruro vinilo (plastificado)	38	0,019	0,286
Poliestireno	40	0,021	0,272
Bakelita moldeada	48	0,022	0,312
Film de celulosa	810	0,002	57,9

plean en la preparacion de cubiertas y revestimientos que se comportan eficientemente en medios corrosivos para el hierro, el hormigón y otros materiales de la industria.

REVESTIMIENTOS BITUMINOSOS DE APLICACION EN CALIENTE

Dentro de las formas de aplicación de los materiales bituminosos, la de aplicación en caliente es tal vez la más antigua y por esta técnica se aplican grandes cantidades de asfalto en la construcción de techados asfáltico, revestimiento de canales, etc..

Dentro de esas aplicaciones, muchas de ellas actualmente empleadas en nuestro medio, se destacan la de los revestimientos asfálticos de gran espesor (12 a 36 mm) para aplicar sobre los pisos de hormigón de cemento portland, metal o madera, así como también en paredes, conductos, desagües, etc.; especialmente en tanques y recipientes con propósitos de protección contra los agentes agresivos del hormigón.

Si bien existen mezclas asfálticas constituidas por betún asfáltico de petróleo y agregados minerales, empleadas en impermeabilización y pavimentación, las mezclas descritas en este capítulo, son las conocidas como mastic asfáltico preparado y colocado en caliente. Dicha mezcla está constituida por un asfalto de consistencia y otras características adecuadas, agregados pétreos graduados y correctamente seleccionados, de modo que la mezcla pueda resistir a los agentes agresivos (ácidos, álcalis o sales). Esta mezcla contiene además rellenos no activos, aditivos, inhibidores y/o plastificantes. Otras mezclas se emplean al solo efecto de impermeabilizar las estructuras y no poseen propiedades antiácidas.

La mezcla de tipo mastic antiácido de base asfáltica, es un revestimiento de la más alta impermeabilidad y a diferencia de las mezclas asfálticas convencionales de pavimentación, como el concreto asfáltico que tienen 3 a 6 % de vacíos (necesarios en ese caso), no posee vacíos, por lo cual la masa no permite el pasaje del agua en condiciones

normales y aún bajo presiones moderadas.

El material se presenta en panes de 15 a 30 kg de peso, que se refunden en el lugar, por calentamiento a 200-220°C (no debe excederse esta temperatura) y se aplica a mano, sobre las bases o estructuras de hormigón. Estas deben ser firmes, libres de polvo y ligeramente rugosas. Sobre madera y otras bases es necesario aplicar el piso en forma flotante y sobre metal se recomienda la aplicación de una pintura de imprimación, que debe estar seca al aplicar la mezcla asfáltica.

La aplicación se hace con llanas o fratás, lográndose con personal experimentado una superficie lisa y de estructura cerrada. Especial cuidado debe tenerse con las uniones, escurrideros y zonas de encuentro del piso y las paredes perimetrales, de modo de no perder la continuidad del tratamiento.

Según el tipo de mezcla empleada, con el mastic se pueden preparar materiales para pisos y superficies de rodamiento, en ciertos casos contrapisos protectores y sobre el mastic se colocan los ladrillos cerámicos de gres antiácido.

Para ello, se emplean asfaltos o agregados seleccionados que puedan resistir los ácidos y álcalis y soluciones salinas en condiciones moderadas de temperatura y/o concentración, con tráfico de cargas dinámicas o estáticas no muy elevado, por ejemplo de vagonetas o vehículos motorizados con llantas de goma.

Los tipos comunes de mastic se comportan bien en pisos de fábricas con salmuera, líquidos alcalinos y ácidos clorhídrico, sulfúrico, acético, fosfórico de baja concentración a temperaturas que no excedan los 35 - 40°C, aunque materiales especialmente preparados, pueden usarse hasta 55°C en fábricas que procesan ácidos inorgánicos, plantas de galvanizados, "pickling" y sales metálicas.

En la tabla II se dan los valores de la resistencia de este material a algunos agentes químicos en un análisis realizado durante noventa días.

Los mastic asfálticos antiácidos, no son inflamables de acuerdo al B. Standard y tienen una alta resistividad eléctrica del orden de 10^{16} omhs/cm³ pudiéndose considerar

TABLA II

PROPIEDADES DE MASTIC ANTIACIDO DE APLICACION EN CALIENTE

	Temperatura de servicio	
	25°C	45°C
<u>ACIDOS:</u>		
Acético 10 %.....	N	N
Benceno sulfónico 10 %.....	E	E
Benzoico.....	E	E
Bórico.....	E	E
Crómico 10 %.....	R	N
Cítrico 10 %.....	E	E
Grasos C7 y superiores (100%)..	N	N
Clorhídrico 37 %.....	E	E
Hipocloroso.....	E	R
Láctico.....	E	E
Nítrico 10 y 20 %.....	R	R
Oleico.....	R	R
Oxálico 20 %.....	E	E
Fosfórico 85 %.....	E	E
Sulfúrico 50 %.....	E	R
<u>ALCALIS:</u>		
Hidróxido de amonio.....	E	R
Hidróxido de calcio.....	E	R
Hidróxido de potasio 25 %.....	R	R
<u>SALES:</u>		
Alumbre 10 %.....	E	E
Sulfato, cloruro y nitrato de amonio.....	E	E
Bicarbonato de sodio.....	E	E
Cloruro, nitrato y sulfato de cobre.....	E	E
Cloruro y sulfato de calcio....	E	E
Cloruro y sulfato de magnesio..	E	E
<u>SOLVENTES ORGANICOS Y OTRAS SUSTANCIAS:</u>		
Acetona, benceno, tetracloruro de carbono.....	N	N
Acido tánico.....	E	E

Referencias: N, no aconsejable; R, comportamiento medianamente satisfactorio; E, excelente.

como un material no conductor.

Se usa generalmente en capas que oscilan entre 15 mm y 20 mm aunque en condiciones extremas se usan 25 mm o más. El control de la estabilidad y tendencia a la deformación se realiza mediante un ensayo de indentación a temperatura adecuada.

Para el caso de paredes en recintos o tanques, se emplean mezclas más plásticas, usando para ellos asfaltos asfaltos de adecuada consistencia y agregados pétreos graduados, que permitan la aplicación del material, evitando que el mismo deslice.

En esta aplicación, la temperatura del recipiente no sobrepasará los 60^o C, aunque algunas formulaciones permiten el empleo de productos hasta 75^o C.

La composición del mastic depende del uso, es decir de las condiciones de temperatura, tránsito, circulación y escurrimiento de fluidos, pero una composición media, en peso sería la indicada en las tablas III y IV.

TABLA III

COMPOSICION MEDIA DEL MASTIC ANTIACIDO DE APLICACION EN CALIENTE

Material bituminoso y modificadores.....	10 - 20 %
Fracción de agregado pétreo grueso.....	5 - 25 %
Fracción de agregado pétreo fino.....	80 - 50 %

Dichos materiales, tanto el del piso como el de las paredes, se ajustan a determinadas características físico-mecánicas de acuerdo a las condiciones de servicio.

En la tabla IV se dan las características medias de este material.

Las ventajas de su empleo derivan de que es un revestimiento absolutamente impermeable, que no acumula polvo. Tiene cierta resistencia y flexibilidad. Se habilita en pocas horas, y es antisonoro, antideslizante y atenúa las vibraciones del equipo. Además es de fácil reparación y mante-

nimiento y no tiene juntas, pues es monolítico.

Sus inconvenientes u objeciones se refieren en particular a su color negro (que puede transformarse en castaño oscuro en casos especiales) y su reducida resistencia a los solventes y grasas. Este último aspecto es el que restringe en cierta forma su uso.

Mezclas de este tipo aplicadas en caliente y compactadas a mano, se emplearon en la impermeabilización y protección del hormigón de las plateas de la fundación de la planta potabilizadora de agua de Punta Lara de la Dirección de Obras Sanitarias. Las mismas están en servicio desde 1951-1952, es decir, han tenido buen comportamiento durante casi 18 años frente a aguas agresivas con alto contenido de sulfatos de sodio y de magnesio, sustancias estas que disgregan el hormigón por la acción que ejercen sobre sus componentes cementantes.

TABLA IV

PROPIEDADES DEL MASTIC ANTIACIDO

DE APLICACION EN CALIENTE

Peso específico a 25°C.....	2,1 - 2,2
Absorción de agua, %, 25°C, 24 h....	0,05 - 0,1
Resistencia a la penetración, carga de 31,7 kg/cm ² , 60 seg; diámetro 6,35 (100 kg/cm ²), a 25°C.....	20 - 85 *
Adherencia en presencia de agua, a 25°C, 1 000 horas.....	Satisfactoria
Resistencia al pasaje de agua, 1 me- tro de columna, 240 horas.....	No pasa agua

* Depende del tipo

Recientemente trabajos realizados en grandes plantas como la de Propulsora Siderúrgica en Ensenada evidenciaron su excelente comportamiento.

COMPUESTOS BITUMINOSOS APLICABLES EN FRIO TIPO EMULSION

Cualquiera que sea el tipo de material bituminoso, brea o asfalto, se pueden elaborar materiales de aplicación en frío, bajo la forma de dispersiones en solventes adecuados o de emulsiones en agua.

En la presente exposición, haremos referencia a las emulsiones asfálticas empleadas como cubiertas protectoras de metales, hormigón, mampostería, etc. Las emulsiones asfálticas se pueden definir como una dispersión de asfalto en un medio acuoso conveniente, con el auxilio de emulsivos y estabilizadores adecuados. Según el tipo de emulsivo y estabilizador empleado, se pueden tener emulsiones asfálticas de tipo emulsionante químico o de coloide estabilizador. Las primeras pueden ser aniónicas (jabón aniónico); catiónicas (jabón catiónico) y de tipo no iónico.

En estas emulsiones las partículas de asfalto tienen tamaños medios entre 0,5 y 15 micrones según el tipo de emulsión.

La condición de emulsión aniónica o catiónica, es conferida por la carga de la partícula y este factor tiene importancia en las propiedades de la emulsión.

Las emulsiones de tipo coloide estabilizador, son unas de las de mayor aplicación en sinnúmero de industrias, entre ellas las de las cubiertas protectoras, por sus especiales propiedades y ventajas.

A diferencia de las dispersiones asfálticas con solventes, las emulsiones se aplican con suma facilidad sobre superficies húmedas (no inundadas), de mampostería y hormigón, etc. lo cual es de la mayor importancia, cuando se desea aplicar un material de este tipo, en una superficie que no se puede secar o donde por razones de incendio, no pueden

aplicarse cubiertas protectoras con solventes.

Una de las propiedades excepcionales de las películas de cierto espesor (1 a 2 mm) de estas emulsiones de coloide estabilizador, es su mecanismo de secado; pues el mismo se produce desde la base o fondo hacia el exterior en forma continuada, de modo de dejar un film sin las ampollas ni las fisuras que producen otras emulsiones.

La permeabilidad al vapor de agua de las películas secas de 2,0 mm es muy baja a 25°C, del orden de 0,2 - 0,6 perms. La característica reológica importante de estas emulsiones de tipo industrial, es su tixotropía bien manifiesta, es decir la propiedad de transformarse en forma isotérmica de sol a gel o viceversa por agitación; es decir una disminución de la viscosidad por agitación que destruye la estructura interna facilitando su aplicación.

Estas emulsiones reúnen otra propiedad más importante; el carácter estático del film seco. En efecto, si se aplica una película de esta emulsión sobre una superficie metálica o de hormigón, mampostería, madera, no chorrea aún en 2 - 3 mm de espesor. Si se deja secar, la película residual no fluye por el calor bajo ninguna condición de servicio, aún en paredes verticales y en espesores del film seco de 2-3 mm. Ensayos realizados en nuestro laboratorio, comprobaron que dicha película no corre ni aún durante 1 000 horas a 100°C. Esto es manifiestamente sorprendente, para un material bituminoso cuya susceptibilidad térmica y tendencia a deslizar por el calor son bien conocidas. Esta característica, de secar dando películas estáticas, no fluentes, unida a una excepcional durabilidad a la intemperie no alcanzada por ningún otro material asfáltico, hace que dichos materiales bituminosos, puedan resistir la acción de los agentes atmosféricos y otros por períodos de más de 20 años.

Un análisis típico de este material, según ASTM D 1010-66, está dado en la tabla V.

Este material cumple las normas ASTM D 1 010 y 1 227; MILR 3 472 y ASTM D 1 167 para la protección de metales y la impermeabilización de fundaciones por el sistema de múltiples capas asociadas a velos o tejidos de vidrio.

Las aplicaciones y ventajas de este tipo de emulsiones

en el campo de las cubiertas protectoras es bastante grande, sobre todo teniendo en cuenta su precio bajo y el hecho de que su empleo mayor, es en aquellos casos donde no se buscan efectos decorativos, sino protectores de grandes superficies.

Tal es el caso de la protección de estructuras metálicas en fábricas (techos, equipos, columnas, chimeneas) donde están sometidas a vapores o gases corrosivos, en la industria química, metalúrgica, etc.

Asociadas a rellenos y otros componentes, estas emulsiones se emplean como absorbedores de sonido y vibraciones en las carrocerías de automóviles, equipos de aire acondicionado, muebles metálicos y en otras estructuras metálicas sometidas permanentemente o eventualmente a vibraciones en las construcciones civiles o industriales y o/corrosión. En ciertas industrias, especialmente en aquellas donde no es posible usar cubiertas protectoras impermeables con olores residuales persistentes, tales como las industrias de la alimentación (frigorífica, vitivinícola, etc.), las emulsiones asfálticas tienen vasta aplicación en la impermeabilización de cubas y recipientes de hierro o de hormigón, dando películas adherentes continuas y de notables efectos protectores.

Estas emulsiones de consistencia pastosa se aplican en espesores de hasta 2 mm sin que el material ampolle o cuartee permitiendo su aplicación a soplete especial, rodillo, llama o pincel. El producto no coagula por escurrimiento a presión a través de toberas y orificios pequeños y se almacena a más de 5°C durante varios años.

El tiempo de secado de la película depende de su espesor, de la humedad relativa y temperatura ambiente, circulación de aire y grado de absorción de la base donde se aplica.

A medida que la película seca, se produce la coalescencia y disminuye progresiva del espacio intermiscelar por evaporación del agua hasta producir una película continua de asfalto de alta impermeabilidad.

La industria vitivinícola emplea desde hace años tratamientos en base a emulsiones asfálticas en el revestimiento de tanques de hormigón que contendrán vino u otros productos o en el caso de tanques metálicos de sidra, vinagre, etc. Las cantidades a aplicar son del orden de 2 mm de película seca, es decir 3 kg/m² en dos capas dejando secar bien entre

capas.

Las películas de las emulsiones asfálticas que han secado son de color gris oscuro, pero en el caso de ser necesaria una terminación decorativa en revestimientos al aire, se pueden pintar con pinturas de pigmento de aluminio de base bituminosa, lo cual aumenta el poder reflectante e incrementa la vida útil de la estructura o en base a pinturas coloreadas especiales.

REVESTIMIENTOS PROTECTORES DE MATERIALES BITUMINOSOS CON RESINAS EPOXY

En esta parte de la exposición haremos referencia al empleo de otro material bituminoso, el alquitrán y/o la brea derivada de la destilación de la hulla.

Durante muchos años el alquitrán y la brea de hulla solos o en mezclas se han utilizado en revestimientos impermeables, protecciones para techos, cubiertas para cañerías enterradas de agua, petróleo, gas, etc. y sinnúmero de otras aplicaciones. Algunas propiedades peculiares y características de los derivados de la hulla, distinguen a esos productos de los de origen petrolero, especialmente su resistencia a los solventes, propiedades antihongo y otros microorganismos, etc.

Pero fundamentalmente, las desventajas de los derivados del alquitrán se concretan en una gran susceptibilidad térmica (índice de penetración menor de -3) lo cual hace a la película quebradiza y frágil en invierno y blanda y con tendencia a deslizarse en verano, aparte de sus propiedades de flujo en frío y reducida o nula pintabilidad.

La compañía Pittsburgh Coke patentó en 1952, una técnica de mejoramiento de los alquitranes con una resina epoxi, éter del bisfenol A con la epiclorhidrina, y que comenzó a comercializarse en los Estados Unidos hace unos 10 años. Este producto, por acción de la resina epoxi y un agente de curado, cambia en forma notable las propiedades termoplásticas del alquitrán por las de un material termofraguante. Desde

el punto de vista económico, el agregado de alquitranes permite obtener materiales que conteniendo resinas epoxi, tienen precios comparativamente más bajos que los compuestos con resina pura; lo cual permite su empleo en aquellas estructuras donde siendo necesaria la resistencia de los productos de base epoxi, no pueden emplearse puros por razones económicas.

Dentro de los materiales de tipo epoxi bituminosos, debemos distinguir aquellos que contienen solvente como medio de posibilitar su aplicación, ya conocidos en nuestro medio y normalizados de acuerdo a la norma IRAM y, además, otros de tipo más reciente, caracterizados por no contener componentes volátiles, es decir, las pinturas o revestimientos de 100 % de sólidos. En esta exposición, hacemos referencia a algunas experiencias con estos materiales realizadas recientemente en nuestro laboratorio y en obra.

De una manera general, podemos decir que el agregado de resinas epoxi al alquitrán, como ya se ha mencionado, cambia la termoplasticidad del mismo, reduciéndola, mejora la resistencia a ciertos solventes y la durabilidad frente a los agentes atmosféricos. Aún en cantidades moderadas, la resina epoxi produce cambios importantes en las propiedades reológicas del alquitrán. A su vez, la resistencia al agua es mejorada por el alquitrán, así como también la inercia química frente a las soluciones de ácidos.

Estos materiales tienen excelente adherencia, gran resistencia a las sollicitaciones mecánicas y a los productos químicos. Por ello presentan las siguientes ventajas: resistencia a la tracción y compresión satisfactorias, adherencia a todo tipo de superficies, resistencia al choque y al desgaste, impermeabilidad y escasa contracción por curado.

Estos sistemas sin solventes, permiten la aplicación de capas espesas del orden de 200-400 micrones en una sola operación, sin que se produzcan desplazamientos de la película por chorreo, ni aparición de ampollas o cráteres en la misma durante el curado. Para ello, los componentes del sistema deben tener consistencias adecuadas (ya que no pueden agregarse solventes), por lo cual la fluidez y otras propiedades del alquitrán y la resina epoxi son factores decisivos. Ello no significa que no se considere la importancia de los agentes de curado; sobre los cuales se han realizado notables progresos en los últimos años, ya sea con sustancias con bajas tempera-

turas de curado, o curado debajo del agua. Además se ha conseguido adecuado tiempo abierto para su aplicación y películas duras altamente inertes y flexibles.

El examen de varios cortes de alquitranes especiales permite luego de los análisis y ensayos correspondientes, seleccionar el más adecuado. Un balance de componentes con un estudio de su acción sobre la resina, que comprende las características de pegajosidad de la película seca, el olor de la misma, así como el tiempo de curado y estabilidad del sistema, determinan la corrección más adecuada de la formulación para distintos contenidos de resina.

Este material, luego debe ser ajustado para la relación alquitrán epoxi - endurecedor; pigmentos y cargas. Estos últimos fueron seleccionados de acuerdo a sus propiedades químicas de inercia, propiedades inhibitoras de la corrosión, resistencia a la intemperie y desde luego a sus propiedades físicas como capacidad espesante, densidad, etc.

Algunas características de la pintura de dos componentes de uso general se indican en la tabla VI.

Estos revestimientos tienen vastas aplicaciones en la práctica como protectores contra la corrosión de metales y la desintegración por ataque químico del hormigón por agentes agresivos. Por lo tanto, su campo de aplicación se extiende a plantas metalúrgicas, químicas, minería, instalaciones portuarias, diques, desagües, centrales eléctricas, industria naviera y en todos los casos en que se necesita un agente protector para estructuras aéreas, enterradas o sumergidas que asocie excelente propiedades de resistencia al agua, productos químicos con muy buenas propiedades mecánicas y de resistencia a la abrasión. Desde luego su elección se hace considerando su costo reducido frente a los revestimientos a base de resina epoxi sin el agregado de alquitrán, sobre todo si se tiene en consideración que las características de flujo, adhesión, manufactura, resistencia al agua y a los ácidos son iguales o similares en ambos materiales.

Solamente pueden ser objetados con ciertas limitaciones el color, la resistencia a los álcalis y a algunos solventes orgánicos.

La aplicación de los revestimientos epoxi bituminosos,

TABLA VI

PROPIEDADES DE PINTURAS EPOXIBITUMINOSAS DE DOS COMPONENTES

Sobre la pintura

Peso específico a 25°C.....	1,0
Viscosidad a 25°C, Brookfield RTV, rotor 2....	10 000-11 000 cp
Color.....	Negro
Tiempo abierto de aplicación, a 20°C.....	5 - 6 horas/
Tiempo de secado, película de 300 micrones:	
Tacto suave, 20°C.....	5 horas
40°C.....	3 horas
Tiempo de secado firme a 20°C.....	12 horas
Tiempo de curado bajo agua.....	15-18 horas
Pintabilidad a pincel y rodillo.....	Buena, no cho- rrea
Pintabilidad con soplete tipo De Vilbis (300- 400 micrones), en dos capas.....	Excelente, no chorrea

CARACTERISTICAS DE LA PELICULA SECA CURADA 7 DIAS, 300 MICRONES

Adherencia sobre hormigón y metal.....	Excelente
Aspecto de la película.....	Brillante
Resistencia a la intemperie, 4 meses.....	Sin fisuras ni ampollado; li- gero tizáceo
Adherencia sobre mastic asfáltico.....	Excelente
Resistencia a la abrasión.....	Excelente
Resistencia química, durante 2 meses, 20°C:	
Acido acético 10 %.....	Excelente
Acido sulfúrico 10 y 30 %.....	Excelente
Acido clorhídrico 10 %.....	Excelente
Acido fosfórico 10 y 20 %.....	Excelente
Hidróxido de sodio 10 y 20 %.....	Excelente
Tolueno, xileno, acetona.....	No recomendable
Alcohol butílico.....	No recomendable
Sulfato de sodio 5 %.....	Excelente
Sulfato de magnesio 5 %.....	Excelente
Cloruro de sodio 3 %.....	Excelente
Gas oil, diesel oil.....	Excelente
Kerosene, aeronafta.....	Excelente
Tricloroetileno.....	No recomendable

exige una preparación previa tanto del hormigón como de los metales.

Para el caso del hormigón empleado en estructuras que deben ser protegidas, es necesario que el mismo esté bien limpio y libre de polvo o grasa y que su superficie sea firme sin partes flojas. Si las hubiere, retirarlas con cepillo de acero o chorro de arena, análogamente que las eflorescencias, en algunos casos puede ser necesario el tratamiento con ácido clorhídrico al 10 %, lavando luego con abundante agua. Los agujeros y depresiones pequeñas, se taparán con la mezcla 1:1 ó 1:3 cemento portland-arena, manteniéndose en curado húmedo por dos o tres días. Excepcionalmente será necesario emplear morteros de 1:4 de resina epoxi - acelerador y arena, previa imprimación no cargada con arena.

En ciertos casos, puede ser necesaria una imprimación de resina epoxi bituminosa con 5 % de tolueno para mejorar la adherencia.

Siendo la pintura epoxi -bituminosa un sistema de dos componentes, las proporciones indicadas deben guardarse con cuidado, homogeneizando bien en caso necesario por bajas temperaturas, calentar los componentes a no más de 30°C. En tiempo excesivamente frío, puede calentarse la estructura con sopletes. La aplicación se puede hacer con pincel de cerda de nylon, que pone en contacto más íntimo el revestimiento con la superficie y actúa sobre las irregularidades y los vacíos; aunque por su rapidez y facilidad, el rodillo es a veces aconsejable. Se debe evitar la formación de ampollas y de discontinuidades en el pintado.

La aplicación de la pintura epoxi - bituminosa sin solventes, también puede hacerse con espátulas de 10 cm de ancho, de plástico o acero, o con pistolas de aplicación tipo De Vilbiss JGA y con los tipos sin aire.

El espesor recomendable depende de la continuidad y homogeneidad del film, la rugosidad de la superficie, la abrasión, los agentes corrosivos, etc. pero no menos de dos capas es en general necesario de modo de tener de 0,4 a 0,5 mm en total, aunque para casos especiales un espesor de 1 mm es posible que sea aplicado en dos o tres capas sin dificultad. Muy importante es el tiempo que debe transcurrir entre la aplicación de

cada capa; se recomienda aplicar la segunda capa cuando la primera esté ligeramente pegajosa. La inercia química de esta película dificulta la adhesión de las siguientes, salvo cuando aún no ha curado. En el caso de revestimientos con varios días de aplicados, se los puede reactivar con solvente o rasparlos intensamente con cepillo de acero antes de aplicar la segunda capa. Ensayos realizados en obra con la incorporación de "mat" o estera de vidrio asódico en algunos casos, han dado magníficos resultados en lo referente a adherencia u resistencia a la tracción del revestimiento.

El tiempo de curado completo depende de la temperatura y composición de la mezcla, pero oscila entre 24 y 48 horas; el endurecimiento mayor se obtiene a los 7 días a 15 - 20°C.

En el caso de estructuras de hierro, se limpia la superficie por arenado en todos los casos y se hará un tratamiento previo con ácido fosfórico tal como el especificado en Estados Unidos por el Steel Structures Painting Council, aunque pueden usarse sin "primer" si están bien arenadas.

El rendimiento en estructuras de tipo metálica es del orden de 0,5 kg/m² y en superficies muy pulidas puede ser de 0,25 - 0,30 kg/m² para una protección muy eficiente.

Se han enumerado las ventajas de los revestimientos de alquitrán sin solvente frente a los revestimientos de epoxi pura, resultando que los primeros, es decir los de epoxi bituminoso sin solventes reúnen las mismas ventajas que los de resina epoxi pura con excepción del color y en cierta medida la resistencia a los solventes y a los ácidos y son comparativamente mucho más económicos que las pinturas y revestimientos a base de epoxi sin alquitrán.

Tienen mejor tiempo abierto a temperatura ambiente, pequeña contracción, buena resistencia al impacto, resistencia a los hongos y excelentes propiedades eléctricas.

Las desventajas son su menor resistencia a la tracción y como ya hemos dicho su color que puede mejorarse sin pérdida de propiedades.

**PINTURAS ANTICORROSIVAS A BASE DE
POLVO DE CINC CON VEHICULO ORGANICO**

Dr. Walter O. Bruzzoni

Serie II, nº 192

* Trabajo realizado con subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Comunicaciones del mismo fueron presentadas al VII Simposio sobre Alterabilidad de Materiales, La Plata, 1967, y al 2nd. International Congress on Marine Fouling and Corrosion, Atenas, 1968.

INTRODUCCION

La revisión bibliográfica de los antecedentes existentes sobre las pinturas a base de polvo de cinc (1 a 9) nos permitió lograr un adecuado conocimiento de los fundamentos teóricos sobre los que se basa el mecanismo protector de estos materiales, de las características estructurales de la película, de las condiciones que debe reunir el sustrato metálico que va a recibir el tratamiento protector, etc.

La disparidad de criterios existente entre los diferentes investigadores (10) respecto del campo de aplicación más propicio para estas pinturas anticorrosivas, nos llevó a realizar una serie de experiencias previas (11), con carácter de orientación, para comprobar los fenómenos que tenían lugar y, en base a una observación crítica de los resultados, orientar nuestro plan de investigaciones.

Para cumplir tal finalidad, se prepararon nueve muestras de primers, empleando polvo de cinc de distinta procedencia, nacional e importado, dispersado en diferentes vehículos. Estos estuvieron constituidos por resina epoxídica, caucho clorado, caucho isomerizado y por un barniz a base de resina fenólica pura y aceite de tung. El cinc representaba el 93-94 por ciento de los sólidos, y las formulaciones incluían también antisedimentantes en la proporción de uno por ciento, calculada sobre sólidos de la pintura. En una de las muestras se substituyó 5 por ciento del cinc por aluminio de alto "leafing".

Las muestras mencionadas fueron ensayadas en balsa (zona de faja variable) en el puerto de Mar del Plata (12), y expuestas además a la intemperie en diferentes ambientes (La Plata y Mar del Plata). La tarea enunciada se completó con ensayos de laboratorio.

Los resultados de este estudio preliminar demostraron la acción desarrollada por el aluminio incorporado a una de las formulaciones, en el sentido de evitar la formación de ampollas en la película de pintura de terminación y mejorar la capacidad anticorrosiva del primer.

También se puso de manifiesto la función preponderante

que tiene la concentración de electrolitos en la formación de productos de corrosión del cinc, y la responsabilidad atribuída a la permeabilidad de la película de terminación, en la migración de estos productos a través de la misma.

Estas características que presentaban los primers de cinc frente a los ensayos en servicio nos estaban indicando un camino a seguir a fin de aumentar la capacidad protectora de los mismos. Se programó, por un lado, sustituir parcialmente el cinc por cantidades crecientes de aluminio, y por otro incrementar la impermeabilidad de la película de terminación, lo que podría lograrse en función de un aumento de espesor de la misma, de la modificación de la constitución de su vehículo, o de ambos factores a la vez.

FORMULACIONES Y PREPARACION DE LOS PANELES DE ENSAYO

Sobre esta base hemos formulado 21 nuevos primers, cuyas composiciones se consignan en la tabla I. Las características del cinc y del aluminio utilizados son las siguientes:

a) Composición del polvo de cinc

Zn, %..... 99,7
Pb, %..... 0,23

Forma de partícula: laminar

Tamaño de partícula: inferior a 10 micrones

b) Composición del polvo de aluminio:

Al, %..... 97,7
Fe, %..... 0,50

Forma de partícula: laminar

Retenido sobre tamiz nº 325, %: 0,4

Con los primers se prepararon paneles para realizar ensayos en balsa (zona de faja variable y carena), exposición a la intemperie en La Plata y en Mar del Plata y ensayos de laboratorio (Weather Ometer, cámara de niebla salina e inmersión en solución de cloruro de sodio al 3,5 %). Estos últimos tenían por objeto establecer una posible correlación de resul-

T A B L A I

COMPOSICIÓN DE LAS PINTURAS DE CINCO

Pintura	Naturaleza del vehículo	Composición del pigmento
Z 1 **	Epoxy I/poliamida	Zn
Z 2	Epoxy I/poliamida	Zn - 5 % Al
Z 3	Epoxy I/poliamida	Zn - 10 % Al
Z 4 **	Epoxy II/poliamida	Zn
Z 5	Epoxy II/poliamida	Zn - 5 % Al
Z 6	Epoxy II/poliamida	Zn - 10 % Al
Z 7 **	Caucho clorado-parafina clorada	Zn
Z 8	Caucho clorado-parafina clorada	Zn - 5 % Al
Z 9	Caucho clorado-parafina clorada	Zn - 10 % Al
Z 10 **	Caucho isomerizado-difenilo clorado	Zn
Z 11	Caucho isomerizado-difenilo clorado	Zn - 5 % Al
Z 12	Caucho isomerizado-difenilo clorado	Zn - 10 % Al
Z 13 **	Barniz fenólico-tung	Zn
Z 14	Barniz fenólico-tung	Zn - 5 % Al
Z 15	Barniz fenólico-tung	Zn - 10 % Al
Z 16 **	Ester de resina epoxy I	Zn
Z 17	Ester de resina epoxy I	Zn - 5 % Al
Z 18	Ester de resina epoxy I	Zn - 10 % Al
Z 19 **	Ester de resina epoxy II	Zn
Z 20	Ester de resina epoxy II	Zn - 5 % Al
Z 21	Ester de resina epoxy II	Zn - 10 % Al

* Contenido de cinc: 93-94 % sobre sólidos; procedencia del cinc: Fábrica Argentina de Pigmentos.

** Muestras adicionadas de antisedimentantes en la proporción de 1 % calculada sobre sólidos.

tados con los ensayos en servicio.

Se empleó para los paneles chapa de acero de bajo carbono, que fue desengrasada con solvente y arenada. Sobre la misma se aplicaron los primers a pincel, con espesores de película que oscilan entre 40 y 50 micrones.

Para los paneles de línea de flotación (50 x 30 cm) se empleó como pintura de terminación la formulación A (tabla II), a base de barniz fenólico-tung con caucho clorado, aplicándose espesores correspondientes a 2 y 3 manos. Un duplicado de los paneles correspondientes a los primers a base de resina epoxídica (Z 1 a Z 6) y de ésteres epoxídicos (Z 16 a Z 21) fueron terminados con pintura de línea de flotación con vehículo epoxídico (formulación B, tabla II).

Los paneles de carena fueron terminados, anverso y reverso, con dos manos de pintura antiincrustante, formulación D (tabla II). En el reverso se aplicó previamente, y sobre la pintura de cinc, una mano de pintura intermedia, mate (formulación C, tabla II).

CONSIDERACIONES SOBRE LOS RESULTADOS

1. Características generales de los primers

En general, todas las muestras preparadas presentan buenas condiciones de trabajo aplicadas a pincel.

Los primers con vehículos a base de caucho clorado y de caucho isomerizado proporcionan un film de buen aspecto y uniforme (Z 7 a Z 12). En las restantes formulaciones, las que contienen mayor proporción de aluminio son las que presentan mayor cantidad de marcas de pincel.

En lo referente a las condiciones de conservación en el envase, los primers con vehículo a base de caucho clorado plastificado con parafina clorada (Z 7/Z 9) mantienen sus características originales luego de 4 meses de preparadas. En las restantes muestras se aprecia formación de gases.

Las condiciones de sustentación del pigmento se mejo-

T A B L A II

COMPOSICION DE LAS PINTURAS DE TERMINACION PARA LINEA DE FLOTACION
Y DE LAS PINTURAS INTERMEDIA Y ANTIINCRUSTANTE PARA CARENA

PINTURA A (línea de flotación): (g por 1 000 g de pintura)

Oxido férrico.....	250	Vehículo A:
Barita.....	120	Resina fenólica-aceite de tung
Vehículo A.....	544	Caucho clorado (Parlon 20 cP)
Aguarrás mineral....	53	Difenilo clorado
Tolueno.....	53	Disolventes y diluyentes

PINTURA B (línea de flotación):

<u>Base:</u>		<u>Agente de curado:</u>
Oxido férrico.....	230	Versamid 115.....
Barita.....	120	Isopropanol.....
Epikote 1 001.....	250	Tolueno.....
Oxitol.....	65	
Metil-etil-cetona...	65	
Xileno.....	70	

PINTURA C (intermedia para carena, mate):

Oxido férrico.....	231	Vehículo A:
Barita.....	89	Resina fenólica-aceite de tung
Estearato aluminio..	30	Caucho clorado (Parlon 20 cP)
Vehículo A.....	544	Difenilo clorado
Aguarrás mineral....	53	Disolventes y diluyentes
Tolueno.....	53	

PINTURA D (antiincrustante):

Oxido cuproso	Colofonia plastificada
Oxido de mercurio	Aguarrás mineral
Arseniato mercurioso	Tolueno
Oxido de cinc	
Oxido férrico	

ran notablemente con el agregado de un antisedimentante (1 por ciento en peso). El aluminio no muestra mayor eficacia en ese sentido.

2. Ensayo de exposición al exterior

Pancles de acero arenados, de 15 x 30 cm, fueron pintados en ambas caras con los primers (40/50 micrones de película seca). El tercio superior de los mismos, para las pinturas Z 1 a Z 6 y Z 16 a Z 21 (epoxídicas y ésteres epoxídicos) fue recubierto con dos manos de la pintura para línea de flotación, formulación A; en el tercio central se aplicó la formulación B. En los restantes paneles (pinturas Z 7 a Z 15), correspondientes a los primers a base de caucho clorado e isomerizado y de barniz fenólico, se aplicó en los 2/3 superiores la formulación A.

La parte inferior quedó protegida sólo con el primer, con la finalidad de obtener en un tiempo relativamente corto, una información respecto a posibles diferencias en el comportamiento de los mismos. La oxidación que presentan todos los paneles en esta zona, luego de 3 meses de exposición en Mar del Plata indica que en climas marinos no deben usarse estos productos sin la protección de una pintura de terminación.

Observando los resultados de la tabla III, puede apreciarse que cuando se utilizó la pintura de terminación A y primers pigmentados exclusivamente con cinc, la pintura de línea de flotación presenta ampollado, y además en algunos casos, afloramiento de productos de corrosión del cinc. Si los primers incluyen aluminio en su formulación, sustituyendo parcialmente al cinc, estas alteraciones no ocurren.

Lo expuesto precedentemente mostraría la influencia del aluminio en el sentido de evitar las fallas indicadas, en un medio exterior agresivo como lo es el ambiente marino.

Con la pintura B, observamos que no aparecen fallas en ninguno de los paneles. Esto nos está indicando el mayor poder protector de esta pintura de terminación y la influencia del mismo sobre el de todo el sistema.

En el ensayo de exposición al exterior llevado a cabo en La Plata, no se presenta alteración en ninguno de los paneles, ni aún en aquella zona en que el primer queda expuesto sin la protección de la pintura de terminación. Estos re-

T A B L A III

EXPOSICION A LA INTEMPERIE, 9 MESES, CLIMA MARINO

Paneles terminados con pintura A, 2 manos

Pintura	Anverso	Reverso
Z 1	Regular ampollado bordes Regular tizado	Regular ampollado bordes
Z 2	Regular tizado	Sin deterioro
Z 3	Regular tizado	Sin deterioro
Z 4	Poco ampollado bordes Regular tizado	Regular ampollado bordes Prod. corrosión del cinc
Z 5	Regular tizado	Sin deterioro
Z 6	Regular tizado	Sin deterioro
Z 7	Regular ampollado bordes Tizado- Prod.corros.cinc	Poco ampollado bordes
Z 8	Regular tizado	Sin deterioro
Z 9	Regular tizado	Sin deterioro
Z 10	Mucho ampollado Tizado- Prod.corros.cinc	Mucho ampollado Prod. corrosión del cinc
Z 11	Regular tizado	Sin deterioro
Z 12	Regular tizado	Sin deterioro
Z 13	Regular ampollado Regular tizado	Sin deterioro
Z 14	Regular tizado	Sin deterioro
Z 15	Regular tizado	Sin deterioro
Z 16	Poco ampollado bordes Regular tizado	Poco ampollado bordes
Z 17	Regular tizado	Sin deterioro
Z 18	Regular tizado	Sin deterioro
Z 19	Regular ampollado bordes Regular tizado	Poco ampollado bordes
Z 20	Regular tizado	Sin deterioro
Z 21	Regular tizado	Sin deterioro

* Los paneles terminados con pintura de línea de flotación B (Z 1/6 y Z 16/21) presentan como único deterioro regular tizado en el anverso.

tados, aunque no permiten establecer diferenciaciones entre los primers, hasta el momento, muestran que los productos ensayados se comportan bien en climas de características menos rigurosas que las del ambiente marino. Este comportamiento está corroborado, por otra parte, por resultados obtenidos con paneles correspondientes a ensayos preliminares, que cumplen en la actualidad tres años de exposición.

3. Ensayo en balsa (Puerto de Mar del Plata)

Los resultados obtenidos sobre los paneles ensayados a nivel de línea de flotación (inmersión parcial) correspondientes a un período de un año se indican en la tabla IV. Se aprecia que la mayoría de las formulaciones cumple la norma IRAM 1 185.

Dicha norma establece que los sistemas de línea de flotación deben reunir como mínimo 80 puntos en las siguientes observaciones:

Parte emergida:

Cambio de color.....	Máximo	5 puntos
Ampollado.....	"	10 puntos
Cuarteado.....	"	5 puntos
Desprendimiento.....	"	15 puntos
Oxidación del panel.....	"	35 puntos

Parte sumergida:

Desprendimiento.....	Máximo	5 puntos
Ampollado.....	"	5 puntos
Oxidación del panel.....	"	20 puntos

En caso de no presentarse una cualquiera de dichas fallas se asigna el máximo puntaje parcial indicado; cuando la misma está presente los puntos se reducen en proporción a su intensidad. Para que un panel pueda ser considerado en ningún caso debe tener una calificación de cero.

Para la zona de los paneles preparada con dos manos de pintura de terminación (espesor terminación 90 micrones), 15 de los 21 ensayados satisfacen la norma (no cumplen Z 1, Z 6, Z 9, Z 15, Z 16 y Z 19). Cuando el espesor de película aumenta como consecuencia de la aplicación de tres manos de pintura de línea de flotación (espesor 120 micrones), el número de sistemas que no cumple la norma queda reducido a cuatro (Z 9,

Z 15, Z 16 y Z 19). Además mejora el comportamiento de los sistemas restantes.

Estos resultados ponen de manifiesto el mejor comportamiento derivado del incremento del espesor de la película de pintura de terminación.

En la parte sumergida de los mismos paneles sólo se observa ampollado de la película cuando se emplean primers pigmentados exclusivamente con cinc y recubiertos con dos manos de pintura de línea de flotación. Esta falla desaparece cuando se aplican tres manos de pintura de terminación.

Estos resultados corroboran lo expuesto anteriormente en el sentido de que el aluminio incorporado en las formulaciones evita la formación de ampollas; además, el aumento del espesor de la película de terminación aumenta la capacidad protectora del sistema.

En la tabla V presentamos los resultados correspondientes a los paneles pintados con los primers Z 1 a Z 6 (resina epoxídica /poliamida) y Z 16 a Z 20 (ésteres epoxídicos), terminados con pintura B (2 manos, 60 micrones, o 3 manos, 80 micrones de espesor). Ninguno cumple la norma IRAM 1 185, ya que sin excepción aparece totalmente ampollada la película en la zona sumergida de la totalidad de los paneles (esta falla se observa ya a los 3 meses de inmersión). Además, en dicha zona aparece oxidación.

El 55 por ciento de los paneles muestra también marcada oxidación en la zona emergida; dicha oxidación avanza desde la línea de flotación, sin alcanzar el tercio superior del panel.

De lo expuesto se deduce que la baja resistencia electrofónica de la película de pintura de terminación B ha tenido una influencia dominante sobre el comportamiento de todo el sistema.

En lo referente a los ensayos sobre paneles de carena (en inmersión total), se utilizaron los siguientes espesores de película:

	<u>Anverso</u>	<u>Reverso</u>
Primer de cinc, micrones.....	40-50	40-50
Pintura intermedia C, micrones.....	---	30
Pintura antiincrustante D, micrones	100	100

T A B L A IV (1a. parte)

RESULTADOS DEL ENSAYO EN Balsa

(Paneles de faja de flotación, terminación pintura A)

Pintura:	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z 10	Z 11	Z 12
<u>Parte emergida:</u>												
Cambio de color.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ampollado.....	4*	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Cuartheado.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Desprendimiento.....	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Oxidación:	14	35	21	35	35	28	35	21	14	35	35	35
2 m línea flotación.....	14	35	21	35	35	28	35	21	14	35	35	35
3 m línea flotación.....	35	35	28	35	35	35	35	28	14	35	35	35
<u>Parte sumergida:</u>												
Desprendimiento.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ampollado.....	2*	5	5	2*	5	5	4*	5	5	4*	5	5
Oxidado:												
2 m línea flotación.....	12	20	16	20	20	12	20	20	20	20	20	20
3 m línea flotación.....	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

* Ampollado en la zona recubierta con 2 manos de terminación; no hay ampollado en la zona con tres manos.

En ningún panel se observa afloramiento de productos de corrosión del cinc.

T A B L A I V (2a. parte)

RESULTADOS DEL ENSAYO EN Balsa

(Paneles de faja de flotación, terminación pintura A)

Pintura:	Z 13	Z 14	Z 15	Z 16	Z 17	Z 18	Z 19	Z 20	Z 21	Norma IRAM 1185
<u>Parte emergida:</u>										
Cambio de color.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	Máximo 5
Ampollado.....	10	10	6	10	10	10	10	10	10	10
Cuarteado.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Desprendimiento.....	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Oxidado:										
2 m línea flotación....	21	35	14	21	28	28	28	35	35	35
5 m línea flotación....	28	35	14	28	28	35	35	35	35	35
<u>Parte sumergida:</u>										
Desprendimiento.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ampollado.....	4*	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Oxidado:										
2 m línea flotación....	16	20	12	12	16	16	8	20	20	20
5 m línea flotación....	20	20	20	12	16	16	12	20	20	20

* Ampollado en la zona recubierta con dos manos de pintura de terminación; no hay ampollado en la zona con tres manos.
En ningún panel se observa afloramiento de productos de corrosión del cinc.

Luego de un año de inmersión (setiembre 1966/67) se observó mucho ampollado en el anverso de todos los paneles, con desprendimiento de la pintura antiincrustante y fijación de fouling. Eliminada la película, pudo constatarse una oxidación muy avanzada de la superficie metálica.

En el reverso de los mencionados paneles, la película de pintura se presenta sin deterioro y bien adherida; además está exenta de organismos incrustantes (salvo la presencia del velo bacteriano), índice esto último de que la pintura tóxica ha cumplido exitosamente su función.

Para la calificación de la oxidación, en los paneles de carena, la norma IRAM 1 185 establece que debe descartarse 1 cm a partir de cada uno de los bordes. La gradación de la oxidación se expresa con los siguientes términos:

Nada: panel sin oxidación

Muy poco: no más de 5 pequeños puntos (0,5 mm de diámetro) de oxidación muy superficial.

Poco a regular: no más de 5 pequeños puntos (0,5 mm de diámetro) de oxidación superficial.

Mucho: cuando la oxidación es mayor que la del caso anterior.

De acuerdo con dicho criterio, cumplen la norma citada (tabla IV) las pinturas Z 7, Z 8 y Z 9, cuyo vehículo está constituido por caucho clorado, plastificado con parafina clorada.

Las restantes pinturas no cumplen la norma. Sin embargo es necesario destacar que las muestras Z 2/3, Z 5, Z 16/18 y Z 19/21 (a base de resinas epoxídicas y de sus ésteres), la oxidación está localizada dentro de los 2 a 3 cm a partir de los bordes. Esto podría estar asociado con la dificultad que existe para lograr una película continua en dicha zona empleando chapá de acero de 1,5 mm de espesor, como en el caso de nuestros ensayos. Esto es más significativo en el caso de los primers de cinc, donde la adhesividad juega un rol importante en su comportamiento. Está programado repetir estas experiencias con paneles de mayor espesor, de cantos redondeados, a fin de verificar el comportamiento de dichas pinturas.

En cuanto al ampollado, el menor grado se observa en

T A B L A V

RESULTADOS DEL ENSAYO EN Balsa

(Paneles de faja de flotación, terminación pintura B)

Pintura:	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 16	Z 17	Z 18	Z 19	Z 20	IRAM 1185
<u>Parte emergida:</u>												
Cambio de color.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ampollado.....	6*	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Cuarteado.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Desprendimiento.....	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Oxidación:												
2 m línea flotación.....	28	7	7	35	14	7	28	7	7	35	35	35
3 m línea flotación.....	35	7	7	35	21	14	35	7	7	35	35	35
<u>Parte sumergida:</u>												
Desprendimiento.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ampollado.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Oxidado:												
2 m línea flotación.....	0	0	0	12	0	0	8	0	0	12	16	20
3 m línea flotación.....	8	4	4	16	4	4	12	4	4	12	20	20

* Ampollado sólo en la zona cubierta con dos manos de pintura B.

En la observación realizada a los 3 meses de inmersión era notable el ampollado en la parte sumergida de todos los paneles. En la parte emergida, la oxidación avanza desde la línea de flotación, sin llegar al tercio superior. En ningún caso se observa afloramiento de productos de corrosión del cinc.

los primers que incluyen aluminio en su composición. La única excepción está dada por la muestra Z 3.

Los resultados de los ensayos en la zona de carena ponen de manifiesto la importancia fundamental que tiene la impermeabilidad y resistencia de la película de pintura intermedia sobre el comportamiento de los primers de cincexpuestos en dichas condiciones.

La presencia de esta pintura intermedia permite observar la influencia que ejerce el aluminio incorporado en las formulaciones.

Restaría repetir estas experiencias aumentando el espesor de película de pintura intermedia, o modificando las características de su vehículo, a los efectos de comprobar como influyen dichas variables sobre el comportamiento de los primers.

4. Ensayos de laboratorio

Paneles preparados en forma similar a los del ensayo de exposición al exterior fueron sometidos a 1 400 horas de envejecimiento acelerado en Weather-Ometer Atlas Sunshine Arc (Modelo XW). Se realizó una observación parcial a las 700 horas. El período indicado en primer término corresponde aproximadamente a 4 años a la intemperie.

Se practicó un ensayo de inmersión en solución de cloruro de sodio al 3,5 por ciento, durante 200 horas; los paneles se prepararon en forma semejante a los del ensayo en balsa para la zona de línea de flotación.

Paneles similares a los del ensayo anterior fueron expuestos en la cámara de niebla salina durante 140 días (6 horas de pulverización diaria con solución de cloruro de sodio al 5 por ciento a 35°C, 18 horas en ambiente saturado a temperatura de laboratorio), practicándose observaciones periódicas.

No ha sido posible establecer correlación entre los resultados de estos ensayos de laboratorio y los que se obtienen a la intemperie y en balsa.

TABLA VI

RESULTADOS DEL ENSAYO EN Balsa

(Paneles de carena, terminación pintura intermedia C y pintura antiincrustante D)

Pintura	Ampollado*	Oxidación del panel		Fouling
		Centro	Bordes**	
Z 1	Nada	Mucho	Mucho	Nada
Z 2	Nada	Nada	Poco	Nada
Z 3	Poco	Nada	Poco	Nada
Z 4	Poco	Mucho	Mucho	Nada
Z 5	Nada	Nada	Poco	Nada
Z 6	Nada	Mucho	Mucho	Nada
Z 7	Poco	Poco	Muy poco	Nada
Z 8	Nada	Poco	Muy poco	Nada
Z 9	Nada	Nada	Nada	Nada
Z 10	Mucho	Mucho	Mucho	Nada
Z 11	Mucho	Mucho	Mucho	Nada
Z 12	Poco	Mucho	Mucho	Nada
Z 13	Poco	Mucho	Mucho	Nada
Z 14	Poco	Mucho	Mucho	Nada
Z 15	Muy poco	Mucho	Mucho	Nada
Z 16	Poco	Nada	Regular	Nada
Z 17	Poco	Nada	Regular	Nada
Z 18	Muy poco	Nada	Poco	Nada
Z 19	Regular	Nada	Regular	Nada
Z 20	Muy poco	Nada	Poco	Nada
Z 21	Muy poco	Nada	Poco	Nada

* Ampollado: muy poco, hasta 0.5 cm del borde del panel; poco, hasta 1 cm; regular, hasta 3 cm.

** Oxidación en los bordes: muy poco, hasta 1 cm; poco, hasta 2 cm; regular, hasta 3 cm; mucho, mayor de 3 cm.

CONCLUSIONES

a) De acuerdo con los resultados del ensayo de exposición a la intemperie se concluye que:

Para lograr una buena protección anticorrosiva en clima marino (alta concentración de electrolitos), es necesario proteger adecuadamente los primers de cinc.

En climas de menor rigurosidad, como es el caso de la exposición realizada en La Plata, no es necesario recubrir los primers con pinturas de elevada impermeabilidad para lograr buena protección del hierro; en este caso se ha observado además que los primers pueden comportarse satisfactoriamente aún sin la protección de películas de terminación.

El aluminio incorporado en sustitución parcial del cinc evita la formación de ampollas y de productos de corrosión del cinc.

b) El ensayo de inmersión en agua de mar (balsa del LEMIT, puerto de Mar del Plata), sobre paneles de línea de flotación, parcialmente sumergidos, pone de manifiesto que:

El aluminio evita la formación de ampollas en la película de pintura de terminación.

El aumento del espesor de película de la pintura de faja de flotación incrementa la acción protectora de todo el sistema.

La resistencia electrofítica de dicha pintura de terminación es el factor dominante del comportamiento anticorrosivo del sistema.

c) Los resultados obtenidos en el mismo ensayo, pero sobre paneles de carena (inmersión total), demuestran la importancia decisiva que tiene el empleo de una pintura intermedia de elevada resistencia e impermeabilidad.

d) No ha sido posible establecer correlación entre los resultados de los ensayos de laboratorio y los que se obtienen a la intemperie y en balsa.

e) Los fenómenos observados evidencian que se deben tener muy en cuenta las condiciones ambientales al establecer sistemas de pintado que incluyan primers de cinc con vehículo orgánico como anticorrosivo; sólo en base a ello se podrá lograr una buena protección del acero mediante la utilización de estos materiales.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Amalgamated Oxides (1939) Ltd. - Booklet Zincoli Zinc Dusts. Victoria Work, Dartford, Kent, England.
- (2) Vogelgan E. J. - Zinc dust paint; a symposium. Some properties and applications of zinc dust primers. Paint Manuf., 34, 48, (1964).
- (3) Newton D. S. - Zinc dust primers. J. Oil Col. Chem. Ass., 45, 657, (1962).
- (4) Newton D. S. and Guest B. W. - The natural and accelerated weathering of zinc dust primers. J. Oil Col. Chem. Ass., 47, 942, (1964).
- (5) Newton D. S. and Sampson F. G. - The protection of ferrous metals by zinc dust primers. J. Oil Col. Chem. Ass., 48, 382, (1965).
- (6) Pass A. and Meason M. - Zinc dust as a protective pigment. J. Oil Col. Chem. Ass., 44, 417, (1961).
- (7) Lester G. and Proudley F. - Properties of metallic zinc pigments in anticorrosive primers. Paint Manuf., 34, 73, (1964).
- (8) Meiners J. - Poliamide cured epoxy resins as binders for zinc dust primers. Paint Manuf., 34, 51, (1964).
- (9) Norma IRAM 1 185. - Pinturas para uso marino; método de ensayo en balsa de pinturas para carena y faja de flotación.
- (10) Bruzzoni W. O. - Las pinturas de cinc en la protección anticorrosiva del acero. NAVITECNIA, XXII, nº 2, marzo-abril 1968.

- (11) Bruzzoni W. O. - Pinturas anticorrosivas a base de polvo de cinc con vehículo orgánico. Fundamento teórico y ensayos preliminares. VI Simposio sobre Alterabilidad de Materiales, LEMIT, noviembre de 1966.
- (12) Rascio V. - El problema de la corrosión submarina y de las incrustaciones biológicas (fouling) en cascos de barcos. NAVITECNIA, XXI, nº 2, marzo-abril 1967.

ESTUDIO DEL PODER INHIBIDOR DE LOS CROMATOS
POR TECNICAS POTENCIOSTATICA Y GALVANOSTATICA
DETERMINACION DE UMBRALES DE PROTECCION

Dr. Vicente Vetere

Dr. Epifanio Rozados

Serie II, nº 193

INTRODUCCION

Los procedimientos que se utilizan para disminuir la velocidad de corrosión de los metales y aleaciones frente a los medios agresivos, son diversos: unos, se basan en aislar el metal recubriendo su superficie con otros metales, sustancias plásticas, cementos, cerámicos, etc.; otros, mediante procedimientos químicos o electroquímicos (anodizado) o recubrimientos de pinturas en general logran el mismo propósito; existen además enfoques modernos del problema, tales como las denominadas "protección catódica" y "protección anódica"; la primera, consiste en aplicar al metal una polarización externa que reduce la velocidad de disolución anódica del mismo como consecuencia de la disminución del potencial mixto hasta el valor del potencial reversible de la reacción anódica; y en cuanto a la segunda, usada en menor extensión, aprovecha la circunstancia de que cuando un metal cambia su condición de activo a pasivo, la densidad de corriente que determina el proceso corrosivo disminuye a un valor extremadamente bajo.

La otra posibilidad de disminuir la velocidad de corrosión consiste en modificar las condiciones del medio corrosivo. Esto puede lograrse mediante el agregado de sustancias que, en pequeñas concentraciones, tienen la propiedad de obstaculizar las reacciones de corrosión, disminuyendo la probabilidad de su ocurrencia o reduciendo la velocidad del ataque. Estas sustancias se denominan, en general, "inhibidores" y pueden ser definidas como "sustancias químicas que cuando son agregadas a un medio en bajas concentraciones, disminuyen efectivamente la velocidad de corrosión". Los inhibidores tienen un amplio campo de aplicación y en gran parte se utilizan en el tratamiento de aguas, ya sea para disminuir la contaminación del agua por los materiales metálicos, como para aminorar la velocidad de corrosión de los mismos y prolongar, por ende, la vida útil de las instalaciones.

PODER INHIBIDOR DE LOS CROMATOS

Los cromatos de sodio y de potasio son sustancias que se utilizan como inhibidores en aguas de sistemas de refrigeración, de calderas, etc.. Pertenecen al grupo de los denominados "inhibidores anódicos" o "pasivantes". Actúan como tales sólo aquellos iones que poseen capacidad oxidante en el sentido termodinámico (potencial de óxido-reducción noble) y que son reducidos con facilidad. La extensión de la reducción química en el contacto inicial de un pasivante con un metal, debe ser, por lo menos, químicamente equivalente a la cantidad de película pasiva formada a expensas de tal reducción; para el caso de la película pasiva que se forma sobre la superficie del hierro, es del orden de $0,01 \text{ culombio/cm}^2$ de superficie aparente. El total de equivalentes correspondientes a la reducción química de los cromatos es de este orden.

La cantidad de cromato reducida en el proceso de pasivación puede ser obtenida midiendo la radioactividad residual de una superficie de hierro lavada después de ser expuesta a una solución de cromato conteniendo Cr^{51} . El cromato reducido permanece en la superficie del metal como ión Cr^{+++} adsorbido o como Cr_2O_3 hidratado; después que se ha alcanzado la pasivación, la reducción continúa a una velocidad muy baja. Los valores de densidad de corriente para el hierro pasivado con cromato son menores de $0,3 \mu\text{a/cm}^2$.

A fin de que se establezca una inhibición óptima y realmente efectiva, es decir, formación de película pasiva continua y en todos los lugares donde se pone en contacto el sistema metálico con el medio, la concentración del pasivante debe exceder un cierto valor crítico por debajo del cual actúa como despolarizante catódico desarrollando altas densidades de corriente en las zonas anódicas residuales, lo cual conduce a la formación de picaduras que constituyen un tipo de corrosión localizada que es la más dañina, puesto que con muy poco consumo del metal se produce la perforación del mismo. Si la concentración del pasivante se sitúa por debajo del valor crítico, por ejemplo en áreas aisladas, el potencial activo de las mismas en contacto galvánico con las áreas pasivadas, promueve la corrosión de las áreas activas por formación de celdas activo-pasivas.

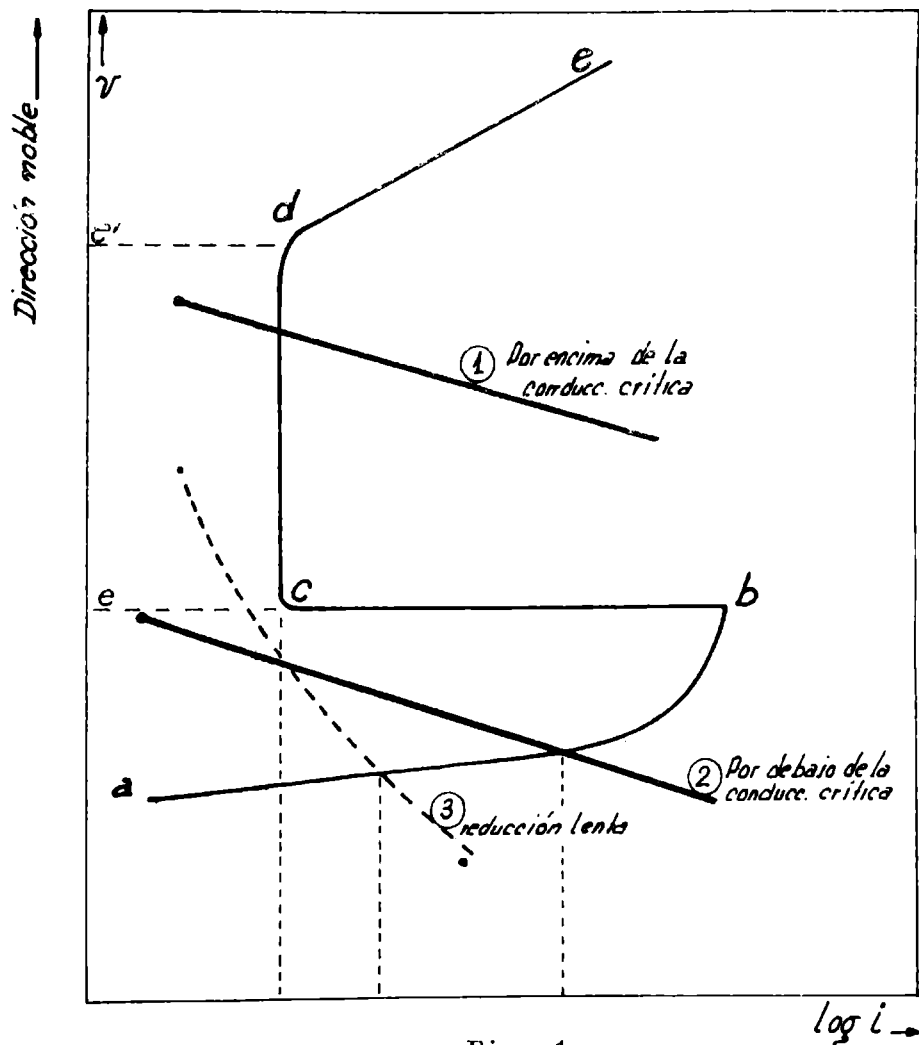


Fig. 1

Por la causa enunciada, los pasivantes del tipo de los cromatos son calificados de "peligrosos" y es de la mayor importancia mantener la concentración por encima del valor crítico en todos los lugares del sistema, evitando grietas o intersticios, depósitos de sustancias sólidas, y también mediante agitación, flujo rápido de flúidos, etc..

En la fig. 1, se ha representado la curva de polarización anódica abcde de un metal activo-pasivo; el rango de pasividad, corresponde a un valor i de la densidad de corriente y se sitúa en valores de potenciales comprendidos entre e y e' . La curva catódica (1) correspondiente al sistema al que se ha

incorporado el inhibidor en una concentración adecuada, por encima del valor crítico, intercepta a la curva anódica en el rango de pasividad; en cambio, la curva catódica (2), con una concentración de inhibidor por debajo de la crítica, corta a la curva anódica en el sector ab, activo. Se ha dicho, además que el inhibidor oxidante debe cumplir con la condición de ser reducido con facilidad; cuando ello no ocurre, y la reducción se verifica en forma muy lenta - esto sucede con los sulfatos, nitratos, etc. - la inclinación de la curva catódica no permite alcanzar el valor requerido de la intensidad crítica y en consecuencia intercepta a la anódica en la zona activa; es el caso de la (3) punteada en la fig. 1.

Además, el consumo de inhibidor aumenta cuando se incrementa la concentración de determinados iones, particularmente cloruros, que tienen la propiedad de destruir la pasividad, aun en concentraciones bajas; debido a ello, es esencial mantener al sistema exento, en lo posible, de los mismos.

OBJETO DEL TRABAJO

Mediante el trazado de las curvas de polarización, por la técnica potencioestática y un ensayo rápido efectuado por vía galvanostática, se trató de hallar "umbrales de protección" para los sistemas cromato-pH y cromato-pH-cloruro. Es decir, determinar las concentraciones críticas de cromato para asegurar la protección del sistema en función de la concentración de H^+ en un caso y de H^+ y Cl^- , en el otro. El metal utilizado para las experiencias fue hierro, en forma de varilla, trefilado en caliente.

PARTE EXPERIMENTAL

Construcción de la probeta-electrodo

Para los ensayos se utilizaron varillas de hierro cuya

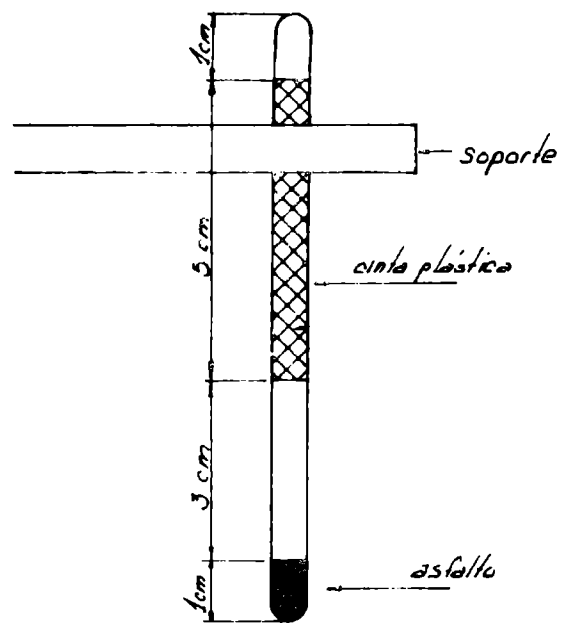


Fig. 2

Electrodo de trabajo

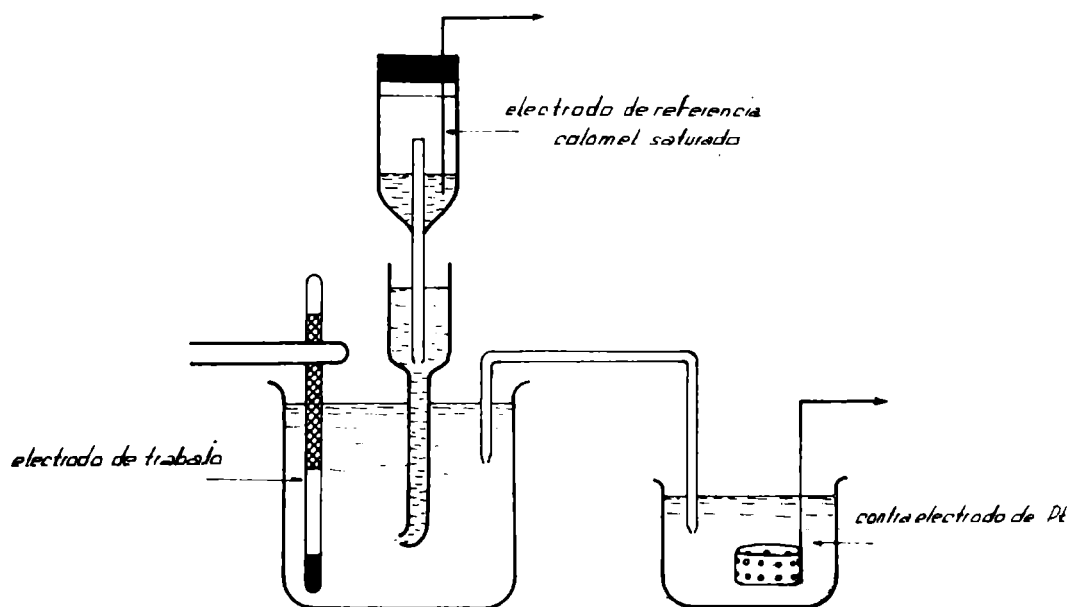


Fig. 3

composición química es la siguiente:

C :	0,13 %
Mn:	1,0 %
P :	0,07-0,10 %
S :	0,24-0,55 %

corresponde a la denominación SAE 1115 del tipo "free cutting".

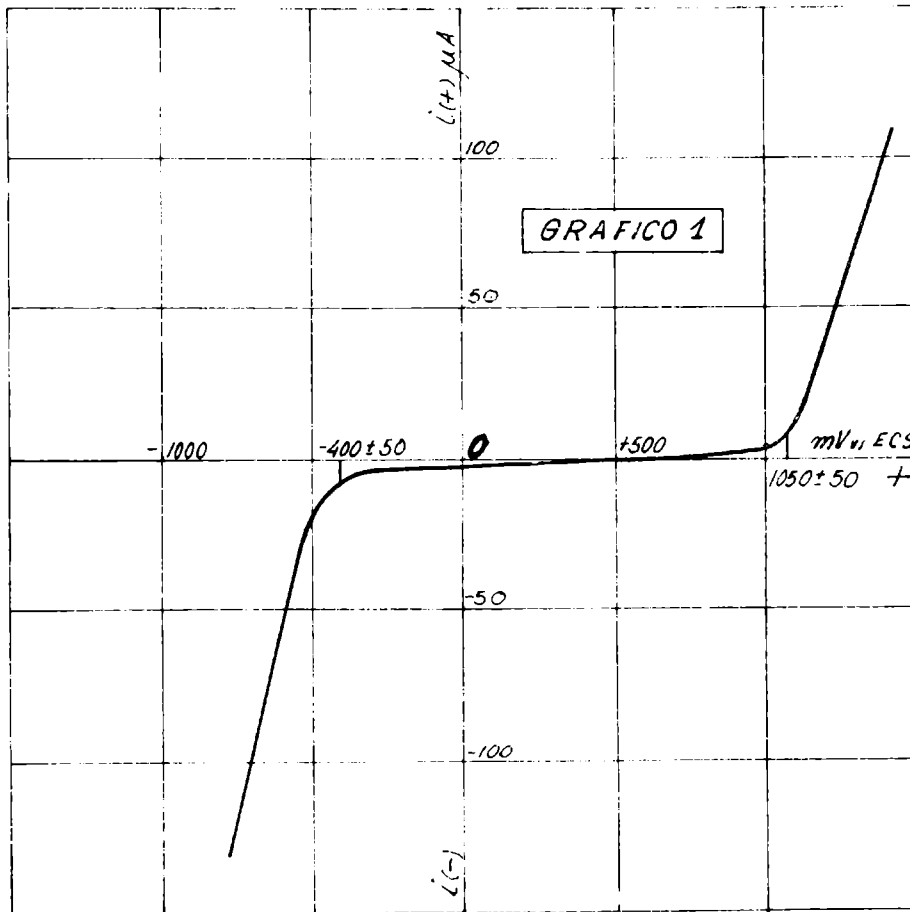
Se cortaron trozos de 10 cm de longitud, siendo el diámetro de la varilla de 1/4"; los bordes fueron redondeados al torno y la superficie total fue pulida con lijas cada vez más finas hasta lograr un pulido especular. Se desengrasaron con solvente adecuado y se cubrió el extremo inferior con asfalto (1 cm); lateralmente, se cubrieron con cinta aisladora plástica (5 cm) dejando libre el extremo superior (1 cm) para establecer en ese extremo el contacto eléctrico. De esta manera, queda expuesta una superficie metálica de aproximadamente 5,65 cm². El esquema de la probeta-electrodo y sus dimensiones se observan en la fig. 2.

Celda de trabajo

En un vaso de vidrio de 150 cm³ aproximadamente, se colocó la probeta que constituye el electrodo de trabajo del sistema. Se utilizó el electrodo de calomel, como referencia y se lo situó en la forma que se muestra en la fig. 3. El electrodo de calomel fue diseñado como se indica, y en ensayos preliminares se comprobó que la posición del extremo del mismo y su distancia respecto al electrodo de trabajo, no eran significativas para el orden de precisión de ± 10 mv requeridos para este estudio, pues variando esa distancia dentro de márgenes amplios, se obtuvieron resultados análogos. El contraelectrodo fue construido de platino y fue situado en el exterior de la celda y unido a ella mediante un puente salino de perclorato de potasio-agar; de este modo, se aseguró la imposibilidad de interferencias entre la reacción catódica y anódica.

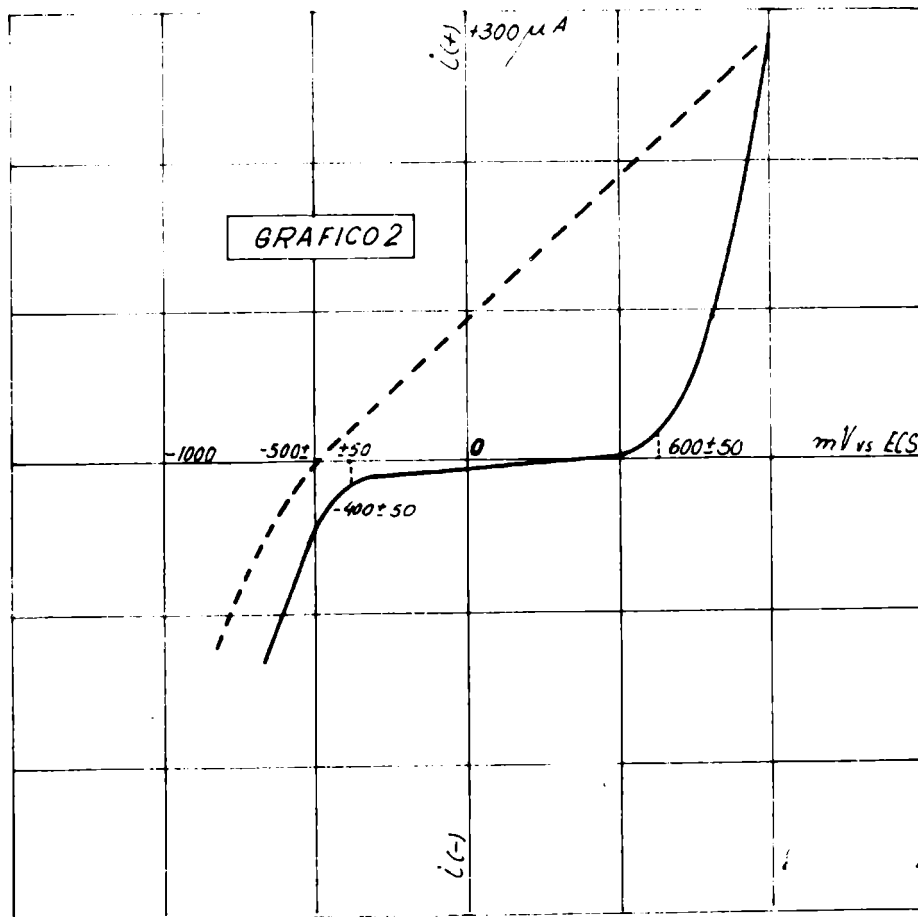
Determinación de la curva de polarización potencioestática

Mediante esta técnica se traza la curva de polarización manteniendo en cada paso el potencial constante entre el elec-



trodo de trabajo y el de referencia; el valor del potencial que se desea es fijado mediante un circuito potenciométrico. El potencioestado posee una entrada de alta impedancia que, al recibir la diferencia de potencial entre el eletrodo de trabajo y el de referencia y el que se ha fijado en el circuito potenciométrico, envía una corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo que compensa esa diferencia, en un tiempo del orden de los microsegundos. En este trabajo se utilizó un potencioestado electrónico según WENKING, Mod. 7996 68 FR1, con alcance de ± 2 v, reproductibilidad de ± 10 mv y tiempo de respuesta de 10^{-6} segundos. Los ensayos se realizaron sin agitación y sin eliminación de oxígeno, para asemejar las condiciones que operan en sistemas aireados y en reposo.

Se realizó el trazado de la curva partiendo de -1000 mv hasta + 1500 mv, en pasos de 50 mv, y retorno. Los resultados



obtenidos se observan en los gráficos 1, 2 y 3, que constituyen prototipos de diferentes comportamientos: en algunos casos (Gráfico 1) se obtuvieron rangos de pasividad que comienzan aproximadamente en -400 mv y se mantienen hasta $+1000-1100$ mv; el retorno (línea punteada) se verifica prácticamente por el mismo camino; se observa que la probeta permanece brillante, libre de manchas y con desprendimiento gaseoso; se consideró que en estos casos el sistema está protegido. En otros casos (Gráfico 2), la ruptura de la pasividad se produce a diferentes valores de potencial y el retorno se sitúa del lado de los potenciales activos; consecuentemente, aparecen en la probeta-electrodo manchas de color pardo correspondientes a óxidos de hierro; en estos casos, se consideró que el sistema se halla insuficientemente protegido. Por último, en otros, (Gráfico 3) no aparece absolutamente el rango de pasividad; se trata de sistemas no protegidos.

T A B L A I

UMBRALES DE PROTECCION: SISTEMA CROMATO-pH

$pCrO_4^{=}$	pH
0	7,25
1	7,50
2	8,00
3	8,75
4	no prot.

Se consideró al sistema exento de cloruros ($pCl^- 4$)

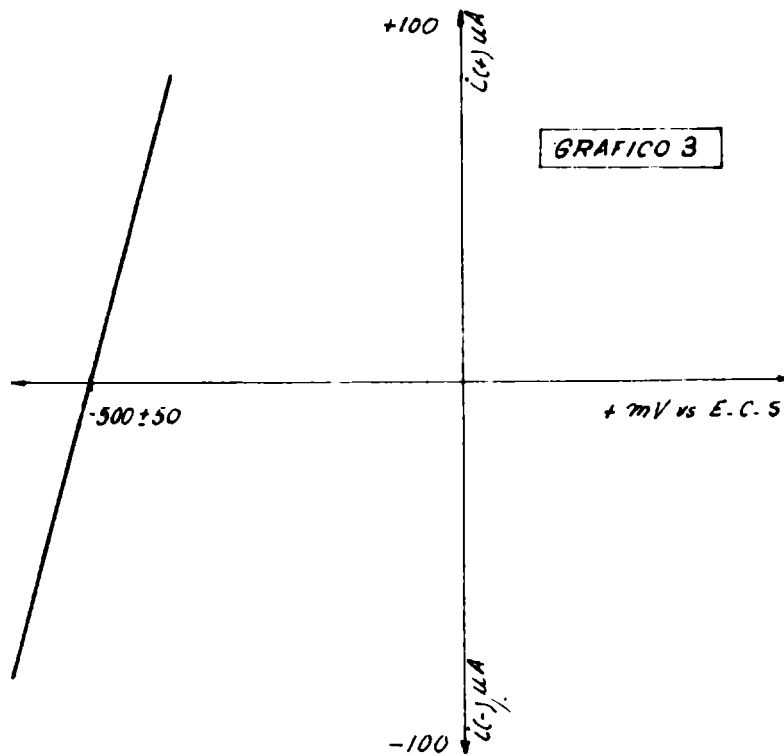
T A B L A II

UMBRALES DE PROTECCION: SISTEMA CROMATO-pH-CLORURO

pH	pCl^- $pCrO_4^{=} : 1$	pCl^- $pCrO_4^{=} : 2$	pCl^- $pCrO_4^{=} : 3$
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	--	--

No se consignan valores de pCl^- superiores a 4.

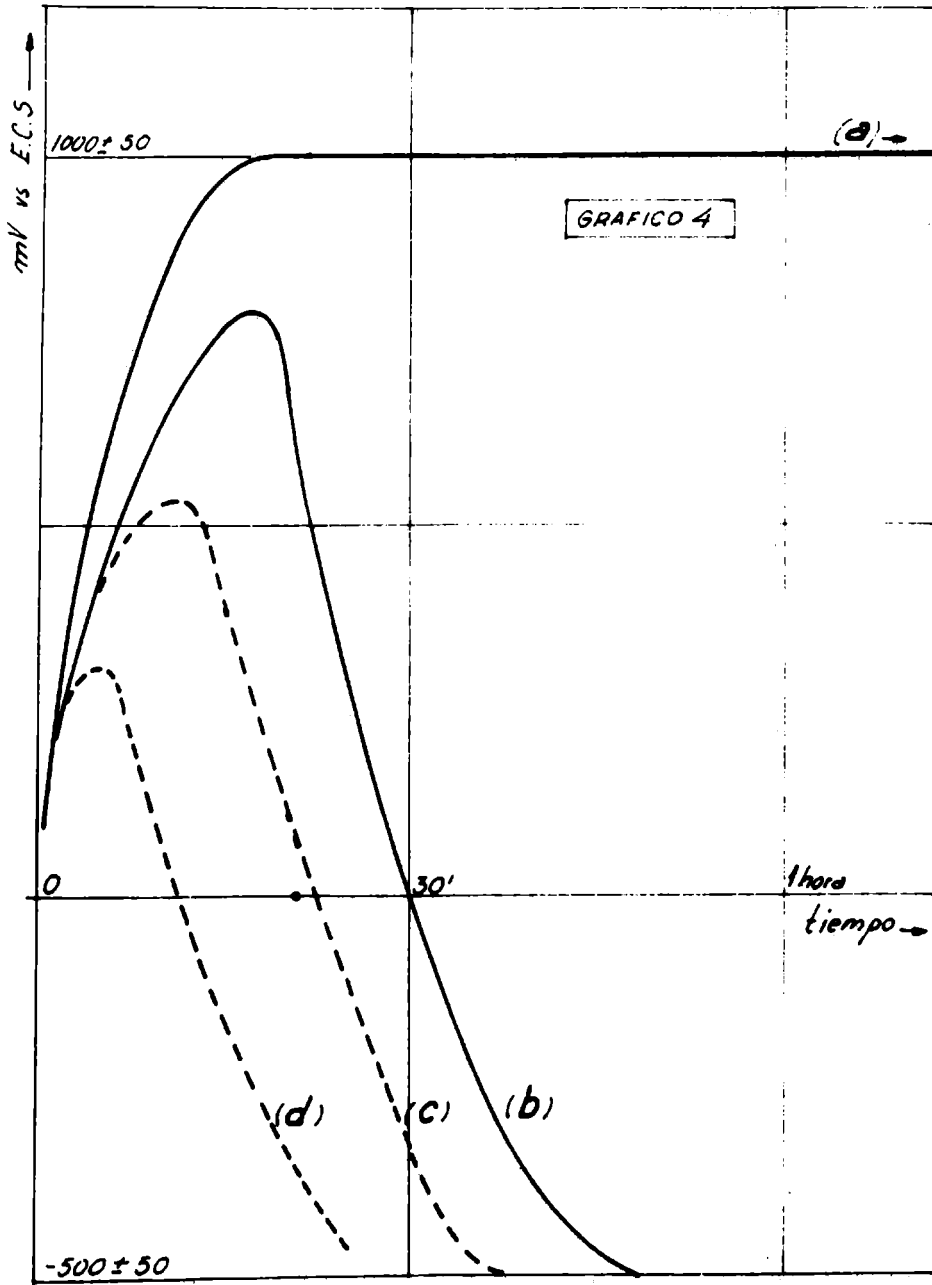
Para la interpretación de estos umbrales, tomemos el siguiente ejemplo: para un valor de pH : 9,00 y $pCrO_4^{=} : 1$, el valor de pCl^- es 2,25; esto significa que por debajo de este valor, el sistema no se halla protegido.



Ensayo galvanostático

Utilizando el mismo sistema de trabajo e intercalando una resistencia de 10 000 ohmios entre el electrodo de trabajo y el de referencia, el potencióstato actúa como galvanostato y puede utilizarse entonces la técnica galvanostática o intensiostática, que opera a corriente constante. Las curvas de polarización por vía potencióstática de los sistemas considerados pasivados (Gráfico 1), habían mostrado que para una corriente de 200 μa , el potencial se sitúa entre 1 000 y 1 200 mv. Se tomó esta indicación como referencia básica para idear un método rápido que determine si un sistema se halla o no protegido. Para ello, se midió, aplicando al sistema una corriente impresa de 200 μa , el potencial en función del tiempo.

Los resultados obtenidos mostraron que en los sistemas protegidos, el valor del potencial se mantiene en alrededor de los 1 100 mv durante lapsos relativamente prolongados, de siete horas, por lo menos, en tanto que en aquellos sistemas don-



de no se ha alcanzado la protección, el valor del potencial varía en el sentido de los potenciales activos, en tiempos que oscilan entre pocos segundos y 30 minutos. Consecuentemente, la caída de potencial está acompañada con la aparición de manchas pardas de óxidos de hierro sobre la superficie de la probeta-electrodo. En el Gráfico 4, la curva (a) representa un caso de sistema protegido, en tanto que las curvas (b), (c) y (d) son representativas de casos en que no se ha logrado protección.

RESULTADOS

Los valores hallados experimentalmente de los "umbrales de protección" se consignan en las tablas 1 y 2. Las medidas se realizaron en rangos de 0,25 unidades logarítmicas. pCl^- y $pCrO_4^{=}$ se definieron como la inversa del logaritmo de cloruros y cromatos, respectivamente, mientras que pH es la inversa del logaritmo de la actividad de hidrogeniones.

Las "funciones de protección" correspondientes a esos umbrales, son:

a) para el sistema "cromato-pH":

$$0,25 \lg \left[(CrO_4^{=}) + 6,4 \cdot 10^{-4} \right] - \lg \left[(H^+) + 1,0 \cdot 10^{-8} \right] \geq 7,2$$

b) para el sistema "cromato-pH-cloruro":

$$0,71 \lg \left[(CrO_4^{=}) + 5,9 \cdot 10^{-4} \right] - \lg \left[(H^+) + 8,4 \cdot 10^{-10} \right] - \lg \left[(Cl^-) + 2,3 \cdot 10^{-4} \right] \geq 10,3$$

La deducción y mecanismo de resolución de estas funciones se desarrollan en el trabajo: "Estudio sobre inhibidores. Determinación de la función representativa de los umbrales de protección".

**ESTUDIO SOBRE INHIBIDORES DE CORROSION
DETERMINACION DE LA FUNCION REPRESENTATIVA
DE LOS UMBRALES DE PROTECCION**

Dr. Vicente Vetere

Dr. Epifanio Rozados

Qca. Olga Susana Eugeni

Serie II, nº 194

En un trabajo anterior (1), se determinaron "umbrales de protección" para los sistemas "cromato-pH" y "cromato-pH-cloruro" frente al metal hierro, es decir, las concentraciones críticas de cromato que aseguran la protección del sistema en función de la concentración de hidrogeniones, en un caso, y de hidrogeniones y cloruros, en el otro. El objeto del presente estudio es deducir una ecuación general que interprete el comportamiento de cada una de las especies de un medio en circunstancias de corrosión. Se indican, además, la metodología de la realización experimental y el mecanismo de resolución de las ecuaciones.

PLANTEO Y DEDUCCION DE LAS ECUACIONES

En primer lugar, debe tenerse en cuenta que el sistema en corrosión está constituido por el metal que sufre el ataque y el medio en el cual se encuentra en contacto. Se estudiarán las modificaciones que experimenta el proceso corrosivo cuando varía la composición del medio.

En general, el medio está formado por especies que tienden a disminuir o a acelerar la velocidad de corrosión, de modo que ésta será tanto menor cuanto mayor sea la concentración de las primeras -especies protectoras-, y tanto mayor cuanto menor sea la concentración de las segundas -especies agresivas-.

Si se define como "constante de protección" a la relación límite entre los diferentes tipos de especies antagónicas, de modo tal que la pieza metálica esté protegida, se puede escribir una ecuación del tipo:

$$k_{\text{prot.}} = \frac{\text{conc. límite de especies protectoras}}{\text{conc. límite de especies agresivas}} \quad (1)$$

la (1) contempla sólo la faz cualitativa del fenómeno. Para lograr una expresión cuantitativa, se deben tener en cuenta los factores que inciden sobre cada especie en particular y

de esa forma plantear una expresión general.

La contribución de cada especie, en cuanto a su incidencia en la velocidad de corrosión del sistema del cual forma parte, está condicionada a:

1. La posibilidad de que solamente una fracción de la concentración total (c) contribuya efectivamente al sistema competitivo protección-corrosión. Esto obliga a introducir un coeficiente (α) particular para cada especie de un sistema determinado.

2. La acción específica de cada una de las especies, que puede ser modificada por las otras presentes en un cierto valor constante para cada sistema, y provocaría una variación lineal del efecto de la concentración específica de cada especie. Esto introduce un nuevo parámetro (p), que sumado a la concentración efectiva de cada especie daría el efecto real de cada una: ($\alpha c + p$) sería la concentración resultante. El significado de (p) varía según su signo y depende de la sustancia considerada: si se trata de un inhibidor, un valor de $p > 0$, significa que en el medio existe una cierta tendencia a proteger al metal que se manifiesta aun antes de ser agregado el inhibidor; un valor negativo de (p) indica que el medio tiene tendencia a la corrosión y es necesaria una cierta concentración de inhibidor para alcanzar la protección. Si se trata, en cambio de una especie agresiva, un valor positivo de p indica tendencia a la corrosión, en tanto que un valor negativo indica tendencia a la protección.

3. No debe suponerse que el efecto de cada especie sea, necesariamente directamente proporcional a la primera potencia de su concentración efectiva, definida por ($\alpha c + p$). Para obtener una expresión generalizada, se prevee la existencia de una cierta potencia (n), entera o fraccionaria, para cada especie. En consecuencia, cada sustancia contribuiría con $(\alpha c + p)^n$ al efecto competitivo protección-corrosión.

Ejemplo

Supóngase la existencia en un sistema determinado, de 2 especies agresivas, cuyas concentraciones son x e y , y de una sustancia protectora, cuya concentración es z . La "constante de protección" estará dada por la ecuación:

$$k = \frac{(\alpha_z \cdot z + z_0')^{l'}}{(\alpha_x \cdot x + x_0')^{n'} (\alpha_y \cdot y + y_0')^{m'}} \quad (2)$$

donde: α_z , α_x y α_y representan los respectivos coeficientes α ; z_0' , x_0' y y_0' los parámetros p ; n' , m' y l' , las potencias n .

La (2) podría extenderse a cuantas especies se desee; debe señalarse que no es necesario estudiar exhaustivamente todos los parámetros del sistema, pues en las constantes introducidas quedan involucrados todos los factores que se mantienen constantes. A continuación, se indicarán los pasos a seguir para calcular el valor de las constantes, previa transformación de la ecuación a su nivel de resolución experimental:

1. Sacando como factores comunes los coeficientes α :

$$\frac{\alpha_z^{l'} \left(z + \frac{z_0'}{\alpha_z}\right)^{l'}}{\alpha_x^{n'} \left(x + \frac{x_0'}{\alpha_x}\right)^{n'} \cdot \alpha_y^{m'} \left(y + \frac{y_0'}{\alpha_y}\right)^{m'}} \quad (2a)$$

2. Pasando los α al 2º miembro y haciendo:

$$\frac{z_0'}{\alpha_z} = z_0 \quad ; \quad \frac{x_0'}{\alpha_x} = x_0 \quad ; \quad \frac{y_0'}{\alpha_y} = y_0$$

resulta:

$$\frac{(z + z_0)^{l'}}{(x + x_0)^{n'} \cdot (y + y_0)^{m'}} = k \frac{\alpha_x^{n'} \cdot \alpha_y^{m'}}{\alpha_z^{l'}} = k' = \text{const} \quad (2b)$$

3. Extrayendo la raíz m' a ambos miembros:

$$\frac{(z + z_0)^{l'/m'}}{(x + x_0)^{n'/m'} \cdot (y + y_0)} = \sqrt[k']{k'} = k = \text{const} \quad (2c)$$

4. Haciendo $n'/m' = n$ $l'/m' = l$ resulta:

$$\frac{(z + z_0)^l}{(x + x_0)^n (y + y_0)} = k \quad (2d)$$

Con los valores experimentales, se pueden calcular las constantes de la ecuación (2d), pero no las de la (2) puesto que no se tienen los elementos para diferenciarlas. Luego, se resolverá la (2d).

Resolución

Se trata de una ecuación donde intervienen 3 factores (la resolución podría extenderse para casos de n factores).

Se planea una serie de experiencias, de modo tal que uno de ellos permanezca constante, z por ejemplo, y tomando distintos valores de otro dentro del rango conveniente, se determinan los valores correspondientes al tercer factor. A continuación, se toma otro valor fijo de z y se repite lo anterior; y así sucesivamente. Siendo z constante, la (2d) se transforma en:

$$(x + x_0)^n (y + y_0) = k (z + z_0)^l = k' \quad (3)$$

Suponiendo que los parámetros x_0 e y_0 sólo son significativos respecto a x e y cuando éstos son pequeños, se pueden realizar las siguientes simplificaciones:

1. Si y es pequeño, y_0 es significativo; en este caso x es grande y x_0 despreciable. La (3) se transforma en:

$$(y + y_0) x^n = k \quad (4a)$$

$$n \lg x + \lg (y + y_0) = \lg k' \quad (4b)$$

2. Si x es pequeño, x_0 es significativo; en este caso, y es grande e y_0 despreciable. Entonces:

$$(x + x_0)^n y = k \quad (5a)$$

$$n \lg (x + x_0) + \lg y = \lg k' \quad (5b)$$

3. En una zona intermedia de la curva, x e y son grandes respecto de x_0 e y_0 , respectivamente. Despreciando a estos últimos, la (3) queda:

$$x^n y = k \quad (6a)$$

$$n \lg x + \lg y = \lg k' \quad (6b)$$

Resolución: en la fig. 1, se ha trazado la curva correspondiente.

De la zona media de la curva (I) se toman 2 puntos y mediante la (6b) se calculan n y k .

De uno de los extremos de la curva (II), donde $y \rightarrow 0$, se saca un valor medio de y_0 utilizando la (4b).

Del otro extremo de la curva (III), donde $x \rightarrow 0$, se saca un valor medio de x_0 con la (5b).

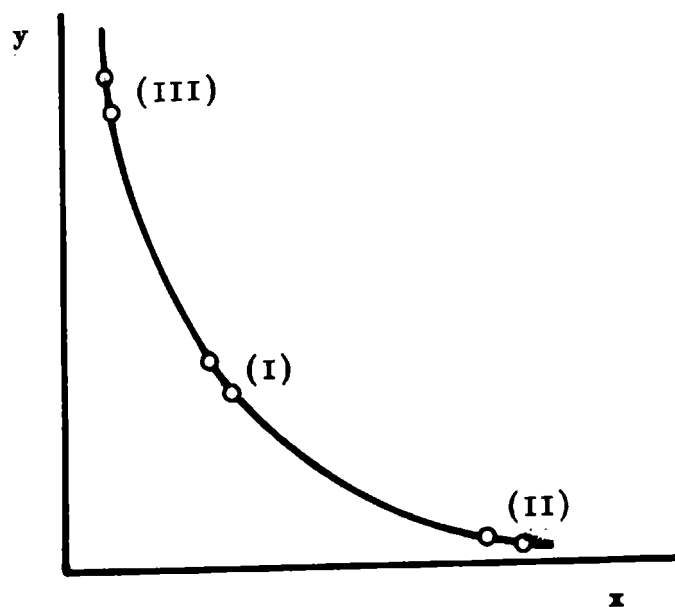


Fig. 1

Con los valores calculados de x_0 , y_0 y n y utilizando todos los pares de valores x - y obtenidos experimentalmente, se calcula el $\lg k'$ y su desviación media, la que dará idea de la aproximación de la ecuación deducida.

A continuación, se considerará el 2º miembro de la (2d):

$$(x + x_0)^n (y + y_0) = k (z + z_0)^l \quad (2d)$$

dado que se tienen los valores necesarios para calcular el 1er. miembro, se transforma a éste en una sola variable t , con lo cual la (2d) queda:

$$t = k (z + z_0)^l \quad (7)$$

Cuando el valor de z es suficientemente grande y suponemos a z_0 despreciable:

$$t = k z^l \quad (8a)$$

$$\lg t = \lg k + l \lg z \quad (8b)$$

Cuando z es pequeño y z_0 es significativo:

$$t = k (z + z_0)^l$$

$$\lg t = \lg k + l \lg (z + z_0) \quad (9)$$

Con 2 valores grandes de z , se calculan k y l por medio de la (8b); con valores pequeños de z , se calcula z_0 mediante la (9). Conocidos todos los valores de la (2d), se calcula $\lg k$ para todos los datos experimentales de x - y - z . La desviación media del $\lg k$ permite apreciar el grado de aproximación de la ecuación deducida.

Consideremos ahora el caso de un sistema constituido por 2 únicas especies, de las cuales una es protectora y la otra agresiva. La ecuación toma la forma:

$$(y + y_0) = k (x + x_0)^n \quad (10)$$

En este caso, no puede aplicarse íntegramente el razonamiento anterior, dado que x e y crecen o decrecen conjuntamente. Para resolverlo, se planteará los siguientes:

1. Cuando el valor de x es grande, el de y será grande y se supone a x_0 e y_0 despreciables. Entonces:

$$y = k x^n \quad (11a)$$

$$\lg y = \lg k + n \lg x \quad (11b)$$

2. Obtención de los valores de x_0 e y_0 : para valores pequeños de x e y , tiene validez la ecuación (10); derivando:

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} \simeq \frac{dy}{dx} = n k (x + x_0)^{n-1} \quad (12a)$$

$$\lg (x + x_0) = \frac{1}{n-1} (\lg y' - \lg n - \lg k) \quad (12b)$$

Para fines prácticos, se puede tomar, en lugar de y' ,

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_n - y_{n+1}}{x_n - x_{n+1}}$$

en lugar de x , un valor medio:

$$\bar{x} = \frac{x_n + x_{n+1}}{2}$$

y en lugar de y :

$$\bar{y} = \frac{y_n + y_{n+1}}{2}$$

Con dos pares de valores de x e y grandes, se calculan n y k de la (11b).

Con valores de $\Delta y/\Delta x$ y \bar{x} (para x e y pequeños) se calcula x_0 de la (12b).

Con el valor de \bar{y} correspondiente se calcula y_0 mediante la (10):

$$\lg (y + y_0) = \lg k + n \lg (x + x_0)$$

Conocidos x_0 , y_0 y n , se calcula $\lg k$ para todos los datos experimentales de x e y , y también su desviación media.

Como en los sistemas experimentales se expresaron las concentraciones o actividades en forma logarítmica, se grafica también en esa forma y los valores de $\Delta y/\Delta x$, \bar{x} e \bar{y}

quedan definidos así:

$$\frac{y}{x} = \frac{\text{antilg } Y_n - \text{antilg } Y_{n+1}}{\text{antilg } X_n - \text{antilg } X_{n+1}}$$

$$\bar{x} = \text{antilg} \left(\frac{X_n + X_{n+1}}{2} \right)$$

$$\bar{y} = \text{antilg} \left(\frac{Y_n + Y_{n+1}}{2} \right)$$

donde X e Y son los logaritmos de x e y, respectivamente.

APLICACIONES

I. Sistema pH - cromato - cloruro.

Los umbrales de protección hallados experimentalmente, se consignan en la siguiente tabla:

	pH	pCl ⁻ pCrO ₄ ⁼ :1	pCl ⁻ pCrO ₄ ⁼ :2	pCl ⁻ pCrO ₄ ⁼ :3
(IIIa)	10,00	2,00	2,75	3,50
(IIIb)	9,00	2,25	3,00	3,75
(Ia)	8,50	2,50	3,25	---
(Ib)	8,25	2,75	3,50	---
(IV)	8,00	3,00	3,75	---
(IIa)	7,75	3,50	---	---
(IIb)	7,50	4,00	---	---

Primeramente, se resolverá con un valor constante de pCrO₄⁼; se elige, por ejemplo, pCrO₄⁼ = 1.

Los dos puntos medios son Ia y Ib (ver tabla). Se cal-

culan n y k' de la (6b):

$$\begin{aligned}\lg y &= \lg k' - n \lg x \\ - 1,50 &= \lg k' + n 8,50 \\ - 2,75 &= \lg k' + n 8,25\end{aligned}$$

Resulta:

$$\begin{aligned}n &= 1 \\ \lg k' &= - 11\end{aligned}$$

Para el cálculo de y_0 se eligen los puntos extremos (IIa) y (IIb) (ver tabla). La (4b) puede escribirse:

$$\lg (y + y_0) = \lg k' - n \lg x$$

Para el punto (IIa):

$$\begin{aligned}\lg y &= - 3,50 & y &= 3,16 \cdot 10^{-4} \\ \lg x &= - 7,75 \\ \lg [(3,16 \cdot 10^{-4}) + y_0] &= - 11 + 7,75 \\ y_{0a} &= 2,46 \cdot 10^{-4}\end{aligned}$$

Para el punto (IIb):

$$\begin{aligned}\lg y &= - 4 & y &= 1 \cdot 10^{-4} \\ \lg x &= - 7,50 \\ \lg [(1 \cdot 10^{-4}) + y_0] &= - 1,1 + 7,50 \\ y_{0b} &= 2,16 \cdot 10^{-4}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\overline{y_0} &= \frac{1}{2} (y_{0a} + y_{0b}) = \frac{1}{2} (2,46 + 2,16) 10^{-4} = \\ &= 2,31 \cdot 10^{-4}\end{aligned}$$

Para el cálculo de x_0 se eligen los puntos (IIIa) y (IIIb). Aplicando la (5b):

$$\lg (x + x_0) = \frac{1}{n} (\lg k' - \lg y)$$

(IIIa):

$$\lg x = - 10,00 \quad x = 1 \cdot 10^{-10}$$

$$\lg y = - 2$$

$$\lg (1 \cdot 10^{-10} + x_0) = - 11 + 2$$

$$x_{0a} = 0,9 \cdot 10^{-9}$$

(IIIb):

$$\lg x = - 9,00 \quad x = 1 \cdot 10^{-9}$$

$$\lg y = - 2,25$$

$$\lg (1 \cdot 10^{-9} + x_0) = - 11 + 2,25$$

$$x_{0b} = 0,78 \cdot 10^{-9}$$

$$\bar{x}_0 = \frac{1}{2} (x_{0a} + x_{0b}) = \frac{1}{2} (0,90 + 0,78) 10^{-9} = 0,84 \cdot 10^{-9}$$

Los valores hallados son:

$$x_0 = 0,84 \cdot 10^{-9}$$

$$y_0 = 2,31 \cdot 10^{-4}$$

$$n = 1$$

El cálculo de $\lg \bar{k}'$ (medio) se realiza con la ecuación:

$$(y + y_0) (x + x_0)^n = k'$$

$$(y + 2,31 \cdot 10^{-4}) (x + 0,84 \cdot 10^{-9}) = k'$$

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

Resultados

Punto	lg k'
III _a	- 11,02
III _b	- 10,97
I _a	- 10,87
I _b	- 10,87
IV	- 10,88
II _a	- 10,99
II _b	- 10,97

Valor medio de $\lg k' = - 10,94 \pm 0,06 = \lg \bar{k}'$

Esto indica que la desviación media entre los valores obtenidos por la función deducida y los experimentales es de 0,06 unidades logarítmicas. Como en las experiencias se trabajó en rangos de 0,25 unidades logarítmicas, el valor puede considerarse satisfactorio.

Cálculo de z_0 :

a) Cálculo de k y l: se necesitan dos valores de cromato altos; se tomarán $pCrO_4^{= 1}$ y $pCrO_4^{= 2}$, y se elegirán los puntos III_a. Utilizando la(8b), tenemos:

para $CrO_4^{= 1}$	para $CrO_4^{= 2}$
$\lg z = - 1$	$\lg z = - 2$
$z = 10^{-1}$	$z = 1 \cdot 10^{-2}$
$\lg x = - 10$	$\lg x = - 10$
$x = 1 \cdot 10^{-10}$	$x = 1 \cdot 10^{-10}$
$\lg y = - 2,0$	$\lg y = - 2,75$
$y = 1 \cdot 10^{-2}$	$y = 1,78 \cdot 10^{-3}$

Utilizando la (8b):

$$\lg t = \lg k + l \lg z$$

se puede escribir:

$$n \lg (x + x_0) + \lg (y + y_0) = \lg k + l \lg z$$

Reemplazando por los valores numéricos para $pCrO_4^{= 1}$ y para $pCrO_4^{= 2}$:

$$\lg (1 \cdot 10^{-10} + 0,84 \cdot 10^{-9}) + \lg (1 \cdot 10^{-2} + 2,31 \cdot 10^{-4}) =$$

$$= \lg k + 1 \quad (-1)$$

$$\lg (1 \cdot 10^{-10} + 0,84 \cdot 10^{-9}) + \lg (1,78 \cdot 10^{-3} + 2,31 \cdot 10^{-4}) =$$

$$= \lg k + 1 \quad (-2)$$

resolviendo:

$$\lg k = - 10,313$$

$$l = 0,706$$

b) Cálculo de z_0 : se elige el punto IIIa para el valor de $pCrO_4 = 3$:

$$\lg z = - 3 \quad z = 10^{-3}$$

$$\lg x = - 10 \quad x = 10^{-10}$$

$$\lg y = - 3,50 \quad y = 3,16 \cdot 10^{-4}$$

Utilizando la (9b):

$$\lg (z + z_0) = \frac{1}{l} (\lg t - \lg k)$$

Reemplazando:

$$\lg t = \lg (1 \cdot 10^{-10} + 0,84 \cdot 10^{-9}) +$$

$$+ \lg (3,16 \cdot 10^{-4} + 2,31 \cdot 10^{-4}) = - 12,290$$

$$\lg (10^{-3} + z_0) = \frac{1}{0,706} (-12,290 + 10,313)$$

Resolviendo:

$$z_0 = 5,9 \cdot 10^{-4}$$

Cálculo de $\lg k$ medio: utilizando la fórmula general

$$\lg k = n \lg (x + x_0) + \lg (y + y_0) - l \lg (z + z_0)$$

$$n = 1$$

$$l = 0,706$$

$$x_0 = 0,84 \cdot 10^{-9}$$

$$y_0 = 2,31 \cdot 10^{-4}$$

$$z_0 = 5,90 \cdot 10^{-4}$$

Se aplica con todos los valores hallados experimentalmente:

Punto	lg k		
	pCrO ₄ ⁼ = 1	pCrO ₄ ⁼ = 2	pCrO ₄ ⁼ = 3
IIIa	- 10,31	- 10,32	- 10,31
IIIb	- 10,29	- 10,29	- 10,25
Ia	- 10,28	- 10,24	
Ib	- 10,25	- 10,27	
IV	- 10,27	- 10,26	
IIa	- 10,30		
IIb	- 10,28		

Valor medio lg k = - 10,28 ± 0,02 = lg K

La dispersión ± 0,02 indica que la función tiene buena aproximación.

Luego, la función final es:

$$\begin{aligned} \lg \left[(\text{H}^+) + 8,40 \cdot 10^{-10} \right] + \lg \left[(\text{Cl}^-) + 2,31 \cdot 10^{-4} \right] = \\ = -10,28 + 0,706 \cdot \lg \left[(\text{CrO}_4^{=}) + 5,90 \cdot 10^{-4} \right] \end{aligned}$$

Llevándola a una expresión operacional:

$$\begin{aligned} \lg \left[(\text{H}^+) + 8,40 \cdot 10^{-10} \right] + \lg \left[(\text{Cl}^-) + 2,31 \cdot 10^{-4} \right] - \\ - 0,706 \lg \left[(\text{CrO}_4^{=}) + 5,90 \cdot 10^{-4} \right] \geq - 10,28 \\ \text{(Protección)} \end{aligned}$$

y aproximando, tenemos

$$0,71 \lg[(\text{CrO}_4^{=}) + 5,9 \cdot 10^{-4}] - \lg[(\text{H}^+) + 8,4 \cdot 10^{-10}] - \\ - \lg[(\text{Cl}^-) + 2,3 \cdot 10^{-4}] \geq 10,3 \\ \text{(Protección)}$$

II. Sistema pH - cromato.

Punto	pCrO ₄ ⁼	pH
1	0	7,25
2	1	7,50
3	2	8,00
4	3	8,75
5	4	--

Cálculo de n y k: aplicando la (11b) a los puntos 1 y 2, y haciendo $x = \text{CrO}_4^{=}$ e $y = \text{H}^+$:

$$\lg x_1 = 0 \quad \lg x_2 = -1 \\ \lg y_1 = -7,25 \quad \lg y_2 = -7,50 \\ -7,25 = \lg k + n(0) \\ -7,50 = \lg k + n(-1)$$

$\lg k = -7,25$ $n = 0,25$

Cálculo de x_0 : Aplicando la (12b) a los puntos 3 y 4:

$$\lg x_3 = -2 \quad x_3 = 10^{-2} \quad \lg x_4 = -3 \quad x_4 = 10^{-3} \\ \lg y_3 = -8 \quad y_3 = 10^{-8} \quad \lg y_4 = -8,75 \quad y_4 = 1,78 \cdot 10^{-9}$$

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = y' = \frac{y_3 - y_4}{x_3 - x_4} = \frac{1,00 \cdot 10^{-8} - 0,18 \cdot 10^{-8}}{1,00 \cdot 10^{-2} - 0,10 \cdot 10^{-2}} = 9,10 \cdot 10^{-7}$$

$$\lg y' = -6,04$$

$$\bar{x} = \text{antilog} \frac{(-2 \ -3)}{2} = \text{antilog} - 2,5 = 3,16 \cdot 10^{-3}$$

$$\bar{y} = \text{antilog} \frac{(-8,00 \ -8,75)}{2} = \text{antilog} - 8,375 = 4,22 \cdot 10^{-9}$$

$$\lg (\bar{x} + x_0) = \frac{1}{n-1} [\lg y' - \lg n - \lg k]$$

$$\lg (3,16 \cdot 10^{-3} + x_0) = \frac{1}{0,25 - 1} (-6,04 + 0,602 + 7,25)$$

$$\underline{x_0 = 6,40 \cdot 10^{-4}}$$

Cálculo de y_0 : Tomando la (10) en forma logarítmica:

$$\lg (y + y_0) = \lg k + n \lg (x + x_0)$$

eligiendo:

$$y = \bar{y} = 4,22 \cdot 10^{-9}$$

$$x = \bar{x} = 3,16 \cdot 10^{-3}$$

$$\lg (4,22 \cdot 10^{-9} + y_0) = -7,25 + 0,25 (3,16 \cdot 10^{-3} + 6,40 \cdot 10^{-4})$$

$$\underline{y_0 = 1,02 \cdot 10^{-8}}$$

Cálculo del valor medio de $\lg k$: con los valores hallados de

$$x_0 = 6,40 \cdot 10^{-4}$$

$$y_0 = 1,02 \cdot 10^{-8}$$

$$n = 0,25$$

aplicando la ecuación $\lg (y + y_0) - n \lg (x + x_0) = \lg k$

para todos los valores, se obtienen los siguientes resultados:

Punto	$\lg k$
1	- 7,18
2	- 7,17
3	- 7,20
4	- 7,21

$$\lg \bar{k} = - 7,19 \pm 0,02$$

Esto indica una buena aproximación de la función.

La ecuación final es:

$$\lg \left[(\text{H}^+) + 1,02 \cdot 10^{-8} \right] - 0,25 \lg \left[(\text{CrO}_4^{=}) + 6,40 \cdot 10^{-4} \right] \geq -7,19$$

(Protección)

Multiplicando por -1, y aproximando:

$$0,25 \lg \left[(\text{CrO}_4^{=}) + 6,4 \cdot 10^{-4} \right] - \lg \left[(\text{H}^+) + 1,0 \cdot 10^{-8} \right] \geq 7,2$$

REFERENCIAS

1. Vetere, V. y E. Rozados.- Estudio del poder inhibidor de los cromatos por técnicas potencioestáticas y galvanostáticas. Determinación de umbrales de protección. LE-MIT, 3-1971, 201-214 (Serie II, nº 193).

Abstracts of Papers in this Issue

Bastida R. O. and M. R. Torti

U.D.C. 591.5 + 591.65

BORING ORGANISMS OF THE ARGENTINE COASTS. I. THE PRESENCE OF LYRODUS PEDICELLATUS (QUATREFAGES, 1849) (MOLLUSCA, TEREDINIDAE) IN THE PORT OF MAR DEL PLATA. KEY TO THE SOUTH AMERICAN SPECIES.

LEMIT (La Plata, Argentina), 3-1971, 1/23 (Serie II, nº 186)

In the present study, Lyrodus pedicellatus (Quatrefages, 1849) is mentioned to be found for the first time in Argentine coasts. This species, recently collected at the port of Mar del Plata and surrounding areas, was previously known for Brasil, as its southern limit of distribution in America.

Observations in natural environment and in aquarium demonstrates that this wood-borer is perfectly adapted to the ecological conditions of this new area.

This work also includes a table with the valid names and localities of the 17 species actually known for South American coasts, and a key for its taxonomic identification.

Bastida R. O. and M. R. Torti

U.D.C. 591.5 + 591.65

BORING ORGANISMS OF THE ARGENTINE COASTS. II. THE PRESENCE OF LIMNORIA (LIMNORIA) TRIPUNCTATA MENZIES 1951 (ISOPODA LIMNORIIDAE) IN THE PORT OF MAR DEL PLATA.

LEMIT (La Plata, Argentina), 3-1971, 25/43 (Serie II, nº 187)

Limnorid isopods along South American coasts are scarcely known. The present paper is one of a series that deals with the study of boring organisms of the argentine coasts. For the first time Limnoria (Limnoria) Tripunctata Menzies, 1951 is mentioned for argentine waters (Mar del Plata's harbour), thus extending the geographical distribution of this species farther South in the Atlantic Ocean.

This species is redescribed and illustrated, including some appendages not considered by earlier authors. A brief history of the knowledge of this family in South America is mentioned.

Some preliminary aspects of its reproductive cycle in relation with water temperature is also considered.

C.D.U. 591.5 + 591.65

Bastida R. O. y M. R. Torti

LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES DE LAS COSTAS ARGENTINAS. I. LA PRESENCIA DE LIRODUS PEDICELLATUS (QUATREFAGES, 1849) (MOLLUSCA, TEREDINIDAE) EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA. CLAVE PARA LA IDENTIFICACION DE LAS ESPECIES SUDAMERICANAS

LEMIT (La Plata, Argentina), 3-1971, 1/23 (Serie II, n° 186)

El presente trabajo trata sobre el hallazgo en Mar del Plata de Lyrodus pedicellatus (Quatrefages, 1849), nueva cita para la malacofauna argentina, con lo que se amplía el rango de distribución geográfica de la misma. Observaciones en el medio natural y en acuario han demostrado que se trata de una especie muy frecuente, perfectamente adaptada a las condiciones ecológicas de esta nueva área.

Con los datos bibliográficos existentes se ha confeccionado una tabla donde se incluyen los nombres válidos y las localidades en las que se encontraron Teredínidos en Sud América, y una clave para su identificación taxonómica.

C.D.U. 591.5 + 591.65

Bastida R. O. y M. R. Torti

LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES DE LAS COSTAS ARGENTINAS. II. LA PRESENCIA DE LIMNORIA (LIMNORIA) TRIPUNCTATA MENZIES, 1951, (ISOPODA LIMNORIIDAE) EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA.

LEMIT (La Plata, Argentina), 3-1971, 25/43 (Serie II, n° 187)

Se hace referencia al hallazgo en Mar del Plata de Limnoria (Limnoria) tripunctata Menzies, 1951, nueva cita para la isopodofauna argentina.

Queda así notablemente ampliada el área de distribución de esta especie, cuyo registro más austral en Sud América es Carúpano, Venezuela.

Se incluye además una redescrición de la especie y algunas observaciones preliminares sobre ciertos aspectos de su biología.

Bastida R. O. and M. R. Torti

U.D.C. 591.5

PRELIMINARY STUDIES OF THE FOULING COMMUNITIES AT PUERTO BELGRANO.

LEMIT (La Plata, Argentina), 3-1971, 45/75 (Serie II, nº 188)

The present paper deals on preliminary studies of the fouling communities at Puerto Belgrano (38°54' S, 62°06' W). For the first time fouling investigations on experimental raft were carried in this important harbour area.

The characteristics of the benthic communities are considered after 6 and 12 months of immersion and biological and hydrological aspects of Puerto Belgrano and Mar del Plata are compared.

Based on these general observations a wide investigation plan will be carried in the future, dealing on biological and chemical aspects of marine fouling as the one made previously in the Port of Mar del Plata.

Rascio V. and J. J. Caprari

U.D.C. 667.613:667.622.5

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF ANTIFOULING PAINT PROPERTIES.
IV. INFLUENCE OF THE INERT PIGMENT.

LEMIT (La Plata, Argentina), 3-1971, 77/147 (Serie II, nº 189)

Antifouling paints were tested in an experimental raft so that to establish the influence of different inert pigments on the toxicity of the film. Some other variables such as the type of plasticizer, the rosin/plasticizer ratio, the type of toxic and the percentage of inert pigment were simultaneously studied.

The use of calcium carbonate (chalk) as inert pigment give better performance than other extenders as ferric oxyde or magnesium silicate (talc). Some of that samples show after one year of immersion, lower degree of fixation than paints pigmented with toxics only. Specially two of the paints pigmented with cuprous oxyde-zinc oxyde-chalk still had good performance after 600 days.

Bastida R. O. y M. R. Torti

C.D.U. 591.5

ESTUDIO PRELIMINAR SOBRE LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS DE
PUERTO BELGRANO (ARGENTINA)

LEMIT (La Plata, Argentina), 3-1971, 45/75 (Serie II, nº 188)

El presente trabajo es un estudio preliminar de las comunidades incrustantes sobre balsa experimental en Puerto Belgrano (38° 54' S, 62° 06' W), uno de los puertos de mayor importancia en el país.

Las observaciones se realizaron sobre paneles sumergidos durante seis y doce meses, y con estos datos se planificaron las investigaciones periódicas que ya han comenzado.

También fueron comparadas las características ambientales y ciertos rasgos particulares de las comunidades incrustantes de Puerto Belgrano y el puerto de Mar del Plata.

Rascio V. y J. J. Caprari

C.D.U. 667.613: 667.622.5

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS
ANTIINCRUSTANTES. IV. INFLUENCIA DEL TIPO DE INERTE

LEMIT (La Plata, Argentina), 3-1971, 77/147 (Serie II, nº 189)

Formulaciones antiincrustantes fueron estudiadas mediante ensayos en balsa de 20 meses de duración, con el fin de establecer la influencia del tipo de inerte utilizado sobre las propiedades tóxicas de la película. Otras variables, tales como el plastificante empleado, la relación colofonia/plastificante, el tipo de tóxico y la relación tóxico/inerte son estudiadas simultáneamente.

El empleo de tiza ha proporcionado pinturas cuya eficiencia supera a la de las formulaciones, con óxido férrico y talco; algunas muestras presentan, luego de 375 días de inmersión, un grado de fijación de fouling (0, 0-1 y 1) igual o inferior al de testigos preparados exclusivamente con pigmentos tóxicos. Dos pinturas, pigmentadas con óxido cuproso -óxido de cinc-tiza cumplen 600 días de inmersión con fijación 1.

U.D.C. 543.426

Miniussi C. L. and R. H. Pérez

THE X RAY FLUORESCENCE APPLIED TO THE ANALYSIS OF ANTIFOULING PAINTS. II. DETERMINATION OF MERCURY

LEMIT (La Plata, Argentina), 5-1971, 149/159 (Serie II, nº 190)

In a previous work, the applicability of X ray fluorescence to the determination of cooper and arsenic in antifouling paints was thoroughly studied.

In the present work the same method is applied to the determination of mercury. The sample is in a first step dissolved in nitric acid and then the concentration of mercury is determined by comparison with synthetic solutions using bismuth as internal standard. Chrome anode and lithium fluoride crystal are used and L_{α} line is read for both mercury and bismuth.

The absolute error when determining mercury in samples containing high concentration of mercury oxyde (about 8 %) is not more than 0,12 %.

U.D.C. 667.613.3

Pinilla A.

PROPERTIES OF HIGH THICKNESS BITUMINOUS COATINGS

LEMIT (La Plata, Argentina), 3-1971, 161/180 (Serie II, nº 191)

The present paper deals about the properties, uses and characteristics of thick film protective bituminous coatings. Asphaltic mastic coatings used as protection in tanks, floors, and any other surface exposed to chemical agents are described. This coatings are applied in very thick films (10 mm or more) and are widely used in the protection of metals, mortars and concrete.

Then a description of asphaltic emulsions follows. This emulsions are used as moderate thick coatings (1-2 mm) in mainly civil engineering works where a low cost, and long protection treatment is necessary.

Finally the properties and applications of epoxi coal-tar coatings are mentioned. This coatings applied as films of about 300-600 microns are exceptionally resistant to chemical agents and are widely used for protection of many materials.

C.D.U. 543.426

Miniussi C. L. y R. H. Pérez

APLICACION DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X AL ANALISIS DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. II. DETERMINACION DE MERCURIO

LEMIT (La Plata, Argentina), 3-1971, 149/159 (Serie II, nº 190)

En un trabajo anterior se estudió la aplicación de la fluorescencia de Rayos X a la determinación conjunta de cobre y arsénico. En éste se estudia la determinación de mercurio en el mismo material. La muestra se lleva a solución acuosa mediante un ataque con ácido nítrico a reflujo y se determina la concentración de mercurio por comparación con soluciones patrones sintéticas usando como standard interno bismuto. Se trabaja con ánodo de cromo, cristal fluoruro de litio, y se lee el pico $L\alpha$, tanto para el mercurio como para el bismuto.

Para las muestras de mayor concentración (8 % en HgO) el error absoluto no supera el 0,12 %.

C.D.U. 667.613.3

Pinilla A.

REVESTIMIENTOS PROTECTORES DE GRAN ESPESOR DE BASE BITUMINOSA

LEMIT (La Plata, Argentina), 3-1971, 161/180 (Serie II, nº 191)

En este trabajo se describen las propiedades, usos y características de revestimientos protectores de gran espesor de base bituminosa, empleados en nuestro medio. Se mencionan revestimientos de mástic asfáltico aplicado en caliente, en grandes espesores (10 mm y mayores) empleados como superficies de pisos industriales, cubiertas de paredes en tanques, etc., caracterizados por su impermeabilidad, inercia química y durabilidad frente a los agentes agresivos para el hormigón de cemento portland o los metales.

Seguidamente se describen las emulsiones de base asfáltica empleadas como cubiertas de moderado espesor (1 a 2 mm) y las propiedades y aplicaciones de los revestimientos epoxi bituminosos de 100 % de sólidos, aplicados en espesores de 300 a 600 micrones.

U.D.C. 667.638.2

Bruzzoni W. O.

ZINC RICH PRIMERS WITH ORGANIC BINDERS

LEMIT (La Plata, Argentina), 3-1971, 181/200 (Serie II, nº 192)

Zinc rich primers with seven different binders were prepared. Three primers were obtained from each vehicle; one pigmentd only with zinc dust; in the other two, part of the zinc was replaced by 5 and 10 per cent respectively of high leafing aluminium. The primers were applied to low carbon steel plates, previously sandblasted, and submitted to raft trials, Weather-Ometer, salt fog and exterior exposure test.

The necessity of a very impermeable film of a boot top-ping paint on the primers for a good anticorrosion protection was established. The primers show satisfactory behaviour in not contaminated environment even if they were not protected with top paints.

U.D.C. 620.197

Vetere V. and Rozados E.

STUDY OF INHIBITION POWER OF CHROMATES BY POTENCIOSTATIC AND GALVANOSTATIC TECHNIQUES. DETERMINATION OF PROTECTION LEVELS

LEMIT (La Plata, Argentina), 3-1971, 201/214 (Serie II, nº 113)

There are several ways to reduce the corrosion rate of metals. One of them is to modify the conditions of the medium. This may be done by adding substances which retard the corrosion process. This substances are called inhibitors. The chromates are widely used in cooling systems, steam boilers, etc.

In this study, there have been determined protection levels for the chromate-pH and chromate-pH-chloride systems by means of polarization curves traced by the potentiostatic method and with a rapid galvanostatic test. Chromate critical concentrations were found so that to assure the protection of the system as a function of pH and pH-chloride respectively. The metal used in the experiences was iron rod.

C.D.U. 667.638.2

Bruzzoni W. O.

PINTURAS ANTICORROSIVAS A BASE DE POLVO DE CINCO CON VEHICULO ORGANICO

LEMIT (La Plata, Argentina), 3-1971, 181/200 (Serie II, nº 192)

Se estudian primers de cinc elaborados con siete vehiculos diferentes. Con cada vehiculo se prepararon tres pinturas: una pigmentada sólo con cinc, y dos en las que se sustituyó parcialmente dicho pigmento con 5 y 10 % de aluminio de alto "leafing". Se aplicaron sobre paneles de acero arenados y se ensayaron a la intemperie, en inmersión en agua de mar y en laboratorio.

Se concluye que para lograr buena protección es necesario tener muy en cuenta las condiciones ambientales al formular sistemas que incluyen primers de cinc. En clima marino deberán ser recubiertos con una película de alta impermeabilidad; en ambientes menos contaminados no requieren protección ulterior. El aluminio evita la formación de ampollas y de productos de corrosión del cinc.

C.D.U. 620.197

Vetere V. y Rozados E.

ESTUDIO DEL PODER INHIBIDOR DE LOS CROMATOS POR TECNICAS POTENCIOSTATICA Y GALVANOSTATICA. DETERMINACION DE UMBRALES DE PROTECCION

LEMIT (La Plata, Argentina), 3-1971, 201/214 (Serie II, nº 113)

La velocidad de corrosión de los metales puede ser reducida modificando las condiciones del medio agresivo. Esto puede lograrse mediante el agregado de inhibidores, que en bajas concentraciones disminuyen efectivamente la velocidad de corrosión. Los cromatos pertenecen a los denominados inhibidores anódicos o pasivantes.

Mediante el trazado de curvas de polarización por las técnicas potencioestática y galvanostática, se determinaron umbrales de protección para los sistemas cromato-pH y cromato-pH-cloruro. Se hallaron las concentraciones críticas de cromato que aseguran la protección del sistema en función de la concentración de H^+ en un caso y de Cl^- en el otro.

U.D.C. 620.197

Vetere V., E. Rozados and O. S. Eugeni

STUDY OF INHIBITORS. DETERMINATION OF THE REPRESENTATIVE
FUNCTION OF PROTECTION LEVELS.

Lemit (La Plata, Argentina), 3-1971, 215/232 (Serie II, n° 194)

In a previous work, the protection levels of chromates were determined as a function of pH and pH-chloride systems.

The finality of this study is to deduce by means of the practical data then obtained, general expressions to interpret the behaviour of each species in the corrosive medium.

It is also indicated the methodology of the experimental realization and the mechanism for the resolution of the equations.

C.D.U. 620.197

Vetere V., E. Rozados y O. S. Eugeni

ESTUDIO SOBRE INHIBIDORES. DETERMINACION DE LA FUNCION REPRESENTATIVA DE LOS UMBRALES DE PROTECCION

LEMIT (La Plata, Argentina), 3-1971, 215/232 (Serie II, nº 194)

En el estudio realizado sobre el poder inhibidor de los cromatos, se determinaron umbrales de protección, es decir, las concentraciones críticas de inhibidor que aseguran la protección de los sistemas considerados.

El objeto de este trabajo es deducir, a partir de los datos experimentales hallados en el estudio de los sistemas cromato-pH y cromato-pH-cloruro, expresiones generales que interpreten el comportamiento de cada una de las especies que constituyen el medio en circunstancias de corrosión. Se indican, además, la metodología de la realización experimental y el mecanismo de resolución de las ecuaciones.

ESTUDIOS REALIZADOS POR LAS DIVISIONES CORROSION Y PINTURAS
DEL LEMIT ENTRE 1948 Y 1971

I. Estudios sobre propiedades de pinturas y barnices

1. Barnices para exterior (Estudio comparativo de productos de industria nacional). Giovambattista, N. LEMIT, Serie II, n° 30, 1948.
2. Pinturas emulsionadas para interior (Estudio comparativo de productos de industria nacional). Giovambattista, N. LEMIT, Serie II, n° 35, 1950.
3. Barnices para exterior. Nota complementaria. Rascio, V. J. D. LEMIT, Serie II, n° 35, 1950.
4. Esmaltes comunes y sintéticos (Estudio comparativo de productos de industria nacional). Rascio, V. J. D., Zapico, E. H., Fernández, C. U. LEMIT, Serie II, n° 40, 1951. Cit. en Chem. Abst., 46, 3296a, 1952; V Congreso Sudamericano de Química, Lima, Perú, 1951.
5. Pinturas preparadas para exterior (Estudio comparativo de productos de industria nacional). Rascio, V. J. D., Zapico, E. H. y Fernández, C. U. LEMIT, Serie II, n° 53, 1954.
6. Influencia de los componentes de las pinturas emulsionadas sobre la resistencia a la abrasión húmeda. Bruzzoni, W. O. LEMIT, Serie II, n° 56, 1954.
7. Lacas para automóviles (Estudio comparativo de productos de industria nacional). Rascio, V. J. D., Bruzzoni, W. O. LEMIT, Serie II, n° 65, 1956; Industria y Química, 17, (12), 777, 1956; 8as. Sesiones Químicas Argentinas, La Plata, 1956, 12.
8. Pinturas anticorrosivas (Estudio comparativo de productos de industria nacional). Rascio, V. J. D., Bruzzoni, W. O. LEMIT, Serie II, n° 78, 1958; Rev. Soc. Quím. México, IV, (2), 52, 1960; 9as. Sesiones Químicas Argentinas, San Juan, 1958, 18; cit. en The Engineering Index, 1 166, 1961.
9. Influencia de los pigmentos blancos sobre la calidad y durabilidad de las pinturas al aceite. I. Vehículo a base de aceites secantes. Rascio, V. J. D., Bruzzoni, W. O. LEMIT, Serie II, n° 79, 1960; Industria y Química, 19, (5), 343,

- 1959; Rev. Soc. Quím. México, III, (3), 233, 1959 (resumen); cit. en Peintures, Pigments, Vernis (Francia), 36, 603, 1960.
10. Correlación entre diversas características de pinturas. Mestanza, M., Rascio, V. J. D. Informaciones IRAM, 23, (1), 6, 1959.
 11. Medida de brillo de películas de pintura. Rascio, V. J. D. Presentado a las 10as. Sesiones Químicas Argentinas, Tucumán, 1960, (inédito).
 12. Comportamiento de las pinturas anticorrosivas en la protección de estructuras de acero. Rascio, V. J. D., Bruzzoni, W. O. LEMIT, Serie II, nº 89, 1963; Revista de Ingeniería, 10, (39), 15, 1962; Industria y Química, 22, (4), 225, 1962; cit. en Peintures, Pigments, Vernis, (Francia), 37, 105, 1961.
 13. Poder anticorrosivo de pigmentos para pinturas. Rascio, V. J. D., Bruzzoni, W. O. LEMIT, Serie II, nº 80, 1960; Industria y Química, 22, (4), 225, 1962; Rev. Soc. Quím. México, 3, (3), 233, 1959 (resumen).
 14. Esmaltes a base de resinas epoxy esterificadas con ácidos grasos de aceite de linaza. Bruzzoni, W. O. Revista de Ingeniería, 10, (39), 7, 1962.
 15. Caracteristiques du liant ayant agi sur le pouvoir inhibiteur des peintures anticorrosion. Rascio, V. J. D. Peintures, Pigments, Vernis, (Francia), 38, (5), 254, 1962.
 16. Pinturas anticorrosivas: estudio de las características del vehículo que influyen sobre su poder inhibitor. Rascio, V. J. D. Industria y Química, 23, (4), 301, 1963; Revista de Ingeniería, 11, (41), 99, 1963.
 17. Peintures anticorrosion, à base de resines epoxydes esterifiées avec des acides gras de l'huile de lin. Rascio, V. J., Bruzzoni, W. O. Compte Rendu, 1er. Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures, Cannes (Francia), 209, 1964; LEMIT, Serie II, nº 114, 1967.
 18. Influence des conditions atmosphériques sur le comportement des peintures anticorrosion. Rascio, V. J. D. Compte Rendu, 1er. Congrès International de la Corrosion Marine et des salissures, Cannes (Francia), 351, 1954.

19. Pinturas anticorrosivas a base de caucho clorado. Rascio, V. J. D. Presentado al 2º Congreso Latinoamericano de Ingeniería Química, San Juan, Puerto Rico, 1965 (inérito).
 20. Comportamiento en servicio y en ensayos de laboratorio de pinturas para demarcación de franjas divisorias de tránsito. Bruzzoni, W. O., Rascio, V. J. D., Tricerri, J. O. LEMIT, Serie II, nº 167, 1970 (Trabajo realizado en 1964).
 21. Escala de cuarteado y agrietado de películas de pintura. Rascio, V. J. D. LEMIT, Serie II, nº 109, 1967.
 22. Medida de color. Su aplicación a la valoración de las modificaciones de la capacidad decorativa de películas de pintura. Bruzzoni, W. O. y Giunta, J. F. Comunicación al XI Simposio sobre Alterabilidad de Materiales, La Plata, 1971.
 23. Pinturas anticorrosivas transformadoras de óxido. Estudio por medio de Rayos X. Bruzzoni, W. O., Iñiguez Rodríguez, A. M. (en ejecución).
 24. Procedimiento para el ensayo biológico de pinturas al agua tipo emulsión. Borlando, L. A. IX Congreso Latinoamericano de Química, San Juan, Puerto Rico, 1965; LEMIT, 2-1971, 125 (trabajo realizado por la Sección Ensayos Biológicos).
- II. Estudios sobre pinturas marinas (Por convenio con la Armada Argentina y con subsidios del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires).
25. Protección contra la corrosión submarina y organismos incrustantes. Rascio, V. J. D. Comunicación presentada al IV Simposio sobre Alterabilidad de Materiales, La Plata, 1966; Corrosión (Boletín del Cearcor), 1, (3), 2, 1966 y 2, 4, 2, 1967.
 26. Protección contra la corrosión submarina y organismos incrustantes, II. Pinturas antifouling. Rascio, V. J. D. Comunicación presentada al IV Simposio sobre Alterabilidad de Materiales, La Plata, 1966. Corrosión (Boletín del Cearcor), 2, (5), 2, 1967.

27. Aplicaciones de la espectrofotometría infrarroja al análisis del vehículo de pinturas anticorrosivas marinas. Gramain, P., Rascio, V. J. D. LEMIT, Serie II, nº 117, 1967; Industria y Química, 25 (5-6), 370, 1967; Rev. Soc. Quím. México, 12, (2), 68 B, 1968. Peintures, Pigments, Vernis (Francia), 43, (12), 808, 1967.
28. Correlación entre ensayos de laboratorio y comportamiento en servicio de pinturas anticorrosivas marinas. Rascio, V. J. D., Caprari, J. J. LEMIT, Serie II, 1967 (copia mimeografiada). Citado en Informaciones IRAM, con el título: Pinturas marinas, normas en función, calidad y economía, 32, (2), 13, 1968.
29. Peintures anticorrosion pour la protection de carènes de navires. Rascio, V. J. D. Compte Rendu, 2nd. International Congress on Marine Fouling and corrosion, Athens, Greece, 163, 1968.
30. Pinturas anticorrosivas a base de polvo de cinc con vehículo orgánico. Bruzzoni, W. O. LEMIT, 3-1971, 183 (Serie II, nº 192). Trabajo realizado en 1968.
31. Peintures anticorrosion à la poudre de zinc. Influence de l'incorporation d'aluminium. Bruzzoni, W. O. Compte Rendu, 2nd. International Congress on Marine Fouling and Corrosion, Athens, Greece, 251, 1968.
32. Pinturas anticorrosivas a base de polvo de cinc con vehículo inorgánico (silicatos). Bruzzoni, W. O., Laurenzano, A., Rivas, J. A. LEMIT, 4-1969, 153 (Serie II, nº 147); Corrosión y Protección (España), 1, (1), 27, 1970; Revista de Ingeniería, 28, (68), 71, 1970.
33. Contribution à l'étude du comportement des peintures antisalissures. Rascio, V. J. D., Caprari, J. J. Compte Rendu, 2nd. International Congress on Marine Fouling and Corrosion, Athens, Greece, 515, 1968.
34. Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. I. Resultados de ensayos en balsa, 1965/67. Rascio, V. J. D. LEMIT, Serie II, nº 126, 1968; Revista de Ingeniería, 27, (64), 15, 1967.
35. Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de

- barcos. II. Sistemas oleoresinosos y vinílicos para línea de flotación. Rascio, V. J. D., Caprari, J. J. LEMIT, 4-1969, 111; Revista de Ingeniería, 27, (67), 35, 1969.
36. Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. III. Influencia del pretratamiento del acero y del esquema de pintado utilizado. Rascio, V. J. D., Caprari, J. J. LEMIT, 4-1970, 57 (Serie II, nº 169); Corrosión y Protección (España), Número extraordinario 1970 (Pintura de estructuras metálicas), 15.
37. Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. I. Influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo. Rascio, V. J. D., Caprari, J. J. LEMIT, Serie II, nº 128, 1968; Industria y Química, 26, (3), 170, 1968; Peintures, Pigments, Vernis, Francia, 45, (2), 102, 1969.
38. Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. II. Influencia del contenido de tóxico. Rascio, V. J. D., Bastida, R. O., Caprari, J. J. LEMIT, 4-1969, 61 (Serie II, nº 169); Industria y Química, 27, (4), 155, 1969; Peintures, Pigments, Vernis (Francia), 45, (11), 724, 1969.
39. Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. III. Nuevas experiencias realizadas en el puerto de Mar del Plata, período 1968/70. Rascio, V. J. D., Caprari, J. J. LEMIT, 1-1970, 97 (Serie II, nº 158); Revista de Ingeniería, 18, (70), 19, 1970; Corrosión y Protección (España), 1, (4), 19, 1970.
40. Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. IV. Influencia del tipo de inerte. Rascio, V. J. D., Caprari, J. J. LEMIT, 3-1971 (Serie II, nº 189).
41. Las incrustaciones biológicas (fouling) y su control por medio de pinturas. Bastida, R. O., Caprari, J. J., Rascio, V. J. D. Anales del IV Congreso Latinoamericano de Zoología, Caracas, Venezuela, 1969.
42. Compatibilidad de la protección catódica con pinturas para carena. Alderuccio, V., Rosales de Meybaum, B., Maier Rutenberg I. A. IX Simposio sobre Alterabilidad de Materiales, La Plata, 1969. CITEFA, Nota Técnica DIN, nº 1/71. (Por convenio LEMIT-Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas).

43. Técnicas analíticas para el dosaje de cobre, arsénico y mercurio en pinturas antiincrustantes. Chiesa, M. J., Rascio, V. J. D. IX Simposio sobre Alterabilidad de Materiales, La Plata, 1969 (inédito).
44. Aplicación de la fluorescencia de Rayos X al análisis de pinturas antiincrustantes. I. Determinación conjunta de cobre y arsénico. Miniussi, C. L., Pérez, R. H. LEMIT, 4-1969, 187 (Serie II, nº 148).
45. Aplicación de la fluorescencia de Rayos X al análisis de pinturas antiincrustantes. II. Determinación de mercurio. Miniussi, C. L., Pérez, R. H. LEMIT, 3-1971, 149.
46. Escala fotográfica de grados de oxidación de superficies de acero pintadas y sumergidas en agua de mar. Rascio, V. J. D., Caprari, J. J. 1970. (Inédito).
47. Escala fotográfica de grados de fijación de organismos incrustantes (fouling) sobre superficies metálicas protegidas por pinturas tóxicas y sumergidas en agua de Mar. Rascio, V. J. D., Bastida, R. O. (en ejecución).
48. Pinturas para obra muerta y superestructura. Rascio, V. J. D., Caprari, J. J. 1971. (Inédito).
49. Algunas experiencias relativas al empleo de pinturas anti-incrustantes a nivel de línea de flotación. Rascio, V. J. D., Bastida, R. O. 1971. (Inédito).
50. Sistemas anticorrosivos de gran espesor a base de caucho clorado. I. Pinturas de aplicación a pincel. Rascio, V. J. D., Caprari, J. J. (en ejecución).
51. Sistemas anticorrosivos de gran espesor a base de caucho clorado. II. Pinturas de aplicación a soplete sin aire comprimido ("airless spray"). Rascio, V. J. D., Caprari, J. J. (en ejecución).
52. Compatibilidad de pinturas marinas con "shop-primers". Rascio, V. J. D., Caprari, J. J. (en ejecución).
53. Estudio comparativo de propiedades de "shop-primers". Rascio, V. J. D., Caprari, J. J. (en ejecución).
54. Aplicación de la computación electrónica al estudio de variables que afectan la formulación y comportamiento de las pinturas anticorrosivas. Carril, H., Caprari, J. J., Rascio, V. J. D. (en ejecución).

- III. Estudios sobre incrustaciones biológicas (Por convenio con el Instituto de Biología Marina de Mar del Plata).
55. Preliminary notes of the marine fouling at the port of Mar del Plata (Argentina). Bastida, R. O. Compte Rendu, 2nd International Congress on Marine Fouling and Corrosion, Athens, Greece, 557, 1968.
 56. Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67, 1a. parte (Estudio sobre paneles mensuales). Bastida, R. O. LEMIT, Serie II, 1968 (Copia mimeográfica). Cit. en Biological Abstracts, 50, (20), 1969.
 57. Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67, 2a. parte (Estudio sobre paneles acumulativos). Bastida, R. O. LEMIT, 4-1969, 1 (Serie II, nº 144).
 58. Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata. Bastida, R. O. Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales "Bernardino Rivadavia, Hidrobiología, tomo III, nº 2, 203, 1971.
 59. Los organismos incrustantes del puerto de Mar del Plata. I. Siphonaria lessoni (Blainville, 1824). Aspectos ecológicos y biométricos. Bastida, R. O., Capezzani, D. A. A., Torti, M. R. LEMIT, 4-1969, 199; Marine Biology (en prensa).
 60. Las incrustaciones biológicas de las costas argentinas. La fijación mensual en el puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. Bastida, R. O. LEMIT, 4-1970, 1 (Serie II, nº 168). Corrosión y Protección (España), 2, (1), 21, 1971.
 61. Los organismos perforantes de las costas argentinas. I. La presencia de Lyrodus pedicellatus (Quatrefages, 1849) (Mollusca Teredinidae) en el puerto de Mar del Plata. Clave para el reconocimiento de las especies sudamericanas. Bastida, R. O., Torti, M. R. LEMIT, 3-1971, 1 (Serie II, nº 186).
 62. Los organismos perforantes de las costas argentinas. II. La presencia de Limnoria (Limnoria) Tripunctata Menzies, 1951 (Isopoda Limnoriidae) en el puerto de Mar del Plata.

- Bastida, R. O., Torti, M. R. LEMIT, 3-1971, 25 (Serie II, nº 187).
63. Estudio preliminar sobre las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. Bastida, R. O., Torti, M. R. LEMIT, 3-1971, -45 (Serie II, nº 188).
64. Catálogo de organismos marinos de tipo incrustante (fouling) del litoral atlántico argentino. Bastida, R. O. (en ejecución).
- IV. Estudios sobre corrosión de materiales y estructuras
65. Ensayo de la célula de Denison-Schwerdtfeger, para estudiar la corrosión del aluminio por los suelos. Manuele, R. J. Sesiones Químicas Argentinas, Tucumán, 1960.
66. Principios de protección anódica. Manuele, R. J. LEMIT, Serie II, nº 87, 1962.
67. Corrosión intergranular del cinc. Rozados, E. LEMIT, Serie II, nº 87, 1962.
68. Una nueva celda de electrólisis para la determinación coulombimétrica del estaño de la hojalata. Aplicación para estudios de uniformidad. Manuele, R. J. II Congreso Interamericano de Ingenieros Químicos, Lima, Perú, 1964. LEMIT, Serie II, nº 127, 1968.
69. Determinación de la porosidad de la hojalata. Rozados, E. II Congreso Interamericano de Ingenieros Químicos, Lima, Perú, 1964.
70. Estudio de laboratorio de la susceptibilidad a la corrosión intergranular del cinc, y su relación con el contenido de aluminio. Manuele, R. J., Rozados, E., Clinkspoor, G. IX Congreso Latinoamericano de Química, San Juan, Puerto Rico, 1965; LEMIT, 1-1970, 1 (Serie II, nº 153).
71. Corrosión del hierro en edificios. Algunos casos analizados en el LEMIT. Rozados, E., Manuele, R. J. LEMIT, Serie II, nº 111, 1967.
72. Experiencias de laboratorio sobre la acción de los cloruros sobre el hierro empotrado en el hormigón. Relaciones entre la concentración de cloruros y condiciones ambien-

tales versus el grado de agresividad. Manuele, R. J., Rozados, E. IX Congreso Latinoamericano de Química. Puerto Rico, 1965. Informaciones IRAM, 31, 1:1-54 (1967), 47.

73. Ensayos de corrosión de metales diferentes en contacto con juntas celulósicas. Diseño de celdas de corrosión. Rozados, E., Clinkspoor, G. XII Sesiones Químicas Argentinas, Córdoba, 1967.
74. Electrodo mixto de cobre-cinc. Modelo experimental para demostraciones del funcionamiento. Clinkspoor, G., Manuele, R. J. XII Sesiones Químicas Argentinas, Córdoba, 1967.
75. Anticipación del conocimiento de los riesgos de corrosión por medio de los ensayos de polarización. Manuele, R. J., Clinkspoor, G. XII Sesiones Químicas Argentinas, Córdoba, 1967. LEMIT, Serie II, nº 125, 1968.
76. Ensayo potencioestático de las características de polarización del hierro empotrado en morteros de cemento portland. Influencia de los cloruros. I Parte. Manuele, R. J., Clinkspoor, G. XII Sesiones Químicas Argentinas, Córdoba, 1967.
77. Estudio del poder inhibidor de los cromatos por técnicas potencioestática y galvanostática. Determinación de umbrales de protección. Vetere, V., Rozados, E. LEMIT, 3-1971, 201.
78. Estudio sobre inhibidores de corrosión. Determinación de la función representativa de los umbrales de protección. Vetere, V., Rozados, E., Eugeni, O. S. LEMIT, 3-1971, 215.

IV. Artículos de divulgación

79. El problema de la corrosión submarina y de las incrustaciones biológicas (fouling) en cascos de barcos. Rascio, V. J. D. Navitecnia, 21, (2), 281, 1967.
80. Condiciones ambientales del mar y su influencia sobre las incrustaciones biológicas. Bastida, R. O. Navitecnia, 21, (3), 302, 1967; Pesca y Marina (México), 20, (4), 1968.
81. Principales organismos que constituyen las incrustaciones biológicas. Bastida, R. O. Navitecnia, 21, (4), 353 y (5),

398, 1967.

82. Importancia de la elección del método de pintado y de preparación de superficies sobre el comportamiento de las pinturas para carena. Rascio, V. J. D. Navitecnia, 21, (6), 437, 1967.
83. Protección de carenas de barcos mediante pinturas anticorrosivas. Rascio, V. J. D. Navitecnia, 22, (1), 9, 1968.
84. Las pinturas de cinc en la protección anticorrosiva del acero. Bruzzoni, W. O. Navitecnia, 22, (3), 89, 1968.
85. Pinturas antifouling. Rascio, V. J. D. Navitecnia, 22, (4), 120 y (5), 145, 1968.
86. Pinturas vinílicas para carena y línea de flotación. Rascio, V. J. D. Navitecnia, 23, (2), 228, 1969.
87. Shop primers: su uso en la protección temporaria del acero. Rascio, V. J. D. Navitecnia, 24, (5), 124, 1970.
88. Revestimientos epoxídicos y epoxibituminosos de alto espesor. Su empleo en la industria naval. Rascio, V. J. D. Navitecnia, 24, (6), 157, 1970.
89. Protección catódica del acero sumergido en agua de mar. Caprari, J. J. Navitecnia, 25, (2), 214, 1971.
90. Deterioro y protección de materiales y estructuras. Rascio, V. J. D., Bruzzoni, W. O., Borlando, L. A., Rozados, E., Caprari, J. J. Diario "El Día", La Plata, Suplemento de la Construcción, 1970/71.

Este ejemplar se terminó de
imprimir en los Talleres Grá-
ficos del M. G. P., el día 27
de septiembre de 1971

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