



ANALES

LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES
E INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS DE LA
PROVINCIA DE BUENOS AIRES

3 - 1975



ANALES

LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES
E INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS DE LA
PROVINCIA DE BUENOS AIRES

3 - 1975

AUTORIDADES DEL MINISTERIO DE OBRAS PUBLICAS

Ministro, Arq. Alberto Liberman

Subsecretario de Obras Públicas, Ing. Eduardo Pérez Gattorna

Subsecretario de Urbanismo y Vivienda, Arq. Juan Manuel Valcarcel

Subsecretario de Programación, Sr. Juan Carlos Montemerlo

L E M I T

Director, Dr. Francisco Fidalgo

Sub-Director, Lic. Aníbal J. Figini

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

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

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

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

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

Diagramación: Sra. Elba D. Ardenghi de Lacabe

Fotografía: Quím. Sr. Francisco Da Cruz

Impresión: Talleres Gráficos del M. O. P.

Compaginación: Sr. Carlos Sosa

L. E. M. I. T.

52, entre 121 y 122

LA PLATA - ARGENTINA

I N D I C E

- pág. 1 FIJACION DE FOULING EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA (PERIODO 1969/70)
Lic. Ricardo Bastida
Ing. Quím. Humberto Adabbo
- pág. 41 LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA. II. BIOLOGIA Y ECOLOGIA DE BALANUS AMPHITRITE Y BALANUS TRIGONUS (CRUSTACEA-CIRRIPIEDIA)
Lic. Eduardo Spivak
Lic. Ricardo Bastida
Lic. Silvia G. L'Hoste
Ing. Quím. Humberto Adabbo
- pág. 125 CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. VII. ESTUDIO PRELIMINAR SOBRE FORMULACIONES A BASE DE COMPUESTOS ORGANICOS DE ESTAÑO Y DE PLOMO
Dr. Vicente J. D. Rascio
Ing. Quím. Juan J. Caprari
Lic. Beatriz del Amo
Tco. Quím. Roberto D. Ingeniero
- pág. 161 CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. VIII. FORMULACIONES CON VEHICULO A BASE DE CAUCHO CLORADO
Dr. Vicente J. D. Rascio
Ing. Quím. Juan J. Caprari
Quím. Miguel J. Chiesa
Tco. Quím. Roberto D. Ingeniero

pág. 191 **EVALUACION DEL PODER INHIBIDOR DE PIGMENTOS
POR MEDIO DE TECNICAS ELECTROQUIMICAS**

**Dr. Vicente Vetere
Dr. Epifanio Rozados
Lic. Olga Susana Eugeni**

pág. 209 **MEDIDA DE COLOR DE PELICULAS DE PINTURA. II.
DETERMINACION DE INDICES LIMITE DE ALTERA-
CION CROMATICA**

**Dr. Walter O. Bruzzoni
Ing. Quím. Alberto C. Aznar**

APENDICE

**Resúmenes de los trabajos
Abstracts of papers in this issue**

FIJACION DE FOULING EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA
(PERIODO 1969/70) *

Lic. Ricardo Bastida **

Ing. Quím. Humberto E. Adabbo

SERIE II, Nº 293

- * Trabajo realizado con subsidios acordados por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y por convenio con el Instituto de Biología Marina (IBM) y con el Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SE-NID).
- ** LEMIT y Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET; Responsable del Area Estudios Biológicos del CIDE-PINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas).

INTRODUCCION

En este trabajo se recopilan los datos sobre fijación de fouling en el puerto de Mar del Plata correspondientes al período 1969/70. Tiene como principal finalidad lograr un ordenamiento sistemático de los registros obtenidos, ya que los mismos constituyen los elementos de referencia para las investigaciones sobre pinturas marinas que se vienen desarrollando paralelamente, y fundamentalmente para el juzgamiento del comportamiento de las formulaciones antiincrustantes. De esta forma se completa además, la información relativa al puerto de Mar del Plata, zona donde se viene trabajando ininterrumpidamente en este tema desde 1965.

El interés mayor de esta información reside en el hecho de que permite establecer las consecuencias biológicas producidas por las variaciones ambientales del área portuaria, referidas principalmente a cambios en los ciclos de fijación de las especies incrustantes y a alteraciones en el desarrollo de la comunidad y en su posterior estabilidad.

A los efectos de abreviar este informe, sólo se hacen constar los comentarios y los gráficos relativos a las especies que, tanto por su abundancia como por la alteración que producen en los materiales sustrato, resultan de interés práctico tener en cuenta.

METODOLOGIA

La metodología empleada durante este ensayo no ha diferido en absoluto con la aplicada anteriormente (Bastida, 1971 a y b). Este es el último ensayo en el que se emplearon paneles inertes de gran superficie; en la actualidad los sustratos experimentales son de área menor, a los efectos de no tener que trabajar con submuestras, y para permitir el

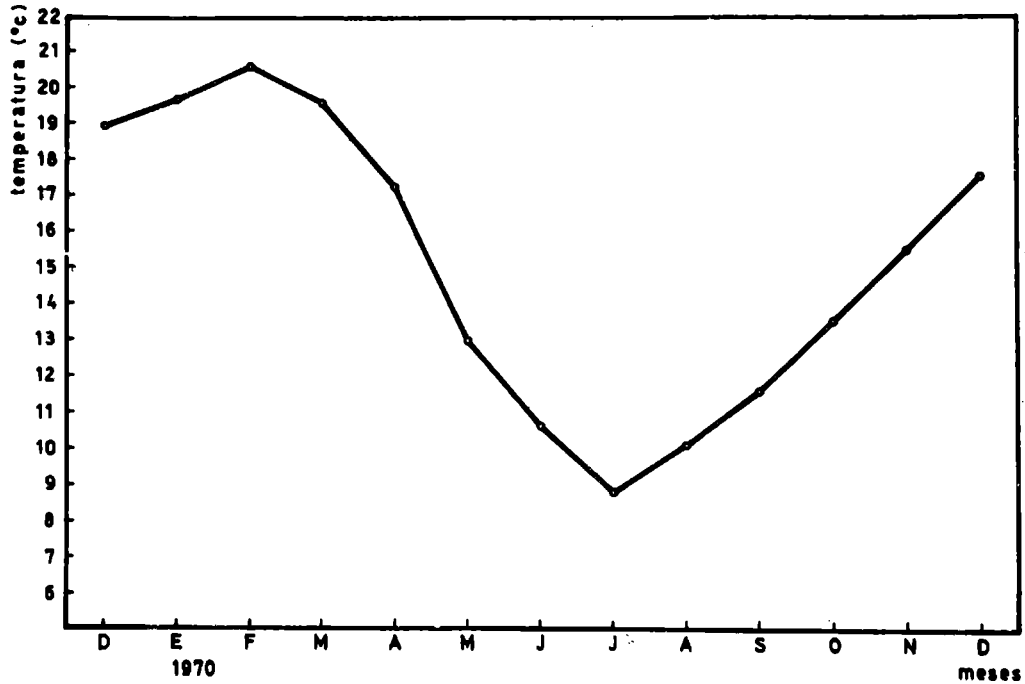


Fig. 1.- Temperatura media del agua, puerto de Mar del Plata, período 1969/70

fácil transporte al laboratorio.

CARACTERISTICAS AMBIENTALES

En esta oportunidad interesa definir exclusivamente las diferencias registradas con respecto a los años anteriores, ya que las características generales que tipifican a la zona han sido definidas en varias contribuciones previas (op. cit., Bastida, 1972).

La temperatura media superficial del agua (fig. 1) presenta una curva típica de zona templada, que no varía marcadamente con los ciclos anteriores. La media mínima registrada, por debajo de los 9°C, reproduce exactamente los valores observados durante el período 1967/68 y tiene lugar en la

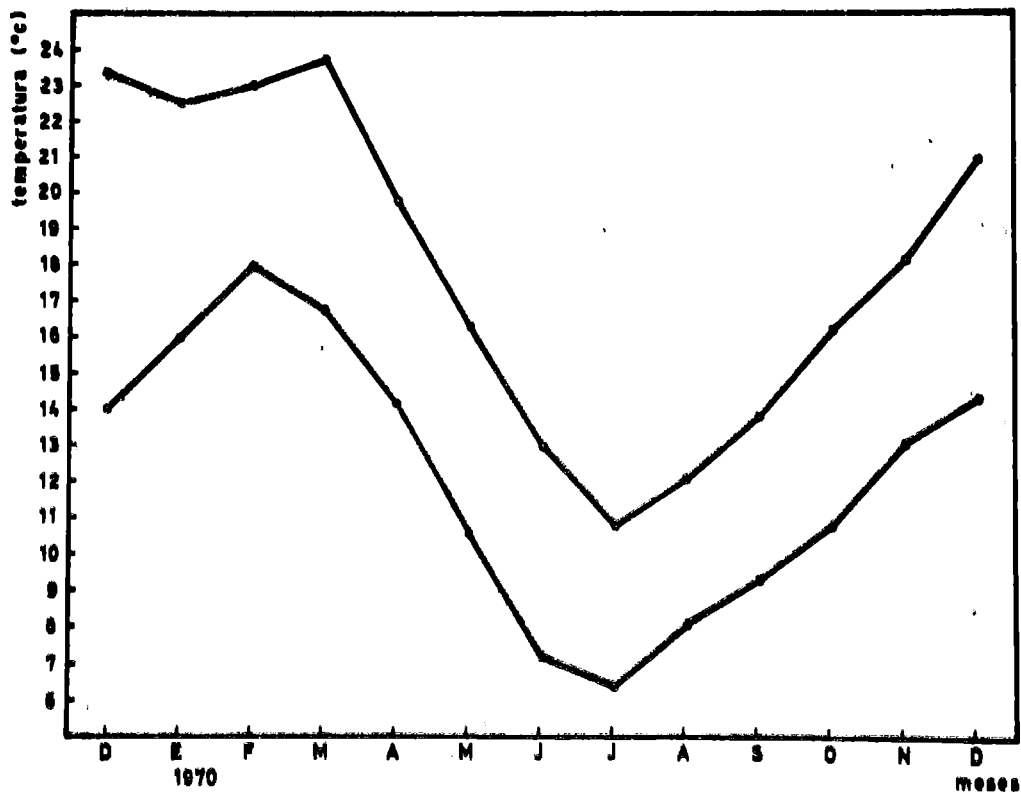


Fig. 2.- Temperatura máxima y mínima del agua, puerto de Mar del Plata, período 1969/70

misma fecha. Otro tanto ocurre con la temperatura media máxima, cercana a los 21°C, registrada entre febrero y marzo.

En cuanto a las curvas de máximas y mínimas absolutas (fig. 2) también son semejantes a las registradas en el período 1967/68.

Desde el punto de vista térmico, el presente ciclo anual puede ser perfectamente homologado con el del período 1967/68. La comparación de temperaturas entre los diversos ciclos es de gran importancia, ya que este es el principal factor que regula los períodos de fijación en nuestra zona.

La salinidad del agua en el puerto de Mar del Plata no ejerce influencia alguna sobre los ciclos de colonización, y los valores registrados durante el período 1969/70 se encuentran dentro de los límites normales, característicos

para el área.

En cuanto al pH, este se mantuvo con valores levemente alcalinos y más bajos que los del área externa del puerto, debido a la contaminación existente.

Los valores de pH variables entre 7,3 y 7,5, que se detectan en el puerto de Mar del Plata, inferiores a los normales del agua de mar (8,1 a 8,2) no influyen sobre la fijación de organismos, pero juegan un papel fundamental en lo que hace al funcionamiento de las pinturas antiincrustantes. Estas pinturas son formuladas sobre la base de un vehículo ácido (colofonia), adecuadamente plastificado, y deben disolverse con una determinada velocidad a fin de permitir la puesta en libertad de los tóxicos. El descenso del pH afecta el "leaching rate" de las pinturas, las que pueden llegar a comportarse de una manera diferente a la prevista por el formulador. De ahí que el puerto de Mar del Plata no constituye actualmente una zona adecuada para efectuar investigaciones sobre este tipo de pinturas, las que serán desplazadas en el futuro a la balsa fondeada en Puerto Belgrano, donde no existen problemas de contaminación.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

La lista de las especies registradas durante el período se presenta en la tabla I.

Las observaciones más importantes relativas a dichas especies de organismos incrustantes se presentan a continuación.

ALGAS

Diatomeas

Estos vegetales juegan un rol muy importante en las primeras etapas de las comunidades formadas sobre paneles mensuales, y han estado muy bien representadas durante este ensayo, tanto cualitativa como cuantitativamente.

T A B L A I

LISTA DE LAS ESPECIES REGISTRADAS SOBRE PANELES MENSUALES
EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA, PERIODO 1969/70

ALGAS

Diatomeas

Achnanthes sp.
Asterionella japonica
Biddulphia roperiana
Biddulphia sp.
Cocconeis spp.
Cocconeidiscus sp.
Fragilaria sp.
Grammatophora spp.
Melosira sulcata
Navicula spp.
Nitzschia longissima
Nitzschia seriata
Plagiogramma sp.
Pleurosigma sp.
Rhizosolenia sp.
Skeletonema costatum
Stephanopyxis sp.
Synedra sp.
Thalassionema nitzschioides
Triceratium sp.

Cianofitas

Oscillatoriaceae

Clorofitas

Bryopsis plumosa
Enteromorpha intestinalis
Filamentosas indet.
Ulva lactuca

Rodofitas

Ceramium sp.
Polysiphonia sp.
Pterosiphonia sp.

PROTOZOOS

Claustrofolliculina sp.
cf. Cyttarocyliis sp.
Dictyocha sp.
Dinophysis sp.
Sphaeta sp.
Kruvicella sp.
Favella spp.
Foraminifera indet.
Helicostomella sp.
cf. Lacrymaria sp.
Lagotis sp.
Peridinium sp.
Prorocentrum sp.
Silicoflagelado indet.
Tintinnopsis spp.
Vorticella sp.
Zoothamnium sp.

CELENTERADOS

Campanulariidae indet.
Gonothyrax inornata
Obelia angulosa
Tabularia crocea

PLATELMINTOS

Turbelarios indet.

NEMERTINOS

ROTIFEROS

Trichecerea sp.
Colurella sp.

NEMATODES

MOLUSCOS

Polycera marplatensis
Tenellia pallida

ANELIDOS

Halosydnella australis
Hydroides elegans
Mercierella enigmatica
Polydora sp.
Sabellidae indet.
Serpula sp.
Syllis sp.
Syllidia armata

PICNOGONIDOS

Anopledactylus spp.

CRUSTACEOS

Copépodos
Harpacticus sp.
Paraltheutha minuta
Tiabe cf. furcata

Cirripedios

Balanus amphitrite
Balanus sp.
Balanus trigonus

Isópodos

Idotea baltica
Sphaeroma sp.

Braquiuros

Cosmonstelmus tridentatus
Cyrtogrepsus angulatus

INSECTOS

Larvas Chironomidae

BRIOZOOS

Bowerbankia gracilis
Bugula sp.
Conopeum sp.

TUNICADOS

Ciona intestinalis
Molgula sp.

En nuestras publicaciones anteriores, este grupo siempre fue graficado en conjunto, de tal forma que era imposible discernir en los gráficos la real participación de cada uno de los géneros presentes, además del período de fijación y distribución vertical de cada uno.

En el presente estudio las diatomeas han sido representadas gráficamente a nivel de género o especie, según las limitaciones encontradas en la clasificación sistemática.

Analizando el gráfico general de conjunto de las diatomeas (fig. 4) se puede observar que durante la estación cálida la fijación suele ser menor. Además esta fijación disminuye con la profundidad, como respuesta a la absorción de la luz que tiene lugar en los niveles inferiores (paneles de carena) de la balsa experimental.

Comparando estas observaciones con los datos de tres ciclos anteriores, se concluyó que se trata de un comportamiento característico de la mayor parte de los integrantes del grupo. Esto se debe a que durante la estación cálida, las primeras etapas sucesionales de la comunidad se cumplen durante los primeros días de inmersión y luego de este lapso, las diatomeas son desplazadas por otras especies (Bastida, 1971 a y b).

Es importante sin embargo aclarar que el gráfico realmente no indica que exista poca fijación de diatomeas durante el verano. Por el contrario, la fijación es realmente importante en dicha estación, y así podría quedar expresado si las muestras hubieran sido obtenidas sobre sustratos sumergidos durante períodos inferiores al mensual.

Coscinodiscus (fig. 4) es una de las diatomeas menos representadas. Su ciclo de fijación se produce a lo largo de casi todo el año, con una interrupción durante julio y agosto.

Como caso curioso en este género parece existir mayor tendencia por fijarse en los dos niveles inferiores de la balsa. Debido a la baja densidad de fijación registrada, será necesario contar con mayor información para concluir sobre su patrón de distribución vertical.

Noviembre es el mes de mayor fijación para Coscinodiscus.

Grammaphora (fig. 4) es un género representado por dos especies en nuestra zona de estudios. El gráfico del presente período indica una menor densidad en las poblaciones durante los meses cálidos, coincidiendo con lo observado para el grupo en general. Se denota tendencia por colonizar más abundantemente el panel de línea, disminuyendo paulatinamente la densidad con el aumento de la profundidad.

Licmophora lyngbyei (fig. 4), si bien está presente a lo largo de todo el año, exhibe un ciclo de máxima fijación muy bien delimitado que se extiende especialmente entre marzo y julio.

Aunque a esta especie se la registra en todos los niveles de profundidad de la balsa, tiende a colonizar más densamente los dos paneles superiores.

Melosira sulcata (fig. 5) se integra a las comunidades de los paneles experimentales en forma abundante. Este hecho probablemente se deba a la moda calma del área portuaria de Mar del Plata.

Durante el presente ensayo ha sido registrada a lo largo de todo el año y constituye una de las especies más importantes del grupo. Nuevamente en este caso se denota una menor densidad durante los meses de verano.

Probablemente por sus hábitos planctónicos no demuestre una mayor estratificación vertical, pudiendo colonizar en forma abundante incluso el panel D, en aquellos períodos de fijación más intensa.

Navicula (fig. 5) constituye otro de los géneros importantes del fouling de Mar del Plata. Está integrado por numerosas especies, siendo muy difícil su identificación taxonómica. El presente gráfico es una resultante de los diversos ciclos de las distintas especies, por lo cual no se pueden efectuar mayores comentarios al respecto. Resulta evidente que el género está presente a lo largo de todo el año, aunque con densidad variable.

El género Pleurosigma (fig. 5) está representado en bajas densidades en todas las muestras analizadas. No se denota

en la fijación preferencia por determinada profundidad y aparentemente no constituyen ciclos de colonización particulares.

Skeletonema costatum (fig. 5) es una de las especies de diatomeas más importantes del plancton y fouling portuario. Está presente a lo largo de casi todo el año, con una interrupción parcial durante julio y agosto. Aparentemente su período de colonización más importante se extendería entre febrero y junio, con dos picos alternados durante setiembre y noviembre. La densidad de la especie aumenta con la profundidad, tal vez como consecuencia de la sedimentación que se produce al integrarse desde el plancton a nuestros paneles experimentales.

Biddulphia roperiana (fig. 6), cuando está presente, lo hace en elevadas densidades. Es la especie que presenta su período de fijación estacional más claramente delimitado, (agosto a diciembre). Aparentemente no existe por parte de esta diatomea, preferencia por ninguno de los cuatro niveles estudiados.

Cabe mencionar que solamente se han graficado aquellas diatomeas numéricamente mejor representadas, si bien la diversidad del grupo es elevada, como puede apreciarse en la lista de especies.

Esta graficación en detalle de las diatomeas resulta importante no sólo para los aspectos de ciclos de fijación, sino también para los estudios de relaciones tróficas que se han efectuado simultáneamente (L'Hoste, Bastida et al, 1974), pues la dominancia de las diatomeas en los contenidos gástricos está dada directamente por la abundancia en los paneles o en el plancton, siempre que no existan limitaciones en los mecanismos o estructuras de alimentación de las especies consideradas.

Cianofitas

Están principalmente representadas por el grupo de las Oscillatoriaceae (fig. 6). Su ciclo de fijación se extiende principalmente entre diciembre y junio, aunque se producen colonizaciones de poca importancia en otros meses.

Estas algas no muestran preferencia alguna por los diversos niveles de profundidad estudiados.

Su presencia en elevada densidad durante los meses cálidos nos estaría indicando que al mes de inmersión, en esa estación, se está frente a la etapa de máximo desarrollo de las cianofitas, que casi siempre es posterior al de las diatomeas en el proceso evolutivo de la comunidad incrustante.

Clorofitas

Ulva lactuca (fig. 6) es la especie que presenta mayores restricciones en su distribución vertical, limitándose casi exclusivamente al panel de línea, con esporádicas incursiones en el panel B, pero que posteriormente no prosperan. Este esquema de distribución vertical puede ser considerado como típico de la especie, pues se ha repetido en todas las observaciones anuales que venimos realizando desde 1965.

También puede considerarse característico su ciclo de fijación estacional, con un período de colonización más intenso durante los meses cálidos. La aparición de esta especie durante el mes de noviembre indica un comportamiento distinto al observado durante varios períodos anteriores, y puede ser considerado como excepcional.

Enteromorpha intestinalis (fig. 6) sigue siendo la clorofita más importante de las comunidades incrustantes del puerto de Mar del Plata.

No se aprecian diferencias notables con los períodos anteriores. Si bien es una especie de fijación anual, su ciclo principal coincide con los meses de mayor temperatura de las aguas y desciende paulatinamente hacia el invierno, época de fijación mínima.

Su preferencia por el panel de línea y por el primero de carena continúa siendo una característica de esta especie, fracasando todos los intentos de posterior desarrollo cuando logra fijarse en los dos niveles inferiores de carena.

Rodofitas

Polysiphonia (fig. 7) ha estado menos representada que

en años anteriores, ya que en ninguna de las observaciones superó la categoría de escasa en nuestra escala relativa de abundancia, fenómeno éste que se venía bosquejando durante el ciclo 1968/69 y que se hizo más evidente durante el presente.

En cuanto a las posibilidades de profundización, esta especie coloniza los cuatro niveles, pero adquiere gran desarrollo exclusivamente en los paneles acumulativos y a nivel de línea de flotación, constituyendo un típico cinturón.

PROTOZOOS

Ciliados

En esta oportunidad se grafican por primera vez a los tintínidos, representados en nuestra balsa por dos géneros.

El más importante de ellos es Tintinnopsis (fig. 7), formado por varias especies que fueron consideradas conjuntamente para su graficación. Por dicho motivo resulta riesgoso en esta primera oportunidad hablar de ciclos estacionales, ya que el gráfico puede ser la resultante del comportamiento de varias especies. De todas formas está bien claro que este género presenta un marcado hiatus en la fijación durante los meses de junio, julio y agosto, y que los niveles de mayor densidad corresponden a aquellos de carena, aunque también puede colonizar el panel de línea.

El género Favella (fig. 7), también integrado por más de una especie, resulta menos frecuente en estas comunidades. La escasa densidad de las poblaciones no permite hacer mayores comentarios, si bien cuando coloniza lo hace en las cuatro profundidades consideradas, con marcados claros a lo largo de todo el año.

El ciliado colonial sésil Zoothamnium (fig. 7) muestra una menor densidad en sus poblaciones con respecto a años anteriores. Pese a ello sigue siendo una de las especies más importantes durante las etapas iniciales de la comunidad incrustante. Como dato llamativo debe mencionarse el claro que existe en el gráfico durante los meses de octubre y noviembre.

CELENTERADOS

Hidrozoos

Los Campanulariidae (fig. 8) fueron considerados conjuntamente, pero responden principalmente a la presencia de dos especies ya mencionadas en estudios previos: Gonothyraea inornata y Obelia angulosa.

Estos hidrozoos presentan un marcado descenso en el ritmo e intensidad de fijación con respecto a los ciclos anteriores, y en especial con el período 1968/69, en el que fueron muy importantes. Mayo fue el mes de máxima fijación durante este ensayo (abundante en los cuatro niveles).

Tubularia crocea es otro hidrozoo comunmente observado en años anteriores, y poco representado en este ciclo, por cuyo motivo no ha sido graficado.

NEMATODES

Este grupo está representado por diversos géneros, graficados conjuntamente (fig. 8). Se nota tendencia a disminuir en abundancia, comparativamente con lo observado durante el período 1966/67. Este grupo aparece durante todo el año, con un hiatus en julio, en los dos niveles inferiores de carena. El período de mayor fijación coincide, en esta oportunidad, con la estación cálida del año.

ANELIDOS

Los poliquetos serpúlidos han sido graficados por vez primera en forma individual. La especie más abundante, Mercierella enigmatica (fig. 8), presenta un claro período de fijación estacional que se extiende entre diciembre y abril, y que está directamente vinculado con la temperatura del agua.

Hydroides elegans (fig. 8), considerada como H. norvegica antes de los trabajos de revisión de Zibrowius (1970), también presenta un ciclo de fijación estacional que se extiende entre diciembre y abril, vinculado también con la temperatura del agua.

Serpula sp. (fig. 9) es la especie que presentó el ciclo estacional de fijación más extendido, dentro de la fa-

milia. El mismo comienza en diciembre y se extiende hasta mayo, si bien las poblaciones no son muy densas.

Las tres especies citadas precedentemente muestran preferencia por colonizar los paneles de carena, fenómeno ya observado en los ciclos anteriores. Durante estos últimos, el período de fijación siempre se extendió desde diciembre hasta junio, notándose un incremento paulatino en la densidad de las poblaciones, hasta llegar al ciclo 1968/69, el más abundante desde 1965.

En el presente muestreo, el ciclo de colonización se ha reducido en uno o dos meses, según la especie considerada. En cuanto a la densidad de las poblaciones, ésta ha sido elevada y semejante al ciclo precedente. Sin embargo, datos inéditos de años recientes indican que las poblaciones de serpúlidos se han reducido notablemente.

Eupomatus sp., otro serpúlido citado en trabajos previos, no ha sido registrado en este período. La ubicación taxonómica de esta especie, luego de la revisión de Zibrowius (1971), sería Hydroides plateni.

El poliqueto registrado más frecuentemente durante esta experiencia ha sido Polydora (fig. 9), especie que presenta gran similitud con Polydora ciliata, pero que actualmente es motivo de estudio por un especialista encargado de la revisión mundial del género.

Este es un organismo que juega un papel fundamental en la dinámica del fouling del puerto de Mar del Plata, y que en los últimos años ha pasado a ser una de las especies dominantes de las comunidades incrustantes. Durante los primeros ciclos estudiados, esta especie presentaba períodos de fijación con marcadas discontinuidades y la iniciación del ciclo de fijación variaba notablemente de un año a otro. Probablemente los cambios ambientales que han tenido lugar en la zona de estudio, como por ejemplo la contaminación, pueda ser uno de los factores responsables.

El gráfico de este ensayo nos indica que ya se ha convertido en una especie de fijación anual, con poblaciones muy densas en todos los niveles de profundidad de la balsa, salvo durante dos meses del año en donde se reduce la fijación (julio y agosto) y que coincide con las más bajas temperaturas del agua. Las observaciones inéditas de años pos-

teriores nos indican que esta especie continúa en franco desarrollo, constituyéndose en organismo dominante de la comunidad durante ciertos períodos del año.

Su presencia constituye un serio problema, en los estudios sobre pinturas antiincrustantes, por la gran resistencia que presenta frente a tóxicos inorgánicos y orgánicos.

Syllis (fig. 9) es otro de los poliquetos registrados con cierta frecuencia, pero siempre en bajas densidades, motivo por el cual no se pueden obtener mayores conclusiones del gráfico realizado. Es capaz de colonizar los cuatro niveles estudiados y está presente en diversas épocas del año, aún con grandes diferencias de temperatura.

MOLUSCOS

Tenellia pallida* (fig. 9), sinónimo de Eubranchus pallidus, es el más importante de los moluscos registrados sobre los paneles mensuales.

Es una especie típicamente estacional, cuya fijación está íntimamente ligada a la presencia de los campanuláridos, entre los cuales vive, y a los que aprovecha también como alimento. Su máxima fijación coincide con el primer contingente de campanuláridos registrados durante el mes de diciembre, presentándose algunas fijaciones esporádicas y de poca importancia durante el resto del año, pero siempre ante la presencia de los hidrozooos.

Llama la atención que durante el período de máxima fijación de los campanuláridos (mayo), no se hayan registrado poblaciones más densas de este nudibranquio.

CRUSTACEOS

Copépodos

Los Harpacticoideos (fig. 10), representados en esta zona fundamentalmente por los géneros Harpacticus y Tisbe, han estado presentes a lo largo de todo el año. Con res-

* Agradecemos a la Dra. E. Marcus por la clasificación del material remitido.

pecto a ensayos anteriores se notan menores hiatus o descensos en la abundancia durante ciertos meses del año. Anteriormente estos copépodos presentaban su ciclo de colonización más importante durante la estación fría. En esta oportunidad se puede considerar bastante homogénea la colonización, con un leve incremento durante el mes de noviembre.

Paraltheuta minuta es otro harpacticoideo registrado con cierta frecuencia, pero siempre el número de ejemplares es muy reducido.

Cirripedios

Los cirripedios han sido graficados por separado, pese a que los ciclos de las dos especies consideradas coinciden bastante.

Balanus amphitrite (fig. 10) presenta un ciclo de fijación estacional que se extiende entre diciembre y mayo inclusive. En algunos años, de acuerdo a las temperaturas del agua, este ciclo puede comenzar en noviembre, pero según los datos de ensayos anteriores lo característico en esta especie es que comience en diciembre.

Balanus trigonus (fig. 10) suele presentar normalmente un ciclo de fijación estacional más breve, que comienza también en diciembre pero que termina a fines de abril.

Estas dos especies son las que presentan mayor homogeneidad en la fijación a lo largo de los años, ya que las variaciones existentes son mínimas entre uno y otro ensayo, tanto en la duración del ciclo como en la densidad de las poblaciones. También en este caso los ciclos de fijación están regulados principalmente por la temperatura del agua.

Anfípodos

Corophium sp. (fig. 10) es otro organismo incrustante que ha ido ampliando su ciclo de fijación a través del tiempo. El período de máxima fijación en el ensayo 1966/67 se extendió entre noviembre y febrero; en 1967/68 entre noviembre y marzo; en 1968/69 entre febrero y junio, y en el presente período, entre diciembre y marzo.

A su vez, el ciclo que originalmente era de tipo esta-

cional tiende ahora a ser anual, si bien entre junio y septiembre la fijación se produce en muy baja densidad.

Braquiuros

Cyrtograpsus angulatus (fig. 11) ha resultado el decápodo más importante de los paneles mensuales durante este ensayo. Su ciclo de fijación se extendió desde diciembre hasta fines de marzo, coincidiendo con los datos de ensayos previos. Las diferencias que pueden registrarse en el ciclo de esta especie, en distintos períodos anuales, nunca son mayores de dos meses y su presencia en la balsa también está íntimamente relacionada con la temperatura del agua.

La especie afín Cyrtograpsus altimanus, bastante frecuente en años anteriores, ha estado pobremente representada en este caso y muestra tendencia a desaparecer, no sólo en la balsa sino también en las construcciones portuarias.

BRIOZOOS

Bowerbankia gracilis (fig. 11) estuvo comparativamente poco representada en este ensayo, resultando imposible hablar de un período de máxima fijación delimitable, como ocurrió claramente durante el ensayo 1966/67. Desde ese año las poblaciones han tendido a disminuir en el área.

Bugula (fig. 11), género representado localmente por una única especie, ha sido más importante en esta oportunidad que en años precedentes. El ciclo de fijación típicamente estacional se extiende desde diciembre hasta junio, con un período principal que va de enero a abril.

TUNICADOS

Ciona intestinalis (fig. 11) muestra variaciones con respecto a los ciclos de años anteriores, lo que puede interpretarse como una tendencia a convertirse en una especie de fijación típicamente estacional, ya que su ciclo deja un hiatus muy extenso que va de julio a octubre, seguido por una fijación en ese mes que se interrumpe en el siguiente.

El análisis de este ciclo en particular encierra gran interés por las implicancias que luego tiene en el desarro-

llo de la comunidad, ya que Ciona intestinalis se constituye en la especie dominante durante la "etapa climax" del fouling local.

ESTADOS DE DESARROLLO

A los efectos de contar con un elemento más de comparación con los ciclos anteriores, se procedió a identificar los estados de desarrollo de las comunidades establecidas sobre los paneles mensuales, aplicando el método expuesto oportunamente (Bastida, 1971 b).

El estado de desarrollo otorgado a cada mes es el promedio de lo observado en los cuatro niveles de profundidad de la balsa, de la misma forma que se hizo en años anteriores en el puerto de Mar del Plata. Debe aclararse, sin embargo, que éste no es uniforme en los cuatro niveles; generalmente el panel de línea, por sus características peculiares (Bastida, 1971 a), necesita más tiempo para lograr un determinado estado que aquellos de carena.

El estado de desarrollo III fue logrado entre diciembre y abril inclusive, el estado II_B en los meses de mayo, octubre y noviembre, mientras que el estado II_A tuvo lugar en junio, julio, agosto y setiembre (fig. 3).

El panorama general es muy semejante al de años anteriores, confirmándose una vez más todo lo expuesto oportunamente con respecto al papel de la temperatura del agua en los procesos sucesionales de las comunidades incrustantes.

Resalta en este caso el hecho de que en ninguno de los meses se ha identificado el estado de desarrollo I, y que en todos los ensayos previos tuvo lugar en el mes de setiembre, posterior a la mínima temperatura media del agua.

Por lo expuesto, el presente período debe ser considerado como el de más alta agresividad registrado desde 1965, con cinco meses en estado III, igual al período 1968/69, y siete estados II, en dos de sus subestados (A y B).

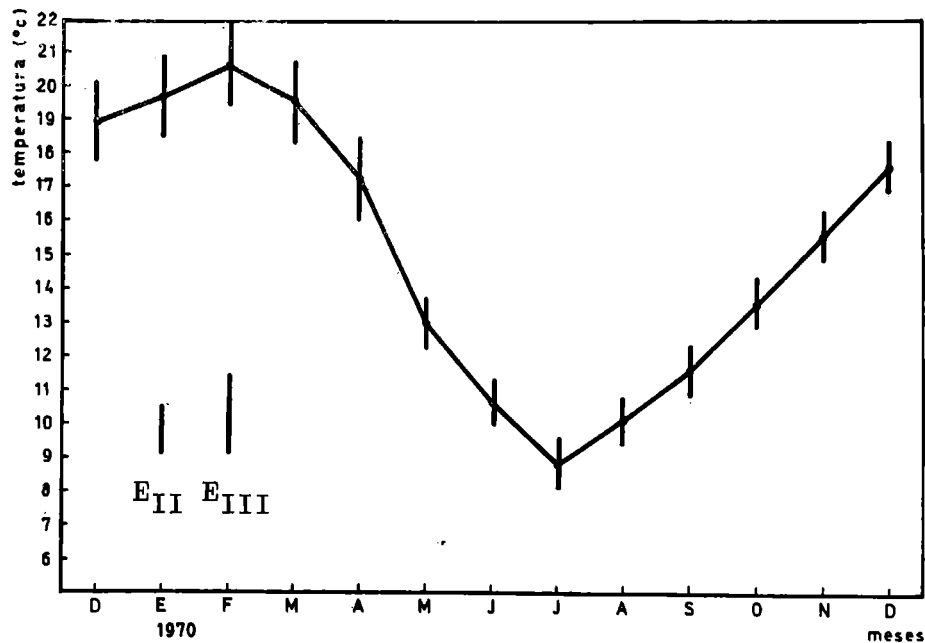


Fig. 3

Estados de desarrollo de la comunidad sobre paneles mensuales, Mar del Plata, 1969/70

Analizando los datos de los trabajos ya mencionados vemos que año a año ha incrementado el número de meses en estado III (uno para 1966/67, cuatro para 1967/68 y cinco para 1968/69). De ahí que las pinturas ensayadas durante el presente período hayan estado expuestas a condiciones biodeteriorantes extremas.

En las figuras 12 y 13 se muestra el estado de paneles mensuales correspondientes a los niveles 2 y 4 luego de un mes de inmersión (diciembre de 1969 y marzo de 1970, respectivamente).

En ellos puede apreciarse claramente el grado de desarrollo de la comunidad incrustante.

BIBLIOGRAFIA

- Bastida, R., 1971. Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. Rev. Mus. Arg. Cs. Nat. "B. Rivadavia", Hidrobiol., III (2): 203-285.
- Bastida, R., 1971. Las incrustaciones biológicas en 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.
- Bastida, R., Spivak, E., L'Hoste S. y H. Adabbo, 1974. Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. I. Estudio de la fijación sobre paneles mensuales, período 1971/72. LEMIT Anales, Ser. II, nº 274: 97-165.
- Bastida, R., 1972. Studies of the fouling communities along Argentine coasts. Proceedings, 3rd. Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Washington: 847-864.
- Zibrowius, H., 1970 (1971). Les espèces méditerranéennes du genre Hydroïdes (Polychaeta Serpulidae) remarques sur le prétendu polymorphisme de Hydroïdes uncinata. Tethys, 2 (3): 691-746.
- Zibrowius, H., 1971. Hydroïdes plateni (Kinberg, 1867) (Polychaeta Serpulidae), espèce des côtes atlantiques d'Amérique du Sud. Redescription, remarques sur la répartition et l'écologie. Bull. Soc. Zool. France, 96 (2): 153-160.

Agradecimientos.- Los autores agradecen la colaboración prestada por los becarios Lic. Silvia L'Hoste y Lic. Eduardo Spivak y el técnico Vicente Torreiro en la separación de las muestras biológicas. Se agradece también al personal de la Base Naval Mar del Plata y del LEMIT por el apoyo prestado durante la realización de este trabajo.

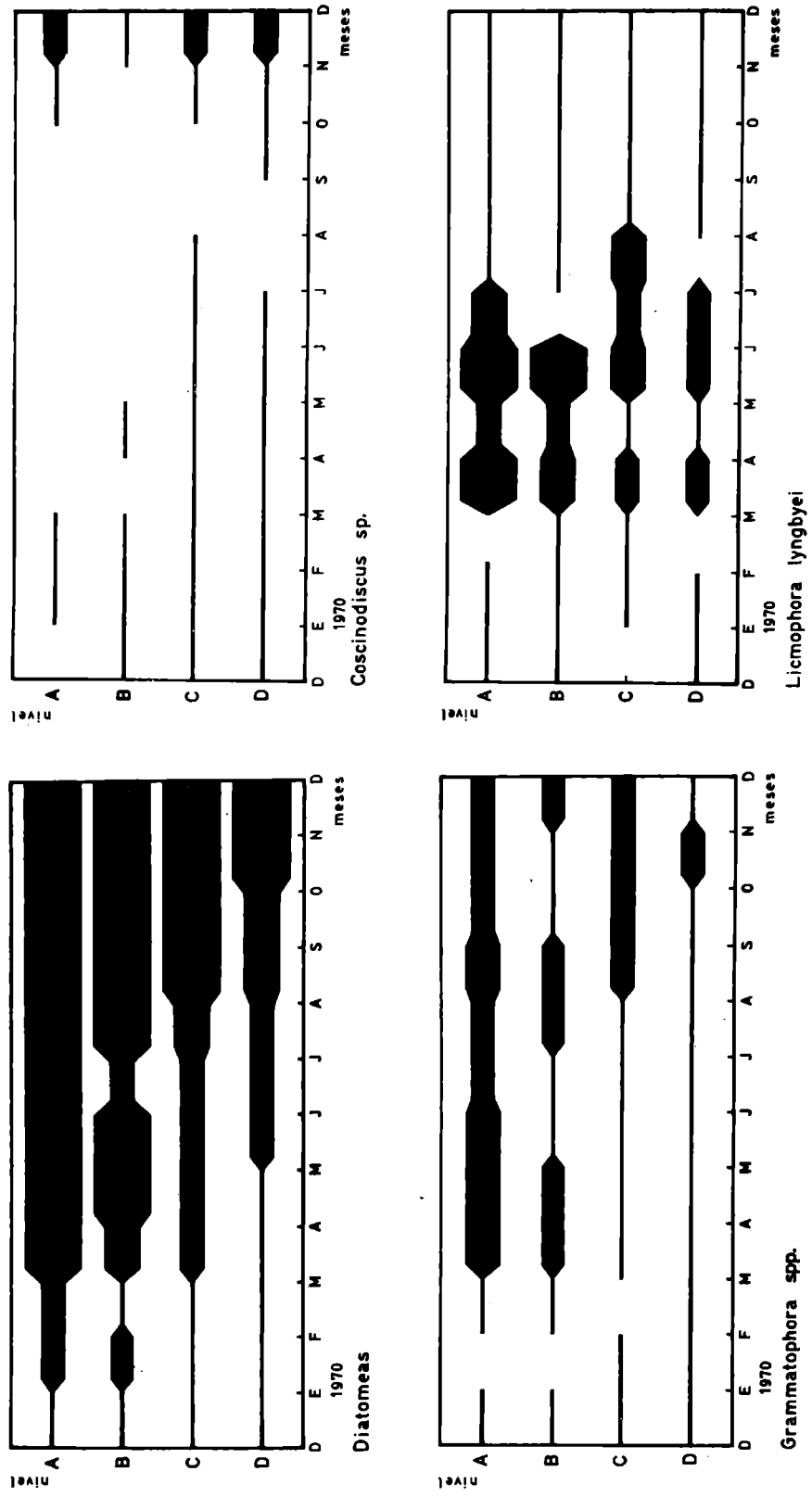


Figura 4

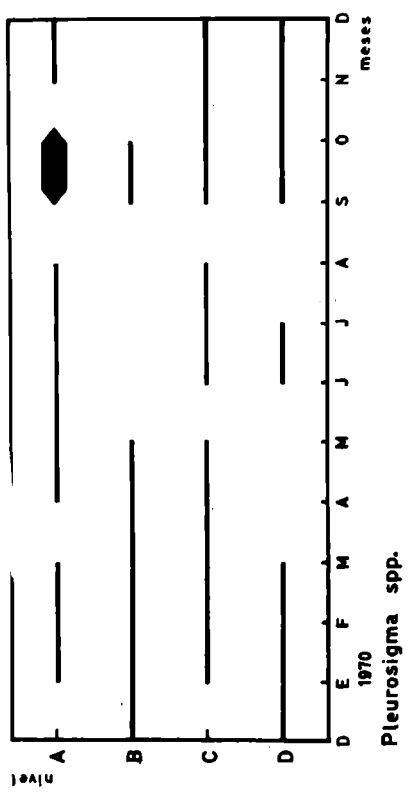
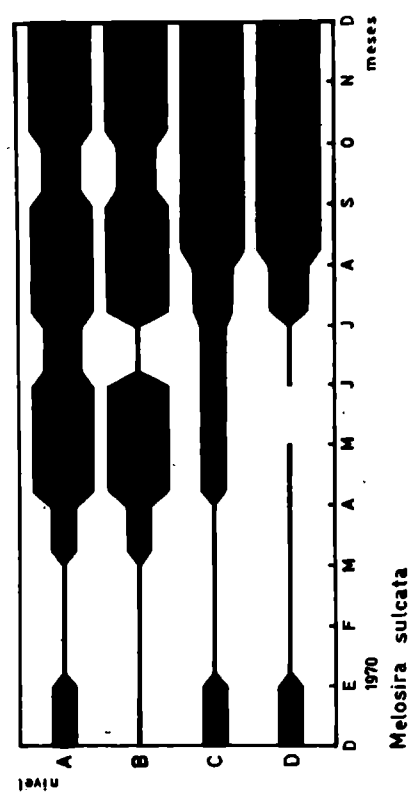
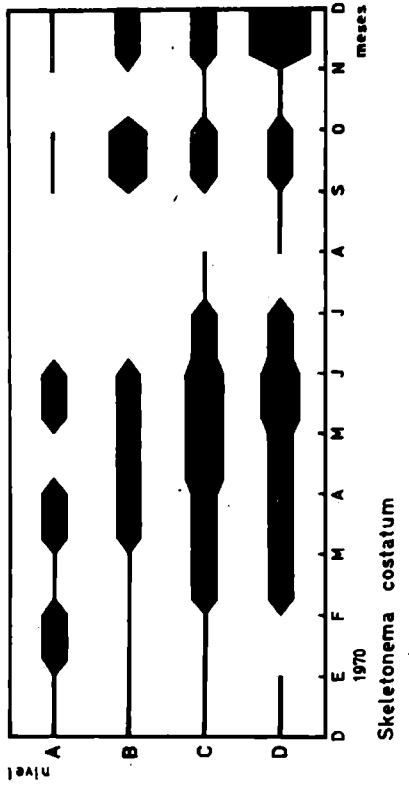
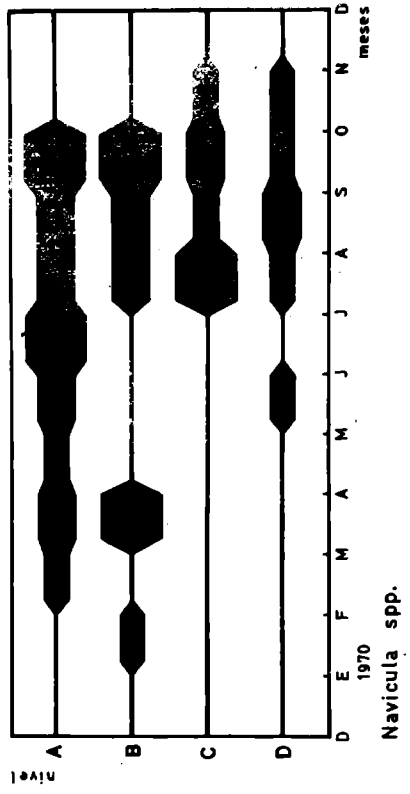


Figura 5

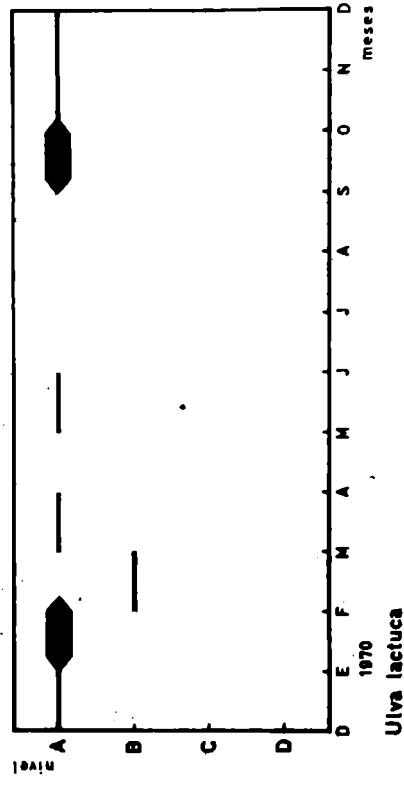
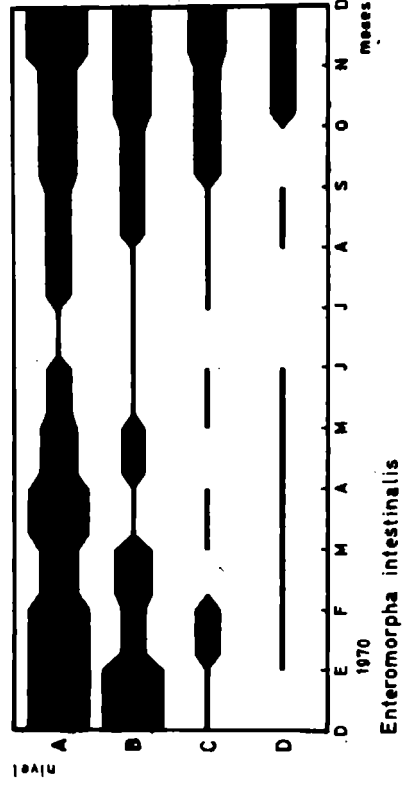
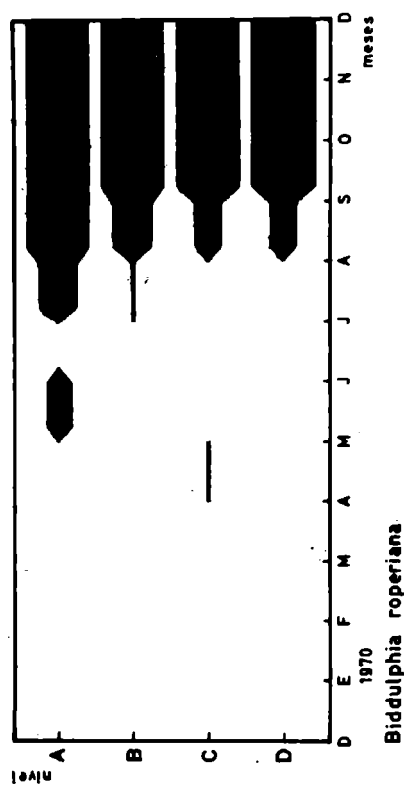
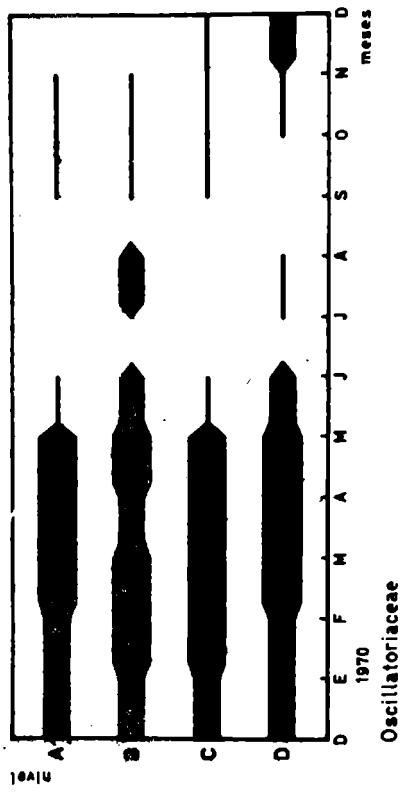


Figura 6

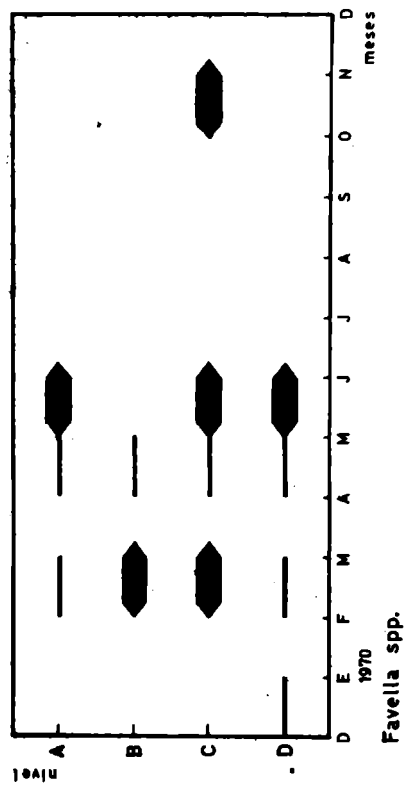
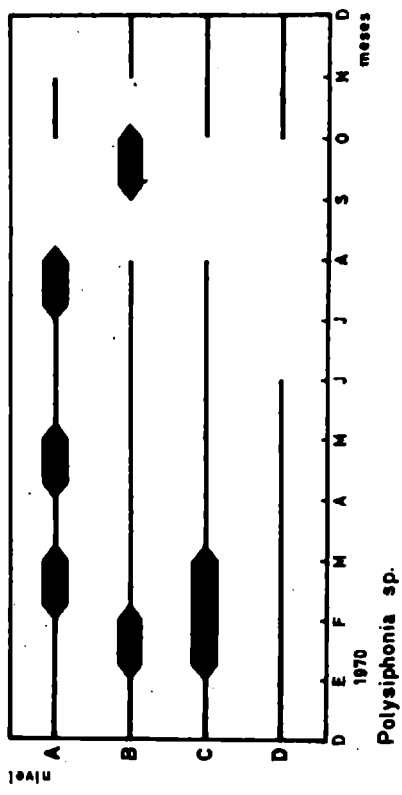
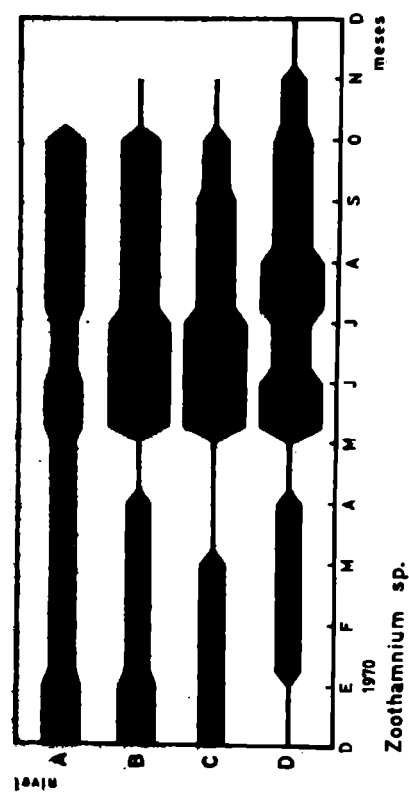
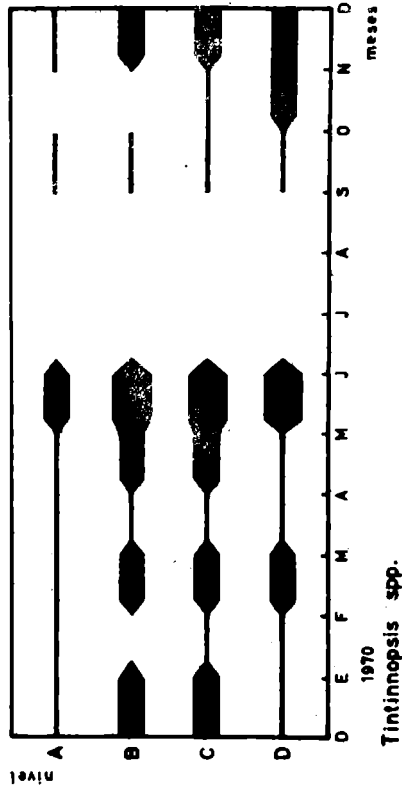


Figura 7

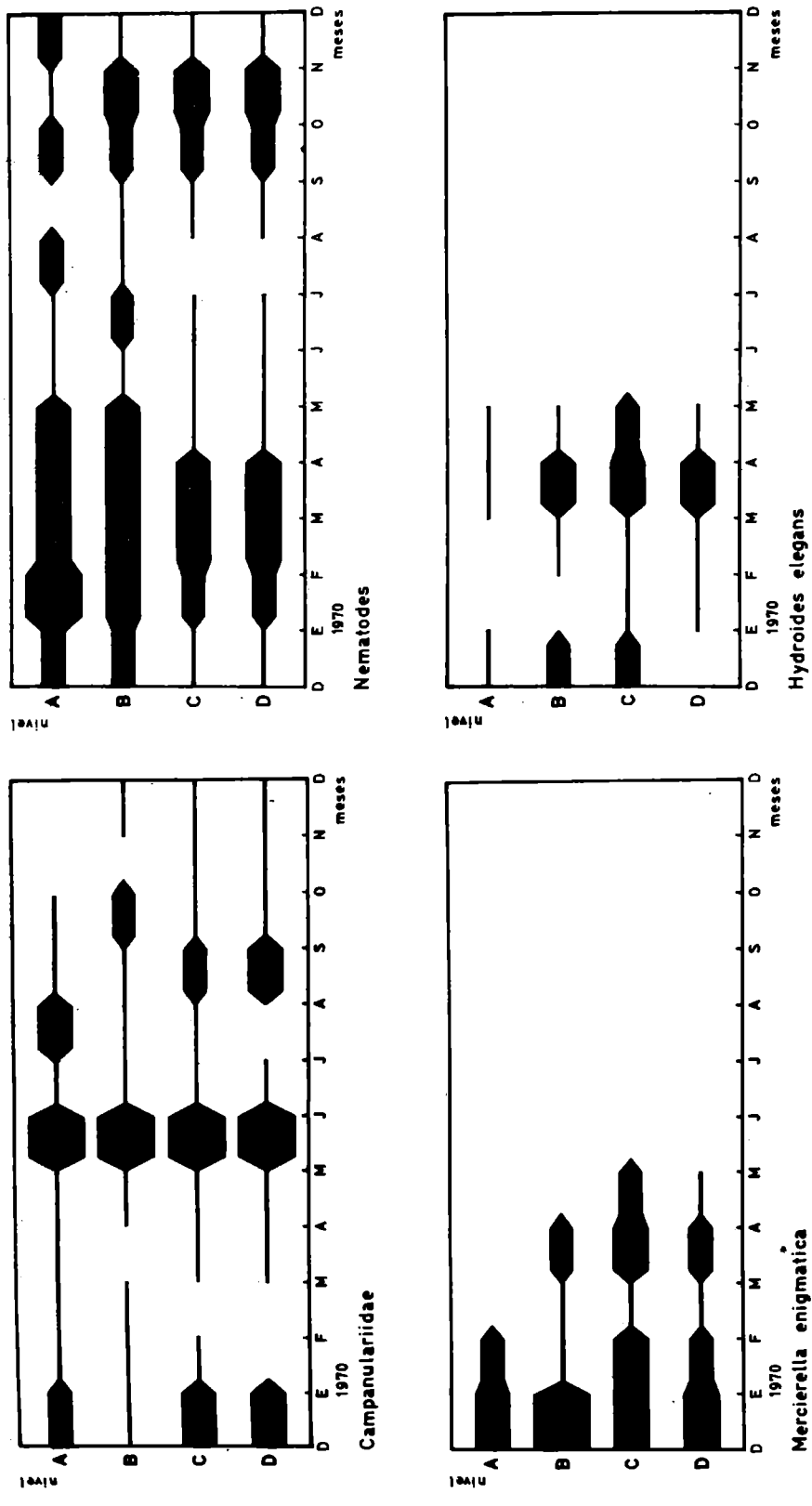


Figura 8

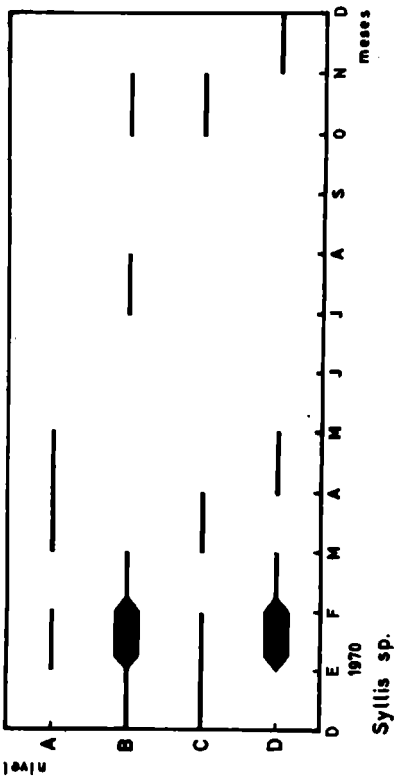
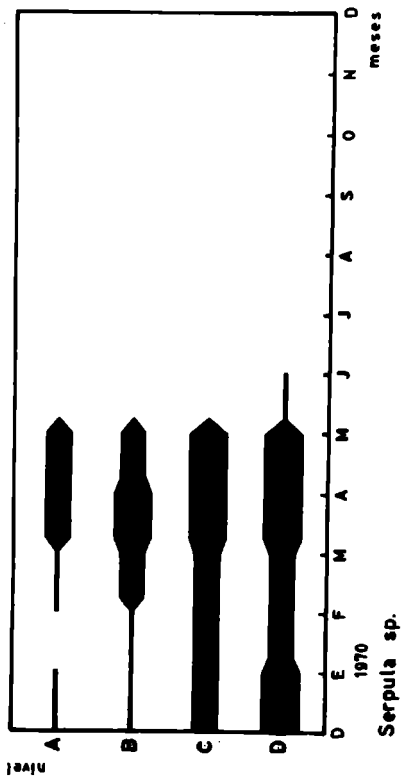
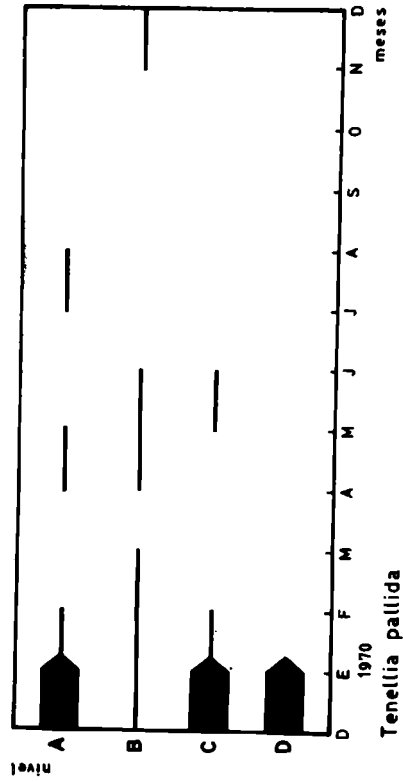
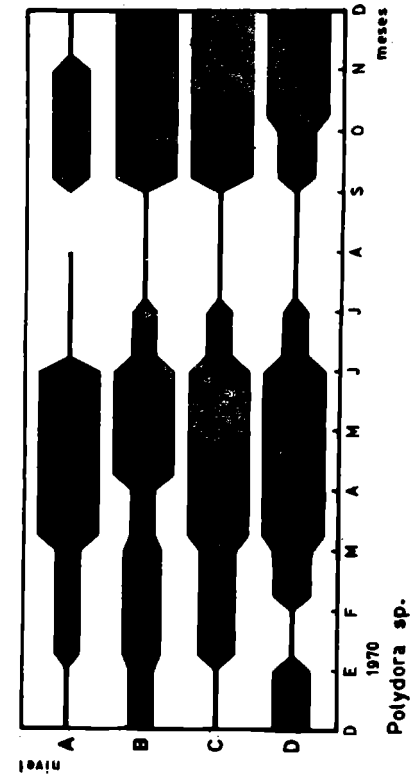


Figura 9

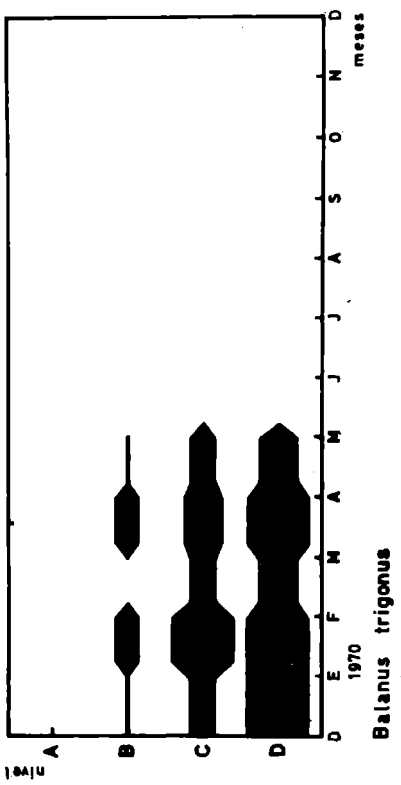
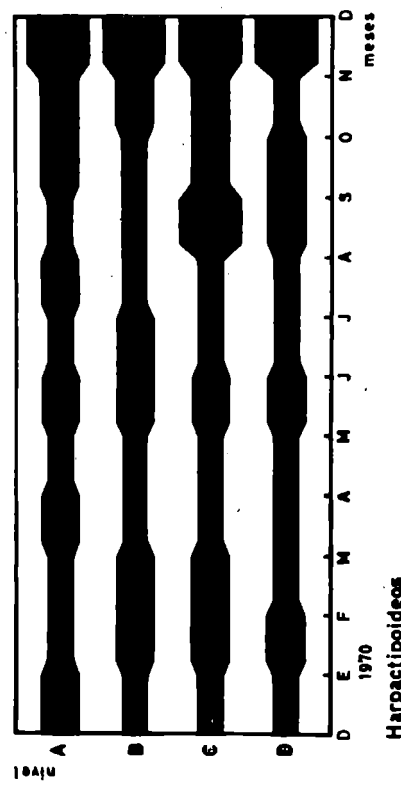
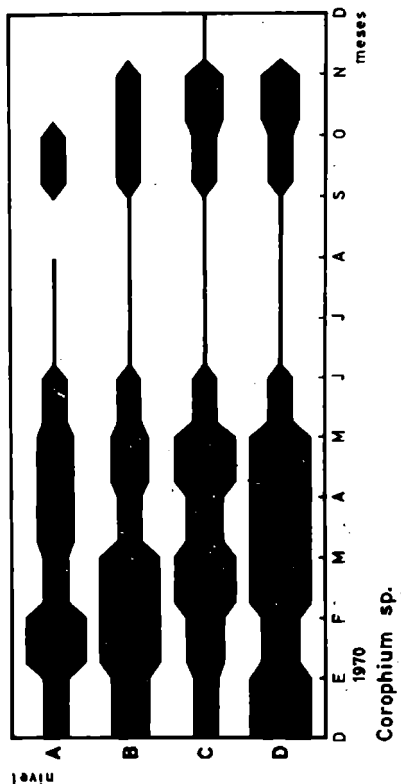
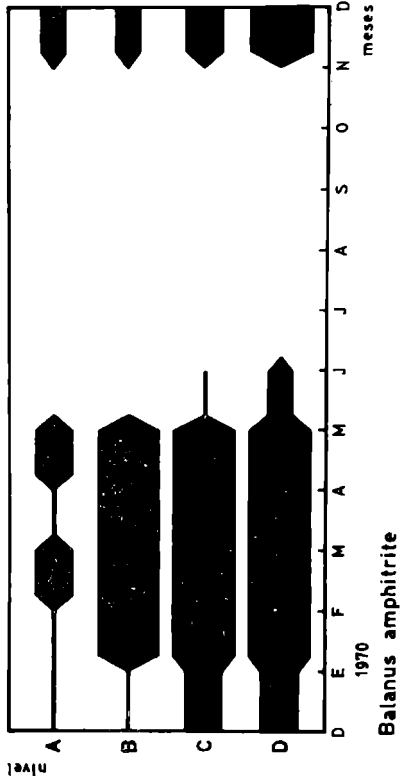


Figura 10

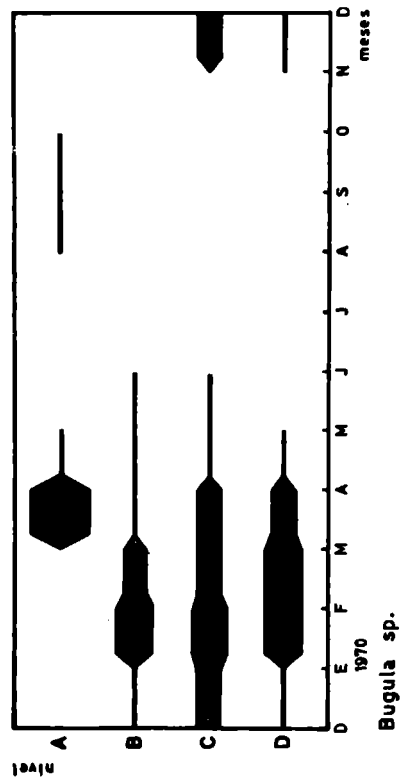
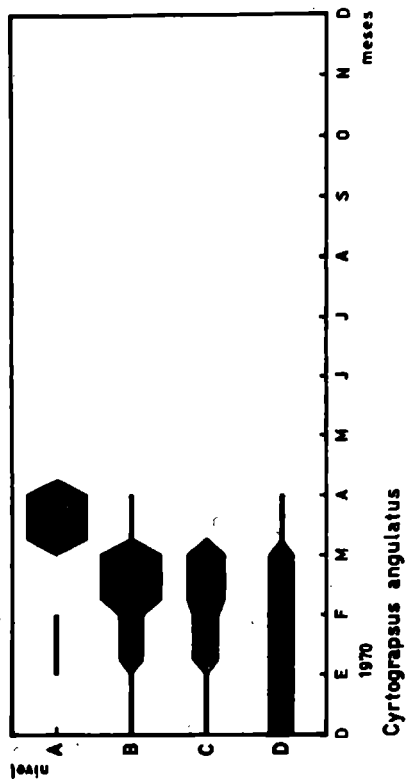
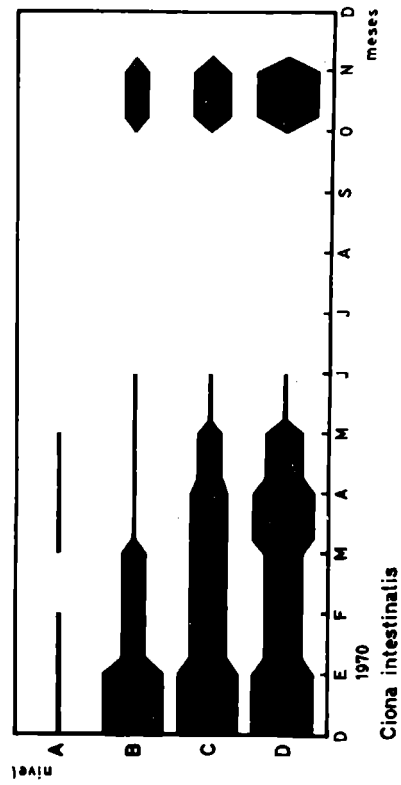
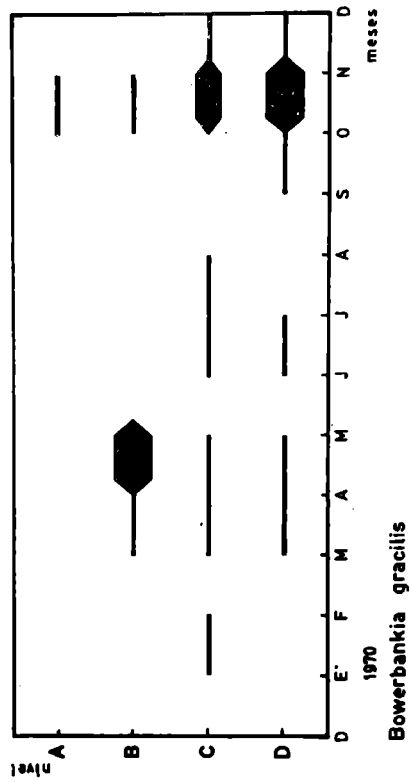


Figura 11

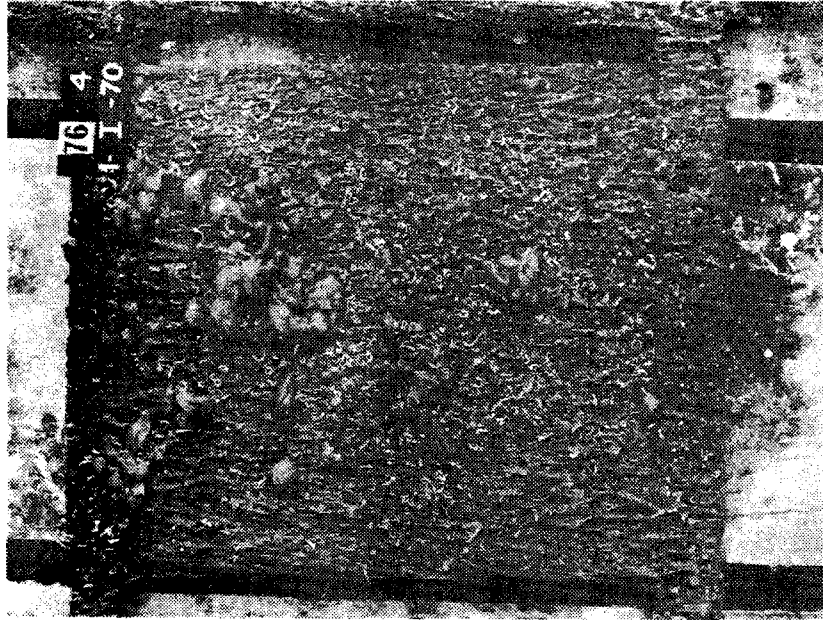


Fig. 12.- Paneles de carena (mensuales), niveles 2 y 4; fijación de fouling, mes de diciembre de 1969

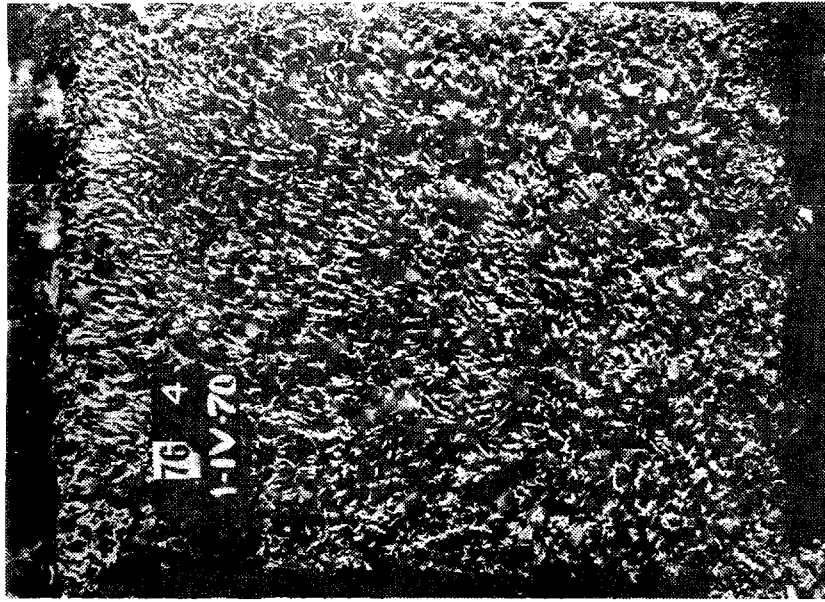
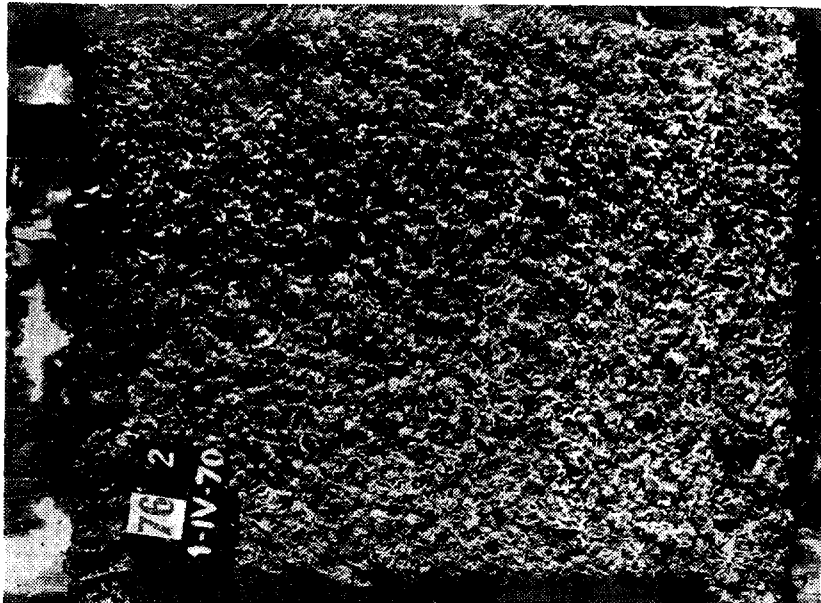


Fig. 13.- Paneles de carena (mensuales), niveles 2 y 4; fijación de fouling, mes de marzo de 1970

LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA

II. BIOLOGIA Y ECOLOGIA DE BALANUS AMPHITRITE Y
BALANUS TRIGONUS (CRUSTACEA-CIRRIPEDIA) *

Lic. Eduardo Spivak **

Lic. Ricardo Bastida ***

Lic. Silvia G. L'Hoste **

Ing. Quím. Humberto Adabbo

* Trabajo realizado con subsidios acordados por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y el Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (Programa ECOMAR I), y por Convenio con el Instituto de Biología Marina.

** Becarios del CONICET.

*** LEMIT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET. Responsable del Área Estudios Biológicos del CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT)).

INTRODUCCION

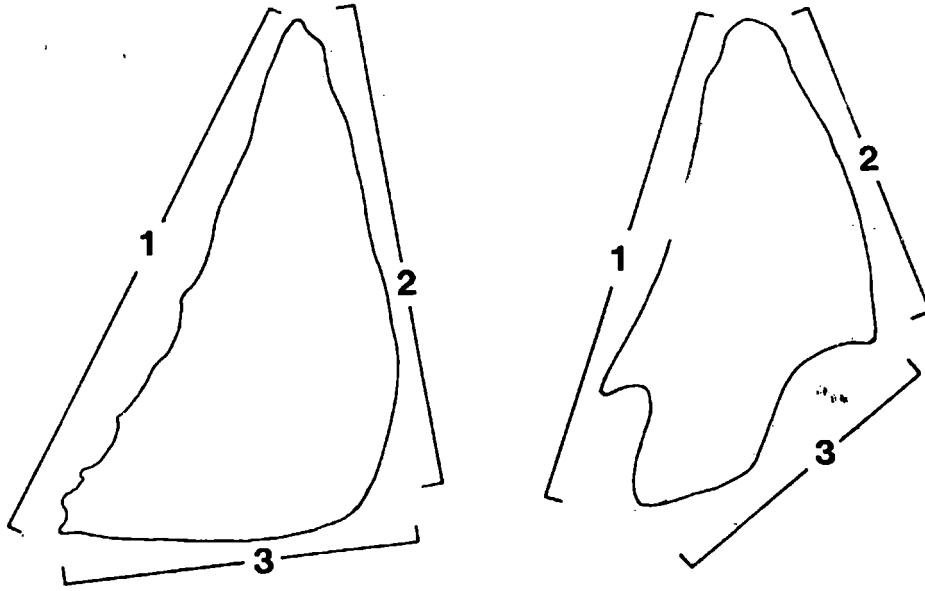
Los cirripedios constituyen uno de los grupos de crustáceos menos conocidos de la Argentina y, hasta que se iniciaron los estudios sobre fouling, no existían investigaciones regionales de tipo sistemático, biológico o ecológico.

Por su agresividad y alta resistencia a los sistemas de control, los cirripedios encierran especial interés en el conocimiento de las incrustaciones biológicas.

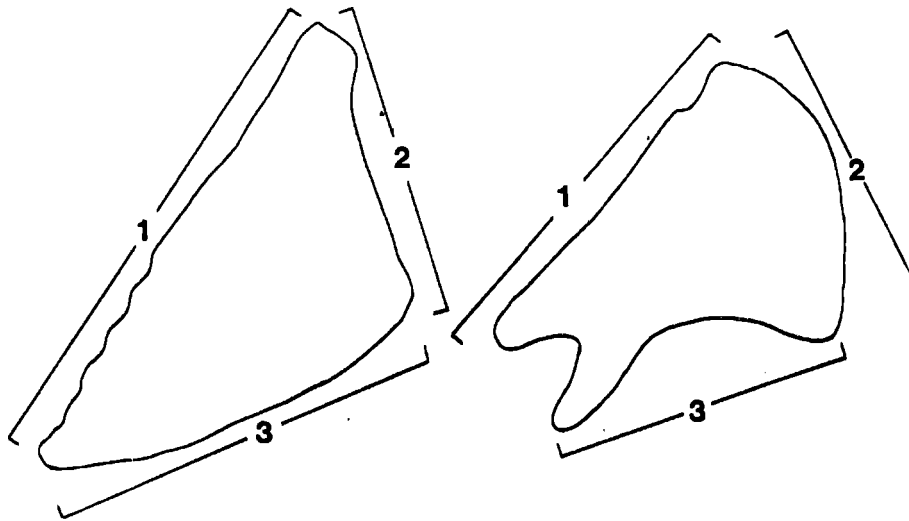
Los cirripedios seleccionados para la realización del presente estudio, Balanus amphitrite y Balanus trigonus, son los más importantes de las comunidades incrustantes del puerto de Mar del Plata. Los ejemplares de Balanus amphitrite estudiados pertenecen, de acuerdo a las consideraciones de Darwin (1854), a la primera de las nueve variedades de Balanus amphitrite por él descritas: Balanus amphitrite var. communis. La gran diversidad de esta especie y la dificultad de decidir si las diferentes variedades debían ser consideradas como tales o como especies separadas, preocupó en su momento a Darwin (pp. 242). Un intento de solucionar este intrincado problema fue realizado por Harding (1962), quien revisó los tipos de Darwin y redistribuyó las variedades en cuatro especies separadas, que constan de nueve subespecies. De acuerdo con este autor, nuestros especímenes corresponden a la subespecie Balanus amphitrite amphitrite.

Las características de esta zona portuaria de Mar del Plata y de las especies que integran el fouling local han sido detalladas en varias contribuciones previas (Bastida, 1968, 1971 a y b, 1972).

Las dos especies objeto de esta investigación, son cosmopolitas, se encuentran en la mayor parte de los puertos del mundo y han sido estudiadas en otras latitudes (Edmonson e Ingram, 1939; Mawatari, Hirosaki, Kobayashi, 1964; Miyakasi, 1938; Moore y Frue, 1969; Moore y Mc Pheron, 1963; Relini y Giordano, 1969; Relini y Relini Orsi,



Balanus trigonus



Balanus amphitrite

Fig. 1.- Medidas del scutum y tergum consideradas en el presente estudio

1969; Sandison, 1962; Skerman, 1958; Werner, 1967). Pese a ello fue necesario realizar investigaciones sobre las poblaciones locales debido a la gran variabilidad morfológica y fisiológica que caracteriza a estas dos especies.

Este estudio ha sido encarado para conocer todos aquellos aspectos básicos de Balanus amphitrite y B. Trigonus, como ser los ciclos de fijación, distribución batimétrica, ritmo de crecimiento y comportamiento ante los sistemas tóxicos de control a base de pinturas antiincrustantes.

MATERIAL Y METODOS

Las muestras biológicas estudiadas son de diverso origen: algunas han sido tomadas de las construcciones portuarias, otras corresponden a colecciones del Laboratorio de Incrustaciones Biológicas obtenidas en años anteriores y la mayoría de ellas provienen de la balsa experimental.

Las características de esta balsa han sido detalladas en trabajos previos (Rascio, 1969; Bastida, 1971 a), si bien para el presente ensayo se efectuaron ciertas modificaciones en los paneles inertes. Estos paneles, distribuidos desde superficie hasta dos metros de profundidad, presentan un ancho de 10 centímetros, siendo su largo variable. El panel superior (A) o de línea tiene 46 centímetros de longitud, aunque sólo el tercio inferior se encuentra sumergido. Los tres restantes (paneles B, C y D), llamados de carena, tienen un largo uniforme de 36 centímetros.

En el mes de diciembre de 1973 se sumergieron 6 bastidores, un total de 12 series de paneles, de las cuales fueron retiradas dos en cada inspección mensual. Una serie, que había permanecido sumergida durante el mes inmediato anterior, era reemplazada por otra de paneles limpios y arenados, a los efectos de poder obtener un nuevo registro de la fijación mensual. La otra, en cambio, registraba la fijación acumulada desde el comienzo del ensayo, permitiendo observar de esta forma las variaciones de las poblaciones a lo largo

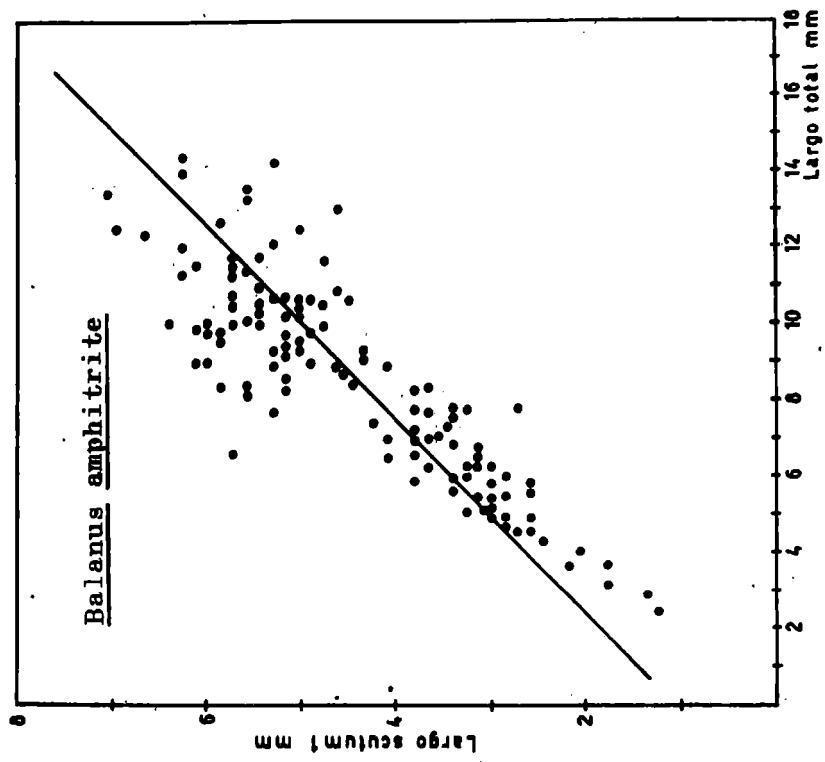
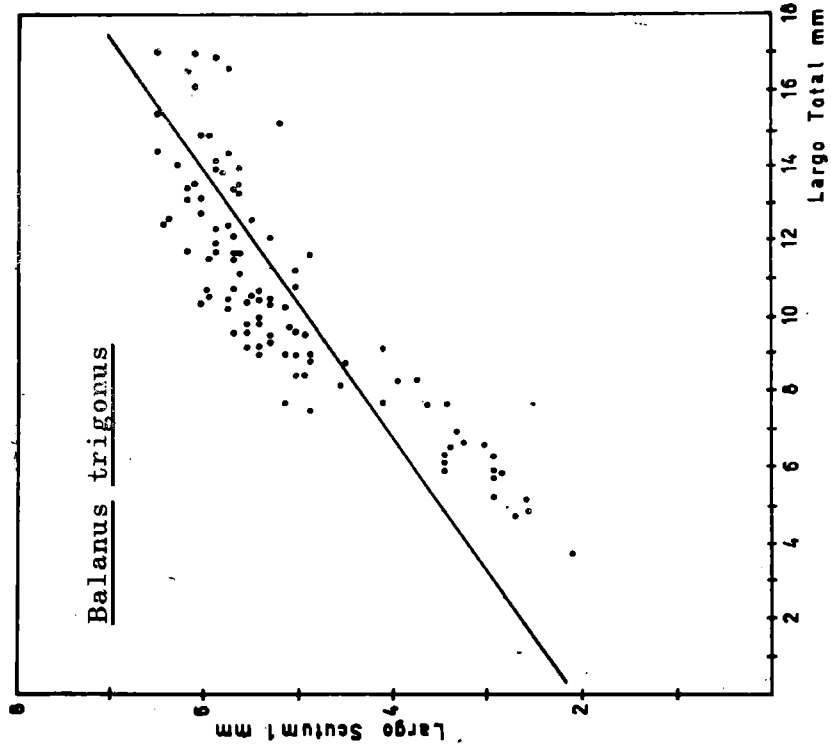


Figura 2.- Relación largo scutum 1 - largo total

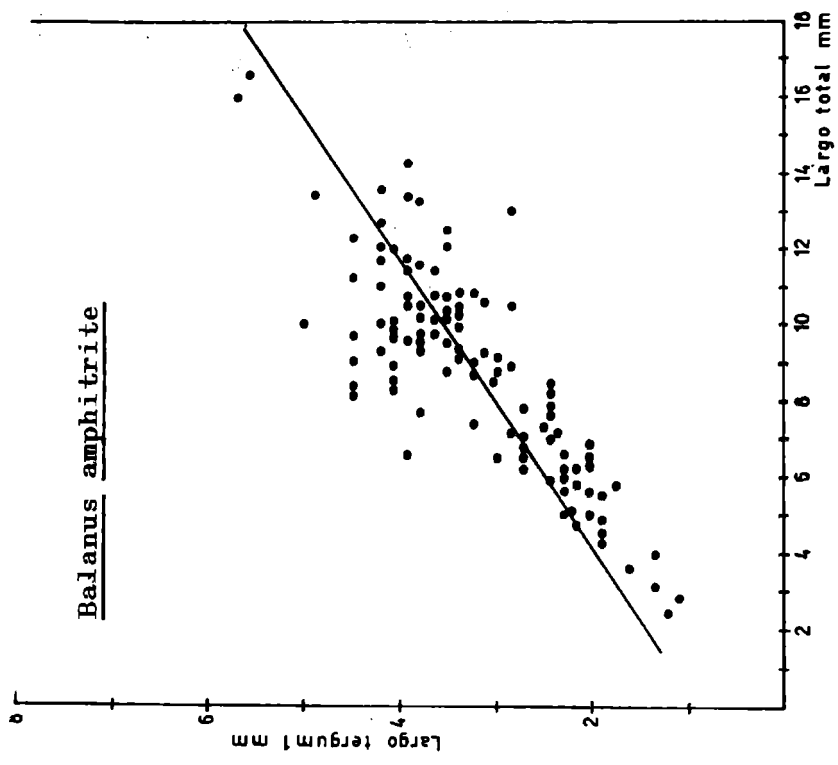
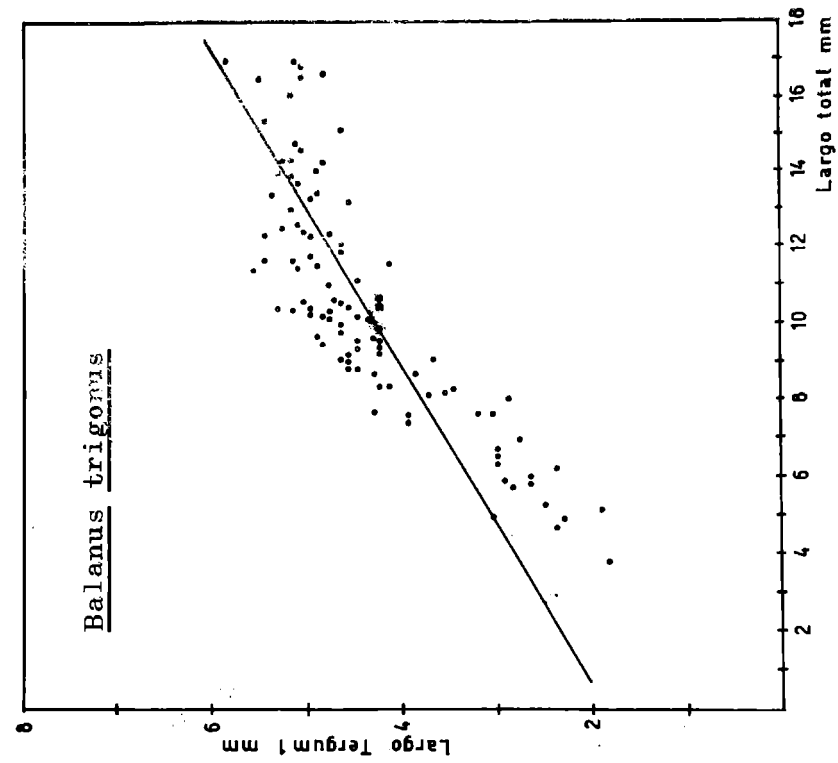


Figura 3.- Relación largo tergum 1 - largo total

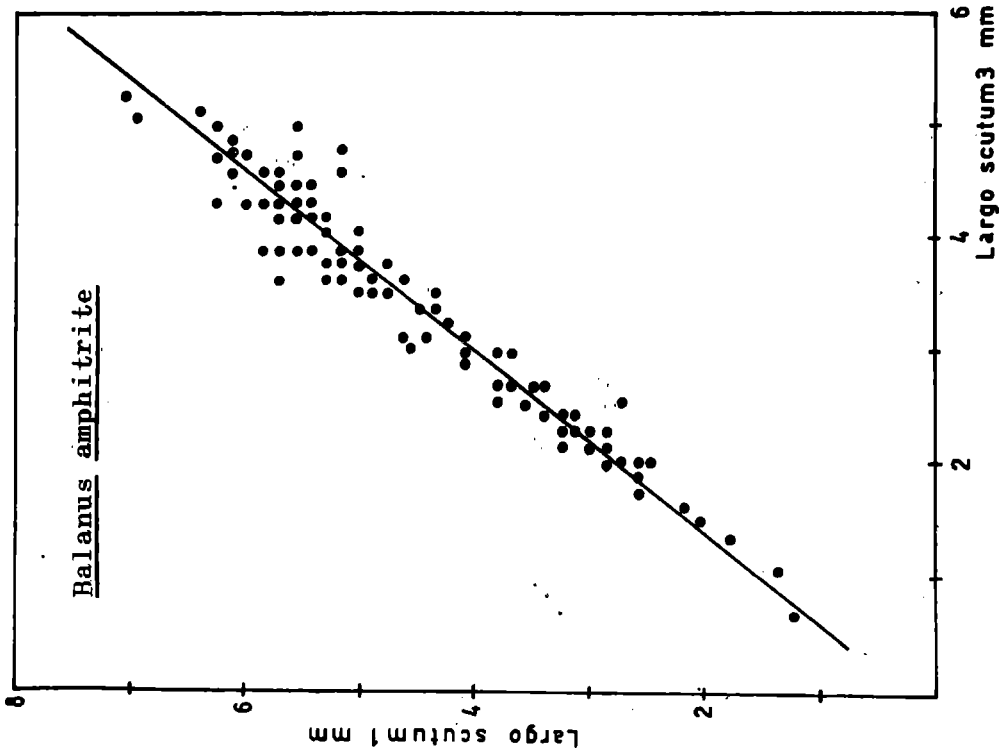
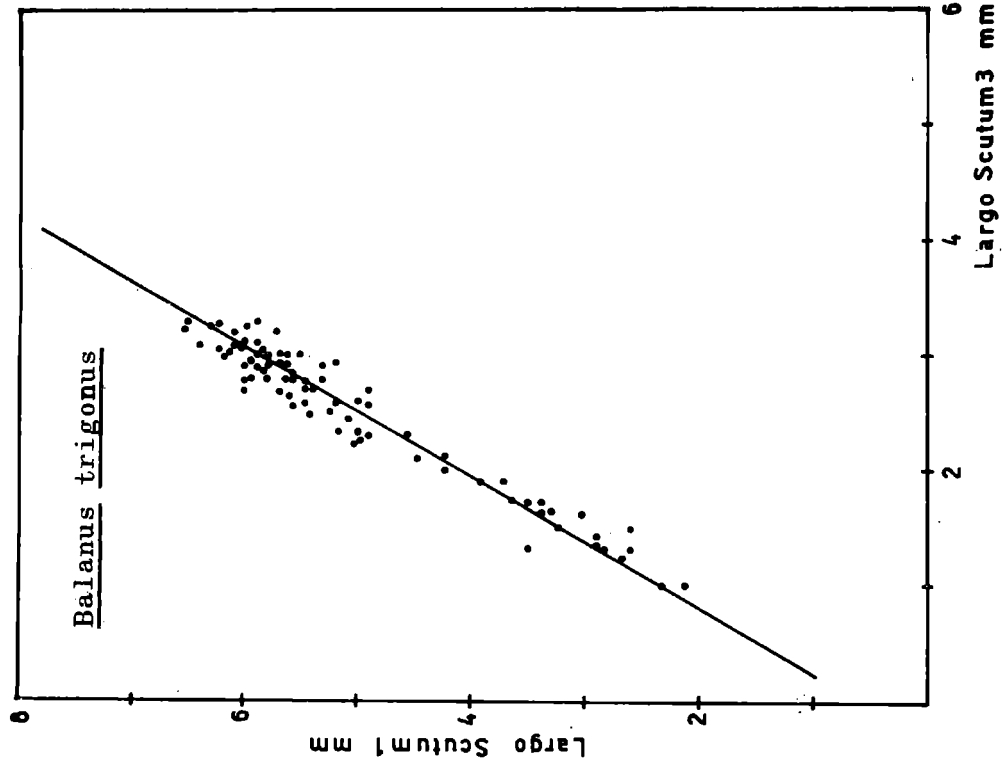


Figura 4.- Relación largo scutum 1 - largo scutum 3

de un ciclo anual.

En todos los casos, los paneles fueron transportados al laboratorio en envases de polietileno conteniendo agua de mar. Una vez allí fueron fijados con formol neutralizado al 5 %.

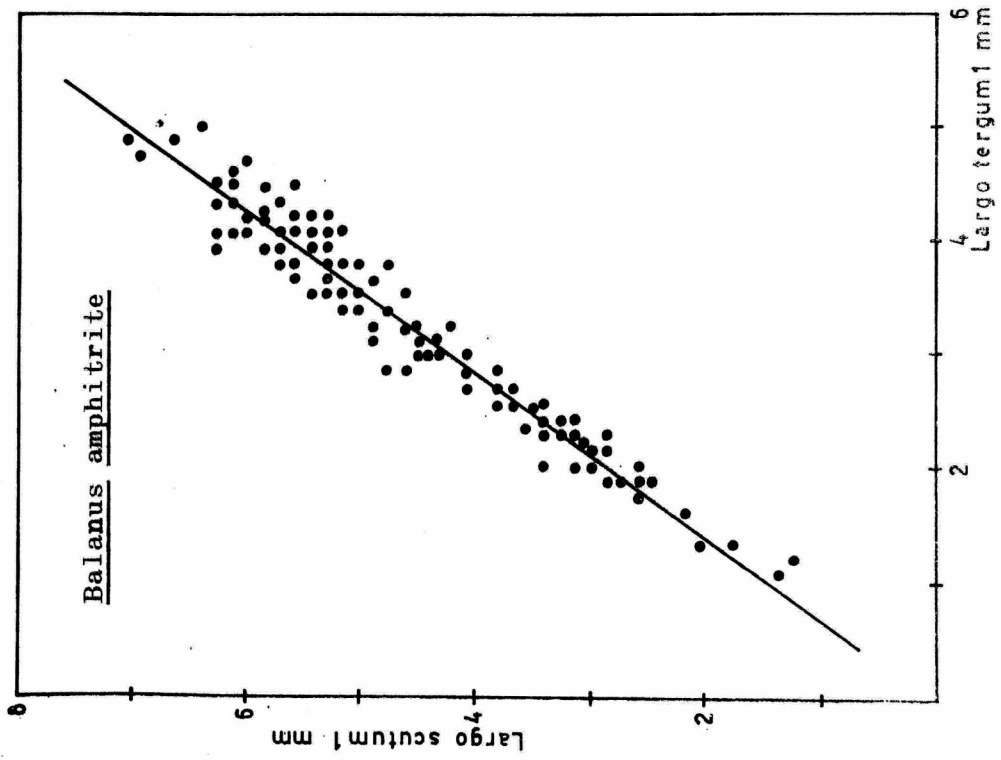
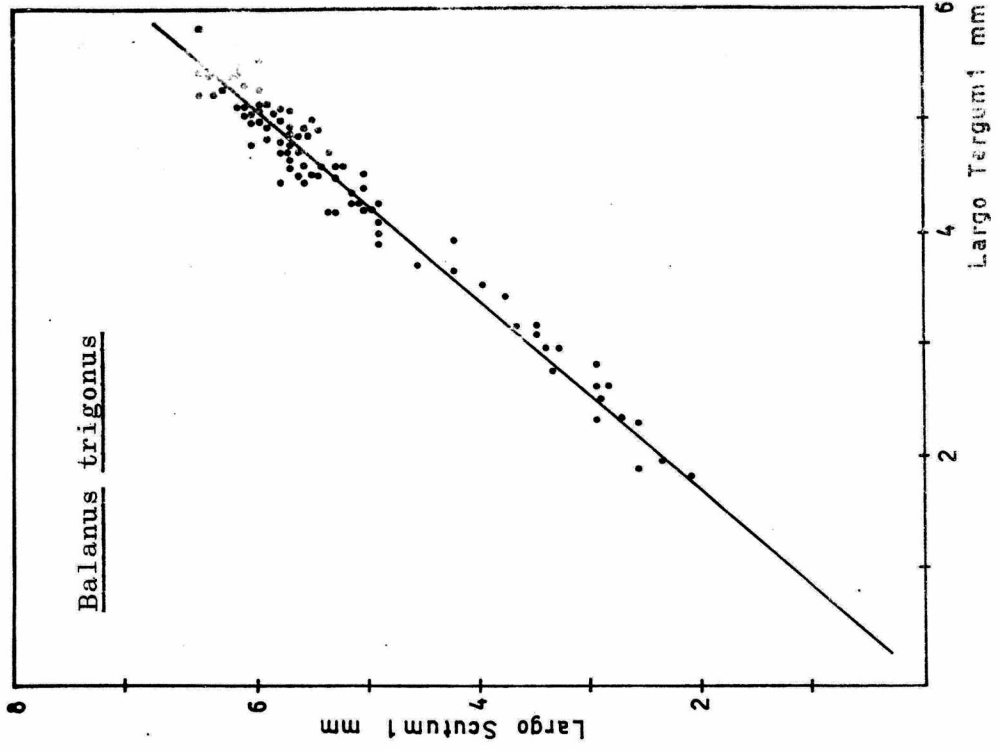
Posteriormente cada panel fue analizado con el fin de obtener diversos datos sobre la fijación de cirripedios: número de individuos, densidad, proporción de especies, mortalidad. Asimismo, para cada panel fue trazado un plano con la ubicación de cada individuo para posteriores estudios de distribución espacial.

Por último, los cirripedios fueron desprendidos del panel a fin de posibilitar el estudio de cada individuo mediante su disección, medición, pesaje, etc.

RELACIONES MORFOLOGICAS

Las diversas especies de cirripedios balanomorfos presentan una considerable variabilidad morfológica, resultado de su capacidad de adaptación a diferentes sustratos, a altas densidades de fijación y en términos generales a las diversas condiciones ambientales que tipifican las áreas portuarias. Muchas de estas especies presentan una distribución geográfica muy amplia que ha conducido a la formación de distintas razas o incluso subespecies. De esta forma se han originado problemas taxonómicos, que han sido enfocados de distintas maneras a lo largo del tiempo (Darwin, 1854; Harding, 1962; Henry, 1959; Hiro, 1938; Pilsbry, 1916; Utinomi, 1967).

Hasta el presente no se habían estudiado los parámetros morfológicos de las poblaciones argentinas de Balanus amphitrite y B. trigonus. Estas costas brindan una interesante oportunidad para efectuar comparaciones entre las numerosas poblaciones de ambas especies que se encuentran a lo largo de las mismas y especialmente en áreas portuarias. Estos estudios posibilitan, además, conocer los efectos de la densidad sobre las poblaciones y otros aspectos de naturaleza más



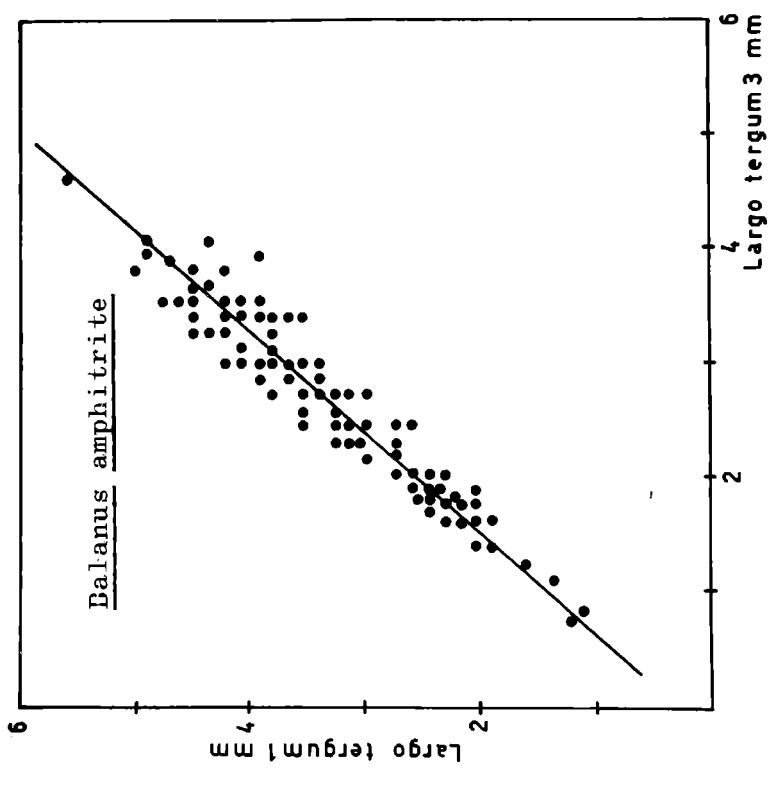
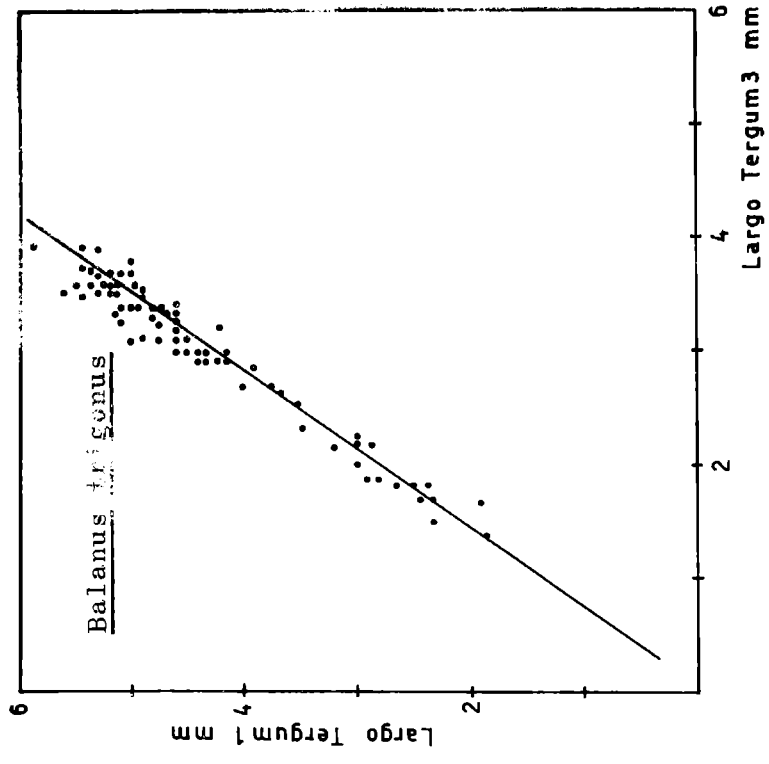


Figura 6.- Relación largo tergum 1 - largo tergum 3

aplicada, tales como la detección de alteraciones en el crecimiento por acción de los tóxicos, lugar de origen del fouling de una embarcación mediante la identificación de sus poblaciones, etc.

Las mediciones necesarias para establecer las diversas relaciones morfológicas se efectuaron tratando que las mismas no se vieran afectadas por la densidad de la fijación y la forma de obtención de los especímenes. A través de la observación superficial de las poblaciones del puerto de Mar del Plata se pudo comprobar que tanto el largo careno-rostral (largo mayor de la base), como la altura del ejemplar, eran notablemente afectados por ambos factores.

En cambio, el largo del scutum resultó la mejor forma para obtener medidas precisas de cada individuo, según ya había sido establecido por otros autores (Barnes y Healy, 1965; Petersen, 1956). La principal razón de esto es que el scutum siempre está presente en las muestras, al margen de los métodos de recolección empleados, mientras que otras estructuras y consecuentemente sus medidas (largo total, altura, volumen, peso total) pueden alterarse en ciertos ejemplares por daños ocasionados durante su colección. Incluso el scutum ofrece posibilidades de medidas precisas para animales de tipo "cilíndrico", o sea, aquellos cuya forma ha sido muy afectada por alta densidad de fijación.

Por tal motivo, se enfocó la atención en la forma y dimensiones de las valvas operculares y también en las dimensiones de la abertura, ya que la misma está relacionada con las del scutum y tergum. Por otra parte, las valvas operculares han servido de base para realizar estudios en los que se comparan poblaciones y se discuten problemas de especiación (Barnes y Healy, 1966, 1969, 1971; Sandison, 1962 y Yamaguchi, 1973).

Para el estudio de las relaciones morfológicas se analizaron 137 ejemplares de Balanus amphitrite y 113 de B. trigonus, procedentes de la balsa de ensayos y de zonas portuarias adyacentes.

Cada ejemplar analizado fue sometido a una rutina de trabajo, consistente en:

- a) medición del largo careno-rostral y la altura, con

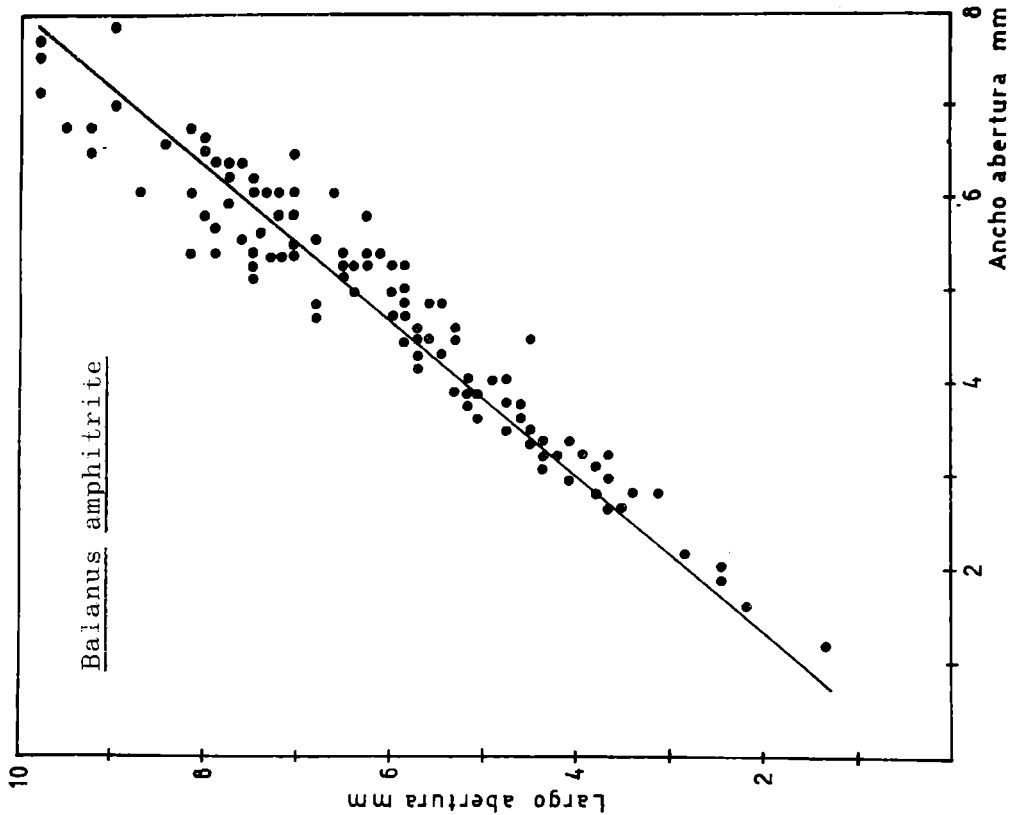
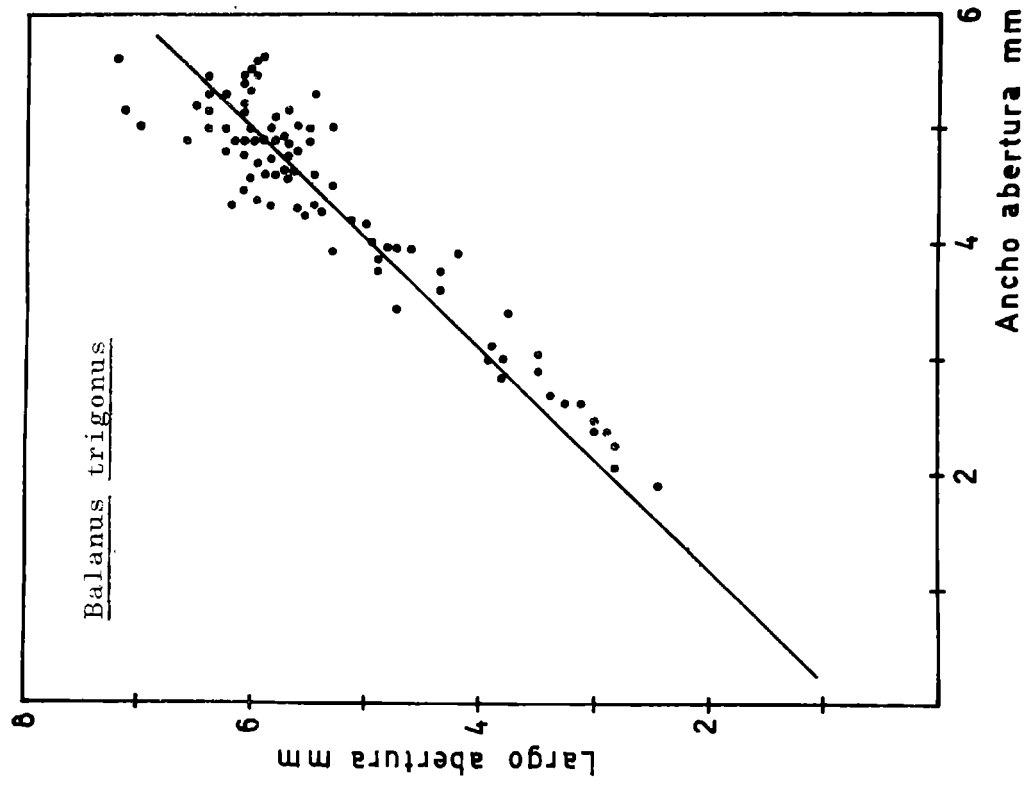


Figura 7.- Relación largo abertura - ancho abertura

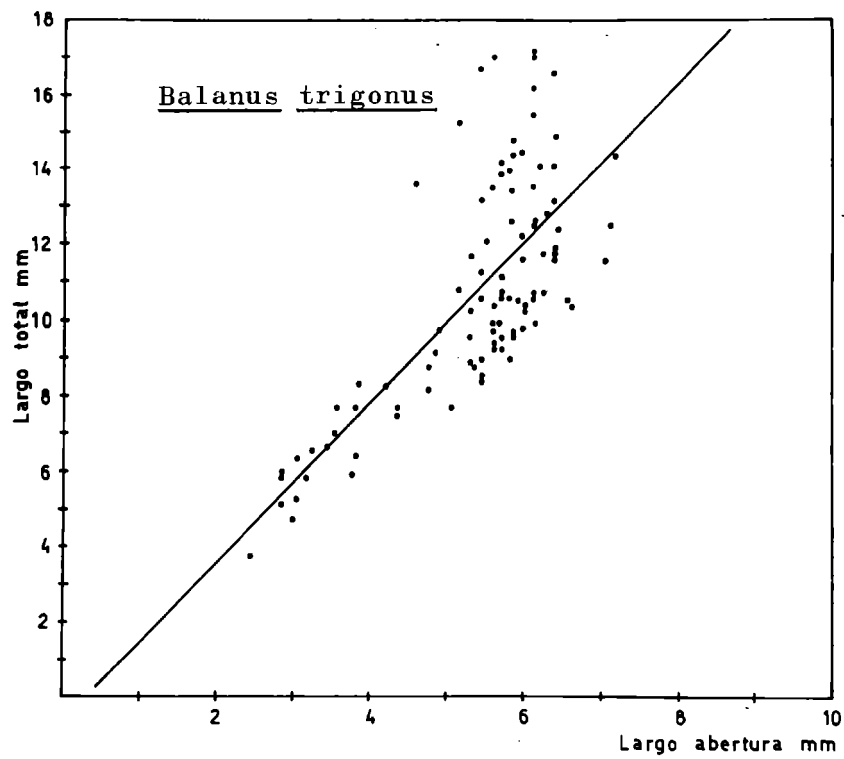
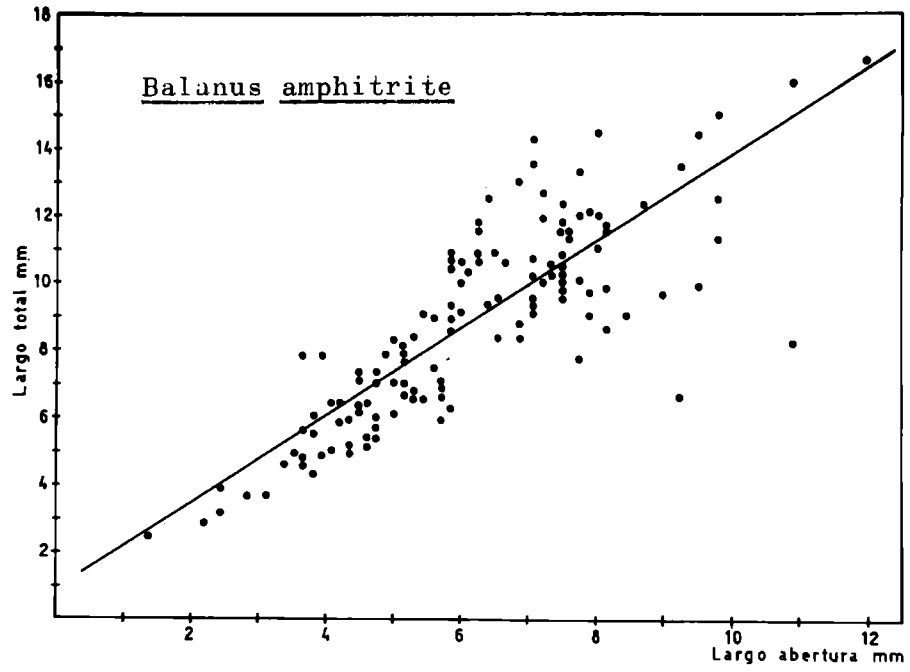


Figura 8.- Relación largo total - largo abertura

calibre;

- b) medición del largo y ancho de la abertura con ocular micrométrico bajo estereomicroscopio;
- c) disección de las valvas operculares; y
- d) medición de las distintas dimensiones de scuta y terga con ocular micrométrico bajo estereomicroscopio (fig. 1).

En base a los datos obtenidos se procedió a establecer una serie de relaciones, que se resumen en la tabla I.

El crecimiento de scuta y terga resultó isométrico en ambas especies. Así lo confirman los elevados valores de correlación lineal que presentan tanto las relaciones entre las distintas medidas que definen la forma de cada una de estas estructuras, como las que existen entre las medidas de ambas (fig. 4 a 6). Es importante aclarar que los ejemplares analizados provenían de lotes extraídos en distintos sitios y en fechas muy diversas, lo cual prueba la uniformidad de las poblaciones del área portuaria. Incluso los ejemplares deformes, como resultado de fijaciones muy densas, presentan valores muy próximos a los de aquellos normales.

La forma de la abertura es una de las características que permiten diferenciar más fácilmente ambas especies. En Balanus amphitrite es constante la forma romboidal, aunque sus dimensiones pueden ser muy variables, llegando en algunos casos a presentar un tamaño mayor que el de la propia base del animal. En Balanus trigonus la forma de la abertura es triangular y sus dimensiones menos variables.

El largo y el ancho de la abertura presentan, pese a sus variaciones, un alto índice de correlación lineal en ambas especies (fig. 7). Este hecho también se presenta para la relación largo de la abertura-largo del scutum, como consecuencia de la íntima asociación anatómica de ambas (figura 9).

En las dos especies analizadas, los parámetros menos vinculados resultaron ser el largo de la base y la altura (fig. 10). Esto se debe a varios factores y en especial a que cuando la densidad de ejemplares es alta, los individuos siguen creciendo en altura, aún cuando su base permane-

TABLA I

Número	Relación	Balanus amphitrite				Balanus trigonus			
		Coefficiente de correlación	Ecuación de regresión	Coefficiente de correlación	Ecuación de regresión	Coefficiente de correlación	Ecuación de regresión	Coefficiente de correlación	Ecuación de regresión
1	Largo 1 scutum - largo base	0,8733	$y = 0,5926 x + 1,0486$	0,8364	$y = 0,2840 x + 2,0930$				
2	Largo 1 tergum - largo base	0,8206	$y = 0,2653 x + 0,9027$	0,8404	$y = 0,2381 x + 1,8468$				
3	Largo 1 scutum - largo 1 tergum	0,9782	$y = 1,5985 x + 0,0311$	0,9818	$y = 1,1721 x - 0,0920$				
4	Largo 1 scutum - largo 3 scutum	0,9772	$y = 1,2357 x + 0,2749$	0,9646	$y = 1,7662 x + 0,5880$				
5	Largo 1 tergum - largo 3 tergum	0,9667	$y = 1,1442 x + 0,2505$	0,9749	$y = 1,4570 x - 0,0880$				
6	Largo abertura - ancho abertura	0,8704	$y = 1,1968 x + 0,3640$	0,9350	$y = 1,0800 x + 0,6557$				
7	Largo base - largo abertura	0,8189	$y = 1,2998 x + 0,7947$	0,7329	$y = 2,1465 x - 0,7150$				
8	Largo 1 scutum - largo abertura	0,9469	$y = 0,6847 x + 0,2808$	0,9479	$y = 0,9220 x + 0,1985$				
9	Largo base - altura	0,7081	$y = 1,0282 x + 3,1582$	0,6935	$y = 1,3424 x + 1,7767$				
10	Largo 1 scutum - altura	0,9001	$y = 0,6072 x + 1,2093$	0,8805	$y = 0,5739 x + 1,2584$				

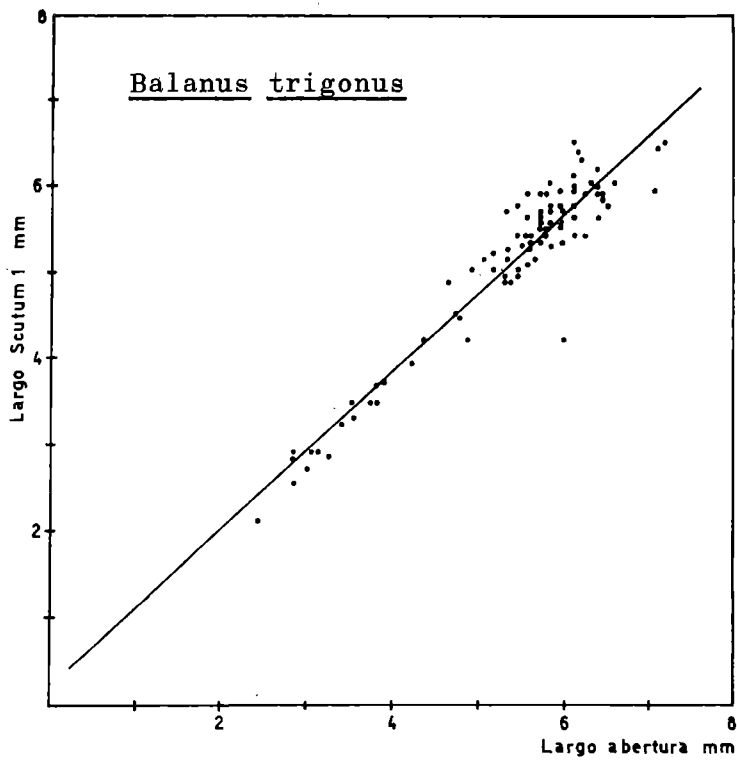
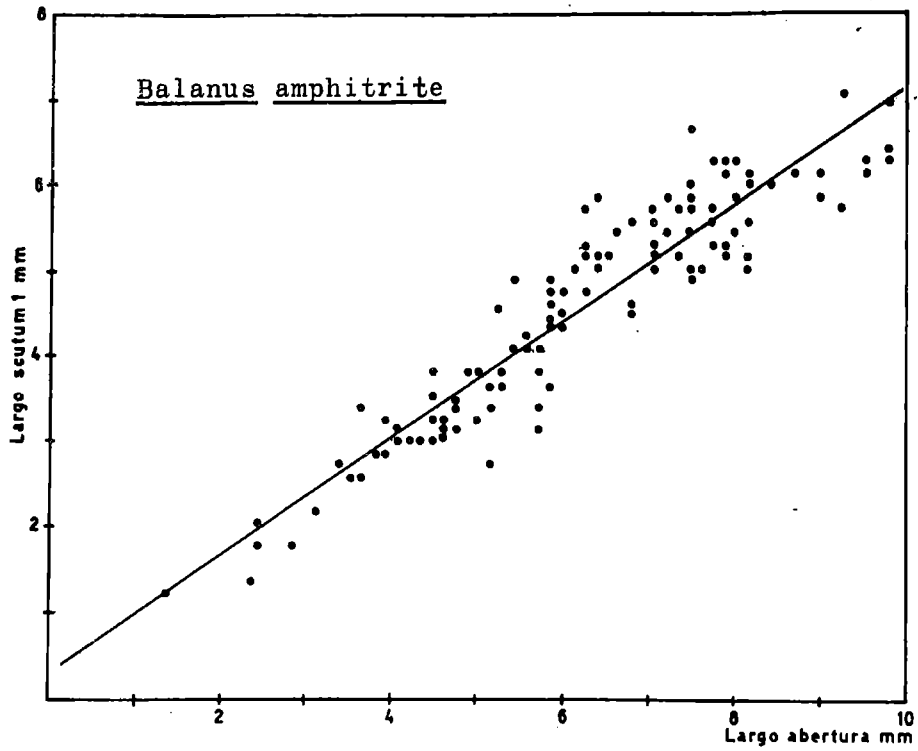


Figura 9.- Relación largo scutum 1 - largo abertura

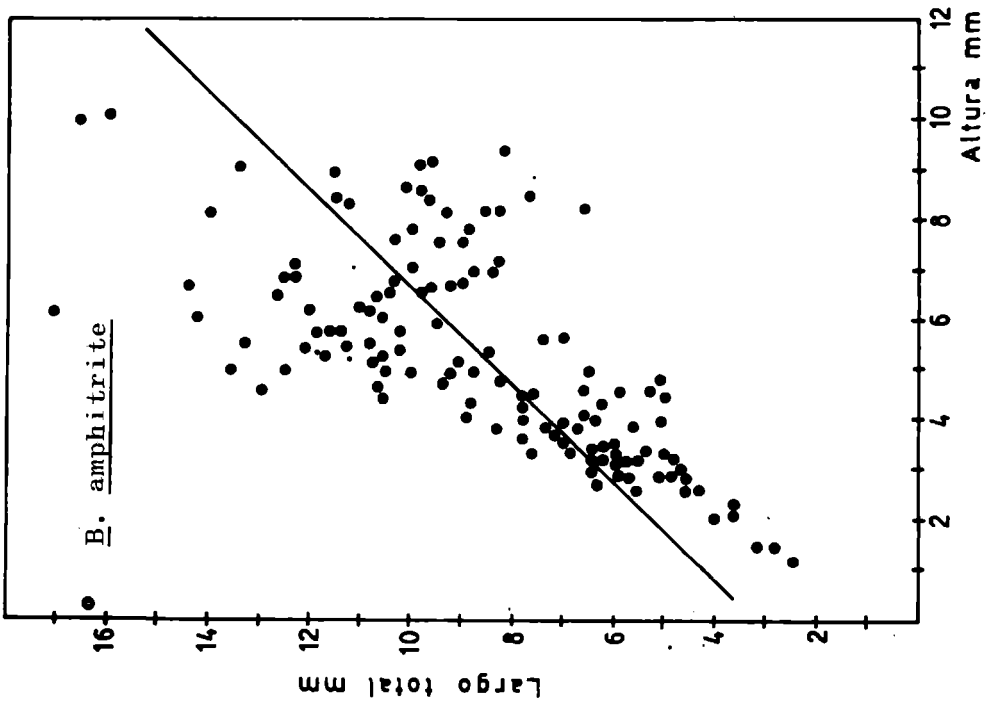
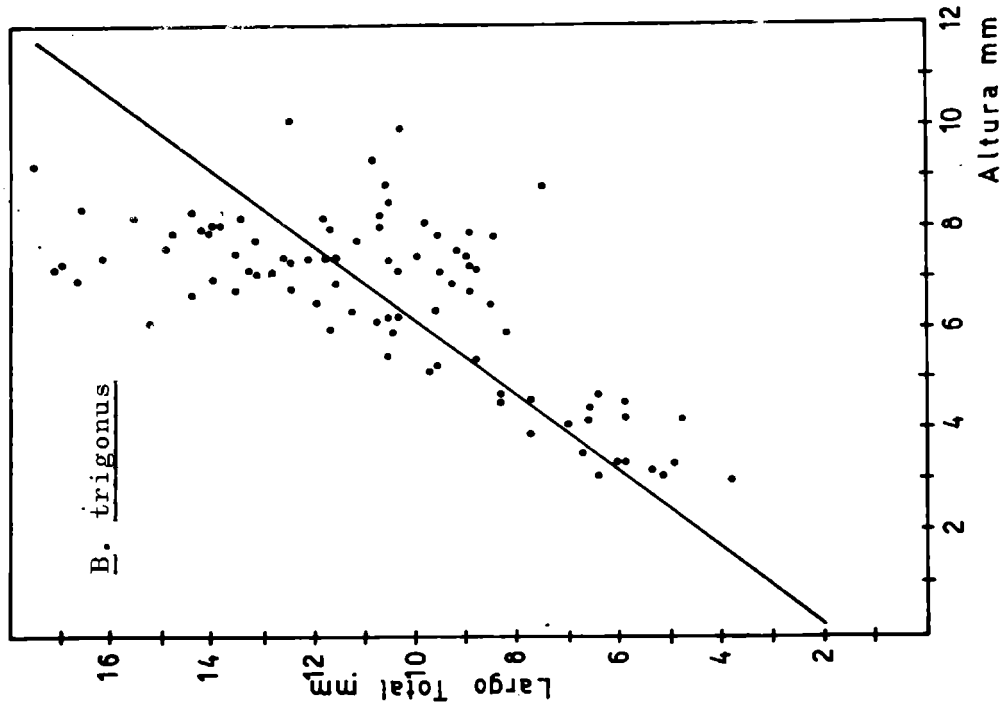


Figura 10.- Relación largo total - altura

ce constante y limitada por el desarrollo de los ejemplares vecinos. Además debe tenerse en cuenta que la acción mecánica del mar produce cierto desgaste sobre el ápice de las conchillas. La relación entre la altura y el largo del scutum, en cambio, está caracterizada por un alto índice de correlación (fig. 11).

Relacion largo-peso

Para el análisis de la relación largo-peso se decidió prescindir del peso total, pues si bien se sabe que el peso de la conchilla es relativamente constante para un largo dado, el peso de las partes blandas es función del estado sexual y del desarrollo gonadal del individuo. A su vez existe una fuente imponderable de error debido a las alteraciones que sufre la conchilla al ser desprendida del sustrato, por más cuidado que se tenga al hacerlo.

Por tal motivo se decidió estudiar la relación largo-peso del scutum, considerando la utilidad demostrada por esta estructura como referencia del animal entero. Para ello se analizaron 502 ejemplares de Balanus amphitrite y 727 de B. trigonus, que fueron disecados para obtener las valvas operculares, y luego medir y pesar el scutum del lado izquierdo.

De los datos analizados se obtuvieron las siguientes ecuaciones que vinculan el largo y el peso del scutum.

Balanus amphitrite: $p = 0,0185.L^{3,1558}$ (fig. 12).

Balanus trigonus : $p = 0,0411.L^{2,9092}$ (fig. 13).

FIJACION

La fijación de los cirripedios, como consecuencia de la producción y liberación de larvas, responde a una serie compleja de variables ambientales, en especial la temperatura y la disponibilidad alimentaria. Esto hace que la intensidad de fijación a lo largo del año sea variable según la latitud y la región. En aquellas regiones frías, o incluso

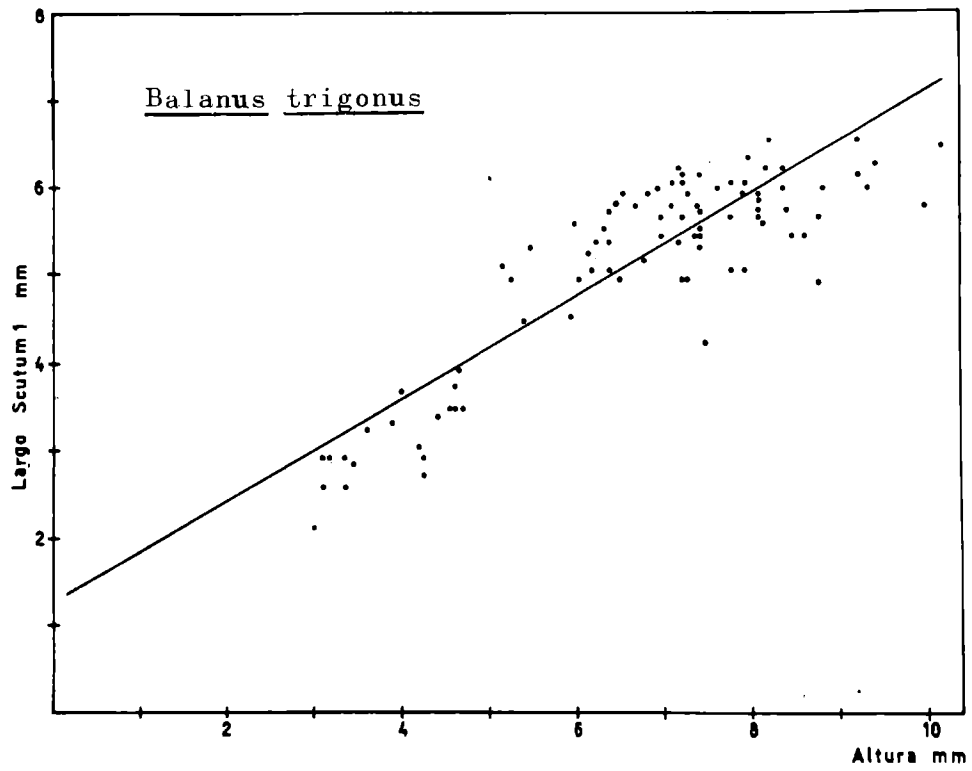
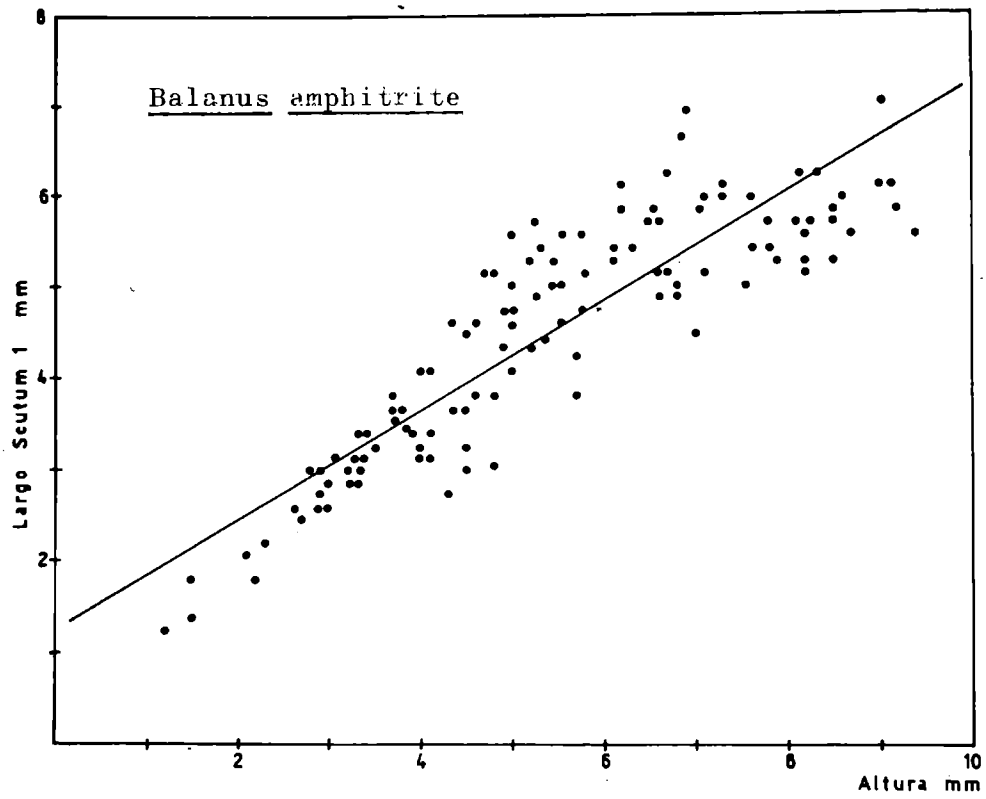


Figura 11.- Relación largo scutum 1 - altura

templadas, la estación de reproducción es muy definida, originándose períodos de fijación más o menos breves pero intensos. Por el contrario, en regiones cálidas ambos fenómenos se producen regularmente a lo largo de todo el año.

El conocimiento de los ciclos de fijación de las principales especies del fouling, constituye uno de los elementos fundamentales desde el punto de vista aplicado de estas investigaciones. Es precisamente en base a este tipo de conocimiento que se pueden evaluar los resultados de los sistemas de control en diferentes regiones.

Con el objeto de conocer exactamente el período de fijación de Balanus amphitrite y B. trigonus en el puerto de Mar del Plata, se analizaron mensualmente los paneles de la balsa experimental a lo largo de un año (18-XII-73/18-XII-74) y a distintas profundidades.

Durante cada inspección se realizó un recuento de los ejemplares de ambas especies, teniéndose en cuenta también la presencia de ejemplares muertos, fácilmente visualizados por la conchilla vacía o por la impronta de la base. Al mismo tiempo se midió en todas las oportunidades el diámetro máximo (carena-rostral) alcanzado por los especímenes al fin de cada período mensual de inmersión.

Esta información fue complementada a través del análisis de muestras de plancton recolectadas en las adyacencias de la balsa de ensayos. Todos los meses se obtenían dos tipos de muestras: una horizontal de superficie y otra vertical, cada una de ellas con un volumen de $0,3 \text{ m}^3$.

Este análisis fue realizado con la finalidad de lograr una información preliminar sobre la presencia de larvas de cirripedios en la zona portuaria y correlacionarlo con los procesos de colonización.

Los datos obtenidos sobre la fijación de cada especie se representan en la fig. 14 y 15. Cabe mencionar que el número de cirripedios fijados en el panel A ha sido corregido, llevándolo al valor correspondiente a una superficie de 360 cm^2 , para poder comparar dichas cifras con aquellas de los tres paneles de carena.

Durante este ciclo anual, la fijación de cirripedios

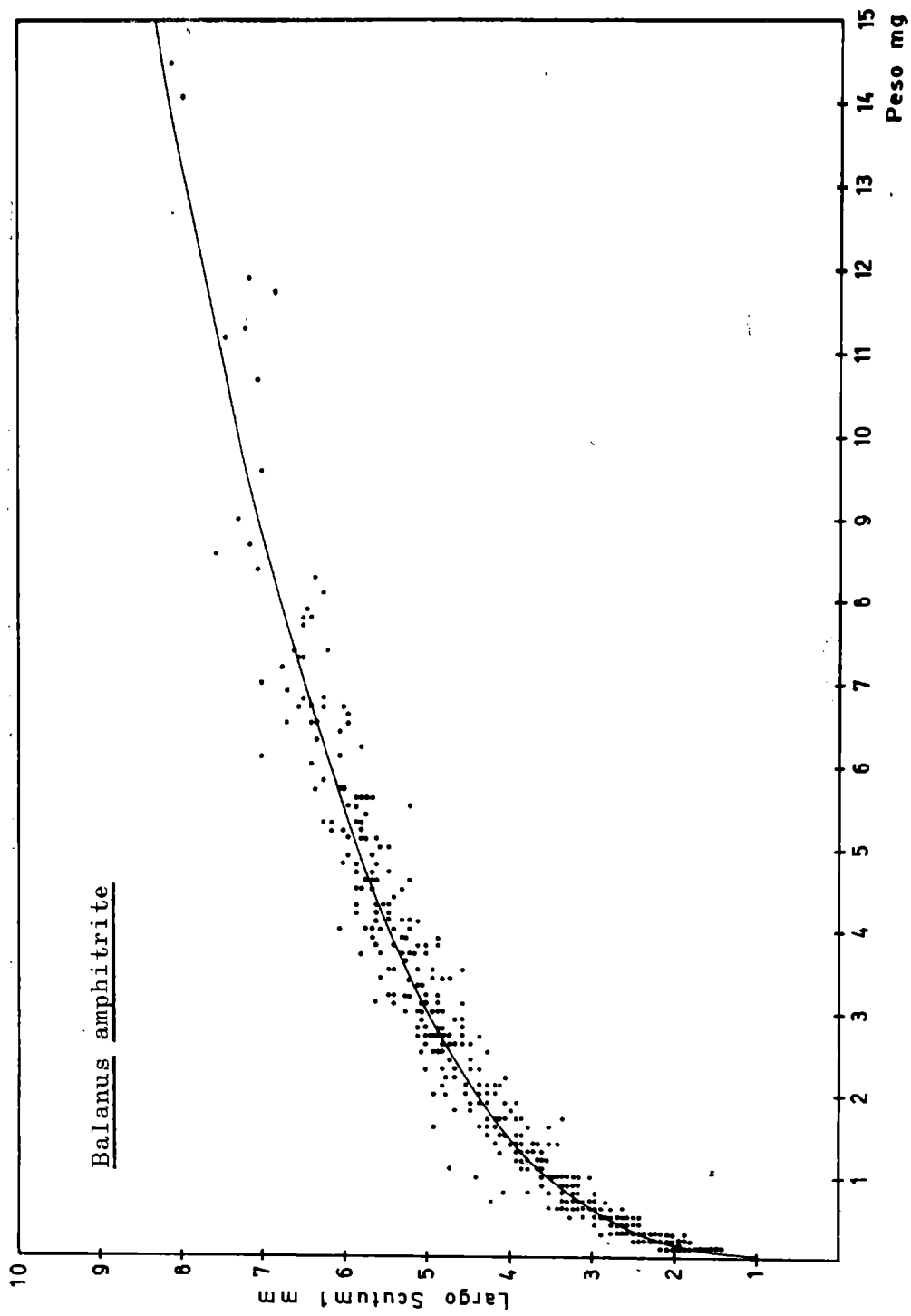


Figura 12.- Relación largo scutum 1 - peso scutum

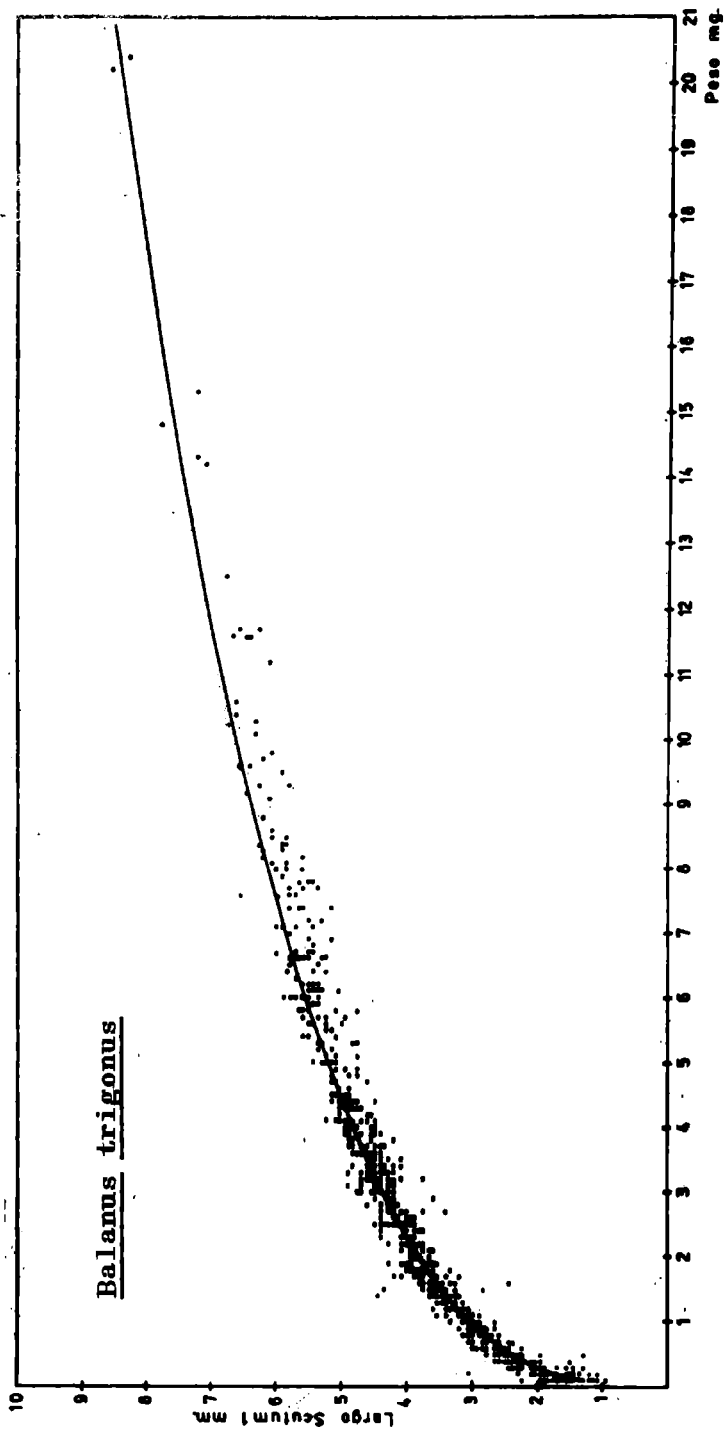


Figura 13.- Relación largo scutum 1 - peso scutum

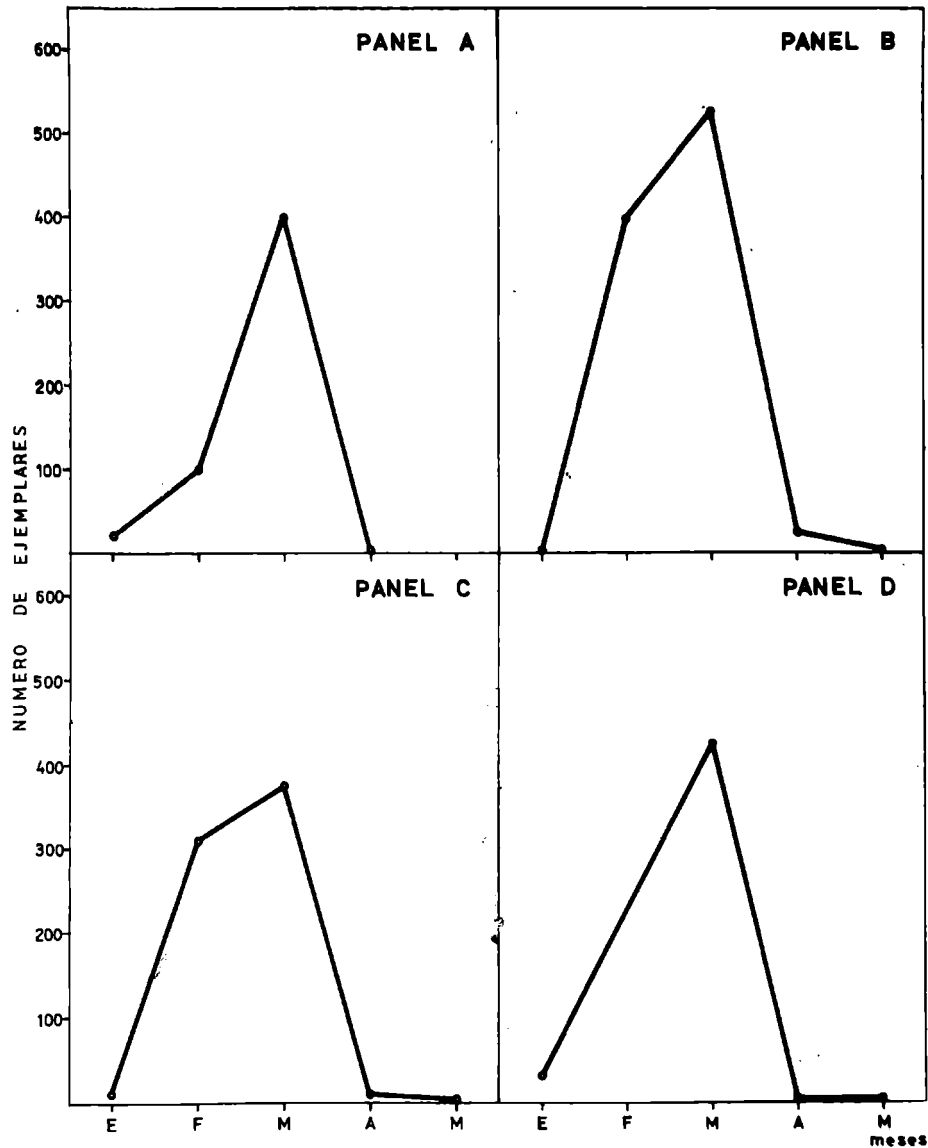


Figura 14.- Fijación mensual de Balanus amphitrite

se extendió desde diciembre a mayo para Balanus amphitrite y de diciembre a marzo para B. trigonus, con temperaturas medias del agua que oscilaron entre 14,5 y 20,5°C. Bastida (1971 b) obtuvo para este mismo puerto, durante varios ciclos anuales, resultados semejantes.

Esta fijación, marcadamente estival, se encuentra también en ambas especies de Auckland, Nueva Zelandia (Skerman,

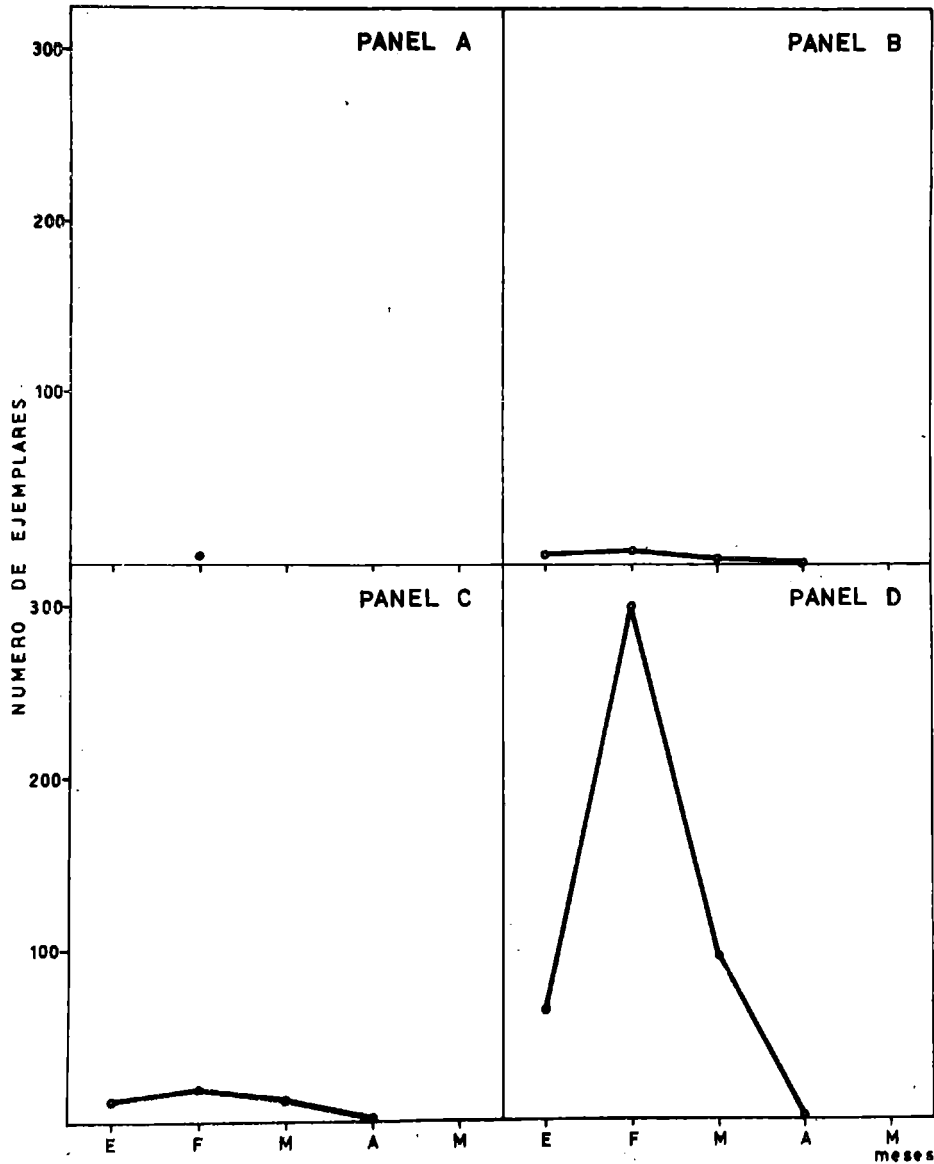


Figura 15.- Fijación mensual de Balanus trigonus

1959), pues aparecen entre setiembre y marzo.

En el hemisferio norte existen diversas referencias sobre B. trigonus. Para la zona de Miami, Werner (1967) menciona que se reproduce y fija durante todo el año, con períodos más intensos entre marzo y junio y de setiembre a noviembre. En el Mediterráneo Relini y Giordano (1969) citan para el puerto de Génova un período de fijación que se extiende de

abril a diciembre; Kawahara (1965) menciona para el Japón un período de colonización que va desde abril hasta noviembre, con algunas interrupciones.

Balanus amphitrite ha sido citada como especie que presenta fijación durante todo el año en los puertos de Hawai (Edmonson e Ingram, 1939), Génova, Italia (Relini y Giordano, 1969) y Kanazawa, Japón (Miyakasi, 1938). Sin embargo, Kawahara menciona para Amakusa, Japón, un ciclo más breve que se extiende de julio a setiembre con algo de fijación también durante octubre.

El número total de cirripedios fijados por mes en el puerto de Mar del Plata sufre importantes variaciones. Se nota, en términos generales, para ambas especies, una fijación inicial que se incrementa rápidamente hasta llegar a un nivel de estabilización que, al finalizar la estación estival, desciende bruscamente.

De los 418 cirripedios fijados entre el 18-XII-73 y el 18-I-74, el 67,7 % corresponde al panel D, disminuyendo paulatinamente la intensidad de fijación hacia los niveles superiores. Entre el 18-I-74 y el 18-II-74 el número de ejemplares se cuadruplicó, alcanzando un valor total de 1762 y, si bien el mayor porcentaje se encuentra en el panel D, la distribución vertical se hizo más homogénea.

La característica fundamental del tercer período (18-II-74/18-III-74) está dada por el proceso de estabilización que se registra en la magnitud de la fijación, con un total de 1752 cirripedios. Los valores más altos de colonización se encuentran simultáneamente en los paneles B y D (31 % del total), de modo que pareciera iniciarse una tendencia a la disminución de la intensidad de colonización en los paneles más profundos, en beneficio de aquellos más superficiales.

Entre el 18-III-74 y el 18-IV-74 sólo se registraron 69 ejemplares, todos ellos Balanus amphitrite, localizándose la mayor colonización en el panel B. Durante el mes siguiente, último en producirse fijaciones de cirripedios, se contaron solamente 13 ejemplares, también de Balanus amphitrite exclusivamente.

La presencia de larvas en el plancton sigue al principio un modelo semejante al de la colonización, es decir, un

ascenso que culmina en un pico durante el mes de febrero. Posteriormente, se observa una disminución no correlacionada con la estabilidad que muestra la fijación sobre los paneles. Este fenómeno es de difícil interpretación por el momento, dada la falta de conocimientos sobre la duración local de la vida larval y de las variaciones que pueda sufrir por acción de diversos factores ambientales.

Debe mencionarse también que el método empleado no tiene en cuenta varios aspectos del comportamiento de las larvas, tales como fenómenos de agrupación-dispersión, migraciones verticales, etc. y tampoco brinda información sobre las cypris, puesto que ellas se encuentran muy cerca de los sustratos a colonizar.

Los valores obtenidos del diámetro máximo alcanzado por los ejemplares (fig. 16), luego de un mes de inmersión, indican una talla de 12 mm para Balanus amphitrite y de 8,5 mm para B. trigonus. El valor máximo del diámetro careno-rostral de Balanus amphitrite en Puerto Belgrano (Bastida, Spivak, L'Hoste, Adabbo, 1974) fue de 11 mm.

Las tallas mayores se alcanzan durante los meses de intensa fijación y en los niveles de profundidad de más alta densidad. Las tallas menores, por su parte, se registran durante los meses de poca fijación, existiendo pues una clara relación entre el crecimiento y la intensidad de la fijación. Posiblemente los factores que condicionan la intensidad de la fijación sean los mismos que regulan la velocidad o el ritmo de crecimiento.

DISTRIBUCION VERTICAL

El conocimiento de la distribución vertical de los cirripedios encierra gran importancia en los aspectos aplicados del fouling. Pese a ello, no existen trabajos particulares al respecto, salvo aquél reciente de Relini y Giordano (1969) en el cual además se recopilan las escasas referencias bibliográficas sobre el tema.

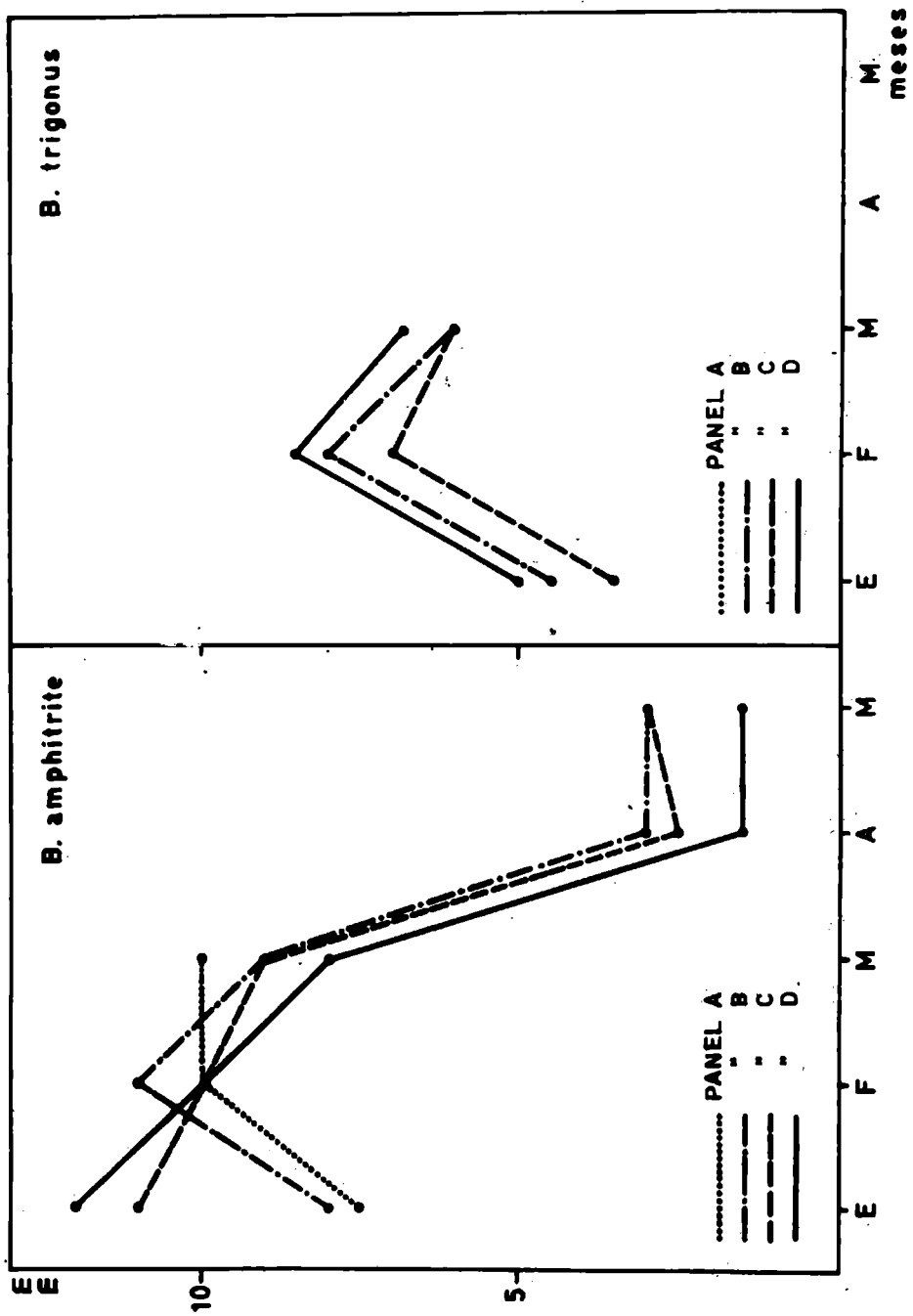


Figura 16.- Valor máximo del largo careno-rostral alcanzado al cabo de un mes de inmersión

Nuestro esquema de trabajo permite tener un conocimiento parcial del mismo, ya que a través de éste podemos inferir solamente lo que ocurre en el mediolitoral y en los niveles superiores del infralitoral, hasta dos metros de profundidad. Pese al límite de profundidad impuesto por el diseño de la balsa experimental, se puede obtener información aplicada muy útil, en relación con construcciones fijas, línea de flotación de embarcaciones y primeros niveles de carena.

Dado que son varios los factores que condicionan la distribución vertical de los cirripedios, es de esperar que una misma especie pueda variar el rango de la misma en distintas latitudes. Las condiciones ambientales, al igual que la competencia espacial con otros organismos, suelen ser distintas en cada localidad considerada. Incluso en una misma área pueden modificarse los esquemas de distribución vertical con el correr del tiempo. Un fenómeno de este tipo ha sido registrado en el mediolitoral del puerto de Mar del Plata, donde hasta hace pocos años Balanus amphitrite (Olivier, Bastida y Torti, 1968) era la especie dominante, siendo acompañada, entre otras, por Balanus sp., en escaso número. Sin embargo, últimamente, Balanus sp. (actualmente en estudio) ha colonizado el mediolitoral rocoso de toda la costa marplatense, hecho altamente llamativo pues en relevamientos realizados hace menos de 10 años (Olivier y col. 1966) no había sido registrada su presencia. Este incremento reciente de Balanus sp. también ha tenido sus efectos en el ámbito portuario. Actualmente, ésta es la especie dominante del mediolitoral y Balanus amphitrite ha tenido que restringirse en su distribución a los niveles inferiores del mismo. La influencia de la nueva especie no se ha notado en el piso infralitoral, pues su distribución no excede por el momento los límites inferiores del mediolitoral. Cabe mencionar que Balanus sp. puede registrarse ocasionalmente sobre la balsa experimental en el nivel superior de la línea de flotación, nivel éste que por su dinámica es homologable al piso mediolitoral de sustratos fijos (Bastida, 1971 a).

Los estudios realizados en el puerto de Mar del Plata indican que tanto Balanus amphitrite como B. trigonus presentan un esquema de distribución vertical bien definido.

TABLA II
DISTRIBUCION VERTICAL PORCENTUAL DE BALANUS AMPHITRITE

Panel	Meses de inmersión											Inmersión mensual				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	
A	43,27	36,66	37,94	33,84	28,37	51,96	44,23	49,36	27,78	43,28	-	10,50	23,05	-	-	
B	4,81	33,45	38,18	37,53	30,66	30,13	30,29	30,77	54,17	41,79	-	38,36	30,66	65,79	30,00	
C	14,42	15,80	18,54	23,26	31,17	13,10	17,31	11,54	15,28	10,45	-	29,39	21,50	31,58	50,00	
D	37,50	13,82	5,32	5,37	9,80	4,80	8,17	8,33	2,78	4,48	-	21,75	24,78	2,63	20,00	

TABLA III
DISTRIBUCION VERTICAL PORCENTUAL DE BALANUS TRIGONUS

Panel	Meses de inmersión											Inmersión mensual				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	
A	-	1,58	6,99	6,48	3,07	12,79	3,22	13,98	15,62	15,63	-	0,62	-	-	-	
B	4,40	9,81	12,66	16,67	1,84	6,98	17,74	7,53	15,63	18,75	5,88	1,86	0,94	-	-	
C	15,38	12,97	21,40	15,74	20,86	20,93	25,81	21,50	15,62	18,75	23,53	5,88	11,21	-	-	
D	80,22	75,63	58,95	64,11	74,23	59,30	53,23	56,99	53,13	46,87	70,59	91,64	87,85	-	-	

Nota: Los valores de las tablas II y III fueron corregidos para uniformar las superficies

Balanus amphitrite, si bien se distribuye en los cuatro niveles de profundidades considerados, muestra una preferencia neta por aquellos superiores, tal como puede observarse en la tabla II (fig. 17), donde figuran los porcentajes relativos de fijación durante distintos períodos del ensayo. Los valores más altos para esta especie se encuentran en los paneles A y B donde se registran máximos de 51,90 % en el primero y 65,79 % en el segundo. Los más bajos corresponden al nivel inferior, panel D, donde el porcentaje llega a mínimos de 2,78 %; en algunas oportunidades, sin embargo, pueden alcanzarse valores mucho más elevados, a este nivel.

Relini y Giordano (1969) mencionan para esta misma especie, en el puerto de Génova, una amplia distribución que se extiende desde la superficie hasta el límite inferior por ellos considerado (16 metros de profundidad); sin embargo presenta su mayor fijación a la profundidad de 9 metros. Indudablemente estos datos no coinciden con los observados en nuestra zona de trabajo. Estas diferencias pueden deberse, en parte, a las variaciones que existen en la transparencia de las aguas de ambas zonas. En el puerto de Mar del Plata actualmente es difícil registrar más de un metro de visibilidad, mientras que en Génova se alcanzan valores por encima de los 5 metros. La relación directa que existe entre transparencia e intensidad luminosa puede explicar las diferencias observadas, ya que es bien conocida la importancia que tiene la luz en la fijación de las cypris (De Wolf, 1975).

Otra diferencia que existe entre ambos puertos mencionados, es la profundidad máxima de dragado. En Mar del Plata no supera los 8 metros, mientras que en Génova puede ser más del doble. En base a esto debe tenerse presente que aquellos niveles cercanos al fondo, por la dinámica del sedimento, pueden presentar factores que limiten la fijación de ciertas especies.

Los valores que presenta Kawahara e Iizima (1960) para la Bahía de Ago en Japón, resultan más próximos a los registrados por Relini y Giordano que a los nuestros.

Si bien la especie logra colonizar todos los niveles estudiados por los primeros (desde superficie hasta 5 metros de profundidad), muestra una clara preferencia por el nivel inferior, descendiendo los porcentajes de coloniza-

ción desde esa profundidad hacia los niveles superiores.

Es indudable que Balanus amphitrite es una de las especies que presenta mayor adaptación a los cambios ambientales. Por ejemplo Kolosvary (1947) menciona haberla encontrado en el Mar Adriático desde 80 cm hasta 1000 m de profundidad. Al comparar los rangos de distribución batimétrica a distintas latitudes, debe tenerse presente que en cada una de ellas Balanus amphitrite debe competir por el espacio con especies bastantes diversas.

En nuestra zona de estudios Balanus trigonus difiere con la especie anterior en cuanto muestra una preferencia notable por colonizar los paneles inferiores, especialmente el D (tabla III, fig.17) con valores que oscilan entre 46,87 y 91,64 %. Estos porcentajes se reducen paulatinamente hacia la superficie.

Relini y Giordano (1969) coinciden con nosotros en esta observación, ya que en Génova esta especie muestra también preferencia por el nivel más profundo considerado (16 metros), reduciéndose la fijación desde allí hacia niveles superficiales.

Werner (1967) menciona para la zona de Miami que Balanus trigonus coloniza más abundantemente el nivel de mayor profundidad por él estudiado (3 metros). Kawahara e Iizima (1960) citan valores semejantes para Japón.

Está comprobado que Balanus trigonus es capaz de sobrevivir en profundidades bastante grandes; Werner (1967) menciona que es frecuente encontrar ejemplares a profundidades de aproximadamente 450 metros y Henry (1954) logró coleccionarla hasta 3000 metros.

En cuanto a la ausencia de Balanus trigonus en el piso mediolitoral existen grandes coincidencias entre las referencias para diversas latitudes. Por ejemplo, en la costa marplatense solamente pueden encontrarse ejemplares aislados a ese nivel pero siempre integrando enclaves del infralitoral, como son ciertas pozas de marea.

En la tabla IV se han volcado los datos numéricos de la fijación real de cada una de las especies de cirripedios en cada nivel de profundidad considerado. Estos valores se han

expresado en forma de cociente para determinar la relación de fijación entre ambas especies. Con el conjunto de los cocientes parciales se ha obtenido el total de cada nivel, durante todo el período de ensayo. Así podemos concluir que en el nivel A se encuentran 40 ejemplares de Balanus amphitrite por cada B. Trigonus, disminuyendo a 24,91 en el panel B y a 7,68 en el C. Por último en el panel D la relación entre ambos cirripedios es de 1:1.

Sin embargo, si analizamos los cocientes parciales de la tabla IV, podemos observar que los valores totales tienden a simplificar el panorama de la fijación de ambas especies. Así, para dar un ejemplo, vemos que en el panel A a los dos meses de inmersión se encontraban 100 Balanus amphitrite por cada B. trigonus aproximadamente, mientras que a los diez meses de inmersión la relación era de 5 a 1. En el panel D, por poner otro ejemplo, la relación 1:1 que se observa a los dos meses de inmersión llega a la de 1 Balanus amphitrite por cada 5 B. trigonus a los 10 meses.

Estos últimos hechos, que provienen de la mayor longevidad de Balanus trigonus, son de relativo valor en las poblaciones de los paneles inertes, pues raramente alcanzan un año de antigüedad. En cambio, sería muy importante considerar el tipo de relación que se presenta entre las dos especies en las construcciones fijas del área portuaria, lugar en donde las poblaciones de cirripedios subsisten por más tiempo, alcanzando estados de mayor estabilidad.

Desde el punto de vista aplicado, todas estas observaciones nos indican que Balanus amphitrite es un incrustante que debe ser controlado tanto en los niveles de flotación como en aquellos de carena, hasta varios metros de profundidad. De estas dos zonas, la más compleja para su control es la de línea de flotación y áreas vecinas donde normalmente no se usan pinturas tóxicas.

En cuanto a Balanus trigonus su acción perjudicial a nivel de línea de flotación y superiores de carena puede considerarse prácticamente nula y debe ser considerada, desde el punto de vista de su control, como una especie típicamente de carena.

La acción perjudicial de las dos especies estudiadas se

RELACION BALANUS AMPHITRITE/BALANUS TRIGONUS A DISTINTOS NIVELES

Panel	Meses de inmersión											Inmersión mensual		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Febrero	Marzo	Total
A	14/0	350/3	427/9	224/4	124/3	66/6	51/1	43/7	11/3	16/3	-	61/1	222/0	1600/40
	-	110	47,4	56	41,3	11	51	6,14	3,66	5,33	-	61	-	40
B	5/4	542/31	774/29	447/18	241/3	69/6	63/11	48/7	39/5	28/6	0/1	402/6	532/1	3190/128
	1,25	17,48	26,6	24,9	80,3	11,5	5,72	6,85	7,80	4,66	-	67,0	532	24,91
C	15/13	256/41	376/49	277/17	245/34	30/16	36/16	18/20	11/5	7/6	0/4	308/19	373/12	1951/254
	1,15	6,24	7,67	16,30	7,20	1,66	2,50	0,90	2,20	1,16	-	16,21	31,08	7,68
D	39/79	224/239	108/135	64/66	77/121	11/51	17/33	13/53	21/17	3/15	0/12	228/296	430/94	1216/1211
	0,49	0,94	0,80	0,97	0,63	0,21	0,51	0,14	0,12	0,20	-	0,77	4,57	1,00

ve aumentada ya que ambas se complementan perfectamente en su distribución vertical (fig. 18). Este hecho hace que ninguna zona sumergida quede exenta de colonización por parte de los cirripedios.

CRECIMIENTO

La acción de los tóxicos empleados en la formulación de pinturas antiincrustantes puede tener diferentes efectos sobre los organismos que constituyen el fouling: impedir su fijación, interrumpir su desarrollo una vez fijados, o simplemente alterar el mismo. Este último es un caso frecuente entre los organismos de alta resistencia a los tóxicos, como los cirripedios. Dado que las alteraciones que sufre la tasa de crecimiento no son siempre aparentes, se hace necesario conocer el valor de la misma para poblaciones que se desarrollan sobre sustratos inertes. De esta manera, si la tasa de crecimiento de poblaciones que lograron fijarse sobre superficies tratadas con pinturas presenta diferencias, es posible pensar que la pintura no ha sido totalmente inocua, sino que puede ser perfeccionada.

Por otra parte, el ritmo de crecimiento, vinculado generalmente con ciertas características ambientales, determina en muchos casos el desarrollo de las comunidades incrustantes. Así, al producirse una colonización masiva de balánidos con una acelerada tasa de crecimiento, tal como sucede en los meses de verano, el sustrato queda dominado por los cirripedios. En consecuencia, estos condicionan la presencia de otras especies y por lo tanto establecen en cierta medida la historia final de la comunidad.

El estudio del crecimiento es uno de los tópicos sobre los cuales más se ha trabajado en Balanus. Así, existen referencias para Balanus balanoides Runnström, 1925; Hatton y Fischer-Piette, 1932; Moore, 1934; Fuller, 1946; Pyefinch, 1948; Corlett, 1948; Barnes, 1952-53, 1955; Barnes y Powell, 1953; Barnes y Barnes, 1958, 1959 a y b; Crisp y Patal, 1960; Petersen, 1966), Balanus crenatus (Topsent, 1911; Pyefinch,

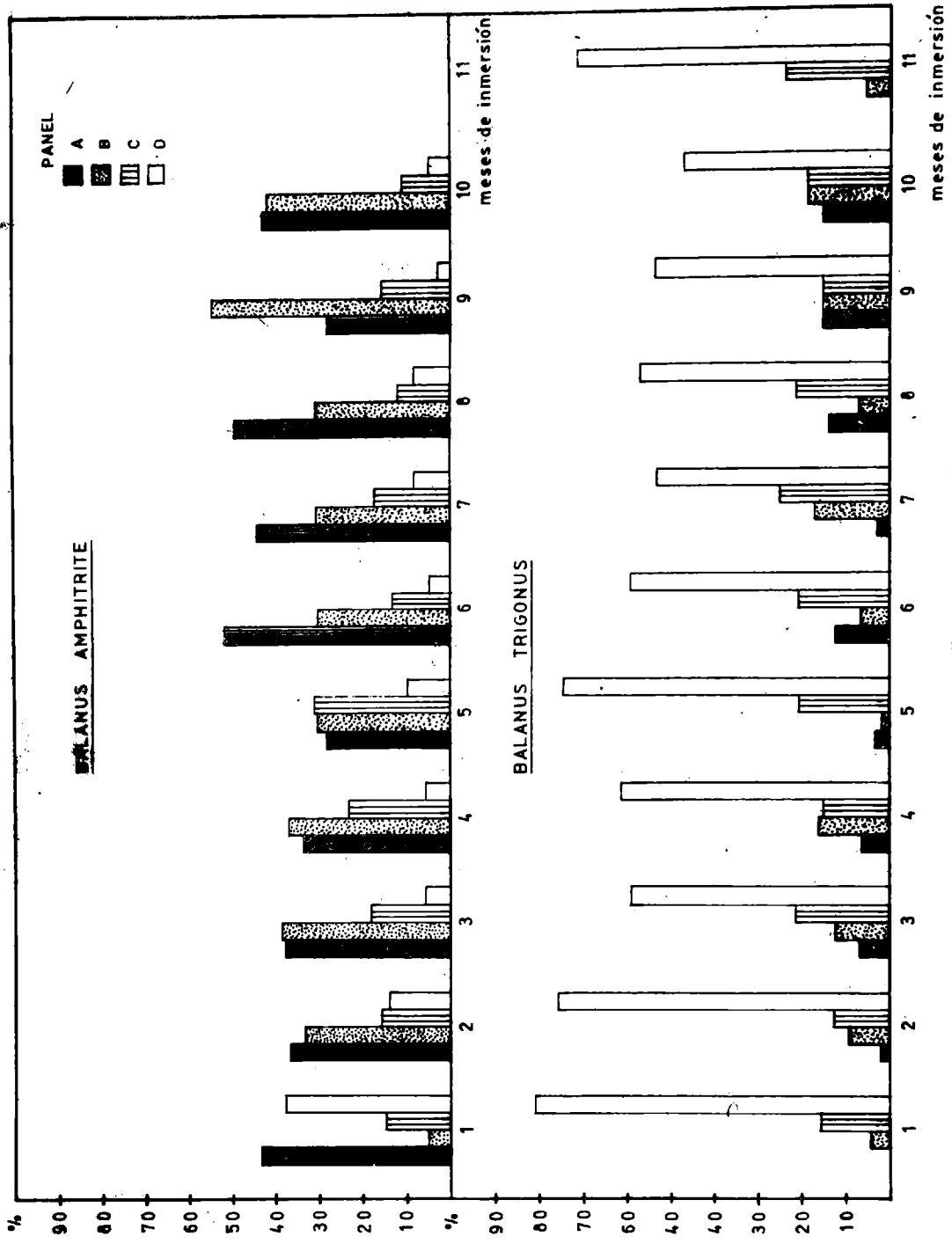


Figura 17.- Distribución vertical porcentual de B. amphitrite y B. trigonus sobre paneles acumulativos

1948; Corlett, 1948; Barnes y Bagenal, 1951; Barnes y Powell, 1953; Crisp, 1960), Balanus improvisus (Van Breemen, 1934; Weiss, 1948; Costlow y Bookhout, 1953, 1957; Blom, 1965; Barnes y Barnes, 1961), Balanus balanus (Barnes y Barnes, 1954) Balanus eburneus (Grave 1933; Moore y Frue, 1959), Balanus amphitrite (Edmonson e Ingram, 1939; Edmonson, 1944; Moore y Frue, 1959; Relini y Relini, 1969), Balanus trigonus (Werner, 1967; Relini y Relini, 1969), Balanus hameri (Moore, 1935).

Este tema resulta complejo ya que se trata de un fenómeno biológico regulado por un número elevado de factores, muchos de los cuales son difíciles de identificar y conocer en qué grado afectan al crecimiento. Existe bastante acuerdo en considerar a la provisión de alimentos como uno de los más importantes, pero además de este factor existen muchos otros, según se detalla a continuación:

- a) alimentación (Barnes, 1955; Crisp, 1960);
- b) tiempo de inmersión en poblaciones mediolitorales (Barnes y Barnes 1961 a y b; Crisp y Patel, 1960);
- c) temperatura del agua (Werner, 1967);
- d) edad de los individuos (Werner, 1967);
- e) estado fisiológico de los individuos (maduración gonadal y liberación de larvas) (Barnes, 1961; Barnes y Barnes, 1961; Werner, 1967);
- f) profundidad de inmersión (Relini y Relini, 1969; Werner, 1967);
- g) competencia espacial inter e intraespecífica (Barnes, 1955; Cornell, 1961);
- h) ciclo de muda (Crisp y Patel, 1961).

Indudablemente que estos son algunos de los muchos factores vinculados con el crecimiento y los mismos no suelen afectarlo independientemente, sino que interactúan entre sí.

Existen dos métodos fundamentales para estudiar el crecimiento de los cirripedios. Uno de ellos consiste en seguir el desarrollo de los individuos a lo largo del tiempo, tarea ésta que se ve facilitada cuando se trabaja sobre la balsa

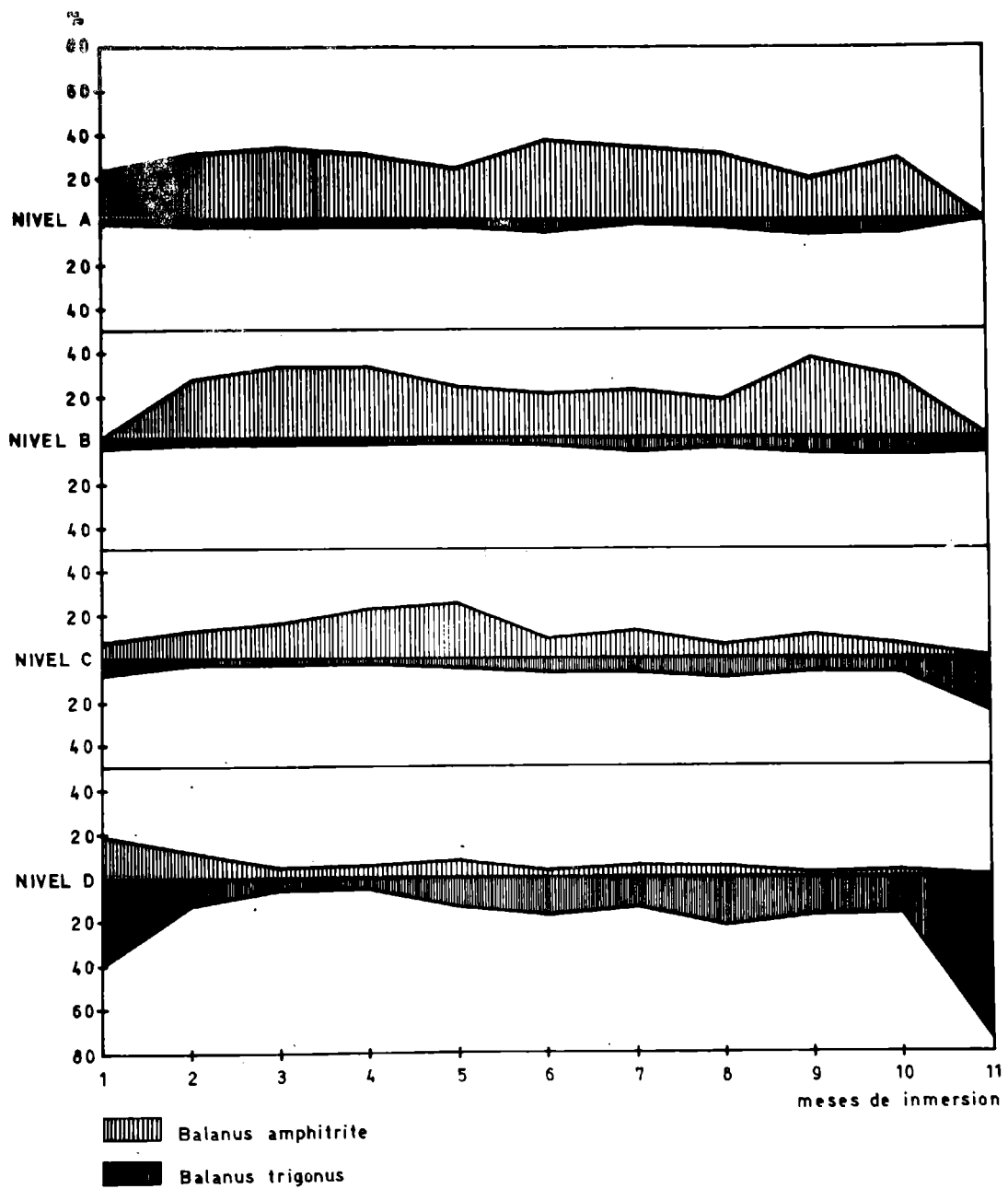


Figura 18.- Distribución porcentual vertical de Balanus amphitrite y Balanus trigonus sobre paneles acumulativos

experimental y paneles reticulados (Relini y Relini, 1969; Kawahara, 1962). Este método encierra grandes inconvenientes cuando la densidad de la población es muy elevada y por otra parte su aplicación no es factible cuando se estudian las comunidades por medio de una serie de paneles acumulativos.

El otro método se basa en la realización de histogramas de frecuencia. Brinda una información bastante precisa, al margen de la individualidad de los ejemplares analizados y se adapta muy bien al esquema de bastidores empleado durante nuestros ensayos. En base a estos datos y a la aplicación de métodos complementarios se pueden determinar curvas teóricas de crecimiento que se aproximan mucho a la realidad.

Para realizar los histogramas de frecuencia se optó por emplear el largo del scutum por considerarlo más eficaz que el largo careno-rostral que utilizan la mayoría de los autores (fig. 19 a 21).

Tanto Balanus amphitrite como B. trigonus presentan un incremento notorio en la talla durante las primeras semanas posteriores a la fijación. Este comportamiento, característico para la mayor parte de las especies, se ve favorecido por la alta temperatura de las aguas del puerto de Mar del Plata y por la disponibilidad alimentaria. Así, algunos ejemplares de Balanus amphitrite pueden alcanzar tallas del largo del scutum de 3 mm (aproximadamente 10 mm de largo careno-rostral) a las cuatro semanas de fijación y 7mm (aproximadamente 13 mm de largo careno-rostral) a las ocho semanas, en el panel D.

Balanus trigonus, por su parte, alcanza tallas de largo del scutum de 2,5 mm (aproximadamente 4 mm de largo careno-rostral) a las cuatro semanas de fijación y duplica el largo del mismo (aproximadamente 10 mm de largo careno-rostral) a las ocho semanas en el panel D.

Este crecimiento tan acelerado en los primeros períodos del desarrollo tiende a hacerse más lento a partir de las ocho semanas, siendo muy leve el incremento que se registra en los meses siguientes:

En el Mediterráneo, Relini y Relini (1969) registran para Balanus amphitrite, durante la estación cálida, valores

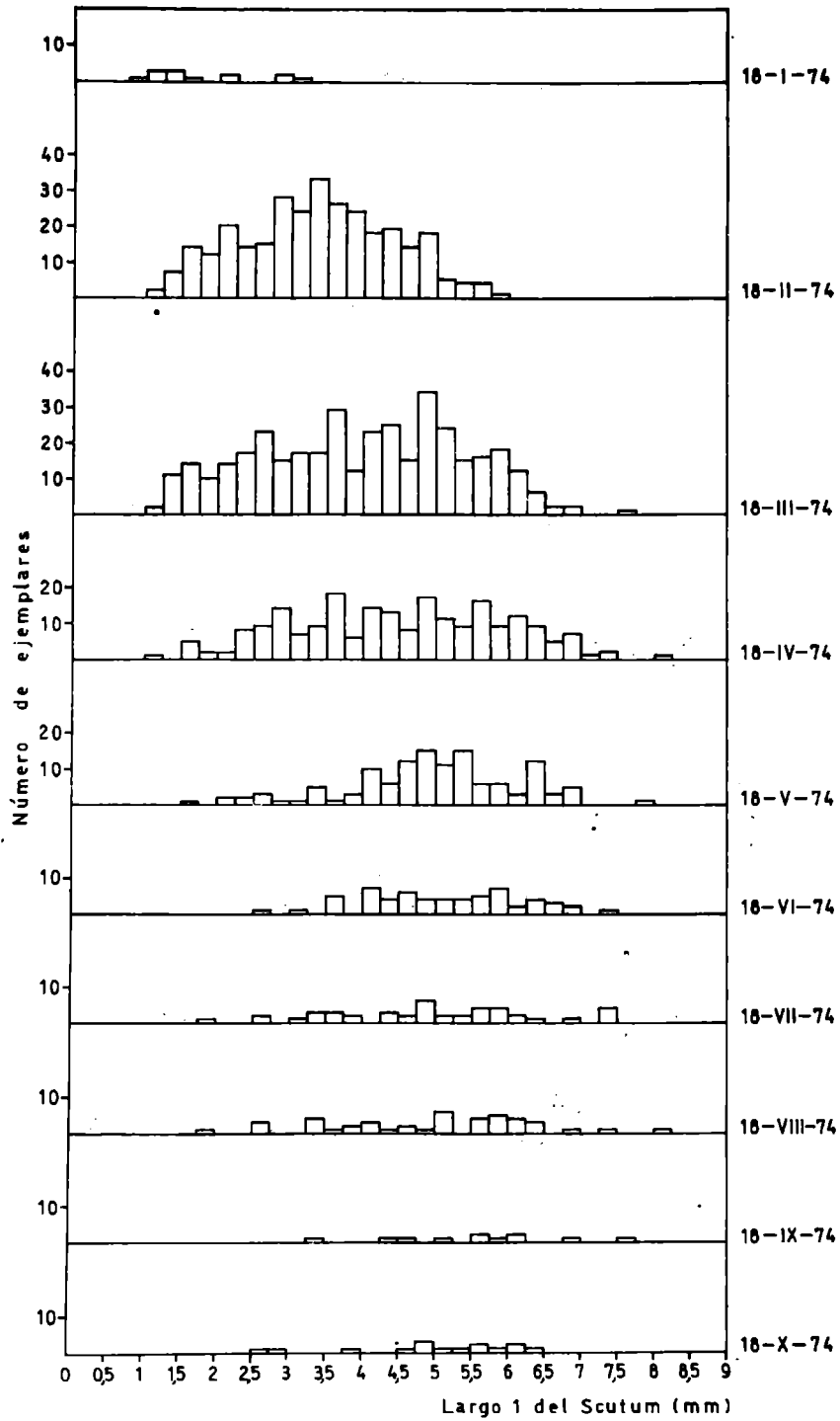


Figura 19.- Histogramas de frecuencias de largo 1 del scutum de Balanus amphitrite, panel A

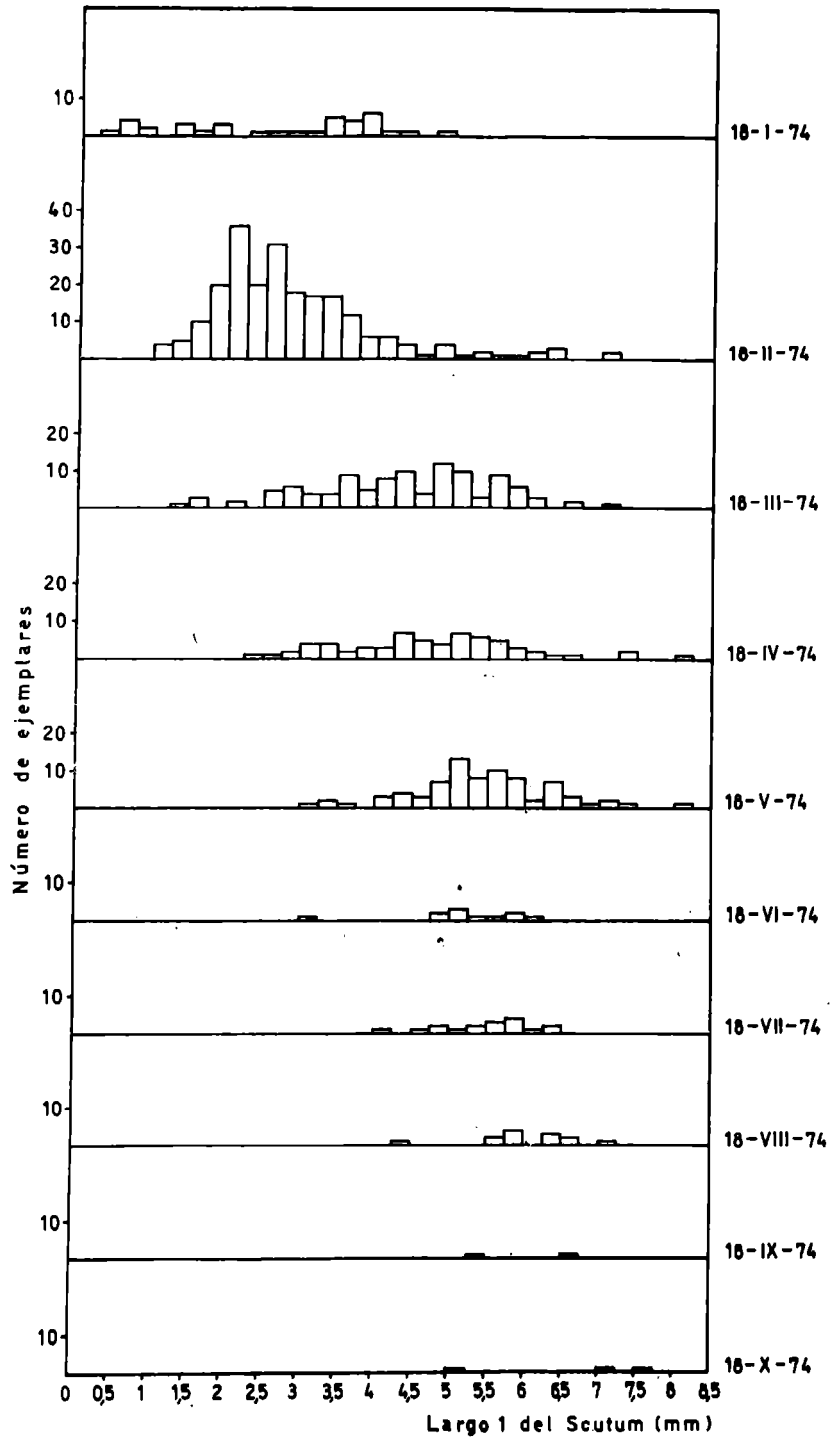


Figura 20 .- Histogramas de frecuencias de largo 1 del scutum de Balanus amphitrite, panel D

de alrededor de 13 mm de largo careno-rostral a las ocho semanas de fijación, dato que coincide con nuestras observaciones; durante la estación fría dicho ritmo es notoriamente más lento.

Dichos autores determinan para Balanus trigonus, durante la estación cálida, largos que van entre 8 y 11 mm después de ocho semanas de inmersión, datos que también se encuentran dentro de los valores por nosotros obtenidos. Werner (1967) para la misma especie, en aguas de Florida, obtiene valores medios de 10 mm en igual período.

De este último se desprende que nuestra zona de estudio, durante la estación cálida, brinda condiciones suficientes como para que se produzcan crecimientos semejantes a los de zonas tropicales. Este es un índice más de la agresividad que pueden presentar las zonas templadas, durante ciertos períodos del año.

Las curvas teóricas de crecimiento de ambas especies fueron obtenidas por el método de Gulland y Holt (fig. 22).

Para Balanus trigonus se trabajó con muestras provenientes del panel D y para B. amphitrite se emplearon ejemplares de ese mismo nivel y también del A. La curva de crecimiento de Balanus amphitrite en el nivel A presenta un largo infinito de 9,5 mm (largo 1 del scutum) y los valores de ésta, al año, se encuentran bastante por debajo del mismo. Esto nos indica que al largo infinito se llegaría después de un período muy prolongado, probablemente mayor que la posible longevidad del organismo en nuestra zona.

El largo máximo real que alcanza el scutum es de 8,5 mm, en un período de cuatro meses que coincide con la estación cálida.

Todos los valores reales se encuentran bastante por encima de los de la curva teórica, especialmente en su primera mitad, ya que esta especie incrementa notablemente el ritmo de crecimiento con el aumento de la temperatura del agua. La segunda mitad de la curva se aproxima mucho más a los valores reales registrados. Es lógico que esto suceda, ya que la curva teórica es una resultante de los distintos ritmos de crecimiento, que tienen lugar en las diversas estaciones del año.

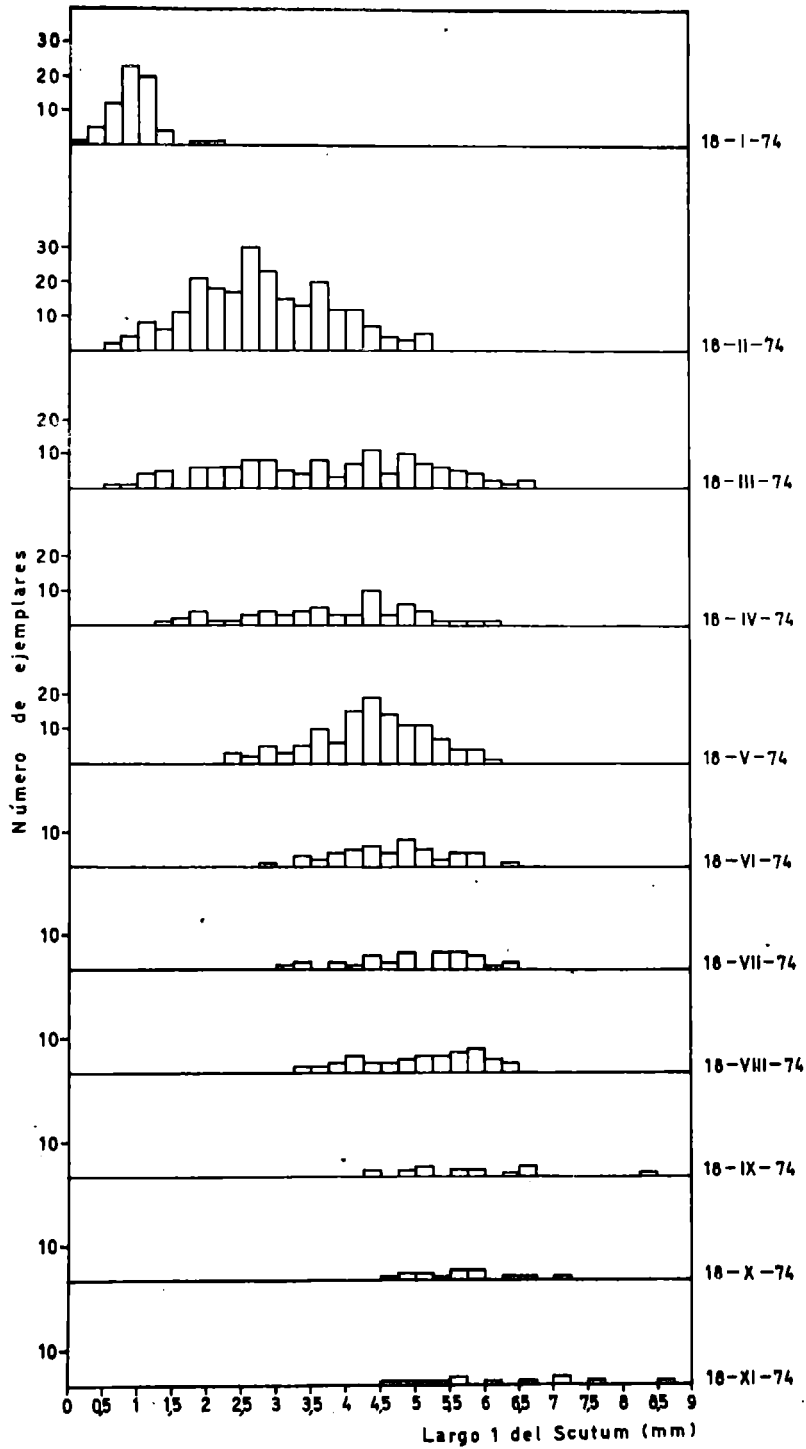


Figura 21.- Histogramas de frecuencias de largo 1 del scutum de Balanus trigonus, panel D

La curva de Balanus amphitrite en el nivel D muestra durante los primeros meses, un incremento de talla mayor que en la anterior. Así, a los 30 días se alcanza en el nivel D una talla de 1,8 mm; casi el doble de lo calculado para el nivel A. Es probable que estas diferencias se deban a variaciones en la alimentación entre ambos niveles, ya que la población en el A está muy cerca de la superficie y suele alternativamente quedar expuesta al aire por el movimiento de la balsa.

La segunda mitad de la curva tiende hacia la asíntota, alcanzando valores cercanos al del largo infinito calculado, que es de 8,04 mm.

El largo máximo real del scutum que se alcanza a los 4 y 5 meses de inmersión, es de 8,02 y 8,15 mm respectivamente.

En este caso también los valores reales se encuentran siempre por encima de la curva teórica.

La curva de Balanus trigonus en el nivel D es muy semejante a la de B. amphitrite en el A. Ambas fueron calculadas con muestras provenientes de sus niveles óptimos de desarrollo, según se ha establecido en el capítulo sobre distribución vertical.

El largo infinito calculado es de 8,19 mm, valor bastante próximo alcanzado por la curva en su extremo posterior.

Los valores reales en este caso están más cercanos a los de la curva. Ello responde a los siguientes factores:

- un período de fijación más breve que el de Balanus amphitrite, que evita la superposición de contingentes colonizadores; y
- un ritmo de crecimiento con variaciones estacionales poco marcadas.

El valor máximo real se encuentra, a diferencia de los dos casos anteriores, en el último mes del ensayo y es de 8,57 mm.

De las tres curvas teóricas trazadas, la de Balanus trigonus es la que más se aproxima a la curva real de crecimiento.

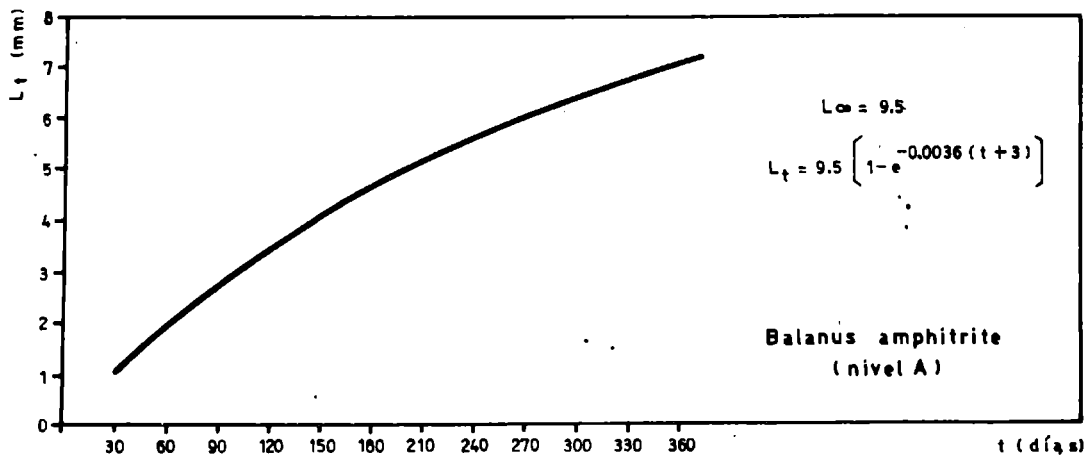
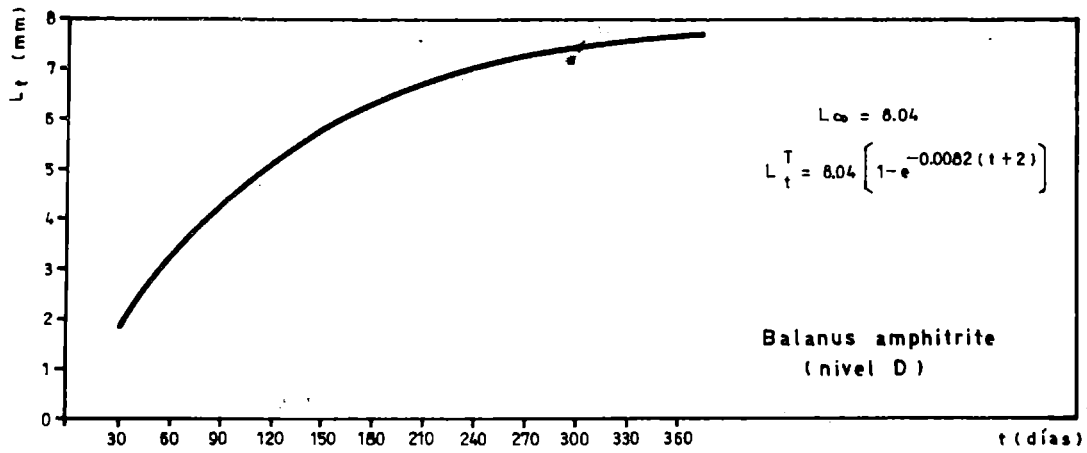
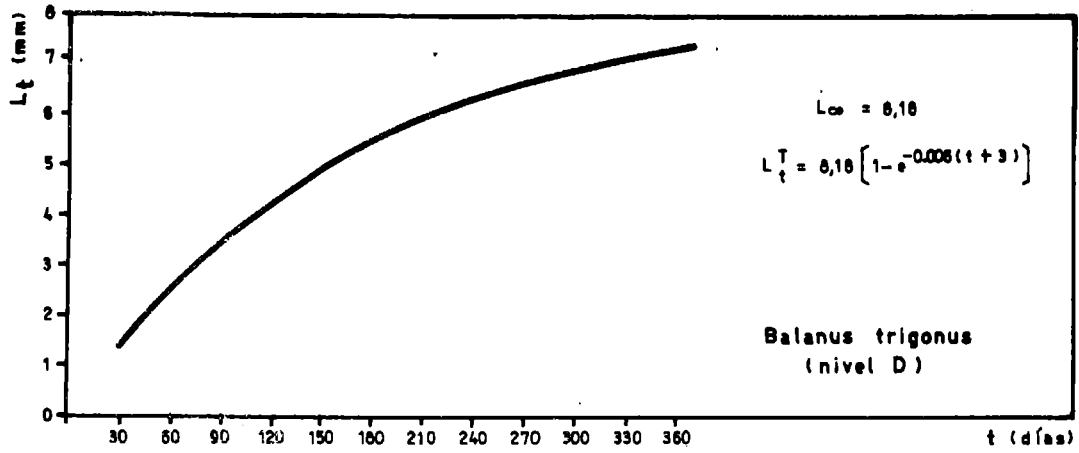


Figura 22.- Curvas teóricas de crecimiento

MARCAS DE CRECIMIENTO

Los crustáceos en general poseen un tipo de crecimiento discontinuo con mudas periódicas del exoesqueleto. Los cirripedios torácicos son, en parte, una excepción a esta regla pues han desarrollado la posibilidad de retener y reforzar partes del exoesqueleto de la caparazón, mientras mudan frecuentemente el exoesqueleto del resto del cuerpo (Newman, Zullo y Wainwright, 1967). En virtud de este mecanismo de crecimiento, se han identificado dos áreas tegumentarias que se complementan en el proceso de muda (Bocquet-Védrine, 1965). Una de ellas corresponde a la superficie interna del manto y de la masa visceral, cuyo epitelio segrega un esqueleto temporario, expuesto a una exuviación periódica, produciéndose una muda total y simultánea. El estudio de esta área permite, a su vez, definir las etapas normales de cada uno de los ciclos de intermuda (Drach, 1939, 1944; Drach y Tchernigovtzeff, 1967; Bocquet-Védrine, 1965, 1967; Davis, Fyhn y Fyhn, 1973). La otra área corresponde a la superficie externa del manto que segrega el esqueleto permanente, constituido por una parte por piezas calcáreas (aparato opercular y parietales) y por la base, que puede ser también calcárea o membranosa. Las zonas de articulación quedan al margen de este proceso.

Hasta hace poco tiempo atrás los mecanismos de crecimiento del test calcáreo resultaban enigmáticos, a la vez que las opiniones de diversos autores parecían contradictorias, llegándose a pensar, incluso, que el crecimiento de las piezas calcáreas era continuo y no presentaba ninguna correlación con el ciclo de intermudas de la masa visceral (Costlow, 1956).

Ultimamente ha podido demostrarse (Bocquet-Védrine, 1967) que en especies como Balanus crenatus se produce la muda de la charnela opercular en forma regular y al mismo tiempo que la muda visceral.

Los cirripedios, como consecuencia de este tipo particular de crecimiento, presentan en varias de sus piezas calcáreas marcas indicadoras de los procesos de muda. Estas marcas,

si bien de distinto origen a las que pueden encontrarse en otros animales de crecimiento continuo, pueden ser empleadas para el estudio del mismo. Pese a esta interesante posibilidad para encarar diversas investigaciones los autores no han recurrido a ellas.

Las líneas de crecimiento fueron estudiadas por Petersen (1966) en Balanus balanoides. Este autor diferenció en los scuta de esta especie unas líneas muy marcadas, que llamó invernales, por medio de las cuales intentó determinar la edad de cada animal. El origen de estas marcas es, quizás, una consecuencia de provenir las muestras de una zona mediolitoral con prolongados congelamientos durante el invierno. Los períodos de congelamiento determinan una reducción casi total de la actividad de los organismos. Por otra parte, en estos períodos se altera el ritmo de mareas que en muchas especies mediolitorales controla el proceso de la muda (Bocquet-Védrine, 1968).

Sin embargo, Petersen no utilizó la información proveniente de las líneas de muda que se encuentran entre las invernales.

Tanto el scutum como el tergum de Balanus amphitrite y B. trigonus, especies de aguas templadas, están surcados por una serie de líneas paralelas al margen basal. Estas marcas estarían vinculadas con el proceso de muda, no observándose en ningún caso marcas de tipo anual, de modo que la existencia de las mismas no puede ser generalizada.

Con la intención de poder correlacionar este tipo de línea de muda con el período controlado de inmersión en balsa, se procedió a analizar las piezas operculares. En un principio fueron observadas bajo estereomicroscopio, luego de una limpieza superficial en la cual se eliminaron epibiontes y detrito. Si bien de esta forma pudieron observarse las marcas de crecimiento, su recuento resultó en muchos casos dificultoso, razón por la cual fue necesario tratar las piezas con hidróxido de sodio al 10 %.

Para este estudio fueron analizados 137 ejemplares de Balanus amphitrite y 109 de B. trigonus, optándose por realizar el recuento del número de líneas en los scuta, por ser de más fácil observación que en los terga. Dichos re-

cuentos se efectuaron bajo estereomicroscopio, obteniéndose de varios ejemplares fotografías para analizar luego la validez de las lecturas efectuadas. En cada caso se obtuvieron también datos del largo 1 del scutum para efectuar la relación largo scutum-número de líneas.

Complementando estas observaciones se recurrió al empleo del microscopio electrónico de barrido, para lo cual las piezas fueron previamente metalizadas con oro/paladio.

Las líneas de crecimiento del scutum de Balanus trigonus son muy marcadas, y unidas a los profundos surcos longitudinales determinan los orificios o depresiones de los scuta que caracterizan a este cirripedio (fig. 25). Las líneas de crecimiento de B. amphitrite son menos marcadas y en términos generales poco evidentes, coincidiendo perfectamente con la descripción que efectuara Darwin (1864) oportunamente (fig. 26). Estas líneas suelen estar ornamentadas con sedas y expansiones espinosas muchas veces calcificadas, muy semejantes a aquellas descritas por Boequet-Védrine (1966) para Acasta spongites (fig. 27).

Tanto en Balanus trigonus como en B. amphitrite la separación entre las líneas es muy variable, siendo frecuente encontrar una o más excepcionalmente distanciadas del resto. En la casi totalidad de los ejemplares analizados, el número de líneas es igual en ambos scuta.

El número de líneas en Balanus amphitrite oscila entre 9 y 23, para largos de scuta que van de 1,22 a 6,94 mm. En Balanus trigonus oscilan entre 10 y 19, para tallas de scuta que van entre 2,11 y 6,46 mm. Al igual que en Balanus balanoides, entre dos líneas de muda se observaron muchas líneas intermedias, poco definidas, cuyo significado se desconoce (Petersen, 1966) (fig. 28).

En la fig. 23 se intenta relacionar el número de líneas de muda de cada scutum con el largo del mismo. Para confeccionar dicho gráfico se eliminaron aquellos valores de número de líneas dudosos, o donde diferían en ambos scuta, calculándose entonces el valor medio de los largos para cada número de líneas. Este valor fue representado en el gráfico con un punto, mientras que el rango de los largos se representa con un segmento.

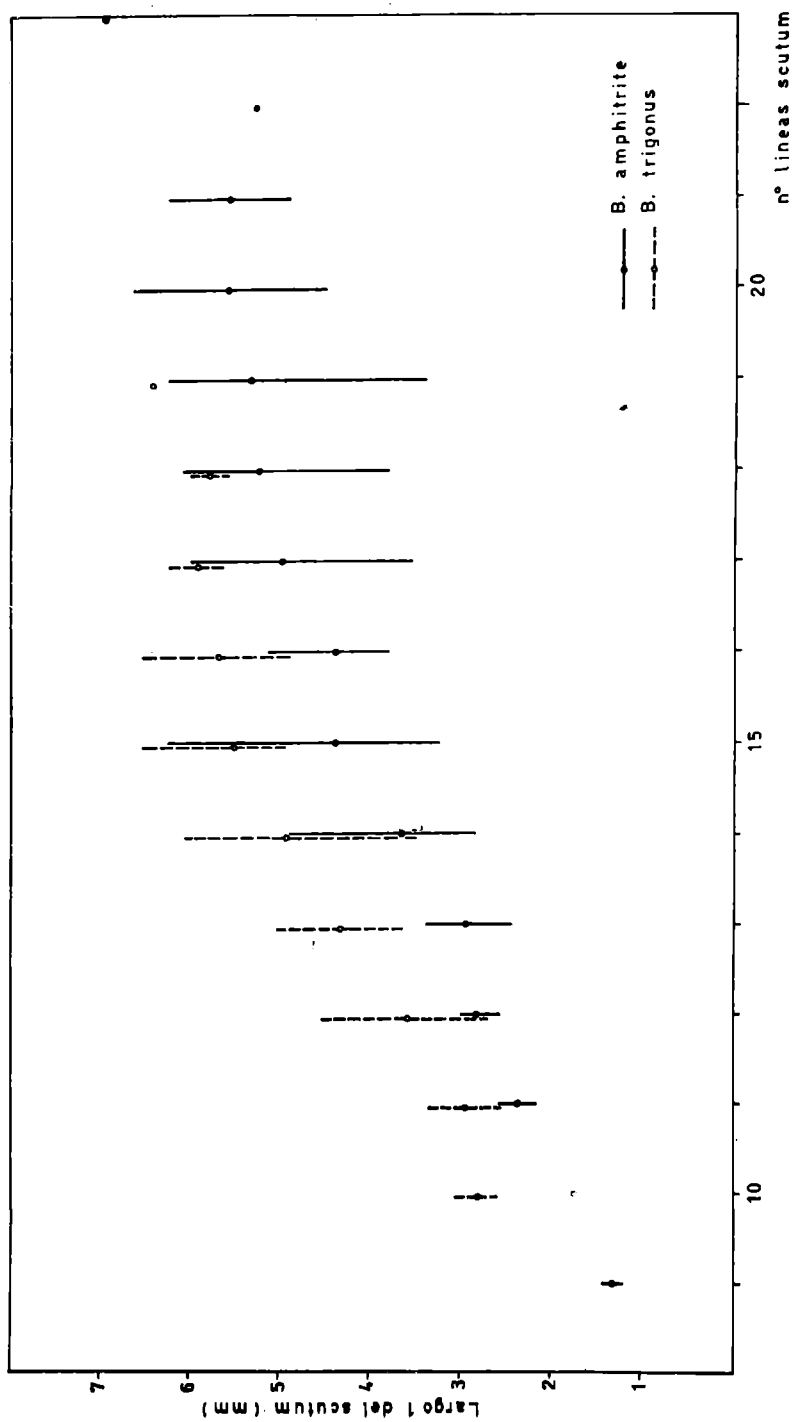


Figura 23.- Balanus amphitrite y B. trigonus: relación largo 1 del scutum - número de líneas del scutum

Si bien algunos rangos son amplios, se observa un notable incremento en el valor de la talla media a medida que aumenta el número de líneas de crecimiento.

-Este tema abre un campo interesante de investigación experimental, puesto que es necesario obtener datos del número de marcas en función del tiempo de inmersión y de la época del año; determinar si las primeras líneas de crecimiento, próximas a la zona correspondiente al "scutum-larval", o protoscutum, permanecen en su totalidad o desaparecen en parte con el tiempo por desgaste, y establecer si todas las mudas quedan registradas como líneas en el scutum, ya que varios géneros como Elminius, Acasta y Chthamalus no suelen registrar la totalidad de los ciclos de intermuda (Bocquet-Védrine, 1967). Estos, entre otros, constituyen parte de los planes que el laboratorio encara en la actualidad.

COMPETENCIA

La competencia fue definida por Margalef (1972) como el proceso de regulación de las densidades de poblaciones de varias especies que utilizan algunos recursos en común. El espacio donde asentarse es el principal recurso por el cual compiten los organismos bentónicos sésiles, especialmente aquellos caracterizados por colonizaciones masivas, como los cirripedios. Sin embargo, la competencia por el espacio se relacionaría íntimamente con la competencia por la obtención de alimento. En efecto, según Crisp (1965), cuanto mayor es el espacio que ocupa un animal, mayor será la cantidad de alimento que pueda obtener del agua.

En los litorales rocosos los efectos de la competencia por el espacio son muy evidentes debido a la alta densidad de las poblaciones. Este biotopo ofrece, además, la posibilidad de una fácil visualización de los efectos de este fenómeno y brinda al mismo tiempo muy buenas posibilidades de experimentación.

Las formas por las cuales se manifiesta la lucha por el espacio son muy variadas. Muchas larvas de organismos sedentarios tales como las de Spirobis borealis (Wisely, 1960) y la cypris de muchos cirripedios (Crisp, 1960) desarrollan durante el proceso de fijación una actividad que conduce a mantener una distancia mínima entre individuos y a evitar las áreas sobrepobladas. Las interacciones de los organismos durante su crecimiento en poblaciones de alta densidad originan una amplia gama de efectos. Estos van desde las alteraciones en la dinámica del mismo, como en el caso de poblaciones muy densas de balánidos en las cuales un desproporcionado crecimiento vertical compensa la imposibilidad de expansión lateral, hasta la detención completa del crecimiento del competidor menos vigoroso o de ambos. El primer caso está ejemplificado por las poblaciones de esponjas estudiadas por Rützler (1970) y el segundo por la competencia entre colonias de briozoos incrustantes (Stebbing, 1973).

Otro notable efecto de los procesos de competencia, es que estos pueden ser parcial o totalmente la causa de la zonación en la distribución de especies litorales (Connell, 1961; Paine, 1971). De esta forma ha podido comprobarse para muchas especies altamente estratificadas, que algunos de los límites de su distribución no responden a factores ambientales sino que resultan una consecuencia de la presión ejercida por otra especie con la cual compite por el espacio.

Con el objeto de conocer los efectos de la competencia interespecífica, en el desarrollo de las poblaciones de balánidos fijados sobre paneles inertes, se diseñó un simple experimento realizado durante el período 18-XII-73/18-III-74.

El mismo consistió en sumergir un bastidor del tipo ya descrito con dos series de cuatro paneles de acrílico cada una. Todos los meses se eliminaron aquellas especies potencialmente competidoras de los cirripedios en los paneles de una de las series; la restante no fue alterada, sirviendo así como testigo. Esta tarea era realizada en el menor tiempo posible, para inmediatamente volver a sumergir el bastidor.

Al final del ensayo (18-III-74) ambas series de paneles fueron llevados al laboratorio para estudiar comparativamente su fijación. Para ello se eliminó primeramente la colonización superficial, dejando al descubierto las poblaciones de cirripedios. Luego los paneles fueron fotografiados de a pares, señalando con una "C" los alterados y en cada una de ellos se retiró con espátula la capa de cirripedios para calcular el peso de cenizas por calcinación.

Los paneles ya libres de balánidos dejaban sobre su superficie las marcas de las basis, motivo por el cual fueron vueltos a fotografiar para obtener a partir de ahí estimaciones sobre el área cubierta por ellos. Para esto último se aplicó un método especial, consistente en duplicar sobre papel transparente la imagen de cada fotografía, cuidando de marcar claramente los límites de las zonas con y sin fijación. Luego, estas zonas fueron finamente recortadas para ser pesadas en balanza de precisión y determinar indirectamente la proporción del total cubierto por cirripedios. .

El análisis realizado indica que, en el panel de línea, el principal competidor de los balánidos durante el período de estudios ha sido la clorofita Enteromorpha intestinalis, que forma en este nivel un cinturón de unos 5 centímetros de altura, ya caracterizado por Bastida (1971 a). Al eliminar esta alga, la superficie cubierta por cirripedios aumenta de un 53,3 a un 73,3 % del total del área fijada (fig. 30).

El avance de los cirripedios sobre el cinturón de algas parece haberse realizado en dos etapas: la primera colonizando la zona central, según lo indican los ejemplares de gran tamaño observados y la segunda avanzando sobre los bordes, en donde pueden verse ejemplares de pequeño tamaño. Este proceso de avance de los cirripedios sobre el cinturón de algas también puede producirse en el área portuaria en forma natural. Se ha podido observar que la acción de pastoreo ejercida por el gasterópodo Siphonaria lessoni sobre la zona de algas deja al descubierto áreas del panel que son rápidamente colonizadas por cirripedios (Bastida, Capezzani y Torti, 1971). También pueden producirse estos avances hacia niveles superiores por la destrucción periódica que se produce en el cinturón de algas, especialmente en los períodos de declinación de las clorofitas en beneficio de las rodofitas.

Lo observado en el panel de línea ejemplifica claramente las diferencias que existen en la relación de vegetales y animales, mencionada por Barnes (1969), entre el ámbito pelagial y el bentónico. En el primero de ellos se establece una relación de dependencia, en términos de cadena alimentaria, pues las algas son los productores primarios. En el ámbito bentónico, los vegetales, sin dejar de ser productores, compiten por el espacio con los animales sedentarios, muchos de los cuales obtienen su alimento de fuentes exteriores al sistema (material planctónico, detrito en suspensión e incluso sustancias disueltas en el agua). En los paneles de carena, la principal especie competidora de los cirripedios ha sido la ascidia Ciona intestinalis que interactúa con ellos a través de dos mecanismos distintos. El primero es la disminución del espacio para la fijación de las cypris de Balanus. Esto puede apreciarse en los paneles testigos, pues se observan espacios libres donde no hubo fijación de cirripedios y que estaban ocupados por ascidias.

El segundo mecanismo es la eliminación de Balanus adultos, fenómeno que se evidencia por las conchillas vacías de los cirripedios muertos o por las improntas que quedan sobre el panel al desprenderse éstos. Esta mortandad puede producirse por una acción de recubrimiento por parte de Ciona o por acumulación de sedimentos como resultado de la actividad filtradora de esta ascidia.

Ante la falta de espacio donde asentarse, los cirripedios pueden convertirse en epibiontes de otros organismos de la comunidad e incluso sobre ellos mismos. Bastida (1971 a) ha registrado ejemplares de Balanus sobre Cyrtograpsus, Brachyodontes, Ulva y Enteromorpha, a lo que se debe agregar aquí la observación de pequeños ejemplares sobre la propia Ciona. Esta solución es de tipo parcial, dado que los ejemplares epibiontes raramente alcanzan grandes tallas debido a la alta inestabilidad del sustrato.

En los paneles de carena, el B es el que evidencia una menor competencia por el espacio. Las superficies cubiertas por cirripedios con y sin competidores son de 87,8 y 82,1 % del total del área fijada (fig. 31). La competencia actuó en este caso principalmente por medio de la exclusión de fijación, no por mortalidad.

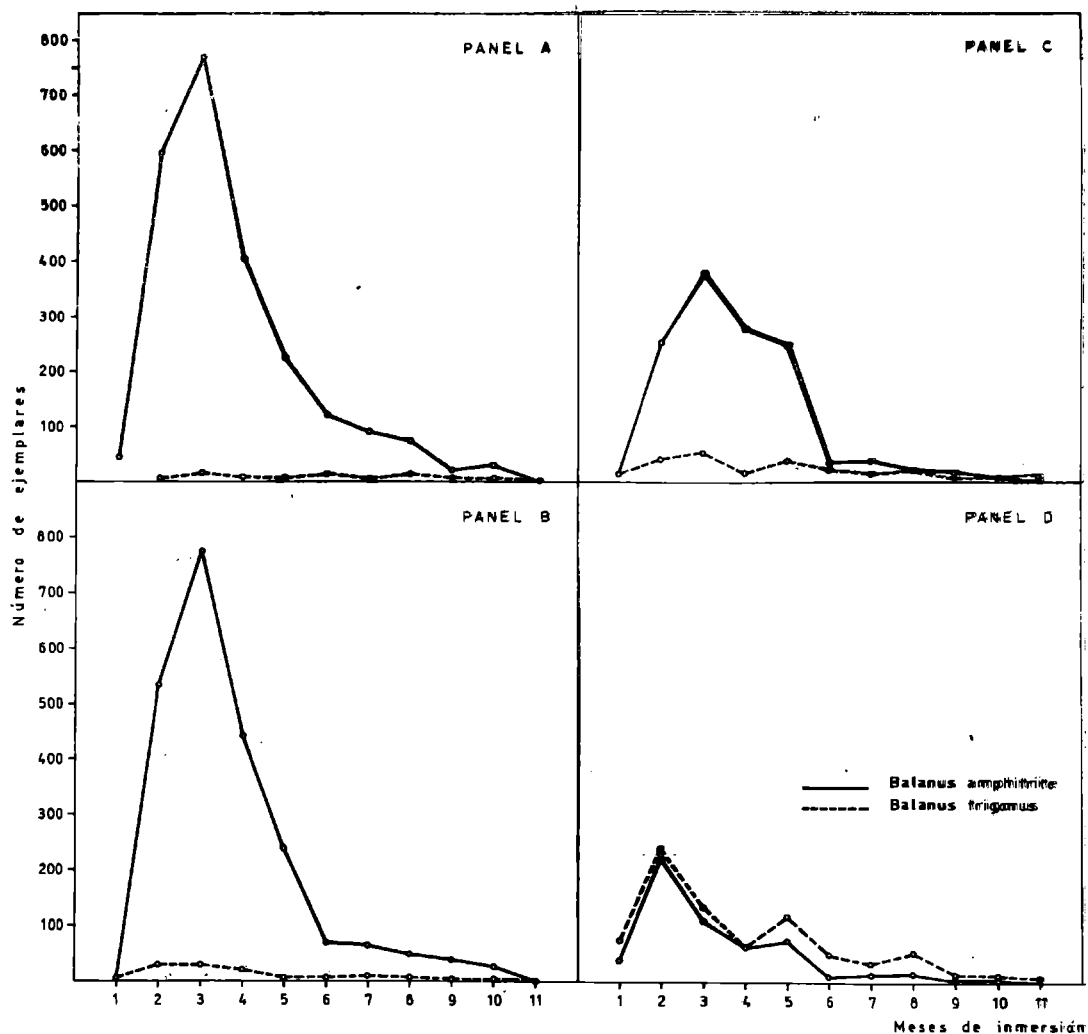


Figura 24.- Balanus amphitrite y B. trigonus: fijación sobre paneles acumulativos

La competencia ha sido más intensa en el panel C: esto se evidencia por las diferencias entre las áreas cubiertas por cirripedios (47,1 y 74,5 %) y por la elevada cantidad de cirripedios muertos en el panel testigo (fig. 32). Finalmente en el panel D, se repite esta situación, con valores de área cubiertas de 55,8 % y 72,2 % (fig. 33).

Este aumento del efecto de la competencia se debe fundamentalmente a la distribución vertical de Ciona intestinalis y a sus niveles óptimos de desarrollo que comienza a

partir del panel C (Bastida, 1971 a y b).

COMUNIDAD

Los cirripedios se integran a las comunidades incrustantes durante las primeras etapas de formación de las mismas. Las larvas cypris están capacitadas para la búsqueda de un habitat adecuado, y si bien pueden colonizar sustratos artificiales en forma casi inmediata, prefieren hacerlo cuando el microfouling se ha asentado y ha modificado las condiciones originales del mismo. Sin embargo, la atracción que sobre las mismas ejercen los restos de colonizaciones previas, permite una fijación al margen de las etapas iniciales del microfouling (Bastida, L'Hoste, Spivak y Adabbo, 1974).

La reproducción estacional de los cirripedios de nuestra área hace que el grado de participación de estos crustáceos en las comunidades incrustantes dependa en gran medida de la época en que el sustrato artificial haya sido sumergido.

Para conocer la evolución de una población de cirripedios y su papel en la comunidad fueron analizados mensualmente los paneles acumulativos. El número de ejemplares por panel se representa en la fig. 24.

En esta oportunidad el inicio del ensayo coincidió con el comienzo de la época de reproducción de Balanus amphitrite y Balanus trigonus y consecuentemente los paneles, en sus cuatro niveles de profundidad, fueron colonizados masivamente (fig. 30 a 33).

Durante los tres primeros meses de inmersión el número de cirripedios presentes en los paneles acumulativos aumentó progresivamente como consecuencia de la colonización por varias camadas de individuos. Este constante incremento de la densidad durante todo el verano se debe a la prolongación, durante la estación, de la actividad reproductora de los cirripedios, y a la atracción que los ejemplares ya fijados ejercen sobre las nuevas cypris. La considerable mortalidad

de adultos, ocasionada en gran medida por la biodeposición de Ciona intestinalis, queda enmascarada completamente por la continua incorporación de juveniles.

Como es clásico en las fijaciones de alta densidad se presentó en corto tiempo, una brusca disminución del número de individuos vivos en las poblaciones de ambos cirripedios, especialmente en Balanus amphitrite. Entre las múltiples causas que determinan los elevados índices de mortalidad observada, se debe citar en primer lugar el efecto de la alta densidad. Algunos ejemplares quedan asfixiados durante el crecimiento de sus vecinos; otros, que reciben la fijación de varios juveniles, pueden sufrir la obturación de su opérculo, que impide la alimentación, respiración, etc. El desprendimiento de un individuo de gran tamaño que ocurre tras su muerte, generalmente lleva consigo varios ejemplares de menor talla a él adheridos. La desaparición de las ascidias, a partir del mes de abril, hizo que la competencia con ellas no fuera factor importante en la mortalidad de los cirripedios, tal como sucedió en el período 18-XII-73/18-III-74.

Por último será necesario determinar en el futuro la longevidad de estas especies, tanto en su medio natural como sobre sustratos artificiales, en los que los individuos pueden alcanzar su madurez sexual y tamaños cercanos al máximo en períodos muy breves.

La comunidad presenta, a nivel de línea de flotación, una clara estratificación vertical, con la formación del típico cinturón de cianofitas y clorofitas (Enteromorpha y Ulva) que adquieren un desarrollo muy rápido durante el verano. Por debajo de ese cinturón se encuentra una población de cirripedios compuesta en casi su totalidad por Balanus amphitrite. Dado que la fijación de cirripedios y algas se han producido contemporáneamente, la distribución de los primeros por debajo del cinturón es consecuencia de una interacción competitiva espacial.

La comunidad presenta, en términos generales, características de madurez evidente; al segundo mes de inmersión ya se encuentra al final del estado III de desarrollo y al tercero en el estado IV (Bastida, 1971b).

Como en el panel de línea no suele presentarse fijación de otros organismos suficientemente grandes como para des-

truir las conchillas de los numerosos cirripedios muertos, éstas permanecen intactas por un período bastante prolongado. Este hecho permite establecer la integración de otro componente típico del panel de línea, el isópodo Sphaeroma sp. que utiliza como excelente habitáculo las conchillas vacías. Se han encontrado hasta cinco de ellos dentro de una sola conchilla.

Si bien este es un hecho que se registra también en el mediolitoral portuario, sobre la comunidad incrustante de sustratos flotantes encierra especial importancia, pues de no ser por ellos estos isópodos no permanecerían por largo tiempo ya que las corrientes suelen desprenderlos al llegar al estado adulto. El "habitat" de las conchillas es también utilizado por diversas especies de nemertinos y poliquetos.

En términos generales el papel que los cirripedios juegan, como integrantes de la comunidad incrustante en el panel de línea, está especialmente referido a la dinámica del cinturón de algas y a la posibilidad que ellos brindan, una vez muertos, para el afincamiento de Sphaeroma sp.

Otro aspecto que debe mencionarse es que a este nivel participa una tercera especie de cirripedio, Balanus sp. Esta nueva especie comenzó a aparecer en el mes de agosto de 1974 y se fijó a la altura del cinturón de algas. Se trata de un componente típico del mediolitoral portuario, y su fijación poco numerosa no incide por el momento en la dinámica de la comunidad. Su presencia confirma una vez más la homologación que existe entre los niveles superiores de sustratos flotantes y el mediolitoral de sustratos fijos.

Desde el punto de vista aplicado estas observaciones nos están confirmando una vez más la necesidad de trabajar sobre sistemas antifouling a nivel de línea de flotación, capaces de controlar la formación del cinturón de algas y la fijación de cirripedios.

Los cirripedios que integran las comunidades de carena juegan un papel semejante en los tres niveles de profundidad considerados. La relación entre Balanus amphitrite y Balanus trigonus tiende a invertirse con el aumento numérico de este último con la profundidad; sin embargo desde el punto de vista ecológico ambas especies juegan un papel semejante en la comunidad.

Las comunidades incrustantes sobre paneles de carena estuvieron caracterizadas en años anteriores (Bastida, 1971 a y b, 1972) por presentar alrededor de 3 ciclos breves de formación, desarrollo y extinción, condicionados por el ciclo de vida de Ciona intestinalis. Esta especie, cuya dominancia caracteriza la "etapa climáxica" de estas comunidades, presentaba entonces varios períodos de colonización a lo largo del año. El desarrollo de las ascidias se prolongaba durante unos tres meses, después de lo cual se desprendían permitiendo la recolonización por una nueva camada.

En consecuencia, las poblaciones de cirripedios no tenían posibilidades de subsistir por más de 3 o 4 meses, debido a la ya mencionada competencia con Ciona.

Durante el presente estudio se observaron alteraciones en el ciclo normal de fijación de las ascidias, por motivos que aún no hemos podido detectar, de modo que su colonización quedó restringida al comienzo del mismo. Esto trajo como consecuencia la formación de un estado de tipo climáxico distinto, más perdurable, caracterizado por la asociación de Bowerbankia, Campanulariidae y Polydora, en donde también se integraron los cirripedios que subsistieron debido a la falta de competencia con las ascidias.

CONCLUSIONES

1. El análisis de las características morfológicas de Balanus amphitrite y Balanus trigonus indica que las mismas son marcadamente constantes, pudiendo considerárselas como típicos atributos específicos, de gran utilidad en la sistemática moderna, y que a la vez resultan prácticos para la identificación de poblaciones provenientes de distintas áreas portuarias.

2. El período de fijación registrado en ambas especies, confirma una vez más que el ciclo de colonización está restringido, en el puerto de Mar del Plata, a los meses cálidos. Se trata de las especies sobre las que la temperatura del agua ejerce su acción más directamente.

3. La distribución vertical de estos dos cirripedios se complementa por la tendencia de Balanus amphitrite de colonizar los niveles superiores y la de Balanus trigonus los niveles más profundos, es decir, logran cubrir toda la zona correspondiente a la parte sumergida del casco de un barco. La gran densidad que alcanza Balanus amphitrite en la línea de flotación, junto con el notable desarrollo de las algas, indica la necesidad de perfeccionar los sistemas de control a ese nivel.

4. En cuanto a la distribución de Balanus amphitrite en el piso mediolitoral, se han producido cambios grandes con respecto a períodos anteriores; originariamente ésta era la especie dominante en ese nivel, pero actualmente ha sido desplazada por otra especie de Balanus que ha invadido todo el mediolitoral rocoso marplatense.

5. Las curvas teóricas de crecimiento de ambas especies han resultado muy semejantes al crecimiento observado en balsa, especialmente si se las compara con los datos obtenidos en los niveles óptimos de fijación de cada una.

6. El ritmo de crecimiento observado durante los meses cálidos es semejante al que se registra en zonas típicamente tropicales (alcanzando en pocas semanas tallas considerables, desarrollo sexual y completando frecuentemente su ciclo vital). Este hecho nos habla a las claras de la agresividad del fouling de Mar del Plata, pese a tratarse de una zona templada.

7. Existe una relación directa entre el crecimiento de los individuos y el número de líneas de muda identificadas en el scutum y otras piezas rígidas. Se ha podido determinar también, que dichas marcas no son de tipo anual y que aparentemente no existen diferencias entre las marcas producidas en épocas cálidas y frías.

8. Los fenómenos de competencia espacial regulan notablemente la densidad y distribución de ambas especies. El límite superior de Balanus amphitrite está regulado por el desarrollo de Enteromorpha intestinalis y la acción de pastoreo de Siphonaria lessoni. En los niveles de carena, tanto Balanus amphitrite como Balanus trigonus, están condicionados por la interacción que se establece fundamentalmente con Ciona intestinalis.

9. La longevidad de Balanus amphitrite suele ser menor a la de Balanus trigonus, si bien en última instancia la misma está regulada principalmente por los ciclos de fijación de Ciona intestinalis.

10. Los cirripedios de estas comunidades juegan un papel importante, incluso luego de muertos, ya que sus conchillas sirven de excelente habitáculo para el afincamiento de otras especies.

BIBLIOGRAFIA

- Barnes H., 1952-53. The effect of light on the growth rate of two barnacles Balanus balanoides (L.) and B. crenatus Brug. under conditions of total submergence. *Oikos*, 4:104-11.
- Barnes H., 1955. Further observations on rugophilic behaviour in Balanus balanoides (L.). *Vidensk. Medd. dansk. naturh. Foren.*, 117: 341-348.
- Barnes H., 1956. The biometry of the cirripede, Chthamalus stellatus (Poli). *Experientia*, 12: 309-313.
- Barnes H., 1961. Variation on the seasonal growth rate of Balanus balanoides with special reference to the presence of endogeneous factors. *Int. Rev. ges. Hydrobiol. Hydrogr.*, 46: 427-428.
- Barnes H., 1969. Some aspects of littoral ecology: the parameters of the environment, their measurement; competition, interaction and productivity. *Am. Zoologist*, 9: 271-277.
- Barnes H. and T.B. Bagenal, 1951. Observations on Nephrops norvegicus (L.) and on a epizoic population of Balanus crenatus Brug. *J. mar. biol. Ass. U.K.*, 30: 369-380.
- Barnes H. and Barnes, 1954. The general biology of Balanus balanus (L.) Da costa. *Oikos*, 5: 63-76.
- Barnes H. and M. Barnes, 1958. The rate of development of Balanus balanoides (L.) larvae. *Limnol. Oceanogr.*, 3: 29-32.
- Barnes H. and M. Barnes, 1959. Some parameters of growth in the common intertidal barnacle, Balanus balanoides (L.). *J. mar. biol. Ass. U.K.*, 38: 581-587.
- Barnes H. and M. Barnes, 1959b. A comparison of the annual growth patterns of Balanus balanoides (L.) with particular reference to the effect of food and temperature. *Oikos*, 10: 1-18.

- Barnes H. and M. Barnes, 1961a. The distribution and general ecology of Balanus balanoides together with some observations on B. improvisus in the waters around the coasts of Denmark, southern Sweden and north east Germany. Acta Univ. Lund, N.F., 2(58): 1-41.
- Barnes H. and M. Barnes, 1961b. The growth rate of Elminius modestus (Crustacea, Cirripedia) in Scotland. Int. Revue ges. Hydrobiol. Hydrogr., 47: 481-486.
- Barnes H. and M. J. R. Healy, 1965. Biometrical studies on some common cirripedes. I. Balanus balanoides: measurements of the scuta and terga of animals from a wide geographical range. J. mar. biol. Ass. U.K., 45: 779-789.
- Barnes H. and M. J. R. Healy, 1969. Biometrical studies on some common cirripedes. II. Discriminant analysis of measurements on the scuta and terga of Balanus balanoides from a wide geographical range. J. exp. mar. biol. Ecol., 4: 51-70.
- Barnes H. and M. J. R. Healy, 1971. Biometrical studies on some common cirripedes. III. Discriminant analysis of measurements on the scuta and terga of Balanus eburneus Gould. J. exp. mar. biol. Ecol., 6: 83-90.
- Barnes H. and H. T. Powell, 1953. The growth of Balanus balanoides (L.) and B. crenatus Brug. under varying conditions of submersion. J. mar. biol. Ass. U.K., 32: 107-128.
- Bastida R., 1971a. Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966-67. Rev. Mus. Arg. Cs. Nat. B. Rivadavia, Hidrobiol. 3 (2): 203-285.
- Bastida R., 1971b. Las incrustaciones biológicas en las costas argentinas. La fijación mensual en el puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. Corrosión y Protección (España), 2 (1): 17-33.
- Bastida R., 1972. Studies of the fouling communities along Argentine coasts. Proceedings, 3rd. Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Washington: 847-864.
- Bastida R., D. Capezzani y M. R. Torti, 1971. Fouling organisms in the port of Mar del Plata, Argentina. I. Siphonaria lessoni: ecological and biometrical aspects. Mar. biol., 10: 297-307.
- Bastida R., E. Spivak, S. L'Hoste y H. E. Adabbo, 1974. Las incrustaciones biológicas en Puerto Belgrano. I. Estudio de la fijación sobre paneles mensuales, período 1971/72. LEMIT-ANALES, 3-1974 (Serie II), 274: 97-165.

- Bastida R., S. L'Hoste, E. Spivak y H. E. Adabbo, 1974.** Las incrustaciones biológicas en Puerto Belgrano. II. Estudio de los procesos de epibiosis registrados sobre paneles mensuales, período 1971/72. LEMIT-ANALES, 3-1974 (Serie II), 275: 167-195.
- Blom S. E., 1965.** Balanus improvisus Darwin on the west coast of Sweden. Zool. Bidrag. Uppsala., 37: 59-76.
- Bocquet-Védrine J., 1956.** Correlation entre le rythme des marées et la mue d'une population de Chthamales. C.R.A.S. Paris, 243: 2159-2162.
- Bocquet-Védrine J., 1965.** Etude du tégument et de la mue chez le cirripède operculé Elminius modestus D. Archs. Zool. exp. gén., 105: 30-76.
- Bocquet-Védrine J., 1966a.** Relation entre la croissance du test calcaire et le cycle d'intermue de la masse viscerale chez le cirripède operculé Acasta spongites (Poli). C.R.A.S. Paris, 262: 2733-2735.
- Bocquet-Védrine J., 1966b.** Les soies et les expansions épineuses du test calcaire chez le cirripède operculé Acasta spongites (Poli). Arch. Zool. exp. gén., 107: 337-348.
- Bocquet-Védrine J., 1967.** La mue de la charnière reliant l'opercule à la muraille chez Balanus crenatus Brug. (Cirripède Operculé). Arch. Zool. exp. gén., 108: 447-459.
- Breemen L. van., 1934.** Zur Biologie von Balanus improvisus. Zool. Anz., 105: 247-257.
- Connell, J. H., 1961a.** The influence of inter-specific competition and other factors on the distribution of the barnacle Chthamalus stellatus Ecology, 42 (4): 710-723.
- Connell J. H., 1961b.** Effects of competition, predation by Thais lapillus and other factors on natural populations of the barnacle Balanus balanoides. Ecol. Monographs, 31: 61-104.
- Costlow J. D., 1956.** Shell development in Balanus improvisus Darw. J. morphol., 99 (2): 359-398.
- Corlett J., 1948.** Rates of settlement and growth of the "pile" fauna of the Mersey estuary. Proc. Liverpool Biol. Soc., 56: 2-28.
- Costlow J. D. and C. G. Bookhout, 1953.** Molting and growth in Balanus improvisus. Biol. Bull., Wood's Hole, 105: 420-433.
- Costlow J. D. and C. G. Bookhout, 1957.** Body growth versus shell growth in Balanus improvisus. Biol. Bull., Wood's Hole, 113: 224-232.

- Crisp D. J., 1960. Factors influencing growth rate in Balanus balanoides. J. Anim. Ecol., 29:95-116.
- Crisp D. J., 1961. Territorial behaviour in barnacle settlement. J. exp. biol., 38: 429-446.
- Crisp D. J., 1965. The ecology of marine fouling. 5th. Symp. Brit. Ecol. Soc. Oxford, 99-117.
- Crisp D. J. and B. S. Patel, 1960. The moulting cycle in Balanus balanoides (L.). Biol. Bull., Wood's Hole, 118: 31-47.
- Crisp D. J. and B. S. Patel, 1961. The interaction between breeding and growth rate in the barnacle Elminius modestus Darwin. Limnol. Oceanogr., 6: 105-115.
- Darwin C. A monograph on the subclass Cirripedia. The Ray Society, London 1854, 684 pp.
- Davis C. W., E. H. Unni and H. J. Fyhn, 1973. The intermolt cycle of cirripeds: criteria for its stages and its duration in Balanus amphitrite. Biol. Bull., 145 (2): 310-322.
- De Wolf P., 1973. Ecological observations on the mechanisms of dispersal of barnacle larvae during planktonic life and settling. J. Netherlands Sea. Res. 6 (1-2):1-129.
- Drach P., 1939. Mue et cycle d'intermue chez les Crustacés Décapodes. Ann. Inst. Ocean., 29 (3): 103-392.
- Drach P., 1944. Etude préliminaire sur le cycle d'intermue et son conditionnement hormonal chez Leander serratus (Pennant). Bull. Biol. France Belgique, 78 (1): 40-62.
- Drach P. et C. Tchernigovtzeff, 1967. Sur la méthode de détermination des stades d'intermue et son application générales aux crustacés. Vie et Milieu, 18: 595-609.
- Edmonson C. M., 1944. Incidence of fouling in Pearl Harbor. Occas. Pap. Bishop Mus., 18 (1): 1-35.
- Edmonson C. M. and W. Ingram, 1939. Fouling organisms in Hawaii. Occas. Pap. Bishop Mus., 14 (14): 251-300.
- Fuller J. L., 1946. Season of attachment and growth of sedentary marine organisms at Lamoine, Maine. Ecology, 27: 150-158.
- Grave B. H., 1933. Rate of growth, age at sexual maturity and duration of life of certain sessile organisms at Wood's Hole, Mass. Biol. Bull., Wood's Hole, 65: 375-386.
- Harding J. P., 1962. Darwin's type specimens of varieties of Balanus amphitrite. Bull. Brit. Mus. (Nat. Hist.), Zool., 2 (7): 273-296.

- Hatton H. et E. Fisher-Piette, 1932. Observations et experiences sur le peuplement des cotes rocheuses par les cirripedes. Bull. Inst. Ocean. Monaco, 592, 15.
- Henry D. P., 1954. Cirripedia: The barnacles of the Gulf of Mexico in Galtsoff, P. S., ed., Gulf of Mexico, its origin, waters and marine life. Fishery Bull. Fish. Wild. Serv. U. S., 55 (89): 443-445.
- Henry D. P., 1959. The distribution of the amphitrite series of Balanus in North American waters. in D. L. Ray (ed): Marine fouling and boring organisms, Univ. Wash. Press, Seattle: 109-203.
- Hiro F., 1938. On the Japanese forms of Balanus amphitrite Darwin. Zool. mag. (Japan), 50 (6): 299-313.
- Kawahara T., 1962. Studies on the marine fouling communities. I. Development of a Fouling Community. Rep. fac. fish., Pref. Univ. Mie, 4 (2): 27-41.
- Kawahara T. and H. Iizima, 1960. On the constitution of marine fouling communities at various depths in Ago Bay. Rep. fac. fish., Pref. Univ. Mie, 3:582-594.
- Kolosvary G., 1947. Die balaniden der Adria. Ann. Hist. Nat. Mus. Nat. Hung. 40 (1): 1-88.
- Margalef R. et al., 1972. Ecología Marina. Editorial Dossat, Caracas, Venezuela.
- Mawatari Sh., Y. Hirosaki and S. Kobayashi, 1954. Settlement and growth of acorn barnacle, Balanus amphitrite communis Darwin. I/II. Misc. rep. res. Inst. Nat. Res., 33:46-55/34:4-57.
- Miyazaki I., 1938. On fouling organisms in the oyster farm. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 4 (5): 223-232.
- Moore H. B., 1934. The biology of Balanus balanoides. I. Growth rate and its relation to size, season and tidal level. J. mar. biol. Ass. U. K., 19: 851-868.
- Moore H. B., 1935. The growth rate of Balanus hameri (Ascanius). J. mar. biol. Ass. U. K., 20: 57-63.
- Moore H. B. and A. C. Frue, 1959. The settlement and growth of Balanus improvisus, B. eburneus and B. amphitrite in the Miami area. Bull. mar. sci. Gulf Carib., 9 (4): 421-440.
- Moore H. B. and B. F. McPherson, 1963. Colonization of the Miami area by the barnacle Balanus trigonus Darwin and a note on its occurrence on the test of an Echinoid. Bull. mar. sci. Gulf Carib., 13 (3): 418-421.
- Newman W. A., V. A. Zullo and S. A. Wainwright, 1967. A critique on recent concepts of growth in Balanomorpha (Cirripe-

- dia, Thoracica). Crustaceana, 12 (2): 167-178.
- Olivier S., R. Bastida y M. R. Torti, 1968. Las comunidades bentónicas de los alrededores de Mar del Plata. Actas del IV Congreso Latinoamericano de Zoología, Caracas - Venezuela. Instituto de Biología Marina, Contrib. 58: 1-45.
- Olivier S., A. Escofet, J. Orensanz, S. Pezzani, A. Turró y M. Turró, 1966. Contribución al conocimiento de las comunidades bénticas de Mar del Plata. I. El litoral rocoso entre Playa Grande y Playa Chica. An. Com. Invest. Cient. Prov. Bs. As., 7: 186-206.
- Paine R. T., 1971. A short term experimental investigation of resource partitioning in a New Zealand rocky intertidal habitat. Ecology, 52 (6): 1096-1106.
- Petersen G. H., 1966. Balanus balanoides (L.). Life cycle and growth in Greenland. Meddelelser om Gronland, 159 (12): 1-115.
- Pilsbry H. A., 1907. The barnacles (Cirripedia) contained in the collections of the U.S. National Museum. U. S. Nat. Mus./Bull., 60: 1-122.
- Pyefinch K. A., 1948. Notes on the Biology of Cirripedes. J. mar. biol. Ass. U. K., 27: 464-504.
- Rascio V. y R. Bastida, 1973. Pinturas antiincrustantes. V. Acción de los tóxicos sobre las algas a nivel de línea de flotación. Corrosión y Protección (España), 4 (3): 3-11.
- Relini G. e E. Giordano, 1969. Distribuzione verticale e insediamento delle quattro specie di balani presenti nel porto di Genova. Natura, Milano, 60 (4): 251-281.
- Relini G. e L. Relini-Orsi, 1969. Alcuni aspetti dell'accrescimento dei balani nel porto di Genova. Pubbl. Staz. Zool. Napoli. 37: 327-337.
- Runnström S., 1925. Zur biologie und etwicklung von Balanus balanoides (Linné). Bergens. Mus. Aarbok for 1924-25, 5: 1-46.
- Rützler R., 1970. Spatial competition among Porifera: solution by epizoism. Oecologia (Berl.), 5: 85-95.
- Sandison E. E., 1962. The populations of Balanus amphitrite var. stutsbury on the Guinea coast. Proc. Zool. Soc. Lond., 138 (4): 517-542.
- Skerman T., 1958. Marine fouling at the port of Auckland. N. Zeal. J. Sci. 2 (1): 57-94.
- Stebbing, A. R., 1973. Competition for space between the epiphytes of Fucus serratus. J. Mar. Biol. Ass. U.K., 53: 247-261.

- Topsent, N., 1911. Croissance et mort des balanes a Luc-sur-mer. Ann. Inst. Oceanogr., 2 (6): 5.
- Utinomi, H., 1967. Comments on some new and already known cirripeds with emended taxa, with special reference to the parietal structure. Publ. Seto Mar. Biol. Lab., 15 (3): 199-237.
- Weiss, C. M., 1948. The seasonal occurrence of sedentary marine organisms in Biscayne Bay, Florida. Ecology, 29: 157-172.
- Werner, W. E., 1967. The distribution and ecology of the barnacle Balanus trigonus. Bull. mar. sci., 17: 64-84.
- Wisely, H. B., 1960. Observations on the settling behaviour of the tube worm Spirorbis borealis Daudin (Polychaeta). Aust. J. mar. Fresh. Res., 2: 55-72.

Agradecimientos.- Los autores agradecen la colaboración prestada por el Laboratorio de Estadística del Instituto de Biología Marina en la elaboración de los datos y al Servicio de Microscopía Electrónica de Barrido (CONICET) por el empleo del instrumental. Se agradece también al personal de la Base Naval Mar del Plata y del LEMIT por el apoyo prestado durante la realización de este trabajo.

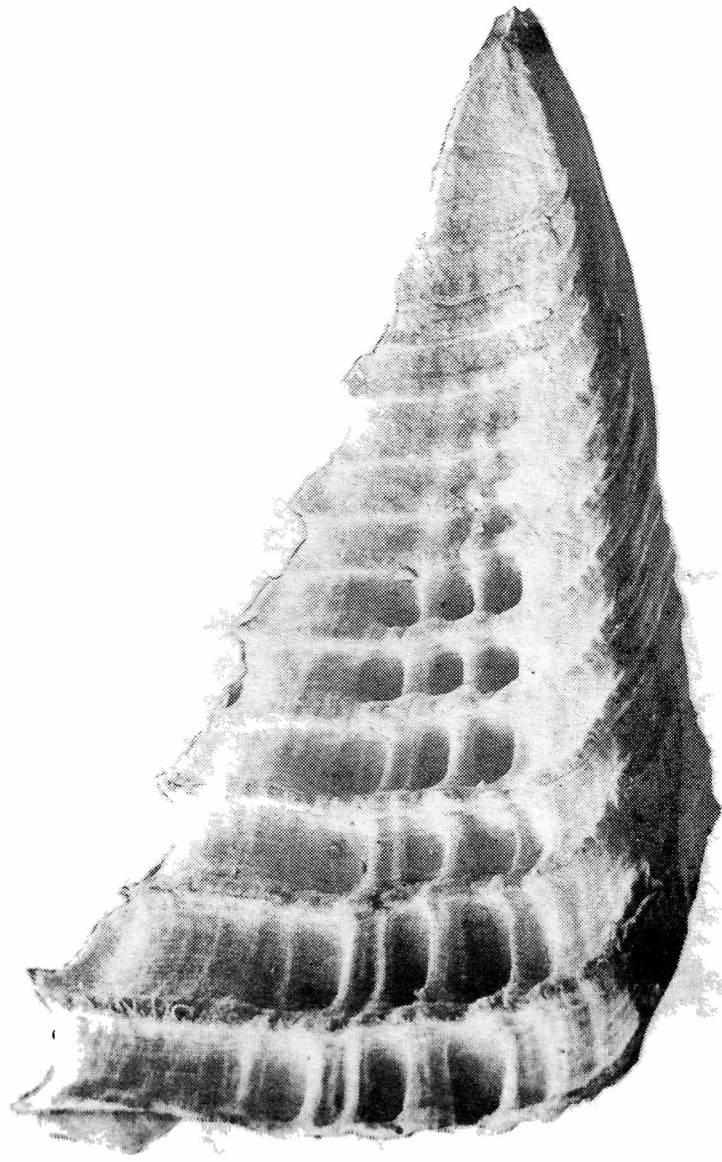


Figura 25

Balanus trigonus: vista general del scutum



Figura 26

Balanus amphitrite: vista general del scutum

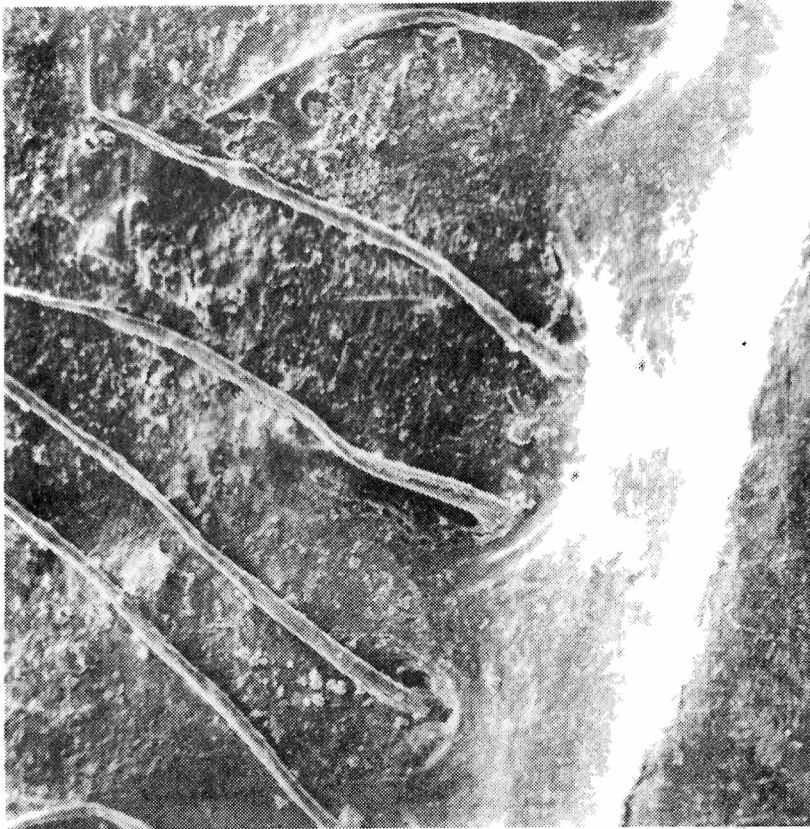


Figura 27.- Ornamentaciones de las líneas de crecimiento del tergum de Balanus trigonus

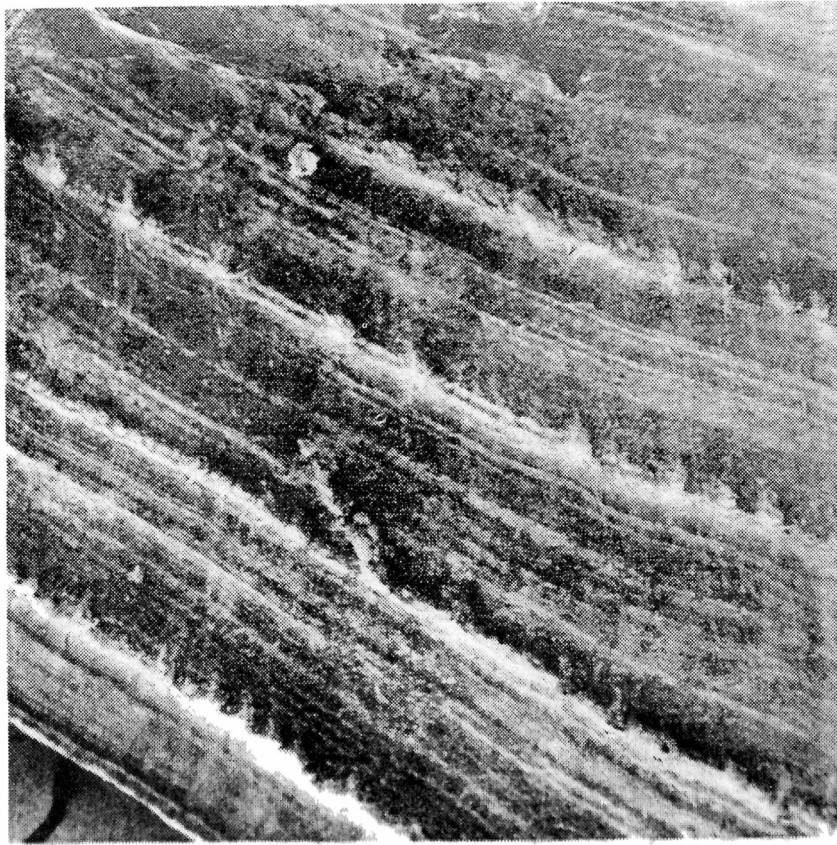


Figura 28

Detalle de las líneas de muda del scutum de
Balanus amphitrite



Figura 29.- Vista general del tergum de Balanus amphitrite (izquierda)
y de Balanus trigonus (derecha)

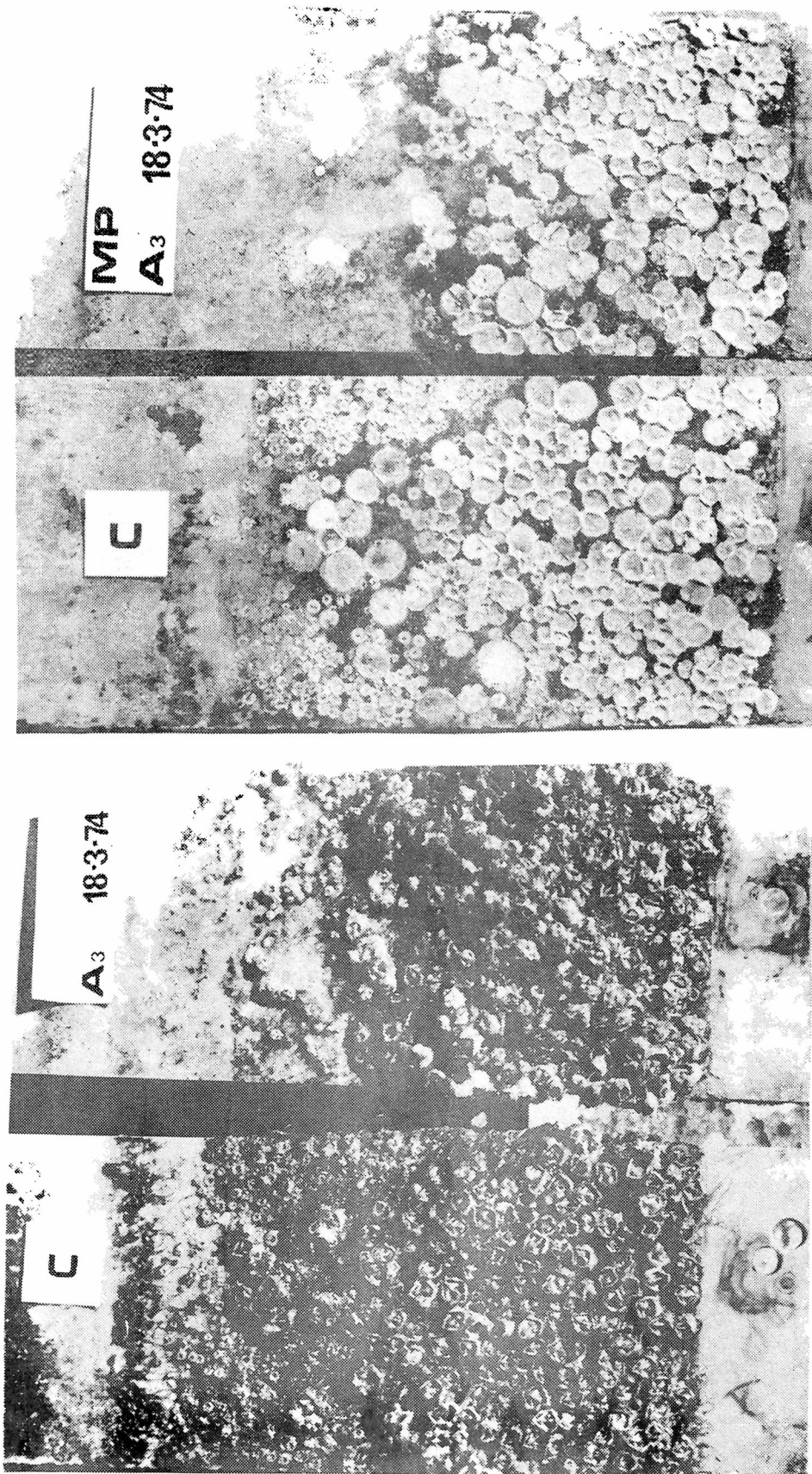


Figura 30.- Experiencia sobre competencia a nivel de línea de flotación

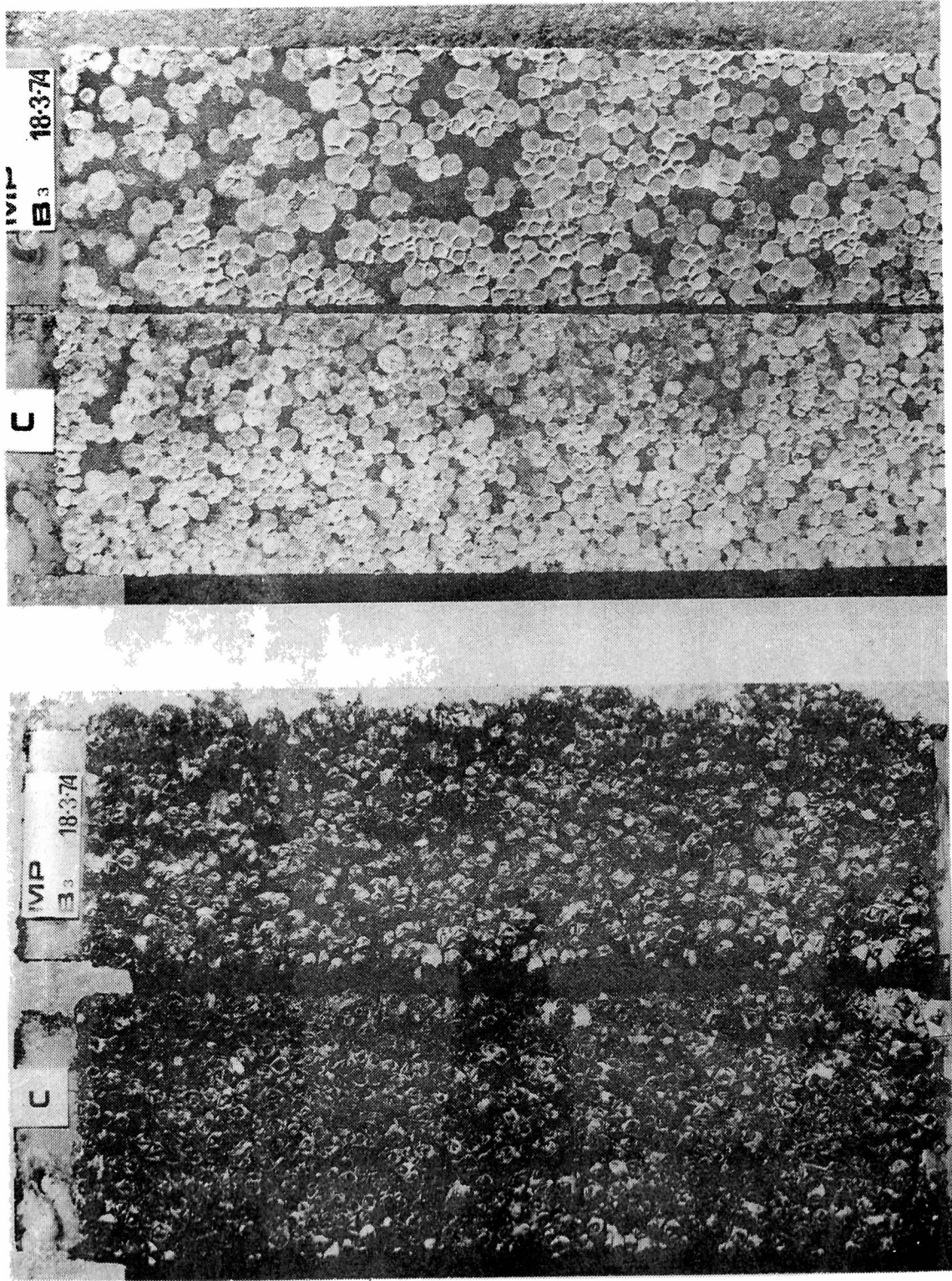


Figura 31.- Experiencia sobre competencia espacial en el primer nivel de carena

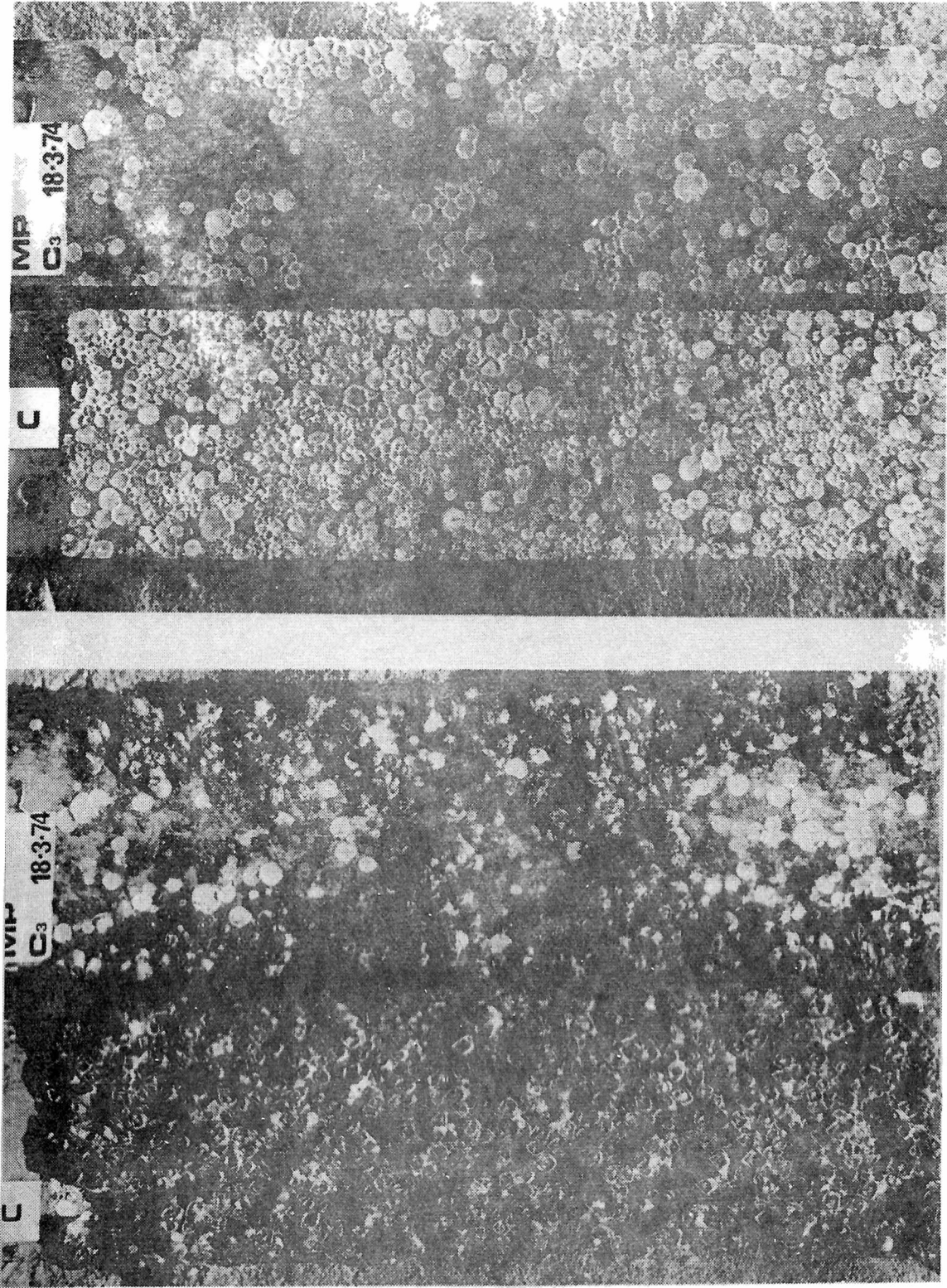


Figura 32.- Experiencia sobre competencia espacial en el segundo nivel de carena

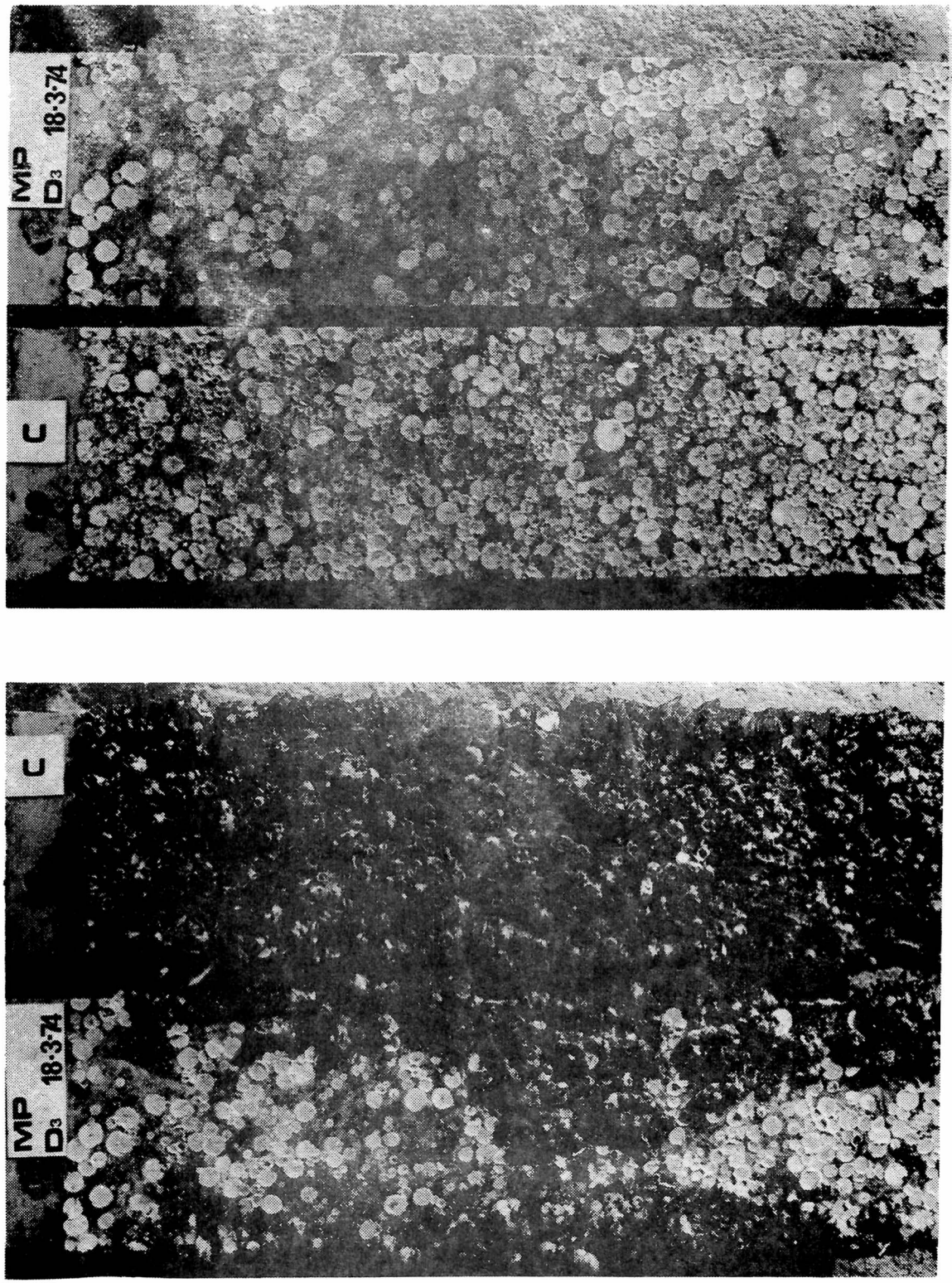


Figura 33.- Experiencia sobre competencia espacial en el tercer nivel de carena

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

VII. ESTUDIO PRELIMINAR SOBRE FORMULACIONES A BASE DE
COMPUESTOS ORGANICOS DE ESTAÑO Y DE PLOMO *

Dr. Vicente J. D. Rascio **

Ing. Quím. Juan J. Caprari ***

Lic. Beatriz del Amo

Tco. Quím. Roberto D. Ingeniero

- * Trabajo realizado con subsidios acordados por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y por el Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (Programa E-COMAR I).
- ** Director del CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas); Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET, del Comité Internacional Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM) y del Comité Argentino de Ingeniería de los Recursos Oceánicos (CAIRO).
- *** Jefe de Sección del LEMIT y Responsable del Area Tecnología de Pinturas del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET.

INTRODUCCION

La búsqueda permanente de pinturas antiincrustantes más eficaces, ha conducido al empleo, en fecha relativamente reciente, de tóxicos a base de estaño y de plomo, en los cuáles estos elementos se encuentran unidos a radicales orgánicos, alquílicos y arfílicos.

Las experiencias realizadas hasta el presente por los autores (1, 2, 3, 4, 5, 6) se han basado en pinturas formuladas con óxido cuproso como tóxico fundamental, reforzado eventualmente con otros compuestos inorgánicos (de cobre, de cinc, de arsénico o de mercurio), y vehículos de tipo resinoso.

Con dichos materiales se lograron productos cuya eficacia fue comprobada en ensayos en balsa de 12, 18 y 24 meses de duración. En estas pinturas, la acción tóxica está asociada fundamentalmente con la disolución del óxido cuproso (como ión Cu^+) en agua de mar, aún cuando hay ciertos factores tales como la solubilidad del vehículo (1), el contenido total de óxido cuproso de la película (2, 3) y el tipo de inerte empleado (4, 5) que influyen también sobre la bioactividad de estos materiales.

La disolución parcial de la matriz y la disolución y difusión del tóxico a través de la misma, son los factores fundamentales que controlan dicha acción tóxica. La erosión mecánica y la degradación bacteriana que sufre dicha matriz son factores secundarios desde el punto de vista de la acción antiincrustante.

El óxido cuproso se caracteriza por su amplio espectro tóxico. Es efectivo sobre la mayor parte de los organismos incrustantes, y sus características y modo de acción han sido ampliamente estudiados por numerosos investigadores (7, 8, 9, 10). Constituye hasta el presente un material irremplazable por el motivo expuesto y además por su costo, inferior al de otros tóxicos minerales y orgánicos. Su reactividad frente a componentes ácidos del vehículo hace necesario prestar la máxima atención a la operación de molienda de la pintura; además esa reactividad influye sobre la es-

tabilidad de la pintura en el envase. De ahí la permanente búsqueda de productos que puedan ser utilizados en su lugar.

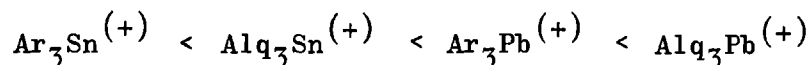
El objetivo principal de este trabajo es el de establecer la eficacia de formulaciones antifouling elaboradas con compuestos organoestánicos y organoplúmbicos, comparativamente con pinturas testigo, de comportamiento conocido, y con los resultados obtenidos por otros autores (11, 12).

PARTE EXPERIMENTAL

Compuestos orgánicos de estaño

En las investigaciones realizadas hasta el presente sobre este tipo de tóxicos, se ha comprobado que la mayor actividad, desde el punto de vista biológico, en lo relativo a su uso en pinturas antiincrustantes, corresponde a compuestos del tipo $(R_3Sn)_nX_m$, donde R es un radical butilo o fenilo, X un halógeno o radical ácido y n es función de X, por lo que toma valor 1 si X es monovalente, 2 si X es bivalente, etc., mientras que m es siempre igual a 1.

Wirth y Friedrich (13) han estudiado estas sustancias desde el punto de vista de su síntesis y propiedades, remarcando la importancia que tiene el carácter básico del grupo triorganometálico. Se ha establecido que la basicidad crece en la serie



donde Ar representa el radical arílico (preferentemente el grupo fenilo) y Alq uno alquílico (preferentemente n-butilo). Estos compuestos son suficientemente estables a la acción del calor y de la luz como para asegurar su uso sin problemas en formulaciones antiincrustantes.

En este trabajo se han empleado muestras de

TBTO tri-butyl-tin oxide (óxido de tributil estaño)

TBTF tri-butyl-tin fluoride (fluoruro de tributil estaño)

TABLA I
PINTURAS DE REFERENCIA, CAUCHO CLORADO Y VINILICAS (g/100 g)

	C-1	C-2	V-1	V-2	V-3	V-4	V-5	V-6
Caucho clorado 20 cP.....	6,5	6,5	-	-	-	-	-	-
Resina vinílica VYHH.....	-	-	6,0	6,0	2,7	2,0	6,0	6,0
Rosin WW.....	5,0	5,0	6,0	6,0	10,5	8,3	6,0	6,0
Fosfato de tricresilo.....	2,0	2,0	1,5	1,5	2,4	2,0	2,0	2,0
Castor oil.....	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-
Disolventes.....	26,0*	26,0*	26,5**	26,5**	14,4**	11,4**	34,2**	31,0**
Oxido cuproso.....	55,0	45,7	60,0	50,0	70,0	28,0	-	-
Arseniato mercurioso.....	-	10,0	-	10,0	-	-	-	-
Oxido de cinc.....	5,2	4,5	-	-	-	-	-	-
TBTO.....	-	-	-	-	-	-	7,4	-
TPLA.....	-	-	-	-	-	7,7	-	14,0
Pigmentos extendedores...	-	-	-	-	-	40,6	44,4	41,0

* Solvesso 100/tolueno, relación 3/1 en peso
** MIBK/tolueno, relación 1/1 en peso

Nota.- C-1 y C-2 Especificación LEMIT, tipos I y II
V-1 MIL-P-15931 A
V-2 Especificación LEMIT, vinílica tipo II
V-3 MIL-P-15931 B
V-4 a V-6 Nowacky y Dick, ILZRO (11)

TPTF	tri-phenyl-tin fluoride (fluoruro de trifenil estaño)
TBTS	tri-butyl-tin sulphide (sulfuro de tri-butyl estaño)

suministradas por diferentes firmas del país y del extranjero.

Los tóxicos mencionados son solubles en los componentes orgánicos de la pintura. Como el "leaching rate", y en consecuencia la acción tóxica, depende en parte de las características del vehículo, en las formulaciones se han utilizado diferentes sustancias formadoras de película, tales como colofonia (Rosin WW), resina víflica VYHH o caucho clorado de viscosidad 20 cP. Miller (14) indica para estos tóxicos valores de solubilidad, para prevenir el fouling, del orden de $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{día}$, muy inferiores por cierto a los correspondientes al óxido cuproso ($10 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{día}$ de cobre) y al óxido o compuestos de mercurio ($2-6 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{día}$ de mercurio). Lo expuesto precedentemente indica la importancia que tiene la composición del vehículo, en el sentido de asegurar valores superiores al mencionado. Esta variable no ha podido ser estudiada con amplitud, dada la cantidad de muestra disponible.

Los tóxicos organoestánnicos han sido usados sólo o asociados con óxido cuproso, y, además, conjuntamente con un compuesto orgánico de plomo, el TPLA.

Compuestos orgánicos de plomo

Responden también a la fórmula general $(R_3\text{Pb})_n\text{X}$ donde R es el radical alquilo o fenilo, y X el halógeno o el radical ácido. Hemos empleado en este trabajo el TPLA ya mencionado, acetato de trifenil plomo, cuyas características de solubilidad en compuestos orgánicos son inferiores a la de los compuestos de estaño considerados anteriormente.

En la bibliografía consultada se remarca que el TPLA es efectivo contra Algas, organismos vegetales muy resistentes a los venenos usuales (15), como ya ha sido comprobado anteriormente en nuestros estudios. El TPLA fué empleado sólo y también asociado a óxido cuproso y a organoestánnicos, con los vehículos ya descriptos.

También en este caso las experiencias realizadas estuvieron limitadas por la cantidad de muestra disponible.

TABLA II

PINTURAS ANTINCORUSTANTES CON VEHICULO A BASE DE CAUCHO CLORADO (g/100 g)

	1	2	3	4	5	6	7	8
1. Bajo contenido colofonia								
Vehiculo: Resinas*.....	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Aditivos**.....	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Disolv.***.....	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0
Tóxicos: TBTO.....	12,0	10,0	-	-	-	-	-	-
TBTF.....	-	-	12,0	10,0	-	-	-	-
TPTF.....	-	-	-	-	12,0	10,0	-	-
TBTS.....	-	-	-	-	-	-	12,0	10,0
TPLA.....	-	5,0	-	5,0	-	5,0	-	5,0
Pigmentos extend.****...	48,2	45,2	48,2	45,2	48,2	45,2	48,2	45,2
2. Alto contenido colofonia								
Vehiculo: Resinas*.....	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5
Aditivos**.....	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3
Disolv.***.....	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0
Tóxicos: TBTO.....	12,0	10,0	-	-	-	-	-	-
TBTF.....	-	-	12,0	10,0	-	-	-	-
TPTF.....	-	-	-	-	12,0	10,0	-	-
TBTS.....	-	-	-	-	-	-	12,0	10,0
TPLA.....	-	5,0	-	5,0	-	5,0	-	5,0
Pigmentos extend.****...	16,2	13,2	16,2	13,2	16,2	13,2	16,2	13,2

(*) Caucho clorado 20 cP y Resin WW; (**) plastificantes y agentes tixotrópicos; (***) Solvesso 100/aguarrás mineral, relación 3/1 en peso; (****) óxido férrico/tiza, relación 1/1 en peso.

Formulaciones estudiadas

Como patrones de referencia (tabla I) se emplearon dos pinturas con vehículo a base de caucho clorado, una de ellas pigmentada con óxido cuproso-óxido de cinc, y la otra conteniendo también arseniato mercurioso, y seis pinturas vinílicas con los tóxicos indicados y con combinaciones de los mismos con TBTO y TPLA.

Dichas pinturas corresponden a especificaciones de nuestro laboratorio, a las normas MIL-P-15931 A y B y a las formulaciones citadas por Nowacky y Dick (11) de ILZRO como de buen comportamiento en Miami y Pearl Harbour.

En las tablas II y III se indica la composición de las pinturas antiincrustantes con vehículo a base de caucho clorado y colofonia. Las muestras 1 a 8 corresponden a los cuatro tóxicos de estaño (TBTO, TBTF, TPTF y TBTS), 10 y 12 por ciento sobre la pintura, con y sin agregado de TPLA. El vehículo de estas muestras posee bajo contenido de colofonia. Las muestras 9 a 16 son similares a las anteriores, pero el vehículo tiene alto contenido de colofonia, lo cual implica, además, una diferente relación pigmento/vehículo. En las pinturas 17 a 21, los compuestos citados están asociados con óxido cuproso.

Las tablas IV y V corresponden a las pinturas vinílicas. Las muestras 101 a 105 son composiciones con óxido cuproso, mientras que las pinturas 106 a 120 están formuladas exclusivamente con organoestánnicos y organoplúmbicos.

Experiencias realizadas

Las pinturas se ensayaron en la balsa experimental de Mar del Plata, a profundidades entre 1 y 2 metros, registrándose paralelamente las condiciones del medio experimental, desde el punto de vista biológico e hidrológico (16).

La inmersión se prolongó durante 18 meses, realizándose observaciones trimestrales de los paneles, los que con esa periodicidad fueron fotografiados en color y en blanco y negro. Los valores de fijación obtenidos, entre 0 (sin fijación) y 5 (panel totalmente incrustado), están registrados en la tabla VI.

TABLA III

PINTURAS ANTIINCORUSTANTES A BASE DE CAUCHO CLORADO, BAJO CONTENIDO DE COLOFONIA (g/100 g)

	17	18	19	20	21
Vehículo: Resinas *	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Aditivos **	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Disolventes ***	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0
Tóxicos: Cu ₂ O	48,2	48,2	48,2	48,2	48,2
TBTO	12,0	-	-	-	-
TBTF	-	12,0	-	-	-
TPTF	-	-	12,0	-	-
TBTS	-	-	-	12,0	-
TPLA	-	-	-	-	12,0

(*) Caucho clorado 20 cP y Rosin WW; (**) plastificantes y agentes tixotrópicos; (***) Solvesso 100/aguarrás, 3/1

TABLA IV

PINTURAS ANTIINCORUSTANTES CON VEHICULO VINILICO (g/100 g)

	101	102	103	104	105
Vehículo: Resinas *	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Aditivos **	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Disolventes ***	26,5	26,5	26,5	26,5	26,5
Tóxicos: Cu ₂ O	50,0	50,0	50,0	50,0	45,0
TBTF	10,0	-	-	-	-
TPTF	-	10,0	-	-	-
TBTS	-	-	10,0	-	-
TPLA	-	-	-	10,0	7,5

(*) Resina vinílica VYHH y Rosin WW; (**) plastificante; (***) MIBK/tolueno, relación 1/1 en peso

TABLA V
PINTURAS ANTIINCORUSTANTES CON VEHICULO VINILICO (g/100 g)

	106	107	108	109	110	111	112	113
Vehículo: Resinas *	11,2	11,6	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8
Aditivos **	1,4	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Disolventes ***	43,8	43,8	41,2	41,2	41,2	41,2	41,2	41,2
Tóxicos: TBT0.....	11,2	7,1	-	-	-	-	-	-
TBTF.....	-	-	12,0	9,0	6,0	-	-	-
TPTF.....	-	-	-	-	-	9,0	6,0	-
TBTS.....	-	-	-	-	-	-	-	15,0
TPLA.....	-	-	-	-	-	-	-	-
Pigmentos extendedores.....	32,4	36,3	34,8	37,8	40,8	37,8	40,8	31,8
Vehículo: Resinas *	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8
Aditivos **	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Disolventes ***	41,2	41,2	41,2	41,2	41,2	41,2	41,2	41,2
Tóxicos: TBT0.....	-	-	-	-	-	-	-	-
TBTF.....	-	-	-	-	-	-	-	-
TPTF.....	-	-	-	-	-	-	-	-
TBTS.....	12,0	9,0	6,0	-	-	-	-	-
TPLA.....	-	-	-	15,0	12,0	9,0	6,0	-
Pigmentos extendedores.....	34,8	37,8	40,8	31,8	34,8	37,8	40,8	40,8

(*) Resina vinílica VYHH y Rosin WW; (**) plastificante; (***) MIBK/tolueno, relación 1/1 en peso

RESULTADOS OBTENIDOS

Muestras testigo

El puerto de Mar del Plata mostró condiciones de muy alta agresividad a lo largo de todo el período experimental (diciembre de 1973 a junio de 1975).

Desde el punto de vista contaminación, la misma incide fundamentalmente sobre el pH del agua, que acusa valores entre 7,3 y 7,5, muy bajos con respecto al del agua de mar normal. En esas condiciones se ve afectado el funcionamiento de las pinturas antiincrustantes, cuyo vehículo ha sido formulado para solubilizar a pH 8,0-8,2.

A lo indicado precedentemente, y desde el punto de vista biológico, se debe agregar el problema que crea en este puerto la presencia de Polydora, un poliqueto de tubos blandos, muy resistente a los tóxicos de las pinturas antiincrustantes y cuya presencia a lo largo de todo el año fué detectada por primera vez en el área en el ciclo 1969/70 (17). A partir de entonces se ha constituido en una de las especies dominantes de la comunidad incrustante de la zona. En el presente ciclo (16) ha aparecido tanto sobre los paneles testigo como en las placas pintadas con algunas de las pinturas antiincrustantes de eficacia ya comprobada en experiencias anteriores. Se ha registrado en los cuatro niveles de la balsa, es decir desde la superficie hasta 2,10 m de profundidad.

Este poliqueto crea un serio problema en cuanto a la evaluación del comportamiento de las pinturas. En efecto, como se trata de un organismo que no está adherido firmemente, se lo puede eliminar con facilidad haciendo caer agua sobre la superficie pintada. Esto lleva a suponer que una fijación de este tipo, que tiene lugar por las características de ensayo estático como lo es el realizado en la balsa experimental no se produciría sobre la carena de una embarcación o este organismo sería removido fácilmente durante la navegación.

Teniendo en cuenta las condiciones ambientales existentes, puede estimarse como muy bueno el comportamiento

TABLA VI
FIJACION DE FOULING EN LAS PINTURAS ESTUDIADAS
(Mar del Plata, 20-XII-73/20-VI-75)

Pinturas	Grado de fijación *					
	3 meses	6 meses	9 meses	12 meses	15 meses	18 meses
1. Vehículo caucho clorado						
C-1	0	0-1	0-1	0-1	1-2	1-2
C-2	0	0-1	0-1	0-1	1	1
1	2	2-3	2-3	3	4-5	5
2	0	0-1	0-1	0-1	1-2	1-2
3	0	0-1	1	1	3	3
4	0	0-1	1	1	2-3	2-3
5	5	5	5	5	5	5
6	5	5	5	5	5	5
7	2	2	2	2	3-4	3-4
8	1	1	1	1	1-2	1-2
9	1	1	1	1-2	4	4-5
10	3	3	4	4-5	4-5	4-5
11	2	3	4	5	5	5
12	1-2	2	2-3	5	5	5
13	5	5	5	5	5	5
14	5	5	5	5	5	5
15	1	2	2-3	2-3	3	3
16	1-2	2	2-3	3	4	4-5
17	0	0-1	0-1	1-2	2-3	4-5
18	0	0	0	1-2	3	4-5
19	0	0-1	0-1	1	1	1-2
20	0	0-1	0-1	0-1	1	2
21	0-1	0-1	0-1	0-1	2-3	2-3
2. Vehículo vinílico						
V-1	0-1	0-1	0-1	1	2	2
V-2	0-1	0-1	0-1	1	2	2
V-3	0-1	0-1	0-1	1	2	2
V-4	5	5	5	5	5	5
V-5	0	2	2	2-3	3	5
V-6	1-2	2	2	2-3	4	5
101	0	0-1	0-1	0-1	4	4
102	0-1	0-1	0-1	0-1	1	2
103	0-1	0-1	0-1	0-1	2-3	2-3
104	0	0-1	0-1	0-1	2-3	2-3
105	0	0-1	0-1	0-1	1-2	1-2
106	0-1	0-1	0-1	1-2	3-4	4
107	3	3	3	5	5	5
108	2-3	2-3	2-3	3	5	5
109	1-2	2	2	2-3	3-4	5
110	3	3	3	4	4-5	5
111	1	2	3	4	4	4
112	0-1	0-1	0-1	0-1	1	1
113	0	1	1	1	4	4-5
114	2	2-3	2-3	4	5	5
115	2	2-3	2-3	3	5	5
116	2	2-3	2-3	3	5	5
117	5	5	5	5	5	5
118	5	5	5	5	5	5
119	5	5	5	5	5	5
120	5	5	5	5	5	5

Clave de la tabla: 0 (sin fijación de fouling); 1 (muy poco); 2 (poco o raro); 3 (regular o escaso); 4 (mucho o abundante); 5 (panel totalmente incrustado)

de la pintura testigo C-2 (figura 1), que presenta fijación 0-1 a los 12 meses, y 1 a los 15 y 18 meses; en la pintura C-1, en cambio, hay una fijación ligeramente mayor (0-1, 1-2 y 1-2, respectivamente); ambas muestras satisfacen la exigencia mínima de un año de inmersión con fijación inferior a 1. La primera de dichas muestras (C-2) está formulada con óxido cuproso-óxido de cinc-arseniato mercurioso; la segunda (C-1) no contiene mercurio.

Las pinturas vinílicas correspondientes a dichos tóxicos (V-1, V-2 y V-3) resisten un año (fijación 1) pero se incrustan marcadamente luego de dicho lapso, al comenzar el segundo período de alta fijación (verano 1975).

Las muestras V-4, V-5 y V-6, con organoestánnicos y organoplúmbicos, se incrustan en períodos mucho más breves. La pintura V-4 (Cu_2O -TPLA) aparece totalmente recubierta de fouling a los 3 meses de inmersión; V-5 (TBTO) resiste el primer verano, pero tiene fijación 2 a los 6 meses y 5 al final del ensayo; V-6 (TPLA) tiene fijación 1-2 a los 3 meses, 2-3 al año de inmersión y 5 a los 18 meses.

Pinturas de caucho clorado

Las muestras formuladas con bajo contenido de colofonia y usando exclusivamente organometálicos (pinturas 1 a 8) muestran un comportamiento muy variable a lo largo de los 18 meses del ensayo en balsa. La muestra 2 (TBTO 10 %, TPLA 5 %), tiene fijación 0-1 a los 12 meses (figura 2), evitando estos tóxicos inclusive la formación del velo bacteriano o "slime film"; a los 15 meses (fijación 1-2) aparecen ejemplares de *Balanus* adheridos en la parte superior y borde derecho del panel, pero el centro del mismo se presenta sin incrustaciones; esta característica se mantiene a los 18 meses.

De las restantes pinturas de este grupo, las muestras 3 (TBTF 12 %), 4 (TBTF 10 %, TPLA 5 %), 8 (TBTS 10 %, TPLA 5 %), controlan el fouling durante un año (figura 3); las dos primeras sufren una incrustación importante cumplido ese lapso, pero la muestra 8 presenta solo fouling en los bordes del panel (fijación 1-2) luego de 18 meses (figura 4).

Las muestras formuladas con alto contenido de colofonia en el vehículo (pinturas 9 a 16) sufren rápida colonización, posiblemente como consecuencia de una solubilidad muy

elevada de la matriz. Sólo la pintura 9 (TBTO 12 %) presenta poca incrustación (parte superior e inferior del panel) al cabo de un año, pero ya a los 15 meses está totalmente recubierta de organismos incrustantes, principalmente Balanus.

Las pinturas 19 (TPTF), 20 (TBTS) y 21 (TPLA), donde los organometálicos (12 % en peso) complementan al óxido cuproso (48, 2 %) en la formulación, llegan al año de inmersión con fijación 1, 0-1 y 0-1, respectivamente. Las dos primeras presentan fijación 1 a los 15 meses, y 1-2 y 2 a los 18 (figuras 5 y 6).

Las pinturas 17 y 18, con Cu_2O -TBTO y Cu_2O -TBTF, tienen fijación 1-2 luego de 12 meses y están totalmente incrustadas al final de la experiencia.

Resumiendo lo expuesto más arriba, debemos remarcar que dentro de las formulaciones con vehículo a base de caucho clorado-colofonia, sólo la muestra 19 (Cu_2O -TPTF) iguala el comportamiento de la pintura tipo C-2 a los 18 meses (fijación 1).

Pinturas vinílicas

En las muestras con vehículo vinílico ocurre algo similar a lo observado con las de caucho clorado. Las pinturas en las que los organometálicos están asociados con óxido cuproso tienen, en conjunto, una acción antiincrustante satisfactoria. Las formulaciones 101 (TBTF), 102 (TPTF), 103 (TBTS), 104 (TPLA) y 105 (TBTO-TPLA) tienen todas fijación 0-1 a los 12 meses (figura 7), la que es ligeramente inferior a la de los testigos. De ellas, sólo las muestras 102 (figura 8) y 105 mantienen, luego de 15 y 18 meses, valores bajos de fijación.

En las formulaciones en que se emplearon exclusivamente organometálicos, puede observarse que la muestra 112 (figura 9), con 6 % de TPTF, resulta de comportamiento equivalente al de las dos anteriores (fijación 0-1, 1 y 1, respectivamente, a los 12, 15 y 18 meses). La muestra 113, con 15 % de TBTS, que resiste un año (fijación 1), aparece totalmente incrustada en las observaciones posteriores.

CONCLUSIONES

1. El comportamiento en la balsa experimental de las pinturas tipo, preparadas con tóxicos minerales, indica que es perfectamente factible controlar la fijación de fouling en el puerto de Mar del Plata, durante lapsos que oscilan entre 12 y 18 meses como mínimo, pese a la agresividad de la zona. En este puerto están presentes actualmente algunas especies incrustantes de alta agresividad, que se fijan a lo largo de todo el año, y entre las cuáles debe remarcarse la presencia de Polydora, un poliqueto tubícula muy resistente a los tóxicos de las pinturas antiincrustantes.

2. Los compuestos organoestánnicos ensayados, con vehículos a base de caucho clorado-colofonia y resina vinílica VYHH-colofonia, muestran bioactividad satisfactoria durante un año, cuando se los emplea como tóxicos de refuerzo del óxido cuproso. Muestras con Cu_2O -TPTF y con Cu_2O -TBTS satisfacen las exigencias de un ensayo de 15 meses de inmersión, con mínima fijación de organismos incrustantes, pero sólo la primera de ellas resiste más de 18 meses.

3. Sólo tres de las pinturas preparadas exclusivamente con TBTF, TPTF ó TBTS se mantienen sin fouling durante 12 meses; las muestras con TPTF y TBTS resisten, además, 15 meses. La mayor parte de las pinturas que contienen únicamente organoestánnicos se incrusta totalmente en lapsos muy breves.

4. El TPLA proporciona buena protección antiincrustante combinado con óxido cuproso o con organoestánnicos. Cuando se lo usa como único tóxico, las pinturas tienen muy corta vida útil, inferior a 3 meses.

REFERENCIAS

1. Rascio, V. y J. J. Caprari.- Peintures, Pigments, Vernis (Francia), 45 (2), 102, 1969; Industria y Química, 26 (3), 170, 1968.
2. Rascio, V., R. O. Bastida y J. J. Caprari.- Peintures,

- Pigments, Vernis (Francia), 45 (11), 724, 1969; Industria y Química, 27 (4), 155, 1969.
3. Rascio, V. y J. J. Caprari.- Revista de Ingeniería, 18 (70), 19, 1970; Corrosión y Protección (España), 1 (4), 19, 1970.
 4. Rascio, V. y J. J. Caprari.- Corrosión y Protección (España), Núm. Extraord. dedicado al 1er. Congreso Nacional de Corrosión y Protección, Madrid 1972.
 5. Rascio, V. y J. J. Caprari.- Proc. 3rd. Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Washington, 1972; Rev. Lat. Ing. Quím. y Quím. Apl., 2 (2), 117, 1972.
 6. Rascio, V. y J. J. Caprari.- Corrosión y Protección (España), 3 (2), 39, 1972.
 7. Woods Hole Oceanographic Institution.- Marine fouling and its prevention. USA, 1952.
 8. Ketchum, B. H. et al.- Ind. Eng. Chem., 38 (9), 931, 1946; 40 (11), 2124, 1948.
 9. De la Court, F. H., J. H. De Vries.- Progr. in Organic Coat., 1, 375, 1973.
 10. Saroyan, J. R.- West Coast Reserve Seminar, Vallejo, California, 1966.
 11. Nowacky, L. J., R. J. Dick, R. G. Fuller.- ILZRO Project LC-81, Batelle Mem. Inst., 1966.
 12. Guillén, M. A., E. Arias y S. Feliú Mata.- Corrosión y Protección (España), Núm. extraord. 1970, 37.
 13. Wirth, H. O., H. W. Friedrich.- Ciba-Geygy Symposium, Marienberg GMBH, 1973.
 14. Miller, S. M.- Paint Manuf., 34 (12), 46, 1964.
 15. Rascio, V. y R. O. Bastida.- Corrosión y Protección (España), 4 (3), 19, 1973.
 16. Bastida, R. O. et al.- Fijación de fouling en el puerto de Mar del Plata, 1973/74 (inédito).
 17. Bastida, R. O. et al.- LEMIT-ANALES, 3-1975, 1/39.

Agradecimientos

Los autores agradecen a las firmas Laboratorios Vulter, M & T Chemicals, Imperial Chemicals Ltd. y Química Hoechst, las que gentilmente proporcionaron las muestras de organometálicos utilizadas en este trabajo. Agradecen igualmente a los Servicios Marítimos de la Base Naval Mar del Plata y

al Ing. Quím. Humberto E. Adabbo por la colaboración prestada para la realización de los muestreos, y a los señores Angel Mario Zuppa y Angel José Regis por la tarea de preparación de las muestras y pintado de los paneles.

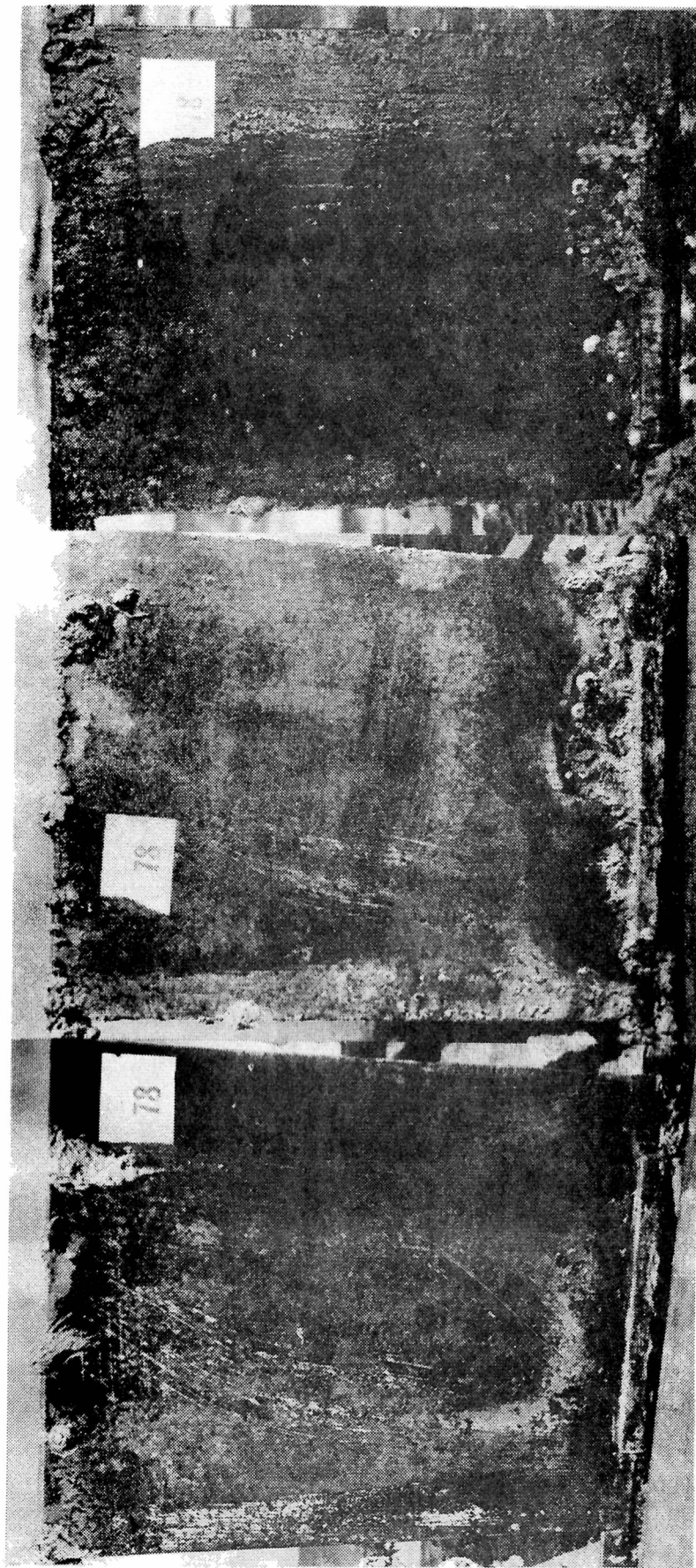


Figura 1.- Pintura testigo C-2, a base de caucho clorado ($\text{Cu}_2\text{O-ZnO-AsO}_4\text{Hg}_3$, luego de 12, 15 y 18 meses de inmersión (fijación 0-1, 1 y 1, respectivamente)

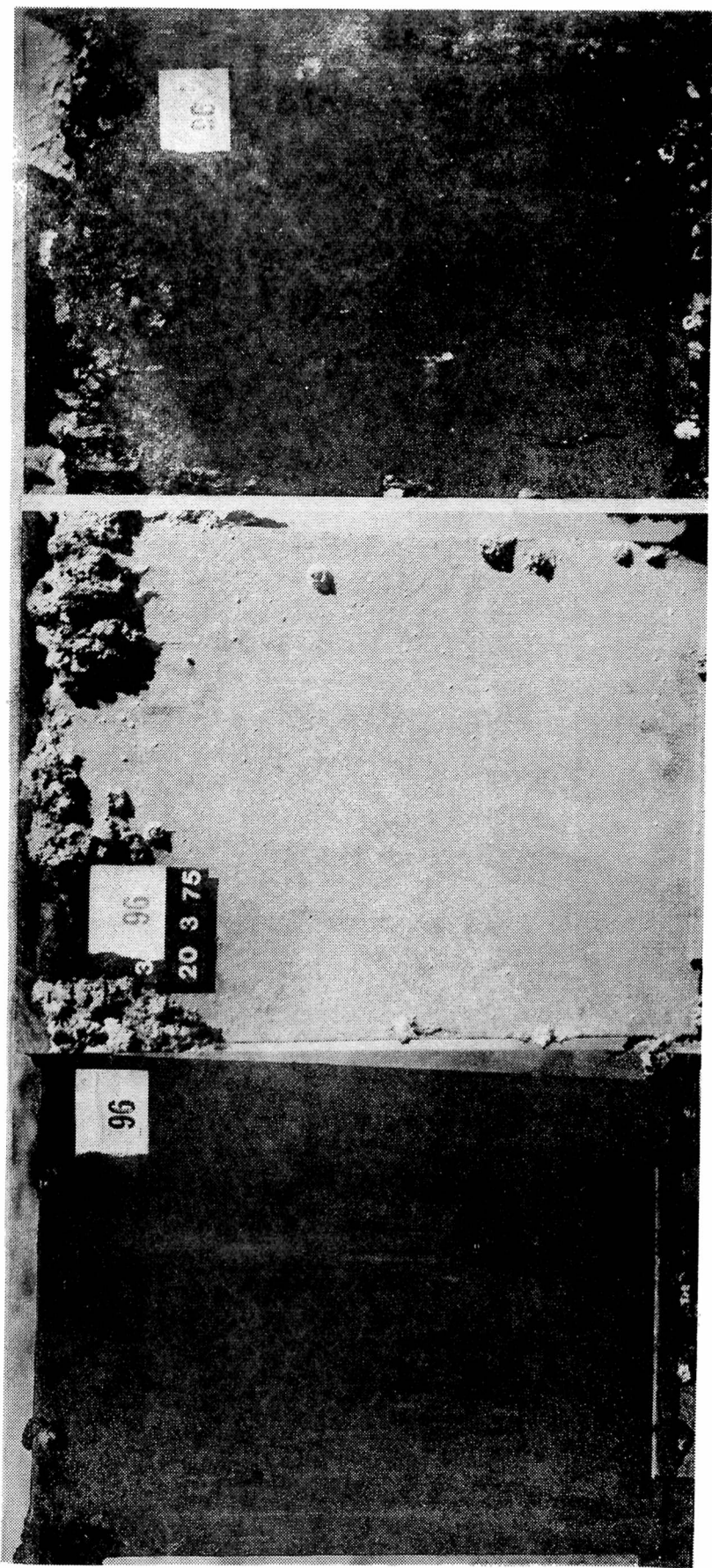


Figura 2.- Muestra 2 (TBT0 10 %, TPLA 5 %), luego de 12, 15 y 18 meses de inmersión
(fijación 0-1, 1-2 y 1-2, respectivamente)

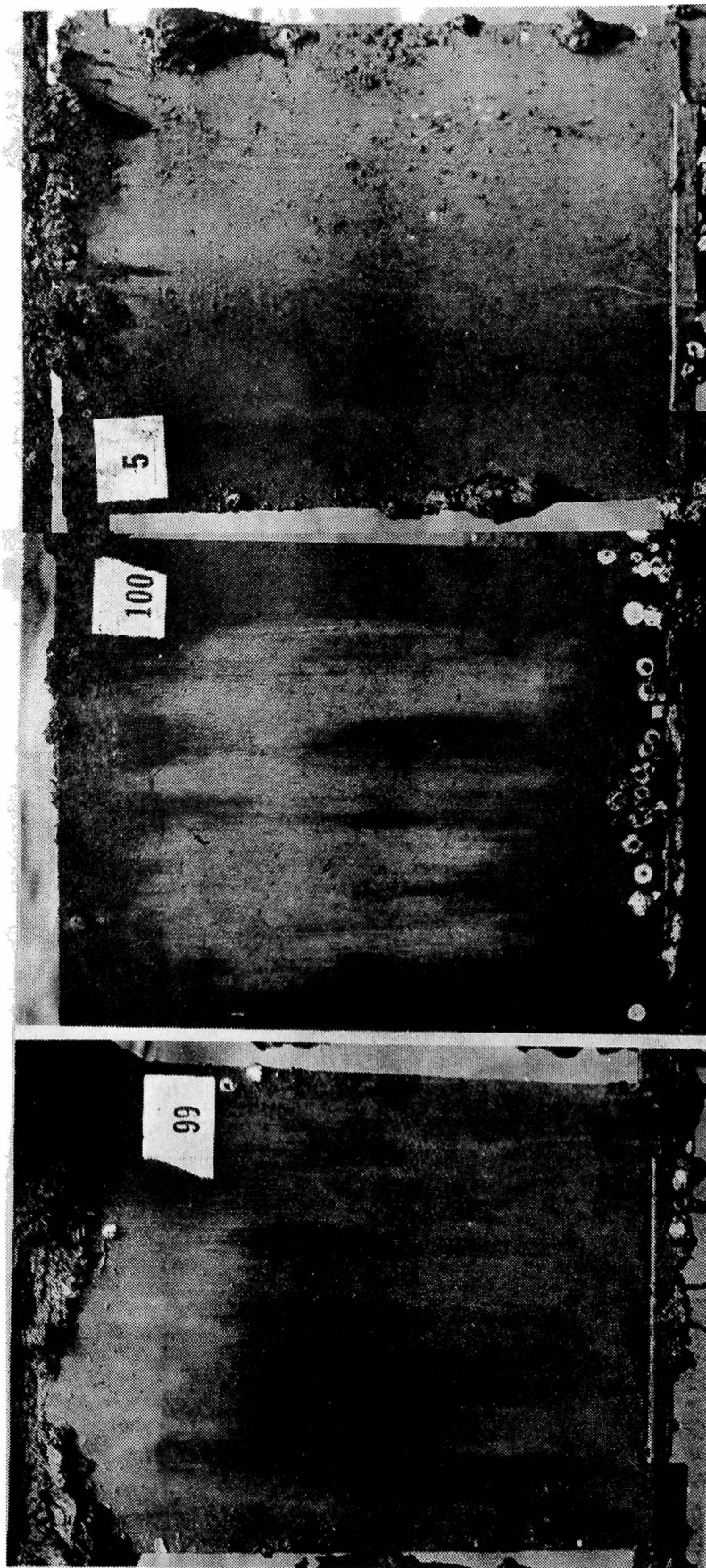


Figura 3.- Paneles correspondientes a las muestras 3 (TBTF 12 %), 4 (TBTF 10 %, TPLA 5 %) y 8 (TBTS 10 %, TPLA 5 %), luego de un año de inmersión (fijación 1 en todos los casos)

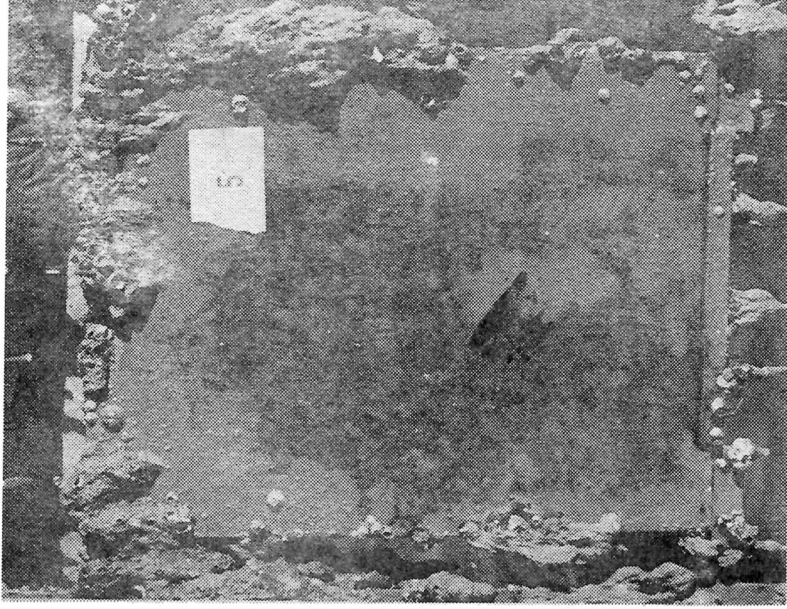
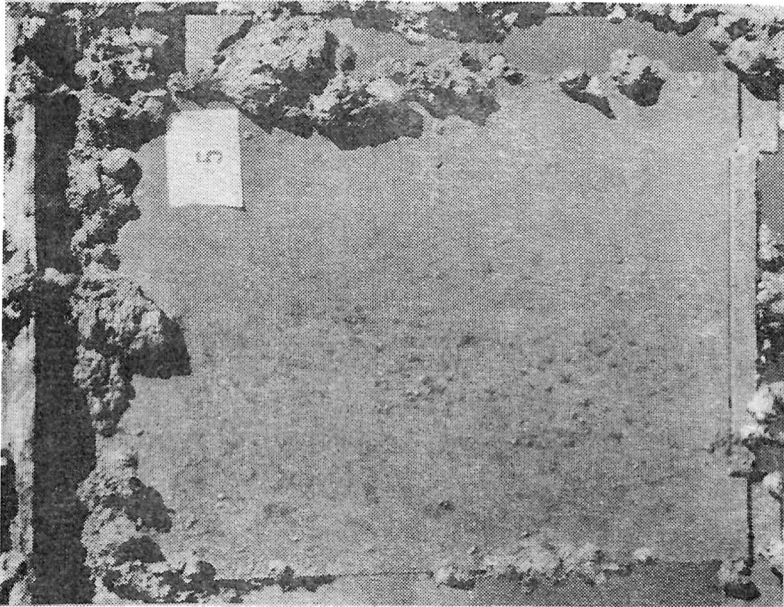


Figura 4.- Muestra 8 (TBTS 10 %, TPLA 5 %) luego de 15 y 18 meses de inmersión (fijación 1-2 en ambos casos)

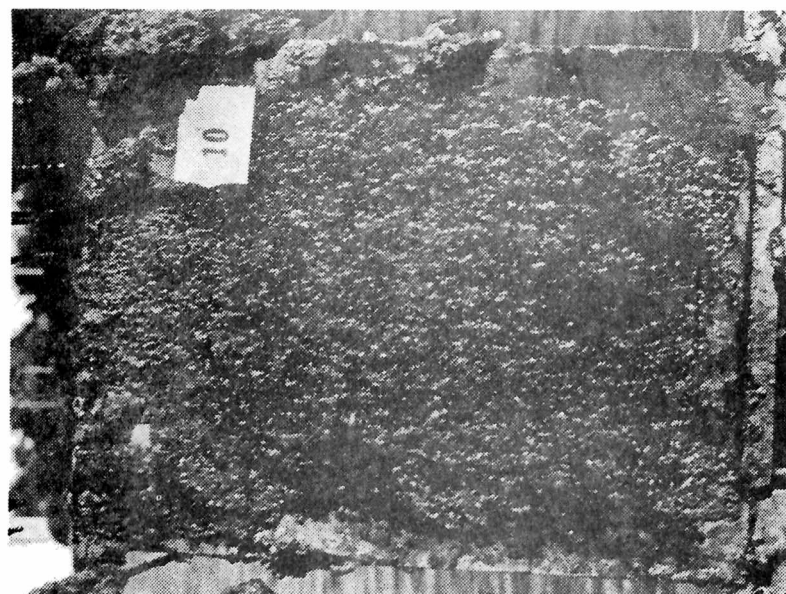


Figura 5.- Muestra 19 (Cu₂O-TPPF) luego de 15 y 18 meses de ensayo en la balsa experimental (fijación 1 y 1-2, respectivamente)

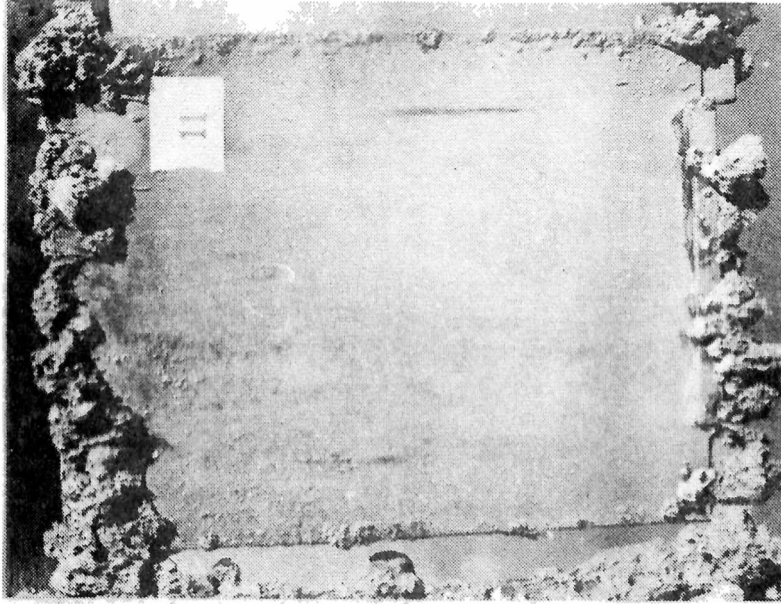
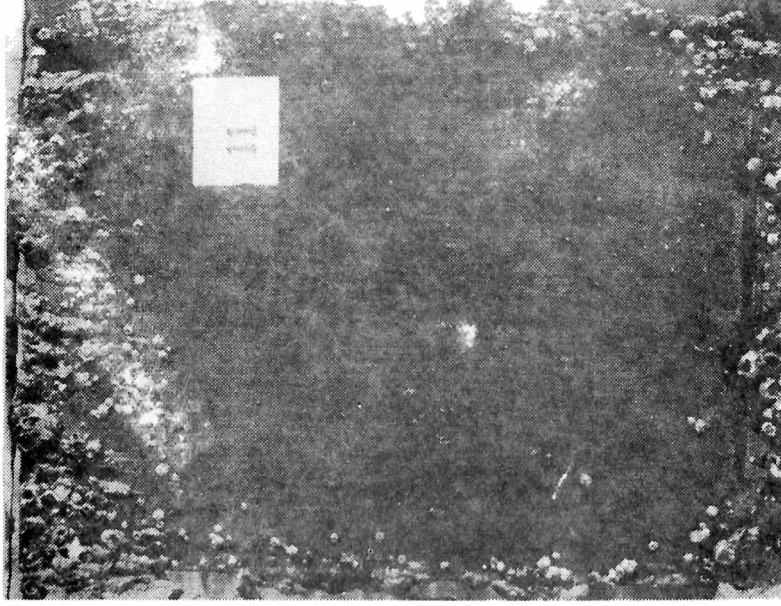


Figura 6.- Muestra 20 (Cu_2O -TBTS), luego de 15 y 18 meses de exposición (fijación 1 y 1-2, respectivamente)

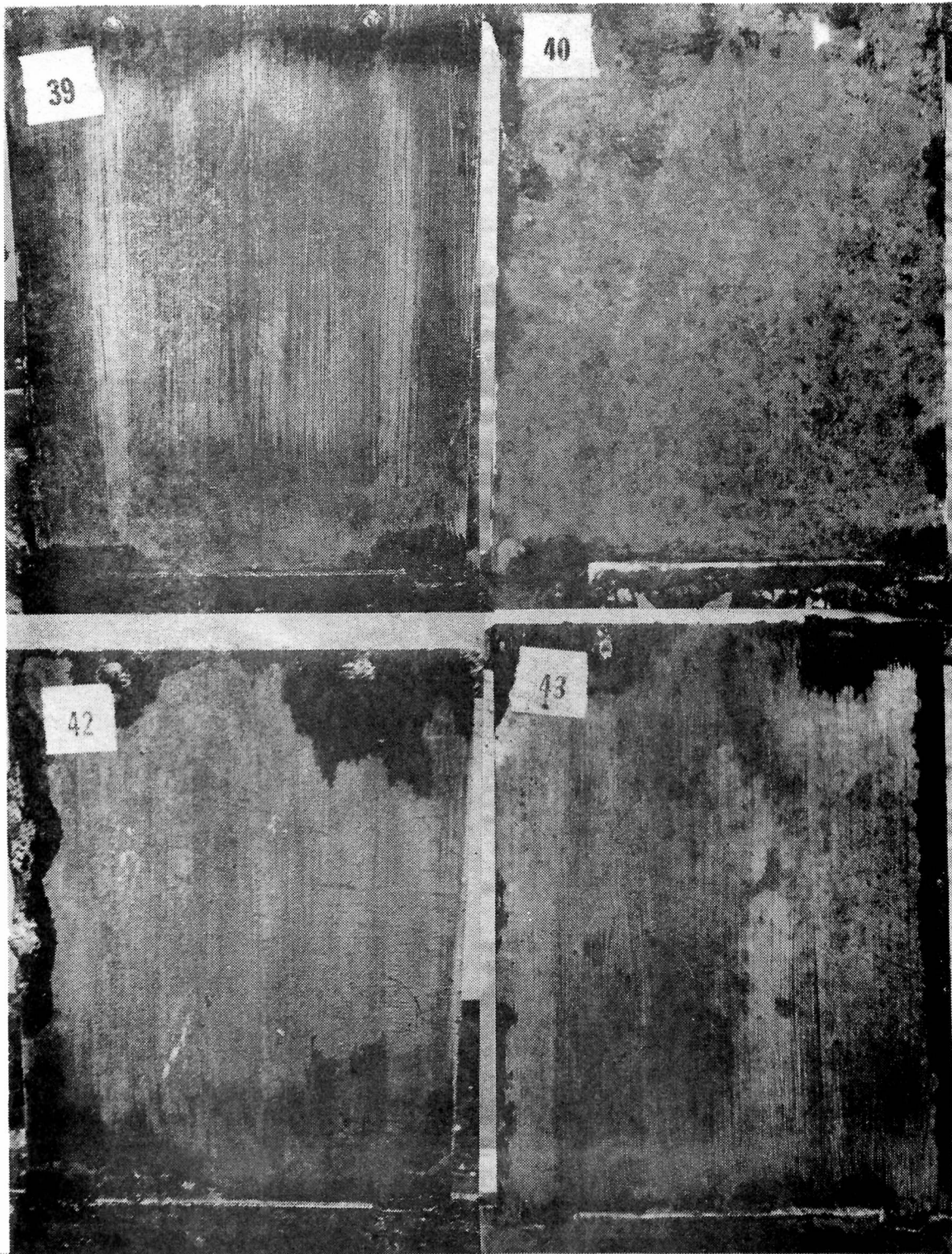


Figura 7.- Pinturas vinílicas 101 (Cu_2O -TBTF), 102 (Cu_2O -TPTF), 104 (Cu_2O -TPLA) y 105 (Cu_2O -TBTO-TPLA), 12 meses de inmersión (fijación 0-1 en todos los casos)

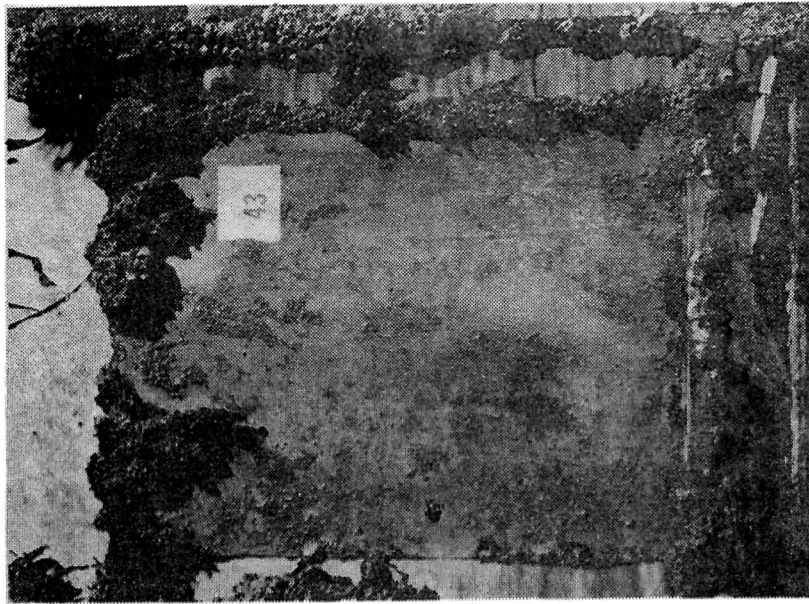


Figura 8.- Pintura vinílica 105 (Cu₂O-TBTO-TPLA), 15 y 18 meses de inmersión (fijación 1-2)

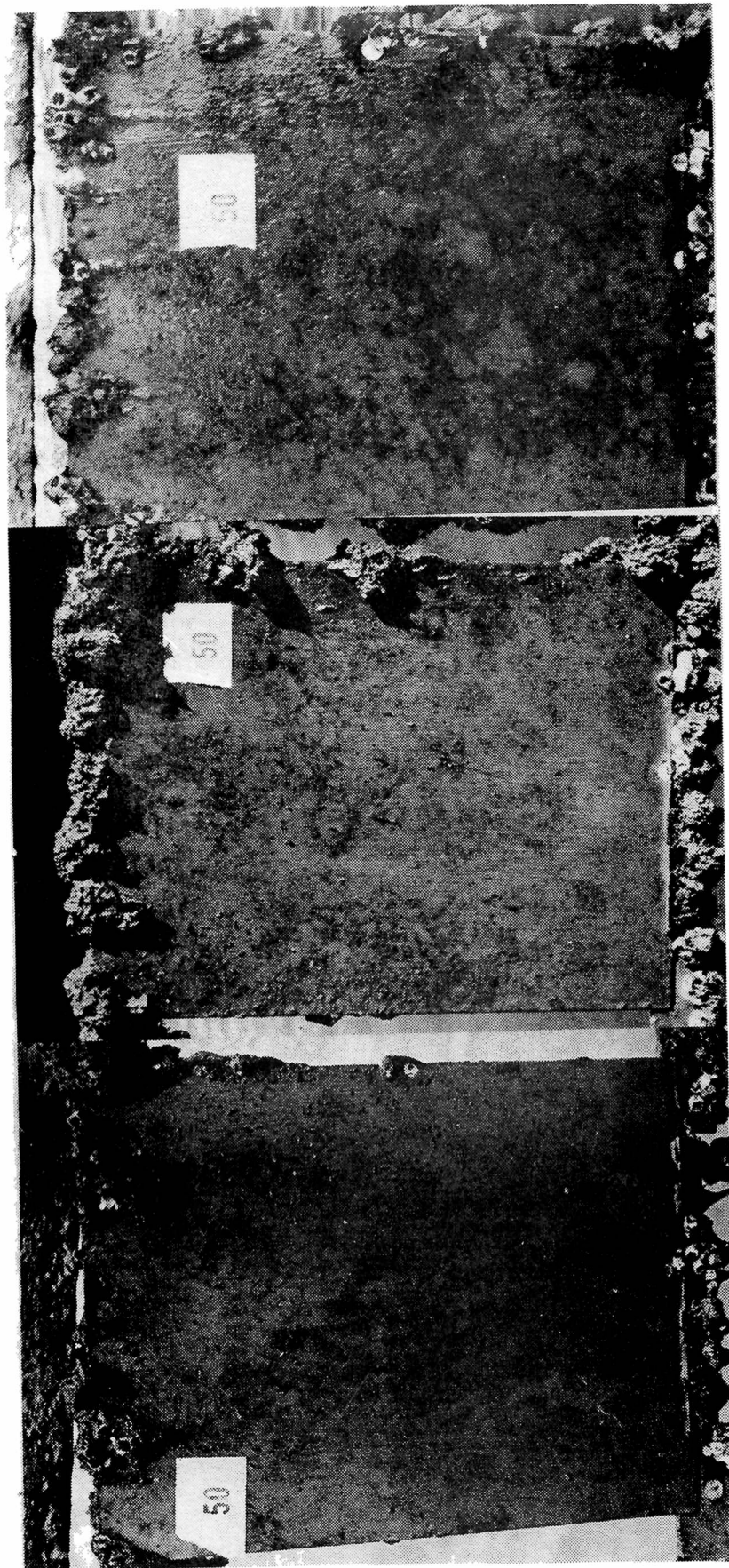


Figura 9.- Pintura vinílica 112 (TPTF 6 %) con 12, 15 y 18 meses de inmersión (fijación 0-1, 1 y 1, respectivamente)

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

VIII. FORMULACIONES CON VEHICULO A BASE DE CAUCHO CLORADO

Dr. Vicente J. D. Rascio **

Ing. Quím. Juan J. Caprari ***

Quím. Miguel J. Chiesa

Tco. Quím. Roberto D. Ingeniero

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

INTRODUCCION

El creciente uso en nuestro país de revestimientos para carena a base de caucho clorado, ha obligado a realizar un estudio exhaustivo de los parámetros de formulación, tanto para los productos de fondo como para las pinturas antiincrustantes.

En anteriores trabajos de esta serie (1, 2), se ha considerado el problema de la protección anticorrosiva por medio de pinturas de caucho clorado de tipo tixotrópico ("high build"), formuladas para ser aplicadas directamente a pincel o con soplete sin aire comprimido y espesores no menores de 100 micrones por mano. El comportamiento de dichos fondos está relacionado no sólo con el pigmento anticorrosivo empleado, sino también con otras variables tales como el tipo y proporción de plastificante, el tipo y proporción de agente espesante, el uso o no de una pintura intermediaria, las propiedades de ésta, etc.

El poder protector de un esquema de pinturas para carena depende, además, de la aptitud de la pintura antiincrustante para mantener la superficie libre de organismos de "fouling", durante un lapso predeterminado. En particular, interesa especialmente evitar la fijación de aquellas especies (Balanus, Serpúlidos) que en mayor o menor medida deterioran la película y provocan la discontinuidad del esquema protector, ya que esto permite el acceso del electrolito (agua de mar) al contacto con el metal, favoreciendo los procesos de corrosión electroquímica del mismo.

VARIABLES ESTUDIADAS

Se prepararon cuatro series de pinturas, con un total de 44 muestras, a fin de estudiar la influencia de las variables que se indican a continuación.

Tipo de vehículo

En todas las formulaciones se empleó caucho clorado de viscosidad 20 cP, con diferentes relaciones caucho clorado/colofonia (Rosin WW).

En las pinturas de bajo contenido de colofonia (tablas I y III), se emplea la relación 1/1 en peso; en las de alto contenido de colofonia (tablas II y IV) la relación 1/5, en peso. Las pinturas citadas en primer término tienen mayor porcentaje de material bioactivo que las restantes: 80,2 % en las pinturas sin inerte y 53,6 a 64,2 % en aquellas en que se emplea tiza (CaCO_3). En las pinturas con alto contenido de colofonia, el porcentaje de pigmento tóxico desciende a valores entre 24,7 y 29,7 %.

Tipo de tóxico

Las pinturas fueron preparadas exclusivamente con tóxicos minerales, ya utilizados anteriormente en formulaciones oleoresinosas (3, 4): óxido cuproso, como tóxico fundamental; arseniato mercurioso como tóxico de refuerzo en algunas de las muestras; y, finalmente, óxido de cinc.

El diseño experimental seleccionado permitió comparar el comportamiento de pinturas antiincrustantes con alto y bajo contenido de material bioactivo, formuladas con y sin tóxicos de refuerzo, y, además, materiales con y sin pigmentos inertes.

El comportamiento de estos tóxicos pudo ser evaluado, además, en forma comparativa con respecto al de productos conteniendo compuestos orgánicos de estaño y de plomo. Una experiencia con estos materiales fue desarrollada paralelamente y ha sido objeto de otra publicación (5).

Tipo de plastificante

Con el objeto de establecer la influencia del tipo de plastificante sobre el "leaching rate" de las pinturas antifouling en las series de las tablas I y II se prepararon muestras con fosfato de tricresilo, parafinas cloradas 42 y 70 %, difenilo clorado o terfenilo clorado. El contenido de plastificantes es de 2,0 % en las muestras 201 a 210 y de 15 % en las pinturas 211 a 220. Todos estos plastifi-

TABLA I

FORMULACIONES DE CAUCHO CLORADO (Alto contenido de tóxico, bajo contenido de colofonia)

	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210
Resinas *	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Plastificantes:										
Fosfato de tricresilo.....	2,0	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-
Parafina clorada 42 %.....	-	2,0	-	-	-	-	2,0	-	-	-
Parafina clorada 70 %.....	-	-	2,0	-	-	-	-	2,0	-	-
Difenilo clorado.....	-	-	-	2,0	-	-	-	-	2,0	-
Terfenilo clorado.....	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	2,0
Aditivos **	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Disolventes y diluyentes***	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Oxido cuproso.....	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	45,7	45,7	45,7	45,7	45,7
Arseniato mercurioso.....	-	-	-	-	-	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Oxido de cinc.....	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5

* Caucho clorado 20 cP y Rosin MW (1/1)

** Agente tixotrópico y estabilizantes

*** Solvesso 100/aguarrás mineral (3/1)

TABLA II
FORMULACIONES DE CAUCHO CLORADO (Bajo contenido de tóxico, alto contenido de colofonia)

	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220
Resinas *.....	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5
Plastificantes:										
Fosfato de tricresilo.....	15,0	-	-	-	-	15,0	-	-	-	-
Parafina clorada 42 %.....	-	15,0	-	-	-	-	15,0	-	-	-
Parafina clorada 70 %.....	-	-	15,0	-	-	-	-	15,0	-	-
Difenilo clorado.....	-	-	-	15,0	-	-	-	-	15,0	-
Terfenilo clorado.....	-	-	-	-	15,0	-	-	-	-	15,0
Aditivos **.....	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Disolventes y diluyentes ***..	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0
Oxido cuproso.....	25,6	25,6	25,6	25,6	25,6	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0
Arseniato mercurioso.....	-	-	-	-	-	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Oxido de cinc.....	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2

* Caucho clorado 20 cP/Rosin WW (1/5)

** Agente tixotrópico y estabilizantes

*** Solvesso 100/aguarrás mineral (3/1)

cantes son químicamente inertes, compatibles con las resinas empleadas y proporcionan buenas características de resistencia y flexibilidad a la película de pintura antiincrustante.

La misma relación se utilizó en las muestras de inerte (tablas III y IV), pero el estudio se restringió al empleo de fosfato de tricresilo y de parafina clorada 42 %, en razón del limitado espacio disponible en la balsa experimental.

Aditivos

Como agente tixotrópico en las pinturas antiincrustantes se empleó aceite de ricino hidrogenado modificado (castor oil), el que fue incorporado a las pinturas en forma de gel, y preparado previamente en condiciones controladas de temperatura y de agitación, a fin de lograr las características reológicas o de pseudoplasticidad buscadas.

El citado gel, con una concentración de 15 % de "castor oil", fue obtenido por dispersión en disolventes adecuados. Este aspecto ha sido considerado exhaustivamente en una publicación anterior (1).

Se utilizaron aditivos para mejorar la estabilidad de las pinturas en el envase, ya que el caucho clorado puede producir problemas frente al óxido cuproso empleado en las formulaciones.

Disolventes y diluyentes

Siendo el caucho clorado soluble en disolventes aromáticos, hidrocarburos clorados, ésteres, etc., e insoluble en alifáticos, se seleccionó una mezcla de Solvesso 100 (97 % de aromáticos) como disolvente, y aguarrás mineral como diluyente, en la relación 3/1 en peso. Esta relación permite una fácil aplicación de las pinturas a pincel. Tiene, además, adecuado poder disolvente, mantiene buena viscosidad durante la dispersión y molienda de los pigmentos, y por sus características de volatilidad o evaporación la película presenta mínima retención de disolvente, lo que facilita su rápido secado y endurecimiento.

TABLA III
FORMULACIONES DE CAUCHO CLORADO (Con inertes, bajo contenido de colofonia)

	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232
Resinas *.....	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Plastificantes:												
Fosfato de tricresilo.....	2,0	2,0	2,0	-	-	-	2,0	2,0	2,0	-	-	-
Parafina clorada 42 %.....	-	-	-	2,0	2,0	2,0	-	-	-	2,0	2,0	2,0
Aditivos **.....	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Disolventes y diluyentes ***.....	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Oxido cuproso.....	43,8	41,1	36,5	43,8	41,1	36,5	40,0	37,3	32,6	40,0	37,3	32,6
Arseniato mercurioso.....	-	-	-	-	-	-	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
Oxido de cinc.....	4,4	4,1	3,7	4,4	4,1	3,7	4,0	3,7	3,4	4,0	3,7	3,4
Tiza (CaCO ₃).....	12,0	15,0	20,0	12,0	15,0	20,0	12,0	15,0	20,0	12,0	15,0	20,0

* Caucho clorado 20 cP/Rosin WW (1/1)

** Agente tixotrópico y estabilizantes

*** Solvesso 100/aguarrás mineral (3/1)

TABLA IV

FORMULACIONES DE CAUCHO CLORADO (Con inertes, alto contenido de colofonia)

	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244
Resinas *.....	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5
Plastificantes:												
Fosfato de tricresilo.....	15,0	15,0	15,0	-	-	-	15,0	15,0	15,0	-	-	-
Parafina clorada 42 %.....	-	-	-	15,0	15,0	15,0	-	-	-	15,0	15,0	15,0
Aditivos **.....	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Disolventes y diluyentes ***...	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0
Oxido cuproso.....	20,5	19,3	17,1	20,5	19,3	17,1	17,9	16,6	14,4	17,9	16,6	14,4
Arseniato mercurioso.....	-	-	-	-	-	-	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Oxido de cinc.....	2,1	1,9	1,7	2,1	1,9	1,7	1,7	1,6	1,4	1,7	1,6	1,4
Tiza (CaCO ₃).....	5,6	7,0	9,4	5,6	7,0	9,4	5,6	7,0	9,4	5,6	7,0	9,4

* Caucho clorado 20 cP/Rosin WW (1/5)

** Agente tixotropico y estabilizantes

*** Solvesso 100/aguarrás mineral (3/1)

PREPARACION DE LAS MUESTRAS
Y DE LAS PROBETAS DE ENSAYO

El vehículo de las pinturas fue preparado disolviendo separadamente caucho clorado 20 cP y Rosin WW en la mezcla citada precedentemente, y mezclando luego ambas soluciones en la proporción correspondiente.

Para la incorporación de los pigmentos tóxicos e inertes en los diferentes vehículos se utilizó un molino de alta velocidad.

En una primera etapa se dispersaron los pigmentos y aditivos estabilizantes durante 15 minutos; se cambió luego el dispersor por un sistema de placas paralelas y se agregó cantidad suficiente de bolillas de sílico-cuarcita (con lo que el equipo se transforma en molino de arena), y se completó la operación luego de otro lapso similar de agitación.

Finalmente se incorporó el gel, en la proporción ya mencionada, y se hizo el ajuste final de viscosidad.

El control de la temperatura se realiza con facilidad, pues la cuba de dispersión es de doble pared, y por la misma se hace circular agua termostatzada. La temperatura de la masa se mantiene entre 45 y 48 °C.

Cada muestra fue aplicada a pincel sobre paneles de acero (2 manos de pintura antiincrustante, 75 micrones por mano); dichos paneles fueron arenados, tratados con "wash-primer" vinílico y pintados con pintura de caucho tipo "high-build" (espesor 300 μ), de manera de lograr una total protección anticorrosiva, se dejó secar 24 horas entre manos, manteniendo los paneles en posición vertical, a fin de verificar las características tixotrópicas de la película.

Los paneles fueron colocados en bastidores adecuados y expuestos en la balsa de Mar del Plata (6) durante 18 meses (diciembre 1973/junio 1975). Se efectuaron observaciones trimestrales, con registros fotográficos. Los valores de

fijación de organismos incrustantes se consignan en la tabla V.

Es importante destacar, que la primera observación (3 meses de inmersión) se efectuó luego del primer período de fijación intensa de "fouling" de la zona (verano 1974); la observación correspondiente a 15 meses tuvo lugar luego del segundo período de alta agresividad (verano 1975).

Paralelamente se procedió al estudio biológico del área (7), con un método similar al que se viene aplicando desde la iniciación de estos estudios en la Argentina (6, 8, 9).

No se observaron modificaciones en los ciclos de fijación de las especies más importantes, salvo el hecho de que Polydora sp. está presente prácticamente a lo largo de todo el año.

DISCUSION DE RESULTADOS

Condiciones experimentales

Teniendo en cuenta que dentro de este programa de investigaciones se trabajó por primera vez con vehículos a base de caucho clorado, se optó por simplificar el enfoque del problema, considerando fundamentalmente los parámetros de formulación relacionados con el ligante, y utilizando tóxicos e inertes de efectividad conocida en formulaciones oleoresinosas ensayadas anteriormente (3, 4). Este hecho facilita además la comparación del comportamiento de estas pinturas con el de otras muestras estudiadas desde 1966 hasta la fecha en la misma área experimental (puerto de Mar del Plata).

Por tratarse de una etapa preliminar, los resultados obtenidos pueden considerarse como muy alentadores, ya que son conocidas las dificultades que involucra la formulación de pinturas antiincrustantes efectivas, tanto desde el punto de vista tecnológico como para la verificación de sus características de bioactividad.

Al primer aspecto están vinculados problemas tan complejos como los relativos a las propiedades intrínsecas de la película (adhesión a la pintura de fondo, flexibilidad adecuada, correcta solubilidad en agua de mar), la selección y proporción de los pigmentos tóxicos en función de las características de agresividad del medio y del tiempo que se desea proteger la superficie sumergida, las condiciones de dispersión o de molienda (especialmente cuando se emplea óxido cuproso en las formulaciones), la estabilidad de las pinturas en el envase, la facilidad y uniformidad de aplicación (especialmente en el caso de productos tipo "high build"), etc.

En lo referente al poder antiincrustante debemos remarcar una vez más las dificultades que existen desde el punto de vista experimental, tanto por el tiempo que demandan las experiencias, como por el hecho de que las mismas, al ser efectuadas en balsas experimentales, están íntimamente ligadas a las condiciones ambientales del área elegida. Felizmente la alta agresividad de las especies incrustantes en el puerto de Mar del Plata asegura, para ensayos de 18 meses de duración, entre 10 y 12 meses en condiciones de "fouling" intenso. En particular, ya se ha citado que Enteromorpha sp., Balanus amphitrite, Balanus trigonus, y diferentes Serpulidos tales como Polydora sp., Hidroides norvegica, Mercierella enigmática y Serpula Vermicularis, son componentes permanentes de las comunidades incrustantes de este puerto (8, 9).

Además, los períodos de experimentación están planeados de tal manera que los mismos comienzan siempre antes de la época de máxima fijación (verano), durante la cual queda expuesta una película con elevado contenido de tóxico y gran efectividad. Las probetas deben soportar, antes de la terminación del ensayo, otro período de alta intensidad de fouling, a fin de determinar el comportamiento de las mismas pinturas, ahora con la matriz parcialmente agotada. Esto permite ser concluyente en cuanto al carácter satisfactorio o no satisfactorio de la protección antiincrustante lograda. Cualquiera de las pinturas calificadas como efectivas (fijación inferior a 1) en la tabla V, podría resistir hasta 24 meses de inmersión sin incremento sensible de la fijación. De esta manera se logra diferen-

TABLA V

FIJACION DE FOULING

(Balsa Mar del Plata, período diciembre 1973/junio 1975)

Pintura	Grado de fijación					
	3 meses	6 meses	9 meses	12 meses	15 meses	18 meses
201	0	0-1	0-1	0-1	1	1
202	0-1	0-1	0-1	0-1	2-3	2-3
203	0-1	0-1	0-1	0-1	1-2	1-2
204	0-1	0-1	0-1	0-1	2	2
205	0-1	0-1	0-1	0-1	2	2
206	0	0-1	0-1	0-1	1	1
207	0	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1
208	0	0-1	0-1	0-1	0-1	1
209	0-1	0-1	0-1	0-1	1	1
210	0-1	0-1	0-1	0-1	1	1
221	0	0-1	0-1	0-1	2	2
222	0	0-1	0-1	0-1	1	2
223	0-1	0-1	0-1	0-1	2	2
224	0-1	0-1	0-1	0-1	2	2
225	0-1	0-1	0-1	0-1	1-2	1-2
226	0-1	0-1	0-1	0-1	2	2
227	0	0-1	0-1	0-1	1-2	1-2
228	0	0-1	0-1	0-1	2	2
229	0	0-1	0-1	0-1	2-3	2-3
230	0	0-1	0-1	0-1	2-3	2-3
231	0	0-1	0-1	0-1	1	1
232	0	0-1	0-1	0-1	1	1

Clave de la tabla:

0 (sin fijación); 1 (muy poco o raro); 2 (poco o escaso); 3 (regular o frecuente); 4 (mucho o abundante); 5 (panel totalmente incrustado).

Nota.- No se han registrado en la tabla las observaciones realizadas sobre las muestras con alto contenido de colonia en el vehículo (pinturas 211 a 220 y 233 a 244) por cuanto todas ellas presentan fijación 5 a los 3 meses de inmersión.

ciar en forma concluyente aquellas pinturas cuya eficacia es, teóricamente al menos (medida por el ensayo en balsa), no mayor de un año, de las que protegen durante lapsos superiores y que denominaremos de larga duración ("long-life antifouling paints"), hecho éste de gran importancia práctica desde el punto de vista económico. La correlación final de estos resultados con la performance en embarcaciones resta todavía ser confirmada, pero esta nueva etapa se encuentra ya en desarrollo (11), en colaboración con la Armada Argentina, y auspiciada por el SENID dentro del Programa ECOMAR I.

Experiencias tan prolongadas, como las citadas más arriba, tropiezan con dificultades en la práctica por los inconvenientes que existen para proteger adecuadamente los bordes de los paneles. El efecto de borde ("edge effect") contribuye a una más rápida lixiviación en dicha zona, y el fouling fijado puede extenderse al resto de la superficie, dificultando la interpretación de los resultados y especialmente la comparación de lo que puede ocurrir en la carena de un barco en un lapso similar.

Los problemas de corrosión en cambio, pueden ser obviados, en estudios a largo plazo, ya sea reemplazando las chapas por probetas cilíndricas, también metálicas, o empleando paneles de acrílico, inertes, arenados y pintados con la pintura de fondo para permitir el perfecto anclaje de la protección antiincrustante.

Efectividad de las pinturas estudiadas

Desde este punto de vista puede hacerse una clara diferenciación: todas las pinturas a base de caucho clorado con alto contenido de colofonia (relación 1/5), y que corresponden al tipo vehículo soluble, fracasaron totalmente, mostrando fijación 5 (paneles totalmente incrustados) a los tres meses de inmersión, tal como se aprecia en la figura 6.

Las formulaciones con bajo contenido de colofonia (relación caucho clorado/rosin WW 1/1) son en cambio efectivas durante un lapso mínimo de un año (tabla V) independientemente del tipo y del contenido total de tóxico de la pelí-

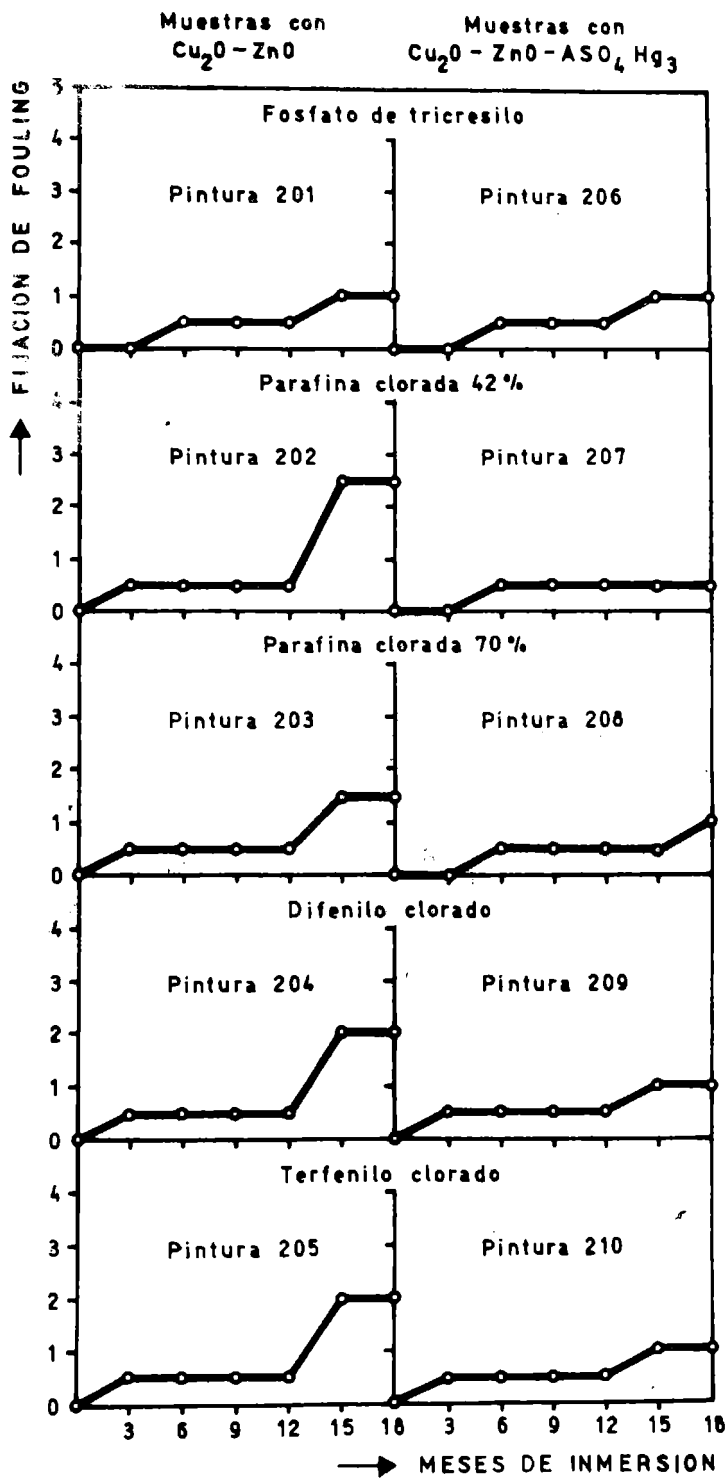


FIGURA 1

cula. Las 24 muestras ensayadas tienen buena toxicidad, uniformidad en toda la superficie del panel y fijación mínima. (0-1) luego de 12 meses de inmersión.

Esto es indicativo de que el vehículo empleado tiene adecuado "leaching rate" y permite la puesta en libertad de suficiente cantidad de tóxico por unidad de tiempo y de superficie, y de que para proteger durante 12 meses no es necesario emplear ningún otro veneno fuera del óxido cuproso, o de la mezcla $Cu_2O - ZnO$.

Las pinturas 201 a 205 (80,2 % de tóxico sobre película seca) tienen fijación 0-1 al año de inmersión; la muestra 201 (plastificante fosfato de tricresilo) llega a 18 meses con fijación 1, y la pintura 203 (parafina clorada 70 %) con fijación 1-2; en las tres muestra restantes, la fijación a los 18 meses oscila entre 2 y 2-3 (figura 2).

Si se reduce el contenido de tóxico, manteniendo la misma composición de vehículo e igual relación pigmento/vehículo (muestras 221 a 223 y 224 a 226, con carbonato de calcio como extendedor) la fijación a los 12 meses no se modifica (0-1) y luego de dicho lapso tampoco aumenta significativamente: la pintura 225 (figura 4) tiene fijación 1-2 a los 18 meses, y las restantes 2.

En las muestras con tóxico de refuerzo (arseniato mercurioso) se observó, en cambio, menor fijación luego de cumplido el año. En la figura 1 se grafican los resultados correspondientes a estas pinturas, comparativamente con el de aquellas en que se utilizó sólo óxido cuproso.

Las pinturas 201 a 210 (fijación 0-1 a los 12 meses), presentan como máximo valor 1 a los 18 meses (figura 3) y todo permite suponer que, en un medio como el del puerto de Mar del Plata, tal situación se mantendría sin alteraciones hasta cumplirse los dos años de inmersión y que recién en el verano siguiente dichos paneles podrían presentar incrustación.

Dos de las pinturas con tóxico de refuerzo (muestras 231 y 232) y menor contenido de tóxico total en la película seca (60,2 y 53,6 %, respectivamente), tienen a los 18 meses, fijación 1 (figura 5); en las restantes se registraron valores entre 1-2 y 2-3.

Se remarca entonces que, dentro del lapso de un año, el comportamiento de las muestras con alto y bajo porcentaje de tóxico y con y sin inerte es similar. El contenido total de tóxico del "film", como ya se demostró en anteriores trabajos, no afecta el funcionamiento y efectividad de las pinturas dentro de dicho período, sino que es sólo el factor que regula el tiempo de acción de la pintura antiincrustante. A pesar de lo expuesto, en dos de los casos (pinturas 231 y 232) el agregado de tiza tampoco afectó la vida útil, dentro del tiempo de inmersión ya citado.

La fijación a los 18 meses es notoriamente inferior a la que se observa con otro tipo de tóxicos, p. ej. con los organometálicos (5), también estudiados con este tipo de vehículo en la misma área experimental.

Se repite en estas formulaciones lo ya observado anteriormente en pinturas oleoresinosas, en el sentido de que la tiza (3, 4), usada como material de relleno en el "film", no interfiere en el "leaching rate" y efectividad de las pinturas. Este aspecto ha sido estudiado separadamente en forma exhaustiva y los resultados obtenidos serán objeto de otra comunicación, en la que se remarcará que la presencia de tóxico en la superficie de la película está controlada por la cantidad de material soluble en agua de mar que posee el film, incluyendo los tóxicos, extendedores y componentes de la matriz. Altos valores de pH en la interfase película de pintura/agua de mar contribuyen también, como ya se ha demostrado (4) a reducir la fijación de fouling.

CONCLUSIONES

1. Se han formulado pinturas con vehículo a base de caucho clorado/rosin WW, cuya vida útil, medida por el ensayo en balsa experimental, resulta mayor de 12 o de 18 meses, de acuerdo con los tóxicos utilizados.

2. Muestras preparadas con óxido cuproso-óxido de cinc permanecieron sumergidas durante un año en el puerto de Mar

del Plata, presentando mínima fijación; luego de dicho lapso se incrementan moderadamente. El empleo de arseniato mercurioso como tóxico de refuerzo permite obtener pinturas de alta efectividad durante períodos superiores a los 18 meses.

3. El reemplazo parcial de los tóxicos citados por tiza (carbonato de calcio) no afecta la bioactividad de la película durante el primer año de inmersión. De esta manera se puede reducir el contenido de tóxico de la misma desde 80 hasta 53 por ciento, lo que resulta muy significativo desde el punto de vista económico.

4. La proporción de caucho clorado y colofonia en la matriz es un factor determinante del "leaching rate" y de la larga vida útil. La relación 1/1, en peso, es aconsejable para este tipo de formulaciones con vehículo soluble.

5. El tipo de plastificante empleado no parece tener importancia significativa sobre la acción antifouling.

REFERENCIAS

1. Rascio, V. y J. J. Caprari.- Corrosión y Protección (España), 2 (3), 145-165, 1974.
2. Rascio, V. y J. J. Caprari.- LEMIT-ANALES; 3-1974, 1/39.
3. Rascio, V. y J. J. Caprari.- Rev. Lat. Ing. Quím. y Quím. Apl., 2, 117/150, 1972.
4. Rascio, V. y J. J. Caprari.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 57 (12), 407/414, 1974.
5. Rascio, V., J. J. Caprari, B. del Amo y R. D. Ingeniero. LEMIT-ANALES, 3-1975, 125/159.
6. Bastida, R. O.- Rev. Mus. Arg. B. Riv., Hidrobiología, tomo III, nº 2, 203, 1971.
7. Bastida, R. O.- CIDEPINT, Informe interno, no publicado.
8. Bastida, R. O.- Corrosión y Protección (España), 2 (1), 21/37, 1971.
9. Bastida, R. O. et al.- LEMIT-ANALES, 3-1975, 1/39.
10. Bastida, R. O. y V. Rascio.- CIDEPINT, Informe interno, no publicado.

11. Rascio, V.- Programa ECOMAR I, 1974/78 (convenio CONI-CET-SENID).

Agradecimientos.

Los autores agradecen la colaboración prestada por los Servicios Marítimos de la Base Naval Mar del Plata y por el Ing. Quím. H. E. Adabbo en las inspecciones realizadas. Agradecen igualmente a los señores Angel José Regis y Angel Mario Zuppa por la tarea de preparación de las muestras y pintado de los paneles.

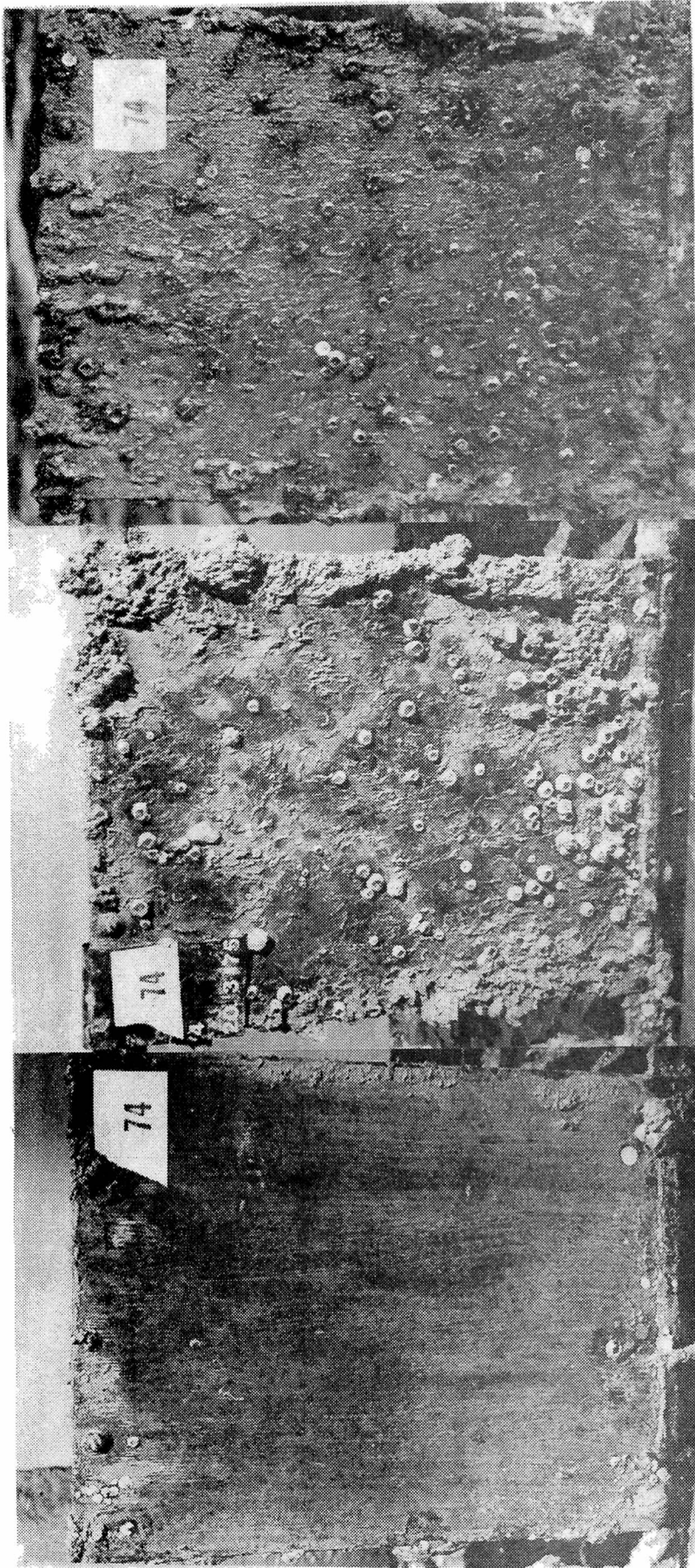


Figura 2.- Pintura 202, a base de óxido cuproso y óxido de cinc, luego de 12, 15 y 18 meses de inmersión (fijación 0-1, 2-3 y 2-3, respectivamente)

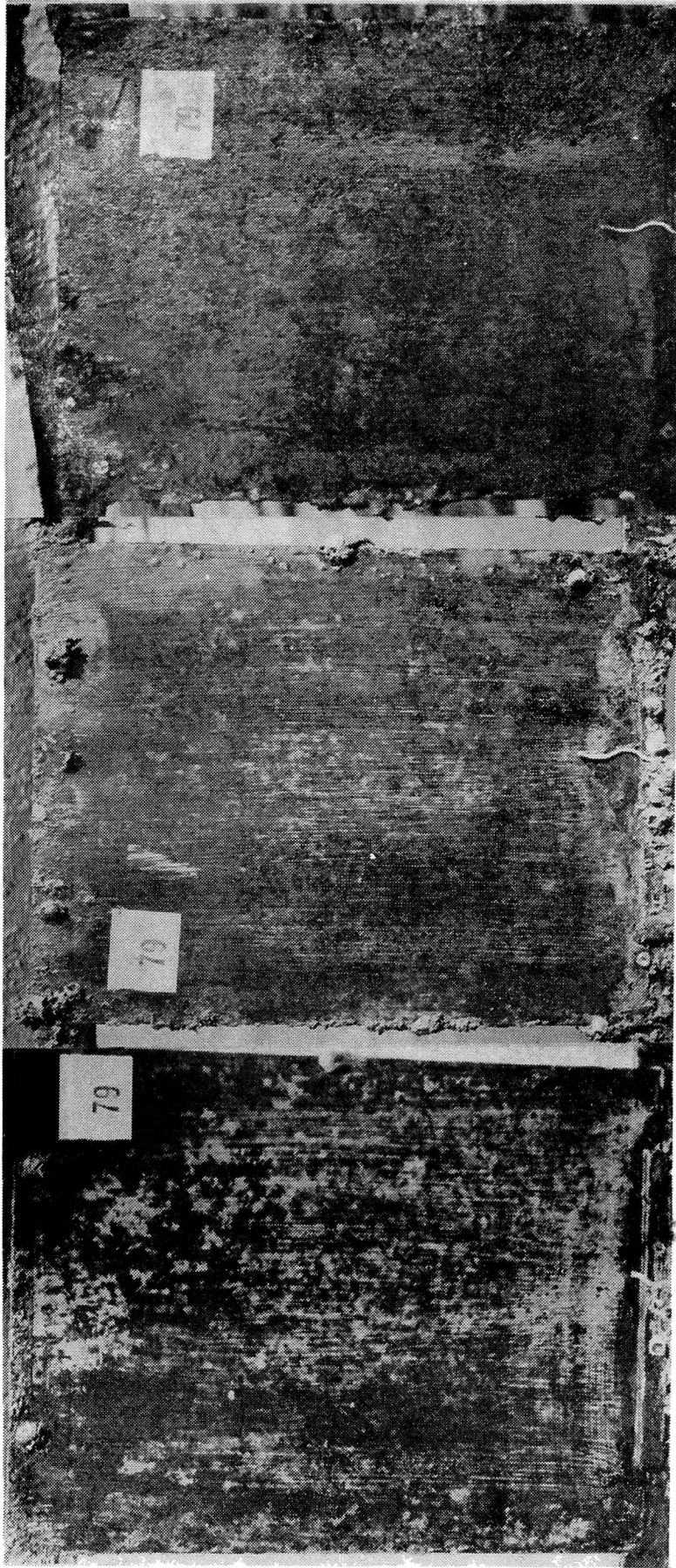


Figura 3.- Pintura 207, a base de óxido cuproso, óxido de cinc y arseniato mercurioso, luego de 12, 15 y 18 meses de inmersión (fijación 0-1 en los tres casos)

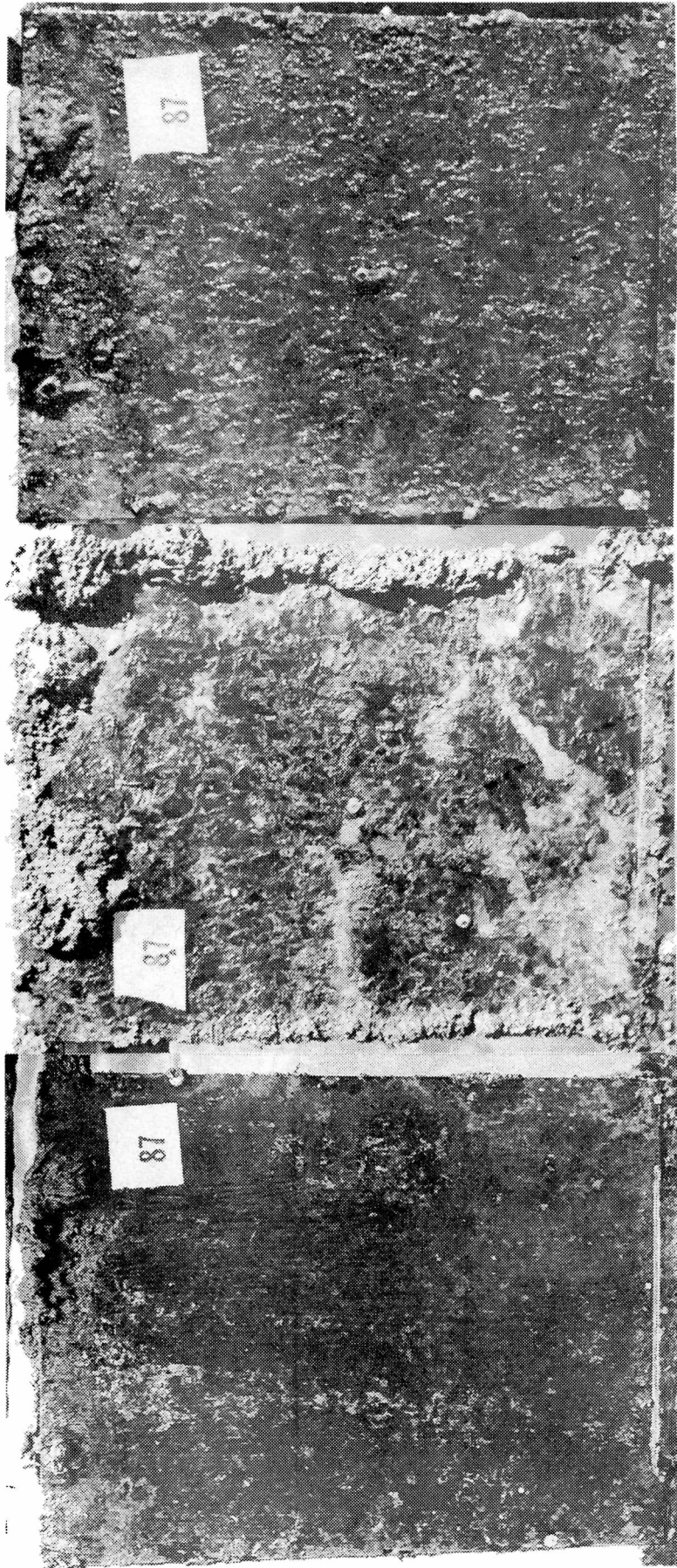


Figura 4.- Pintura 225, a base de óxido cuproso, óxido de cinc y tiza, luego de 12, 15 y 18 meses de inmersión (fijación 0-1, 1-2 y 1-2, respectivamente)

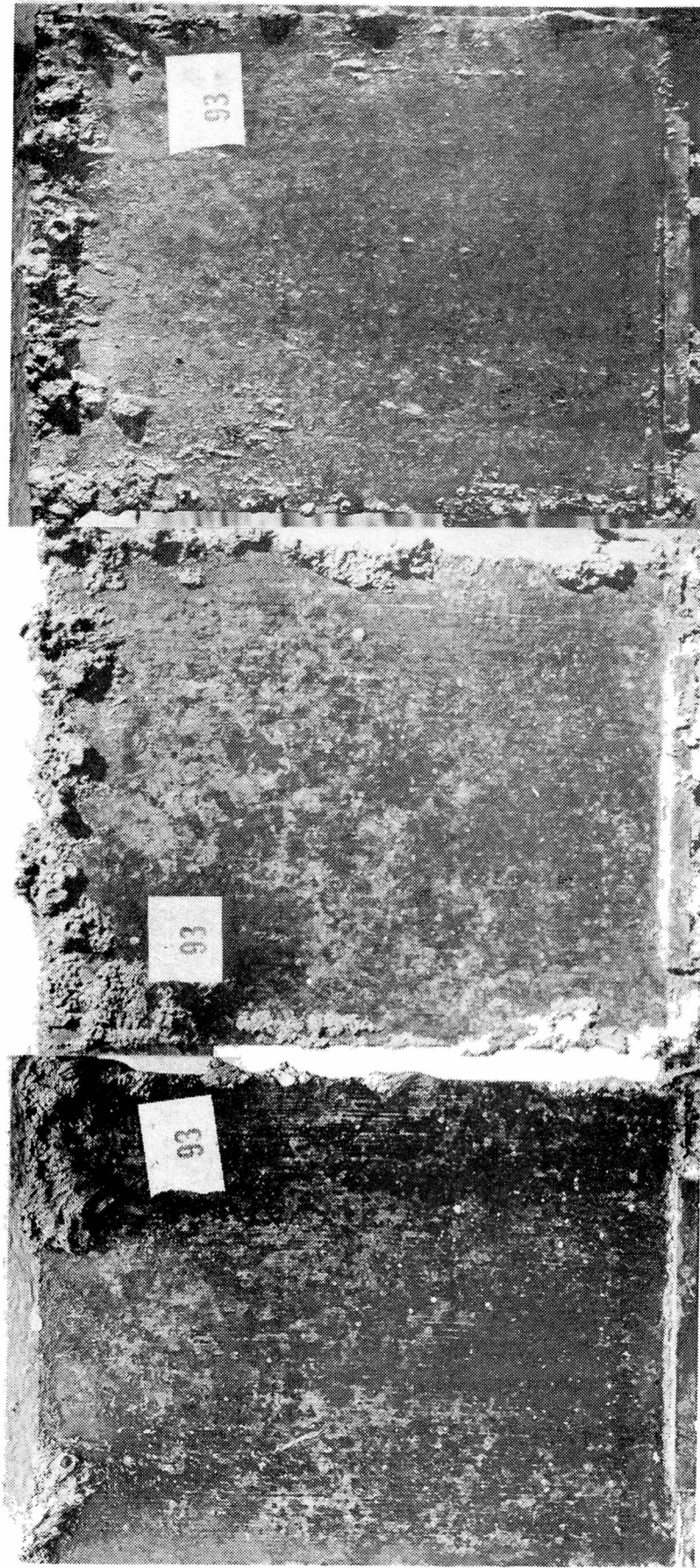


Figura 5.- Pintura 231, a base de óxido cuproso, óxido de cinc, arseniato mercurioso y tiza, luego de 12, 15 y 18 meses de inmersión (fijación 0-1, 1 y 1, respectivamente)



Figura 6

Aspecto del panel correspondiente a una pintura de caucho clorado con alto contenido de colofonia, luego de 3 meses de inmersión

EVALUACION DEL PODER INHIBIDOR DE PIGMENTOS
POR MEDIO DE TECNICAS ELECTROQUIMICAS

Dr. Vicente Vetere *

Dr. Epifanio Rozados **

SERIE II, N° 297

Jefe de Sección del LEMIT.

Jefe de División del LEMIT y responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anti-corrosión, del CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas).

INTRODUCCION

Este trabajo forma parte de un estudio integral sobre revestimientos aplicados a superficies metálicas para protegerlas contra la corrosión, referido particularmente a pinturas anticorrosivas.

La función de una película de pintura anticorrosiva es aislar la superficie metálica del medio ambiente. Su comportamiento dependerá de su composición, espesor y continuidad, y también del carácter de la superficie metálica y de las características del medio externo.

En los últimos años se ha prestado particular atención al estudio de los mecanismos que determinan el comportamiento de los revestimientos de pintura. Si estos fueran perfectamente continuos e impermeables, químicamente inertes y dotados de propiedades mecánicas tales que pudieran resistir en forma permanente las acciones del medio exterior, cumplirían totalmente con su función protectora.

En la práctica, esto se consigue sólo relativamente. Los mecanismos involucrados en el deterioro o degradación de las pinturas conciernen en gran medida a ciertos aspectos de naturaleza química y electroquímica inherentes a la capa que está en contacto directo con el metal, esto es el fondo anti-óxido. Los parámetros que deben ser tenidos en cuenta, referidos ya sea a propiedades intrínsecas de la película de pintura o a las condiciones de exposición, determinan su comportamiento por acciones concurrentes y simultáneas de varios de ellos. Los progresos que ha experimentado la tecnología de pinturas se deben a una mayor comprensión de esos mecanismos y sus interrelaciones.

Los ensayos de laboratorio que se realizan corrientemente con el fin de determinar las propiedades anticorrosivas de diferentes esquemas de pintado (inmersión continua o alternada en electrolitos de distinta agresividad, exposición en cámara húmeda, en cámara de niebla salina o en Weather-Ometer) proveen una guía cualitativa de aquellas, pero no explican los mecanismos de reacción que tienen lugar en la superficie del metal situada debajo del revestimiento de pintura, ni infor-

man sobre el papel individual que desempeñan los componentes de la pintura -pigmento y vehículo- en la cinética de las reacciones que provocan el proceso corrosivo. Puesto que la corrosión húmeda de los metales es de naturaleza esencialmente electroquímica, es obvio que las técnicas de este carácter pueden proveer una información más precisa acerca de esos mecanismos.

Las propiedades inhibitoras de los pigmentos utilizados en pinturas anticorrosivas dependen, en algunos casos, de su aptitud para aportar iones inhibidores de la corrosión al medio supuestamente agresivo. Cuando esto ocurre, es posible evaluar esas propiedades utilizando suspensiones acuosas de pigmentos. Debe hacerse notar que este procedimiento no considera aquellos casos en que los pigmentos son insolubles en agua o cuando se producen reacciones químicas entre pigmento y vehículo. En este último caso, la acción inhibitora de la pintura puede tener lugar por otros mecanismos.

En este trabajo se ha procedido a obtener, por medio del trazado de curvas de polarización por vía potenciocinética y galvanostática sobre pigmentos en suspensión acuosa, respuestas electroquímicas diferenciadas. Se ha utilizado una serie de pigmentos que son usados habitualmente en la formulación de pinturas anticorrosivas.

MODO OPERATORIO

Se efectuaron numerosos ensayos tentativos utilizando diferentes tipos de celdas. En muchos casos se obtuvieron resultados no satisfactorios debido a efectos de borde en los electrodos de trabajo (se usaron varillas de hierro trefflado). Finalmente se optó por diseñar otro tipo de celda de características diferentes. Se trata de un sistema que consiste esencialmente en un tubo abierto de PVC (cloruro de polivinilo, resina termoplástica), en forma de cilindro achatado en uno de sus bordes (figura 1), con una longitud de 10 cm y un diámetro de 5 cm.

El cilindro se asienta por su extremo achatado sobre una chapa de hierro no aleado (0,10 % de carbono), de 1,5 mm.

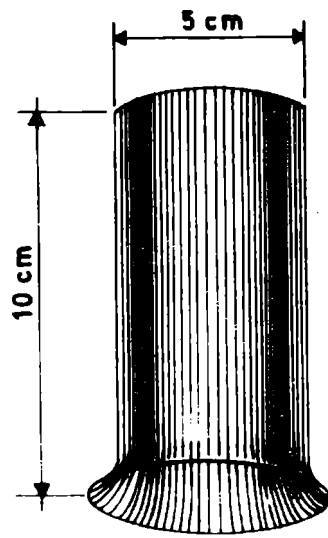


FIGURA 1

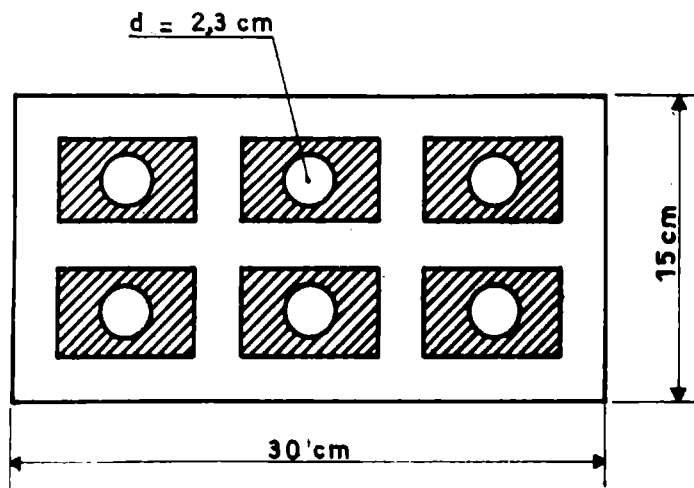


FIGURA 2

de espesor, pulida y perfectamente limpia. En la superficie de la chapa se definen, mediante papel plástico adherente e inerte adosado a ella, círculos de metal de 2,3 cm de diámetro, cada uno de los cuales va a constituir un electrodo de trabajo. En la figura 2 se presenta la vista en planta de una chapa de hierro. Cada tubo de PVC se asienta directamente sobre la chapa metálica recubierta por el papel plástico, sellándose el cierre con una mezcla de parafina y vaselina sólida (relación 1/2) para asegurar total estanqueidad. Mediante este dispositivo se puede operar con un conjunto de seis celdas, lo cual representa una significativa ganancia de tiempo en las determinaciones.

El sistema electroquímico se completa con un electrodo de referencia de calomel saturado y un contraelectrodo constituido por una malla de platino.

El aparato de medida es un Electroscan 30 de Beckman, sistema electroanalítico de gran versatilidad, que permite un gran número de operaciones. Consiste esencialmente en un registrador potenciométrico de alta impedancia y alta velocidad, con un módulo de electrólisis que incorpora un amplificador operacional de alta ganancia, con circuitos para corriente o voltaje controlados, de modo que el instrumento puede actuar como potenciostato o galvanostato. En la operación potenciostática, compara el potencial entre los electrodos de trabajo y de referencia con un seleccionador de potencial. El circuito de realimentación negativa, compuesto por el amplificador operacional, las resistencias y los electrodos de trabajo y de referencia, acciona para llevar a cero a esa diferencia de potenciales. La caída IR a través de una o de varias resistencias de precisión en serie con el electrodo auxiliar, es medida y desarrollada por el registrador.

Existe un voltaje de entrada variable desde 0 hasta ± 5 voltios. La velocidad de registro de voltaje abarca desde 0,5 mV/seg hasta 500 mV/seg, que se agregan al voltaje de entrada. Mediante un dial calibrado se efectúa la lectura del voltaje, cuya polaridad es reversible.

Para la operación galvanostática, el instrumento compara la caída IR a través de una resistencia en serie con los electrodos auxiliar y de trabajo, mediante el seleccionador de voltaje. El potencial del electrodo de trabajo respecto al de re-

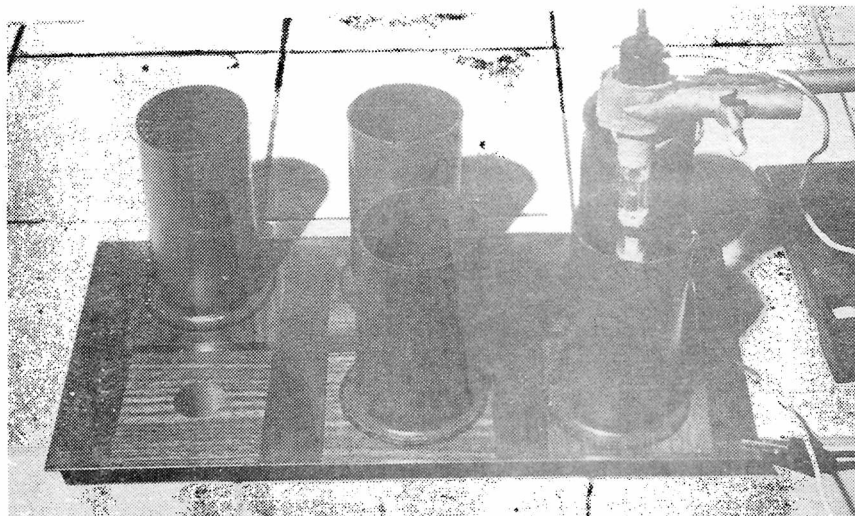


Figura 3

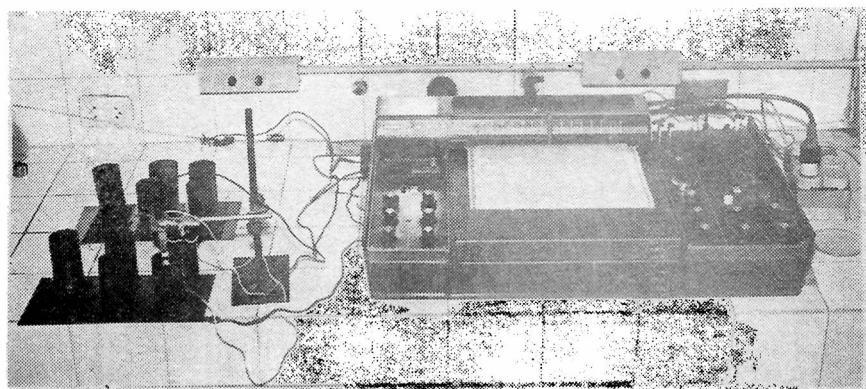


Figura 4

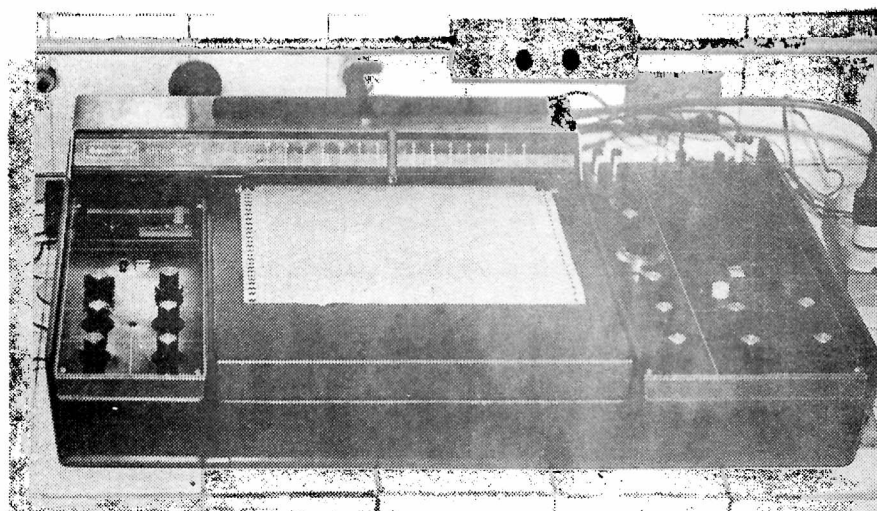


Figura 5

ferencia es medido y registrado, pudiendo optarse por cinco rangos distintos, cada uno de los cuales es ajustable de modo continuo dentro de subrangos de 0-10 microamperios, 0-100 microamperios, 0-1 miliamperios y 0-100 miliamperios, siendo reversible en todos los rangos la polaridad de la corriente.

La figura 3 muestra un conjunto de celdas mientras se efectúa una medida electroquímica en una de ellas. Se ha omitido una de las seis celdas para que pueda observarse uno de los electrodos de trabajo. La figura 4 permite apreciar todo el sistema de trabajo, incluyendo el instrumento de medida Electroscan 30, el que se muestra con mayor detalle en la figura 5.

Las suspensiones acuosas de los pigmentos se prepararon de la siguiente manera: 20 gramos de pigmento se colocaron en 200 ml de agua destilada, dejándolos en contacto durante 24 horas y agitando ocasionalmente; al cabo de ese lapso se filtra, y el pigmento así lavado (el objeto de esta operación es eliminar algunas impurezas solubles, especialmente cloruros) vuelve a tratarse con 180 ml de agua destilada y 20 ml de sulfato de sodio 1 M.

Se preparan las celdas de la manera descrita, y luego de 24 horas de contacto del pigmento con la solución, se procede a llenar las celdas de PVC hasta sus dos terceras partes, aproximadamente, con la suspensión del pigmento. Se deja la suspensión en contacto con el metal otras 24 horas y se procede a medir el potencial de reposo (V_R). A continuación se practica la corrida potenciocinética o las medidas galvanostáticas.

El trazado de la curva de polarización por vía potenciocinética se efectúa desde -1000 milivoltios hasta 1000 milivoltios, respecto al electrodo de referencia de calomel saturado, con una velocidad de barrido del potencial de 0,5 mm/seg. La sensibilidad de la escala de registro es de 0,1 miliamperio/cm aproximadamente (en rigor, la longitud del papel de registro es de 25 cm, que corresponden a 2,8 miliamperios).

Para las medidas galvanostáticas se aplican pulsos de corriente de 200 microamperios (catódicos y anódicos), dejando estabilizar cada vez el valor del potencial durante aproximadamente 3 minutos. Se consigue una estabilización del or-

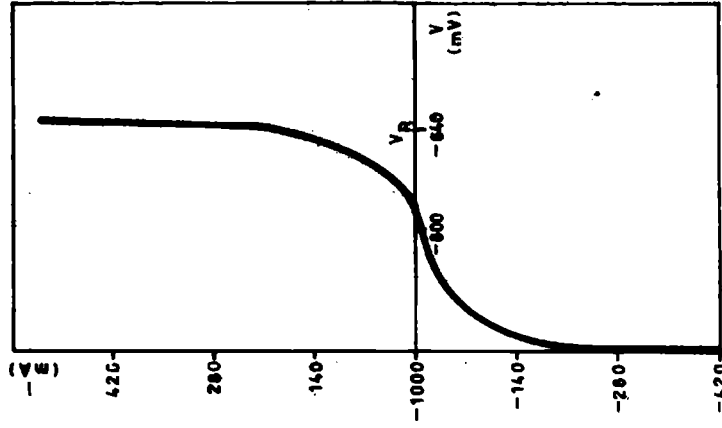


Gráfico 1
Sulfato básico de plomo

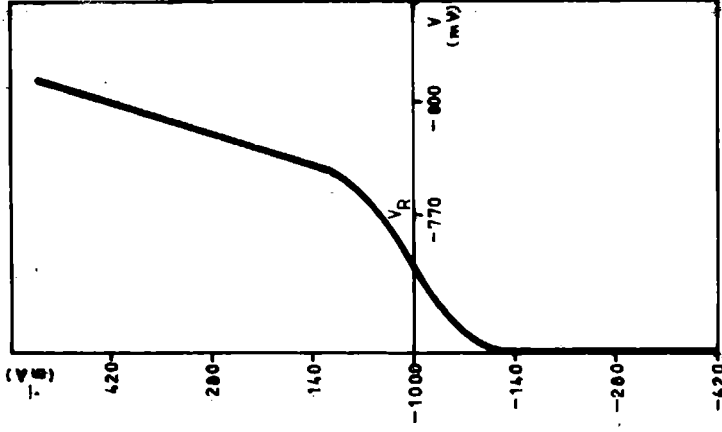


Gráfico 2
Cromato de plomo

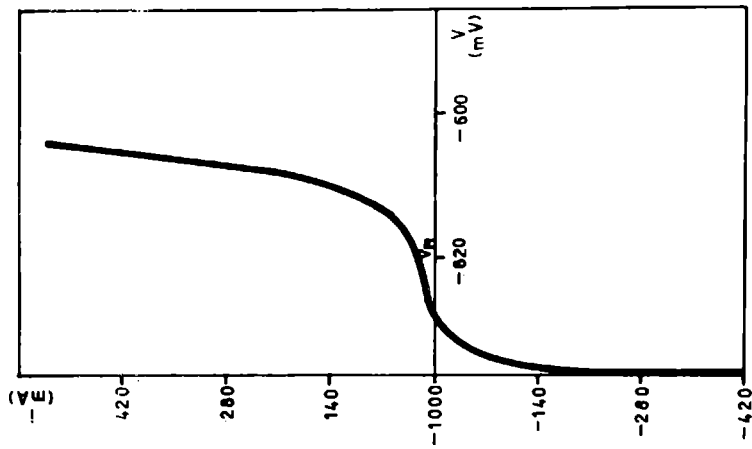


Gráfico 5
Tiza

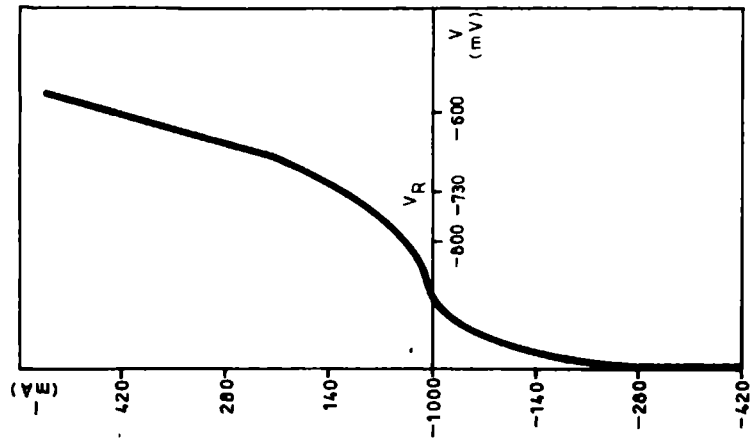


Gráfico 4
Oxido de hierro

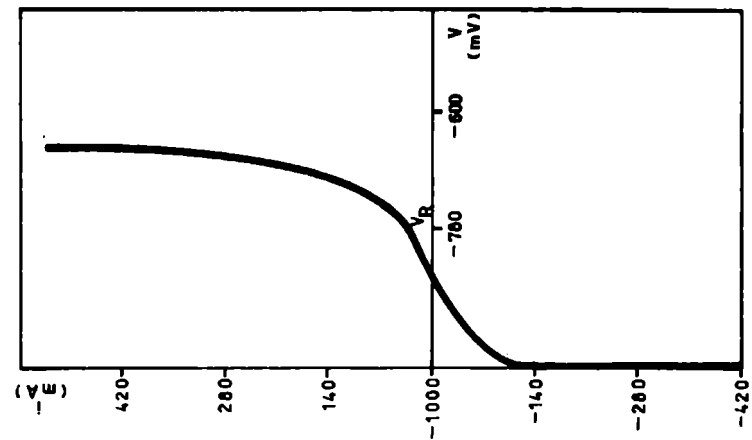


Gráfico 3
Oxido de cinc

den del 1 por ciento por minuto. La elección de esos valores de corriente se debe a que en ellos la pendiente de la curva de polarización es ya lo suficientemente elevada como para obtener una buena reproductibilidad en las medidas.

El trazado de las curvas de polarización se practicó sobre ocho pigmentos:

1. Sulfato básico de plomo
2. Cromato de plomo
3. Oxido de cinc
4. Oxido de hierro
5. Tiza (carbonato de calcio)
6. Minio
7. Cromato básico de cinc
8. Tetroxicromato de cinc

Las medidas galvanostáticas se efectuaron sólo sobre tres de los pigmentos, tiza, tetroxicromato de cinc y minio, cuyas curvas de polarización exhiben características muy diferentes.

RESULTADOS

1. Curvas de polarización potenciocinéticas

Los gráficos 1 a 8 muestran las curvas obtenidas por la técnica descrita, con los pigmentos identificados con esos números. La observación de las mismas pone de manifiesto la condición de inertes, desde el punto de vista electroquímico, del sulfato básico de plomo, cromato de plomo, óxido de cinc, óxido férrico y tiza.

Los demás tienen tendencia a denotar, en distinto grado, aptitud inhibidora. De estos, el minio (gráfico 6) exhibe un comportamiento particular. La curva presenta al comienzo un alto pico activo, y luego la corriente desciende abruptamente hasta una zona de relativa pasividad, en un rango de aproximadamente 300 milivoltios, para finalmente volver a ascender. Por último, los registros correspondientes a los cromatos de cinc (gráficos 7 y 8) muestran zonas pasivas que corroboran su aptitud como inhibidores de la corrosión. El cromato básico de cinc (gráfico 7) presenta un rango pasivo de

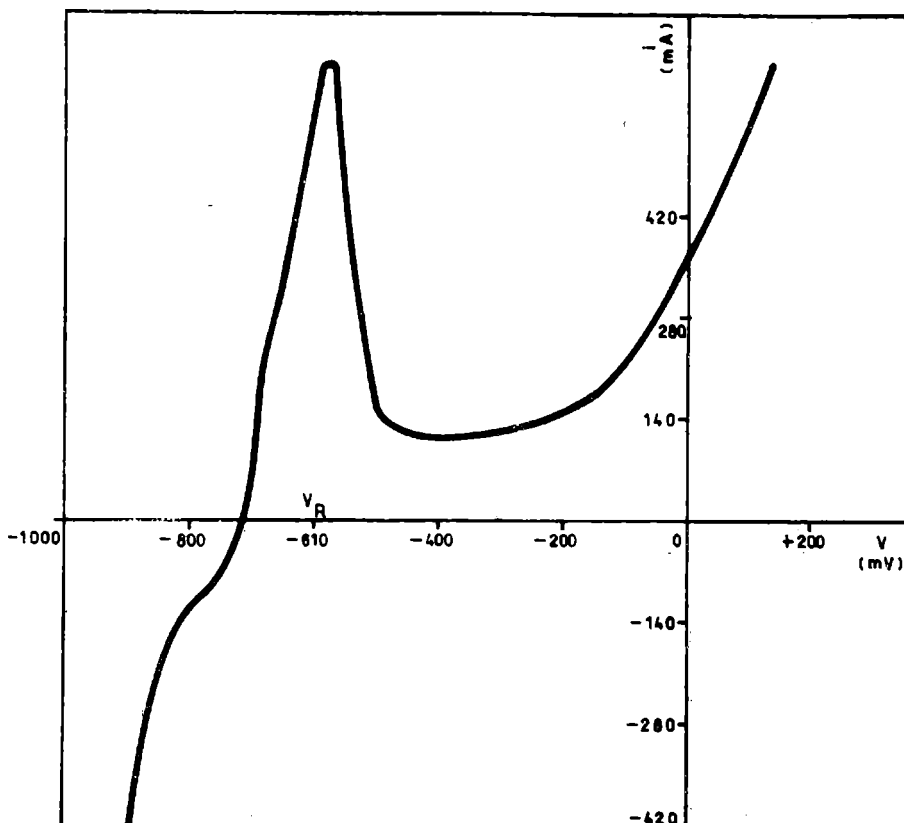


Grafico 6

Minio

aproximadamente 600 milivoltios, en tanto que el tetroxicromato (gráfico 8) exhibe una zona de pasividad aún más extendida, aproximadamente desde -700 milivoltios hasta 700 milivoltios.

2. Ensayo galvanostático

El gráfico 9 compendia los resultados obtenidos con los tres pigmentos ensayados. Puede observarse que los pulsos de corriente convencionalmente elegidos de -200 microamperios a +200 microamperios establecen valores de potencial correspondientes que están más o menos separados de acuerdo a la mayor o menor aptitud pasivante de la suspensión acuosa del pigmento.

En efecto, para el caso de la tiza, esa diferencia es de alrededor de 300 milivoltios (rango a-b de potenciales); para el tetroxicromato de cinc es de aproximadamente 750 milivol-

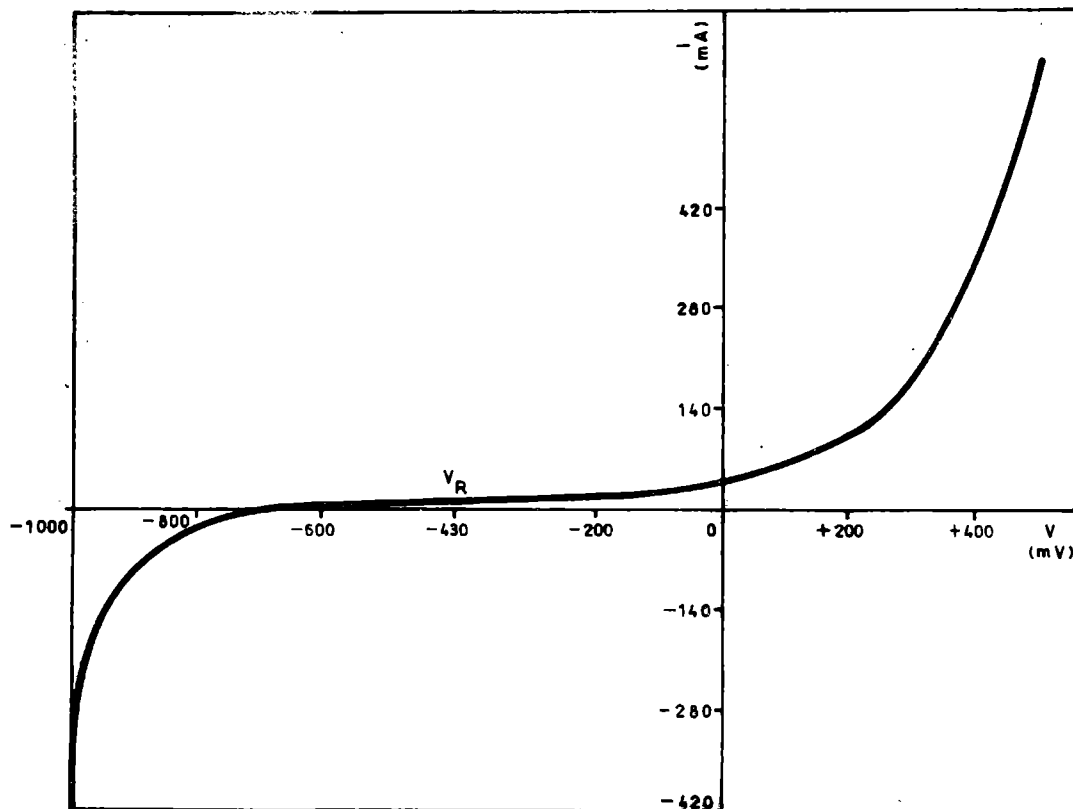


Gráfico 7
Cromato básico de cinc

tios (rango c-d) y para el minio es de 550 milivoltios (rango e-f).

Los resultados son coherentes, en sentido cualitativo, con los obtenidos por medio de las curvas de polarización, estableciéndose diferencias bien marcadas entre un pigmento inerte (tiza) y otro con evidente propiedad inhibidora (tetroxicromato de cinc).

En cuanto al minio, el valor intermedio hallado puede asimilarse al comportamiento que exhibe en la curva de polarización.

CONSIDERACIONES FINALES

1. Las curvas de polarización por vía potenciocinética,

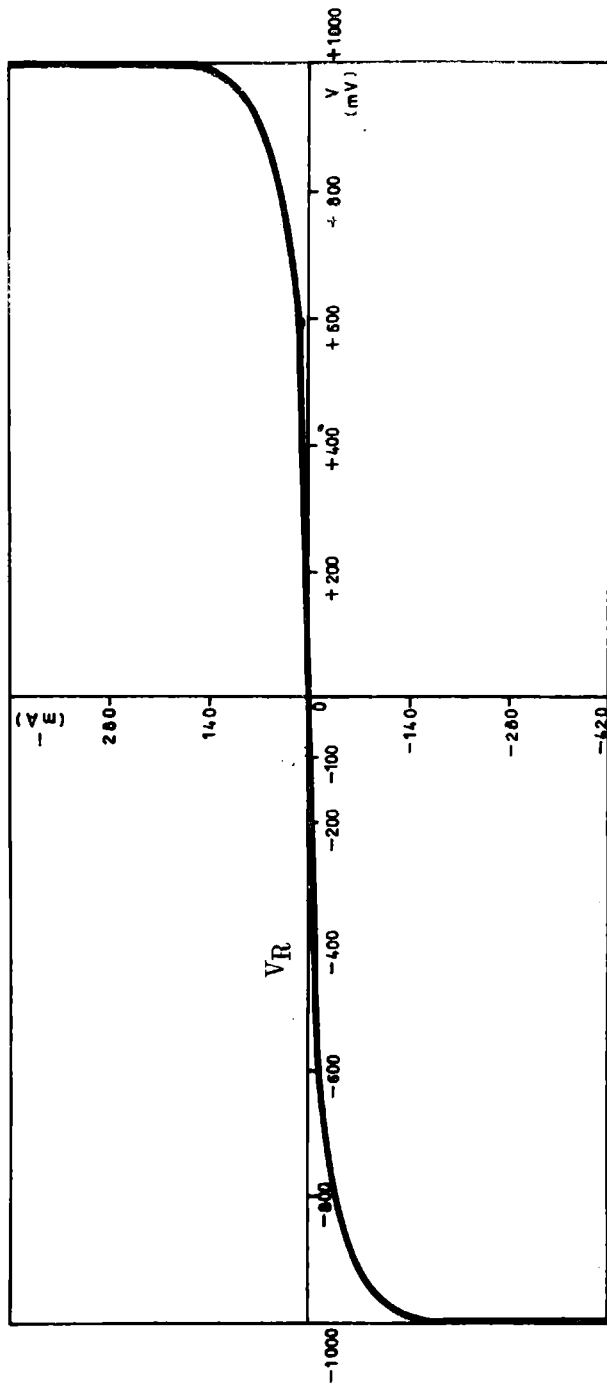


Grafico 8
Tetroxicromato de cinc

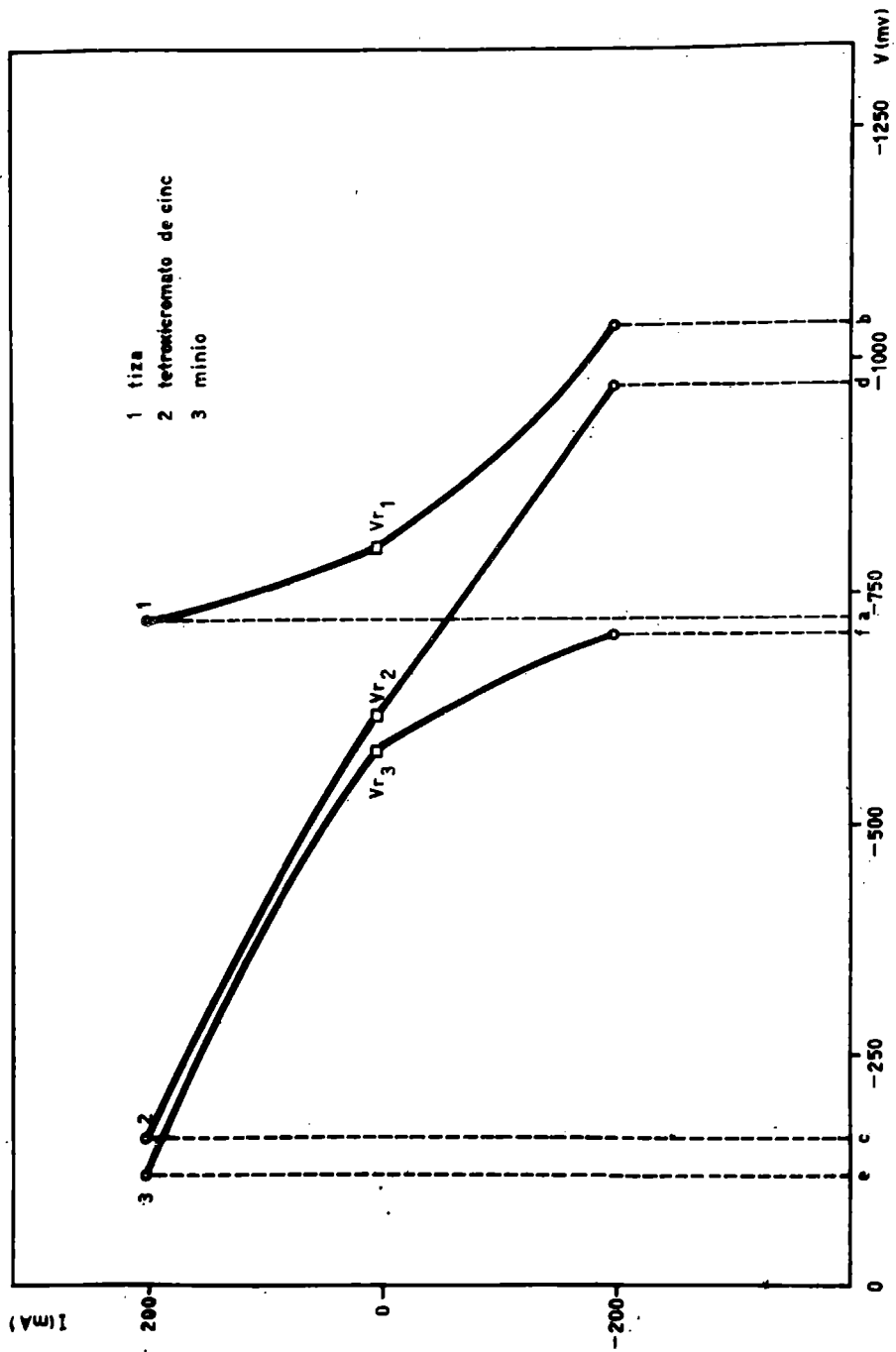


GRAFICO 9

registradas según la técnica descrita, dan respuestas diferenciadas sobre las suspensiones acuosas de los pigmentos ensayados, que permiten definir cuáles de ellos poseen propiedades inhibitoras de la corrosión; la extensión de la "zona pasiva" de la curva permitiría una evaluación semicuantitativa del grado de protección que proporciona el pigmento.

2. Esas propiedades inhibitoras están relacionadas con la capacidad de aportar a la solución iones que poseen actividad electroquímica.

3. Los resultados obtenidos están de acuerdo con la composición de los pigmentos estudiados. Aquellos que no han demostrado acción inhibitora son especies químicas inertes desde el punto de vista electroquímico (sulfato básico de plomo, óxido de cinc, óxido de hierro, tiza y cromato de plomo) aún cuando algunos de ellos actúan como pigmentos anticorrosivos por un mecanismo diferente. En el caso del cromato de plomo, su baja solubilidad ($1,4 \cdot 10^{-8}$) no le permite aportar a la solución la concentración de iones cromato suficiente para ejercer esa propiedad.

4. El minio presenta un comportamiento muy particular en lo que se refiere a su curva de polarización (luego de un pico inicial activo actúa como si creara su propia pasividad). Este pigmento puede considerarse estructuralmente como un ortoplumbato plumboso (PbO_4Pb_2), y la especie con propiedades inhibitoras sería el anión PbO_4^{\equiv} .

5. Los cromatos de cinc ensayados (cromato básico y tetroxicromato) demuestran las cualidades de inhibidor anódico del anión cromato (CrO_4^{\equiv}), que se solubiliza en un orden de 10^{-3} , suficiente como para que se adviertan netas propiedades protectoras contra la corrosión.

6. El ensayo galvanostático, realizado sobre tres pigmentos que exhibieron comportamiento disímil en la curva de polarización potenciocinética, sólo debe ser tenido en cuenta como ensayo rápido destinado a inferir cualitativamente el grado relativo de protección electroquímica que proporciona la solución a la superficie metálica.

MEDIDA DE COLOR DE PELICULAS DE PINTURA

II. DETERMINACION DE INDICES LIMITE DE ALTERACION CROMATICA

Dr. Walter O. Bruzzoni **

Ing. Quím. Alberto C. Aznar ***

- * Trabajo realizado con subsidio del CONICET.
- ** Jefe de División del LEMIT; Responsable del Area Estudio de Propiedades de Películas de Pintura del CIDEPINT.
- *** Jefe de la Sección Pinturas y Barnices del LEMIT.

INTRODUCCION

En la primera parte de este trabajo (1) se estableció que el conocimiento del valor ΔE , diferencia de color, no resulta suficiente para definir la alteración de una superficie coloreada por acción de la luz. Se consideró, en cambio, que resultaba más correcto fijar los límites correspondientes a la variación de los índices cromáticos y de luminosidad (Δa , Δb y ΔL), de los cuales es función ΔE .

Las experiencias realizadas en esta segunda parte tienen por objeto fijar, desde el punto de vista de su normalización, las alteraciones máximas que se deben permitir para cada color.

SELECCION DE MUESTRAS

Las muestras empleadas corresponden a pintura esmalte sintético de diferentes marcas, las que fueron adquiridas directamente en el comercio. Al realizar la selección de las mismas se ha procedido de manera de tener representada la mayor parte de la gran variedad de colores con que estos productos aparecen en las cartas y catálogos de las diferentes fábricas nacionales que surten la plaza.

Se han ensayado 49 muestras, correspondientes a 5 fabricantes, que configuran distintas tonalidades de 12 colores diferentes.

En las tablas I y II las muestras se han identificado correlativamente con un número y los fabricantes con las letras A, B, C, D y E. En dichas tablas se indica además el color y la denominación del mismo, establecida por cada firma.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipo

El aparato empleado para la determinación de los parámetros que definen el color, es un colorímetro Gardner AC-2A-CIE, de alta sensibilidad, construido de acuerdo con las características del sistema CIE. Determina por lectura directa los valores triestímulo X, Y, Z.

Preparación de los paneles y ensayos

Se trabajó sobre paneles de acero decapado, los que fueron lijados y desengrasados previo al pintado; se aplicó luego a pincel un fondo antióxido y dos manos de la muestra de esmalte sintético.

Para cada pintura se prepararon 15 paneles similares. Uno se reservó como testigo, determinando sobre el mismo los valores cromáticos correspondientes a la película sin envejecer.

Una serie de 7 paneles fue expuesta a la intemperie en La Plata, retirándose un panel luego de 15, 30, 45, 60, 80, 110 y 365 días de exposición. Valores correspondientes a humedad relativa (%), temperaturas máximas y mínimas (°C), días de lluvias mensuales y lluvia caída (mm) y heliofanía efectiva, de la zona de ensayo, ya han sido registradas en otras publicaciones anteriores (2, 3). Cada muestra se lavó con agua, se dejó secar y luego se procedió a determinar los valores triestímulo. Cada panel se reservó a los efectos de una comparación final entre la totalidad de las probetas expuestas.

Otra serie de 7 paneles se ensayó aceleradamente en el Weather Ometer Atlas BWM-C, a los efectos de establecer la correlación entre este equipo y la exposición a la intemperie, desde el punto de vista de la determinación de color. Los paneles se retiraron luego de 20, 40, 60, 80, 110, 150 y 500 horas de exposición a la luz de arco, y se procedió de

manera similar a la indicada en el párrafo anterior.

Con los valores triestímulo X, Y, Z obtenidos para cada caso, se calcularon las coordenadas xy y los índices de luminosidad y cromáticos L, a, b.

Para realizar esta tarea se hizo uso de las fórmulas indicadas en el trabajo al que se hizo mención anteriormente (1).

Con los valores de L, a, b se calcularon las variaciones ΔL , Δa y Δb , para los distintos períodos de exposición. En la tabla I se consignan los valores obtenidos para las diferentes muestras, en ensayos al exterior.

Luego de cada período de exposición se efectuó también una observación visual de las probetas, tanto para las de intemperie como para las del Weather-Ometer, lo que se registró en las tablas II y III. Esto tiene por objeto correlacionar los valores obtenidos con el colorímetro y los correspondientes al ojo humano. Para este último caso se fijó como límite máximo de alteración cromática el valor regular, en una escala que comprende los siguientes grados: nada (sin alteración), poco, regular y mucho.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

1. EXPOSICION A LA INTEMPERIE

En la primera parte de este trabajo (1) se indicó que las variaciones de los índices cromáticos y de luminosidad tienen un sentido físico de acuerdo a su signo, y su interpretación es la que se indica a continuación:

- + ΔL más claro
- ΔL más oscuro

- + Δa más rojo (menos verde)
- Δa más verde (menos rojo)

- + Δb más amarillo (menos azul)
- Δb más azul (menos amarillo)

Para estudiar las variaciones que experimentan estos índices con las modificaciones de color que sufren las pinturas por exposición a la intemperie, consideraremos en conjunto, muestras de diferente matiz para cada color (tabla I).

Color azul

Estos esmaltes (muestras 1 a 5) presentan baja retención de color por exposición a la intemperie. La mayor influencia en la variación de color la ejerce la modificación que sufre el índice de cromaticidad b . En todas las muestras la variación experimentada es de sentido positivo, lo que físicamente significa una modificación hacia la zona del amarillo.

La muestra 1 (azul oscuro) se altera prematuramente con variación muy marcada de los índices a y b . La muestra 2 (también azul oscuro) presenta, para la apreciación visual regular, establecida como límite de alteración del color, valores de $\Delta b = 2,96$; $\Delta L = 2,21$; $\Delta a = 0,93$.

Las muestras de color azul claro (3 a 5) para las mismas condiciones límites de apreciación visual, presentan valores de Δb comprendidos entre 2,70 y 3,40, Δa entre 0,78 y 1,34 y ΔL entre 0,47 y 0,97.

Cuando la exposición se prolonga se manifiesta un incremento de Δb ; visualmente, el color se aclara, lo que se corresponde con el incremento de ΔL en el sentido positivo.

La pintura de color celeste (muestra 6), tiene al comienzo de la exposición una variación apreciable de Δb , disminuye luego a valores cercanos a cero y vuelve a aumentar hasta alcanzar a los 110 días el valor de $-2,80$. A esta altura del ensayo se produce un incremento de ΔL positivo, indicando una decoloración. Las variaciones observadas coinciden en general con la apreciación visual consignada en la tabla II.

En el límite de alteración visual que ocurre a los 365 días de exposición, se obtienen valores de $\Delta a = 0,94$, $\Delta b = 1,98$ y $\Delta L = 3,37$.

La muestra 7, color cielo, durante la exposición sufre

una modificación de los índices cromáticos a y b en sentido positivo en magnitud similar, que implica una variación hacia el rojo y el amarillo respectivamente. Como consecuencia, la luminosidad varía poco respecto a la original. En el límite de alteración visual que ocurre a los 60 días de exposición los valores que se obtienen son: $\Delta a = 2,21$, $\Delta b = 2,48$ y $\Delta L = 1,23$.

El esmalte aguamarina (muestra 8) presenta al comienzo de la exposición una variación del índice cromático b hacia el azul, luego disminuye, y aumenta el índice a hacia la zona del rojo.

En el límite de alteración visual que se produce a los 110 días de ensayo los valores obtenidos son: $\Delta a = 1,30$, $\Delta b = 0,97$ y $\Delta L = 0,59$.

Color marrón

Las muestras color marrón (9 a 11) presentan baja retención del color durante el envejecimiento, tal como lo indica el registro de los índices para los distintos períodos de exposición. La apreciación visual es concordante con los mismos. El límite de alteración ocurre a los 110 días de exposición. En ese momento se aprecia que mientras en la muestra 9 (marrón oscuro) la modificación mayor la sufre el índice L ($\Delta L = 4,55$), en las restantes muestras de color marrón mediano (castaño y cedro), se modifican los índices entre los siguientes valores: Δa de 0,46 a -1,58; Δb de -1,76 a -1,97 y ΔL de 0,75 a 1,40.

Color rojo

En estas pinturas (muestras 12 a 16), el que manifiesta mayor variación con el cambio de color, experimentado durante la exposición, es el índice a en sentido negativo (hacia la zona del verde). En menor proporción varía el índice b (hacia la zona azul) y la luminosidad. En el límite de alteración estos parámetros toman los siguientes valores: Δa entre -4,22 y -7,24; Δb entre 0,99 y 2,31; ΔL entre 0,11 y 1,70.

Los esmaltes rojos ensayados presentan poca estabilidad del color durante el envejecimiento. La mayor resisten-

TABLA II
ALTERACION DE COLOR POR EXPOSICION A LA INTENSIDAD DE TEMPERATURA - OBSERVACION VISUAL

Muestra y fabricante	Denominación del fabricante	Tiempo de exposición (días)						365
		15	30	45	60	80	110	
AZUL								
1 (A)	Azul	Poco	Regular	Regular	Mucho	Mucho	Mucho	
2 (B)	Azul	-	-	Poco	Poco	Poco	Mucho	
3 (C)	Azul claro	-	-	Poco	Poco	Regular	Mucho	
4 (A)	Azul oscuro	Poco	Regular	Regular	Mucho	Mucho	Mucho	
5 (C)	Azul oscuro	-	-	-	Regular	Mucho	Mucho	
CELESTE								
6 (B)	Celeste	Poco	Poco	-	-	Poco	Regular	
7 (C)	Cielo	-	-	Poco	Regular	Mucho	Mucho	
8 (A)	Agua marina	-	-	-	-	-	Regular	
MARRON								
9 (A)	Marrón	-	-	-	-	Poco	Regular	
10 (C)	Castaño	-	-	Poco	Poco	Poco	Regular	
11 (A)	Cedro	-	-	-	-	Poco	Regular	
ROJO								
12 (C)	Cardenal	Poco	Regular	Mucho	Mucho	Mucho	Mucho	
13 (A)	Rojo escuro	-	-	Poco	Poco	Regular	Mucho	
14 (B)	Bermellón	-	-	Poco	Poco	Regular	Mucho	
15 (C)	Rojo	-	-	Poco	Poco	Regular	Mucho	
16 (A)	Bermellón	-	-	-	-	-	Regular	
ANARANJADO								
17 (C)	Anaranjado	-	-	Poco	Poco	Poco	Mucho	
18 (A)	Anaranjado	Regular	Regular	Regular	Regular	Mucho	Mucho	
VERDE								
19 (C)	Verde selva	Poco	Poco	Regular	Regular	Regular	Mucho	
20 (B)	Verde	Poco	Poco	Regular	Regular	Regular	Mucho	
21 (A)	Verde inglés	Poco	Poco	Regular	Regular	Regular	Mucho	
22 (C)	Esmeralda	-	-	-	-	Mucho	Mucho	
23 (C)	Verde jade	-	-	-	-	-	Mucho	
24 (A)	Verde ilusión	-	-	-	-	Poco	Mucho	
25 (C)	Verde Nilo	-	-	-	-	Poco	Mucho	
26 (A)	Verde claro	-	-	-	-	Poco	Mucho	
27 (A)	Turquesa	-	-	-	-	Regular	Mucho	
28 (C)	Mar	-	-	Poco	Poco	Regular	Mucho	

AMARILLO									
29 (A)	Amarillo	-	-	Poco	Regular	Mucho	Mucho	Mucho	Mucho
30 (C)	Amarillo	Mucho	-	Mucho	Mucho	Mucho	Mucho	Mucho	Mucho
31 (D)	Amarillo	Poco	Regular	Regular	Mucho	Mucho	Mucho	Mucho	Mucho
MARFIL - CREMA									
32 (A)	Marfil	-	-	-	-	-	-	-	Regular
33 (C)	Espuma	-	-	-	-	-	-	-	Regular
34 (A)	Marfil	-	-	Poco	Poco	Poco	Poco	Poco	Mucho
35 (A)	Crema	-	-	-	-	-	-	-	Mucho
DURAZNO									
36 (S)	Durazno	-	-	Poco	Regular	Regular	Regular	Mucho	Mucho
37 (A)	Durazno	-	-	-	-	-	-	-	Regular
BEIGE									
38 (C)	Beige	-	-	Regular	Regular	Regular	Regular	Mucho	Mucho
39 (C)	Habano	-	-	-	-	-	-	-	Regular
40 (A)	Beige	-	-	-	-	-	-	-	Poco
GRIS									
41 (C)	Gris plomo	-	-	-	-	-	-	-	Regular
42 (A)	Gris	-	-	-	-	-	-	-	Mucho
43 (C)	Gris perla	-	-	-	-	-	-	-	Mucho
44 (A)	Gris perla	-	-	-	-	-	-	-	Regular
45 (C)	Gris savado	-	-	-	-	-	-	-	Mucho
46 (A)	Gris vieón	-	-	-	-	-	-	-	Poco
BLANCO									
47 (A)	Blanco	-	-	-	-	Mucho	Poco	Poco	-
48 (C)	Blanco	-	-	-	-	Mucho	Poco	Poco	-
NEGR0									
49 (A)	Negro	-	-	-	-	-	-	-	Poco

cia la ofrece la muestra 16 con 110 días de exposición.

La modificación del color en función del tiempo de exposición, apreciada visualmente, en general tiene correspondencia con las variaciones de los índices cromáticos determinados.

Color anaranjado

La pintura 18 se altera inmediatamente de expuesta (15 días), mostrando una marcada variación del índice b hacia la zona del amarillo.

La muestra 17, aunque se comporta mejor que la anterior, alcanza el límite de alteración a los 110 días de exposición, presentando el índice a la mayor variación hacia la zona del verde. Los valores registrados para los tres parámetros son: $\Delta a = -4,00$; $\Delta b = -1,62$; $\Delta L = -1,20$.

Color verde

Estas pinturas (19 a 28) presentan en general baja retención del color durante el envejecimiento, siendo las muestras de color más claro las que se comportan mejor. El límite de alteración se alcanza entre 80 y 110 días de exposición (muestras 24 a 28). Las restantes (con excepción de la muestra 22, esmeralda, que resiste 110 días de exposición), presentan deterioro entre los 15 y 45 días de ensayo.

En todas las muestras, la alteración del color se manifiesta en una variación del índice a hacia la zona del rojo, y del índice b hacia la zona del azul. No se considera la muestra 23 (jade) por su prematura alteración.

En el límite de alteración visual, los parámetros varían entre los siguientes valores: $\Delta a = 1,90$ a $3,60$; $\Delta b = -0,81$ a $-3,47$; $\Delta L = -0,39$ a 2 .

Color amarillo

Las pinturas color amarillo (29 a 31) presentan poca estabilidad del color por acción de la intemperie. La muestra 30 se altera inmediatamente de comenzada la exposición, la 31 llega al límite de alteración visual a los 45 días y la 29 a los 80 días de exposición.

La variación de los índices que definen el color, toman en la condición límite, los valores máximos siguientes: $\Delta a = -4,40$; $\Delta b = -3,35$; $\Delta L = -3,78$. Estos indican una evolución del color original hacia la zona del verde (Δa) y del azul (Δb), lo que se manifiesta en un oscurecimiento, confirmado por el valor de ΔL .

Colores marfil y crema

En este grupo se incluyen las muestras 32 a 35. La pintura 32 presenta buena retención del color durante la exposición. La alteración límite fijada por observación visual se produce a los 365 días. Las restantes muestras llegan a este límite luego de 110 días. En este punto se nota la influencia de la variación del índice b en todas las pinturas, lo que indica una disminución del amarillo, con un valor máximo de $\Delta b = -3,53$. El valor máximo de Δa es 1,18 y el de ΔL , 1,06.

Color durazno

Estas pinturas (36 y 37) difieren apreciablemente en el tono original; en la muestra 36 predomina el amarillo y en la 37 el rojo.

La exposición afecta principalmente el índice a en la muestra 36, y el límite corresponde a un valor $\Delta a = -3,67$. En la muestra 37 se ven afectados los índices b y L con valores $\Delta b = -2,88$ y $\Delta L = 2,33$. Esta muestra presenta buena estabilidad del color, llegando al límite de alteración a los 365 días. La muestra 36 resiste sólo 60 días; luego se altera.

Color beige

Dentro de las pinturas de este grupo (muestras 38, 39 y 40), las dos últimas citadas muestran buena retención de color, resistiendo satisfactoriamente 12 meses; la pintura 38 se altera a los 45 días. Cuando se llega al límite de alteración, se modifican en las tres muestras principalmente los índices b y L. Los parámetros varían entre los siguientes valores: $\Delta a = 0,37$ a $0,75$; $\Delta b = -1,65$ a $-2,96$; $\Delta L = 1,78$ a $2,68$.

Color gris

En este grupo se tienen dos muestras oscuras (41 y 42) y cuatro claras (43 a 46). Estas últimas presentan mejor retención del color durante la exposición que las primeras.

Tres de las cuatro pinturas gris claro (43, 44 y 46) cumplen 365 días de exposición antes de llegar al límite de alteración; la restante alcanza el mismo límite con 110 días de exposición, al igual que las muestras color gris oscuro. En este punto los índices presentan variaciones entre los siguientes valores: $\Delta a = 0,32$ a $1,67$; $\Delta b = -0,45$ a $-1,59$; $\Delta L = 0,04$ a $2,00$.

Color blanco

Estas pinturas (47, 48) exhiben máxima alteración del color con 45 días de exposición; hay un marcado amarillamiento, que queda evidenciado con un valor de Δb , para ambas, del orden de 5 unidades positivas, ΔL con valores entre $-3,5$ y $-4,0$. Luego de ese lapso, esta alteración decrece y al cumplirse un año de exposición, la película ha adquirido prácticamente su aspecto original (los índices finales apenas muestran variación respecto de los valores iniciales).

Durante este proceso no se evidencia alteración de la película y el brillo se mantiene en valores cercanos a los de las probetas sin envejecer.

Color negro

Por observación visual se aprecia poca modificación del color de la muestra esmalte negro (49) al cabo de 365 días de exposición. A esta apreciación corresponden registros colorimétricos de $\Delta L = 7,07$; $\Delta a = -3,95$ y $\Delta b = -0,64$. Es notable el orden del valor de ΔL que debe registrarse, para que la alteración en el color pueda percibirse visualmente. Un caso similar ocurre con la muestra 16, de color rojo, y para el parámetro Δa .

En las restantes muestras coloreadas y en las blancas, la alteración visual límite del color corresponde a valores más pequeños de Δa , Δb y ΔL .

Ninguna de las pinturas presenta fallas desde el punto de vista de la capacidad protectora dentro del lapso de 365 días de exposición. Algunas de las muestras, además de las alteraciones de color ya descritas, evidencian modificaciones de brillo.

2. ENVEJECIMIENTO ACELERADO

Los valores calculados, correspondientes a las variaciones de los índices cromáticos y de luminosidad, no han sido tabulados en forma similar a los de exposición a la intemperie por la falta de concordancia observada.

Considerando los valores de Δa , Δb y ΔL obtenidos en ambos ensayos de envejecimiento, se pueden formular las siguientes consideraciones:

Color azul

Para alcanzar el límite de alteración visual, la muestra 1 requirió una exposición de 500 horas en el Weather Ometer (tipo BWM-c), lo que equivale a 25 días de ensayo, con 20 horas diarias de funcionamiento del aparato. Por exposición al exterior, la misma muestra alcanza dicho límite a los 30 días, es decir que la relación de envejecimiento es prácticamente 1:1, aún cuando los índices no varían en magnitudes similares.

En las restantes muestras azules, para alcanzar alteración similares en ambos ensayos, se requieren relaciones de envejecimiento del orden de 1:14, como consecuencia de la menor modificación del color experimentada por las muestras en el Weather-Ometer.

Otros colores

En las restantes muestras ensayadas, se aprecia que para obtener grados de alteración de color similares en ambos tipos de envejecimiento, se requieren relaciones muy dispares aún en muestras de una misma tonalidad.

Esto revela que cada pintura en particular requiere un distinto período de envejecimiento artificial para igual modificación del color producida en la exposición al exte-

TABLA III

VALORES MAXIMOS DE ALTERACION DEL COLOR PROPUESTOS
A LOS FINES DE NORMALIZACION

Color	Δa	Δb	ΔL
Azul oscuro.....	1,00	3,00	2,50
Azul claro.....	1,50	3,50	1,00
Celeste.....	1,00	- 2,00	3,50
Cielo.....	2,50	2,50	1,50
Aguamarina.....	1,50	- 1,00	1,00
Marrón.....	- 1,50	- 2,00	4,50
Castaño y cedro.....	- 1,60	- 2,00	1,50
Rojo.....	- 7,50	2,50	2,00
Anaranjado.....	- 4,00	- 1,50	- 1,50
Verde.....	3,50	- 3,50	2,00
Amarillo.....	- 4,50	- 3,50	- 4,00
Marfil.....	1,50	- 3,50	1,00
Crema.....	1,50	- 3,50	1,00
Durazno amarillento.....	- 4,00	0,50	1,00
Durazno rosado.....	- 1,00	- 3,00	2,50
Beige.....	3,00	- 3,00	1,00
Habano.....	3,00	- 3,00	1,00
Gris.....	2,00	- 1,50	2,00
Blanco.....	1,00	0,50	0,50
Negro.....	4,00	- 1,00	7,00

rior.

CONCLUSIONES

1. Las pinturas que presentan mejor retención del color durante el envejecimiento son las muestras 46 (gris visón), 47 y 48 (blanco) y 49 (negro), que llegan a cumplir un año de exposición a la intemperie sin mostrar prácticamente alteración cromática.
2. Se comportan satisfactoriamente, llegando al límite de alteración visual a los 365 días de exposición, las muestras 6 (celeste), 32 (marfil), 37 (durazno), 39 (habano), 40 (beige), 43 y 44 (gris perla).
3. Las pinturas que presentan menor resistencia del color a la acción de los agentes atmosféricos son las identificadas como 18 (naranja), 23 (verde) y 30 (amarillo) que se alteran en sólo 15 días de exposición. Luego deben ser consideradas las muestras 1, 4 y 5 (azul), 7 (cielo), 12 (cardenal), 19, 20 y 21 (verdes), 31 (amarillo) y 38 (beige) las cuales llegan al límite de alteración fijado en un lapso que oscila entre 30 y 60 días de exposición. Las restantes se alteran antes de cumplir 110 días de exposición.
4. No resulta posible correlacionar los resultados de la alteración cromática sufrida por las distintas pinturas durante el envejecimiento natural por exposición a la intemperie, con los obtenidos por envejecimiento artificial de las mismas en el Weather-Ometer BWM-C.

APENDICE

Proyecto de normalización

De acuerdo con las modificaciones de los índices cromá-

ticos y de luminosidad que presentan las distintas muestras expuestas a la intemperie, para el límite de alteración fijado, se proponen, a los fines de normalización, los valores máximos que se deben admitir para cada color. Dichos valores se presentan en la tabla III.

BIBLIOGRAFIA

1. Bruzzoni W. O. y J. F. Giunta. - Medida de color de películas de pintura. LEMIT-ANALES, 4-1972, 147-187.
2. Rascio V., J. J. Caprari y E. Saavedra. - Pinturas para obra muerta y superestructura. I. Formulaciones con vehículo alquídico de acabado brillante. LEMIT-ANALES, 4-1973, 53-89.
3. Caprari J. J., V. Rascio y O. Filocomo. - Propiedades de pinturas de protección temporaria ("Shop-primers"), LEMIT-ANALES, 4-1973, 91-137.

Abstracts of Papers in this Issue

U.D.C. 591.5

Bastida R. and H. E. Adabbo

FOULING SETTLEMENT AT MAR DEL PLATA'S HARBOUR (1969/70 PERIOD)

LEMIT - ANALES, 3-1975, 1/39 (Serie II, nº 293).

The present paper deals with the study of colonizing processes of fouling organisms in the port of Mar del Plata, during an annual period (december 1969/december 1970).

Attachment cycles of main species are plotted and monthly fouling communities are analyzed in their development stage.

This analysis indicates that the studied period is one of the biologically most aggressive since 1965.

U.D.C. 591.5

Spivak E., R. Bastida, S. G. L'Hoste and H. Adabbo.

FOULING ORGANISMS AT MAR DEL PLATA'S HARBOUR. II. BIOLOGY AND ECOLOGY OF BALANUS AMPHITRITE AND B. TRIGONUS (CRUSTACEA-CIRRIPIEDIA).

LEMIT - ANALES, 3-1975, 41/123 (Serie II, nº 294):

The investigations of the fouling organisms in the port of Mar del Plata are continued by the present study of two other species (Balanus amphitrite and B. trigonus), both highly resistant to antifouling paints.

Attachment cycles, vertical and spatial distribution and general morphometric characteristics of the two barnacles are analyzed; these are fundamental aspects for the biological and ecological knowledge of the local populations of both species. Growth and growth-lines are also considered in this paper. As a result, the theoretical growth-curve of the two studied species was obtained.

Bastida R. y H. E. Adabbo

FIJACION DE FOULING EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA (PERIODO 1969/70)

LEMIT - ANALES, 3-1975, 1/39 (Serie II, nº 293).

Se exponen en este trabajo los datos sobre la fijación de organismos incrustantes en el puerto de Mar del Plata, durante el período diciembre 1969/diciembre 1970. De esta forma se completa el panorama sobre fouling local, que se viene investigando desde 1965.

Se grafican los ciclos de fijación de aquellas especies que, tanto por su abundancia como por su acción deteriorante, son de interés para las investigaciones sobre pinturas antiincrustantes. Se considera también el estado de desarrollo de las comunidades bentónicas de paneles mensuales; esto ha permitido establecer que el estudiado ha sido uno de los períodos biológicamente más agresivos de todos aquellos analizados hasta el presente.

Spivak E., R. Bastida, S. G. L'Hoste y H. Adabbo

LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA. II. BIOLOGIA Y ECOLOGIA DE BALANUS AMPHITRITE Y BALANUS TRIGONUS (CRUSTACEA-CIRRIPIEDIA)

LEMIT - ANALES, 3-1975, 41/123 (Serie II, nº 294).

Prosiguiendo con las investigaciones sobre los organismos incrustantes del puerto de Mar del Plata, se estudian en el presente trabajo otras dos especies (Balanus amphitrite y B. Trigonus) de alta resistencia tóxica.

Sobre ambos cirripedios se determinan sus períodos de fijación, distribución vertical, espacial y características morfométricas generales; todos ellos constituyen aspectos fundamentales para el conocimiento biológico y ecológico de las poblaciones locales de ambas especies. También se estudiaron aspectos referentes al crecimiento y a las marcas correspondientes a los procesos de muda, obteniéndose además la curva teórica de crecimiento de ambos cirripedios.

U.D.C. 667.613:667.622.5

Rascio V., J. J. Caprari, B. del Amo and R. Ingeniero.

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF ANTIFOULING PAINTS' PROPERTIES.
VII. PRELIMINARY STUDY WITH ORGANOMETALLIC TIN AND LEAD COM-
POUNDS.

LEMIT - ANALES, 3-1975, 125/189 (Serie II, nº 295).

By means of raft tests we have studied the antifouling properties of paints prepared with TBTO, TBTF, TPTF and TBTS. That substances were employed alone or associated with cuprous oxide and TPLA. The samples were prepared with chlorinated rubber and vinyl binders.

After a immersion period of 15 months, only three of the paints with TBTF, TPTF or TBTS gave good results. The best antifouling activity correspond to the organotin compounds, associated with cuprous oxide. TPLA is a good reinforcement toxic for paints based on cuprous oxide or in organotins.

U.D.C. 667.613:667.622.5

Rascio V., J. J. Caprari, M. J. Chiesa and R. Ingeniero.

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF ANTIFOULING PAINTS' PROPERTIES.
VIII. FORMULATIONS WITH CHLORINATED RUBBER BINDER.

LEMIT - ANALES, 3-1975, 161/189 (Serie II, nº 296).

Some antifouling formulations with mineral toxicants and with chlorinated rubber binders were studied in this paper. The composition of the binder, the kind of plasticizer and the influence of the additives on the properties of the film, were some of the variables considered.

Paints with good antifouling properties after 12, 15 or 18 months of immersion in raft tests were obtained. Those products were pigmented with cuprous oxide and with cuprous oxide-mercurous arsenate. The partial replacement of the toxicants by calcium carbonate (whiting), do not affect the bioactivity of the film.

Rascio V., J. J. Caprari, B. del Amo y R. Ingeniero.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. VII. ESTUDIO PRELIMINAR SOBRE FORMULACIONES A BASE DE COMPUESTOS ORGANICOS DE ESTAÑO Y DE PLOMO

LEMIT - ANALES, 3-1975, 125/189 (Serie II, nº 295).

Se ha estudiado, mediante ensayos en balsa de 18 meses de duración, el comportamiento de pinturas antiincrustantes elaboradas en base a compuestos orgánicos de estaño: TBTO, TBTF, TPTF y TBTS. Los mismos se usaron solos, asociados con óxido cuproso y con TPLA. Las pinturas se prepararon empleando caucho clorado o resinas vinílicas para la formulación de los correspondientes vehículos.

Sólo tres de las pinturas preparadas exclusivamente con TBTF, TPTF o TBTS se mantienen sin fouling durante un período de 12 a 15 meses. Los mejores resultados se logran cuando estos compuestos están asociados al óxido cuproso. Lo mismo ocurre en el caso del TPLA.

Rascio V., J. J. Caprari, M. J. Chiesa y R. Ingeniero.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. VIII. FORMULACIONES CON VEHICULO A BASE DE CAUCHO CLORADO.

LEMIT - ANALES, 3-1975, 161/189 (Serie II, nº 296).

Como complemento necesario para los esquemas anticorrosivos marinos a base de caucho clorado estudiados en nuestras balsas experimentales, se han desarrollado formulaciones con este material, y pigmentadas con tóxicos minerales. La composición del vehículo, el tipo de plastificante y la influencia de los aditivos son los parámetros de formulación estudiados en este trabajo.

Con las formulaciones de mayor efectividad se ha logrado evitar la fijación de fouling durante 12, 15 y 18 meses. Pinturas a base de óxido cuproso, y con este pigmento reforzado con arseniato mercurioso, muestran excelente bioactividad en los lapsos mencionados. Pueden reemplazarse parcialmente los tóxicos por carbonato de calcio, sin afectar sensiblemente las propiedades antiincrustantes.

U.D.C. 667.622.1

Vetere V., E. Rozados and O. S. Eugeni

EVALUATION OF THE PASSIVATION PROPERTIES OF PAINT PIGMENTS,
BY MEANS OF ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES.

LEMIT - ANALES, 3-1975, 191/207 (Serie II, nº 297).

The passivating properties of the pigments employed in anticorrosion paint formulations, are partially related with their ability to bring soluble ions.

Working with aqueous suspensions of those materials, we have obtained the polarization curves by a potentiokinetic method, and we have used a rapid test by galvanostatic pulses.

The results obtained have established the importance of the chemical nature and solubility of the tested products.

U.D.C. 667.613.75:620.191.7

Bruzzoni, W. O. and A. C. Aznar

COLOR MEASUREMENT OF PAINT FILMS. II. DETERMINATION OF THE
LIMITS OF THE CHROMATIC ALTERATION

LEMIT-ANALES, 3-1975, 209/226 (Serie II, nº 298)

The purpose of this work is to establish the limits of the chromatic alterations in the film of synthetic enamels for exterior use. After normal and accelerated weathering, the alterations in the chromatic and lightness indexes Δa , Δb , ΔL , were periodically recorded by means of an automatic colorimeter.

The maximum values admissible for the different colors are proposed as a contribution to normalization purposes.

Vetere V., E. Rozados y O. S. Eugeni

EVALUACION DEL PODER INHIBIDOR DE PIGMENTOS POR MEDIO DE TECNICAS ELECTROQUIMICAS.

LEMIT - ANALES, 3-1975, 191/207 (Serie II, nº 297).

Las características inhibitoras de los pigmentos anticorrosivos dependen, en algunos casos, de su aptitud para aportar al medio agresivo iones inhibidores de la corrosión. Si ello ocurre, es posible realizar una evaluación de esas propiedades ensayando suspensiones acuosas de los pigmentos.

Se han obtenido, mediante técnicas electroquímicas (trazado de curvas de polarización por vía potenciocinética y un ensayo rápido de pulsos galvanostáticos), respuestas diferenciadas para los distintos pigmentos ensayados.

Los resultados que se presentan, a los que puede asignarse valor semicuantitativo, están de acuerdo con las características de composición y de solubilidad de dichos materiales.

C.D.U. 667.613.75:620.191.7

Bruzzoni W. O. y A. C. Aznar

MEDIDA DE COLOR DE PELICULAS DE PINTURA. II. DETERMINACION DE INDICES LIMITE DE ALTERACION CROMATICA.

LEMIT - ANALES, 3-1975, 209/226 (Serie II, nº 298).

En este estudio se tiene por objetivo fijar límites de alteración cromática para diferentes colores de esmalte para uso exterior; para ello las películas de dichos materiales fueron expuestas a la intemperie y se envejecieron artificialmente en Weather-Ometer. Se establecieron las variaciones de los índices cromáticos y de luminosidad Δa , Δb , ΔL , para distintos períodos empleando un colorímetro Gardner de alta sensibilidad.

Se proponen, a los fines de normalización, los valores máximos de variación que deberían admitirse en los índices cromáticos y de luminosidad.

Este ejemplar se terminó de
imprimir en los Talleres Grá-
ficos del M. O. P., el día 30
de sêtiembre de 1975

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