

# cidepint

ISSN - 0325 - 4186



CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO  
EN TECNOLOGIA DE PINTURAS  
CIC - CONICET

**ANALES 1985**

El Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas es patrocinado actualmente por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

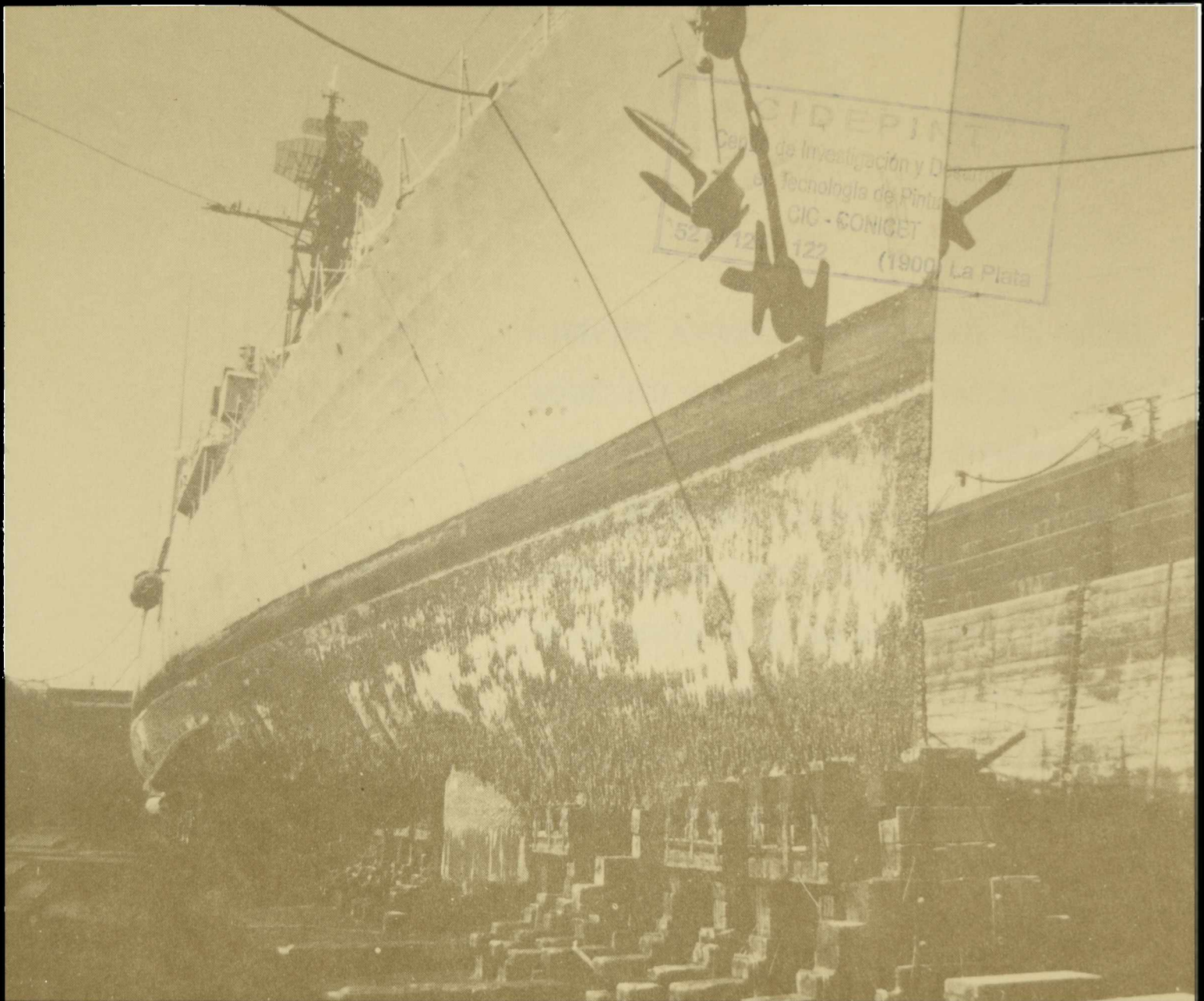
Los objetivos fundamentales de su creación fueron los siguientes: obtener nuevos desarrollos tecnológicos relativos a pinturas y revestimientos protectores, particularmente en aquellos aspectos que puedan resultar de mayor interés desde el punto de vista nacional; formar y perfeccionar investigadores y técnicos; y finalmente, asesorar y prestar asistencia técnica a entidades estatales y privadas, realizar peritajes y efectuar estudios especiales y tareas de control de calidad en los temas de su especialidad.

Desarrolla sus actividades en las siguientes áreas de investigación: estudios electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión; propiedades fisicoquímicas de películas de pintura; propiedades protectoras de películas de pintura; planta piloto; análisis orgánico; química analítica general. Por convenio con el Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero se trabaja también en temas relacionados con incrustaciones biológicas y biodeterioro en medio marino.

Los trabajos de investigación realizados hasta el presente se han publicado en diferentes revistas científicas: Corrosión y Protección; Journal of Coatings Technology; Journal of the Oil and Colour Chemists' Association; Peintures, Pigments, Vernis; Corrosión Marine - Fouling; Revista de la Sociedad Química de México; etc. Aparecen también incluidos en Proceedings de diferentes congresos internacionales.

# cidepint

ISSN - 0325 - 4186



CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO  
EN TECNOLOGIA DE PINTURAS  
CIC - CONICET

**ANALES 1985**

CIDEPINT AGRADECE EXPRESAMENTE EL APOYO ECONOMICO QUE PARA LA REALIZACION DE LOS TRABAJOS QUE CONSTITUYEN EL PRESENTE VOLUMEN .PRESTARON LOS ORGANISMOS PROMOTORES (COMISION DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES Y CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS Y TECNICAS) Y EL SERVICIO NAVAL DE INVESTIGACION Y DESARROLLO (SENID)

---

COMITE DE REPRESENTANTES

---

CIC: Ing. Oscar Roberto Garcé  
CONICET: Ing. Ascensio Carlos Lara

---

DIRECTOR

---

Dr. Vicente J. D. Rascio

---

RESPONSABLES DE AREAS

---

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

Ing. Quím. Alberto C. Aznar  
Propiedades fisicoquímicas de películas de pintura

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

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

Lic. Mirta E. Stupak  
Incrustaciones biológicas

Dr. Reynaldo C. Castells  
Cromatografía

Lic. Raúl Pérez Duprat  
Espectrofotometría

Tco. Quím. Rodolfo R. Iasi  
Absorción Atómica

Editor: CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas.  
52 entre 121 y 122.  
1900 - La Plata  
Argentina

---

I N D I C E

---

- pág. 1            SISTEMAS ANTICORROSIVOS DE ALTO ESPESOR PARA APLICACION POR PULVERIZACION A ALTA PRESION
- J. J. Caprari  
J. Gainza  
C. Lasquibar  
R. D. Ingeniero
- pág. 23            DISPERSION DEL OXIDO CUPROSO EN PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. COEFICIENTES QUE DEFINEN LA FORMA Y EL TAMAÑO DE LAS PARTICULAS
- C. A. Giúdice  
B. del Amo
- pág. 39            RELACIONES ENTRE DIFERENTES PARAMETROS FISICOQUIMICOS DE RECUBRIMIENTOS POLIMERICOS APLICADOS SOBRE SUSTRATOS METALICOS, OBTENIDOS POR MEDIDAS CON CORRIENTE CONTINUA Y CORRIENTE ALTERNA
- A. Di Sarli  
N. G. Toneguzzo  
J. J. Podestá
- pág. 61            ESTUDIO CRITICO DE ALGORITMOS DE CALCULOS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X Y ANALISIS DE ERRORES
- J. F. Meda  
M. Rubio  
R. T. Mainardi  
M. P. Damia
- pág. 79            BIOACTIVIDAD DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES A BASE DE TOXICOS ORGANOESTANNICOS
- J. C. Benítez  
C. A. Giúdice  
V. Rascio
- pág. 103            OBTENCION DE DERIVADOS SOLUBLES DE QUITINA Y QUITOSANO
- B. G. Pión
- pág. 123            PINTURAS ANTIINCRUSTANTES EMULSIONADAS A BASE DE CA-

SEINA

J. J. Caprari  
M. J. Chiesa  
O. Slutzky  
C. Lasquibar

pág. 149

INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE FORMULACION SOBRE LA  
BIOACTIVIDAD DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES EMUL-  
SIONADAS

J. J. Caprari  
O. Slutzky  
M. J. Chiesa  
C. Lasquibar

pág. 173

ESTUDIOS ECOLOGICOS SOBRE LAS COMUNIDADES INCRUSTAN-  
TES DE LA CENTRAL ELECTRICA NECOCHEA (PUERTO QUEQUEN,  
ARGENTINA)

G. Brankevich  
R. Bastida  
D. Martínez



# SISTEMAS ANTICORROSIVOS DE ALTO ESPESOR PARA APLICACION POR PULVERIZACION A ALTA PRESION\*

J. J. CAPRARI\*\*, J. GAINZA\*\*\*, C. LASQUITAR\*\*

Y R. D. INGENIERO\*\*

\* Una comunicación sobre este trabajo fue presentada al III Congreso Nacional y I Iberoamericano de Corrosión y Protección, Madrid, 1983

\*\* CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIC-CONICET).

\*\*\* CETMIC, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CIC-UNLP-CONICET).



---

## SUMMARY\*

---

The behaviour of protective systems is influenced by several factors, the most important being the preparation of the metallic surface, the thickness of the film, the environmental conditions during application and the characteristics of the aggressive media to which the scheme will be exposed.

The behaviour of the protective scheme is studied on pickled steel plates (with and without welding beads), sanded to a Sa 2<sup>1/2</sup> degree of the Swedish Standard SIS 05 59 00-1967, which correspond to a second quality finishing according BS-4243 or SSPC-SP 10.

Anticorrosive action of priming paints was improved by means of a passivating pretreatment, such as a vinyl wash-primer (Standard SSPC-PT 3-64-Mil-P 15328 B, formula 117), which characterizes by combining the phosphating and the passivation processes in a single operation.

The results were compared with those obtained for the same schemes applied directly on sanded steel plates.

Pigmentation variations were applied on bottom anticorrosive products by using soluble inhibiting pigments, such as zinc tetrochromate and other increasing the barrier effect (mixture of basic lead sulfate with aluminium powder).

The binders were binary, in which case they were composed by a main resin (chlorinated rubber 10 cP) and a plasticizer (chlorinated paraffin 42 per cent), or ternary, in which the two former constituents were added to another resin, chlorinated paraffin 70. This resin replaces about 15 per cent of the main resin, thus making the film harder and water resistant; elasticity was reduced without affecting the service behaviour and lowering the final cost of the product.

The painting scheme included inert intermediate paints, formulated with ferric oxide as main pigment in one case and with titanium dioxide in the other, supplemented with micronized talc and barytes. The economic factor has also been taken into account, since the two variables mentioned show highly different costs.

The total thickness was attained by means of two different schemes, while the thickness of the film for each one of the components of the scheme is that corresponding with the one obtained for high rugosity peaks, through parameter R<sub>m</sub>, indicating the maximum distance between the peak and the adjacent valley.

Concerning the rheological behaviour of the samples under analysis, the corresponding curves were drawn, since paints were formulated to be applied by means of airless spray method.

The following conclusions can be made from the results obtained:

a) The use of pre-concentrates in the elaboration process provided more homogeneous products, thus accelerating manufacturing operations and allowing the use of less costly equipment in the dissolution step.

b) The painting schemes applied on steel plates, both with and without welding beads, the anticorrosive primers with soluble inhibiting pigments as zinc tetroxychromate, gave better results than those formulated with lead basic sulfate-aluminium powder. These results were verified for both binary and ternary binders.

c) The use of a vinyl wash-primer improved the behaviour of paints based on lead basic sulfate-aluminium powder with a ternary binder, with similar results for painting schemes involving one or two coats of anticorrosive paint. The additional cost caused by the incorporation of the vinyl wash-primer to the scheme is compensated by a lower investment in bottom anticorrosive paint.

d) Equivalent results were obtained for paint formulations based on zinc tetroxychromate, both with binary and ternary binders, since pigment composition had greater influence. Results obtained were interesting considering that the main resin (chlorinated rubber) has been replaced by chlorinated paraffin 70, reducing the cost of the paints but not modifying their principal properties.

e) Composition of the binder is a very important parameter in paint formulations based on lead basic-sulfate aluminium powder; ternary binders provided better results than the binary ones.

f) There were no important differences between the results obtained with the different intermediate paints tested, both comparing different binders and anticorrosive pigments of the primers.

\* Caprari, J. J., Gainza, J., Lasquibar, C. & Ingeniero, R. D.- High build anticorrosive systems for airless spray. CIDEPINT-Anales, 1, 1985.

---

## INTRODUCCION

---

El comportamiento de los sistemas protectores está influenciado por diversos factores, entre los que se cuentan como más importantes la preparación de superficie, composición de la pintura, espesor de película, condiciones ambientales durante la aplicación y características del medio agresivo al que va a estar expuesto el esquema.

Los estudios realizados respecto a la preparación de superficies, indican que hay que prestar especial atención a este parámetro, como así también al estado inicial de la chapa, que puede sufrir deterioro durante el almacenaje (<sup>1</sup>), y a la existencia de discontinuidades sobre la superficie (como cordones de soldadura) que pueden dar lugar a problemas particulares en esa zona (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>).

Debe ser considerado el empleo de pretratamientos de base ("wash-primer" vinílico), que producen una capa pasivante de poco espesor sobre la superficie del panel, ya que han demostrado que contribuyen a mejorar el poder protector del sistema.

De la composición de las imprimaciones e intermediarios inertes empleados depende la vida útil del esquema protector y se considera que deben combinar capacidad anticorrosiva (empleo de pigmentos inhibidores) con efecto barrera (alta impermeabilidad). Ambos se complementan para conformar el mecanismo protector del esquema aplicado.

Por razones técnico-económicas ha tomado significación el espesor de cada capa aplicada y el del sistema en su conjunto. El acero recién elaborado y sin exposición a la intemperie tiene una cierta rugosidad, la que se incrementa durante el período de almacenaje al aire libre o por la limpieza por arenado o granallado; los valores de rugosidad que se pueden alcanzar oscilan entre 50-100  $\mu\text{m}$ .

Si se tiene en cuenta que se debe dar un espesor mínimo de 125  $\mu\text{m}$  sobre los picos para lograr adecuada protección (<sup>4</sup>), lo real entonces es que hay que aplicar por lo menos entre 175 y 225  $\mu\text{m}$  para asegurar el buen comportamiento del sistema. Estos espesores pueden lograrse con una única mano, a niveles económicamente rentables, mediante el uso de pinturas de alto espesor (lo que disminuye la incidencia de la mano de obra) aplicadas mediante pulverización a alta presión ("airless spray") con lo que se facilita la tarea de pintado y se incrementa la velocidad operativa.

En este trabajo se estudia el comportamiento que han tenido diferentes pinturas que constituyen distintos esquemas de pintado, elaboradas a base de caucho clorado como resina constituyente del

**TABLA I**  
**Esquemas de pintado empleados en los ensayos en balsa experimental\*\***

Función dentro del esquema	Esquema I		Esquema II	
	Número de capas	Espesor promedio ( $\mu\text{m}^*$ ) Mínimo Máximo	Número de capas	Espesor promedio ( $\mu\text{m}^*$ ) Mínimo Máximo
Imprimación anticorrosiva de alto espesor	1	53,0 63,0	2	110,0 123,0
Pinturas intermedias inertes de alto espesor	3	273,0 284,0	2	183,0 193,0
Pintura antiincrustante	2	124,0 133,0	2	124,0 134,0
Número total de capas	6	—	6	—
Espesor final ( $\mu\text{m}$ )	—	450,0 480,0	—	420,0 450,0

\* Expresado como pintura aplicada sobre el valor del pico máximo

\*\* Rugosidad superficial máxima del panel de ensayo ( $R_m$ ): promedio:  $27,0 \mu\text{m}$

ligante, con grado de plastificación y composición de la pigmentación variables, como así también la influencia de los parámetros superficiales ya mencionados precedentemente y el esquema de pintado empleado. Dado que su aplicación se realiza mediante soplete sin aire comprimido, sus características reológicas tienen particular importancia y han sido objeto de un detenido análisis.

---

## VARIABLES ESTUDIADAS

---

Dado que el estado y características de la superficie metálica influyen sobre la vida útil en servicio de un sistema anticorrosivo, se estudia el comportamiento del esquema protector sobre chapa doble decapada (con y sin cordón de soldadura), arenada a grado Sa2 1/2 de la norma Sueca SIS 05 59 00-1967, que corresponde al acabado de segunda calidad según BS-4243 o SSPC-SP 10.

Se busca incrementar la acción anticorrosiva de los productos de fondo mediante el empleo de un pretratamiento pasivante, tal como un "wash-primer" vinílico (normas SSPC-PT 3-64 y Mil-P 15328 B, fórmula 117), que se caracteriza por combinar el proceso de fosfatizado y pasivado en una sola operación. Los resultados se comparan con los obtenidos para los mismos esquemas aplicados directamente sobre chapa arenada.

La composición de las diferentes formulaciones que forman parte del esquema de pintado influye decisivamente sobre el comportamiento en servicio. Se realizan variantes de pigmentación en los productos anticorrosivos de fondo, empleando pigmentos inhibidores solubles como el tetroxicromato de cinc y otros que incrementan el efecto barrera como la mezcla de sulfato básico de plomo con polvo de aluminio.

Los ligantes pueden ser binarios, en cuyo caso están compuestos por una resina principal (caucho clorado 10cP) y un plastificante (parafina clorada 42) o ternarios donde a los dos constituyentes mencionados precedentemente se agrega una resina de carga (parafina clorada 70). La resina de carga reemplaza alrededor de un 15 por ciento de la principal, lo que confiere a la película mayor dureza e impermeabilidad, disminuye su elasticidad sin afectar el comportamiento en servicio y baja el costo final del producto.

El esquema de pintado incluye pinturas intermedias inertes, empleando como pigmento principal óxido férrico artificial en un caso y bióxido de titanio en el otro, complementados con talco micronizado como extendedor y barita como carga en ambos casos. De esta forma también se ha tenido en cuenta el factor económico, ya que las dos variantes mencionadas precedentemente tienen costos bien diferenciados.

**TABLA II**  
**Composición de las imprimaciones anticorrosivas e intermedios inertes**  
**empleados en las experiencias \***

Muestra	Imprimaciones anticorrosivas					Intermedios inertes				
	BT-1	TT-1	BS-1	TS-1	8-11	T-12	8-21	T-22		
Ligante (%)	25,0	26,6	25,0	26,6	25,6	27,2	25,9	28,1		
Caucho clorado 10 cP	66,4	50,0	66,4	52,3	70,7	50,0	70,7	50,2		
Parafina clorada 42	33,6	16,9	33,6	17,2	29,3	16,9	29,3	17,4		
Parafina clorada 70	—	33,1	—	30,5	—	33,1	—	32,4		
Pigmento (%)	31,6	30,1	37,6	36,2	31,2	30,8	28,7	29,7		
Tetroxidato de cinc	45,9	48,2	—	—	—	—	—	—		
Sulfato básico de plomo	—	—	44,1	37,6	—	—	—	—		
Oxido férrico artificial	11,1	11,6	21,0	16,8	55,4	56,2	—	—		
Aluminio	—	—	26,3	28,8	—	—	—	—		
Talco micronizado	11,7	20,6	—	—	—	—	16,4	16,5		
Bióxido de titanio	—	—	—	—	—	—	31,4	30,3		
Barita	19,6	19,6	18,5	16,8	44,6	43,8	52,3	53,2		
Disolventes y diluyentes (%)	41,8	41,7	35,8	35,6	41,4	40,2	43,2	40,0		
Xileno	80,2	80,1	80,4	80,1	80,0	79,9	79,6	80,0		
Hidrocarburo aromático C-9	19,8	19,9	19,6	19,9	20,0	20,1	20,4	20,0		
Aditivos:										
Aceite ricino hidrogenado	1,6	1,6	1,6	1,6	1,8	1,8	1,6	1,6		
Aceite soja epoxidada	—	—	—	—	—	—	0,6	0,6		
PVC (%)	32,7	33,0	32,4	32,2	27,8	27,3	29,6	29,6		
Sólidos en volumen (%)	36,8	36,9	40,4	40,5	36,4	37,2	36,5	39,0		

\* g/100 g

El espesor total de película se ha logrado mediante dos esquemas diferentes, que se detallan en la Tabla I. El espesor de película de cada uno de los componentes del esquema es el correspondiente al obtenido sobre los picos máximos de rugosidad, mediante el parámetro  $R_m$  que indica la distancia máxima existente entre pico y valle adyacente, cuyo valor es de  $27 \mu\text{m}$  (promedio de diez determinaciones).

Respecto al comportamiento reológico de las muestras ensayadas, se realizaron las curvas correspondientes a cada una de ellas, ya que las mismas estaban destinadas a ser aplicadas con soplete sin aire comprimido. Si bien es cierto que los valores obtenidos no dan idea del comportamiento de las muestras a altos esfuerzos de corte, experiencias anteriores demuestran que son válidos para prever el comportamiento o tendencia al "cortinado" durante el secado de la película sobre superficies verticales.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

Las pinturas, cuya composición se indica en la Tabla II, se prepararon en dos etapas: a) dispersión en aparato Cowles de alta velocidad y b) molienda en molino de arena, empleando bolillas de silicocuarcita en forma de mezcla de alta eficiencia.

Las muestras así obtenidas fueron aplicadas sobre paneles de acero doble decapado, de  $300 \times 400 \times 1,5 \text{ mm}$ , con y sin pretratamiento de "wash-primer" vinílico, por medio de un soplete sin aire comprimido, relación de compresión 40:1 y boquilla de carburo de tungsteno 18-40 colocada sobre cabezal autolimpiante para facilitar la operación.

Como pintura antiincrustante se empleó una formulación oleo-resinosa de eficacia comprobada en ensayos anteriores de larga duración<sup>(5)</sup>. Los paneles fueron expuestos durante 24 meses en las aguas del puerto de Mar del Plata, lo que incluye dos períodos de fouling intenso correspondientes al verano.

Las determinaciones de las características reológicas de las muestras ensayadas se realizó mediante un viscosímetro Brookfield modelo LVT, graficándose los valores obtenidos para realizar la curva de ascenso y descenso y empleando los mismos para el cálculo de los principales parámetros reológicos involucrados.

**TABLA III**  
**Variación relativa de la relación sólidos/disolventes durante las diferentes etapas de elaboración**

Operación	Forma de agregado	Sólidos en volumen (ml)		Volumen de mezcla solventes/diluyentes (ml)		Relación sólidos/disolventes (S/D) en volumen	
		Binarios	Ternarios	Binarios	Ternarios	Binarios	Ternarios
<b>Elaboración del ligante:</b>							
Caucho clorado 10 c.P.	Solución (50 %)	11,5	8,8	20,7	15,9	0,55	0,55
Parafina clorada 70	Solución (65 %)	—	5,6	—	5,5	—	0,67
Parafina clorada 42	Solución (50 %)	6,5	4,2	8,6	5,5	0,61	0,69
Soja epoxidada	Solución (50 %)	0,6	0,6	0,6	0,7	0,62	0,69
<b>Dispersión del pigmento:</b>							
Talco	Sólido	1,9	2,0	—	—	0,67	0,75
Bióxido de titanio	Sólido	2,3	2,3	0,6	0,3	0,74	0,84
Barita	Sólido	3,4	2,5	—	—	0,86	0,93
Molienda	—	—	—	0,7	0,3	0,84	0,92
Agregado agente tixotrópico	Gel (15 %)	1,8	1,9	10,6	10,3	0,67	0,72

---

## DISCUSION DE RESULTADOS

---

### TECNOLOGIA DE ELABORACION

En general, los procesos de elaboración llevados a cabo en anteriores experiencias, incluyen la siguiente secuencia de operaciones: disolución del polímero, agregado del plastificante (si el ligante es binario) o disolución de la resina de carga e incorporación del plastificante (si el ligante es ternario), agregado del agente humectante, dispersión de los pigmentos, luego la incorporación del gelante y, finalmente, el ajuste de viscosidad.

Este método puede mejorarse si se trabaja en determinadas etapas con preconcentrados, tales como los del polímero, resina de carga, plastificante y humectantes. De estos componentes, las soluciones correspondientes al polímero y a la resina de carga son las de mayor viscosidad y tendencia a la retención de aire. Por ello, el trabajar con preconcentrados es interesante ya que permite un cierto estacionamiento de la solución con pérdida del aire retenido, el que de esta manera no es transferido a la película como ocurriría si el mismo no es expulsado antes que la pintura sea tixotrópica (<sup>6</sup>).

Por otra parte, el equipo necesario para producir un preconcentrado es de menor costo, ya que la operación puede realizarse con mezcladores comunes de alta velocidad en lugar de los clásicos "disolvers" o mezcladores de cavitación. Además el estacionamiento permite la dispersión completa de los grumos o partículas de sólidos y facilita las operaciones de elaboración al reemplazar parte del movimiento de sólidos por líquidos, de una mayor facilidad de transvase.

En la Tabla III se indica cada una de las fases de elaboración, tomando como ejemplo una muestra a base de ligante binario (B-21) y otra a base de ligante ternario (T-22). En la misma no se incluye un cinco por ciento de disolvente de la muestra original, que se reserva para un eventual ajuste de la viscosidad, para mejorar las condiciones de aplicación, y un diez por ciento que se reserva para el ajuste de la viscosidad del producto terminado luego de 24 horas, que es cuando se alcanza el mayor grado de tixotropía.

Es así que con el disolvente restante disponible, parte del cual se incorpora durante la elaboración del ligante a partir de preconcentrados, la relación sólidos/disolventes en volumen, en la operación de dispersión varía entre 0,86 y 0,93 de acuerdo a la composición de la fase formadora de película. Este valor permite llegar, regulando la cantidad de perlas agregadas, a la relación 1:1 en volumen de base de carga/elementos molturadores, indicada por ciertos autores como ideal.

TABLA IV  
Cuadro de valores de algunos parámetros reológicos de las muestras

Muestras	Velocidad del rotor (rpm)	Velocidad de corte (seg <sup>-1</sup> )	Esfuerzo de corte (dinas · cm <sup>-2</sup> )	Viscosidad		Condiciones de trabajo para obtener valores B		Coeficiente B de tixotropía (poises)
				Aparente (poises)	Plástica (poises)	Rpm rotor	Velocidad de corte (seg <sup>-1</sup> )	
<b>Imprimaciones anticorrosivas:</b>								
BS-1	60	12.57	43.982	35.0	23.0	60	12.57	160.84
TS-1	60	12.57	43.354	34.5	21.0	60	12.57	99.22
BT-1	60	12.57	40.840	32.5	22.3	60	12.57	52.22
TT-1	60	12.57	43.354	34.5	17.0	60	12.57	31.33
<b>Intermediarios inertes:</b>								
B-11	30	6.28	29.790	23.7	15.8	30	6.28	0.20
T-12	60	12.57	82.058	65.3	21.8	30	6.28	283.08
B-21	60	12.57	23.883	30.0	15.8	60	12.57	0.40
T-22	60	12.57	34.557	27.5	12.0	60	12.57	10.44

Por otra parte, con la fase ligante bien dispersada y suficientemente homogeneizada, la humectación del pigmento se realiza en condiciones óptimas como para que la capa de ligante adsorbida por las partículas sea homogénea.

#### ASPECTOS REOLOGICOS

Las propiedades de flujo durante la aplicación, son gobernadas por los componentes que se encuentran en mayor proporción dentro de la formulación, es decir ligante, pigmento y disolventes, ya que esta operación se produce a valores elevados de velocidad de corte (7).

A bajas velocidades de corte, las condiciones son controladas por las características coloidales del ligante, la floculación del pigmento y el tipo y cantidad de aditivo reológico agregado.

Es así que el formulador sólo necesita ajustar las relaciones ligante-pigmento-disolvente para regular las condiciones de aplicación, pero esto no asegura alcanzar la viscosidad necesaria para lograr las condiciones deseadas de nivelación y resistencia al chorreado durante el secado de la película.

La contribución que realizan al valor de la viscosidad final los componentes mencionados precedentemente son mínimos comparados con el incremento que se logra por el agregado de aditivos tixotrópicos. Es por ello que éstos son los que regulan el comportamiento en la región de las bajas velocidades de corte.

Lo ideal (y en la práctica es lo que realmente debe ocurrir) es que el formulador pueda conseguir un producto de comportamiento óptimo en ambas regiones, mediante el correcto balance de los componentes. Sería entonces necesario contar con un viscosímetro que permitiera obtener valores a velocidades de corte bajas y altas para poder evaluar correctamente las características del producto con ambas condiciones; si bien estos aparatos existen y han sido desarrollados por la tecnología moderna, en muchos casos su costo los coloca fuera del alcance de la pequeña y mediana industria.

Se puede recurrir entonces a una solución alternativa: realizar el ajuste de las condiciones de aplicación por medio de un ensayo práctico con el equipo empleado normalmente y controlar el nivelado y la tendencia al chorreado mediante un viscosímetro útil a bajas velocidades de corte, tal como el Brookfield LVT.

Mediante este instrumento se han trazado las diferentes curvas de flujo de los materiales ensayados; las mismas se han realizado partiendo de la velocidad de rotor  $n$  más baja posible y llegando hasta la más alta que permitiera su entrada en la escala y la lectura de  $L$  divisiones. Entonces, para cada valor de  $n$  se trató de leer el valor de  $L$  más alto, dentro de las limitaciones de exactitud que establece un cambio manual de velocidad y el freno de la rotación que es necesario realizar en las velocidades mayores. Se

**TABLA V**  
**Comportamiento anticorrosivo de los esquemas protectores aplicados sobre probetas sin cordón de soldadura**

	ESQUEMA DE PINTADO									
	1 AC - 3 II					2 AC + 2 II				
	B-11	T-12	B-21	T-22	B-11	T-12	B-21	T-22		
<b>Intermedia inerte</b>										
<b>Arenado:</b>										
BS-1	4	0	0	0	2	0	0	0	0	0
TS-1	7	8	1	2	7	6	7	7	7	7
BT-1	8	10	7	10	10	9	7	10	10	10
TT-1	7	10	10	8	3	9	10	5	5	5
<b>Arenado + W. Primer:</b>										
BS-1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
TS-1	6	6	10	6	6	6	9	8	8	8
BT-1	10	7	9	7	8	7	10	8	8	8
TT-1	10	10	10	8	7	6	7	6	6	6

trazaron así los dos tramos clásicos de la curva: el ascendente y el descendente.

Esto permite que, considerando idealmente como una recta el tramo descendente de la curva de flujo se pueda calcular la viscosidad plástica. La viscosidad aparente se ha obtenido para cada muestra a la máxima velocidad de giro en rpm, en función del tiempo. El coeficiente B de tixotropía es el definido por Green y Weltman (8) mediante la ecuación:

$$B = \frac{U_1 - U_2}{\ln t_2/t_1}$$

donde  $U_1$  es la viscosidad plástica observada para un intervalo de tiempo  $t_1$  y  $U_2$  es el mismo valor observado para un tiempo  $t_2$ .

Con los valores obtenidos y ya definidos se ha confeccionado la tabla que permite establecer comparaciones entre los diferentes materiales ensayados e informa de los valores de viscosidad a bajas velocidades de corte (Tabla IV).

El grado de tixotropía está dado para cada muestra por el valor del coeficiente B, aunque se puede obtener comparando entre los diferentes productos el área del ojal que forman los tramos ascendente y descendente de la curva de flujo. Esta comparación puede realizarse ya que en un gráfico  $\tau$  (esfuerzo de corte sobre la pared del rotor) -  $D$  (velocidad de corte) el área entre la curva, el eje  $D$

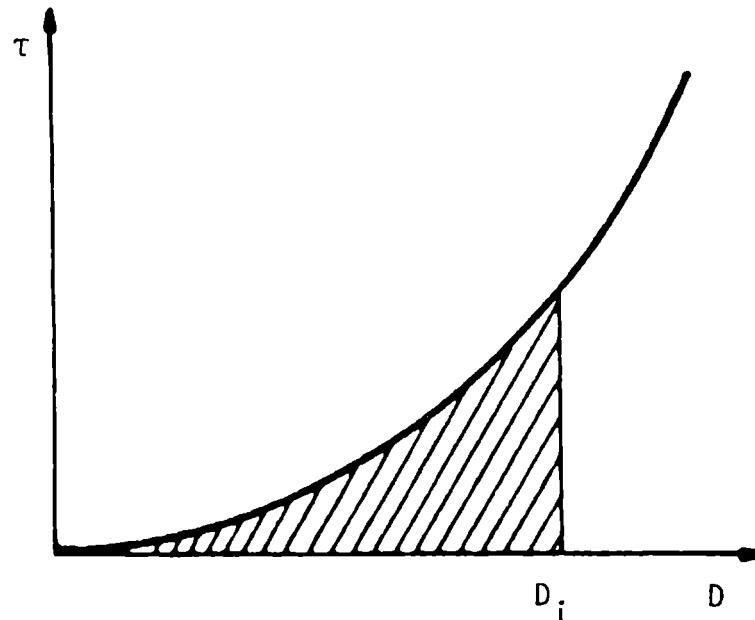


Fig. 1.- Gráfico  $\tau$ - $D$  empleado para determinar la potencia consumida hasta alcanzar la velocidad de corte

**TABLA VI**  
**Comportamiento anticorrosivo de los esquemas protectores**  
**aplicados sobre probetas con cordón de soldadura**

	ESQUEMA DE PINTADO							
	1 AC + 3 II				2 AC + 2 II			
	B-11	T-12	B-21	T-22	B-11	T-12	B-21	T-22
Intermedia Inerte								
<b>Arenado:</b>								
BS-1	0	0	4	1	4	0	2	1
TS-1	1	3	0	6	2	6	7	1
BT-1	10	10	10	9	6	8	7	6
TT-1	8	10	7	7	8	10	9	10
<b>Arenado + W. Primer:</b>								
BS-1	4	4	2	1	2	4	4	4
TS-1	6	10	7	10	9	7	5	4
BT-1	7	10	7	10	7	7	7	6
TT-1	6	6	10	6	8	10	9	6

y una ordenada que pase por el punto  $D_i$ , es proporcional a la potencia consumida para llegar hasta la velocidad de corte  $D_i$  partiendo de cero (Fig. 1).

De este modo, la superficie del ojal entre ambos tramos sería proporcional al grado de decaimiento tixotrópico experimentado por la sustancia y la constante de proporcionalidad sería, para este caso, la recíproca del volumen del rotor. Es así que, dentro de los límites de error establecidos por el instrumento, los valores de  $B$  coinciden aceptablemente con la observación del área del ojal; dicho valor es mayor para las muestras BS-1 y TS-1 (Fig. 2A y 2B, respectivamente) que para BT-1 y TT-1 (Fig. 3A y 3B, respectivamente). Las curvas para los intermediarios inertes muestran resultados similares cuando se comparan los valores de  $B$  para las muestras B-21 y B-11 (Fig. 4B y 5B), respecto a T-12 y T-22 (Fig. 4A y 5A). Asimismo se puede inferir que la muestra T-12 es la de mayor tixotropía de las ocho ensayadas en este trabajo.

#### COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO

Los resultados obtenidos en los ensayos en servicio de larga duración se indican en la Tabla V para las probetas sin cordón de soldadura y en la Tabla VI para las que tienen cordón aplicado.

Analizando los valores, se puede notar que, en general, las muestras anticorrosivas de fondo de mejores resultados son aquéllas pigmentadas con tetroxicromato de cinc-óxido férrico, tanto en los casos en que se las formula con ligante binario (caucho clorado 10 cP-parafina clorada 42) como cuando se emplea ligante ternario (caucho clorado 10 cP-parafina clorada 42-parafina clorada 70).

Se obtiene un mejor comportamiento de todos los sistemas protectores cuando se aplican sobre la superficie pretratada con "wash-primer" vinílico, observándose que la presencia de una película de la mencionada imprimación reactiva contribuye a aumentar la capacidad anticorrosiva de las muestras pigmentadas con sulfato básico de plomo-aluminio, en especial aquéllas formuladas con ligantes ternarios.

En lo referente a la influencia de la composición del intermediario inerte, la misma no parece tener una importancia decisiva sobre el comportamiento total del esquema. Los resultados obtenidos son similares para la pigmentación a base de óxido férrico-talco-barita que las que contienen bióxido de titanio-talco-barita, independientemente de la composición del ligante.

Analizando los resultados en función del esquema protector, se puede observar que es superior la protección anticorrosiva del sistema cuando se aplica sólo una capa de pintura anticorrosiva de fondo (50-60  $\mu\text{m}$  de espesor) y se completa el espesor mediante mayor número de capas de intermediario inerte de tal forma de incrementar la impermeabilidad del sistema.

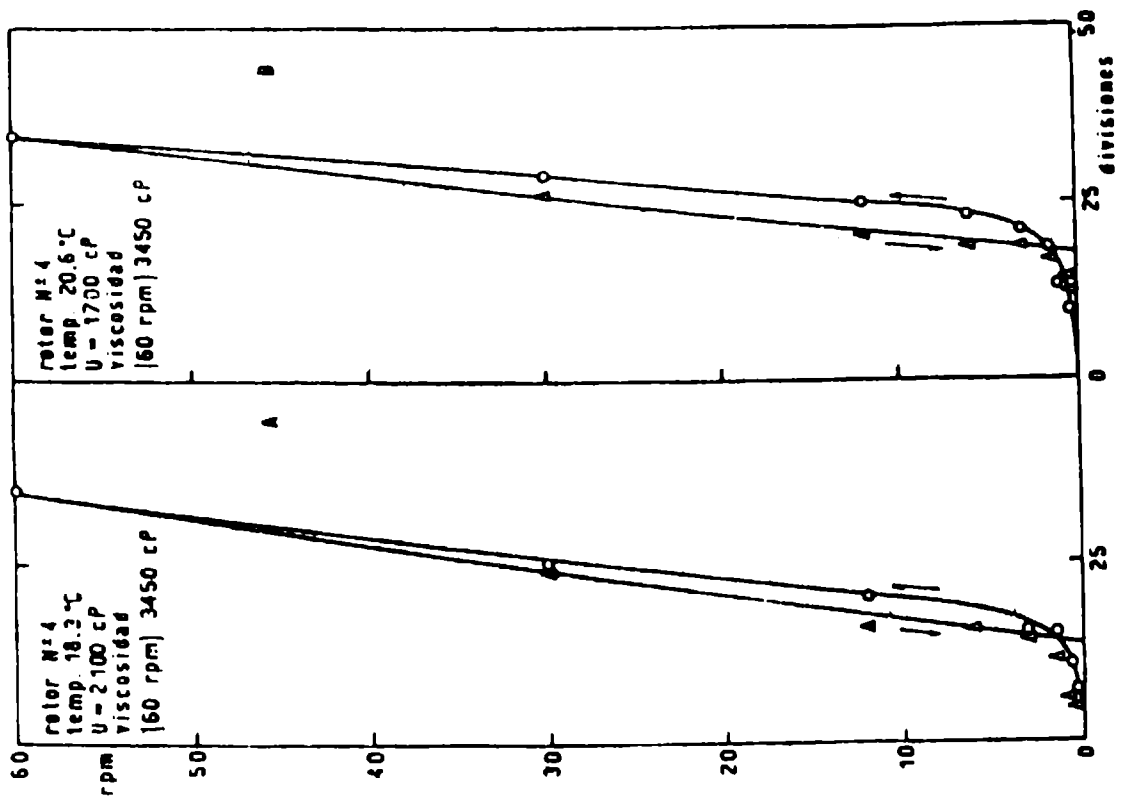


Fig. 3.- Curvas correspondientes al comportamiento reológico de las muestras BT-1 (A) y TT-1 (B)

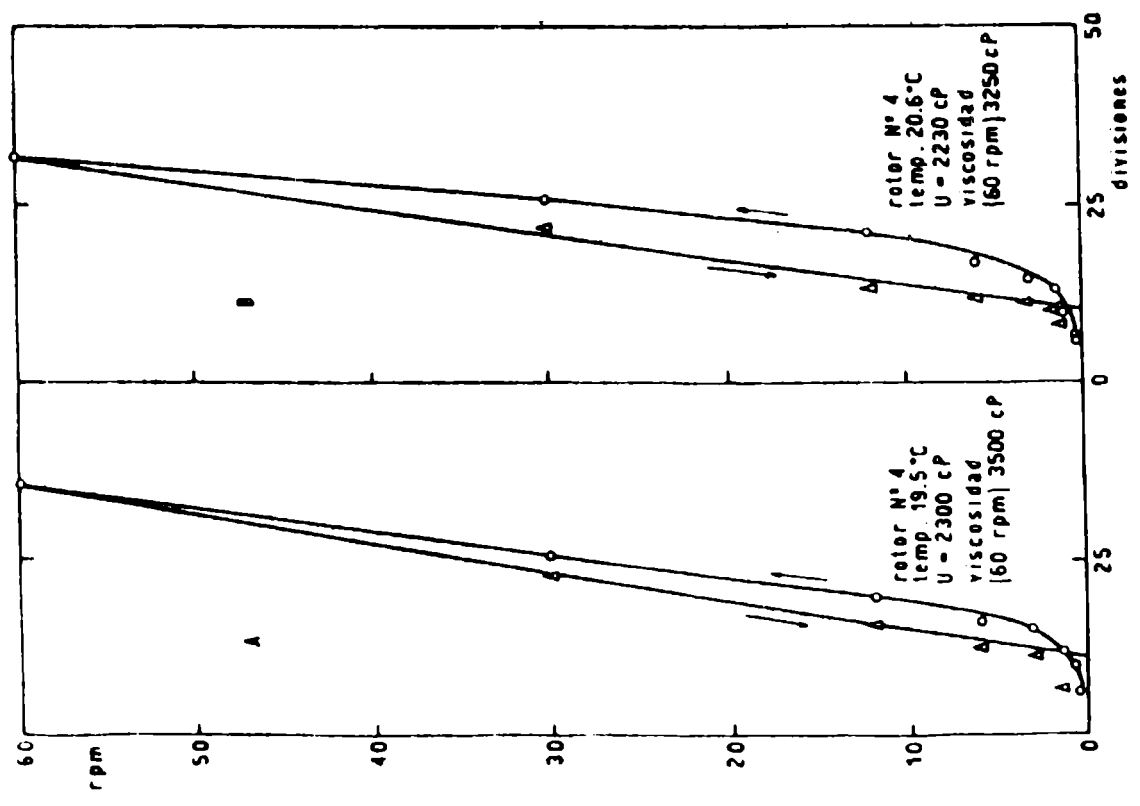


Fig. 2.- Curvas correspondientes al comportamiento reológico de las muestras BS-1 (A) y TS-1 (B)

Estos resultados confirmarían los obtenidos en nuestro laboratorio en el sentido de que tiene importancia sólo el pigmento anticorrosivo que está en contacto directo con la superficie metálica y que las capas adicionales sólo aumentarían el costo del esquema protector sin mejorar el comportamiento.

Por último es necesario remarcar que el cordón de soldadura aplicado no ha tenido influencia sobre los resultados, debido probablemente a su poca altura y rugosidad. No es posible aplicar un cordón de mayor tamaño por el reducido espesor (1,5 mm) que tiene el panel que se emplea en las experiencias.

---

## CONCLUSIONES

---

1. El empleo de preconcentrados en la fabricación permite obtener productos más homogéneos, acelerando las operaciones de elaboración y permitiendo el empleo de equipos de menor costo en la etapa de disolución.

2. Tanto en los esquemas de pintado aplicados sobre chapa con y sin cordón de soldadura, las imprimaciones anticorrosivas a base de pigmentos inhibidores solubles, como el tetroxicromato de cinc, dan mejores resultados que las formuladas con sulfato básico de plomo-aluminio. Estos resultados se verifican tanto en los ligantes binarios como ternarios.

3. El empleo de "wash primer" vinílico mejora el comportamiento de las pinturas a base de sulfato básico de plomo-aluminio con ligante ternario, obteniéndose resultados similares para los esquemas de pintado que tienen una o dos capas de pintura anticorrosiva. El incremento de costo por aplicación del "wash primer" se ve compensado por la menor inversión en pintura anticorrosiva de fondo.

4. En las pinturas formuladas con tetroxicromato de cinc, se obtienen resultados equivalentes tanto con ligantes binarios como ternarios, ya que tiene mayor influencia la composición del pigmento. Los resultados son promisorios, ya que se reemplaza parte del caucho clorado por una parafina clorada sólida que actúa como resina de carga y que, por su menor costo y alta proporción en las formulaciones incide disminuyendo el precio final del producto.

5. En las pinturas formuladas con sulfato básico de plomo-aluminio tiene mucha importancia la composición del ligante empleado, ya que se obtienen mejores resultados con ligantes ternarios que con binarios.

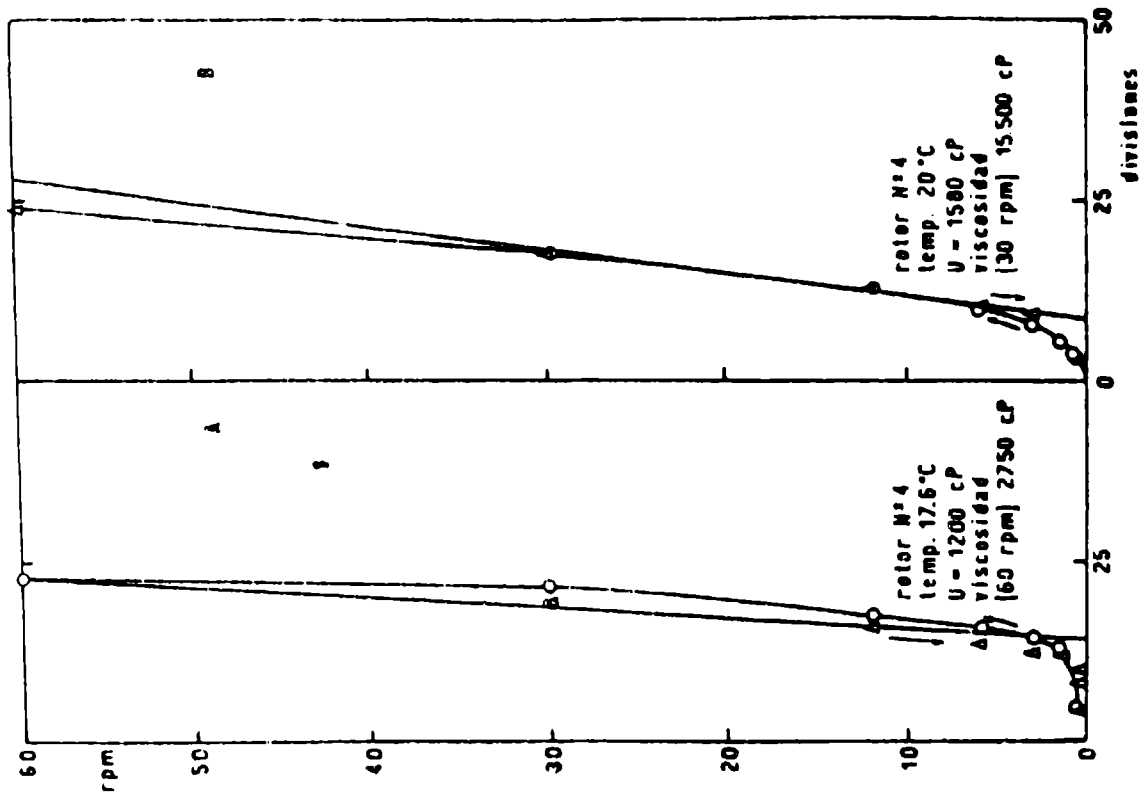


Fig. 5.- Curvas correspondientes al comportamiento reológico de las muestras T-22 (A) y B-11 (B)

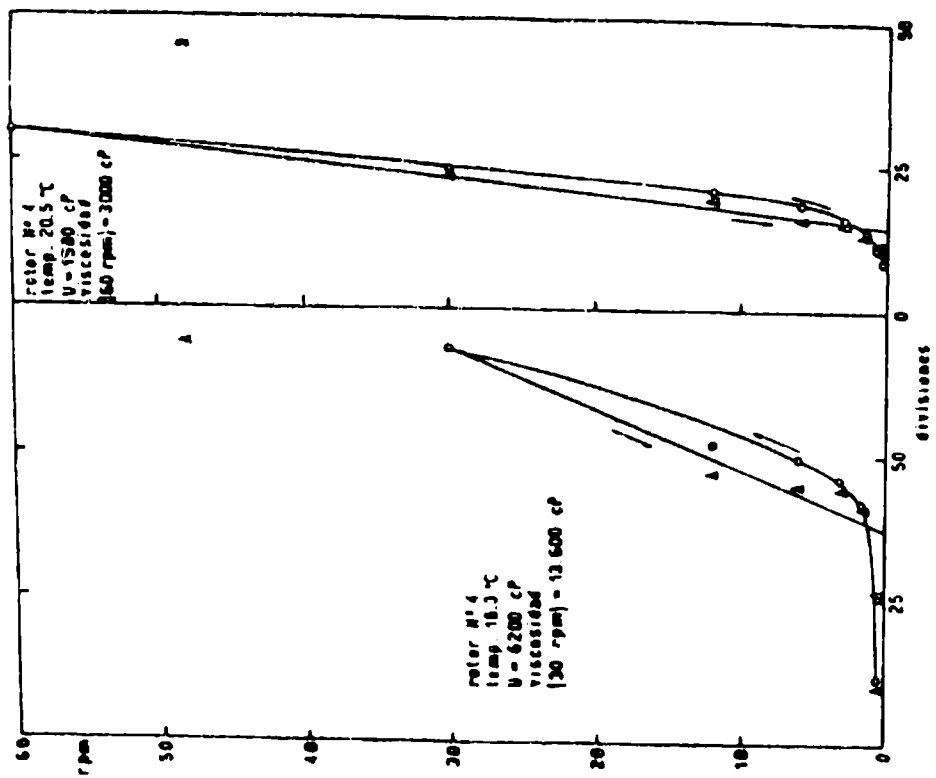


Fig. 4.- Curvas correspondientes al comportamiento reológico de las muestras T-12 (A) y B-21 (B)

6. No existen diferencias significativas entre los resultados que se obtienen para las distintas pinturas intermediarias inertes, tanto en la comparación entre ligantes cuanto entre pigmentaciones anticorrosivas, lo que establece una clara ventaja en favor del uso de aquellas formulaciones de menor costo.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- (<sup>1</sup>) Caprari, J., Morcillo, M., Feliú, S.- CIDEPINT-Anales, 169, 1979.
- (<sup>2</sup>) Caprari, J., Morcillo, M., Feliú, S.- CIDEPINT-Anales, 203, 1979.
- (<sup>3</sup>) British Ship Research Association.- Recommended Practice for the Protection and Painting of Ships. London, 111, 1973.
- (<sup>4</sup>) Rascio, V., Caprari, J. J.- LEMIT-Anales, 4, 111, 1969.
- (<sup>5</sup>) Rascio, V., Caprari, J. J.- LEMIT-Anales, 4, 159, 1973.
- (<sup>6</sup>) ICI, Mond Division.- Pinturas para Acero. Catálogo general, 1979.
- (<sup>7</sup>) Patton, T.- Paint Flow and Pigment Dispersion. J. Wiley & Sons, Canada, 1979.
- (<sup>8</sup>) Green, H., Weltman, N.-Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 167, 1946.



DISFERSION DEL OXIDO CUPROSO EN PINTURAS ANTIINCRUSTANTES  
COEFICIENTES QUE DEFINEN LA FORMA Y EL TAMAÑO  
DE LAS PARTICULAS

C. A. GIUDICE\* Y B. DEL AMO\*\*

\* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y  
Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT.

\*\* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.



---

## SUMMARY\*

---

Generally, the fine pigment particles are joined in cluster form (aggregates) due to their high superficial forces.

The primary objective in the print preparation is to incorporate the pigment into a liquid vehicle to produce a fine particle dispersion.

Once a particle is wetted with the vehicle, the next step consists in the agitation of the particles into the vehicle to obtain a permanent separation. The ultimate particle size of the supplied pigment is normally fine enough for paints production.

The aim of this paper was to establish some coefficients which define the individual particle and the aggregate shape and size and also permit to evaluate the dispersion efficiency.

The employed methodology consisted in the determination of the area per mass unit of the primary particle using B.E.T. theory. In the case of aggregates, the specific area was determined starting from their dissolution rate which was measured in conditions of total defloculation. Particles diameter was evaluated by optical microscopy.

The experience permitted to define and calculate several coefficients. For example a shape factor of the primary particle which was obtained dividing its real specific surface by that calculated starting from the average particle diameter supposing it as spherical; this factor indicates the sphericity separation of the individual particle.

In a similar way, a shape factor of the aggregates was obtained; it indicates the sphericity separation of the aggregates and also permits to evaluate its real specific surface.

Another important factor is that related to the aggregates size which was obtained dividing the real specific surface of the primary particle by that corresponding to the aggregates; it is directly proportional to the individual particles number conforming the aggregates and so it is related to the dispersion efficiency.

Finally, a size and shape factor of the aggregates was obtained dividing the real specific surface of the primary particle by the specific surface of the aggregates calculated supposing it as spherical; this factor allows to determine the real specific surface of the defloculated particles.

---

\* Giúdice, C. A. & del Amo, B.- Cuprous oxide dispersion in antifouling paints; coefficients which define the particles shape and size. CIDEPINT-Anales, 23, 1985.



---

## INTRODUCCION

---

El objetivo principal de la dispersión del pigmento en el proceso de elaboración de una pintura consiste en separar las partículas agrupadas y en mantenerlas aisladas entre sí de modo permanente.

En general, las partículas están asociadas en forma de racimo, debido a su elevada fuerza superficial (gran energía libre por unidad de masa). Este agregado de partículas puede generarse luego de la evaporación de los líquidos de lavado, por el sinterizado incipiente en métodos de obtención a alta temperatura, o por las fuerzas de compactación que se ejercen durante el almacenamiento del pigmento envasado. Sin embargo, el tamaño de las partículas primarias o individuales es en general suficientemente pequeño y apto en consecuencia para ser empleado en la elaboración industrial.

En la dispersión del pigmento en el vehículo, inicialmente se produce el desplazamiento de aire debido al avance del vehículo entre los intersticios de la masa de pigmento. Este proceso de humectación está relacionado con la viscosidad del vehículo y con el grado de compactación de los aglomerados. Aún en condiciones favorables (baja viscosidad del vehículo y elevada porosidad del sólido), el proceso de dispersión requiere una energía mecánica para la humectación de las partículas y para lograr además una separación estable; esto último se alcanza cuando cada partícula queda rodeada con suficiente vehículo, con lo que se evita el contacto de las mismas entre sí.

Si la estabilidad de la dispersión no es la adecuada, las partículas se unen nuevamente formando flóculos, es decir asociaciones que pueden comprender desde unas pocas hasta cientos de partículas primarias (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>).

La forma y el tamaño del pigmento influyen significativamente sobre diversas características de las pinturas, tales como poder cubriente, comportamiento reológico, aspecto y brillo de la película, durabilidad y resistencia al tizado, cuarteado y agrietado.

El objetivo de este trabajo es determinar coeficientes que definen la forma y el tamaño de las partículas discretas o individuales y de las asociaciones de estas últimas.

---

## METODOLOGIA EMPLEADA

---

Para la realización de las experiencias se seleccionaron cuatro muestras comerciales de óxido cuproso, pigmento usualmente em-

pleado como tóxico en pinturas antiincrustantes. En la Fig. 1 se muestran las características de las partículas de este pigmento, en observaciones realizadas con microscopio electrónico (1000 X y 5000 X).

La elección del óxido cuproso para la realización de estas experiencias está fundada en el hecho de que la distribución de tamaño de partícula y la eficiencia de la dispersión en pinturas antiincrustantes ejercen significativa importancia en el poder biocida de las mismas.

#### AREA ESPECIFICA DE LA PARTICULA DISCRETA

La forma y el tamaño de las partículas y la eficiencia de la dispersión están vinculadas con el área externa del cuerpo sólido. Puesto que no resulta práctico determinar el número de partículas que constituyen una mezcla, la base para evaluar la superficie es considerar la unidad de masa. Surge así el concepto de área específica. Este valor, multiplicado por la masa de la muestra define el área interfacial. La superficie específica constituye una propiedad importante de los cuerpos sólidos, que varía significativamente según las características de aquella superficie y el tamaño de las partículas.

La superficie específica puede calcularse si se conoce la forma geométrica de las partículas. En el caso de la esfera, el área superficial es  $\pi \cdot d^2$  donde  $d$  es el diámetro, siendo la masa  $\rho \cdot \pi \cdot d^3 / 6$ , donde  $\rho$  es la densidad. En consecuencia la superficie específica de las partículas esféricas resulta  $6 / \rho \cdot d$ .

Sin embargo, habitualmente la forma geométrica es muy diferente e irregular y en consecuencia la superficie específica no puede calcularse con la expresión antes mencionada. Por lo tanto, en el presente trabajo, el área específica de las partículas discretas o individuales se determinó mediante un equipo para absorción Accusorb Micromeritics, basado en la teoría de B.E.T. <sup>(3)</sup>. Se trabajó desgasificando las muestras a alto vacío durante 2 horas, a 150°C.

#### AREA ESPECIFICA DE ASOCIACION DE PARTICULAS (agregado)

En el caso de las partículas asociadas, el área por unidad de masa se determinó en base a la velocidad específica de disolución del óxido cuproso en solución 0,48 M de cloruro de sodio, pH 8,20 y temperatura 20°C. La evaluación se realizó en condiciones de total defloculación de las partículas (constatado esto microscópicamente), a partir del tiempo de disolución y de la masa de óxido cuproso disuelta.

El área específica media de las partículas asociadas resulta de relacionar el área total anteriormente calculada con la masa de óxido cuproso dispersada.

Se seleccionaron cinco tiempos de dispersión con el fin de

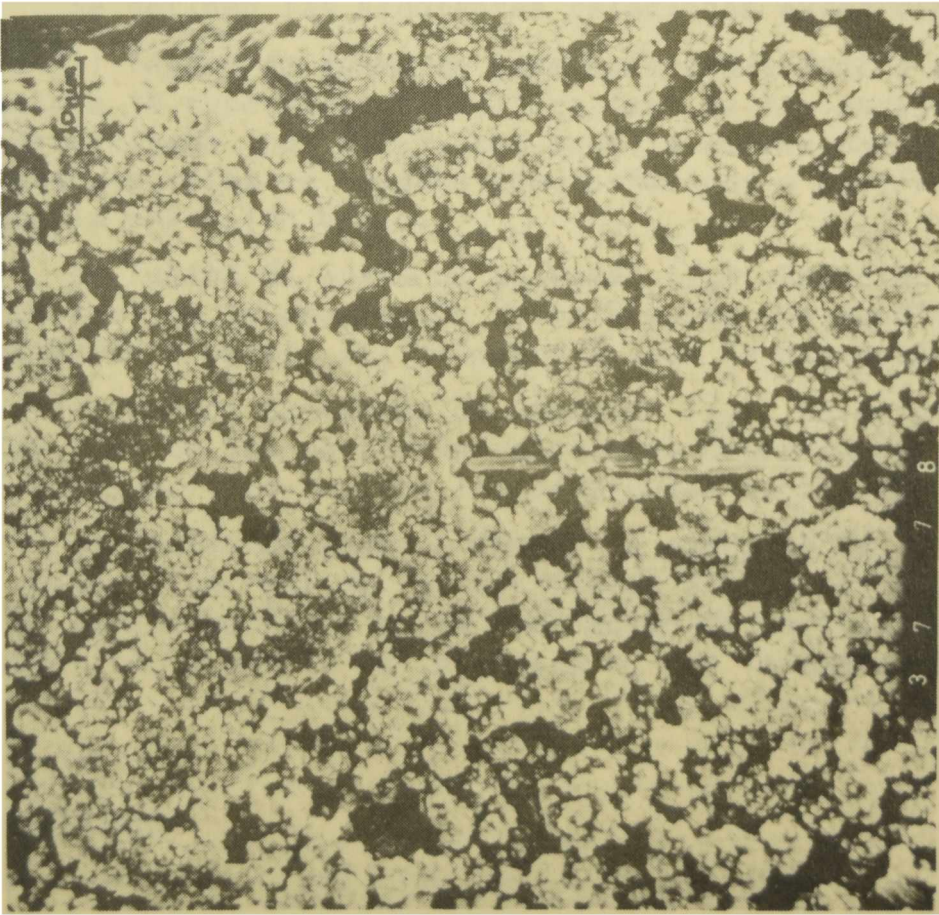
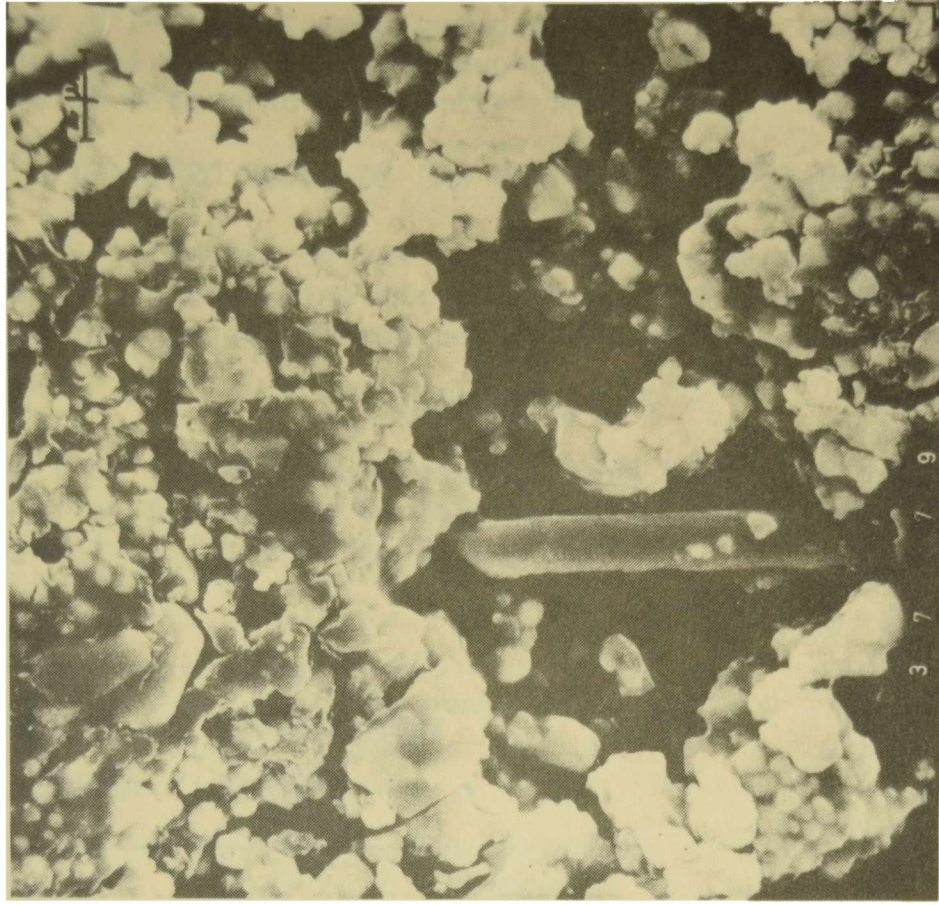


Fig. 1.- Imágenes electrónicas de una muestra de óxido cuproso: izquierda, 1 000 X; derecha, 5 000 X



obtener diferente tamaño medio de partícula, alcanzando como máximo una concentración de óxido cuproso en solución de 0,5 ppm (<sup>4</sup>); esta última se determinó colorimétricamente (<sup>5</sup>).

#### DIAMETRO MEDIO DE LAS PARTICULAS ASOCIADAS (agregado)

El diámetro de las partículas discretas (d) y el de los agregados (D) se determinó microscópicamente. Los diámetros medios  $\bar{d}$  y  $\bar{D}$  respectivos se calcularon con la expresión:

$$\Sigma f (\text{diámetro})^2 / \Sigma f$$

donde f es la frecuencia con que cada partícula o asociación de partículas está presente en la dispersión; la expresión diámetro hace referencia a los valores de d ó D.

---

#### FACTORES DE CORRECCION POR FORMA Y TAMAÑO

---

Se definen las siguientes relaciones experimentales:

- a) *Factor de forma de partícula individual o discreta ( $f_1$ )*. Relaciona la superficie específica real de las partículas discretas determinada por B.E.T. con aquella correspondiente a las partículas discretas calculadas como esféricas a partir del diámetro  $\bar{d}$ , con la expresión  $6/\rho.\bar{d}$ .
- b) *Factor de forma de agregado ( $f_2$ )*. Relaciona el área específica real de la asociación de partículas con aquella calculada como esférica a partir del diámetro  $\bar{D}$ , con la expresión  $6/\rho.\bar{D}$ .
- c) *Factor de tamaño de agregado ( $f_3$ )*. Relaciona el área específica real de las partículas discretas determinadas por B.E.T. con el área específica real de las partículas asociadas.
- d) *Factor de forma y tamaño de agregado ( $f_4$ )*. Relaciona el área específica real de las partículas discretas calculadas por B.E.T. con el área específica de la asociación de partículas calculada como esférica, a partir del diámetro  $\bar{D}$ , con la expresión  $6/\rho.\bar{D}$ .

---

#### RESULTADOS

---

Las muestras de óxido cuproso seleccionadas para la experien-

TABLA I  
COMPOSICION DE LAS MUESTRAS DE OXIDO CUPROSO, g/100 g

Muestra	Cobre cuproso*	Cobre cúprico**	Cobre metálico
1	99,81	0,04	0,03
2	99,22	0,51	0,11
3	98,17	1,33	0,23
4	97,71	1,57	0,31

\* Expresado como óxido cuproso

\*\* Expresado como óxido cúprico

TABLA II  
CARACTERISTICAS DE LAS MUESTRAS ENSAYADAS

Muestra	Diámetro $\bar{d}$ $\mu\text{m}$	Area específica $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Veloc. disolución $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$
1	0,4	30 800	255
2	0,7	18 200	248
3	1,1	12 070	246
4	1,3	10 699	239

cia, previa eliminación del estabilizante por lavado, presentaron la composición indicada en la Tabla I.

El diámetro y el área específica de las partículas discretas de cada una de las muestras, como así también la velocidad específica de disolución en la solución acuosa anteriormente mencionada, se indican en la Tabla II.

Estos resultados experimentales permitieron calcular el factor  $f_1$  (forma de la partícula discreta), para cada una de las muestras de pigmento seleccionadas. La Fig. 2 indica los valores de ese factor en función del diámetro medio de las partículas; en la misma se observa una proporcionalidad directa entre ambos valores de superficie específica, y dado que el valor  $f_1 = 1$  indica partículas esféricas, este factor consigna el apartamiento de la esfericidad de las partículas discretas. De esta manera se ha cuantificado matemáticamente la forma de las partículas individuales de las muestras.

El área específica de las partículas asociadas, cuya determinación involucró la evaluación de la velocidad específica de disolución de las muestras según la metodología anteriormente mencionada, se indica en la Tabla III, en función del diámetro medio  $\bar{D}$ .

El factor  $f_2$  (forma de agregado) presenta, de igual manera que  $f_1$ , una proporcionalidad directa con el diámetro medio de las partículas asociadas  $\bar{D}$  (Fig. 3).

En la figura mencionada precedentemente se observa además que para un igual diámetro medio de agregado  $\bar{D}$ , partículas discretas de mayor diámetro medio  $\bar{d}$  conducen a asociaciones de partículas más apartadas de la esfericidad (mayor factor de forma  $f_2$ ), lo que significa que las asociaciones así conformadas tienen una mayor área específica real.

El factor  $f_2$  presenta relevancia, por cuanto para una dispersión dada de óxido cuproso a la cual se le han determinado los valores de  $\bar{d}$  y  $\bar{D}$ , permite calcular el área específica real de los agregados.

En lo referente al factor  $f_3$  (tamaño de agregado), es posible mencionar que el mismo está vinculado con la eficiencia de la dispersión (Fig. 4). Para un tamaño dado de partícula discreta un factor  $f_3$  mayor indica un mayor diámetro medio (mayor número de partículas discretas, mayor área específica de partículas asociadas) y por lo tanto menor eficiencia de la dispersión.

Lo anteriormente mencionado permite concluir que el factor  $f_3$  es un índice relativo del número de partículas que conforman la asociación.

En lo concerniente al factor  $f_4$  (forma y tamaño de agregado), es posible deducir a través de la propia definición y de los valores experimentales de los factores  $f_2$  y  $f_3$ , que el mismo resulta igual al producto de ambos factores, y dado que  $f_3$  es mayor que  $f_2$ , el com-

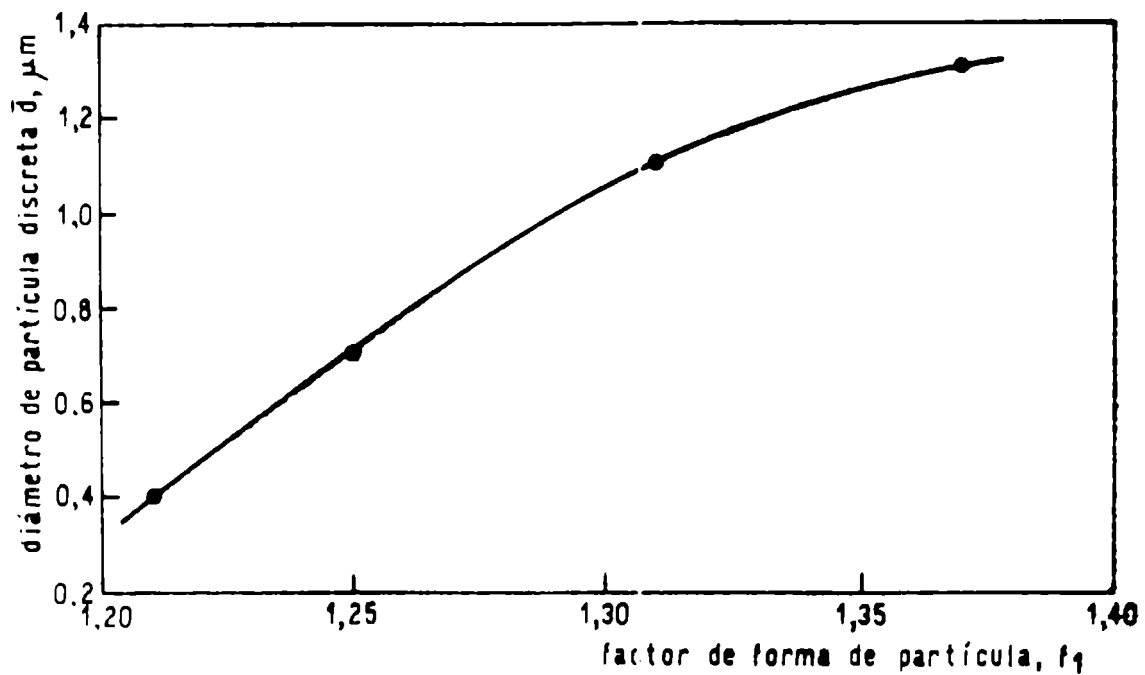


Fig. 2.- Apartamiento de la esfericidad de las partículas discretas en función de su diámetro medio

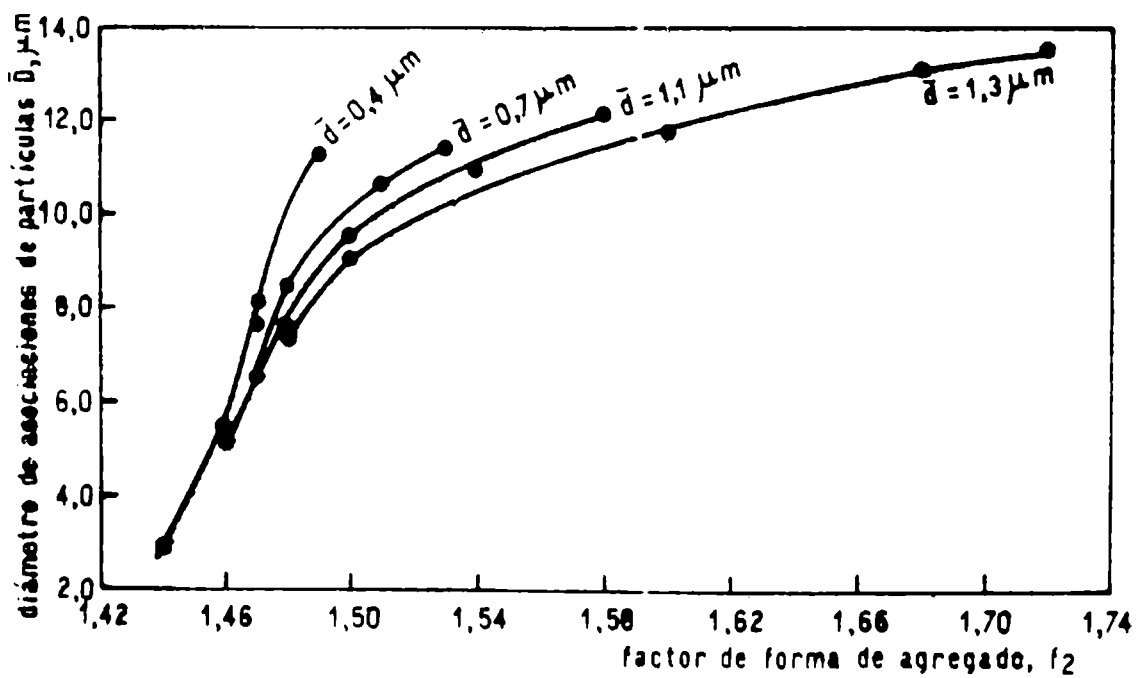


Fig. 3.- Apartamiento de la esfericidad de las asociaciones de partículas en función de su diámetro medio

TABLA III

AREA ESPECIFICA DE ASOCIACION  
DE PARTICULAS (AGREGADO)

Partícula discreta $\bar{d}$ , $\mu\text{m}$	Asociación de partículas	
	$\bar{D}$ , $\mu\text{m}$	A, $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
0,4	2,9	5 050
0,4	5,4	2 750
0,4	7,6	1 967
0,4	8,1	1 846
0,4	11,3	1 341
0,7	3,6	4 103
0,7	5,2	2 860
0,7	8,5	1 774
0,7	10,6	1 451
0,7	11,2	1 392
1,1	6,4	2 328
1,1	7,6	1 974
1,1	9,6	1 584
1,1	10,9	1 432
1,1	12,2	1 312
1,3	7,3	2 058
1,3	9,7	1 673
1,3	11,7	1 388
1,3	13,0	1 312
1,3	13,5	1 293

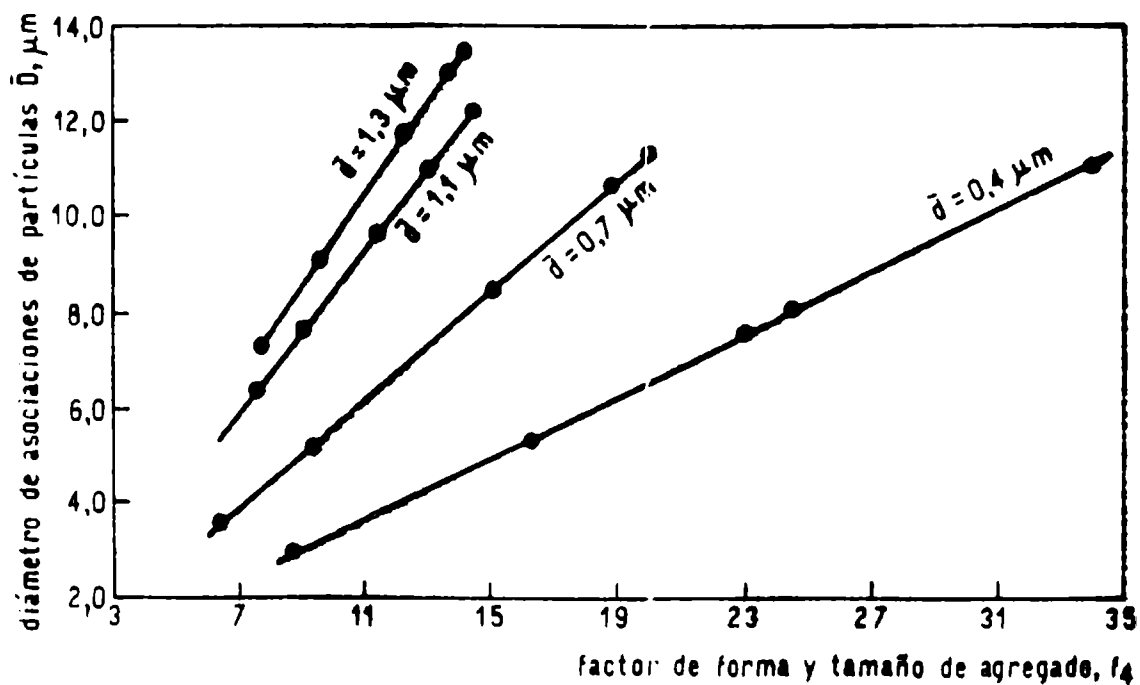


Fig. 4.- Índice relativo del número de partículas que forman la asociación en función del diámetro medio de esta última

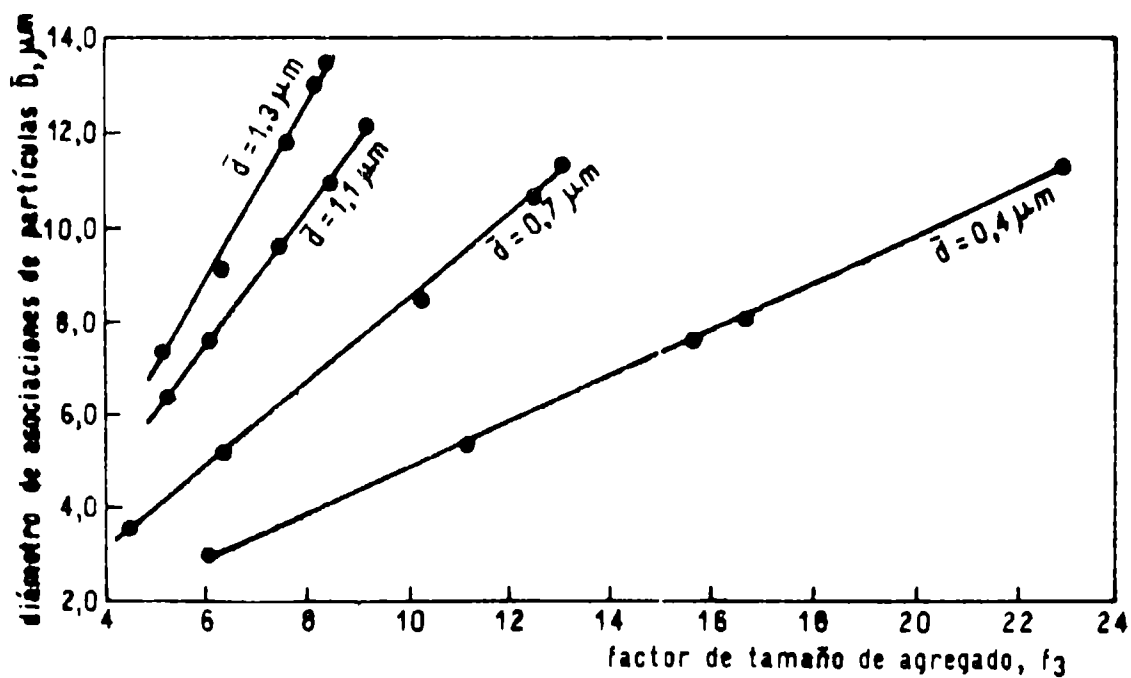


Fig. 5.- Relación entre las áreas específicas de la partícula discreta y de la asociación de partículas, en función del diámetro medio de esta última

portamiento de  $\delta_4$  presenta los lineamientos generales del primero de los nombrados.

La significación de este factor está dada por el hecho de que, a una dispersión de partículas de óxido cuproso, resulta factible determinarle el área específica real de las partículas discretas, al multiplicar el área específica de las partículas asociadas, a partir de  $\bar{D}$  por el factor  $\delta_4$ , extraído de la Fig. 5 para el valor correspondiente de  $\bar{d}$ .

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CINDECA (Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos) el apoyo brindado en la determinación del área específica de las partículas por medio del equipo Accusorb Micromeritics. Agradecen además a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por los subsidios otorgados para la realización de los planes de investigación del CIDEPINT.

---

## REFERENCIAS

---

- (<sup>1</sup>) Patton, T. C.- Paint Flow and Pigment Dispersion. J. Wiley & Sons, New York, EE.UU., 1978.
- (<sup>2</sup>) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V.- CIDEPINT-Anales, 1, 1983.
- (<sup>3</sup>) Dollimore, D., Spooner, P.- J. Appl. Chem. Biotechnol., 24, 35, 1974.
- (<sup>4</sup>) Ketchum, B. H., Ferry, J. D., Redfield, A. C., Burns, A. E.- Ind. Eng. Chemistry, 37 (5), 456, 1945.
- (<sup>5</sup>) Snell, F. D., Snell, C.- Colorimetric Methods of Analysis. D. van Nostrand Co. Inc., 3rd. ed., vol. 1, New York, EE.UU., 1936.



RELACIONES ENTRE DIFERENTES PARAMETROS FISICOQUIMICOS  
DE RECUBRIMIENTOS POLIMERICOS APLICADOS SOBRE SUSTRATOS  
METALICOS, OBTENIDOS POR MEDIDAS CON CORRIENTE CONTINUA  
Y CORRIENTE ALTERNA

A. R. DI SARLI\*, N. G. TONEGUZZO\*\* Y J. J. PODESTA\*\*

\* CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de  
Pinturas (CIC-CONICET).

\*\* INIFTA, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y  
Aplicadas (CONICET-UNLP-CIC).



---

## SUMMARY\*

---

Electrical methods as laboratory accelerated tests were used to study the protective properties of different organic coatings. DC measurements of coating conductivity, AC impedance as a function of frequency and equivalent AC capacitance at constant frequency techniques were applied. The AC measures obtained on a coating have also been used to estimate the amount of water taken up by the coatings.

From corrosion potential measurements, it has been concluded that the shift of the corrosion potential in the noble direction is indicative of an increasing cathodic/anodic surface area ratio and indicates that oxygen and water are penetrating the coating and arriving at the metal/coating interface. While the shift in the active direction indicates that the anodic/cathodic surface area ratio is increasing and the overall corrosion rate is becoming significant and represents the signal that the coating lifetime is limited.

The aim of this work is to determine the diffusion, solubility and permeability coefficients of water and molecular oxygen through five different polymer coatings / naval steel systems. Auxiliary corrosion potentials, capacitance and electrolytic resistance measurements in function of immersion time were carried out.

The impedance measurements in the  $E_{\text{corr}}$  were accomplished by means of a vector impedance meter Hewlett-Packard 4800 A in the frequency range between 5 to  $5 \cdot 10^5$  Hz; while DC measurements were made by means of a rotating disk electrode type. With both techniques, it was used a borax-hydrochloric acid buffer solution as electrolyte.

Corrosion potential measured for system A (plasticized chlorinated rubber) shows a value of  $-0.26$  V/SCE for the first day of immersion, shifting to more positive ones steadily during some days, but finally overcome the  $-0.7$  V/SCE value.

System B (oleoresinous varnish) exhibit a markedly different behaviour, since during the first ten days of immersion  $E_{\text{corr}}$  takes positive values, changing to slightly negative ones at longer immersion times, with a tendency to stabilization at  $0.05$  V/SCE.

Systems C, D and E (mixtures of oleoresinous and chlorinated rubber varnishes) show in some cases, significative changes of the  $E_{\text{corr}}$  values.

The impedance behaviour of these five coated systems in the buffer solution were measured at the moment of immersion and then periodically during the following weeks until 83 days of test.

From Nyquist diagrams all curves show a high frequency semi-circle, which can be attributed to the varnish film properties and that allow the calculation of the capacitance and ionic resistance for each system at increasing immersion times. The values of these electrical parameters are related to interactions of electrolytic medium with the organic coating acting as a membrane.

The diffusion, solubility and permeability coefficients of water in the coatings were obtained from measures of the parallel capacitance as a function of exposure time (few hours), and using a linear regression of Carpenter equation.

Permeability coefficients values of oxygen obtained by stationary and transient DC techniques are in good agreement. In general, it is observed an increment of the permeability coefficients for varnishes with oleoresinous resin in relation to the chlorinated rubber varnish.

Differences between their values cannot be appreciated in the different mixtures, except that exists an order of magnitude more elevated than for chlorinated rubber and the same order less than for the pure oleoresinous resin. According to the results obtained employing both, AC and DC techniques and taking into account different factors influencing the metal/coating interfaces behaviour, it may be stated that system E, constituted by 50 per cent/W of oleoresinous and 50 per cent/W of chlorinated rubber varnish supported on a naval steel plate and submerged in the borax-hydrochloric acid buffer solution, possesses the highest protective behaviour. This results are coincident with preliminary experiments realized with the same varnishes employed as binder of anticorrosive formulations for marine use.

---

\* Di Sarli, A. R., Toneguzzo, N. G. & Podestá, J. J.- Relationships of different physicochemical parameters of polymeric coatings applied on metal substrates obtained by AC and DC measurements. CI-DEPINT-Anales, 39, 1985.

---

## INTRODUCCION

---

La tendencia de un metal recubierto a corroerse es función de tres factores principales: a) naturaleza del sustrato metálico, b) características de la interfase sustrato/recubrimiento y c) naturaleza del recubrimiento. En principio, estos factores están relacionados con la difusión de agua y oxígeno a través de la cubierta, por lo que podría reducirse la velocidad de reacción disminuyendo la permeabilidad del recubrimiento a estos reactivos.

La difusión de agua y oxígeno se produce a través tanto del recubrimiento como de los defectos en el mismo, que siempre están presentes cuando se lo aplica en condiciones normales de servicio.

Existen numerosos métodos eléctricos para estudiar las propiedades protectoras de los recubrimientos (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Dentro de estos métodos, los ensayos acelerados de laboratorio, que han demostrado su utilidad en la predicción de la vida útil de recubrimientos de diferente calidad, incluyen: a) medidas de la conductividad iónica de las películas con técnicas de corriente continua (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>, <sup>5</sup>) y b) medidas de la impedancia como una función de la frecuencia (<sup>6</sup>) y de la resistencia equivalente (<sup>7</sup>) a una única frecuencia con técnicas de corriente alterna. Esta última técnica ha sido también usada para estimar la cantidad de agua absorbida por un recubrimiento (<sup>7</sup>, <sup>8</sup>, <sup>9</sup>).

Las medidas del potencial de corrosión y su aplicabilidad a metales recubiertos fue estudiada por Wolstenholme (<sup>10</sup>) concluyéndose que el desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más positivos es indicativo de un aumento de la relación área catódica/área anódica e indica además que el oxígeno y el agua han penetrado la cubierta alcanzando la interfase metal/membrana. El movimiento del potencial de corrosión ( $E_{CORR}$ ) hacia valores negativos indica un aumento de la relación área anódica/área catódica y por consiguiente de la corriente de corrosión.

El desplazamiento del potencial hacia valores más positivos sugiere que las condiciones de alcalinidad causadas por la reacción de reducción del oxígeno se localiza en la interfase metal/recubrimiento produciendo delaminación. En el caso de utilizar acero como sustrato la existencia de potenciales cada vez más negativos indican la formación de herrumbre y señalan que el tiempo de vida útil de la cubierta es limitada.

Debido a la permeabilidad del recubrimiento (el que se supone actúa como membrana semipermeable), cuando la solubilidad del agua en la membrana aumenta (permaneciendo constantes las otras propiedades), el agua sería absorbida en cantidades crecientes para cada tiempo de inmersión particular (<sup>11</sup>) y se detendría sólo

cuando el gradiente de presión osmótica entre las soluciones externa e interna sea igual a cero. Sin embargo, podría alcanzarse un estado de equilibrio si la presión mecánica ejercida sobre la solución interna, que resulta de la resistencia de la película al hinchamiento y a la deformación, iguala la presión osmótica. Esta condición es una función de las propiedades mecánicas y de adhesión del sistema particular ensayado (<sup>12</sup>) y podría explicar la influencia de la naturaleza de la cubierta en el comportamiento global del mismo, ya que diferentes experiencias llevadas a cabo con varias soluciones salinas (<sup>13</sup>) mostraron que el material responsable del aumento de peso y volumen es sólo el agua pura absorbida por la cubierta durante su inmersión en estas soluciones.

Con respecto a la influencia del sustrato empleado sobre las propiedades protectoras de diferentes cubiertas, fueron llevadas a cabo una serie de pruebas comparativas con películas soportadas sobre sustratos activos o inertes y sobre películas libres (<sup>5</sup>). En estos ensayos, se encontró que cuando las películas eran aplicadas sobre acero y sumergidas en un medio agresivo, la corrosión tenía lugar en las zonas de baja resistencia del recubrimiento. En estas zonas, la resistencia de la cubierta aplicada era similar a la determinada sobre las películas no soportadas.

Estos resultados pueden explicarse en términos de la penetración de iones dentro de la membrana, proceso que tiene lugar más fácilmente si las especies iónicas se encuentran a ambos lados de la membrana. En el caso de películas soportadas sobre sustratos inertes, la penetración iónica ocurre desde un solo lado y después que la cubierta ha absorbido agua, disminuyendo por lo tanto su constante dieléctrica. Esta incorporación de agua es retardada en el caso de películas soportadas, en contraste con una libre, por acción de las fuerzas de cohesión entre las cadenas poliméricas y las fuerzas de adhesión con el sustrato, lo que reduce los grados de libertad y amplitud de oscilación de las cadenas poliméricas (<sup>14</sup>).

Estas observaciones confirmaron los resultados de Bacon y col. (<sup>4</sup>) quienes establecieron que la predicción del comportamiento de recubrimientos orgánicos puede hacerse a partir de medidas de su resistencia electrolítica.

El proceso electroquímico de corrosión depende no sólo de la presencia de agua sino también del oxígeno disuelto, de modo que los procesos de difusión de estos dos constituyentes deben ser tenidos en cuenta.

El objetivo de este trabajo es determinar los coeficientes de difusión, solubilidad y permeabilidad al agua y oxígeno molecular a través de diferentes sistemas acero naval/cubiertas poliméricas, por técnicas con corriente alterna (CA) y corriente continua (CC), respectivamente. Simultáneamente se llevaron a cabo medidas auxiliares del potencial de corrosión ( $E_{CORR}$ ), capacidad ( $C_p$ ) y resistencia iónica ( $R_m$ ), en función del tiempo de inmersión.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

### MEDIDAS CON CORRIENTE ALTERNA

Como sustrato metálico se emplearon chapas de acero naval SAE 1020 de 8 x 16 x 0,2 cm. Las superficies fueron arenadas hasta un grado Sa 2,5-3 de acuerdo a la norma Sueca SIS 05 59 00 - 1967.

Las chapas fueron desengrasadas con tolueno y una vez secas recubiertas con diferentes barnices, cuyas características se dan en la Tabla I, utilizando un extendedor de acero inoxidable. Después de 72 horas de secado a temperatura ambiente en un recipiente cerrado (para evitar su contaminación por la polución atmosférica), se midieron los espesores de película seca (entre 15-25  $\mu\text{m}$ ) con un instrumento electromagnético, usando como referencia una superficie de acero desnudo.

Las celdas electroquímicas se construyeron con tubos cubiertos de cloruro de polivinilo (PVC) de 10 cm de longitud y 5 cm de diámetro, con uno de los bordes aplanados. Como electrolito se usó la solución buffer de bórax-ácido clorhídrico (pH = 8,2).

Las chapas barnizadas se fijaron al borde aplanado del tubo empleando como adhesivo una resina epoxi. El área geométrica de todos los electrodos de trabajo fue 18,5 cm<sup>2</sup>. Se utilizaron como contraelectrodo y electrodo de referencia un cilindro de grafito grado espectroscópico de área geométrica 20 cm<sup>2</sup> y uno de calomel saturado (ECS), respectivamente.

El módulo de impedancia ( $|Z|$ ) y el ángulo de fase ( $\theta$ ) del electrodo de trabajo de los diferentes sistemas fueron medidos en el potencial de corrosión y a temperatura ambiente, en el intervalo de frecuencias  $5 \text{ a } 5 \times 10^5$  Hz con un medidor vectorial de impedancia Hewlett Packard Modelo 4800 A.

La permeabilidad de la cubierta se calculó a partir de las medidas de la capacidad en paralelo ( $C_p$ ) a una frecuencia de  $3 \times 10^4$  Hz con un potencial efectivo (rms) de 0,027 V.

Para el almacenamiento, tratamiento de datos, graficación de diagramas y cálculo de variables y parámetros se emplearon un microprocesador Olivetti P6060 y una serie de programas desarrollados para este fin.

### MEDIDAS CON CORRIENTE CONTINUA

Se usó una celda electroquímica convencional de vidrio Pyrex de 600 ml con tres electrodos. El electrodo de trabajo empleado fue un disco rotante con un cilindro de acero naval de 0,8 cm de diámetro insertado

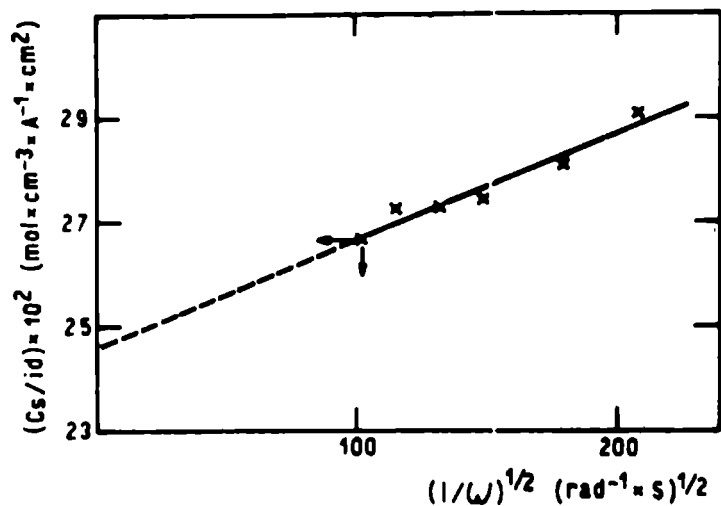


Fig. 1.-  $C_s/i_d$  vs  $1/\omega^{1/2}$  para acero naval recubierto con barniz C, espesor de película 45  $\mu\text{m}$ , sumergido en solución "buffer" de bórax-ácido clorhídrico (pH 8,2) saturada con oxígeno, temperatura 30°C

en una barra de teflón (PTFE) de 2 cm de diámetro. La superficie libre (0,5  $\text{cm}^2$ ) se cubrió con los barnices mencionados en la Tabla I. El contraelectrodo usado fue un alambre de platino de 10  $\text{cm}^2$  de área y el electrodo de referencia uno de calomel saturado (ECS) (15). Se empleó como electrolito la solución "buffer" de bórax-ácido clorhídrico (pH = 8,2) con diferentes presiones parciales de oxígeno disuelto (21 hasta 100 %).

Por medio de técnicas potenciostáticas pseudoestacionarias, con compensación óhmica, se determinaron las densidades de corriente difusional-convectiva ( $i_d$ ) a diferentes velocidades de rotación con frecuencia angular ( $\omega$ ) desde 20 hasta 126  $\text{s}^{-1}$ .

El coeficiente de permeabilidad ( $P_m$ ) del  $\text{O}_2$  molecular para los diferentes sistemas, se determinó graficando  $C_s/i_d$  vs  $\omega^{-1/2}$  (Fig. 1). Por extrapolación de  $\omega^{-1/2} \rightarrow \infty$  se obtuvo la resistividad molecular ( $X_m$ ) de acuerdo a las ecuaciones:

$$\lim_{\omega^{1/2} \rightarrow \infty} i_d = n F P_m C_s \quad (1)$$

$$P_m = l / X_m \quad (2)$$

El empleo de técnicas coulombimétricas transitorias con un escalón de cambio de presión parcial de oxígeno en la solución, per-

TABLA I  
CARACTERISTICAS DE LOS REVESTIMIENTOS ENSAYADOS

Tipo de membrana	Composición g/100 g	Proceso de elaboración
A <sup>1</sup>	Caucho clorado grado 20 51,8 Parafina clorada 42 % 22,2 Tolueno 26,0	Disolución de la resina y del plastificante en tolueno
B <sup>2</sup>	Aceite de tung 53,3 Resina fenólica pura 26,6 Tolueno 20,1	Copolimerización de aceite de tung y resina fenólica
C <sup>3</sup>	Barniz fenólico (80 % de sólidos) 63,8 Caucho clorado grado 20 17,0 Parafina clorada 42 % 7,2 Tolueno 12,0	Disolución del barniz, resina y plastificante en tolueno
D <sup>3</sup>	Barniz fenólico (80 % de sólidos) 54,6 Caucho clorado grado 20 21,9 Parafina clorada 42 % 9,4 Tolueno 14,1	Disolución del barniz, resina y plastificante en tolueno.
E <sup>3</sup>	Barniz fenólico (80 % de sólidos) 38,6 Caucho clorado grado 20 30,9 Parafina clorada 42 % 13,3 Tolueno 17,2	Disolución del barniz, resina y plastificante en tolueno.

Referencias:

- <sup>1</sup> Barniz de caucho clorado.
- <sup>2</sup> Barniz oleorresinoso.
- <sup>3</sup> Mezclas de barnices oleorresinosos y caucho clorado en diferentes proporciones.

mitió la evaluación del coeficiente de difusión del oxígeno molecular en las membranas ( $D_m$ ) de acuerdo a la ecuación de Barrer (<sup>16</sup>):

$$D_m = \frac{\delta_m^2}{6 \theta} \quad (3)$$

donde  $\delta_m$  = espesor de la cubierta y  $\theta$  = tiempo de retardo.

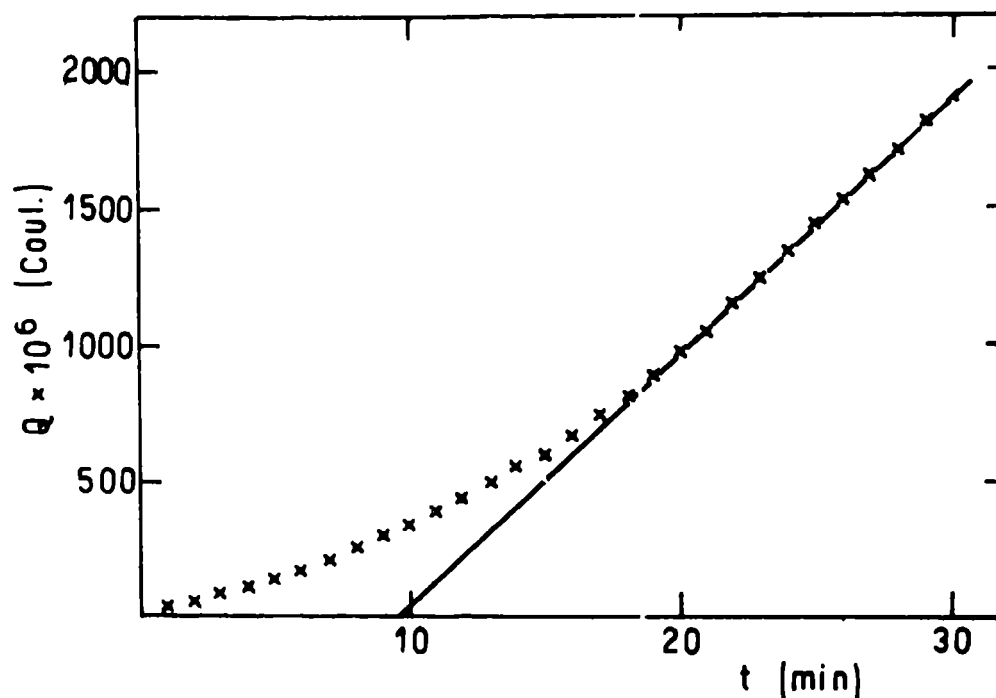


Fig. 2.- Relación entre la carga  $Q$  ( $\mu$ coulomb) y el tiempo  $t$  (min) para un escalón de cambio de la presión parcial de oxígeno (sistema C), velocidad angular de rotación del disco,  $126 \text{ s}^{-1}$

Este último parámetro se determinó gráficamente a partir de las relaciones entre la carga ( $Q$ ) y el tiempo ( $t$ ) (Fig. 2).

El valor de  $P_m$  puede ser calculado de la pendiente  $\Delta Q / \Delta t$  y compararse con aquéllos obtenidos a partir de la técnica difusional-convectiva con disco rotante, según la ecuación (1).

Los coeficientes de solubilidad ( $S$ ) se evaluaron de acuerdo a la ecuación:

$$P_m = S D_m \quad (4)$$

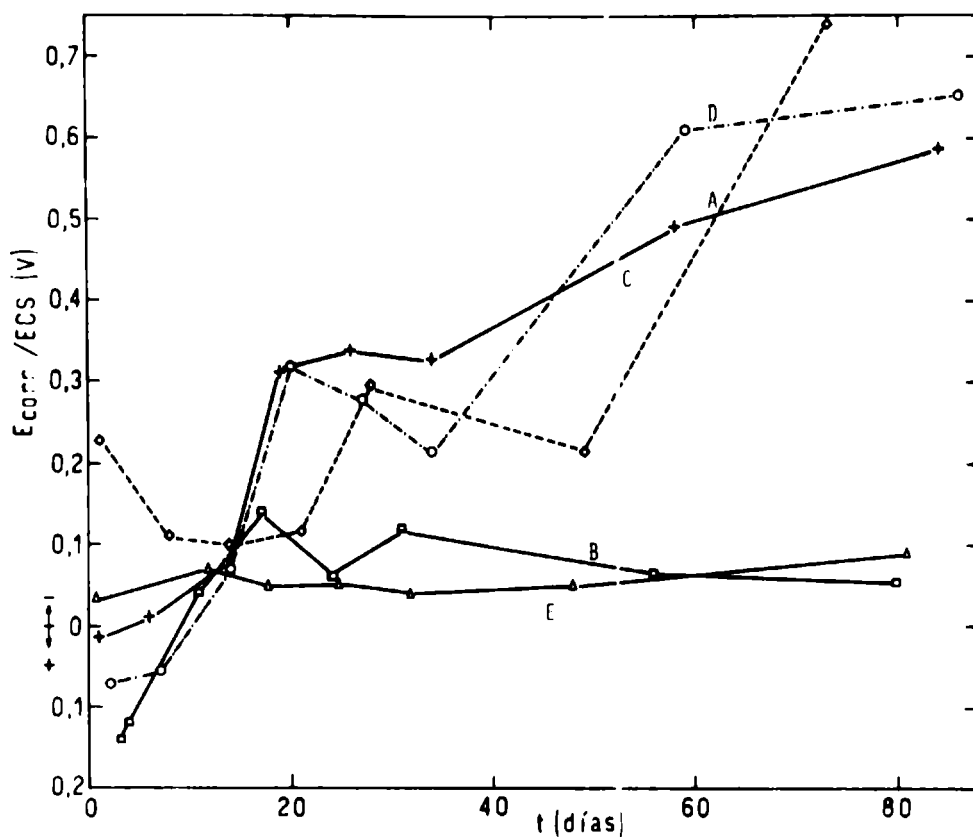


Fig. 3.- Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) vs tiempo de inmersión para chapas de acero naval recubiertas y sumergidas en solución "buffer" de bórax-ácido clorhídrico (pH 8,2) a temperatura ambiente; sistemas A (20  $\mu\text{m}$ ), B (24  $\mu\text{m}$ ), C (20  $\mu\text{m}$ ), D (16  $\mu\text{m}$ ) y E (15  $\mu\text{m}$ )

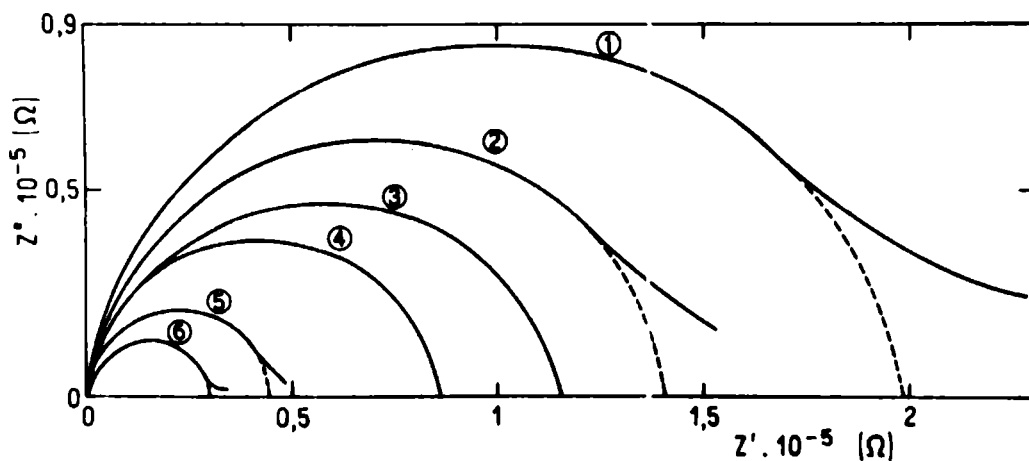


Fig. 4.- Diagramas de impedancia para una chapa de acero naval recubierta con el barniz E (15  $\mu\text{m}$  de espesor), sumergida en solución "buffer" de bórax-ácido clorhídrico a temperatura ambiente: (1) 12 días de inmersión; (2) 19 días; (3) 27 días; (4) 32 días; (5) 48 días y 6 (81 días)

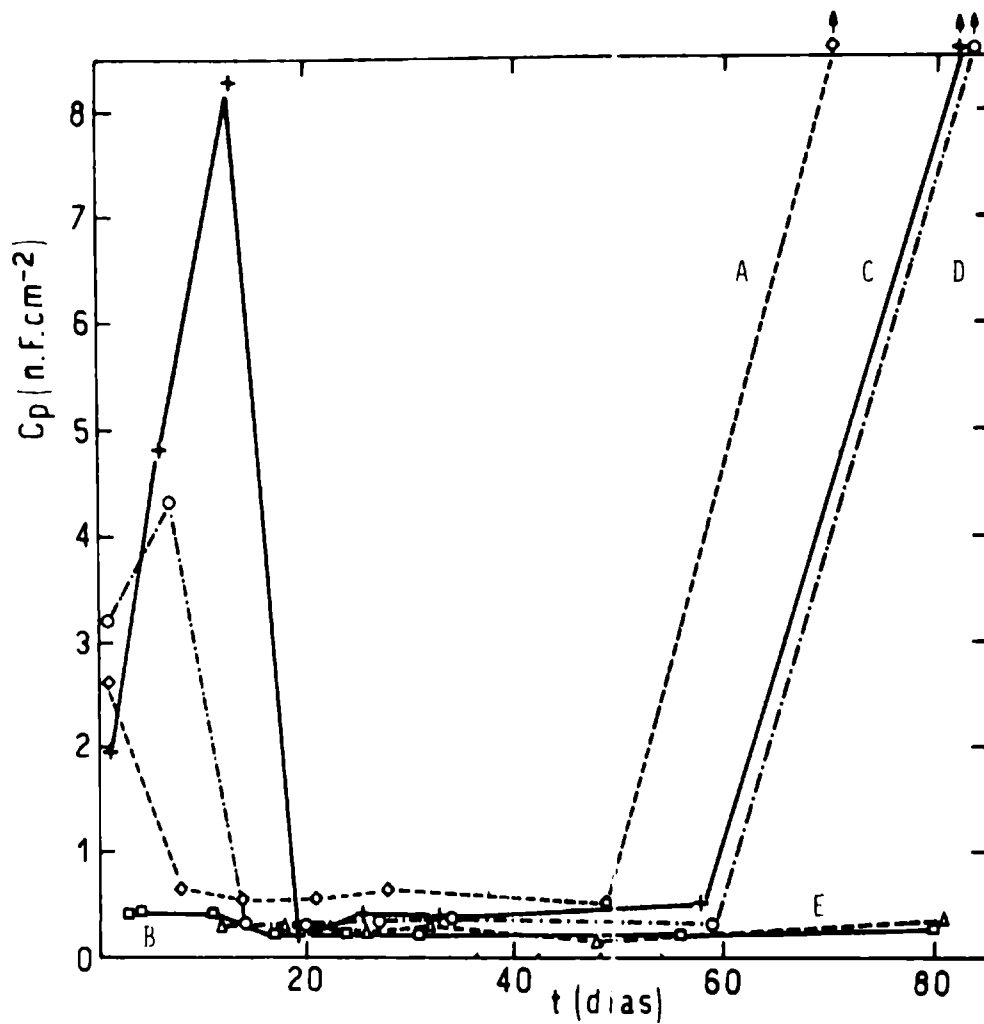


Fig. 5.- Capacidad (n.F.cm<sup>-2</sup>) vs tiempo de inmersión para chapas de acero naval recubiertas y sumergidas en solución "buffer" de bórax-ácido clorhídrico a temperatura ambiente; sistemas A, B, C, D y E

## RESULTADOS

### MEDIDAS DEL POTENCIAL DE CORROSION

En la Fig. 3 se muestra la relación entre los valores del  $E_{corr}$  vs tiempo de inmersión para los diferentes sistemas estudiados.

Sistema A (caucho clorado plastificado). Presenta para el pri-

TABLA II  
 COEFICIENTES DE DIFUSION (D), PERMEABILIDAD (P) Y SOLUBILIDAD (S) DE AGUA Y OXIGENO EN ACERO RE-  
 CUBIERTO, OBTENIDOS CON TECNICAS DE CA Y CC, RESPECTIVAMENTE

Sistema Parámetros	A	B	C	D	E
$D_{M_{H_2O}}$ (CA) ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$4,1 \cdot 10^{-11}$	$6,2 \cdot 10^{-11}$
$D_{M_{O_2}}$ (CC) ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$
$P_{M_{H_2O}}$ (CA) ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )	$8,6 \cdot 10^{-13}$	$2,7 \cdot 10^{-12}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$	$7,6 \cdot 10^{-13}$	$6,4 \cdot 10^{-13}$
$P_{M_{O_2}}$ (CC) ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$7,9 \cdot 10^{-10}$
$S_{H_2O}$ (CA)	0,048	0,024	0,029	0,019	0,010
$S_{O_2}$ (CC)	0,34	0,33	2,00	6,80	0,20

mer día de inmersión un valor de  $E_{\text{corr}}$  de  $-0,26$  V/ECS, desplazándose posteriormente hacia valores más positivos durante algunos días; fluctúa luego en un intervalo de varias decenas de milivoltios para finalmente ser inferior a  $-0,7$  V/ECS.

*Sistema B* (barniz oleorresinoso). Exhibe un comportamiento marcadamente aleatorio. Durante los primeros diez días de inmersión el  $E_{\text{corr}}$  toma valores positivos, cambiando a valores ligeramente negativos para tiempos de inmersión más largos, con una tendencia a estabilizarse en  $-0,05$  V/ECS después de los 50 días.

*Sistemas C, D, y E* (mezclas de barniz oleorresinoso y resina de caucho clorado). Mostraron, en algunos casos, significativos cambios en los valores  $E_{\text{corr}}$ . Los sistemas C y D (con relaciones barniz oleorresinoso/caucho clorado de 3,8/1 y 2,5/1 en peso, respectivamente) exhiben  $E_{\text{corr}}$  menos positivos que el sistema B. Mientras que para el sistema E (relación 1,2/1 en peso barniz oleorresinoso/caucho clorado) se observan valores del  $E_{\text{corr}}$  ligeramente negativos.

Después de 15 días de inmersión los sistemas C, D y E muestran los mismos valores del potencial de corrosión ( $-0,075 \pm 0,025$  V/ECS).

Para tiempos de inmersión más largos, el sistema E mantiene el mismo valor, en cambio los sistemas C y D se desplazan bruscamente hacia potenciales más negativos.

#### MEDIDAS DE IMPEDANCIA

Se midió la respuesta de frecuencia en los cinco sistemas recubiertos en el momento de su inmersión en la solución "buffer" y luego periódicamente durante las siguientes semanas hasta los 83 días. El diagrama de Nyquist obtenido durante cada corrida para uno de los cinco sistemas analizados en función del tiempo de inmersión se muestra en la Fig. 4.

Curvas similares se obtuvieron para los restantes sistemas, permitiendo el cálculo de la capacidad y la resistencia iónica ( $R_m$ ) para cada uno de ellos a tiempos crecientes de inmersión. Todas las curvas mostraron un semicírculo a altas frecuencias, el cual puede ser atribuido a las propiedades de la película de barniz asociadas con valores de capacidad similares a los dados por otros autores para diferentes cubiertas orgánicas (<sup>10, 11, 12, 13</sup>).

El distinto comportamiento capacitivo en los sistemas ensayados (Fig. 5) se relaciona con las interacciones entre el medio electrolítico y los barnices orgánicos que actúan como membranas.

Dentro de los primeros 20 días, los sistemas C y D presentan valores altos de capacidad, pero más tarde se observa un brusco decrecimiento hasta alcanzar un valor de aproximadamente  $0,5$  nF cm<sup>-2</sup>, similar al de los sistemas B y E, los que permanecen constantes durante un cierto tiempo.

El corrimiento de la capacidad a valores altos para los sis-

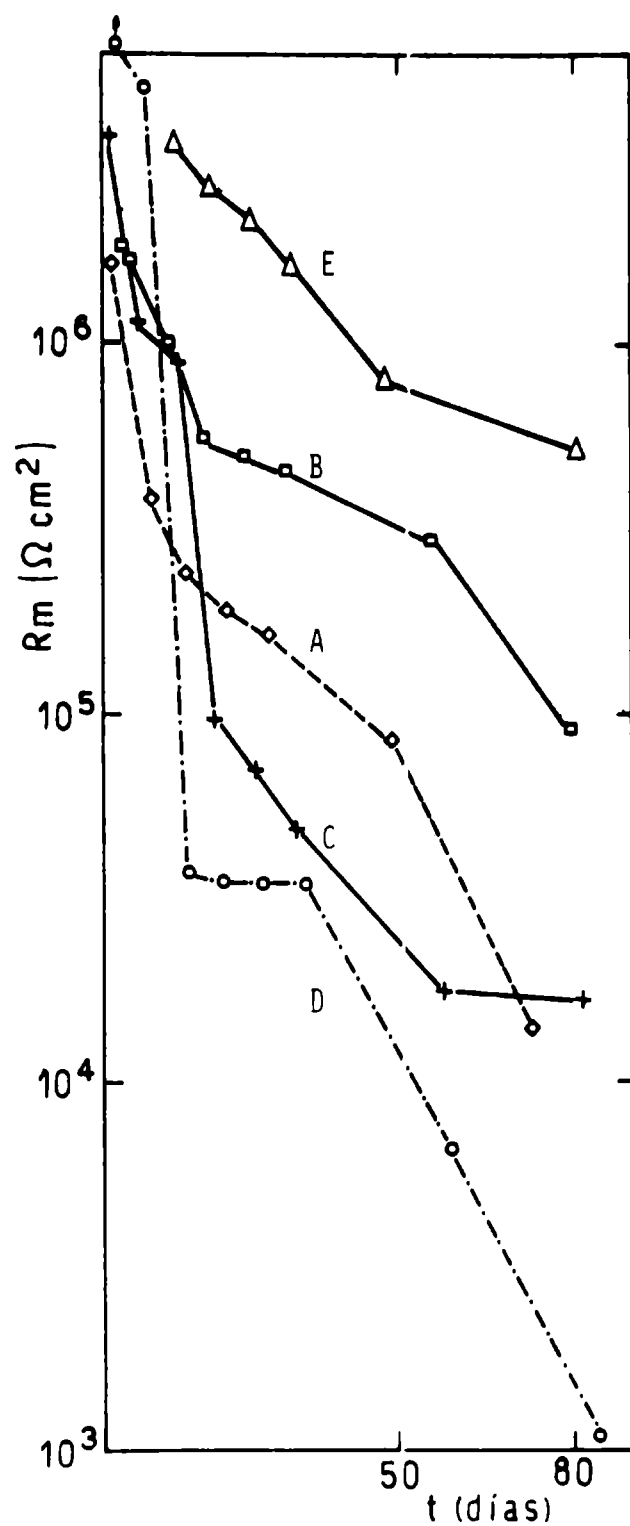


Fig. 6.- Resistencia iónica  $R_m$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) vs tiempo de inmersión en chapas de acero naval recubiertas y sumergidas en solución "buffer" de bórax-ácido clorhídrico, para los diferentes esquemas ensayados

temas A, D y C es demostrativo del progresivo y marcado deterioro de las cubiertas en función del tiempo de inmersión.

La relación de la resistencia iónica ( $R_m$ ) con el tiempo de inmersión para los cinco recubrimientos ensayados se muestra en la Fig. 6.

Los valores de  $R_m$  se obtuvieron gráficamente de los semicírculos con un diámetro igual a  $R_m$  ( $\Omega \text{ cm}^2$ ). Todos los sistemas, inicialmente, exhiben valores de  $R_m$  de varios  $M\Omega \text{ cm}^2$ , alcanzando valores más bajos en algunos órdenes de magnitud con el aumento del tiempo de inmersión. La velocidad y magnitud de tales diferencias dependen de la composición de la cubierta, siendo mínima para el sistema E y máxima para el sistema D con una diferencia de, al menos, dos órdenes de magnitud en los valores de  $R_m$  al final del ensayo.

*Coefficientes de difusión, permeabilidad y solubilidad de agua con técnicas de corriente alterna.*

Los coeficientes de difusión, permeabilidad y solubilidad del agua en las cubiertas fueron calculados utilizando la ecuación de Carpenter (<sup>17,18</sup>), para lo cual se hicieron medidas de la capacidad en paralelo en función del tiempo de inmersión (<sup>9</sup>). Los resultados obtenidos para el sistema C se muestran en la Fig. 7.

*Coefficientes de difusión, permeabilidad y solubilidad de oxígeno con técnicas de corriente continua.*

El coeficiente de permeabilidad del oxígeno disuelto coincide con los valores obtenidos tanto por técnicas estacionarias como transitorias. En general se observó un incremento del coeficiente de permeabilidad para barnices oleorresinosos en relación con los correspondientes al caucho clorado.

No se aprecian diferencias entre los valores de los coeficientes de permeabilidad en los barnices mezclas, excepto que existe un orden de magnitud más elevado que para el caso del caucho clorado puro y el mismo orden menor para el barniz oleorresinoso puro.

El coeficiente de difusión de oxígeno en los barnices mezcla crece con el aumento del contenido de caucho clorado. El coeficiente de permeabilidad del sistema E es dos órdenes de magnitud menor que el resto de los otros sistemas.

En la Tabla II, se muestran los coeficiente  $D_m$ ,  $S$  y  $P_m$  de agua y oxígeno obtenidos con técnicas de corriente alterna y corriente continua, respectivamente para los distintos sistemas.

---

## DISCUSION

---

La región interfacial está formada por el sustrato metálico, una delgada capa de óxido sobre el metal, tal vez una capa

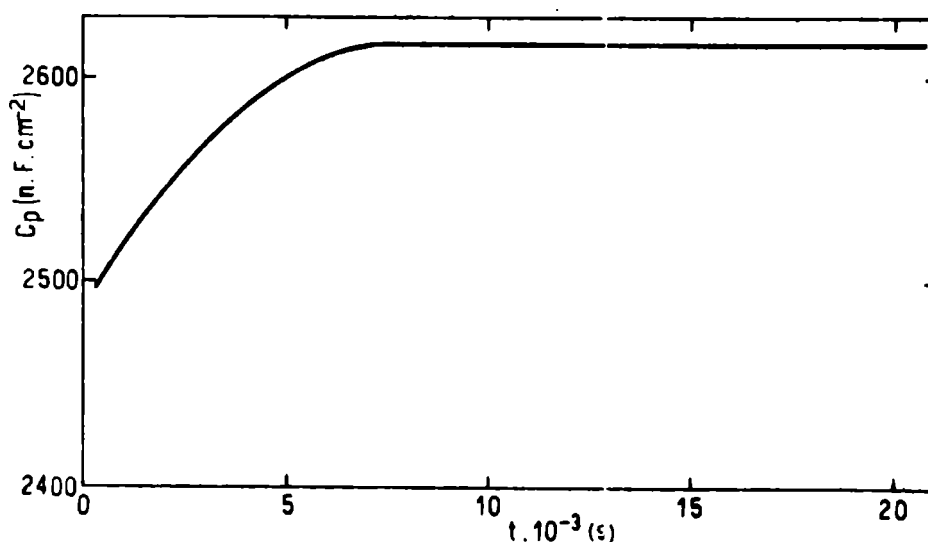


Fig. 7.- Capacidad en paralelo  $C_p$  (n.F.cm<sup>-2</sup>) vs tiempo de inmersión (s) de una chapa de acero naval recubierta con barniz C y sumergida en solución "buffer" de bórax-ácido clorhídrico a temperatura ambiente

de agua y finalmente el recubrimiento orgánico. La interfase entre el sustrato y el recubrimiento orgánico es difícil de interpretar cuando permean la cubierta el agua y el oxígeno, siendo posibles tanto procesos electroquímicos de adsorción como faradaicos.

En concordancia con los resultados obtenidos por otros autores (<sup>9</sup>, <sup>19</sup>, <sup>20</sup>), los valores que se muestran en la Tabla II para los diferentes coeficientes de difusión correspondientes al agua y al oxígeno demuestran la existencia de un proceso difusional controlado por el flujo de agua a través de la membrana.

En el presente trabajo las notables diferencias entre los valores de los coeficientes obtenidos por medio de técnicas electroquímicas con CA y CC respectivamente, se atribuyen no sólo a las interacciones particulares de cada uno de los dos reactivos con la membrana, sino también al hecho que para la determinación de los parámetros correspondientes al oxígeno por medida de la corriente difusional-convecti-

va, se aplicó un potencial catódico (- 0,850 V/ECS), mientras que para la medida de permeación de agua, por técnica con CA, la perturbación eléctrica introducida era de unos pocos milivoltios.

A partir de una simple comparación de los resultados tomados globalmente, surge como primera conclusión que un factor importante a ser tenido en cuenta en este tipo de estudios es la técnica a utilizar, ya que, como se demostró, afecta notablemente el efecto barrera proporcionado por las películas orgánicas y en consecuencia su capacidad protectora. Esto se debe a que la presencia de un gradiente de potencial eléctrico, cuyos valores dependen del potencial aplicado externamente, acelera el flujo de agua a través de la membrana por el mecanismo de electroendósmosis (<sup>18</sup>).

La elevada constante dieléctrica del agua le permite actuar como plastificante del recubrimiento y al disminuir las fuerzas de cohesión entre las cadenas poliméricas favorece, en algunos casos, el flujo de oxígeno (<sup>21</sup>, <sup>22</sup>), debido al hinchamiento del "film", con lo cual los reactivos necesarios para la reacción catódica complementaria de la disolución metálica alcanzan con mayor rapidez la interfase metal/membrana, despolarizando las reacciones que llevan al fenómeno de corrosión, en comparación con lo que sucede cuando el sistema evoluciona naturalmente.

Según los resultados de la Tabla II, es evidente que la validez de los mismos, obtenidos a partir de medidas con corriente continua, se limita a aquellos sistemas metálicos que usan simultáneamente un recubrimiento orgánico y protección catódica para evitar su corrosión. Además, para explicar los valores de solubilidad del oxígeno, debe tenerse en cuenta que en estas membranas, al ser los coeficientes de difusión del oxígeno de dos a cuatro veces órdenes de magnitud mayores que los correspondientes al agua, existe una gran selectividad al pasaje de aquella especie. Como la solubilidad está dada por el cociente entre las concentraciones respectivas en la membrana y en el seno de la solución de la especie que difunde, cuando existe selectividad es probable que dicha relación sea mayor que la unidad (sistemas C y D), dependiendo de las propiedades físico-químicas particulares de cada esquema ensayado. Otros factores a tener en cuenta en la interpretación de los datos son la temperatura y el tiempo de inmersión.

Los ensayos con corriente alterna se realizaron a temperatura ambiente (alrededor de 20°C) mientras que con corriente continua se trabajó a 30°C, en baño termostático. Se acepta que un aumento de esta variable afecta los valores de los coeficientes de solubilidad, difusión (<sup>14</sup>) y por lo tanto la permeabilidad, incrementándose ésta como consecuencia de una mayor movilidad de las cadenas poliméricas. Con respecto al tiempo de inmersión, para evitar los errores que podrían ser introducidos por la acumulación de agua interfacial, como sugirió Funke (<sup>22</sup>), las medidas con CA para determinación de parámetros correspondientes al flujo de agua fueron realizadas dentro de las 4 primeras horas de inmersión, mientras que las correspondientes al oxígeno, con técnicas de CC, lo fueron a los 5 días, ya que durante

las primeras horas de inmersión no se observaba un pasaje de corriente neto, debido a la falta de humectación de la membrana, lo cual hace que la misma se comporte como un dieléctrico.

Si bien el barniz oleorresinoso E, debido a su mayor carácter polar, posee una solubilidad más alta con respecto al agua que el barniz A (caucho clorado), también es cierto que este parámetro está influenciado por la heterogeneidad estructural de las películas (poros, capilares), fuerzas intermoleculares, condiciones de secado, etc., factores todos que afectan las constantes de tiempo de cada proceso en que interviene el recubrimiento. Como el método de medida empleado no puede diferenciar entre el agua que penetra a través de la estructura intacta del polímero, del agua que lo hace a través de las fallas, algunas veces los resultados experimentales no coinciden con lo teóricamente esperado, como ocurre en el caso de los sistemas arriba mencionados. No obstante lo expuesto, la validez del método no se discute en función de que, como regla general, el comportamiento predicho en base a su aplicación concuerda con lo hallado en la práctica. El agregado en proporciones crecientes de caucho clorado al barniz oleorresinoso está acompañado por una reducción del coeficiente de difusión del agua y del oxígeno, de aproximadamente un orden de magnitud. Este decrecimiento es atribuido a la disminución del carácter hidrofílico del sistema mixto comparado con el correspondiente al barniz oleorresinoso puro, que se hace más evidente a medida que disminuye la proporción relativa de este ligante, ya que para la mezcla 1,2/1 (sistema E) el valor del coeficiente de difusión del agua es aproximadamente el mismo que para el caucho clorado puro (sistema A).

El comportamiento del sistema con barniz A no sigue la tendencia mencionada anteriormente con respecto a la velocidad de difusión del oxígeno, considerándose que su elevado valor se debe al efecto de electroósmosis, con posterior delaminación del recubrimiento, ya que previo a la obtención de los datos experimentales fue necesario aplicar el potencial catódico antes mencionado, para acelerar la velocidad de humectación de la membrana, lo que en condiciones naturales demandaba largo tiempo debido a la baja actividad del agua en el electrolito y a la elevada impermeabilidad de la cubierta orgánica (del orden de  $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), a tiempos de inmersión cortos.

En las Fig. 3, 5 y 6 se resumen los resultados experimentales obtenidos a partir de medidas de impedancia para los cinco recubrimientos estudiados.

Comparativamente puede observarse que existe una total concordancia entre la evolución del potencial de corrosión ( $E_{\text{CORR}}$ ), la capacidad de la membrana ( $C_p$ ) y la resistencia iónica ( $R_m$ ) en función del tiempo de inmersión, para todos los sistemas estudiados. Así los valores más positivos del potencial de corrosión (menor actividad del sustrato metálico) se corresponden con los valores más altos de la resistencia iónica (menor velocidad de penetración del electrolito) y más bajos de capacidad (menor entrada de electrolito a la membrana y por lo tanto menor incremento de su constante dieléctrica).

A medida que el tiempo de inmersión crece, el cambio en los valores de estos parámetros eléctricos exhibe las modificaciones en el comportamiento de los distintos recubrimientos, como consecuencia de su deterioro por interacciones con el medio en el que están sumergidos.

Es importante destacar que, independientemente del tiempo considerado, la correlación mencionada anteriormente entre esos parámetros se mantuvo para todos los sistemas hasta concluir la experiencia y dado que la perturbación eléctrica necesaria para realizar las medidas con corriente alterna es de muy baja amplitud, tales resultados son demostrativos de la evolución natural sufrida por dichos sistemas. De acuerdo con los resultados experimentales y teniendo en cuenta los diferentes factores que influyen en el comportamiento de las interfases metal/recubrimiento/medio, puede establecerse que los bajos valores de los distintos coeficientes obtenidos para el sistema E (constituido por 54 % de barniz oleorresinoso y 46 % de caucho clorado, ambos valores en peso y aplicado sobre una placa de acero naval y sumergido en una solución "buffer" de bórax-ácido clorhídrico) demuestran que el mismo posee la mejor capacidad protectora. Estos resultados son los obtenidos por Rascio y colaboradores (<sup>23</sup>) con barnices similares empleados como ligantes en formulaciones anticorrosivas para uso marino.

---

## REFERENCIAS

---

- (<sup>1</sup>) Leidheiser, H., Jr.- Progr. Org. Coatings, 7, 79, 1979.
- (<sup>2</sup>) Sato, Y.- Progr. Org. Coatings, 9, 85, 1981.
- (<sup>3</sup>) Kinsella, E. M., Mayne, J. E. O.- Brit. Polym. J., 1, 173, 1969.
- (<sup>4</sup>) Bacon, R. C., Smith, J. J., Rugg, F. M.- Ind. Eng. Chem., 40, 161, 1948.
- (<sup>5</sup>) Mayne, J. E. O., Mills, D. J.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 58, 155, 1975.
- (<sup>6</sup>) Leidheiser, H., Jr., Kendig, M. W.- Corrosion, 32, 69, 1976.
- (<sup>7</sup>) Touhsaent, R. E., Leidheiser, H., Jr.- Corrosion, 28, 435, 1972.
- (<sup>8</sup>) Brasher, D. M., Kingsbury, A. H.- J. Appl. Chem., 4, 62, 1954.
- (<sup>9</sup>) Holtzman, K. A.- J. Paint Technol., 43 (554), 47, 1971.
- (<sup>10</sup>) Wolstenholme, J.- Corrosion Sci., 13, 521, 1973.
- (<sup>11</sup>) Lowry, H. H., Kohman, G. T.- J. Phys. Chem., 31, 23, 1927.
- (<sup>12</sup>) Guruviah, S.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 53, 669, 1970.
- (<sup>13</sup>) Kittelberger, W. W., Elm, A. C.- Ind. Eng. Chem., 38, 7, 1946.
- (<sup>14</sup>) Kumins, Ch. A.- J. Coat. Technol., 52, 664, 1980.

- (<sup>15</sup>) Toneguzzo, N. G., Podestá, J. J., Arvía, A. J.- *Anales Asoc. Quím. Arg.*, 71, 381, 1983.
- (<sup>16</sup>) Barrer, R. M.- *Diffusion in and through solids*. Cambridge Univ. Press., London, 1941.
- (<sup>17</sup>) Carpenter, A. S.- *Trans. Farad. Soc.*, 43, 529, 1947.
- (<sup>18</sup>) Kittelberger, W. W., Elm, A. C.- *Ind. Eng. Chem.*, 39, 7, 1947.
- (<sup>19</sup>) Funke, E., Machunsky, E., Handloser, G.- *Farbe u. Lacke*, 84, 493, 1978.
- (<sup>20</sup>) Haagen, H., Funke, W.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 58, 359, 1975.
- (<sup>21</sup>) Yaseen, M., Funke, W.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 61, 284, 1978.
- (<sup>22</sup>) Funke, W.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 46, 10, 1963.
- (<sup>23</sup>) Rascio, V., Caprari, J. J.- *Corrosión y Protección (España)*, 5 (1), 145, 1974.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ing. E. E. Schwiderke por su invaluable ayuda en el desarrollo de programas de tratamiento de datos por computadora y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo presupuestario brindado tanto al INIFTA como al CIDEPINT.

Este trabajo fue además parcialmente subsidiado por el Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID).



ESTUDIO CRITICO DE ALGORITMOS DE CALCULOS DE  
FLUORESCENCIA DE RAYOS X Y ANALISIS DE ERRORES

J. F. MEDA\*, M. RÚBIO\*\*, R. T. MAINARDI\*\* Y M. P. DAMIA\*

- \* CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas, Sector Computación.
- \*\* IMAF, Instituto de Matemática Aplicada y Física, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba.



---

## SUMMARY\*

---

The fundamental parameters equation is a theoretical expression that predicts the X-ray intensity emitted by an element in any prescribed sample. Although there are no fundamental reasons why the fully theoretical treatment could not be used for data reduction, several difficulties limit its practical application. Firstly, it is difficult for the analyst to determine either from theory or experimentally, the spectral distribution of his primary X-ray source. There is also a significant uncertainty in the values of mass absorption coefficients. Finally, indirectly excited radiation is frequently a significant contribution to the emitted X-ray signal.

The normal reaction to these difficulties is to replace the rigorous approach by an empirical procedure based on the use of standards as close as possible in composition and structure to the unknown specimen or in the use of empirical algorithms. The search for empirical or semiempirical equations produced several proposals. Raspberry and Heinrich, when reviewing this matter, showed through a unified notation the intrinsic equivalence among most of them and proposed a new algorithm that includes some of the others. In chemical analysis by X-ray fluorescence, this algorithm and that one developed by Claise and Quintin are widely used in spite of the fact that these models lack of the correspondent error analysis.

In this paper, an error estimate method based on theoretical considerations is proposed to fill this gap.

\* Meda, J. F., Rubio, M., Mainardi, R. T. & Damia, M. P.- A comparative study of some algorithms employed in X-ray fluorescence analysis. CIDEPINT-Anales, 61, 1985.



---

## INTRODUCCION

---

La expresión de Parámetros Fundamentales es una expresión teórica (<sup>1, 3</sup>) que predice la intensidad emitida por un elemento en una dada mezcla con otros. A pesar de que no hay razones de peso para que el tratamiento de los datos no se realice mediante esta expresión, algunas dificultades limitan su aplicación práctica. En primer lugar, es difícil para el analista determinar, tanto teórica como experimentalmente, la distribución espectral de su fuente primaria de rayos X, y existe también una significativa incerteza en los valores de los coeficientes de absorción a emplear.

La reacción normal a estas dificultades ha sido reemplazar la fórmula teórica por algoritmos empíricos. La búsqueda de modelos semi-empíricos, produjo numerosas propuestas, lo que llevó a Rasberry y Heinrich (<sup>4</sup>) a realizar una revisión y mostrar la equivalencia fundamental entre todos ellos, proponiendo una ecuación que esencialmente engloba a todas.

El trabajo teórico y experimental, asociado a la creación de dichos modelos, intenta obtener algoritmos que provean de curvas de calibración cada vez más precisas, puesto que las necesidades tecnológicas exigen no sólo rapidez en un análisis por rayos X, sino también que su exactitud sea comparable a los otros métodos competitivos.

Esto hace que revista especial importancia el análisis de los errores introducidos en la determinación de los elementos constituyentes de una mezcla en particular debido al cálculo de las concentraciones mediante un dado algoritmo. En un trabajo previo (<sup>5</sup>) se estudiaron en forma general dos modelos de cálculo. En este trabajo se describen en más detalle las fuentes de error de estos modelos y se estudia el apartamiento en concentraciones entre cada modelo seleccionado y una curva teórica en zonas restringidas, tal como es frecuente que se presenten los problemas en la práctica.

---

## TEORIA

---

Si se consideran los modelos de Rasberry y Heinrich modificado (<sup>6</sup>) que por brevedad se designará RHI y el de Lachance Traill modificado por Claise y Quintín (<sup>7</sup>) LTCQ, la descripción de una mezcla binaria está dada por las siguientes ecuaciones:

$$C_A = R_A \left( 1 + A_{Ai} C_i + \frac{B_{Ai} C_i}{\gamma_{Ai} + C_A} \right)$$

donde:

$C_A$  es la concentración del elemento de interés A,  
 $C_i$  es la concentración del elemento i,  
 $A_{Ai}$ ,  $B_{Ai}$  y  $\gamma_{Ai}$  son coeficientes de interacción binaria del elemento A, debido a la presencia del elemento i,  
 $R_A$  es la intensidad del elemento A dividida por la intensidad del elemento puro.

En el caso de absorción pura, es decir  $Z_A > Z_i$ ,  $B_{Ai}$  es igual a cero.

En el modelo LTCQ la mezcla binaria se describe según la siguiente ecuación:

$$C_A = R_A (1 + \alpha_{Ai} C_i + \alpha_{Aii} C_i^2)$$

Los coeficientes  $\alpha_{Ai}$  y  $\alpha_{Aii}$  tienen un significado similar a los del modelo anterior.

Como existen razones teóricas que indican que en el caso de absorción pura, excitada con radiación monocromática, una mezcla binaria es descripta solamente por el término lineal,  $\alpha_{Aii}$  valdría 0, lo que hace iguales las dos fórmulas para este caso particular. En el caso de absorción pura ( $Z_A > Z_i$ ) los coeficientes  $A_{Ai}$  y  $\alpha_{Ai}$  están representando la fluorescencia primaria; pero no ocurre lo mismo en el caso de refuerzo ( $Z_A < Z_i$ ) ya que ni  $B_{Ai} C_i / (\gamma_{Ai} + C_A)$  en el modelo RHI, ni  $\alpha_{Aii} C_i^2$  en el modelo LTCQ describen exactamente la fluorescencia secundaria, por lo que el error introducido se traslada al coeficiente del primer término.

En términos generales el modelo RHI describe mucho más exactamente las mezclas binarias que el modelo LTCQ; sin embargo esto no es válido para las mezclas multicomponentes, por razones que se verán a continuación.

#### EXTENSION A MEZCLAS MULTICOMPONENTES

La expresión de estos modelos para mezclas multicomponentes está dada por las siguientes expresiones:

para LTCQ

$$\frac{C_A}{R_A} = 1 + \sum_{i \neq A} \alpha_{Ai} C_i + \sum_{i \neq A} \alpha_{Aii} + \sum_{i, j \neq A} \alpha_{Aij} C_i C_j$$

y para RHI

$$\frac{C_A}{R_A} = 1 + \sum_{i \neq A} A_{Ai} C_i + \sum_{i \neq A} \frac{B_{Ai} C_i}{\gamma_{Ai} + C_A}$$

otra forma de presentar estas ecuaciones es indicar que la extensión en ambos modelos es, en principio, una interpolación lineal de  $C_A/R_A$  entre cada una de las mezclas binarias que constituyen la mezcla total, es decir:

$$\frac{C_A}{R_A} (A + B + \dots + n) = \sum_{i \neq A} \frac{C_i}{1 - C_A} \frac{C_A}{R_A} (A + i)$$

donde la expresión entre paréntesis indica los constituyentes de la mezcla y  $C_i/(1 - C_A)$  es la fracción en peso de cada mezcla binaria correspondiente; la justificación de lo expresado puede verse en el apéndice correspondiente. Como se indica precedentemente esto es válido en principio, ya que el modelo LTCQ, agrega términos de interacción, formados por los productos cruzados de los elementos distintos de A, de manera que la extensión a mezclas multicomponentes toma la siguiente forma;

$$\frac{C_A}{R_A} (A + B + \dots + n) = \sum_{i \neq A} \frac{C_i}{1 - C_A} \frac{C_A}{R_A} (A + i) + \Delta$$

donde:

$$\Delta = \sum_{j, i \neq A} \alpha_{Aji} C_i C_j$$

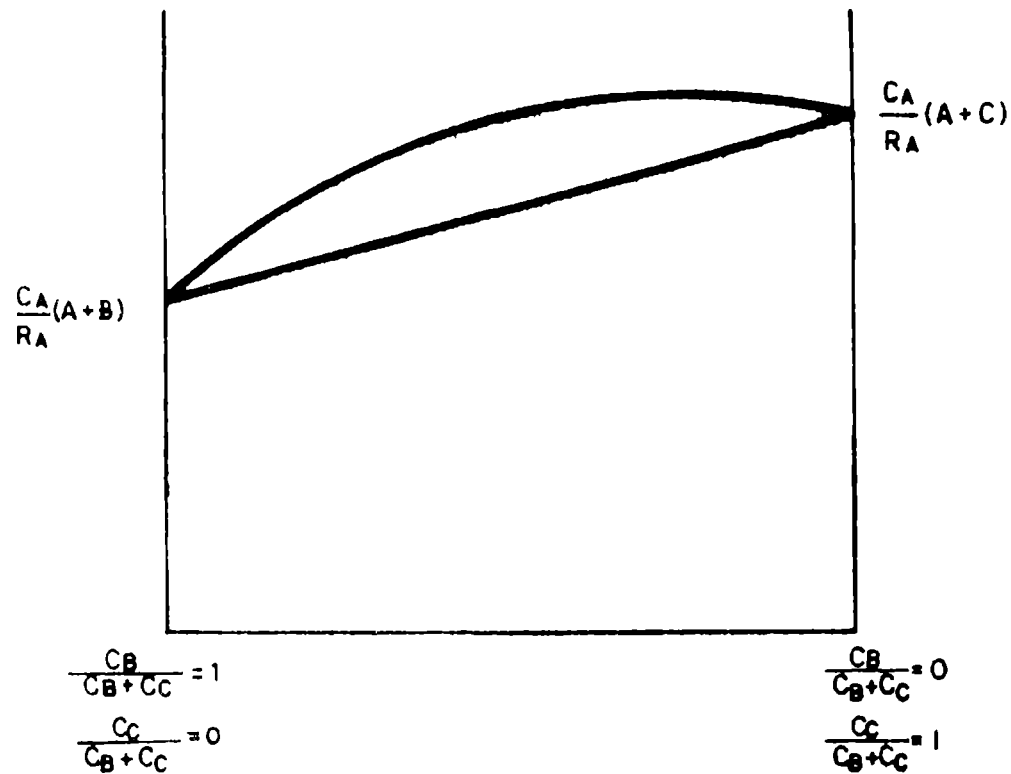


Fig. 1.- La recta representa la interpolación lineal entre dos binarias y la curva superior la superficie provista por parámetros fundamentales en el caso de que el elemento de interés es el más liviano. El gráfico se presenta a título de ejemplo y las unidades son arbitrarias

En resumen, el modelo LTCQ reconoce que, en una mezcla multicomponente, la interpolación entre las binarias no es simplemente una interpolación lineal y exige un término adicional que describa el apartamiento de la linealidad.

El término  $\Delta$  representa el apartamiento de la linealidad y es simétrico respecto a las dos binarias, dado que es el producto de las concentraciones de los dos elementos distintos del de interés (en un ejemplo de mezcla ternaria); este término tendrá un valor mayor para las concentraciones del elemento de interés más bajas, lo que se corresponde bastante bien con las curvas obtenidas por Parámetros Fundamentales tal como puede verse en la Fig. 1, donde se grafican las diferencias entre la interpolación lineal y la curva provista por parámetros fundamentales. Obviamente en el modelo LTCQ la altura de esta superficie, está regulada por el coeficiente  $\alpha_{Aij}$  y la forma, por los productos cruzados.

Dado que la adición del término  $\Delta$  es conceptualmente adecuada para describir la forma de la superficie que sobre el triángulo de concentraciones determina  $C_A/R_A$ , surge el interrogante de si este tratamiento es el adecuado. Es evidente que en el lugar en que se

ha colocado el patrón mediante el cual se determinaron los coeficientes, la concordancia debe ser exacta y apartándose de este centro comenzarán a aparecer diferencias entre la superficie provista por el modelo y la expresión de Parámetros Fundamentales.

Este interrogante tiene importancia práctica ya que permite estimar los errores debidos al uso de un modelo en el cálculo de una muestra dada en forma totalmente teórica, si se supone que por lo menos en un entorno reducido, no existirán grandes diferencias entre los apartamientos que se encuentren entre un modelo dado, las muestras medidas y el mismo modelo de Parámetros Fundamentales.

Dado que en general el analista dispone de muestras patrones suficientemente cercanas a sus muestras problema, este procedimiento le permite conocer a priori los límites entre los que se encontrará una composición analizada, para lo cual se desarrolló la siguiente metodología:

1. Se generaron en computadora las intensidades correspondientes al sistema a tratar, utilizando la expresión de parámetros fundamentales.
2. Se determinaron los coeficientes correspondientes al modelo.
3. Se supuso como muestra patrón cada una de las muestras generadas y se calcularon los  $\alpha_{Aij}$  correspondientes.
4. Para el radio del entorno elegido se calculó mediante el modelo la concentración y se determinó el apartamiento correspondiente.
5. Se prefirió el término apartamiento a error para distinguir los sistemas calculados de los reales.

Un resumen de lo expresado se representa en la Fig. 2.

## RESULTADOS OBTENIDOS

Utilizando el criterio anteriormente dado por Mainardi, Rubio y Meda <sup>(5)</sup> se seleccionaron tres sistemas que representan casos disímiles de efectos de matriz. El primero de ellos, Cr-Fe-Ni, donde los Z de todos los elementos son muy cercanos; Ti-Fe-Zn, donde se alejan los Z de los elementos extremos; y Cr-Ni-Mo, mezcla en la que los efectos de matriz deberían encontrarse disminuídos respecto a la primera; de esta manera se cubre un amplio espectro respecto a los efectos de refuerzo y absorción.

Estos tres sistemas fueron utilizados al efecto de verificar si los apartamientos diferían sustancialmente en muestras con efectos de matriz muy disímiles y visualizar en forma gráfica las respuestas de los modelos.

Para cada uno de los sistemas seleccionados, se realizó el cálculo de los apartamientos, según la metodología expuesta precedentemente, eligiéndose un entorno de 0,1 en las concentraciones, es decir, que cada una de las muestras generadas, sobre el triángulo de

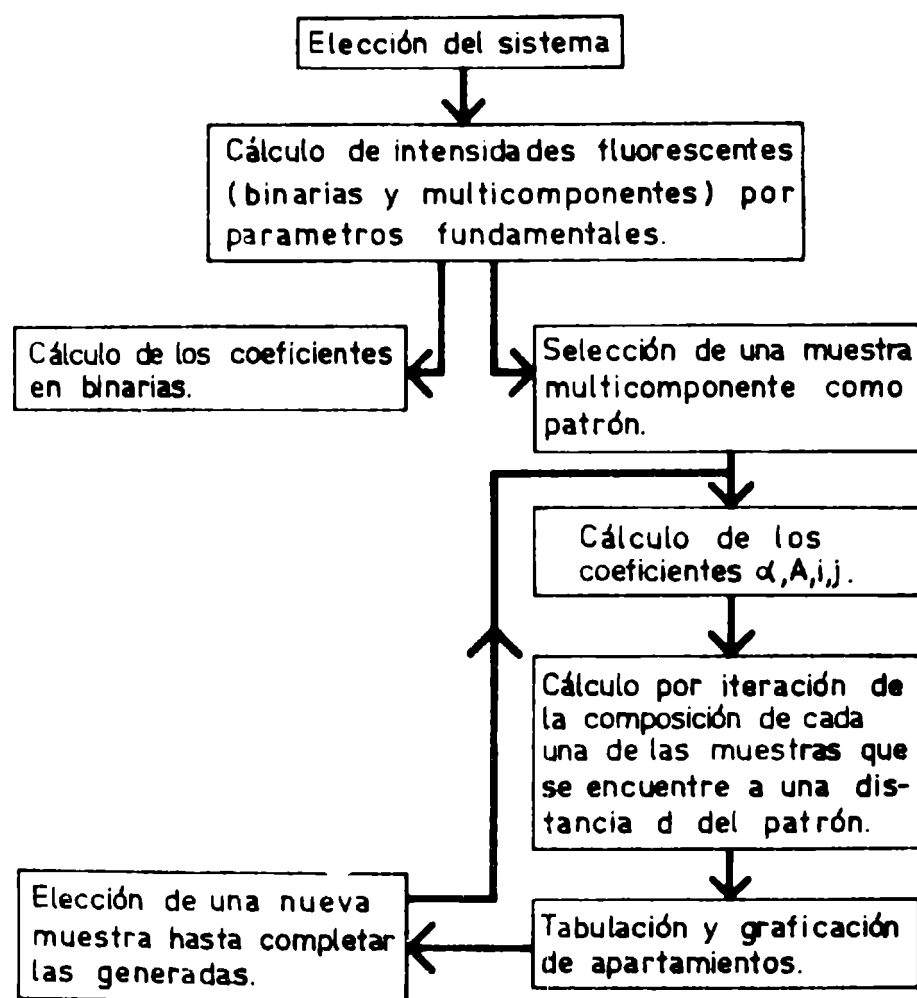


Fig. 2.- Esquema del procedimiento adoptado para el cálculo de los apartamientos

concentraciones, fue considerada alternativamente muestra patrón, y los apartamientos se calcularon para cada una de las muestras, cuya composición no difiriera para cada elemento en más de 0,1. Un ejemplo de los cálculos realizados puede verse en la Tabla I que corresponde a la elección en el sistema Cr-Fe-Ni de la muestra de composición Cr = 0,3, Fe = 0,4 y Ni = 0,3, como muestra patrón. Muestras problema, se consideraron sólo aquellas cuyo contenido de Cr variaba entre 0,2 y 0,4, el de Fe entre 0,3 y 0,5 y el de Ni entre 0,2 y 0,4 lo que se ha designado como un entorno de radio 0,1. Con las constantes halladas para el patrón, se calcularon las concentraciones de las muestras descriptas y los apartamientos correspondientes.

Si bien en la parte referida a extensión a multicomponentes quedó demostrado que los modelos considerados, actuando en mezclas multicomponentes, diferían conceptualmente sólo en el término  $\Delta$ , con el objeto de comprobar este hecho el cálculo se realizó utilizando el modelo LTCQ y RHI, adicionándose a éste el  $\Delta$  del modelo anterior.

Tabla I

Muestra	Cr			Fe			Ni		
	g	Calculada	Apartamiento %	g	Calculada	Apartamiento %	g	Calculada	Apartamiento %
1	20	19,74	-1,31	40	39,93	-0,16	40	39,86	-0,35
std	30	30,00	0,00	40	40,00	0,00	30	29,99	0,00
2	40	40,42	1,04	40	39,96	-0,15	20	19,99	0,04
3	20	20,05	0,22	50	50,01	0,21	30	30,04	0,12
4	30	30,32	1,08	50	50,21	0,41	20	20,01	0,52
5	30	29,68	-1,07	30	29,91	-0,29	40	39,84	-0,40
6	40	39,98	-0,04	30	29,96	-0,12	30	29,99	-0,02

Muestras seleccionadas con una diferencia en concentración de 0,1 para cada uno de los elementos, respecto del estándar.

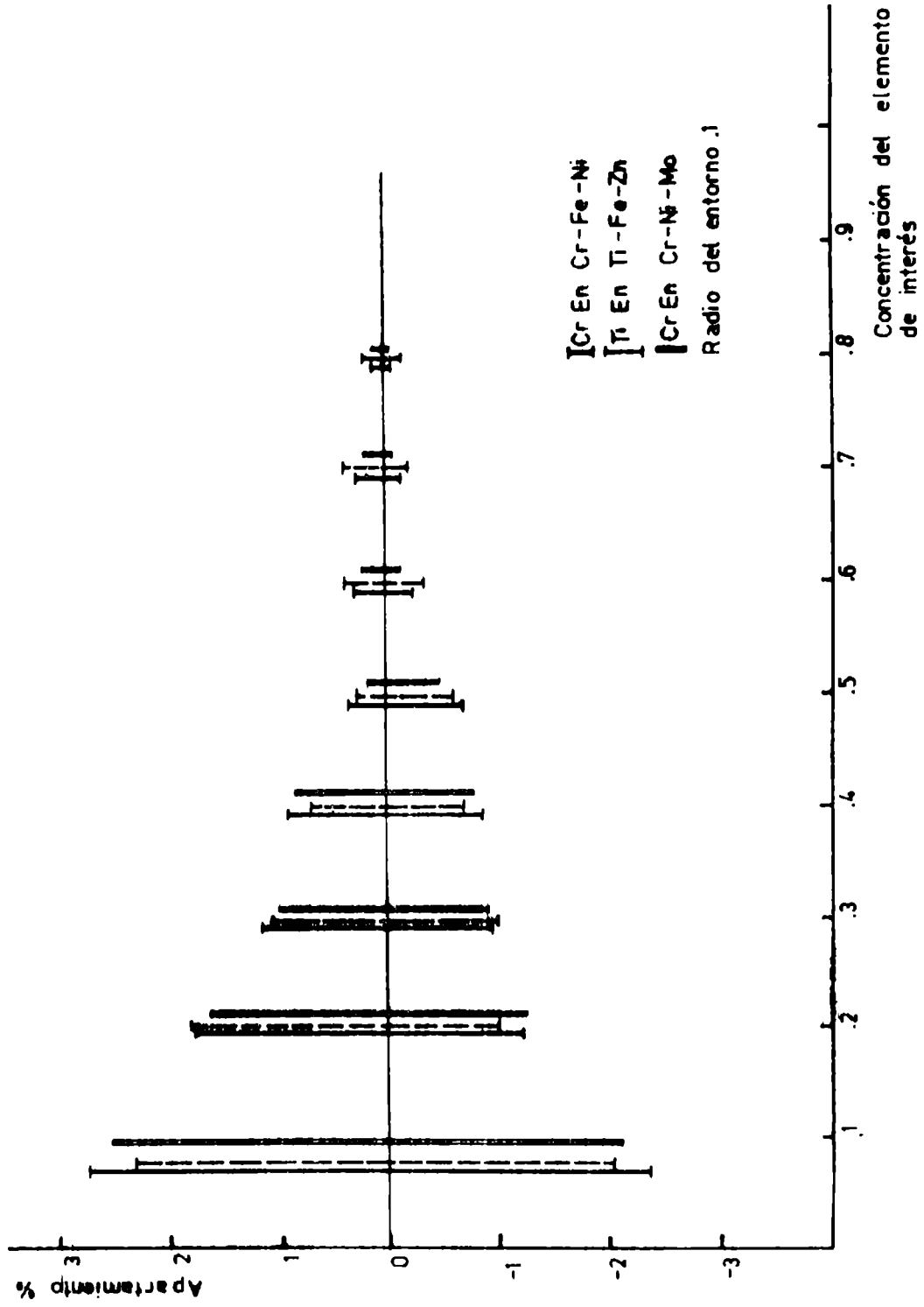
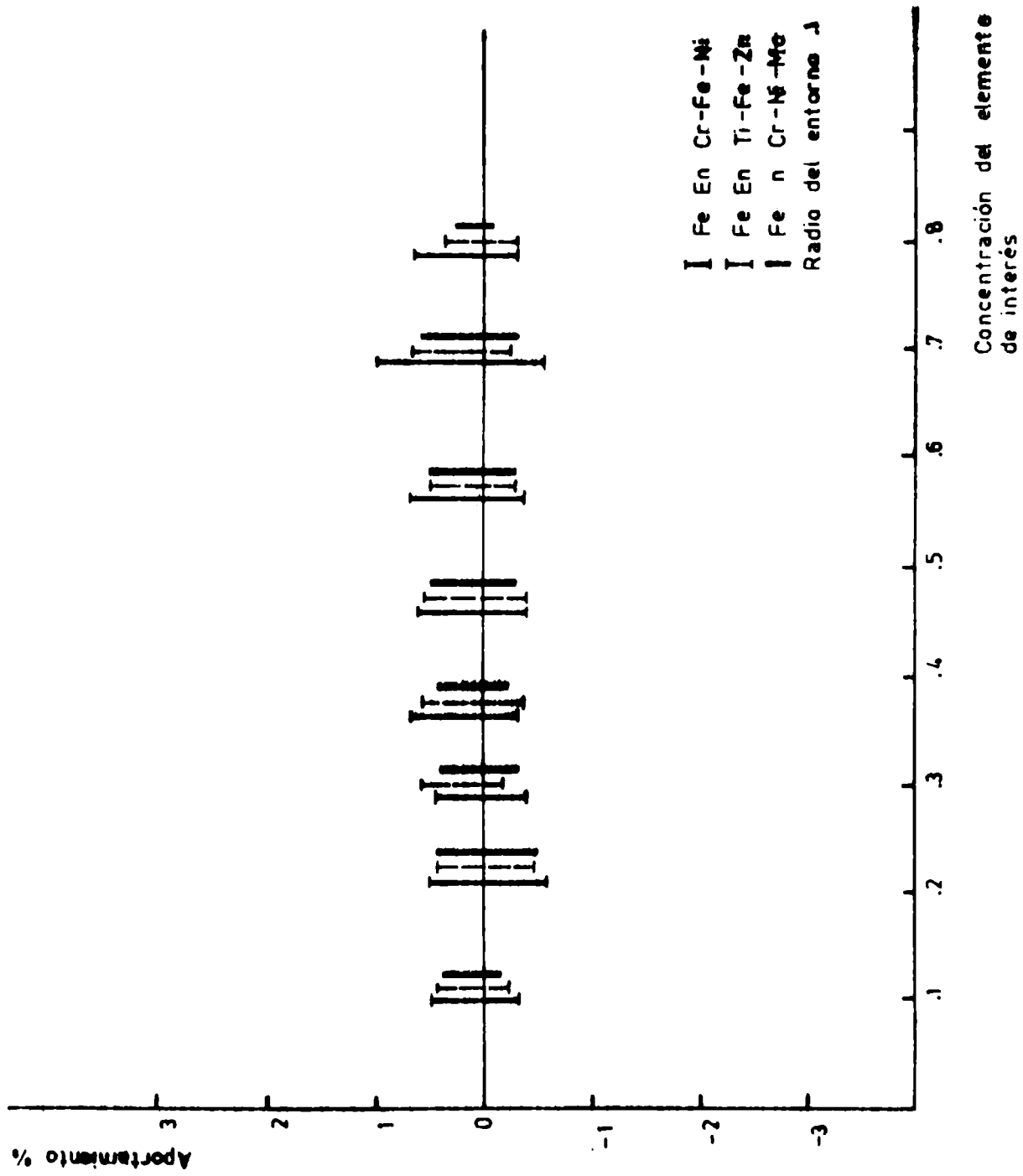


Figura 3



*Figura 4*

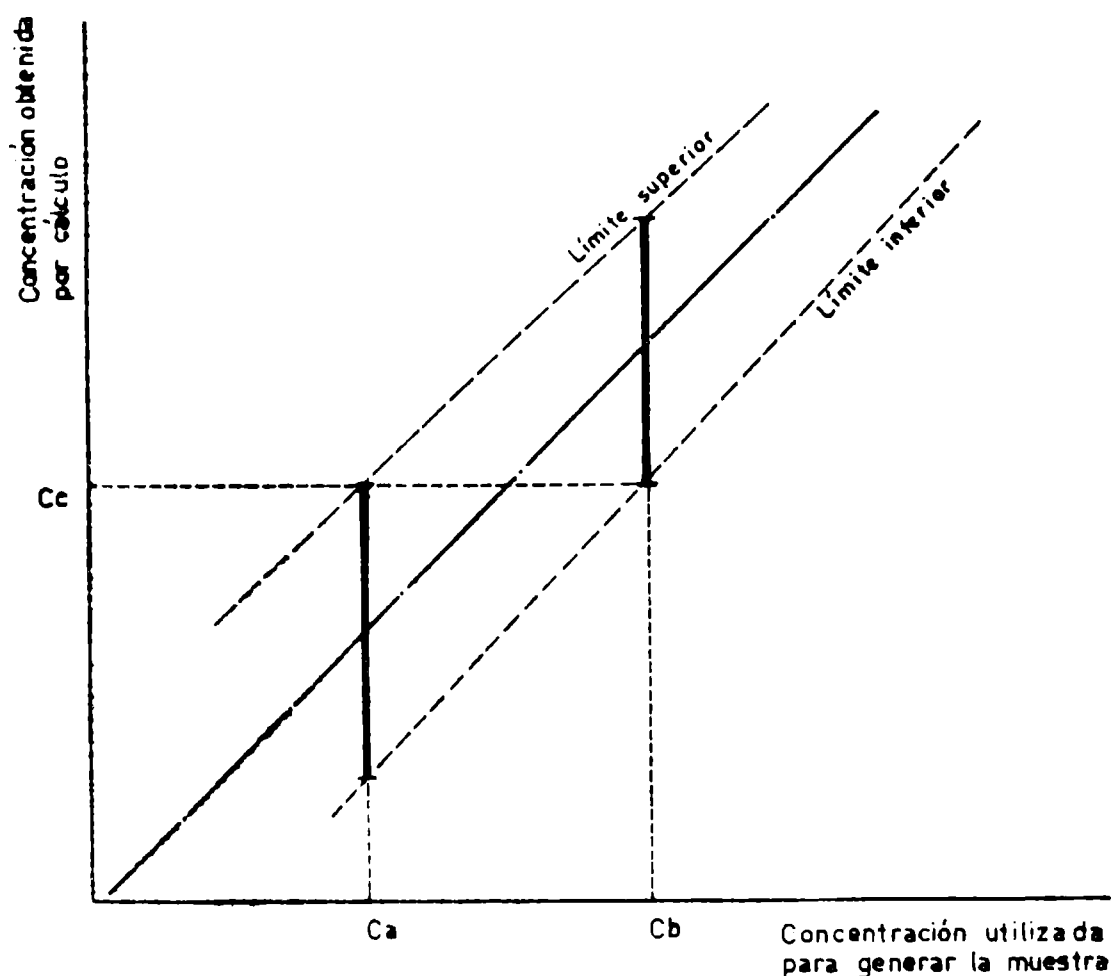


Figura 5

En resumen, para cada sistema, cada muestra actuó alternativamente como patrón, y para el entorno dado se realizaron los cálculos con los modelos descriptos. Los resultados obtenidos se graficaron según puede verse en las Figuras 3 y 4 donde en abscisas se disponen las concentraciones correspondientes a las muestras generadas, y en ordenadas el apartamiento porcentual entre las composiciones de las muestras generadas y la composición calculada utilizando las intensidades relativas provistas por Parámetros Fundamentales. Las barras representan todo el intervalo de apartamientos hallados.

El cálculo con ambos modelos (LTCQ y RHI +  $\Delta$ ) no mostró diferencias significativas, lo que corrobora lo expuesto, no obstante que como se señaló, las diferencias debían encontrarse en las binarias, éstas no aparecen en los gráficos ya que sólo se consideraron representadas muestras ternarias. Dado que en las muestras calculadas por Parámetros Fundamentales se considera una excitación monocromática según la referencia (<sup>b</sup>), el elemento de mayor número atómico responde perfectamente a los modelos y su  $\alpha_{Aij}$  es cero y los apartamientos encontrados son menores que 0,05%; por lo tanto no fueron graficados.

En los gráficos presentados se observa que para el elemento

más liviano, que corresponde al caso en que existe fluorescencia secundaria proveniente de la excitación por la emisión de los dos restantes, los apartamientos se encuentran entre dos curvas bien definidas, con una divergencia mayor en las bajas concentraciones; mientras que para el elemento central, donde el caso es de absorción-exaltación, el apartamiento se mantiene dentro de límites estrechos para todas las concentraciones del elemento de interés.

Con los datos obtenidos, la determinación de los apartamientos debidos al uso de un modelo, en el cálculo de la concentración de un elemento en una muestra dada, puede realizarse en forma gráfica tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 5. En ésta se han graficado, en el eje X las concentraciones con las cuales se han calculado las intensidades por parámetros fundamentales; las líneas punteadas indican el máximo y mínimo valor obtenido para estas concentraciones calculando las muestras a partir de las intensidades generadas. Procediendo en forma inversa, suponiendo que se ha medido una muestra y se ha obtenido por cálculo iterativo una concentración  $C_c$ , es evidente que su concentración se encontrará entre los límites dados por las concentraciones  $C_a$  y  $C_b$ . Este procedimiento permite, con las precauciones correspondientes, al asimilar el comportamiento de una muestra generada a la respuesta ante un modelo de una muestra real, estimar el error introducido por el cálculo, al que deben adicionarse los errores provenientes de otras fuentes.

---

## CONCLUSIONES

---

La suposición básica del método propuesto, se basa en considerar que los apartamientos entre Parámetros Fundamentales y el modelo LTCQ o RHI con la adición del primer modelo, se deben a la forma de las curvas provistas por ambos y que serán afectados sólo ligeramente por diferencias en la distribución espectral o en los coeficientes de absorción, fundamentalmente si se considera un entorno reducido respecto a una muestra patrón.

Si se toma como válida esta suposición, este método permite estimar el error en el análisis por fluorescencia de rayos X, debido al uso de un modelo, utilizando solamente el cálculo numérico.

La ventaja del método propuesto se basa fundamentalmente en que esta estimación de errores es muy difícil de llevar a cabo en la práctica ya que en general, si bien se dispone de muestras patrones en la zona de interés, es difícil que se tengan las necesarias como para realizar este tipo de estimaciones.

Por otra parte, el análisis realizado sobre los modelos tratados, lleva a replantear el desarrollo de éstos, dado que queda cla-

ro que los intentos de obtener mayor exactitud en la descripción de la fluorescencia de rayos X, pasa por obtener un mejor ajuste en la forma de la superficie dada por C/R para las diversas concentraciones. Esto es realizado en el modelo LTCQ mediante los términos que contienen los productos cruzados, obteniéndose una mejora sustancial en la descripción de la fluorescencia, pero insuficiente para describir muestras muy apartadas del std; esto lleva a la reflexión de que el punto de ataque teórico debe centrarse en describir, si es posible a través de los coeficientes binarios, la forma más apropiada de sucesivos términos correctivos.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- (<sup>1</sup>) Sherman J.- Spectrochem. Acta, 7, 283 (1955).
- (<sup>2</sup>) Shiraiwa, T., Fujino N.- Jour. Appl. Phys., 5, 8, 1966.
- (<sup>3</sup>) Criss, J.W., Birks L.S.- Anal. Chem., 40, 1080, 1968.
- (<sup>4</sup>) Rasberry, S.D., Heinrich, K.F.- Anal. Chem., 46, 81, 1974.
- (<sup>5</sup>) Mainardi, R.T., Rubio, M. y Meda, J.F.- X-Ray Spectrometry, 11, (2), 66, 1982.
- (<sup>6</sup>) Mainardi, R.T., Fernández, J., Bonetto, R.D. y Riveros, J.A.- X-Ray Spectrometry, 11, (1), 54, 1982.
- (<sup>7</sup>) Rubio, M. y Mainardi, R.T.- Aspectos numéricos de la fluorescencia terciaria. CIC, Resúmenes del III Seminario de Análisis por Técnicas de Rayos X, 189, 1981.

---

## APENDICE

---

La extensión de la fórmula para binarias a multicomponentes proviene de suponer que  $C_A/R_A$  en una mezcla multicomponente es una interpolación lineal de los binarios a partir de los cuales puede componerse.

Supóngase una mezcla ternaria generada a partir de dos binarias, cuya concentración en el elemento de interés sea la misma que en la mezcla a obtener. Se tiene que:

$$C_A (A + B) = C_A (A + C) = C_A (A + B + C)$$

obviamente en la mezcla A + B,  $C_B = 1 - C_A$  y en la mezcla A + C,  $C_C = 1 - C_A$ .

Las expresiones para cada binaria en el modelo RHI son:

$$\frac{C_A}{R_A} (A + B) = 1 + A_{AB} (1 - C_A) + \frac{B_{AB} (1 - C_A)}{\gamma_{AB} + C_A}$$

$$\frac{C_A}{R_A} (A + C) = 1 + A_{AC} (1 - C_A) + \frac{B_{AC} (1 - C_A)}{\gamma_{AC} + C_A}$$

La interpolación lineal está dada por la suma de cada una de las binarias, multiplicada por la fracción:

$$\frac{C_B}{C_B + C_C} = \frac{C_B}{1 - C_A} \quad \text{y} \quad \frac{C_C}{C_B + C_C} = \frac{C_C}{1 - C_A}$$

según el caso. Esto da como resultado:

$$\frac{C_A}{R_A} (A + B + C) = 1 + A_{AB} C_B + A_{AC} C_C + \frac{B_{AB} C_B}{\gamma_{AB} + C_A} + \frac{B_{AC} C_C}{\gamma_{AC} + C_A}$$



# BIOACTIVIDAD DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES A BASE DE TOXICOS ORGANOESTANNICOS

J. C. BENITEZ\*, C. A. GIUDICE\*\* Y V. RASCIO\*\*\*

- \* Miembro de la Carrera del Investigador Científico de la CIC.
- \*\* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT.
- \*\*\* Director del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET, de la Society for Underwater Technology, del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin y del Comité Argentino de Ingeniería de los Recursos Oceánicos.



---

## SUMMARY\*

---

The bioactivity of antifouling paints based on organotin toxicants as tributyl-tin-fluoride (TBTF) and triphenyl-tin-fluoride (TPTF) was studied in this paper. These compounds were used alone or in mixtures of both substances as main toxicant of the formulations. Zinc oxide was employed as reinforcing toxicant.

The experimental antifouling paints were of the soluble matrix type and binders were based on WW rosin and VYHH vinyl resin (2/1, 1.5/1, 1/1, 1/1.5 and 1/2 ratios, by weight).

The samples bioactivity was evaluated by means of raft trials in marine zones of aggressive fouling conditions: Mar del Plata Harbour (38°08' S and 57°31' W) and Puerto Belgrano (38°54' S and 62°06' W). Fouling fixation on test panels was established after 7 and 12 months immersion in the first site and after 7, 12, 17 and 24 months in the second.

From the observations it is possible to conclude that the use of TPTF or mixtures of TBTF and TPTF with vinyl binders led to paints of satisfactory bioactivity during a 24 months immersion period. In the case of TBTF and with the same binders, only 12 months of antifouling protection was obtained.

The correlation coefficients calculated from the fouling fixation values and the rosin content in the binder, allowed to suppose that the bioactivity of the tested formulations depends on the toxicant solubility in sea water and on the composition and solubility of binders.

---

\* Benítez, J. C., Glúdice, C. A. & Rasco, V.- Testing of antifouling coatings based on organotin compounds. CIDEPINT-Anales, 79, 1985.



---

## INTRODUCCION

---

Hasta el presente, la forma más efectiva para controlar la fijación de organismos incrustantes ("fouling") está constituida por la utilización de pinturas antiincrustantes de adecuado poder biocida.

El tóxico corrientemente empleado en nuestro país es el óxido cuproso rojo, dada su acción letal frente a un amplio espectro de organismos incrustantes. En el CIDEPIN<sup>™</sup> se han desarrollado formulaciones eficaces empleando este compuesto como tóxico fundamental, y reforzando su efecto con otros compuestos inorgánicos de cobre, arsénico, cinc o mercurio y dispersados en vehículos de tipo oleorresinoso, a base de caucho clorado, de resinas vínicas, etc. (1, 2, 3).

En la actualidad y a nivel mundial se emplean también como tóxicos para la formulación de estas pinturas, compuestos organometálicos. Entre ellos pueden mencionarse el fluoruro de tri-butil-estaño (TBTF) y el fluoruro de tri-fenil-estaño (TPTF). Las características físicas y químicas más importantes de estos compuestos se indican en el Cuadro 1.

Los compuestos organoplúmbicos, como el acetato de tri-fenil-plomo (TPLA), si bien exhiben adecuada toxicidad sobre el "fouling" marino, no se emplean por la legislación restrictiva vigente en diversos países. Igualmente están prohibidos compuestos derivados del antimonio, arsénico y mercurio.

Respecto del mecanismo de disolución de los tóxicos organometálicos y de la identidad del intermediario biocida, no existe un criterio definido y muchas son las reacciones que se proponen (4, 5). Sin embargo, varios autores (6, 7, 8) coinciden en que los valores de lixiviación de dichos tóxicos, desde la película de pintura, deben ser, como mínimo, del orden de  $1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$ , para asegurar un adecuado control de la fijación.

El objetivo fundamental de este trabajo es estudiar el comportamiento de pinturas antiincrustantes de tipo vínico, pigmentadas con tóxicos organoestánnicos, cuando están sumergidas en zonas de aguas templadas con "fouling" de alta agresividad.

---

## VARIABLES ESTUDIADAS

---

Se han considerado, a los fines de este estudio, variables re-

Cuadro 1

	TBTF	TPTF
Fórmula empírica.....	$(C_4H_9)_3SnF$	$(C_6H_5)_3SnF$
Peso molecular.....	309	369
Forma física.....	Polvo blanco	Polvo blanco
Pureza (%).....	97,5	95,0
Contenido de Sn (%).....	38,0	31,4
Solubilidad en agua de mar pH 8,2 (ppm).....	6,0	0,7
Densidad a 25°C (g.cm <sup>-3</sup> )..	1,25	1,49

lacionadas con la composición del ligante y con el tipo y contenido de tóxico y de extendedor.

#### COMPOSICION DEL LIGANTE

Las pinturas antiincrustantes formuladas son del tipo matriz soluble. Una adecuada solubilidad en agua de mar se logró mediante el empleo de resina colofonia WW, y regulando su velocidad de disolución mediante la incorporación de resina vinílica VYHH, adecuadamente plastificada con fosfato de tricresilo.

Se emplearon relaciones resina colofonia/resina vinílica 2/1; 1,5/1; 1/1; 1/1,5 y 1/2 en peso. La primera de dichas relaciones corresponde a la matriz de mayor solubilidad y dicha propiedad decrece gradualmente en las siguientes.

#### TIPO Y CONTENIDO DE TOXICO Y DE EXTENDEDOR

Los fluoruros de tri-butíl-estaño (TBTF) y tri-fenil-estaño (TPTF) son tóxicos reconocidos por su acción sobre cirripedios, serpulidos, algunos tipos de algas, etc., es decir especies altamente resistentes. En esta experiencia cada uno de ellos fue empleado como tóxico fundamental y se formularon también muestras con una mezcla de ambos en la relación 1/1 en peso.

En todas las pinturas elaboradas se incorporó óxido de cinc como tóxico de refuerzo, empleándose como extendedores silicato de magnesio (talco micronizado) y óxido férrico artificial (ferri-te rojo). Estos inertes prácticamente no se hidrolizan en agua de mar, contribuyen a formar una película de buena resistencia mecánica y no influyen sobre el pH de la interfase película de pintura/agua de mar, como ocurre con el carbonato de calcio.

La composición de las muestras elaboradas se indica en las

---

## CARACTERISTICAS DE LAS ZONAS DE ENSAYO

---

Con el propósito de comparar el comportamiento de las pinturas en áreas de diferentes características hidrológicas y biológicas, los paneles de ensayo fueron expuestos en las balsas experimentales de Mar del Plata y Puerto Belgrano.

El puerto de Mar del Plata (latitud  $38^{\circ}08'$  S, longitud  $57^{\circ}31'$  W) está ubicado en la costa de la Provincia de Buenos Aires. La temperatura máxima superficial del agua durante la experiencia se registró en el mes de enero y la mínima en julio. Debido a problemas de contaminación existentes en este puerto los valores de pH se situaron por debajo de los normales del agua de mar, oscilando alrededor de 7,5. La salinidad no presentó grandes variaciones a lo largo del período, con valores cercanos a 33 g /‰.

Puerto Belgrano está situado más al sur, en la rfa de Bahía Blanca (latitud  $38^{\circ}54'$  S, longitud  $62^{\circ}06'$  W). Durante el desarrollo de la experiencia la temperatura máxima superficial llegó a superar los  $25^{\circ}\text{C}$  (enero) y los registros mínimos se obtuvieron en julio, con temperaturas por debajo de  $10^{\circ}\text{C}$ . La salinidad presentó marcadas variaciones, registrándose valores entre 18,8 y 41,4 g /‰. El pH del agua se mantuvo entre 8,2 y 8,6.

Las especies más importantes de ambas zonas han sido estudiadas por Bastida y colaboradores y los resultados publicados oportunamente (9, 10, 11, 12, 13). Dichos estudios permitieron establecer que las comunidades incrustantes de dichas áreas están constituidas por especies de gran agresividad, registrándose un alto grado de epibiosis. El ritmo de crecimiento de las especies incrustantes se acelera en el período primavera-verano.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

### PREPARACION DE LAS MUESTRAS

En todos los casos el vehículo se preparó por disolución de las resinas en los correspondientes disolventes, incorporándose luego el plastificante y los aditivos.

TABLA I

COMPOSICION(g/100 g) Y FIJACION DE FOULING DE LAS PINTURAS ANTIINCrustANTES A BASE DE TBTF u TPTF

Pintura.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TBTF.....	22,9	22,9	22,8	22,7	22,8	---	---	---	---	---
TPTF.....	---	---	---	---	---	22,4	22,3	22,2	22,4	---
Oxido de cinc.....	14,4	14,2	14,0	14,1	14,0	14,2	14,2	14,2	14,2	22,3
Oxido de hierro rojo.....	24,2	24,0	24,1	24,0	24,0	24,4	24,1	24,2	24,1	14,1
Talco.....	12,1	12,2	12,0	12,3	12,0	12,6	12,5	12,3	12,3	24,0
Resina colofonia (WV).....	15,9	14,4	11,9	9,3	7,8	16,0	14,6	11,9	9,4	12,4
Resina vinílica (VYHH).....	8,1	9,6	12,0	14,0	15,5	8,0	9,6	12,0	14,0	7,7
Fosfato de tricresilo.....	1,6	1,9	2,4	2,8	3,1	1,6	1,9	2,4	2,8	15,6
Aditivos.....	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	3,1
										0,8
Fijación de fouling*:										
a) Mar del Piata										
7 meses.....	0	---	0	---	0	0	---	0	---	0
12 meses.....	0-1	---	0	---	0-1	0	---	0	---	0-1
b) Puerto Belorano										
7 meses.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1
12 meses.....	0-1	0-1	0-1	0	0-1	0	0	0-1	0-1	1
17 meses.....	3	2-3	2	2	1-2	0	0-1	1	1-2	2
24 meses.....	4-5	3-4	3	2-3	2-3	0-1	1	1-2	2	2-3

\* Clave de la tabla: 0, sin fijación (100 % de eficiencia); 0-1, muy poco (90 %); 1, poco (80 %); 2, escaso (60 %); 3, regular (40 %); 4, mucho (20 %); 5, panel totalmente incrustado (0 %).

TABLA II

COMPOSICION (g/100 g) Y FIJACION DE FOULING DE LAS PINTURAS ANTIINCORUSTANTES A BASE DE TBTF Y TPTF

Pintura.....	11	12	13	14	15
TBTF.....	11,3	11,3	11,3	11,3	11,4
TPTF.....	11,4	11,3	11,3	11,4	11,3
Oxido de cinc.....	14,2	14,3	14,0	14,1	13,9
Oxido de hierro rojo.....	24,5	24,2	24,0	24,0	24,1
Talco.....	12,2	12,2	12,2	12,3	12,1
Resina colofonia (MW).....	15,9	14,4	11,9	9,3	7,8
Resina vinílica (VYHH).....	8,1	9,6	12,1	14,0	15,5
Fosfato de tricresilo.....	1,6	1,9	2,4	2,8	3,1
Aditivos.....	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Fijación de fouling*:					
a) Mar del Plata					
7 meses.....	0	---	0	---	0
12 meses.....	0-1	---	0-1	---	0-1
b) Puerto Belgrano					
7 meses.....	0	0	0	0-1	0-1
12 meses.....	0	0-1	0-1	1	1
17 meses.....	0-1	0-1	1-2	2	2-3
24 meses.....	1	1-2	2	2-3	3

\* Clave de la tabla: 0, sin fijación (100 % de eficiencia); 0-1, muy poco (90 %); 1, poco (80 %); 2, escaso (60 %); 3, regular (40 %); 4, mucho (20 %); 5 panel totalmente incrustado (0 %).

La dispersión de los pigmentos se realizó en un molino de bolas con jarras de porcelana, de 3,3 litros de capacidad total, y cuyas características operativas han sido descritas en trabajos previos (14, 15).

El tiempo de dispersión de los extendedores (óxido férrico y talco micronizado) y del tóxico de refuerzo (óxido de cinc) fue de 20 horas, alcanzándose un tamaño medio de partícula de 1,0-1,5  $\mu\text{m}$ .

Los tóxicos organoestánicos fueron incorporados al final de la dispersión y sólo durante el tiempo indispensable para alcanzar un tamaño de partícula entre 0,8 y 1,2  $\mu\text{m}$ . En el caso de las muestras con TBTF el tiempo de dispersión fue de 90 minutos y para el TPTF se extendió a 180 minutos. En la Fig. 1 puede apreciarse el aspecto y tamaño de las partículas del primero, antes y después de la dispersión.

El control de la dispersión de los pigmentos y tóxicos se realizó por fotomicroscopía óptica, método que también ha sido detallado anteriormente (15).

#### ENSAYO DE INMERSION

La aplicación de la pintura se realizó sobre paneles nuevos de acero de bajo tenor de carbono, de 20 x 30 cm. Dichos paneles fueron arenados y protegidos con un pretratamiento tipo "wash primer" vinílico (SSPC-PT-3-64 Specification) y tres manos de pintura anticorrosiva vinílica a base de tetroxicromato de cinc, de la siguiente composición:

Tetroxicromato de cinc.....	21,7 g %
Oxido de hierro rojo.....	15,5 g %
Barita.....	7,8 g %
Resina vinílica VAGH.....	49,9 g %
Fosfato de tricresilo.....	5,1 g %

El espesor medio de la protección anticorrosiva fue de 100  $\mu\text{m}$ .

Después de dicha operación se dejó secar la pintura durante varios días, sujetándose posteriormente los paneles en los correspondientes bastidores. Luego se aplicaron dos manos de pintura antiincrustante con pincel, dejando transcurrir 24 horas entre manos. El espesor de película seca obtenido fue de 80-90  $\mu\text{m}$ .

El tiempo de secado de la última capa de pintura antiincrustante fue de 48 horas, procediéndose luego a la inmersión en los lugares de ensayo ya mencionados.

En la balsa de Mar del Plata se estudió sólo el comportamiento de las pinturas elaboradas con los ligantes de relación resina colofonia/resina vinílica 2/1, 1/1 y 1/2, mientras que en el caso de

Puerto Belgrano se evaluó la bioactividad de la totalidad de las muestras preparadas.

Los ensayos se realizaron a una profundidad entre 60 y 90 cm, iniciándose en ambos casos en el mes de diciembre de 1980. La eficiencia de las pinturas antiincrustantes se determinó mediante inspecciones realizadas a los 7 y 12 meses en Mar del Plata, y luego de 7, 12, 17 y 24 meses en Puerto Belgrano.

En cada observación se procedió a fotografiar las muestras a fin de poder comparar y ajustar los valores de fijación con criterio uniforme.

---

## RESULTADOS Y DISCUSION

---

Los registros del "fouling" se realizaron de acuerdo con la escala siguiente: 0 (panel sin fijación, eficiencia 100 %); 0-1 (muy poco, 90 %); 1 (poco, 80 %); 2 (escaso, 60 %); 3 (regular, 40 %); 4 (mucho, 20 %); y 5 (panel totalmente incrustado, eficiencia 0 %). Se consideran como satisfactorias todas las muestras cuya fijación es 1 ó menor.

Los valores de fijación se indican en las mismas tablas de composición (I y II), ya mencionadas anteriormente.

Para establecer la correlación entre las variables de composición y los valores de fijación se preparó una matriz de correlación A, donde las M filas corresponden a las variables y las N columnas a las observaciones.

Luego se elaboró una matriz "standard" B donde:

$$B_{ij} = (A_{ij} - \bar{x}_i) / \delta_i$$

expresión en la que  $\bar{x}_i$  y  $\delta_i$  son el promedio y la variancia de cada fila, respectivamente.

La matriz de correlación está dada por  $R = B^T \cdot B$ , donde  $B^T$  es la matriz transpuesta de B; cada  $R_{ij}$  es el coeficiente de correlación entre las variables i y j.

Paneles inertes de acrílico, arenados, sumergidos simultáneamente con los pintados, mostraron al cabo de los ensayos en ambas balsas experimentales una fijación de "fouling" constituida por cirripedios y recubierta con una capa de 3-5 cm de espesor de tunícados, brózoos y serpúlidos.

En la primera y segunda observación, en ambas zonas experimentales (7 y 12 meses de inmersión) se constató que la totalidad de

TABLA III

## MATRICES DE CORRELACION DE LAS VARIABLES INVOLUCRADAS

<i>Matriz A - Pinturas elaboradas a base de TBTF</i>							
12 meses.....	0,64	0,99	0,62	0,85	0,68		
17 meses.....	0,08	0,62	0,99	0,93	0,95		
24 meses.....	0,35	0,85	0,93	0,99	0,92		
% de colofonia.....	- 0,01	0,68	0,95	0,92	0,99		
<i>Matriz B - Pinturas elaboradas a base de TPTF</i>							
12 meses.....	0,80	0,99	0,94	0,94	0,95		
17 meses.....	0,70	0,94	0,99	0,99	1,00		
24 meses.....	0,70	0,94	0,99	0,99	1,00		
% de colofonia.....	- 0,69	- 0,95	- 1,00	- 1,00	0,99		
<i>Matriz C - Pinturas elaboradas a base de mezcla de TBTF y TPTF</i>							
12 meses.....	0,32	0,99	0,86	0,86	0,95		
17 meses.....	0,61	0,86	0,99	0,99	0,99		
24 meses.....	0,61	0,86	0,99	0,99	0,99		
% de colofonia.....	- 0,56	- 0,95	- 0,99	- 0,99	0,99		

las muestras presentaba comportamiento satisfactorio y prácticamente similar poder tóxico (fijación 0, 0-1 ó 1). Este alto poder biocida está ratificado por los bajos valores de los coeficientes de correlación, calculados con los valores de fijación de "fouling" registrados en ambas áreas de ensayo (Tabla III).

Luego de 17 y 24 meses de inmersión en Puerto Belgrano, *las muestras con TBTF* (pinturas 1 a 5) no cumplieron con las exigencias establecidas para el ensayo (el caso de la pintura 1 se ejemplifica en la Figura 2).

La alta solubilidad en agua de mar del TBTF (aproximadamente 6 ppm) <sup>(16)</sup> produjo en un lapso breve el agotamiento de las pinturas mencionadas.

Determinaciones de contenido de tóxico realizadas en la película extraída de dichas muestras indicó un contenido de TBTF muy bajo al cabo de 12 meses de inmersión, lo que justifica la fijación cuando se excede dicho lapso, como pudo observarse en las experiencias de Puerto Belgrano.

Los coeficientes de correlación calculados entre los valores de fijación y el contenido porcentual de resina colofonia del ligante, son 0,95 y 0,92, para 17 y 24 meses, respectivamente. Estos resultados permiten deducir que el comportamiento de las muestras dependerá fundamentalmente de la composición del ligante y de la solubilidad del mismo en agua de mar.

Luego de 17 meses de inmersión en Puerto Belgrano, y en relación con *las pinturas con TPTF*, puede observarse que las muestras 6, 7 y 8 tienen adecuado poder biocida, con fijación 0, 0-1 y 1, respectivamente. En cambio, luego de 24 meses, sólo las dos primeras de las muestras citadas cumplen con los requerimientos del ensayo, con fijación 0-1 y 1. En la Figura 3 se muestra el aspecto de los paneles correspondientes a la muestra 6.

Las pinturas a base de TPTF tuvieron mayor vida útil que las elaboradas a base de TBTF. Teniendo en cuenta que los ligantes son similares, esa mayor durabilidad en servicio debe atribuirse a la menor solubilidad del TPTF en agua de mar (0,7 ppm). Evidentemente dichas muestras presentan un "leaching rate" constante superior al nivel mínimo requerido para manifestar buen poder biocida.

Los coeficientes de correlación indican la vinculación de la bioactividad con la composición del ligante y fundamentalmente con el contenido de resina colofonia. Los valores calculados son - 1,00 y - 1,00 para 17 y 24 meses de ensayo.

Puede observarse que para 17 meses de inmersión en Puerto Belgrano, las muestras elaboradas con *una mezcla de TBTF y TPTF en relación 1/1 en peso* presentan fijación variable, correspondiendo los menores valores a las pinturas 11 y 12, que son las de matriz de mayor solubilidad. En la Fig. 4 pueden observarse los paneles correspondientes a la primera de las muestras citadas, después de

diferentes períodos de inmersión en los dos lugares de ensayo.

La influencia de la solubilidad del ligante quedaría corroborada por los coeficientes de correlación, cuyo valor es - 0,99 tanto para 17 como para 24 meses.

La toxicidad de las muestras de esta serie, elaboradas con la mezcla de tóxicos, debe ser atribuida indudablemente al TPTF, según se deduce de los resultados obtenidos cuando este tóxico se emplea solo. Si se comparan resultados de las tablas I y II correspondientes a las muestras 1, 6 y 11 (vehículo de menor solubilidad), se observa que la fijación de la muestra 1 es 4-5, la de la muestra 6 es 0-1 y la de la muestra 11 (mezcla de ambas sustancias) es 1.

Finalmente debe hacerse resaltar la *satisfactoria estabilidad en el envase* que presentan las diferentes muestras luego de 30 meses de almacenamiento. Las mismas resultaron fácilmente homogeneizables y la película poseía características similares a las de la correspondiente a las muestras recién elaboradas.

---

## CONCLUSIONES

---

Los resultados experimentales pusieron en evidencia que la adecuada dispersión del TPTF o de la mezcla de TBTF y TPTF en ligantes a base de resina colofonia WW y resina vinílica VYHH, permite obtener pinturas de bioactividad satisfactoria, evidenciada por el control de la fijación del "fouling" luego de 12 y de 24 meses de ensayo en las balsas de Mar del Plata y Puerto Belgrano, respectivamente.

La misma experiencia indica que mediante el empleo de TBTF exclusivamente sólo se logran 12 meses de protección antiincrustante. Para períodos mayores al señalado, y como lo establecen diferentes autores, se requeriría una copolimerización con el material formador de película a fin de regular la solubilidad y prolongar la vida útil.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento Talleres Generales y al Laboratorio de la Base Naval Puerto Belgrano, así como a Servicios Marítimos de la Base Naval Mar del Plata, por el apoyo prestado para la realización de las experiencias; al Técnico Químico Sr. J. F. Meda por el cálculo de los coeficientes

de correlación; y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y Servicio Naval de Investigación y Desarrollo por los subsidios otorgados.

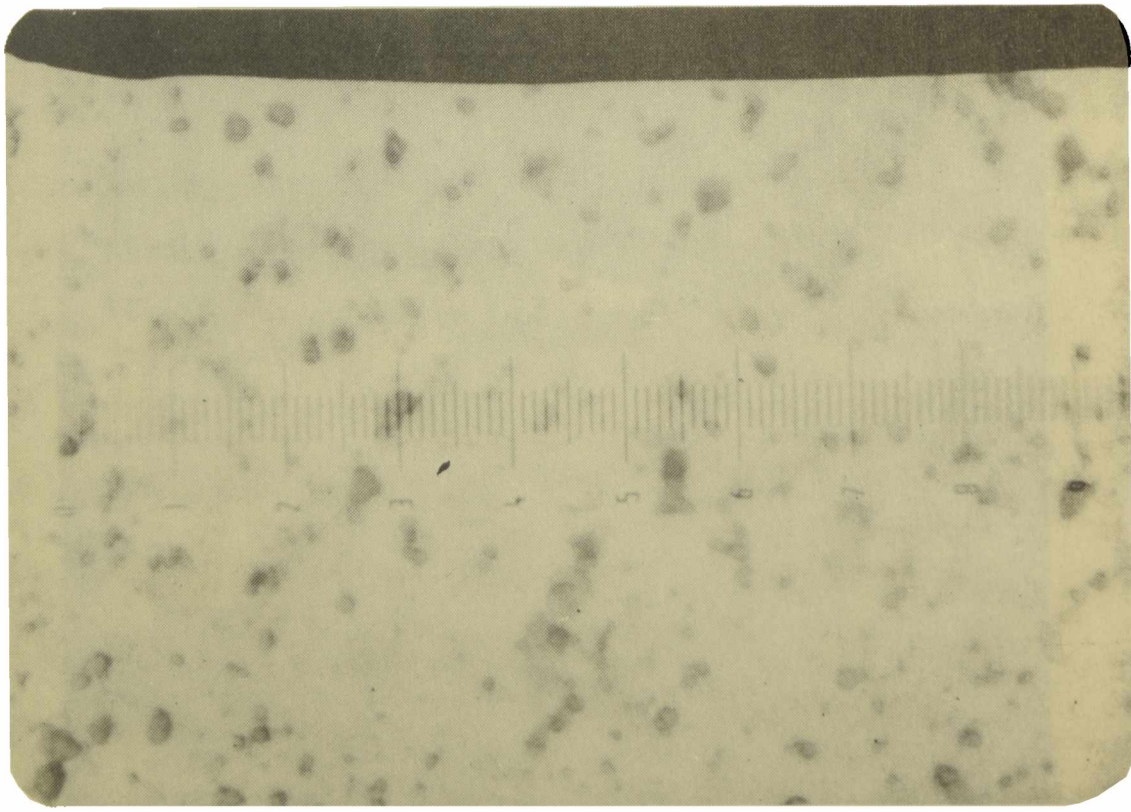
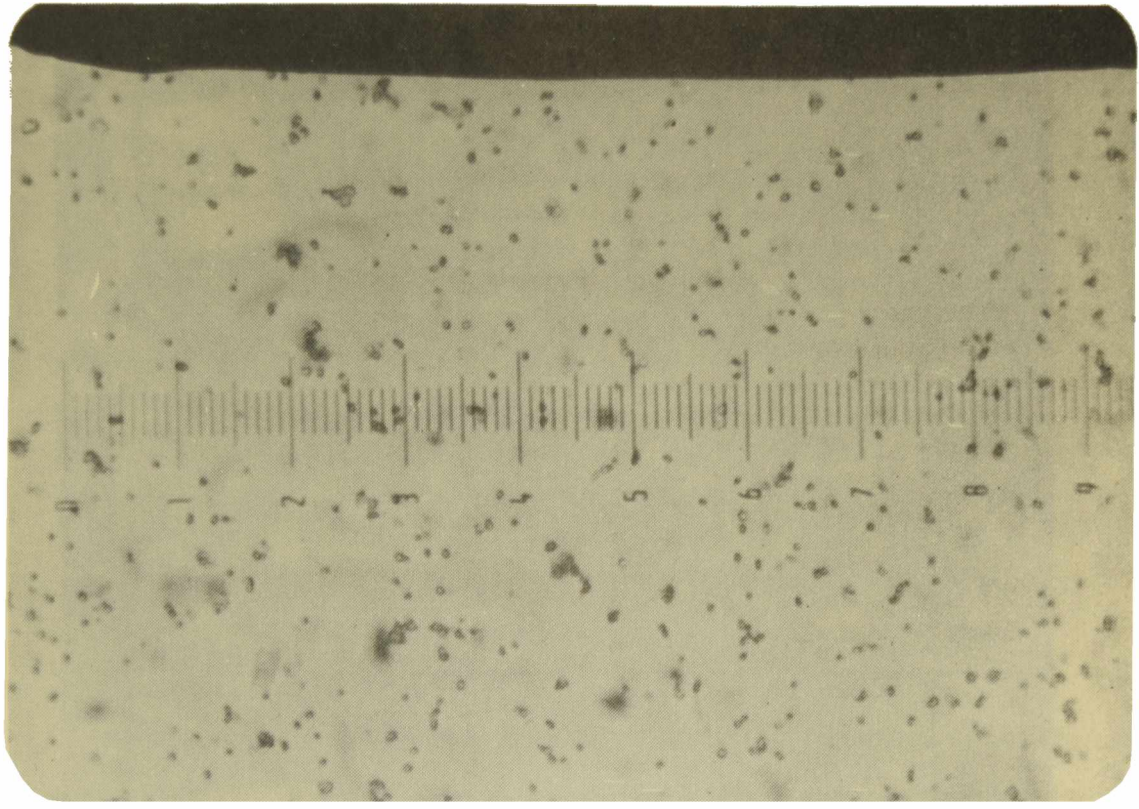
---

## REFERENCIAS

---

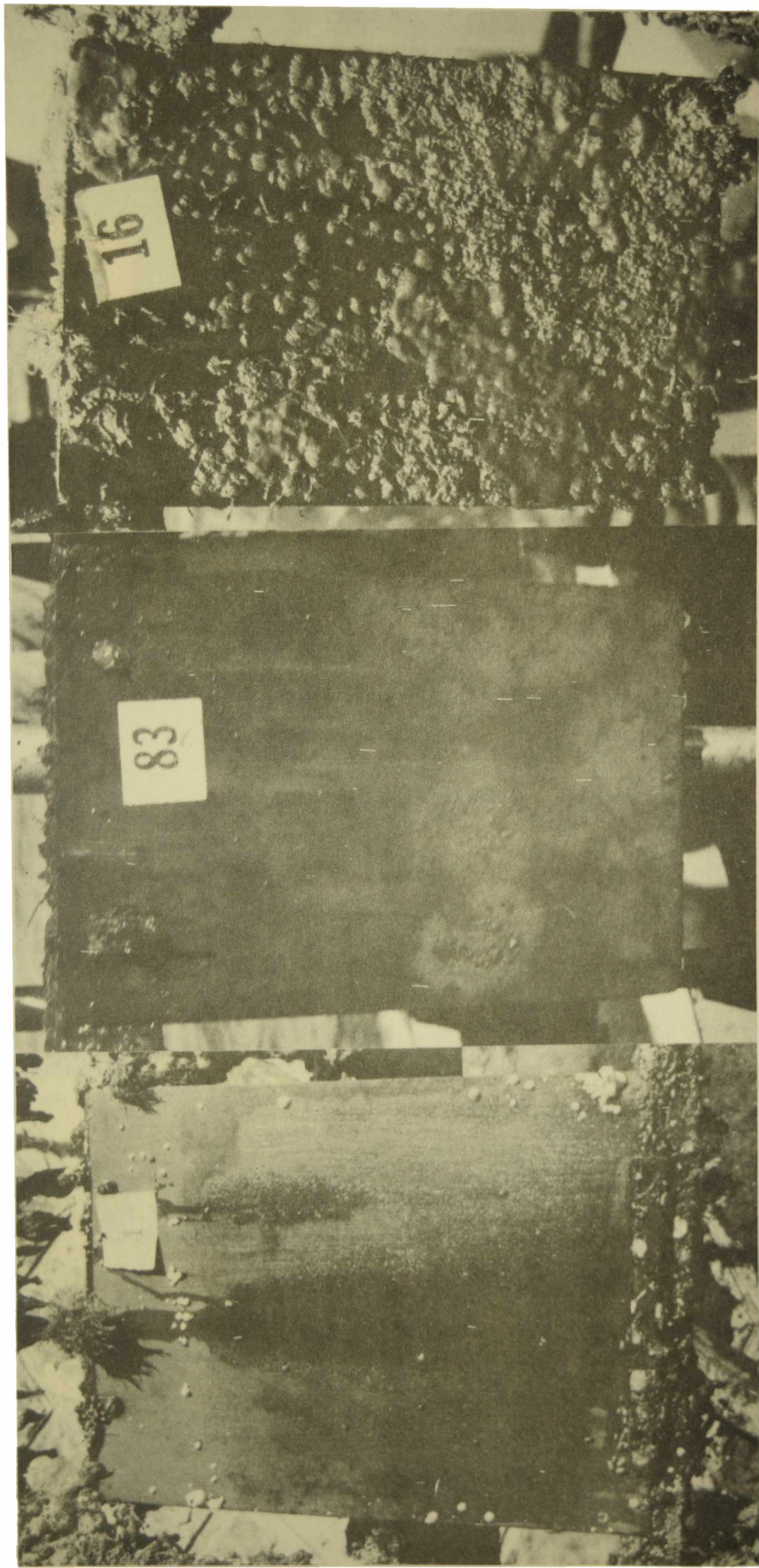
- (1) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc, 61 (10), 383, 1978.
- (2) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- J. Oil. Col. Chem. Assoc., 62 (8), 282, 1979.
- (3) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 11 (2), 23, 1980.
- (4) Monaghan, C., Hoffman, J., O'Brien, E., Frenzel, L., Good, M.- Proc. 4th. Annual Controlled Release Pesticide Symposium. Goulding Ed., Oregon, EE.UU., 1977.
- (5) Monaghan, C., Kulkarni, V., Good, M.- A.C.S. Symposium Series, n° 82. Brinkman-Bellama Ed., EE. UU., 1978.
- (6) Miller, S.- Paint Manuf., 34 (12), 46, 1964.
- (7) De la Court, F., De Vries, J.- Progress in Org. Coat., 1 (4), 375, 1973.
- (8) De la Court, F., De Vries, J.- Proc. 4th. Int. Congress on Mar. Corrosion and Fouling, Cannes, Francia, 113, 1976.
- (9) Bastida, R.- Rev. Mus. Arg. Cs. Nat. B. Rivadavia, Hidrobiología, tomo III, n°2, 203, 1971.
- (10) Bastida, R.- Corrosión y Protección, 2 (1), 21, 1971.
- (11) Bastida, R. y Torti, M. R.- Corrosión y Protección, 4 (5), 11, 1973.
- (12) Bastida, R., Spivak, E., L'Hoste, S. G. y Adabbo, H. E.- Corrosión y Protección, 8 (8-9), 11, 1977.
- (13) Bastida, R. y Lichtschein, V.- Corrosión y Protección, 10 (3-4), 7, 1979.
- (14) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153, 1980.
- (15) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V.- Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, Número Extraordinario, 14, 290, 1983.
- (16) Ghanem, N., Abd El-Malek, M.- J. Paint. Technol., 51 (652), 29, 1979.





5      *Figura 1.- Observación microscópica de partículas de TBTF antes de la dispersión (200 X, izquierda) y después de elaborada la pintura (1000 X, derecha)*





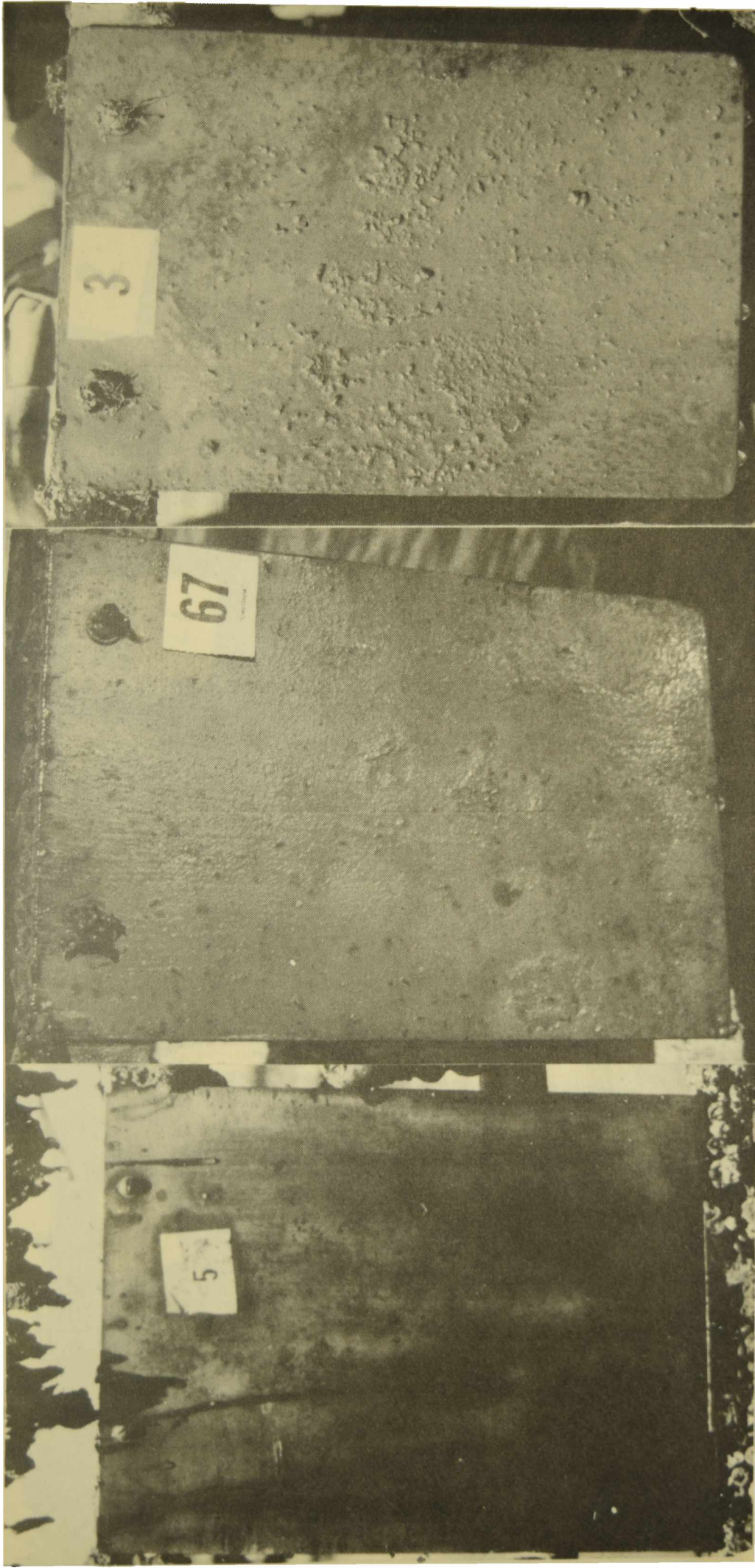
Mar del Plata, 12 meses

Puerto Belgrano, 12 meses

Puerto Belgrano, 24 meses

*Figura 2.- Paneles correspondientes a los ensayos en balsa de la pintura 1 (TBTF)*





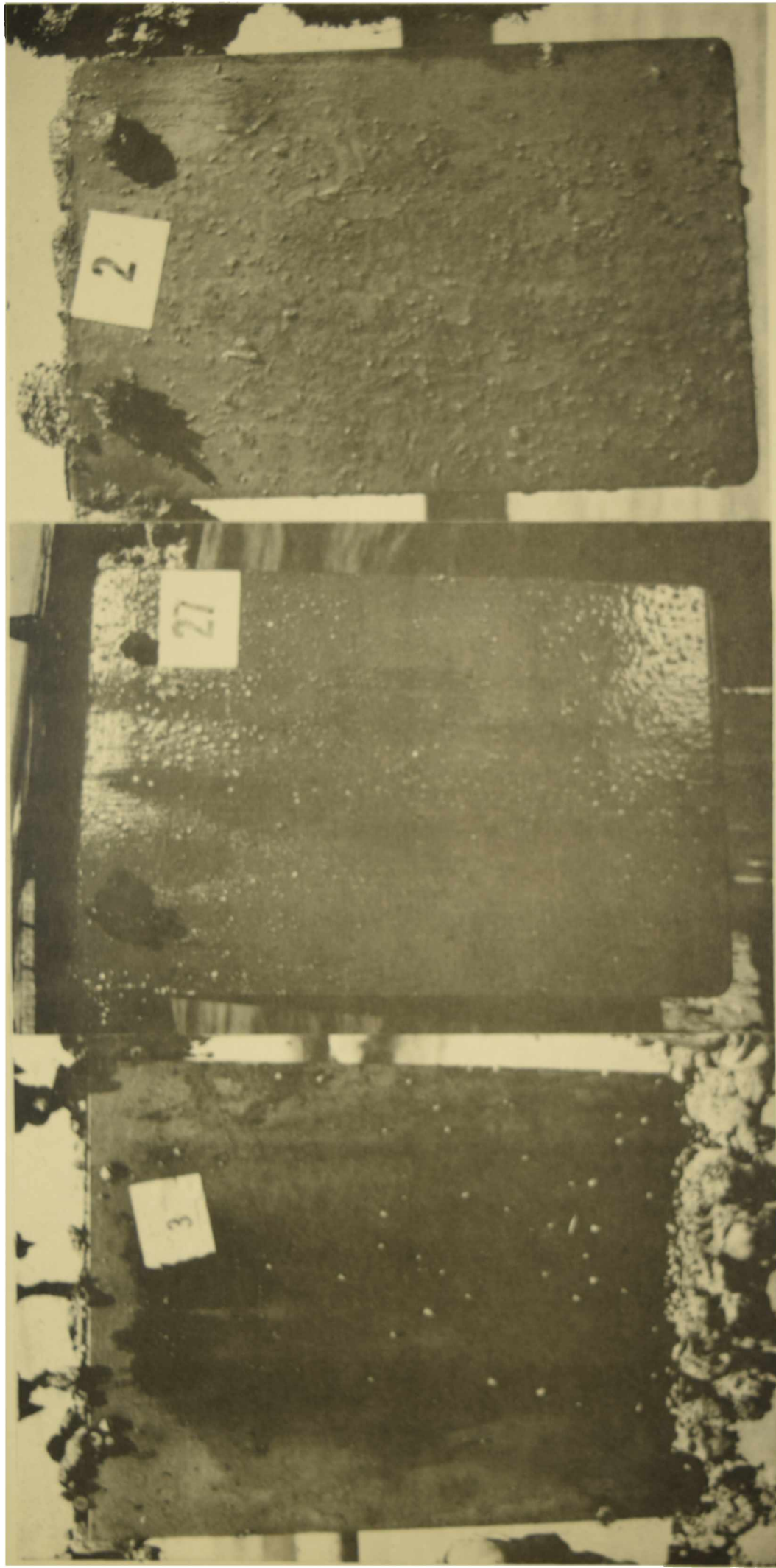
Mar del Plata, 12 meses

Puerto Belgrano, 12 mses

Puerto Belgrano, 24 meses

*Figura 3.- Paneles correspondientes a los ensayos en balsa de la pintura 6 (TPTF)*





Mar del Plata, 12 meses

Puerto Belarano, 12 meses

Puerto Belarano, 24 meses

Figura 4.- Paneles correspondientes a los ensayos en balsa de la pintura 11 (mezcla de TBTF y TPTF)



OBTENCION DE DERIVADOS SOLUBLES  
DE QUITINA Y QUITOSANO\*

BEATRIZ G. PIGN

\* Trabajo realizado en el Instituto de Química Orgánica de la Universidad de Mainz (Alemania Federal), bajo la dirección del Profesor Rolf C. Schulz.



---

## SUMMARY\*

---

Chitin and chitosan are natural polysaccharides, closely related to cellulose; structural differences are limited to the substituent on C<sub>2</sub>: a hydroxyl group in the case of cellulose, an acetylamino group in the case of chitin and an amino group in the case of chitosan. In agreement with this chemical analogy, both polysaccharides are insoluble in common organic solvents. Their characterization is obstructed by this feature, and the synthesis of soluble derivatives would be advantageous. The derivatization process should be analogical from the polymeric point of view (that is, without a simultaneous decreasing of the polymerization degree) and, furthermore, reversible, so as to be able to recover the original polymers in order to be compared with the parent compounds. Several derivatizing methods have been studied in the present work.

Different pure substances or mixtures have been proposed as solvents for chitin during the last years; most of them are strong acids, and the solubilization process very probably implies a simultaneous degradation. Chitosan dissolves readily in dilute acids, perhaps as a consequence of the breakdown of hydrogen bridges. Copper complexes, well known solvents for cellulose in aqueous medium, are ineffective towards chitin or chitosan, presumably because the substitution at the C<sub>2</sub> prevents the formation of the required complex between the cupric ion and the hydrogen groups at C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>.

Since chitin and chitosan molecules carry nucleophilic groups (i.e. -OH in both and -NH<sub>2</sub> in chitosan), acylation reactions were the first type of substitution intended. Different acylating agents and reaction conditions (concentration, solvent, temperature, catalysis, isolation method of the product, etc.) were tested, with the aim of searching the optimal ones.

The best results were obtained by the reaction of chitosan with dichloroacetic acid: elemental analysis results and infrared spectra indicate that a chemical reaction has undoubtedly occurred; the product obtained was soluble in methanol and in dimethylsulfoxide (DMSO), and the degree of substitution increases with time. N-acylation derivatives are the first products to be formed; with our present results it is not possible to quantitatively determine the percentages of amide and ester functions formed. The results of viscosity measurements have given some interesting information about the polyelectrolytic behaviour of the product.

On the other side, chitin has shown its classical almost inert behaviour towards dichloroacetic acid and other acylating

agents. Products obtained by partial substitution are not soluble in organic solvents, and the product of the reaction with dichloroacetic acid is only soluble in DMSO, this constituting a considerable disadvantage concerning to its applicability in the characterization of the polymer.

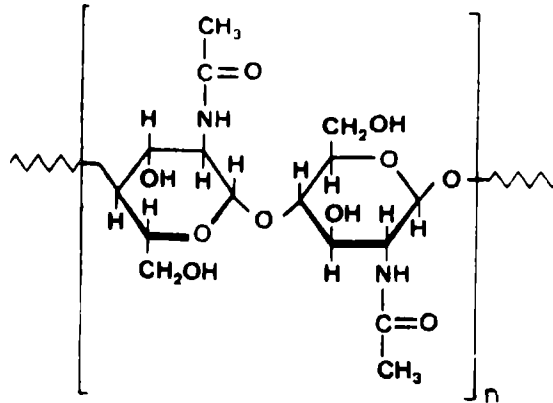
\* Piñón, B. G.- Obtention of soluble derivates of chitin and chitosan. CIDEPINT-Anales, 103, 1985.

---

## INTRODUCCION

---

La quitina es un polisacárido natural que consiste predominantemente en cadenas lineales de  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  4)-2-acetamido-desoxi-D-glucosa. Su fórmula, por lo tanto, puede ser representada del siguiente modo, con unidades repitientes de N-acetil-D-glucosamina:



Esta sustancia se encuentra ampliamente distribuida en la naturaleza (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), sobre todo entre los invertebrados (anélidos, artrópodos-caparazones de crustáceos y alas de insectos-moluscos) y también en formas inferiores de la vida vegetal (hongos y mohos). Entre los polisacáridos que contienen aminoazúcares, la quitina es el de mayor abundancia natural.

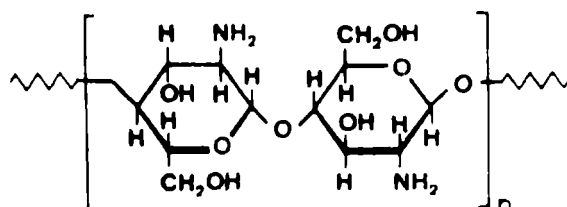
De acuerdo con lo que sugiere su analogía química con la celulosa, la quitina cumple, en la naturaleza, funciones de material estructural y defensivo. Habitualmente no se la encuentra sola, sino que forma parte de sistemas muy complejos, llamados "estructuras quitinosas"; así, el exoesqueleto de los insectos está compuesto en gran parte de complejos quitina-proteína, mientras que la caparazón de los crustáceos contiene por lo general grandes proporciones de carbonato de calcio además de proteínas. Por otra parte, en las paredes de hongos y células, la quitina está asociada con otros polisacáridos.

A partir de estas fuentes se puede aislar a la quitina, por ejemplo, según el método clásico de Hackman (<sup>3</sup>), la que una vez purificada se presenta como un sólido amorfo, insoluble en agua, ácidos diluidos, álcalis diluidos y concentrados y alcohol u otros solventes orgánicos. La escasa solubilidad de la quitina y su resistencia frente a agentes químicos no se deben sólo a la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares entre las cadenas  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  4)-glucosídicas, como en el caso de la celulosa, sino también a la fuerte estructura micelar de los grupos acetamido.

A su vez, el quitosano es un polímero también presente en la naturaleza (en la pared celular de algunas levaduras) aunque el

producto comercial se prepara corrientemente por desacetilación de quitina. Existen para ello diferentes métodos <sup>(1)</sup>, pero en general se aplica tratamiento alcalino, con NaOH al 50 por ciento en atmósfera de nitrógeno a fin de evitar una simultánea degradación del polímero <sup>(4, 5)</sup>.

Su estructura corresponde, entonces, a una poli-  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosa. Es un polímero de la D-glucosamina, con la siguiente fórmula:



El quitosano es insoluble en agua, ácidos concentrados, álcalis, alcohol y acetona, pero se disuelve fácilmente en ácidos diluïdos, en medio acuoso, probablemente por ruptura de puentes de hidrógeno. A partir de soluciones del polímero pueden obtenerse películas, membranas y fibras con propiedades de intercambio iónico.

El objeto del presente trabajo es la obtención de derivados de quitina y quitosano que sean solubles en solventes orgánicos comunes; las soluciones obtenidas deben ser aplicables en métodos de caracterización, tales como cromatografía de permeación de geles (GPC), por ejemplo, para lo cual la reacción de derivatización debe transcurrir en forma analógica con respecto al polímero, -es decir sin destrucción de la cadena polimérica- y también debe ser reversible, de modo que el polímero original pueda ser recuperado luego de la caracterización del derivado.

En la literatura de los años más recientes abundan las referencias a aplicaciones técnicas de quitina: por ejemplo en la obtención de membranas de acetato y tricloroacetato de quitina <sup>(6, 7, 8, 9)</sup> para uso médico. En estas preparaciones es paso ineludible la disolución del polímero original o de su derivado, pero en general se trata de procesos agresivos en los que simultáneamente ocurre una degradación, es decir una disminución del grado de polimerización; ejemplos de solventes empleados son: ácidos minerales concentrados <sup>(2)</sup>: clorhídrico, sulfúrico y fosfórico; cloroalcoholes en presencia de soluciones acuosas de ácidos minerales o de ciertos ácidos orgánicos <sup>(10)</sup>; ácido fórmico anhidro, cuyo comportamiento como solvente depende del origen de la muestra <sup>(11)</sup>, etc.

Por otra parte, se conoce desde hace tiempo el empleo de complejos de cobre como solventes de celulosa en medio acuoso: hidróxido tetraaminocúprico <sup>(12)</sup>, hidróxido dietilendiaminocúprico <sup>(13, 14)</sup> y más recientemente hidróxido dipropilendiaminocúprico <sup>(15)</sup>; éstos no son efectivos, sin embargo, en los casos de quitina y qui-

tosano, posiblemente porque la sustitución en el carbono 2 impide la formación del complejo requerido (<sup>15</sup>) entre el ion cúprico y los grupos -OH de los carbonos 2 y 3.

A su vez, surge de la literatura que algunas reacciones de acilación (introducción de grupos RCO-) aplicadas a polímeros de otra naturaleza como la trifluoroacetilación de nylon 66 (<sup>16</sup>, <sup>17</sup>), por ejemplo, dieron como resultado la obtención de polímeros solubles en solventes orgánicos clorados, tales como cloroformo y cloruro de metileno. Más aún, la reacción de celulosa con ácido trifluoroacético (<sup>18</sup>) suministra un producto soluble en acetona. Las moléculas de quitina y quitosano contienen grupos nucleofílicos (a saber, -OH en ambas sustancias y -NH<sub>2</sub> en quitosano) y por lo tanto al programar este trabajo la idea de intentar reacciones de acilación surgió como factible.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

### REACCIONES ESTUDIADAS

Se eligieron las condiciones para las diferentes reacciones de acilación (grupo acilo, concentración, solvente, temperatura, catalizador, aislamiento del producto) en base a la reactividad esperada de quitina y quitosano.

Se ensayaron los siguientes agentes acilantes:

- anhídrido trifluoroacético en solución de cloroformo (<sup>16</sup>).
- anhídrido trifluoroacético en solución de cloruro de metileno (<sup>17</sup>).
- ácido trifluoroacético puro (<sup>18</sup>).
- ácido tricloroacético en solución de dicloroetano (<sup>8</sup>).
- ácido trifluoroacético y anhídrido trifluoroacético en diferentes solventes orgánicos (<sup>6</sup>).
- ácido dicloroacético puro (<sup>19</sup>).

Se probó, además, la mezcla dimetilsulfóxido-paraformaldehído (DMSO-PFA), la cual había demostrado ser un buen solvente para celulosa (<sup>18</sup>, <sup>20</sup>).

Los mejores resultados fueron obtenidos por reacción del ácido dicloroacético sobre quitosano; frente al mismo acilante, la quitina mostró su clásica escasa reactividad, dando resultados sólo parcialmente satisfactorios; por otro lado, frente a otros agentes acilantes (ácido trifluoroacético, anhídrido trifluoroacético), si bien hubo sustitución parcial -tanto en quitina como en quitosano- los productos fueron insolubles en solventes orgánicos, lo que los hace

inaplicables para los fines del presente trabajo.

Se describe a continuación el método aplicado para la dicloroacetilación de quitina y quitosano, empleando como agente acilante ácido dicloroacético puro. Las proporciones aplicadas (50-60 moles de ácido por mol de unidad repetiente) hacen que el ácido actúe no sólo como agente acilante y agente autocatalítico (<sup>19</sup>) sino también como solvente. Las condiciones de reacción aplicadas (tiempo y temperatura) son el resultado de ensayos previos, en los que se indagó el tiempo y temperatura mínimos necesarios para obtener máxima solubilidad en el sistema dado. Igualmente se seleccionó el sistema diluyente-precipitante adecuado para cada caso.

#### METODO DE DICLOROACETILACION

Con exclusión de luz durante todo el procedimiento, para evitar reacciones de entrecruzamiento por irradiación UV (<sup>19</sup>), se calienta a 70°C en balón de 50 ml provisto de agitación magnética, 24 ml (286 mmol) de ácido dicloroacético.

Se agrega por porciones 1 g quitina (15,6 mEq) o 1 g quitosano (18 mEq) y se agita vigorosamente a la misma temperatura durante 2 horas. Se obtiene una solución viscosa algo oscurecida, con pocas partículas insolubles; éstas son eliminadas por filtración en caliente a través de placa de vidrio sinterizado.

##### *a) Aislamiento de quitina dicloroacetilada*

Se diluye la solución límpida obtenida con un volumen de dimetilsulfóxido y a continuación se agrega esta solución diluída, gota a gota y con buena agitación, sobre 10 volúmenes de éter etílico.

El precipitado obtenido se deja 15 horas a aproximadamente 5°C, se filtra por succión lavando en el mismo filtro con éter fresco y se seca por lo menos 5 h en desecador a vacío.

El producto obtenido (sólido blanco pulverulento) es soluble en dimetilsulfóxido, parcialmente soluble en metanol e insoluble en cloruro de metileno, acetona y tetrahidrofurano.

##### *b) Aislamiento de quitosano dicloroacetilado*

Se diluye la solución con 50 ml de acetona y se agrega gota a gota esta solución diluída sobre 250 ml de benceno.

El precipitado obtenido es secado por liofilización a partir de benceno (ensayos previos mostraron cornificación si se aplica un secado directo); el producto obtenido es soluble solamente en dimetilsulfóxido y en metanol.

## CARACTERIZACION

Los procedimientos analíticos, por limitaciones de tiempo, fueron conducidos sobre quitosano dicloroacetilado. Se estudió la influencia del tiempo de reacción (desde 0 hasta 120 minutos) sobre el grado de sustitución, analizándose, sobre los productos a diferentes tiempos:

- rendimiento de la reacción;
- análisis elemental del producto;
- solubilidad;
- viscosidad de sus soluciones en dimetilsulfóxido y metanol;
- espectros IR.

---

## RESULTADOS

---

### RENDIMIENTO Y ANALISIS ELEMENTAL

El cociente

$$\frac{\text{peso}_{\text{producto}}}{\text{peso}_{\text{quitosano}}}$$

tiene un valor teórico de 1,69 para el caso de monosustitución (esto es, sólo un grupo  $\text{HCCl}_2\text{-CO-}$  entrante por unidad monomérica de glucosa) y de 2,38 para una disustitución.

En la tabla I se observan los rendimientos y composición elemental de las muestras de quitosano dicloroacetilado a diferentes tiempos. La progresión de dichos valores indica claramente un incremento en el grado de sustitución con el tiempo, siendo el máximo un valor intermedio entre mono- y disustitución.

### ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Comparando espectros IR de tres muestras con diferentes tiempos de reacción (Fig. 1) se observa, junto con la banda de amida I (elongación de  $\text{C=O}$ ; ca.  $1625\text{ cm}^{-1}$ ) una banda de  $\text{C=O}$  de éster (ca.  $1750\text{ cm}^{-1}$ ) cuya intensidad relativa crece con el tiempo.

Las bandas a ca.  $1520\text{ cm}^{-1}$  y ca.  $1320\text{ cm}^{-1}$  pueden ser, como en espectros de quitina (<sup>21</sup>), atribuibles a bandas de amida II y III, ambas, bandas mixtas de elongación C-N y deformación N-H. La banda más aguda

Tabla I

*Rendimiento y composición de productos de la reacción entre quitosano y ácido dicloroacético a diferentes tiempos.*

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Rendimiento = $\frac{P_{\text{producto}}}{P_{\text{quitosano}}}$	Análisis elemental		
			% C	% H	% Cl
1	20	1,189	32,91	4,57	22,97
2	50	1,518	30,98	3,66	26,61
3	80	1,825	29,13	3,31	32,86
4	110	1,849	28,79	3,10	36,65

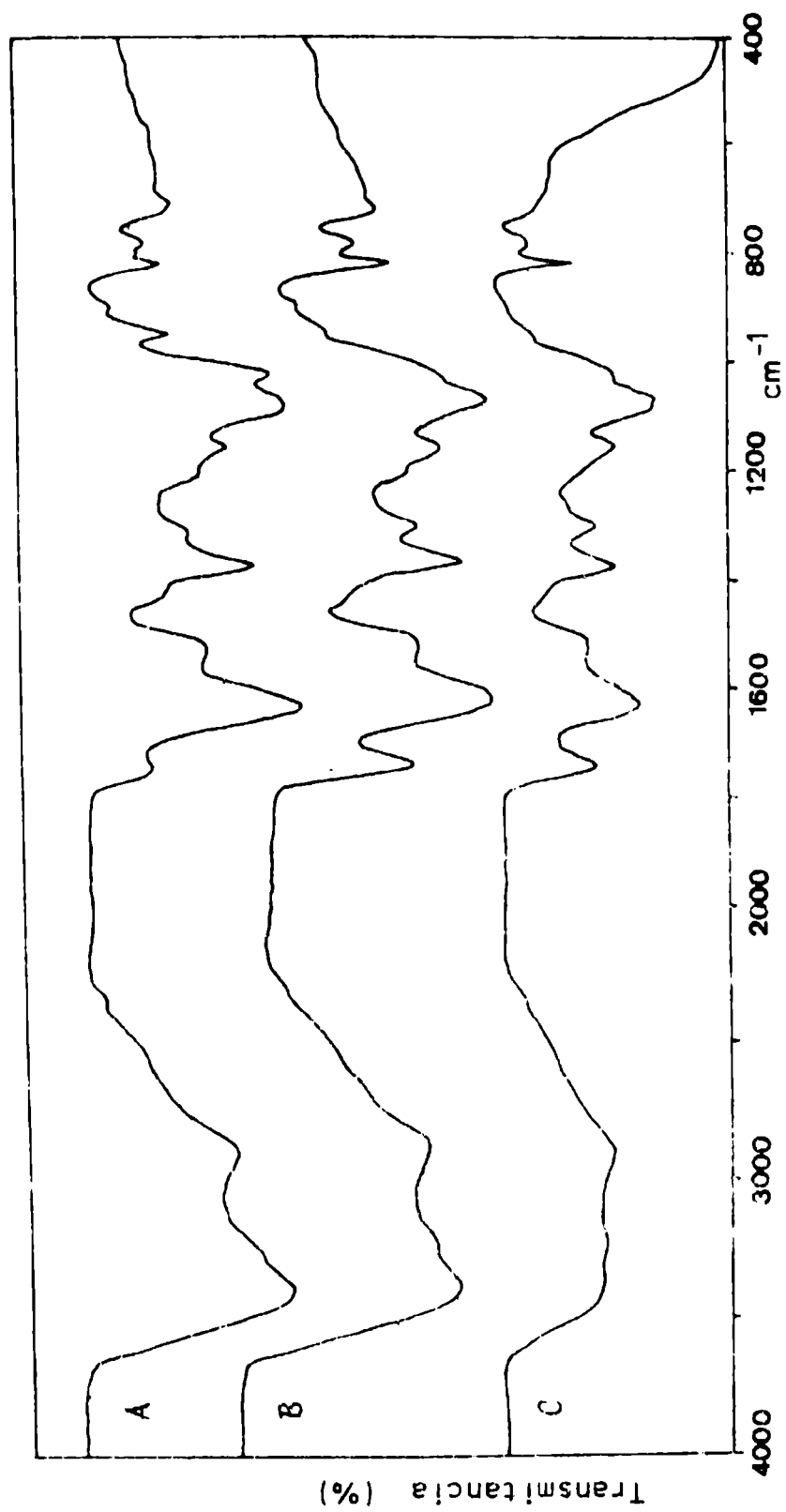


Fig. 1.- Producto de reacción del quitosano con ácido dicloroacético; espectros IR en película obtenida por evaporación de soluciones en metanol. Tiempos de reacción: A, 20 minutos; B, 50 minutos; C, 120 minutos

a  $1370-1380\text{ cm}^{-1}$  es, en la quitina, asignable a la deformación simétrica del metilo y en nuestro polímero correspondería al modo de vibración equivalente del grupo  $-\text{CHCl}_2$ .

### SOLUBILIDAD

Los productos de reacción de quitosano con ácido dicloroacético son insolubles en benceno, tolueno, cloroformo, cloruro de metileno, éter etílico, tetrahidrofurano (THF), acetonitrilo, acetona, acetato de etilo, etanol, butanol y agua y solubles únicamente en metanol y en DMSO. La solubilidad en este último solvente es mayor, y en ambos la concentración máxima depende del tiempo de reacción, como es dado esperar por el número creciente de grupos sustituyentes. Por ejemplo, en metanol la solubilidad varía entre 0,12 % (P/V) para un tiempo de reacción de 20 min y 5,31 % (P/V) para 120 min. A su vez, en DMSO es de 23,6 % (P/V) para 35 min de reacción y de 58,8 % (P/V) para 120 min.

### VISCOSIMETRIA

El método viscosimétrico introducido por Staudinger para la determinación de pesos moleculares en polímeros se basa en la propiedad que poseen las macromoléculas lineales de aumentar la viscosidad del solvente en el que se hallan disueltas, en proporción directa a su peso molecular (<sup>22</sup>).

Como se trata de un aumento relativo de viscosidad, y no de determinaciones absolutas, se debe medir la viscosidad de la solución del polímero ( $\eta$ ) y la del solvente puro ( $\eta_0$ ) y calcular, a partir de estos valores, la viscosidad específica  $\eta_{sp}$ :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (1)$$

Cuando ambas medidas se hacen en el mismo viscosímetro para eliminar factores geométricos, y a pequeñas concentraciones, de manera que las densidades del solvente y de la solución sean prácticamente iguales, se puede, con buena aproximación, reemplazar los valores de viscosidad en la ecuación (1) por los tiempos de caída de la solución y del solvente respectivamente:

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (2)$$

Si se divide este valor por la concentración del polímero en la solución, se tiene la viscosidad específica reducida  $\eta_{sp}/c$ .

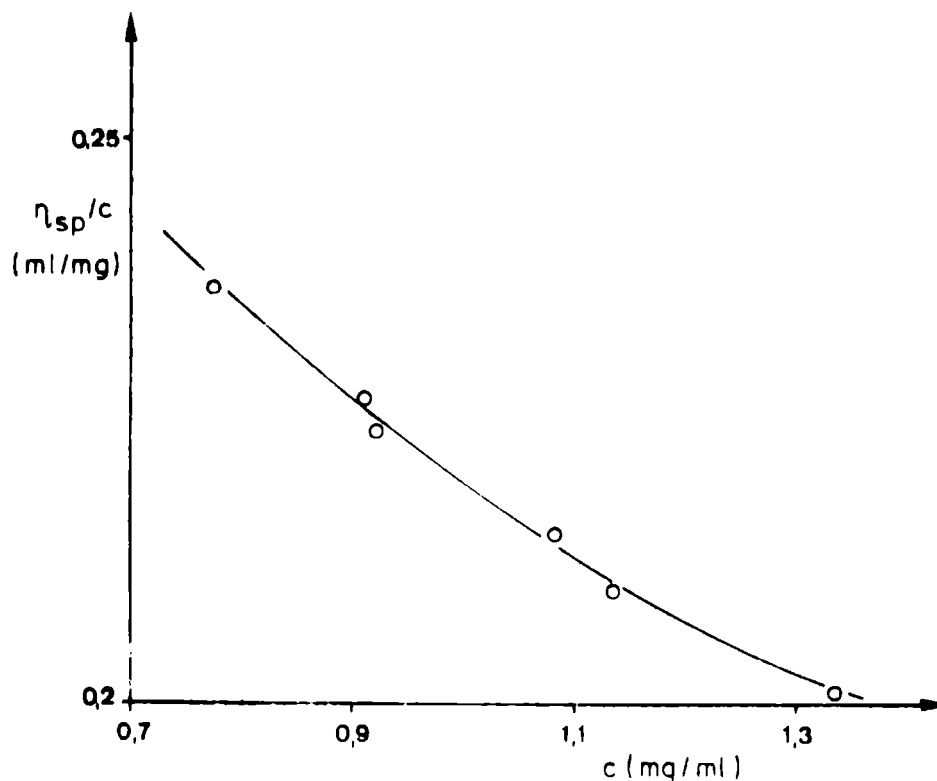


Fig. 2.- Viscosidad reducida en dependencia de la concentración; tiempo de reacción del producto, 110 minutos; solvente, metanol

Como este valor es nuevamente dependiente de la concentración, se utiliza como medida más exacta para el comportamiento viscosimétrico de macromoléculas lineales a la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  que es definida por la siguiente ecuación:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad (3)$$

Como  $\eta_{sp}$  es adimensional,  $[\eta]$  tendrá el valor recíproco de una concentración; debe siempre, por lo tanto, especificarse las dimensiones en que se mide  $c$ .

El requerimiento de medir a concentraciones infinitamente pequeñas no es alcanzable en la práctica. Lo que se hace en general es medir a concentraciones diferentes hasta un valor tan bajo como sea posible y luego extrapolar el valor cero. La ordenada al origen de la función  $\eta_{sp}/c$  vs.  $c$  nos dará el valor de  $[\eta]$ .

Existen también una serie de ecuaciones empíricas, que permiten calcular la viscosidad límite (o intrínseca) a partir de una sola medida de viscosidad, como por ejemplo la ecuación de Schulz y Blaschke:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_{\eta} \cdot \eta_{sp}} \quad (4)$$

en donde, para medidas a bajas concentraciones de polímero,  $K_{\eta}$  es casi siempre igual a 0,28 e independiente del solvente y del soluto.

No se ha alcanzado todavía una explicación clara de la dependencia observada entre la viscosidad de soluciones de macromoléculas y su concentración. Como la viscosidad límite no depende sólo del tamaño de las macromoléculas sino también de su forma y del solvente, no se conoce hasta hoy ninguna relación simple para calcular directamente pesos moleculares a partir de medidas de viscosidad. Lo que en cambio se hace es trazar una curva de calibración con un método absoluto, tal como ultracentrifugación, dispersión luminosa u osmometría; esta calibración sólo será válida para determinado solvente y temperatura.

Es de aplicación general para ello la ecuación establecida originariamente por Kuhn <sup>(22)</sup>:

$$[\eta] = K_m \cdot M^{\alpha} \quad (5)$$

la que en su forma logarítmica

$$\log [\eta] = \log K_m + \alpha \log M \quad (6)$$

permite, en una escala logarítmica doble, obtener las constantes  $K_m$  y  $\alpha$ , respectivamente de la ordenada al origen y de la pendiente de la recta obtenida.

En el caso particular de quitina y quitosano, no se cuenta todavía con mediciones absolutas de peso molecular que permitan la calibración mencionada. Por lo tanto se expresarán sólo las variaciones de la viscosidad intrínseca  $[\eta]$ .

Para las mediciones prácticas de viscosidad en el presente trabajo se utilizaron viscosímetros capilares de tipo Ostwald normalizado según Schulz y Cantow <sup>(23)</sup>, con diámetros internos 0,46 y 0,63 mm, respectivamente para metanol y DMSO. El volumen de carga es de 3 ml en ambos casos. Las concentraciones aplicadas oscilaron entre 0,5 y 1,5 mg/ml y los tiempos de caída fueron medidos a 25°C.

Al representar  $\eta_{sp}/c$  vs.  $c$  para las diferentes muestras, se observa en todos los casos un comportamiento anómalo, es decir, la viscosidad reducida aumenta con la dilución en lugar de disminuir. En las Figs. 2 y 3 se tienen dos ejemplos, para muestras 110 y 120 minutos medidas en metanol y dimetilsulfóxido respectivamente.

Este comportamiento viscosimétrico es típico de polielectrolitos

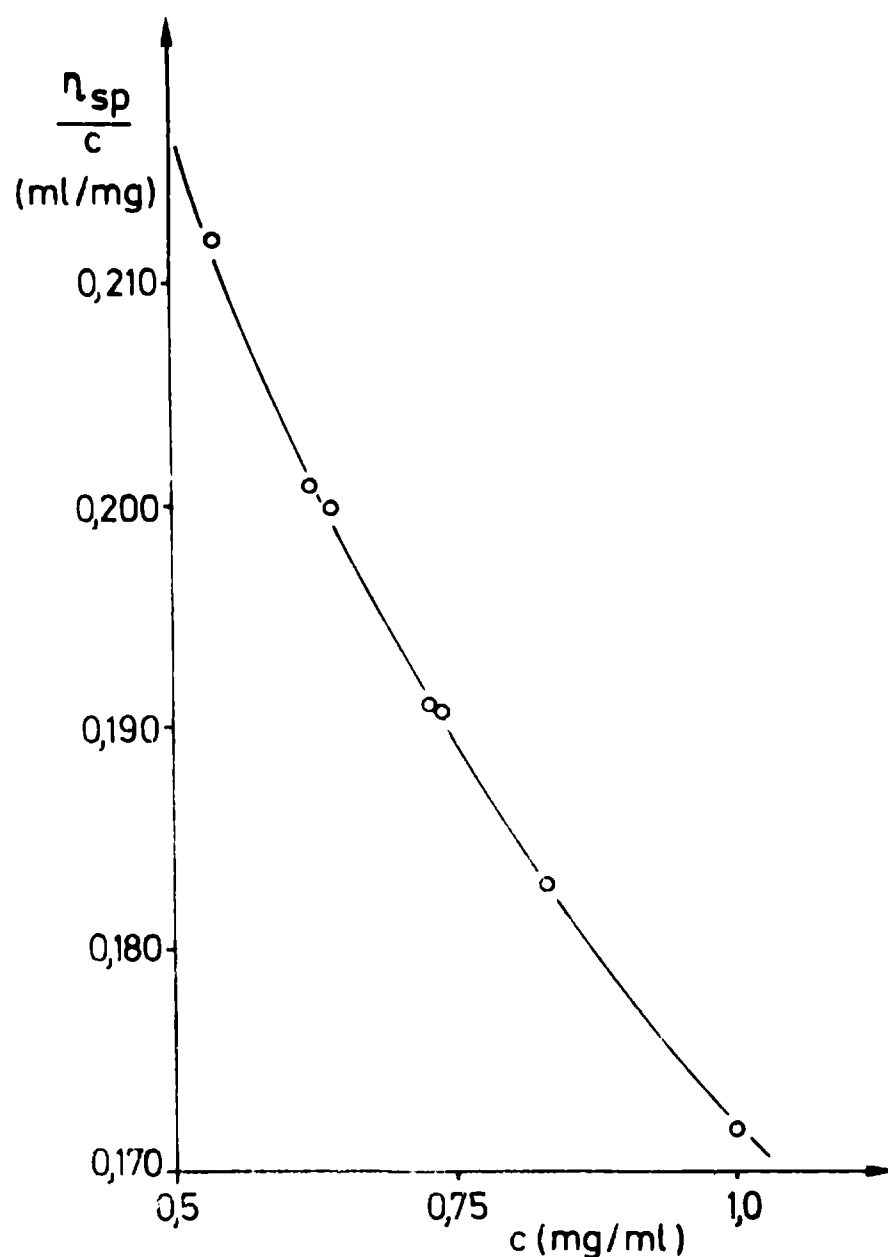


Fig. 3.- Viscosidad reducida en dependencia de la concentración; tiempo de reacción del producto, 120 minutos; solvente, DMSO

en medios polares, debido a que en este caso, a los factores normales que influyen sobre la forma del ovillo, se agrega todavía un factor más: el grado de disociación.

A altas diluciones, la repulsión entre grupos igualmente cargados produce una fuerte expansión del ovillo y con ello, como consecuencia, un aumento de la viscosidad. Se cumple entonces la relación empírica de Fuoss (24, 25):

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{1}{a + b \sqrt{c}} \quad (7)$$

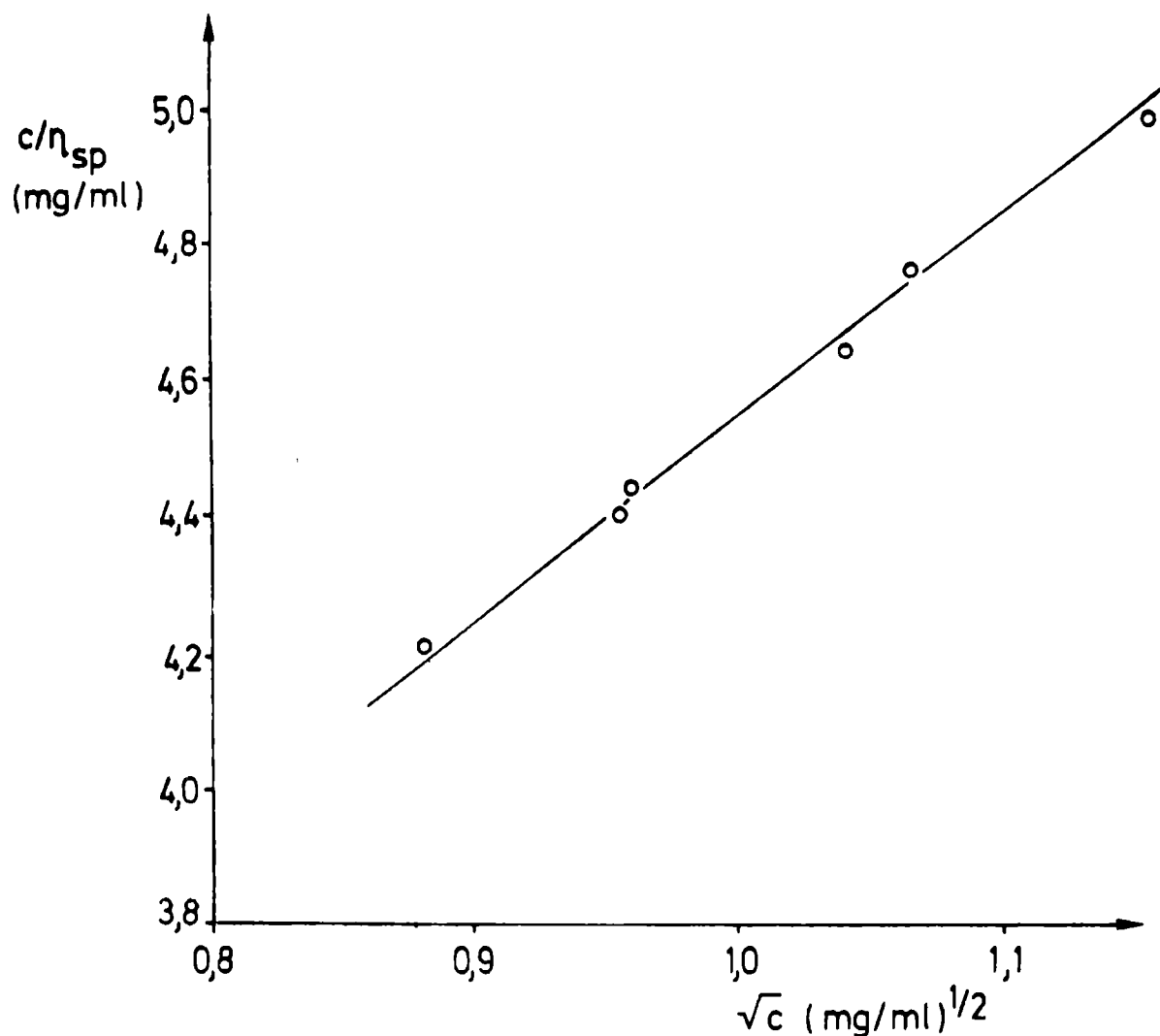


Fig. 4.- Verificación del cumplimiento de la ecuación de Fuoss para una muestra de 110 minutos de reacción, medida en metanol

donde  $a$  y  $b$  son constantes.

Por lo tanto, la representación gráfica de  $c/\eta_{sp}$  vs  $\sqrt{c}$  debe dar una recta.

Las Fig. 4 y 5, obtenidas aplicando la ecuación de Fuoss (7) a las muestras correspondientes a las figuras 2 y 3 respectivamente, dan líneas rectas, lo que confirma el comportamiento polielectrolítico.

Responsable de este efecto puede ser sólo la captación de protones por los grupos amino que aún no han reaccionado, dando pares iónicos del tipo:



En la Tabla I se dio el resultado del análisis elemental cuan-

titativo de productos a diferentes tiempos de síntesis. Para saber qué porcentaje de cloro es atribuible a sustitución en grupos éster o amida y cuál a salificación, se hizo titulación. A soluciones metanólicas al 0,05 % del polímero, se agregó 0,5-1 % de agua y se tituló con hidróxido de sodio 0,01 N, usando alizarina como indicador.

Se encontró que el contenido de cloro debido a estos grupos es de 15 % para la muestra de 20 minutos y de 20 % para las restantes, independientemente del tiempo de reacción, al menos entre 35 y 120 minutos.

Si se representan a su vez en un solo sistema coordinado las rectas de la ecuación de Fuoss (7) correspondientes a varias muestras medidas en un mismo solvente (como puede verse en la Fig. 6), se observa un ligero aumento de la pendiente al aumentar el tiempo de reacción.

Lo expuesto precedentemente puede deberse a cambios de solubilidad causados por el incremento de los grupos acilo.

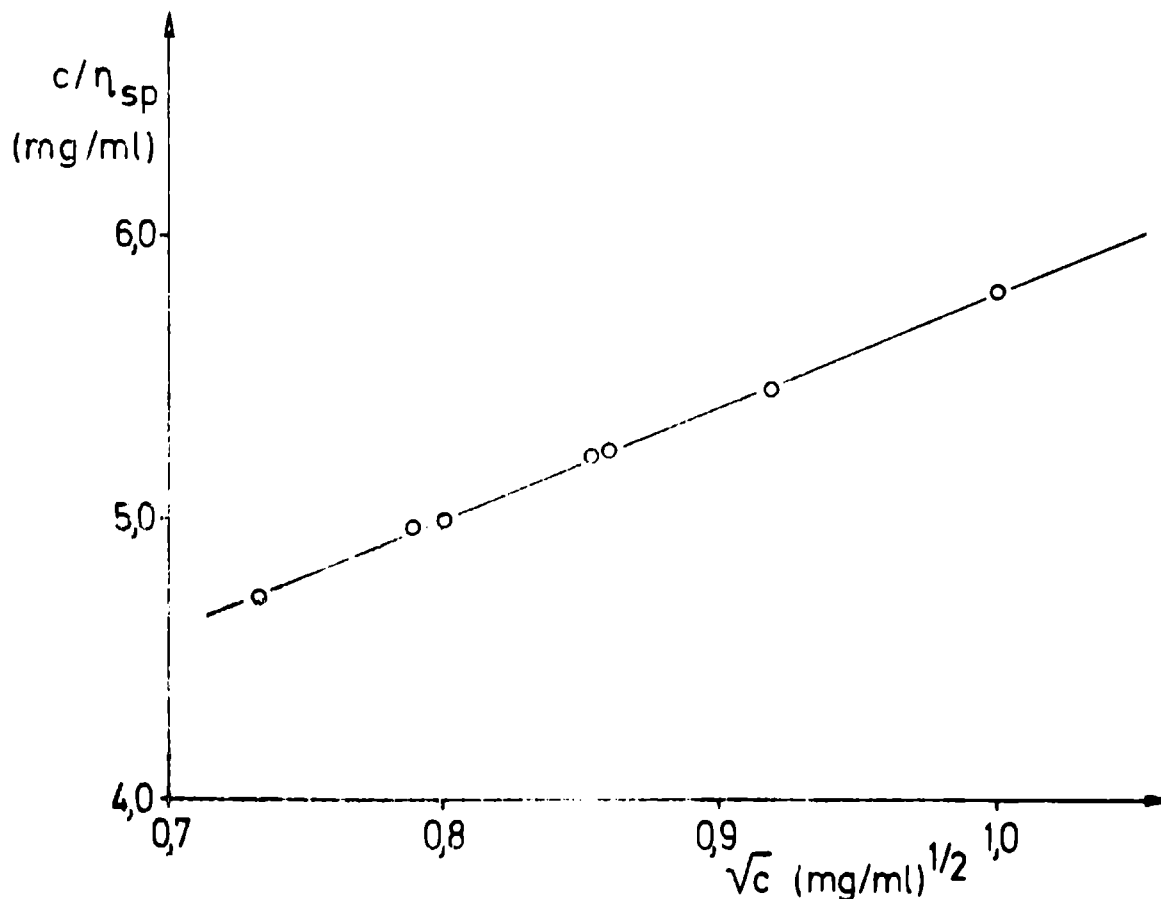


Fig. 5.- Verificación del cumplimiento de la ecuación de Fuoss para una muestra de 120 minutos de reacción medida en DMSO

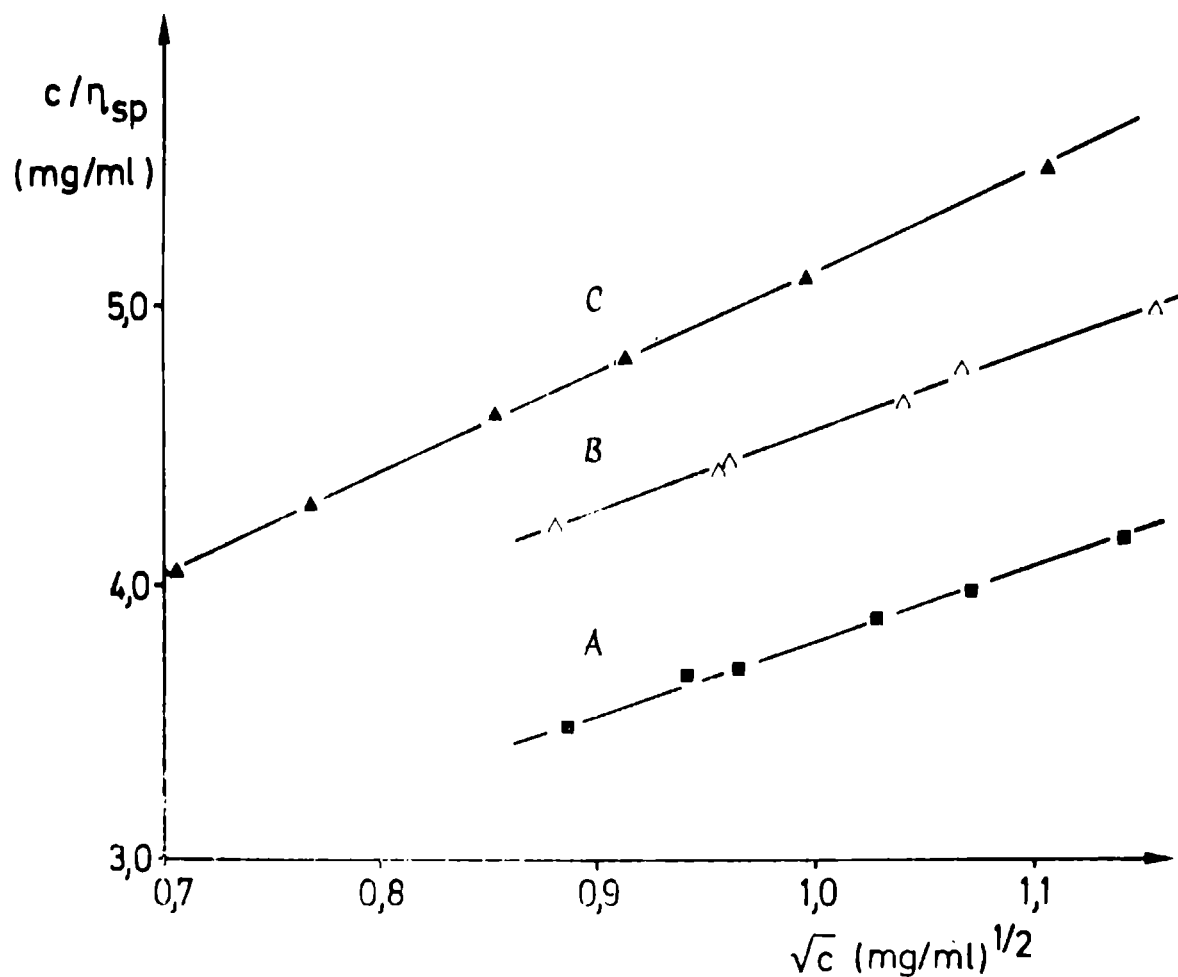


Fig. 6.- Aplicación de la ecuación de Fuoss a tres muestras de diferentes tiempos de reacción, medidas en metanol: A, 80 minutos; B, 110 minutos; C, 120 minutos

---

## CONCLUSIONES

---

La reacción entre quitosano y ácido dicloroacético ofrece buenas posibilidades en cuanto a su aplicación con el fin de obtener derivados solubles del quitosano para su posterior caracterización.

Los resultados del análisis elemental y espectroscopía IR obtenidos hasta el presente muestran que hubo efectivamente combinación química, a diferencia de la disolución de quitosano en ácido dicloroacético diluido, que se produce por ruptura de puentes de hidrógeno y salificación.

La N-acilación ocurre en primer término (banda de amida) y la

O-acilación (banda de éster), progresa con el tiempo de reacción. Existe además un porcentaje prácticamente constante de grupos amino estabilizados como dicloroacetato lo que confiere al polímero su comportamiento polielectrolítico.

La solubilidad encontrada en DMSO y en metanol puede permitir la determinación de pesos moleculares en el polímero sustituido (p. ej. por viscosimetría, haciendo en primer término una calibración con un método absoluto) y su fraccionamiento, ya sea por precipitación con pares adecuados de solvente-precipitante o bien por cromatografía por permeación de geles (GPC).

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- (1) Muzzarelli, R. A. A.- Chitin, Pergamon Press, 1978.
- (2) Foster, A. B., Webber, J. M.- "Chitin" en *Advances in Carbohydrate Chemistry*, Anal. Press, Vol. 15, 1960.
- (3) Hackman, R. H.- *Australian J. Biol. Sci.* 7, 168, 1954.
- (4) Nud'ga, L. A., Plisko, E. A., Danilov, S. N.- Production of chitosan and study of its fractionation, *Zhur. Obs. Khim.* 41, 2555-2558, 1970.
- (5) Numazaki, S. O., Kiyoshi, K. H.- *Chitosans*, Jap. 126,784, 1975.
- (6) Ando, T., Kataoka, S.- Jap. 80,07,842 en C. A. 93, 48897 v, 1980.
- (7) Ando, T., Kataoka, S.- Jap. 78,99,083 en C. A. 89, 199424 g, 1978.
- (8) Ando, T., Kataoka, S.- Jap. 79,110,267 en C. A. 92, 164252 j, 1980.
- (9) Brine, C. J., Austin, P. R.- Renatured chitin fibril, films and filaments. *ACS Symp. S.* 18, 505-518, 1975.
- (10) Austin, P. R.- Solvents and purification of chitin, U. S. 3,892,731, 1975.
- (11) Lee, V.- Solution and shear properties of chitin and chitosan. *Univ. Microfilms*, Ann Arbor 74 / 29,446, 1974.
- (12) Husemann, E., Schulz, G. V.- *J. Makromol. Chem.* 1, 197, 1943.
- (13) Marx, M.- *Makromol. Chem.* 16, 157, 1955.
- (14) Marx, M.- *Das Papier* 10, 135, 1956.
- (15) Gadd, K. F.- *Polymer* 23, 1867, 1982.
- (16) Schuttenberg, H., Schulz, R. C.- *Angew. Chem. Intern. Ed.* 15, 777, 1976.

- (17) Jacobi, E., Schuttenberg, H., Schulz, R. C.- Makrom. Chem. Rapid Commun. 1, 397, 1980.
- (18) Jacobi, E.- Tesis de doctorado, Univ. Mainz, RFA, 1977.
- (19) Tanaka, H., Azuma, Ch., Sanui, K., Ogata, N.- Pol. Journal 12, 63, 1980.
- (20) Johnson, D. C., Nicholson, M. D., Haigh, F. C.- Appl. Polym. Symp. 28, 931, 1976.
- (21) Sannan, T., Kurita, K., Ogura, K., Iwakura, Y.- Polymer 19, 458, 1978.
- (22) Braun, D., Cherdron, H., Kern, W.- Praktikum der makromolekularen organischen Chemie, Ed. Hüthig, Heidelberg, RFA, 1979.
- (23) Schulz, G. V., Cantow, H. J.- Makromol. Chem. 13, 71, 1954.
- (24) Fuoss, R. M.- Discuss. Farad. Soc. 11, 125, 1951.
- (25) Shapiro, D., Acher, A. J., Rachaman, E. S.- J. Org. Chem. 32, 3767, 1967.

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES EMULSIONADAS  
A BASE DE CASEINA

J. J. CAPRARI\*, M. J. CHIESA, O. SLUTZKY Y C. LASQUIBAR

\* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET  
y Responsable del Área Propiedades Protectoras de Películas de  
Pintura del CIDEPINT.



---

## SUMMARY\*

---

In the field of oleoresinous antifouling paints, raw materials are mostly obtained from renewable resources, such as vegetable oils, modified or non-modified natural resins, pigments obtained from simple raw materials, etc. Solvents and diluents are the exception to the rule, since they are made from non-renewable resources, as petroleum derivatives.

The prices for these raw materials increase constantly and therefore their influence on the cost structure of paints is permanently raising, specially in those countries that do not have their own supply sources. An interesting alternative for solving this problem, is the total or partial replacement of these products by other as water, a less costly substance.

A great advance has been attained in the development of water-based paints, with water as main volatile component. In addition to cost reduction, water shows further advantages, if compared with other materials: its organoleptic characteristics (colourless, odorless), its lack of toxicity and its non-flammability.

The use of water in paints formulation also shows limitations, such as the difficulties arising in the adjustment of certain characteristics, such as pigment wetting, film levelling and drying, compatibility with other resinous materials, stability of the product during storage, etc.

When the formulation variables were analyzed, the criteria employed was to consider that different components could constitute the external phase, the internal phase or the pigment.

Among the samples examined, water constituted the external phase, being the most abundant component in the formulation. The water was firstly demineralized so as to avoid emulsion rupture due to bivalent cations, as calcium and magnesium, usually present. These cations act mainly upon emulsifying agents, which is the case of alkaline soaps developed "in situ" (morpholine and ammonium soaps).

Emulsion oil paints may develop a water-soluble film if emulsive agents remain in the same after drying. This usually occurs when alkaline soaps derived from fatty acids are used. This problem is solved by using, instead, alkaline soaps obtained from other acids as abietic, and volatile bases as ammonia and morpholine; the reaction product is eliminated during the drying process due to its volatility; the polymerization process which takes place after that increases film resistance to water and reduces solubility.

Within the oil phase, a small content of an aromatic diluent

(C<sub>9</sub>) was added, thus facilitating the compatibilization of both phases at emulsifying moment, while acting as coalescent agent during film formation process. Considerations were also given to the use of protecting colloids, such as casein and amorphous colloidal silice.

The internal phase of the emulsion is constituted by an oleo-resinous varnish, plus drying, solvents and diluents.

Binder formulation included bleached and refined linseed oil, ester-gum and rosin, so as to obtain different dissolution rates in sea water in the final film.

The following conclusions can be outlined from the results obtained:

a) The development of emulsion type antifouling paints based on cuprous oxide may be attained, with good dissolution rate in sea water and good bioactivity during one year in raft tests. In order to increase the useful life of these paints, a binder with low solubility should be used, so as to reduce the leaching of the toxicant.

b) An important aspect to be specially considered is the analysis of the action and effectiveness of coalescent substances since a uniform film contributes to the improvement of antifouling properties.

c) The stability during storage of the paints under analysis was not good, due to the reactions between bivalent cations, present in the emulsifying soap, with the protecting colloid. A careful study must be made in the future concerning the concentration of both components or a double packing system must be applied, so as to keep the phases separate until their use.

\* Caprari, J. J., Chiesa, M. J., Slutzky, O. & Lasquibar, C.- Emulsion type antifouling paints based on casein. CIDEPINT-Anales, 123, 1985.

---

## INTRODUCCION

---

En el campo de las pinturas antiincrustantes oleorresinosas, las materias primas utilizadas provienen, en su mayor parte, de recursos renovables tales como aceites vegetales, resinas naturales modificadas o no, pigmentos obtenidos a partir de materias primas sencillas, etc. La excepción la constituyen los disolventes y diluyentes, que son compuestos en gran parte derivados del petróleo, recurso no renovable.

El precio de estas materias primas aumenta permanentemente y por ello tienen una influencia creciente en la estructura de costos de una pintura, sobre todo en países que no cuentan con fuentes propias de abastecimiento. Una alternativa interesante para solucionar este problema es el reemplazo total o parcial de estos disolventes y diluyentes por otros productos de menor costo, cuya fuente de provisión esté asegurada.

Desde este punto de vista ha tomado gran incremento el desarrollo de *recubrimientos de base acuosa*, cuyo componente volátil principal es el agua. Esto tiene la ventaja de reducir costos y además, por sus caracteres organolépticos (incolores, inodora), falta de toxicidad y no inflamabilidad, el agua presenta ventajas importantes sobre otros materiales. Su empleo en la formulación de pinturas tiene limitaciones debido a las dificultades que existen para ajustar las características de humectación de los pigmentos, nivelado y secado de la película, compatibilidad con materiales resinosos, estabilidad del producto en el envase, etc.

Martens <sup>(1)</sup> clasifica las pinturas de base acuosa en tres tipos: las *solubles*, las *reducibles* o *diluyibles* y las *dispersables*.

Se denominan *pinturas solubles* aquéllas en las cuales el ligante se disuelve en agua. Esta propiedad hace que la película formada sea muy sensible a un medio acuoso (ya sea en forma de líquido o de humedad), por lo que se la debe convertir a alguna forma insoluble por polimerización. Por esta razón las resinas solubles en agua se deben someter a horneado para lograr el secado y la obtención de una película resistente.

Las pinturas *reducibles con agua* son aquéllas de base solvente a las que se han incorporado productos tensioactivos, lo que permite su dilución con agua antes de la aplicación. La presencia de agua y de disolventes no inflamables en su composición elimina el riesgo de ignición por exposición directa a la llama. Sus propiedades son intermedias entre las correspondientes a las pinturas base solvente y las emulsiones.

Las pinturas *dispersables en agua* o *pinturas emulsionadas*

son elaboradas con un vehículo que se presenta a simple vista como una pasta viscosa, opaca, de color blanquecino o ligeramente amarillento. La observación microscópica de la misma revela que está formada por una gran cantidad de gotas, de forma esférica y diámetro variable (ligante oleoso, fase interna) moviéndose con mayor o menor grado de libertad en un medio líquido (agua, fase externa).

La fase oleosa, que es la que se encuentra en menor proporción, suele denominarse también fase discontinua o dispersa, mientras que el medio soporte (agua) forma la fase continua o dispersante. En la Fig. 1 se presenta una microfotografía de una emulsión, tomada por transparencia, en las condiciones que se indican en el epígrafe de la misma.

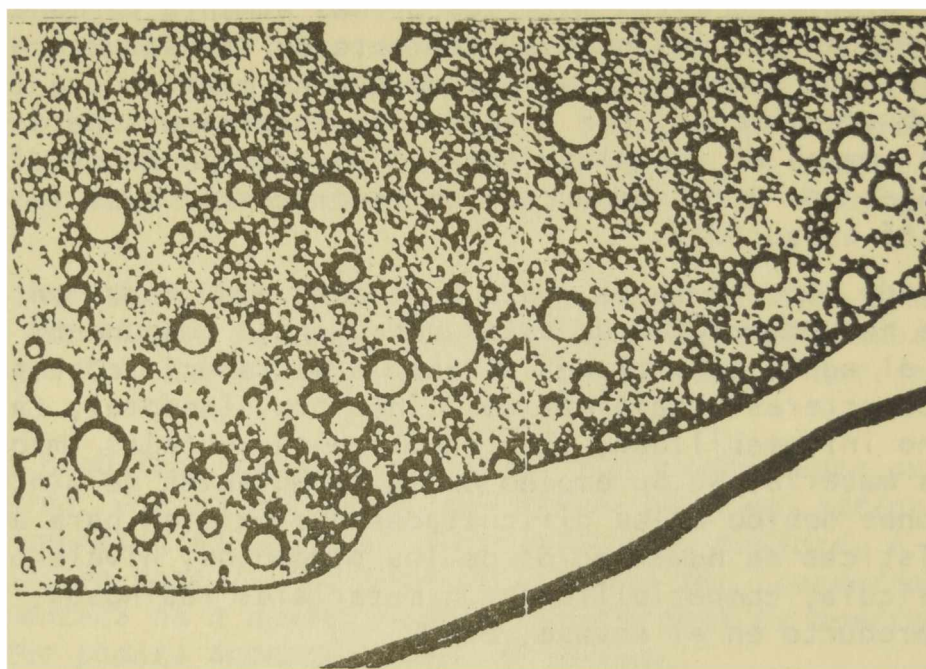


Fig. 1.- Microfotografía de una emulsión tomada por transparencia, Objetivo 32/0,40, Ocular Periplan 10X (320X), Película 50 ASA (18 DIN)

La clasificación mencionada precedentemente se basa, fundamentalmente, en el tipo de vehículo. El mismo es un medio heterogéneo donde la porción emulsionada está constituida por los componentes del ligante (aceites, resinas, secantes) en un medio dispersante (agua, disolventes). Los pigmentos, que es necesario incorporar para obtener la pintura, forman una fase sólida en suspensión en el vehículo.

Las pinturas emulsionadas pueden ser de *tipo aceite en agua* (O/W) donde los componentes oleorresinosos y otras sustancias hidrófobas constituyen la fase interna y el agua forma la externa; o de *tipo agua en aceite* (W/O), donde las sustancias hidrofóbicas se encuentran en la fase externa. Un tercer tipo está constituido por las pinturas de *tipo mixto*, que no son emulsiones propiamente di-

chas, pero que pueden ser diluidas con agua antes de su empleo, formando emulsiones O/W ó W/O en función de los componentes hidrofóbicos o hidrofílicos que estén incluidas en su composición (2).

En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento en servicio, los procedimientos de elaboración y la estabilidad en el envase de pinturas antiincrustantes emulsionadas de tipo aceite en agua, destinadas a ser utilizadas en la protección del casco de embarcaciones, aplicadas sobre revestimientos anticorrosivos de base solvente.

---

## VARIABLES ESTUDIADAS

---

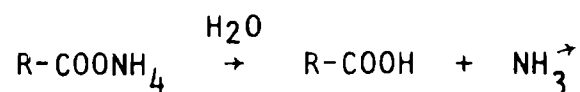
En el análisis de las variables de formulación a estudiar se ha empleado el método de considerar los componentes de acuerdo a que los mismos formen parte de la fase externa, de la interna o de la parte pigmentada.

### COMPOSICION DE LA FASE EXTERNA

En las muestras estudiadas, la fase externa está constituida por agua, que es el componente que se encuentra en mayor proporción en la formulación. El agua utilizada fue desmineralizada a efectos de evitar la acción de ruptura de la emulsión que tienen los cationes bivalentes presentes corrientemente ( $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ). Dichos cationes actúan principalmente sobre los agentes emulsionantes, que en este caso son jabones alcalinos de caseína, morfolina y amonio, formados "in situ" (3).

Las pinturas oleorresinosas emulsionadas pueden formar una película sensible al agua si los agentes emulsivos quedan retenidos en la misma luego del secado, lo que ocurre cuando se emplean jabones alcalinos de ácidos grasos. El problema se soluciona empleando en su lugar jabones alcalinos de ácidos orgánicos no grasos (p. ej. ácido abiético) y bases volátiles (amoníaco, morfolina), que se descomponen y eliminan durante el secado y dan lugar a un proceso de polimerización que aumenta la resistencia al agua de la película y reduce su solubilidad.

Las reacciones que tienen lugar en el caso de los jabones de amonio y morfolina se indican en las ecuaciones siguientes:



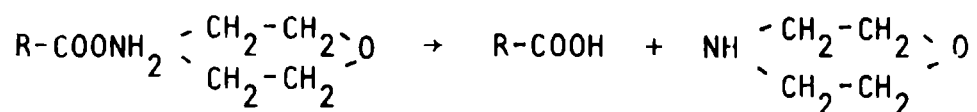
en el caso del jabón de amonio, y

TABLA I

## COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES DE LA SERIE I (g/100 g)

Componentes	Pinturas*								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tóxico.....	34,2	27,4	19,6	38,7	31,2	22,2	38,7	31,0	22,2
Extendedores.....	1,8	8,6	16,4	1,2	8,7	17,7	0,8	8,5	17,3
Estabilizantes.....	2,1	2,1	2,1	3,2	3,2	3,2	3,5	3,5	3,5
Espesantes.....	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
<hr/>									
Vehículo A (LF/LS = 1/1) ..	48,1	48,1	48,1	--	--	--	--	--	--
Vehículo B (LF/LS = 1/3) ..	--	--	--	45,2	45,2	45,2	--	--	--
Vehículo C (LF/LS = 1/5) ..	--	--	--	--	--	--	45,2	45,2	45,2
<hr/>									
Agente antiespuma.....	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Agua de humectación.....	12,3	12,3	12,3	9,6	9,6	9,6	9,7	9,7	9,7

\* Se prepararon muestras con 6 y 24 horas de dispersión.



para el jabón de morfolina.

durante el secado se regenera el ácido abiético al volatilizarse la base y la película adquiere características similares a las de una pintura oleorresinosa.

Dentro de esta fase oleosa se agregó también una pequeña proporción de un disolvente aromático (Cg), lo que facilitó la compatibilización de ambas fases en el momento de la emulsificación y actuó como agente coalescente durante el proceso de formación de la película.

Se consideró también el empleo de coloides protectores, habiéndose utilizado caseína conjuntamente con sílice amorfa coloidal. Estas sustancias desarrollan una estructura que rodea la fase dispersa, evitando la rotura de la emulsión en el envase y en la etapa próxima al final del proceso de secado de la película. Cumplen además el rol de agentes espesantes.

Se empleó también alcohol n-octílico como agente antiespuma, que ayuda a eliminar el aire que se incorpora durante el proceso de elaboración y cuando se aplica la pintura, especialmente en el caso en que se emplea rodillo.

#### COMPOSICION DE LA FASE INTERNA

La fase interna de la emulsión está constituida por un barniz oleorresinoso, secantes, disolventes y diluyentes.

El ligante se formuló con aceite de linaza blanqueado-ester gum y resina colofonia, en diferentes relaciones, a fin de obtener distintas velocidades de disolución en agua de mar de la película final. Esta acción es la que permite la liberación del tóxico y su comportamiento como agente bioactivo frente a los organismos del "fouling".

El ligante juega un rol importante luego de producida la coalescencia, influyendo en el tiempo de secado y en el carácter parcialmente hidrófobo que debe alcanzar la película de pintura.

El proceso de secado se produce de la misma manera que en las pinturas oleorresinosas base solvente, para lo cual la pequeña cantidad de disolventes orgánicos presentes debe evaporarse cuando la fase oleosa se pone en contacto con el aire; se produce la reacción con oxígeno y tiene lugar una polimerización oxidativa (4).

La velocidad de esta reacción depende fundamentalmente del tipo y cantidad del aceite empleado; si el tiempo de secado es de-

TABLA II  
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES DE LA SERIE II (g/100 g)

Componentes	Pinturas		
	10*	11**	12 **
Tóxico.....	39,1	39,0	39,0
Extendores.....	2,2	1,1	0,8
Estabilizantes.....	2,2	3,2	3,5
Espesantes.....	0,8	1,0	1,0
Vehículo A (LF/LS = 1/1)....	45,7	--	--
Vehículo B (LF/LS = 1/3)....	--	45,6	--
Vehículo C (LF/LS = 1/5)....	--	--	45,6
Agente antiespuma.....	0,3	0,3	0,3
Agua de humectación.....	8,0	8,1	8,1
Hidroaromáticos (C <sub>9</sub> ).....	1,7	1,7	1,7

\* Muestras con 6 y 24 horas de dispersión

\*\* Muestras con disolvente agregado, 24 horas de dispersión

masiado largo, los agentes emulsionantes y otras sustancias hidrofílicas tienden a quedar retenidos en la película (5).

Algunos componentes de la emulsión tienen efecto retardador del secado, por lo cual la cantidad de agentes secantes a incorporar es superior a la empleada en las pinturas base solvente. Los mismos se agregan junto con la fase oleosa antes de emulsionarla, ya que en caso contrario pueden perder eficiencia al romper la emulsión.

Los disolventes incorporados contribuyen a estabilizar la emulsión y actúan como auxiliares en el proceso de formación de la película, reforzándose su acción con agentes coalescentes (disolventes de baja tensión de vapor). El ligante coalesce a temperatura ambiente y forma una película blanda, que se endurece paulatinamente a medida que se evapora el agua. El agente coalescente regula además el nivelado de la película, aumenta la resistencia al desgaste y el poder cubritivo, pero no debe emplearse en cantidades excesivas pues afecta la estabilidad en el envase, el tiempo de secado y la adhesión de las capas sucesivas. Para cumplir esta función, como ya se indicó al hablar de la composición de la fase externa, se empleó un hidrocarburo aromático (C<sub>9</sub>), conjuntamente con etilenglicol.

#### COMPOSICION DEL PIGMENTO

Se empleó como pigmento una mezcla de óxido cuproso con extendedores (óxido férrico natural-barita), de tal forma de obtener concentraciones de tóxico de 90, 70 y 50 por ciento en peso sobre pigmento, lo que representa alrededor de 35, 28 y 20 por ciento sobre la pintura, respectivamente.

Se completó el análisis de este factor determinando la forma de dispersión de los extendedores y el tiempo de residencia que demanda esta operación, así como la forma y tiempo de agregado del óxido cuproso, para evitar alteraciones en dicho pigmento o en la emulsión.

---

#### PARTE EXPERIMENTAL

---

Teniendo en cuenta lo expuesto, se preparó una primera serie de 18 muestras de pinturas antiincrustantes tipo emulsión, cuya composición se indica en la Tabla I. Las mismas están formuladas con cantidades variables de tóxico y extendedores, manteniéndose constante el contenido de vehículo. En las cuatro muestras de la segunda serie (Tabla II) se reemplazó parte de dichos extendedores por estabilizantes, agregandose una cantidad adicional de hidrocarburos de C<sub>9</sub> con el objeto de mejorar las características de la pelí-

cula que se forma.

El vehículo está constituido por un ligante fijo (LF) que contiene una resina ester gum-glicerina, con un punto de fusión de 90-95°C y un índice de acidez de 10 mg KOH/g de resina (6). La resina se incorporó en caliente al aceite de linaza blanqueado y se procesó con agitación hasta disolución total. Luego se agregó lentamente y continuando la agitación, la resina colofonia WW, que constituye la parte del ligante soluble en agua de mar (LS). El agregado se hizo en las cantidades necesarias para obtener barnices en los cuales la relación ligante fijo a ligante soluble (LF/LS) sea 1/1, 1/3 y 1/5. Estos vehículos se denominaron A, B y C, respectivamente.

El índice de acidez de cada uno de estos ligantes es de 77, 86 y 93 mg KOH/g de resina y son ligeramente superiores que el correspondiente a los barnices de base solvente de igual composición (66, 74 y 81 mg KOH/g de resina). La única diferencia existente entre ambos es que en este último caso no se sometió a los componentes a la acción del calor, realizándose la mezcla a temperatura ambiente y empleándose como disolvente tolueno/aguarrás, 1/1 en peso.

El ligante obtenido es fácilmente emulsificable por formación "in situ" de jabones de caseína-morfolina y amonio. En una dispersora Cowles se disolvió la caseína en el 50 por ciento de la cantidad de agua necesaria para la preparación del vehículo, con fuerte agitación y a 40°C. Esta operación insumió alrededor de 20 minutos; durante los 15 minutos iniciales se produjo el hinchamiento de la caseína y en los 5 restantes se agregó la morfolina, formándose el jabón y estabilizándose el pH en 8,0-8,5.

Sobre esta solución se agregó lentamente y agitando el barniz elaborado en la etapa descrita anteriormente, y que contiene incorporados los secantes, manteniéndose constante el pH en valores de 8,0-8,5 por agregado de una solución de amoníaco 1/1. Se obtuvo así una emulsión W/O, la que luego fue invertida a O/W por el agregado de 50 por ciento restante del agua calculada.

Como ya se expresó anteriormente, se empleó óxido cuproso como único tóxico, completándose la formulación con la mezcla de extendedores (óxido férrico-barita, 1/1 en peso), estabilizantes y un agente espesante (sílice amorfa coloidal). El agua de humectación en que se dispersan los pigmentos antes de su agregado al ligante contiene carboximetil-celulosa (0,5 %) como coloide para recubrir las partículas y facilitar su incorporación a la masa. La fase líquida es una mezcla de hidrocarburos aromáticos (C9), 1,5 por ciento y agua, 98,5 por ciento.

Los extendedores, estabilizantes y espesantes se dispersaron en el agua de humectación empleando un equipo Cowles; la mezcla se agregó al ligante en un molino de bolas de 5 litros de capacidad, procesando el conjunto durante 3 horas (muestras 1 a 9) y 21 ho-

ras (muestras similares, marcadas con asterisco en las Tablas I y II); se incorporó luego el óxido cuproso y se lo dispersó durante 3 horas. Se obtuvieron así dos series de formulaciones, con tiempos de residencia totales de 6 y 24 horas, respectivamente.

Las muestras se aplicaron con pincel sobre chapas de acero doble decapado de 300 x 400 x 1,5 mm, las que fueron arenadas y protegidas luego con una capa de un "wash primer" vinílico y tres de pintura anticorrosiva de alta resistencia, base solvente, de manera de obtener un espesor de película seca de 150-180  $\mu\text{m}$ .

---

## DISCUSION DE RESULTADOS

---

El objetivo básico de las formulaciones desarrolladas es obtener por secado una película soluble en agua de mar. La velocidad de disolución de la misma está regulada fundamentalmente por la colofonia, cuyos ácidos resínicos (y fundamentalmente el ácido abiético) son emulsificados en forma de un jabón de amonio y morfolina reacción que ya se describió. Durante el secado se regeneran los ácidos resínicos mencionados, dando a la película la acidez necesaria para permitir su disolución en contacto con el agua de mar, ligeramente alcalina. Esta es la porción soluble (LS) del ligante.

El agregado de ester gum a la formulación contribuye a reducir y regular la solubilidad de la película, confiriéndole mayor resistencia al agua de mar. El aceite de linaza actúa como plastificante, regulando la flexibilidad y también la resistencia al agua, pero debe ser dosificado cuidadosamente pues un exceso prolongaría el tiempo de secado de la película, con los consiguientes inconvenientes desde el punto de vista operativo. Estos dos componentes constituyen, como ya se dijo, la porción hidrófoba o insoluble de la película (LF).

Los ensayos de resistencia a la abrasión húmeda practicados sobre la película de los barnices elaborados (ASTM D-2486-69T) permitió obtener valores que, graficados, proporcionan la curva de la Fig. 2. En dicha figura puede observarse que la película se hace menos resistente al agua a medida que aumenta el contenido de resina colofonia WW en la misma, obteniéndose valores de 120 oscilaciones dobles para la relación LS/LF 1/5, 150 para 1/3 y 1000 para 1/1.

La operación de emulsificación e incorporación de los componentes se ve facilitada si se realiza previamente una adecuada selección de los mismos y de las fases intervinientes (externa, interna y pigmentos) en lo referente a composición química y tamaño de partícula para los sólidos. En función de dichas propieda-

des se determina la forma y el orden de incorporación de los diversos componentes, el tiempo de procesamiento y la temperatura de trabajo.

La ventaja de producir una emulsión por el sistema descrito en la parte experimental es obtener un tamaño de partícula muy reducido (entre 0,5 y 1,0  $\mu\text{m}$ ), lo que confiere un alto grado de estabilidad al producto final. Hay dos señales prácticas que indican que se está logrando una emulsión de características adecuadas: a medida que se incorpora el resto del agua, se produce un aumento

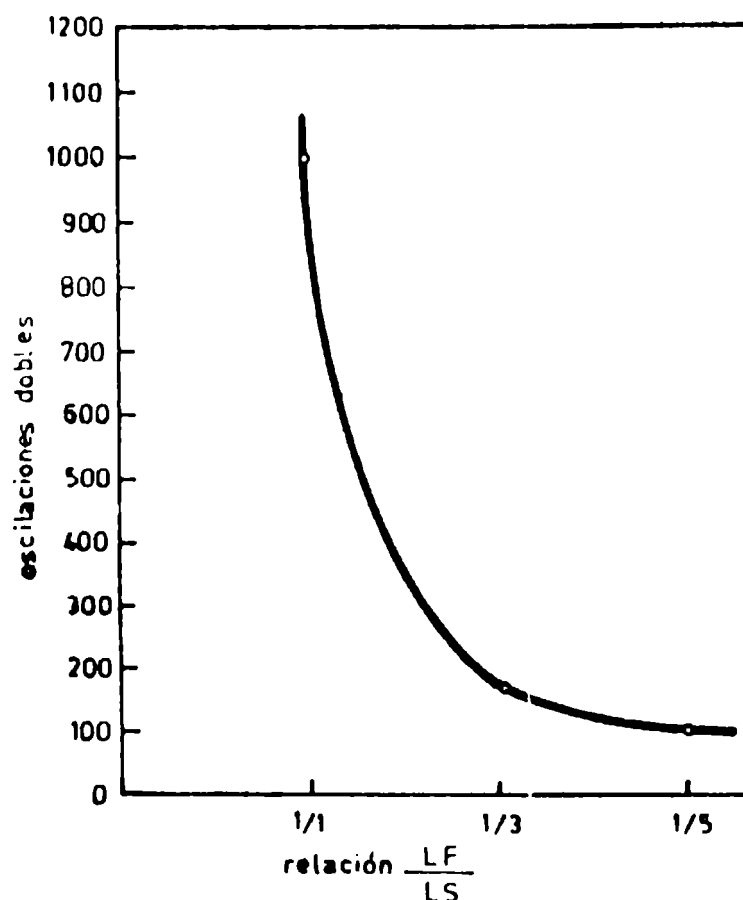


Fig. 2.- Valores de resistencia a la abrasión húmeda de los ligantes en función de la relación LF/LS

paulatino de la viscosidad de la masa, alcanzándose el valor máximo en el punto de inversión y cayendo bruscamente una vez que se lo ha sobrepasado (Fig. 3). Paralelamente la emulsión cambia su color blanco amarillento a blanco brillante. Estas observaciones coinciden con las indicadas por Martens (<sup>1</sup>).

La incorporación del pigmento debe realizarse formando una pasta con el agua de humectación, cuya composición se ha indicado anteriormente.

Se debe tener en cuenta que si la fase sólida es agregada

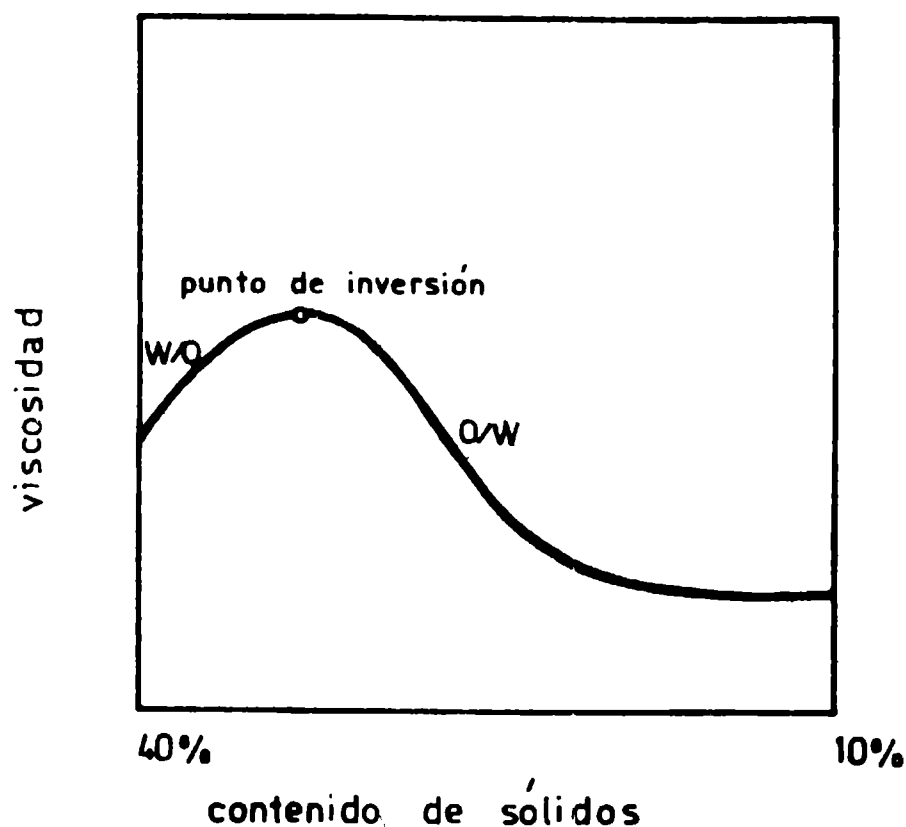


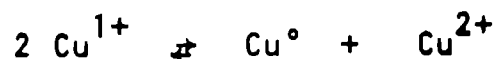
Fig. 3.- Gráfico viscosidad-contenido de sólidos, que indica el proceso de inversión de una emulsión

sin humectar el pigmento absorbe agua del medio y dado que el mismo tiene sólo un ligero exceso de este componente (el necesario para producir la inversión) se verifica el proceso contrario y la emulsión se destruye.

Mediante los métodos de elaboración utilizados y variando el tiempo de contacto entre estabilizantes, extendedores y ligante (6 y 24 horas, respectivamente), se procuró mantener el pH del medio entre 8,0 y 8,5. Se cumplió así con un doble objetivo: mantener la emulsión dentro de valores de pH que le confieren estabilidad en el envase y al óxido cuproso dentro de la zona de pH donde se evita la dismutación.

Sidgwick (7) menciona que, para los elementos de valencia superior a 1+, la estabilidad depende de que el mismo no sea oxidado o reducido por sus circundantes. Pueden actuar como tales impurezas provenientes del método de elaboración del pigmento, como ocurre cuando el óxido cuproso no es lavado correctamente luego de su obtención.

La otra limitación está dada por el hecho de que los iones de valencia inferior reaccionan entre sí, formando iones de valencia superior y metal libre; en el caso del óxido cuproso la reacción sería:



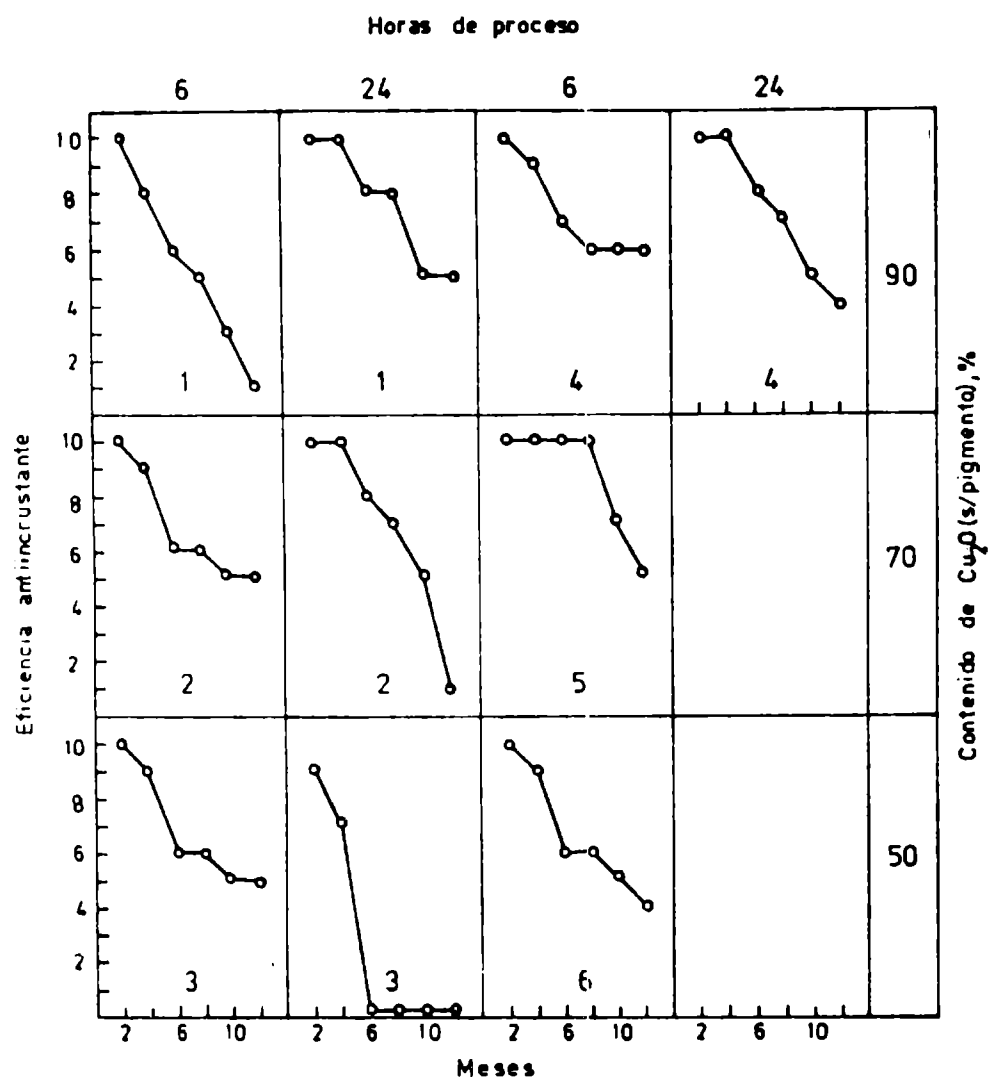


Fig. 4.- Resultados obtenidos con las pinturas de la Serie I, 12 meses de inmersión

En el presente caso, la selección de los estabilizantes y extendedores ha sido la adecuada, ya que una señal en contrario estaría dada por el hecho, verificado en los ensayos preliminares, de que al producirse una ruptura de la emulsión ello era seguido por una reacción entre el óxido cuproso y la resina colofonia, observándose el color verde intenso correspondiente al resinato cúprico formado.

Los estabilizantes pueden producir la ruptura de la emulsión por reacción "in situ" con el agente tensioactivo, formando un jabón, que tiene menor estabilidad que los agentes sintéticos.

Lo expuesto en el párrafo anterior se ha visto confirmado por los resultados de una nueva serie de experiencias, con formulaciones en las que se redujo significativamente la cantidad de jabones de caseína; si bien se impide en parte que estos cumplan con la doble función de coloide protector y agente tensioactivo, se me-

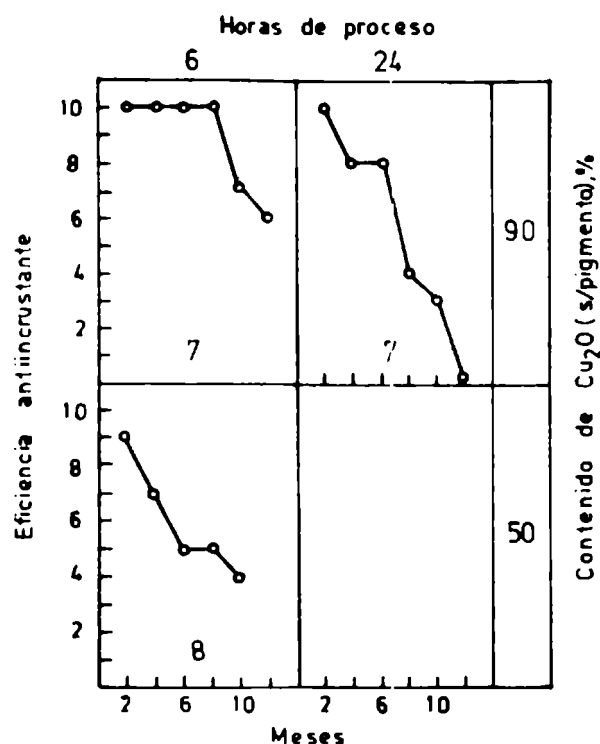


Fig. 5.- Resultados obtenidos con las pinturas de la Serie I, 12 meses de inmersión

jora significativamente la estabilidad en el envase.

En la Tabla III se resumen los resultados obtenidos en una observación realizada a los 3 meses de preparadas las muestras, las que se mantuvieron en recipientes de hojalata sin barnizar, herméticamente cerrados, en un ambiente de temperatura constante (20°C). Se observó un ataque pronunciado en la hojalata de los envases, lo que evidencia la necesidad de emplear un barniz interior para protección de los mismos.

Los valores de estabilidad, estimados de acuerdo con la facilidad de homogeneización, valor de pH y tolerancia a la dilución con agua sin que se produzca rotura de la emulsión, indican una mayor tendencia a la alteración en las muestras procesadas durante 24 horas.

---

## COMPORTAMIENTO EN ENSAYOS EN Balsa

---

Los resultados obtenidos en estos ensayos se han representado gráficamente en las Fig. 4 y 5 para las muestras cuya composición se indica en la Tabla I y en la Fig. 6 para las incluidas

TABLA III  
ESTABILIDAD EN EL ENVASE DE LAS MUESTRAS ENSAYADAS LUEGO DE 3 MESES DE ALMACENAMIENTO

Pintura	Tiempo de procesamiento, 6 horas			Tiempo de procesamiento, 24 horas*		
	Homogeneidad	pH	Dilución	Homogeneidad	pH	Dilución
1	Buena	8,2	Sí	Buena	8,5	Sí
2	Buena	8,5	Sí	Regular	8,5	Sí
3	Mala	9,0	No	Mala	9,0	No
4	Buena	8,3	Sí	Buena	8,5	Sí
5	Regular	8,8	Sí	--	--	--
6	Regular	8,8	Sí	--	--	--
7	Mala	9,0	No	Mala	9,0	No
8	Gelifica	--	--	--	--	--
10	Regular	--	--	Mala	9,0	No
11	Gelifica	--	--	Mala	8,8	No
12	Gelifica	--	--	Mala	8,8	No

\* Corresponden a las muestras marcadas con asterisco en las Tablas I y II

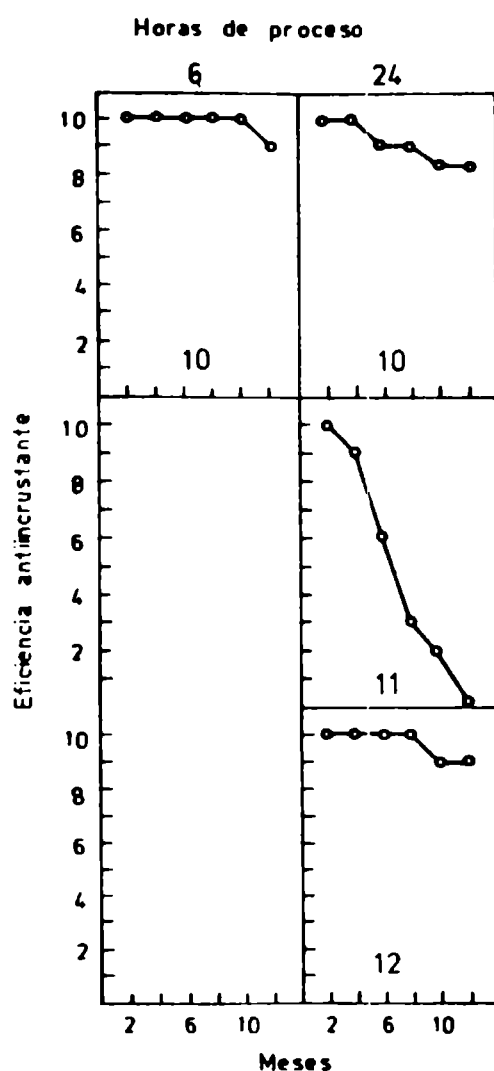


Fig. 6.- Resultados obtenidos con las pinturas de la Serie II, 12 meses de inmersión

en la Tabla II. La eficiencia antiincrustante se ha calificado con una escala de cero a diez, de acuerdo con el siguiente detalle: 10, panel sin incrustación (100 % de eficiencia); 8, muy poco incrustado (80 %); 6, poco incrustado (60 %); 4, regular (40 %); 2, mucha incrustación (20 %); 0, totalmente incrustado (0 % de eficiencia).

Se ha cambiado el sistema de evaluación empleado anteriormente con el fin de que los valores obtenidos pudieran ser tratados en el futuro estadísticamente, de manera similar a la realizada para implementar la Norma ASTM D-3623/78 <sup>(8)</sup>.

Analizando los gráficos del comportamiento en los ensayos en balsa de las Fig. 4 y 5, se puede observar que se obtienen mejores resultados con las muestras que han sido procesadas durante 3 horas que en aquellas con 24 horas de dispersión. La fijación comienza en todos los casos por el borde superior del panel y va extendiéndose hacia el centro del mismo (Fig. 7).

Si como se presume la disolución de la película es total al

final del ensayo, el menor espesor en los bordes y zonas cercanas que se obtiene al aplicar con pincel (9) provoca una menor disponibilidad de tóxico en esos sectores del panel; cae rápidamente su concentración en la interfase película de pintura-agua de mar por debajo de los mínimos requeridos y se produce la fijación del "fouling".

Otro de los factores que puede influir sobre la bioactividad en ensayos en balsa de larga duración con este tipo de pinturas, es la obtención de una película de buenas características, donde se haya producido una coalescencia adecuada y uniforme en toda la superficie, de modo de rodear perfectamente con el ligante las partículas de tóxico a fin de regular su solubilización.

Como lo expuesto depende del tipo y cantidad de disolventes y en menor grado de los espesantes y estabilizantes utilizados, en las pinturas de la Serie II se incorporó 1,7 por ciento más de disolvente aromático (C<sub>9</sub>), con lo que la proporción de agentes coalescentes llegó al 5 por ciento sobre el total de los componentes de la formulación. Dicha cantidad parece ser suficiente para obtener una película de características satisfactorias, como lo demuestra el mejor comportamiento que proporcionaron las pinturas 10, 11 y 12. El aspecto final de los paneles correspondientes puede apreciarse en la Fig. 8.

---

## CONCLUSIONES

---

1. Resulta factible el desarrollo de formulaciones antiincrustantes emulsionadas a base de óxido cuproso de buen comportamiento en ensayos en balsa, que se disuelven adecuadamente en agua de mar y proporcionan satisfactoria bioactividad durante un año. Para prolongar la vida útil de estas pinturas se deberá emplear un ligante de menor solubilidad, que permita reducir la lixiviación del tóxico.

2. Un aspecto importante al que se debe prestar particular atención es el estudio de la acción y efectividad de las sustancias coalescentes, ya que una película uniforme contribuye a mejorar el comportamiento antiincrustante.

3. La estabilidad en el envase de las pinturas ensayadas es deficiente, debido a la reacción de cationes bivalentes presentes con el jabón emulsificante y con el coloide protector. Deberá estudiarse cuidadosamente en el futuro la concentración de ambos componentes o implementar un sistema de doble envase que mantenga separadas las fases hasta el momento de su utilización.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por el apoyo económico brindado, y al Servicio Naval de Investigación y Desarrollo por el apoyo operativo implementado a través del Programa Ecomar.

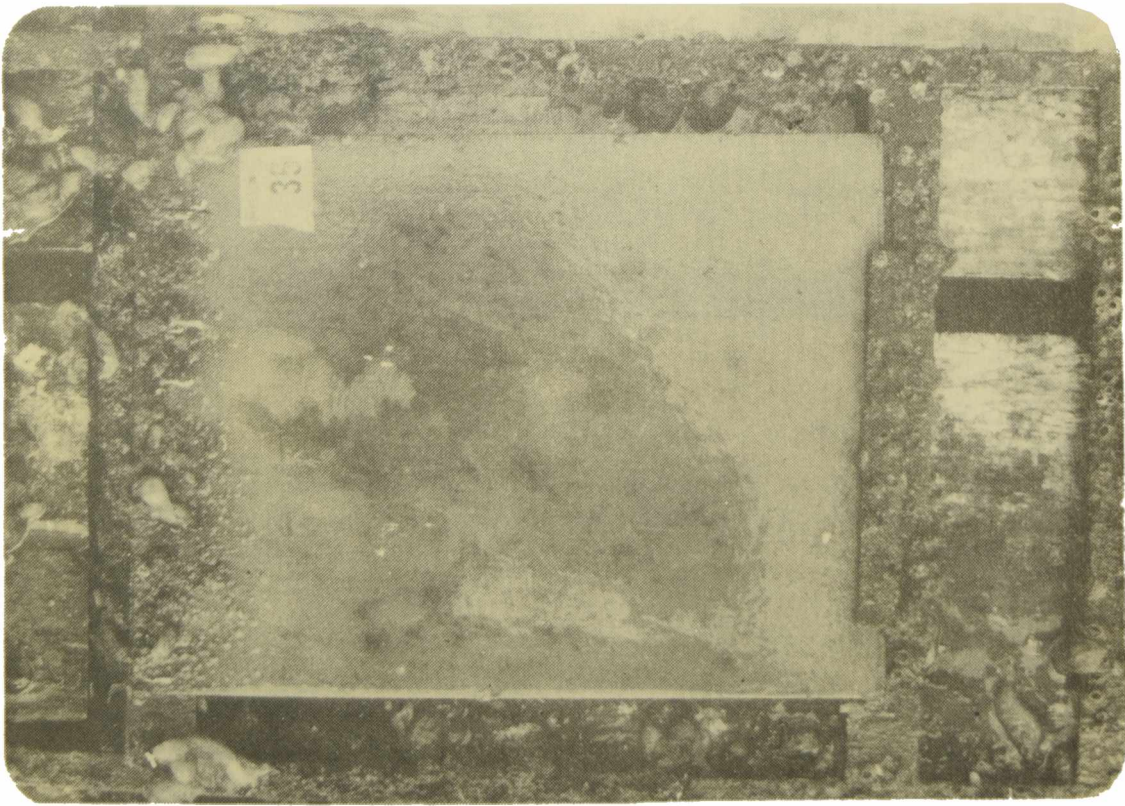
---

## REFERENCIAS

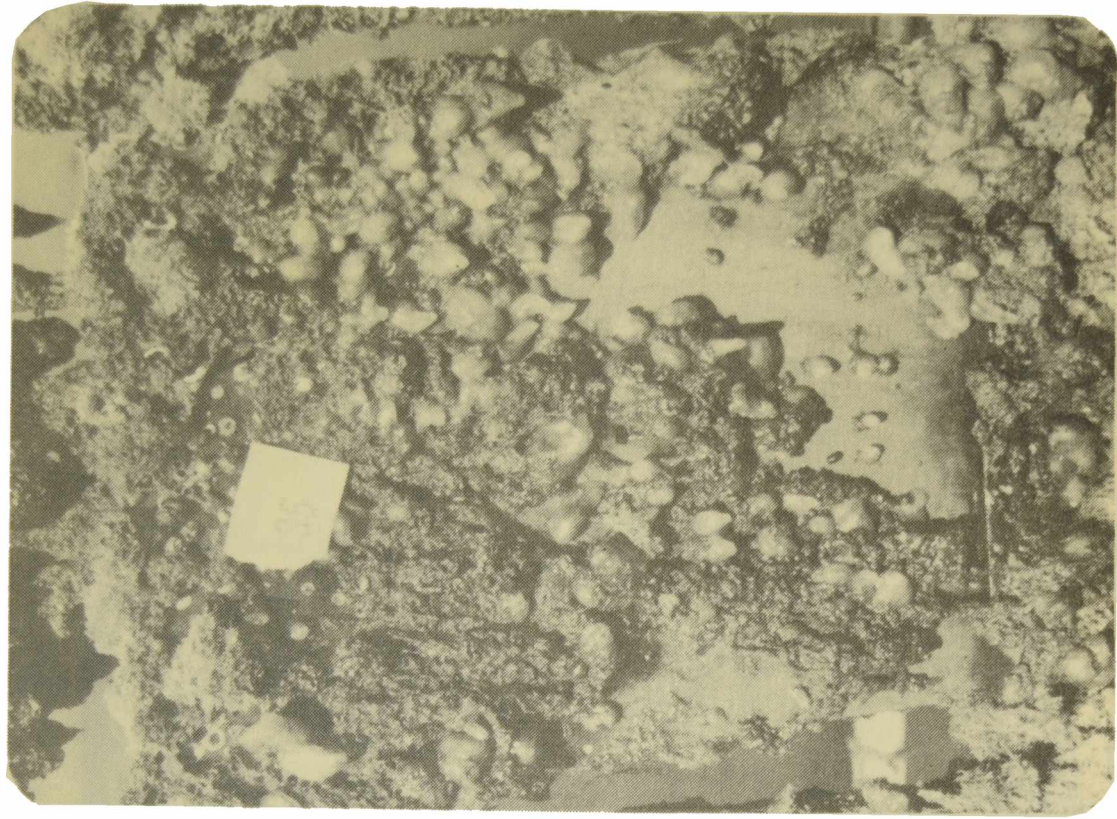
---

- (<sup>1</sup>) Martens, C.- Emulsion and Water Soluble Paints and Coatings. Reinhold Publishing Co., New York, 1965.
- (<sup>2</sup>) Mattiello, J. J.- Protective and Decorative Coatings, Vol. IV, J. Wiley and Sons, New York, 1944.
- (<sup>3</sup>) Bruzzoni, W. O.- LEMIT, serie II, n° 56, 1954.
- (<sup>4</sup>) Payne, H. F.- Organic Coatings Technology, Vol. I, Chapman and Hall Ltd., 1954.
- (<sup>5</sup>) Becker, P.- Emulsiones, Teoría y Práctica. Editorial Blume, Madrid, 1972.
- (<sup>6</sup>) Polidur S. A.- Hojas Técnicas sobre Propiedades de Resinas. Ester de colofonia Polgum 25. Buenos Aires, 1980.
- (<sup>7</sup>) Sidwick, N. V.- Los elementos químicos y sus compuestos. Tomo I. Aguilar, S. A., Madrid, 1954.
- (<sup>8</sup>) ASTM Standard D-3623/78.- Standard Method for Testing Panels in Shallow Submergence. Part 27, Annual Book, 1980.
- (<sup>9</sup>) Rascio, V. y Caprari, J. J.- LEMIT-Anales, 4-1972, 1.





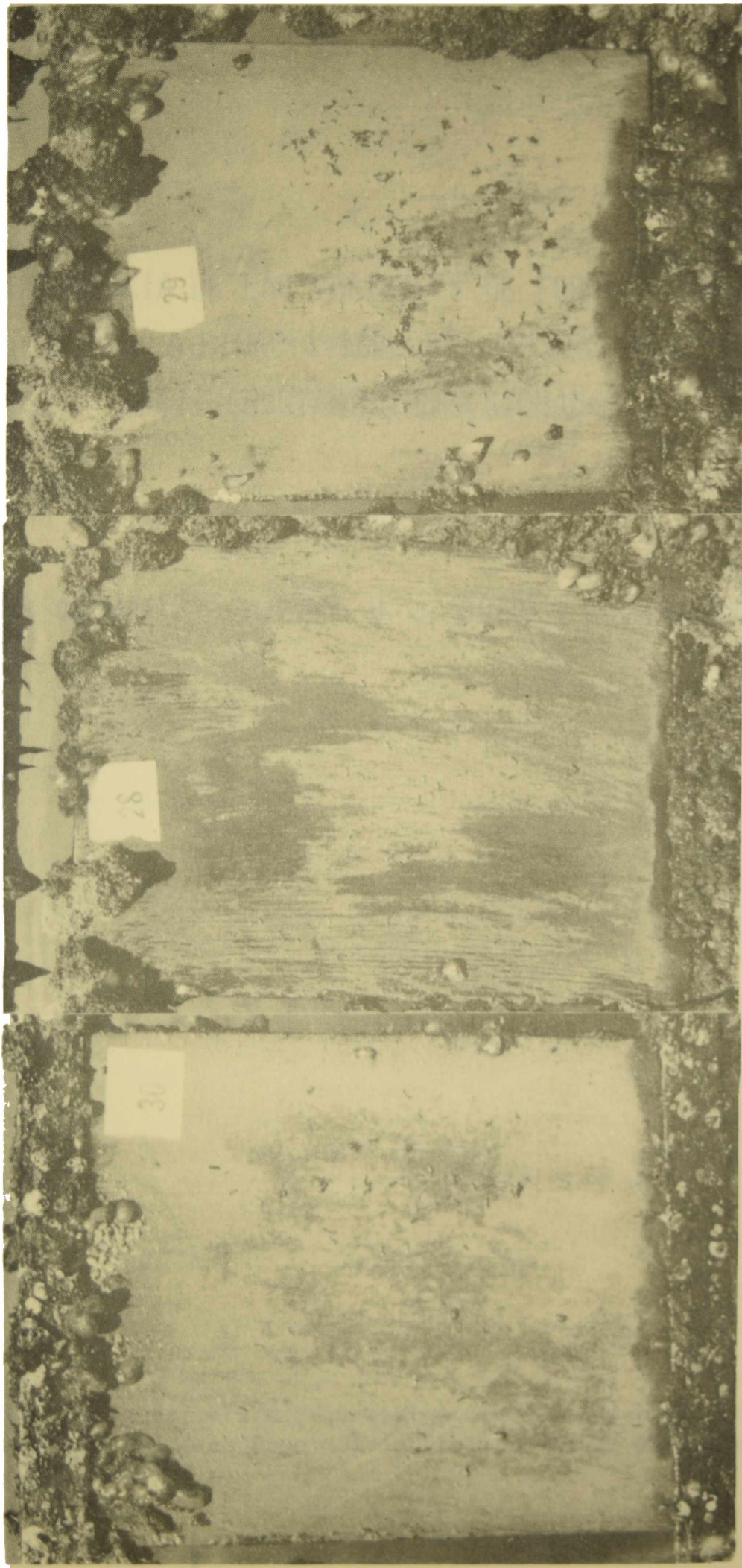
6 horas



24 horas

Fig. 7.- Comportamiento en ensayos en balsa (12 meses de inmersión) de pinturas con diferente tiempo de elaboración





Ligante A (1/1)

Ligante B (1/3)

Ligante C (1/5)

Fig. 8.- Comportamiento en ensayos en balsa (12 meses de inmersión) de pinturas con diferente relación LF/LS



INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE FORMULACION  
SOBRE LA BIOACTIVIDAD DE LAS PINTURAS  
ANTIINCRUSTANTES EMULSIONADAS

J. J. CAPRARI\*, O. SLUTZKY, M. J. CHIESA Y C. LASQUIBAR

\* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Área Propiedades Protectoras de Películas de Pintura del CIDEPINT.



---

## SUMMARY\*

---

A study was performed on the influence upon bioactivity of emulsion type antifouling paints of certain formulation variables, such as binder composition, toxicant contents, type of extender and film thickness.

Firstly, an analysis was made on the influence of binder composition, including four different formulations, using rosin WW as fundamental soluble component. Solubility of the film was regulated through the addition of refined linseed oil and ester-gum and formulation was modified by the incorporation of an alkyd resin.

Cuprous oxide was used as main toxicant in two different levels: 57.6 and 43.5 per cent, by weight.

In order to establish the influence of extenders upon antifouling effectiveness, samples were formulated with red and yellow iron oxides, both with low solubility in sea water. These pigments were washed, so as to eliminate acidity, and then dried.

Protecting colloids water soluble, such as casein, gelatine and corn starch were used, in order to avoid coagulation and settlement and to adjust paint viscosity. Both gelatine and casein contents proteins and are usually highly reactive with bivalent cations such as calcium and magnesium, thus forming insoluble soaps that precipitate and produce the rupture of the emulsion. On the other hand, corn starch is a mixture of amylose (20 to 30 per cent) with amylopectin (70 to 80 per cent), and is more resistant to those cations. A single concentration was analyzed for each colloid, since the fundamental objective was making a pre-selection of these substances.

Previous studies, performed with emulsion-type antifouling paints based on cuprous oxide as toxicant and using casein as protecting colloid, indicated that a slow and almost total dissolution of the film takes place in sea water after 12 months immersion.

Considering the above, influence of thickness of the film was also studied, using panels with two different thicknesses: 180  $\mu\text{m}$  (average of three coats of the antifouling paints) and 130  $\mu\text{m}$  (average of two coats of the same).

The following conclusions can be outlined from the results obtained:

a) The best behaviour corresponded to the binder containing ester gum-linseed oil/rosin WW in a 1/3 ratio, by weight; the results obtained when the proportion of the binder components were changed indicate that solubility was reduced for lower content of rosin WW or when the alkyd resin was incorporated to the formulation.

b) Corn starch behaved as the colloid with greatest possibilities among those under testing, jointly considering antifouling and emulsion stability properties.

c) The type of extender did not influence on samples bioactivity; similar behaviour was obtained when red or yellow iron oxides were included in the formulations.

d) A meaningful advancement was attained concerning emulsion type antifouling paints studied in a previous research. Antifouling efficiency was increased from 12 to 18 months, thus implying 50 per cent increase.

\* Caprari, J. J., Slutzky, O., Chiesa, M. J. & Lasquíbar, C.- Influence of formulating variables on the bioactivity of emulsion type antifouling paints. CIDEPINT-Anales, 149, 1985.

---

## INTRODUCCION

---

Las pinturas emulsionadas de tipo aceite en agua (O/W) son productos en los cuales el vehículo es una emulsión de aceites y resinas formadoras de película, en fase acuosa (1), con diversos aditivos incorporados a la emulsión.

Se puede considerar en consecuencia a estas pinturas como un sistema acuoso que ofrece alguna similitud con las pinturas al agua convencionales, pero que difiere de ellas en diversas propiedades físicas y químicas.

Esta diferencia radica fundamentalmente en la naturaleza química de las sustancias que constituyen el ligante, que confieren a la película un cierto carácter hidrófobo, aunque manteniendo cierta sensibilidad al agua debido a las características hidrofílicas de los coloides que actúan como agentes emulsionantes (2).

Los conceptos mencionados precedentemente establecen claramente la necesidad de lograr un correcto balance entre las propiedades hidrófobas y las hidrófilas de la película, particularmente si se trata, como en el presente caso, de la formulación de pinturas antiincrustantes emulsionadas. Para lograr este fin se deben seleccionar cuidadosamente los aceites y resinas que constituirán el ligante, así como los coloides que permiten el proceso de emulsificación e influyen sobre la estabilidad del producto obtenido.

Los resultados promisorios obtenidos en un estudio previo (3) permitieron establecer la posibilidad de lograr películas de adecuada disolución en agua de mar, condición ésta fundamental para obtener pinturas antiincrustantes eficientes.

Se evidenció también la necesidad de considerar el reemplazo de la caseína por otros coloides protectores (almidón de maíz y gelatina) y considerar la posibilidad de reforzar el carácter hidrófobo de la película mediante la incorporación de una cierta proporción de resina alquídica.

---

## VARIABLES ESTUDIADAS

---

En este trabajo se estudió la influencia que tienen, sobre la bioactividad de las pinturas emulsionadas, ciertas variables de formulación tales como la composición del ligante, contenido de tóxico, tipo de extendedor y espesor de película.

TABLA I  
 CARACTERISTICAS DE LOS LIGANTES ESTUDIADOS

Ligante	Composición g/100 g				Índice de acidez mg KOH/g	Viscosidad Escala Gardner 25°C	Color Gardner	Contenido sólidos %
	Aceite de linaza refinado	Ester gum	Resina alquídica	Colofonia (Rosin WW)				
I	33,3	16,7	--	50,0	77	Z <sub>5</sub> -Z <sub>6</sub>	12-13	94,0
II	18,2	18,2	9,1	45,5	71	V-W	10	84,9
III	17,3	8,6	--	74,1	86	Z <sub>5</sub> -Z <sub>6</sub>	12-13	91,0
IV	11,1	8,3	5,5	75,1	83	Z <sub>3</sub> -Z <sub>4</sub>	12	87,0

Se estudió en primer término la *influencia de la composición del ligante*, habiéndose ensayado cuatro formulaciones diferentes. Los diversos componentes y características físicas y químicas de dichos ligantes se indican en la Tabla I.

En todos los ligantes se empleó resina colofonia (rosin WW), que actúa como componente soluble fundamental; se reguló la solubilidad mediante el agregado de aceite de linaza refinado y ester gum (ligantes I y III).

Dichos ligantes fueron modificados luego mediante la incorporación de una resina alquídica de alta viscosidad y con un índice de acidez de 14 mg KOH/g, y los productos así obtenidos se denominaron II y IV.

Como *tóxico principal* se utilizó óxido cuproso en dos niveles: 57,6 y 43,5 por ciento en peso sobre la pintura.

Con el objeto de establecer la *influencia de los extendedores* sobre la eficiencia antiincrustante, se elaboraron muestras con óxido de hierro rojo y con óxido de hierro amarillo, ambos de muy baja solubilidad en agua de mar. Dichos pigmentos fueron lavados para eliminar ácidos libres y luego secados.

Para facilitar la dispersión de los pigmentos y extendedores, evitar la coagulación y asentamiento y para ajustar la viscosidad de las pinturas se emplearon *coloides protectores solubles en agua*: caseína, gelatina y almidón de maíz. Los dos primeros contienen proteínas y son normalmente muy reactivos con los cationes bivalentes como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , formando jabones insolubles que precipitan y producen la rotura de la emulsión. El almidón de maíz, por su parte, es una mezcla de 20-30 por ciento de amilosa y 70-80 por ciento de amilopectina, y posee mayor resistencia a dichos cationes. Se ensayó una sola concentración para cada coloide pues el objetivo fundamental fue hacer una preselección de estas sustancias.

Un estudio anterior ya citado (<sup>3</sup>), realizado con pinturas antiincrustantes emulsionadas y usando caseína como coloide protector, indicó que se produce la disolución gradual en agua de mar, y que este proceso se completa en un lapso de 12 meses de inmersión.

En relación con el aspecto citado, se estudió además la influencia del *espesor de película*, preparándose paneles con dos espesores diferentes: 180  $\mu\text{m}$  (promedio de tres manos de pintura antiincrustante) y 130  $\mu\text{m}$  (dos manos).

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

Se elaboraron 48 muestras de pintura, distribuidas en doce

series de cuatro muestras cada una, que corresponden a las distintas combinaciones de ligante, tipo de coloide protector, contenido de tóxico y tipo de extendedor (Tabla II).

Los productos obtenidos son de doble envase: uno corresponde al vehículo, en cuya elaboración no se utilizaron aditivos para favorecer la emulsificación, a fin de evitar interferencias en los procesos de disolución y liberación del tóxico. Sólo se incorporó una pequeña cantidad de alcohol octílico como agente antiespuma.

El otro envase contiene los pigmentos y extendedores, conjuntamente con los estabilizantes y agentes humectantes dispersados en una solución de carboximetil celulosa en agua (0,5 por ciento), agregada para evitar la reaglomeración que se produciría si la dispersión se realizara directamente en agua. Ambas partes se mezclan en el momento de la aplicación y su "pot life" es de 24 horas.

La dispersión se efectuó en un equipo Cowles a alta velocidad y a temperatura ambiente. Los pigmentos se adicionaron sobre la solución de carboximetil celulosa hasta que proporcionaron una lectura 6-7 en la cuña Hegman.

El vehículo se formuló con 50 por ciento de ligante oleorresinoso, emulsionado en una fase líquida compuesta por hidrocarburos aromáticos de C<sub>9</sub> (4 por ciento), agua (95 por ciento) y agentes coalescentes (1 por ciento).

Para los ensayos en balsa, las pinturas antiincrustantes fueron aplicadas con pincel, empleándose como sustrato placas de acero doble decapado de bajo tenor en carbono, de 300 x 400 x 1,5 mm.

El esquema de trabajo utilizado contempló la limpieza de los paneles mediante chorro de arena, la aplicación de un "wash-primer" vinílico y tres capas de pintura anticorrosiva de alta resistencia, pigmentada con tetroxicromato de cinc, óxido de hierro rojo y bari-ta. El espesor total de la cubierta protectora osciló entre 230 y 250  $\mu\text{m}$ , y sobre ella se aplicaron tres y dos manos de las formulaciones antiincrustantes, obteniéndose los espesores de película tóxica citados anteriormente.

Las muestras se ensayaron durante 18 meses en la balsa experimental fondeada en la Base Naval Mar del Plata. La agresividad biológica de la citada estación de ensayos a lo largo de dicho lapso (que incluyó dos períodos de fijación intensa de "fouling"), se evaluó sumergiendo simultáneamente paneles inertes (acrílico arenado) y realizando el estudio e identificación de los organismos adheridos.

TABLA 77

COMPOSICION BASICA DE LAS PINTURAS ENSAYADAS (g/100 g)

Ligante	Pintura n°	Composición de la pintura, %				Coloide protector
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> rojo	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> amarillo	Cu <sub>2</sub> O	Vehículo	
I	1	5,8	---	42,8	51,4	Caseína
	2	---	5,8	42,8	51,4	
	3	17,2	---	32,5	50,3	
	4	---	17,2	32,5	50,3	
	5	5,8	---	42,8	51,4	Gelatina
	6	---	5,8	42,8	51,4	
	7	17,2	---	32,5	50,3	
	8	---	17,2	32,5	50,3	
	9	5,8	---	42,8	51,4	Almidón
	10	---	5,8	42,8	51,4	
	11	17,2	---	32,5	50,3	
	12	---	17,2	32,5	50,3	
II	13	3,5	---	47,5	49,0	Caseína
	14	---	3,5	47,5	49,0	
	15	8,5	---	40,2	51,3	
	16	---	8,5	40,2	51,3	
	17	3,5	---	47,5	49,0	Gelatina
	18	---	3,5	47,5	49,0	
	19	8,5	---	40,2	51,3	
	20	---	8,5	40,2	51,3	
	21	3,5	---	47,5	49,0	Almidón
	22	---	3,5	47,5	49,0	
	23	8,5	---	40,2	51,3	
	24	---	8,5	40,2	51,3	
III	25	5,8	---	42,8	51,4	Caseína
	26	---	5,8	42,8	51,4	
	27	17,2	---	32,5	50,3	
	28	---	17,2	32,5	50,3	
	29	5,8	---	42,8	51,4	Gelatina
	30	---	5,8	42,8	51,4	
	31	17,2	---	32,5	50,3	
	32	---	17,2	32,5	50,3	
	33	5,8	---	42,8	51,4	Almidón
	34	---	5,8	42,8	51,4	
	35	17,2	---	32,5	50,3	
	36	---	17,2	32,5	50,3	
IV	37	3,5	---	47,5	49,0	Caseína
	38	---	3,5	47,5	49,0	
	39	8,5	---	40,2	51,3	
	40	---	8,5	40,2	51,3	
	41	3,5	---	47,5	49,0	Gelatina
	42	---	3,5	47,5	49,0	
	43	8,5	---	40,2	51,3	
	44	---	8,5	40,2	51,3	
	45	3,5	---	47,5	49,0	Almidón
	46	---	3,5	47,5	49,0	
	47	8,5	---	40,2	51,3	
	48	---	8,5	40,2	51,3	

---

## RESULTADOS OBTENIDOS

---

### INFLUENCIA DE LA SOLUBILIDAD DEL LIGANTE

En las pinturas antiincrustantes, la composición del ligante es un factor de fundamental influencia sobre la bioactividad. La eficiencia tóxica de las diferentes formulaciones estudiadas en este trabajo se indica en la Tabla III.

Observando el comportamiento de las diferentes muestras en los gráficos obtenidos a partir de los valores que se indican en dicha tabla, para los dos espesores de película ensayados (180 y 130  $\mu\text{m}$ ) y que corresponden a la aplicación de tres y dos manos de pintura antiincrustante, respectivamente, la mejor composición resultó la correspondiente al ligante III (resina colofonia/aceite de linaza-ester gum, relación 3/1).

Este ligante decae cuando su composición se modifica por adición de resina alquídica (ligante IV), probablemente debido a una disminución de la solubilidad de la película (Fig. 1).

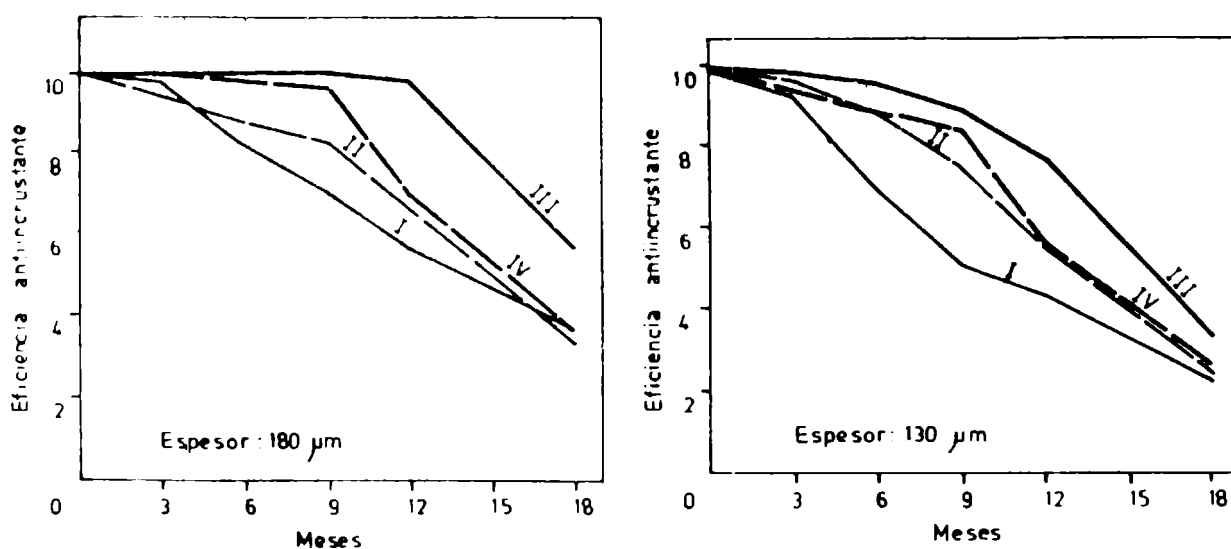


Fig. 1.- Eficiencia antiincrustante del ligante en función del espesor de película

Lo expuesto quedó confirmado por la realización de ensayos de resistencia a la abrasión húmeda (ASTM D-2486/74a) (<sup>4</sup>), que dieron valores de 3100 oscilaciones dobles para el ligante III y 5700 oscilaciones dobles para el IV.

Las pinturas que se elaboraron con menor contenido de resina colofonia (ligante I, relación resina colofonia/aceite de linaza-

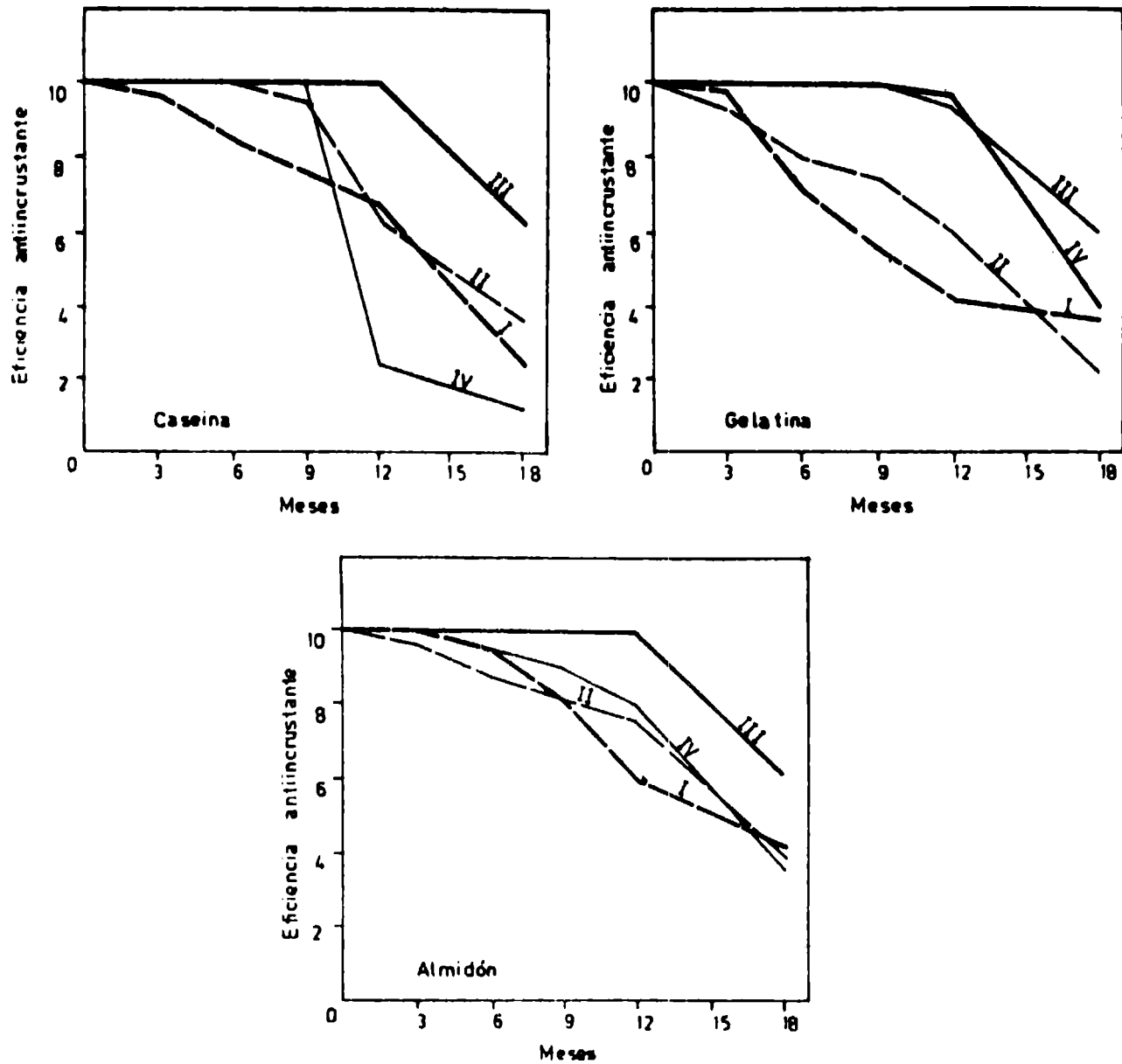


Fig. 2.- Influencia de los coloides protectores sobre la eficiencia antiincrustante

ester gum, 1/1) tuvieron una eficiencia antiincrustante significativamente inferior a la del ligante III, por ser de menor solubilidad en agua de mar debido al menor contenido de colofonia. Una excepción a este comportamiento general es la que se observa para el ligante IV, cuando se utiliza la gelatina como coloide protector, debido a que aparentemente le confiere un mayor grado de disolución en agua de mar (pinturas 42, 43 y 44) y para el ligante I en el caso de la pintura que contiene almidón como coloide protector y el mayor contenido de óxido cuproso (pinturas 9 y 10). Los resultados obtenidos con los ligantes I y II no son totalmente comparables debido a las diferentes relaciones existentes entre los componentes, relacionadas con la necesidad de lograr emulsionar la resina y obtener emulsiones estables. En base a ensayos previos se seleccionó la relación aceite

TABLA III  
 EFICIENCIA ANTIVORUSTRANTE EN ENSAVOS EN Balsa EXPERIMENTAL

Pintura n°	Meses de inmersión, 2 capas de pintura					Meses de inmersión, 3 capas de pintura				
	3	6	9	12	18	3	6	9	12	18
1	10	9	6	6	0	10	10	10	10	6
2	8	3	0	0	0	10	10	10	10	1
3	9	3	0	0	0	10	9	7	4	0
4	9	3	0	0	0	9	5	4	3	3
5	10	10	10	10	3	10	9	7	6	4
6	10	10	10	9	3	9	6	5	4	4
7	9	5	2	2	2	10	7	5	4	3
8	9	5	2	2	2	10	7	5	4	4
9	10	10	5	9	6	10	10	9	9	7
10	10	10	10	9	6	10	10	10	8	6
11	10	7	5	5	2	10	9	7	3	2
12	10	9	7	4	2	10	9	7	4	2
13	10	9	7	5	0	10	10	10	10	7
14	10	10	10	5	2	10	10	10	10	7
15	9	6	4	3	0	10	10	10	10	4
16	10	10	9	5	2	10	10	10	10	7
17	10	10	10	8	4	10	10	10	10	4
18	10	10	10	9	4	10	10	10	10	4
19	10	10	10	10	4	10	10	10	10	4
20	10	10	10	9	4	10	10	10	9	4
21	10	10	10	10	4	10	10	10	10	7
22	10	10	10	10	6	10	10	10	10	7
23	10	10	10	10	6	10	10	10	10	6
24	10	10	10	9	4	10	10	10	10	5

25	10	10	10	10	9	3	10	10	10	10	10	4
26	10	10	10	10	7	4	10	10	10	10	8	4
27	10	10	10	9	4	3	10	10	10	9	4	3
28	10	10	10	9	4	2	10	10	10	9	4	4
29	10	9	7	7	5	2	10	10	10	10	8	6
30	10	10	9	9	8	3	10	10	10	10	8	3
31	9	5	1	0	0	0	9	6	5	5	0	0
32	9	5	2	2	1	0	9	6	5	5	3	0
33	10	10	10	10	8	6	10	10	10	10	10	6
34	10	10	9	8	8	2	9	6	5	3	2	2
35	10	9	8	7	3	3	10	10	10	10	8	4
36	10	7	5	5	5	0	10	9	8	7	4	4
37	10	9	7	7	0	0	10	10	10	10	8	0
38	9	6	3	3	0	0	10	10	10	10	8	0
39	9	6	5	5	3	0	10	10	10	10	7	3
40	7	5	3	3	1	0	10	10	10	10	2	1
41	10	10	10	10	10	4	10	10	10	10	10	4
42	10	10	10	10	10	8	10	10	10	10	10	8
43	10	10	10	10	9	6	10	10	10	10	9	6
44	10	10	10	10	9	6	10	10	10	10	9	6
45	10	10	10	10	9	4	10	10	10	10	10	6
46	10	10	10	10	4	2	10	10	10	9	7	3
47	10	9	7	6	6	1	10	9	8	7	2	2
48	10	10	9	5	5	1	10	10	10	10	8	3

Clave de la tabla: 10, 100 % de eficiencia (panel sin incrustación); 8, 80 % de eficiencia (muy poco incrustado); 6, 60 % de eficiencia (poco incrustado); 4, 40 % de eficiencia (moderadamente incrustado); 2, 20 % de eficiencia (muy incrustado); 0, 0 % de eficiencia (totalmente incrustado). En la tabla se dan además valores intermedios a los citados precedentemente.

de linaza-ester gum 2/1 para el ligante I y 1/1 para el ligante II (Tabla I), siendo este último el de menor solubilidad.

### ACCION DE LOS COLOIDES PROTECTORES

La evaluación del comportamiento de las pinturas respecto de esta variable indica también que el ligante III es el más apto, observándose una anomalía respecto a la interrelación esperada del ligante IV con la caseína, caso en el que se produce una disminución brusca de las propiedades antiincrustantes en el noveno mes de inmersión.

La influencia del tipo de coloide protector sobre el comportamiento de los distintos ligantes es más acentuada en el caso de la caseína, observándose una gran diferencia entre cada uno de ellos. Para el almidón de maíz dicha diferencia no es tan notable y con la gelatina se obtienen valores intermedios. La excepción la constituyen las pinturas 42, 43 y 44, como se ha mencionado precedentemente. Los resultados obtenidos se han representado gráficamente en la Fig. 2.

El análisis de todas las interrelaciones en las que se han considerado los ligantes como parámetros principales, ha permitido determinar el siguiente orden de eficiencia, en función del comportamiento antiincrustante de las pinturas:

$$III > IV > I > II$$

Los coloides protectores utilizados en las formulaciones son solubles en agua con pH 7 o con valores ligeramente alcalinos; de esa manera contribuyen a regular la solubilización del ligante y con ello permiten la puesta en libertad del tóxico.

Considerando el aspecto citado precedentemente, los productos más eficientes son el almidón de maíz y la gelatina, proporcionando el primero resultados levemente superiores, con los dos espesores de película ensayados. La caseína en cambio no regula adecuadamente la solubilidad y el comportamiento antiincrustante, en este último caso, decae significativamente después de 12 meses de inmersión en el caso de la película de mayor espesor y de 9 meses para la película de 130  $\mu$ m (Fig. 3).

Estos resultados corroboran los obtenidos en un trabajo realizado con anterioridad <sup>(1)</sup>, donde todas las muestras fueron formuladas con caseína y no sobrepasaron un ensayo de 12 meses de inmersión.

### INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE TOXICO

El contenido de óxido cuproso de la película seca, dentro de los límites considerados en este trabajo, no afectó significativamente el comportamiento antiincrustante de las muestras si el ligante tiene solubilidad adecuada (ligantes III y IV), mientras que este factor es determinante de la bioactividad de las pinturas en las mues-

tras formuladas con los ligantes de menor solubilidad (I y II), como puede apreciarse en los gráficos de la Fig. 4. Los resultados citados indican que para las muestras con menor contenido de óxido cuproso la eficiencia decae (de 15 a 12 meses) cuando el espesor de película es menor.

### INTERRELACIONES ENTRE LAS DIFERENTES VARIABLES

El estudio de la interrelación coloide protector-óxido cuproso indica siempre un mejor comportamiento de las muestras que contienen

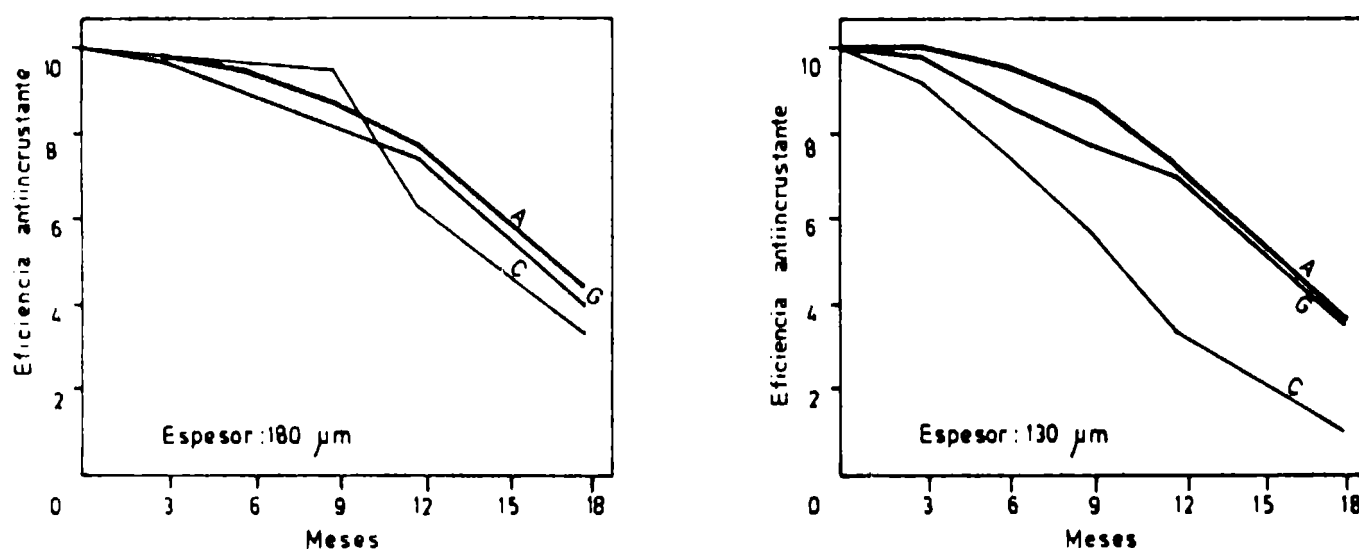


Fig. 3.- Influencia de los coloides protectores sobre la eficiencia antiincrustante para diferentes espesores de película

almidón de maíz, en relación con aquéllas formuladas con caseína o con gelatina, salvo casos aislados de muestras con mayor contenido de óxido cuproso (pintura 29) o de interacción entre el ligante y la gelatina (pinturas 42, 43 y 44). La eficiencia, en este caso, depende también del espesor de película.

El estudio de las interacciones coloide protector-extendedor, óxido cuproso-extendedor, ligante-extendedor y espesor de película-extendedor indica que el comportamiento de cada uno de estos parámetros es independiente de la variedad de óxido de hierro empleado (rojo o amarillo). Esto es debido a que ambos tienen prácticamente una misma y muy reducida solubilidad en agua de mar (0,02 y 0,07 mg/100 g, respectivamente), despreciable comparada con la del óxido cuproso en el mismo medio.

Se confirma de esta manera que la bioactividad está directamente vinculada con la mayor o menor solubilidad que confieren a la película la naturaleza química del ligante y el coloide protector empleado, como se ha indicado precedentemente al considerar estos dos pará-

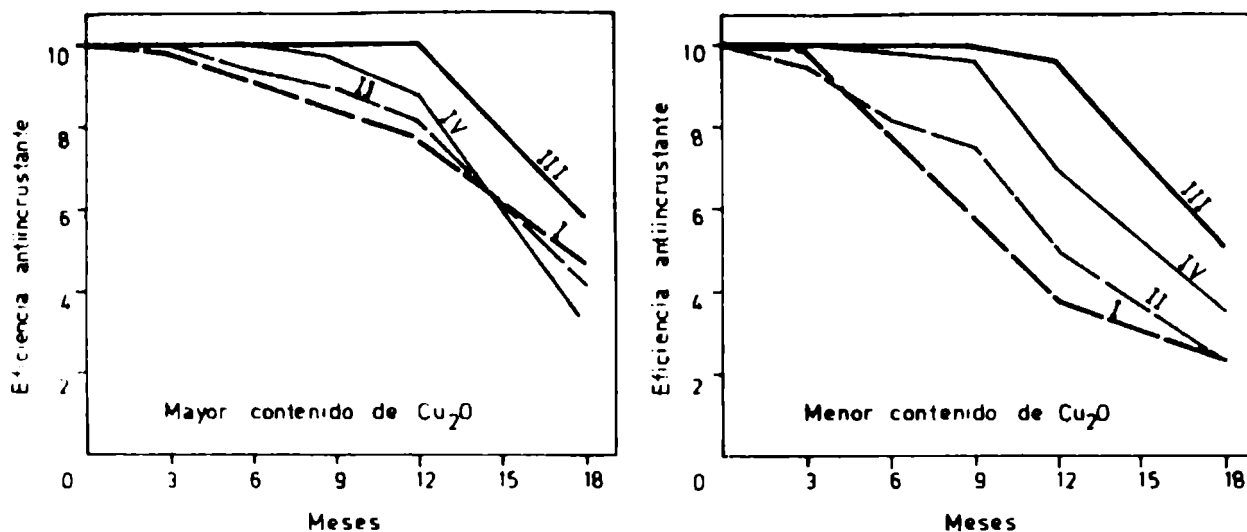


Fig. 4.- Influencia del contenido de óxido cuproso sobre la eficiencia antiincrustante para diferentes ligantes

metros de formulación.

## CONCLUSIONES

1. El mejor comportamiento correspondió a las pinturas elaboradas con el ligante III, por poseer un adecuado balance de componentes en su formulación, lo que le confiere adecuada solubilidad en agua de mar. Los resultados obtenidos al variar las proporciones de los componentes del ligante indican que la solubilidad se reduce cuando disminuye el contenido de colofonia (ligante I) o cuando se incorpora una resina alquídica (ligantes II y IV). Existe una interacción entre el ligante IV y la gelatina que mejora las propiedades del mismo.
2. El almidón de maíz demostró ser el coloide de mayores posibilidades dentro de los ensayados, considerando en conjunto propiedades antiincrustantes y estabilidad de la emulsión.
3. La protección antiincrustante es independiente del tipo de extendedor usado en las experiencias, habiéndose observado comportamiento similar en las muestras con óxido de hierro rojo y con óxido de hierro amarillo.
4. Se ha logrado un avance significativo con respecto a formulaciones estudiadas en un trabajo anterior, habiéndose pasado de una eficacia antiincrustante de 12 meses de duración a 18 meses, lo que implica un cincuenta por ciento de incremento.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por su contribución económica, así como también al Servicio Naval de Investigación y Desarrollo por el apoyo operativo brindado a través del Programa Ecomar.

---

## REFERENCIAS

---

- (<sup>1</sup>) Bruzzoni, W. O.- LEMIT, serie II, n° 56, 1954.
- (<sup>2</sup>) Mattiello, J. J.- Protective and Decorative Coatings, Vol. IV, J. Wiley and Sons Inc, New York, 1944.
- (<sup>3</sup>) Caprari, J. J. et al.- CIDEPINT-Anales, 123, 1985.
- (<sup>4</sup>) ASTM.- Paint Test for Formulated Products and Applied Coatings, Part 27, 459, 1977.





Fig. 5.- Influencia del coloides protector sobre el comportamiento antiincrustante: izquierda, almidón de maíz; derecha, caseína



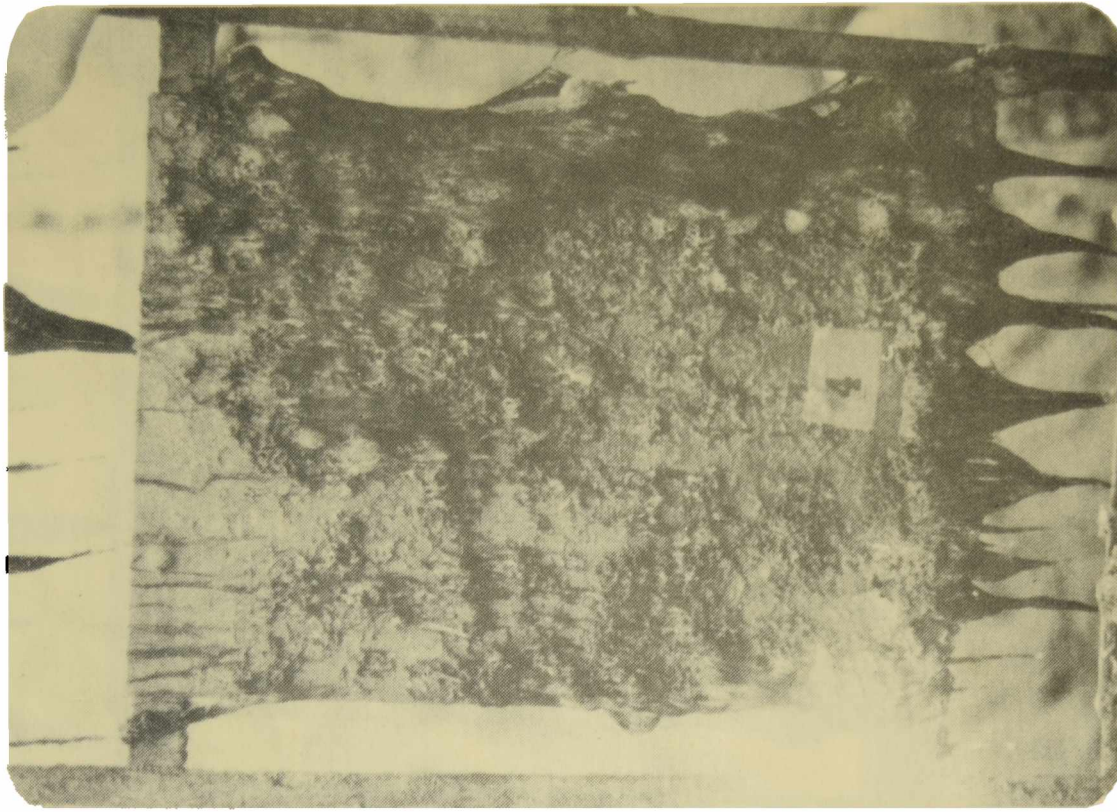
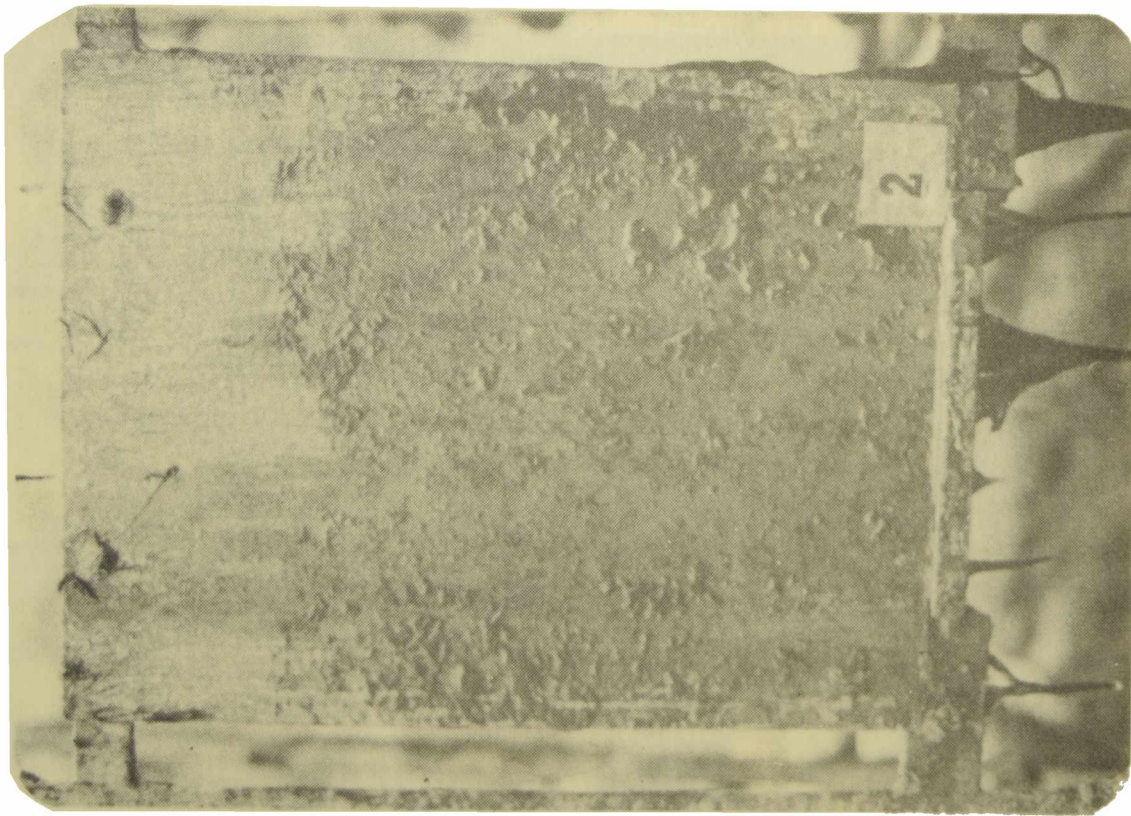


Fig. 6.- Influencia del contenido de óxido cuproso sobre la eficiencia anticorrosiva: izquierda, 57,6 % en peso; derecha, 43,5 % en peso



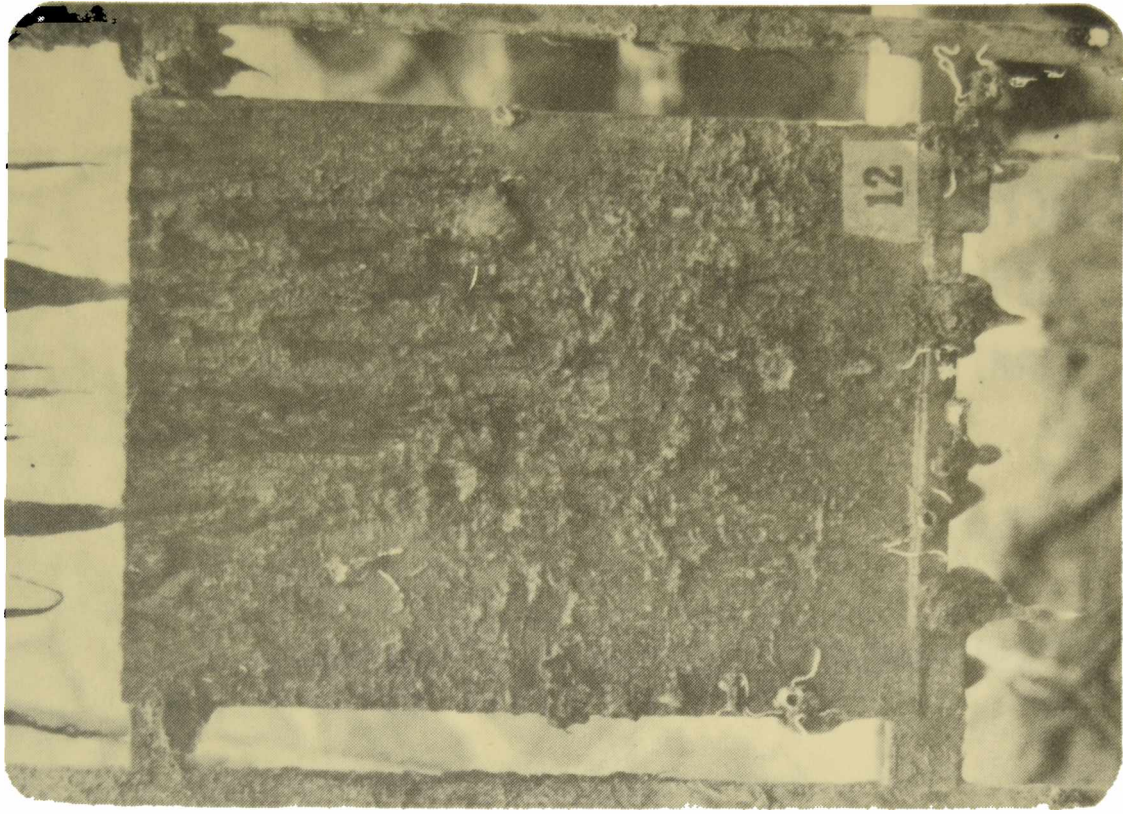
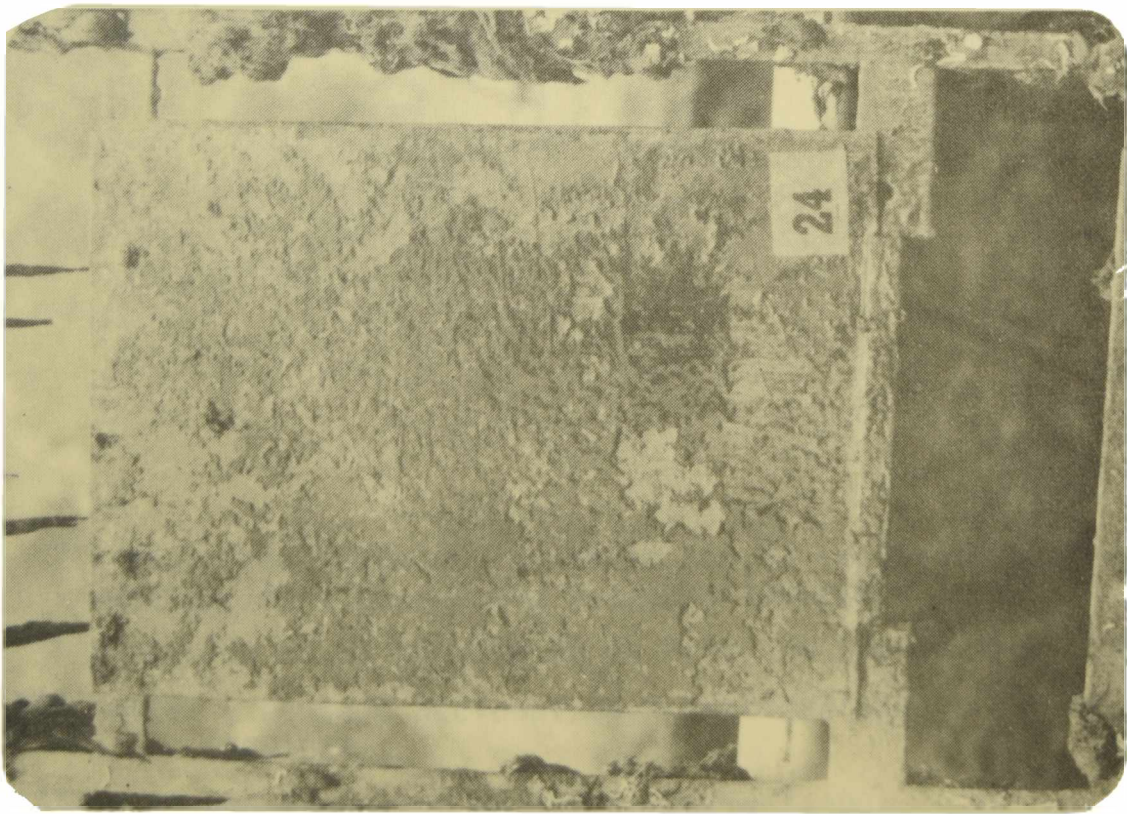


Fig. 7.- Influencia de la composición del ligante sobre la eficiencia antiincrustante: izquierda, ligante III; derecha, ligante I



ESTUDIOS ECOLOGICOS SOBRE LAS COMUNIDADES  
INCRUSTANTES DE LA CENTRAL ELECTRICA  
NECOCHEA (PUERTO QUEQUEN, ARGENTINA)\*

G. BRANKEVICH\*\*, R. BASTIDA\*\*\* Y D. MARTINEZ\*\*\*\*

- \* Trabajo realizado por convenio con el Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero (INIDEP).
- \*\* Dirección de la Energía de la Prov. de Buenos Aires (DEBA).
- \*\*\* INIDEP y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).
- \*\*\*\* Instituto Argentino de Oceanografía (IADO).



---

## SUMMARY\*

---

A new study on fouling communities at Puerto Quequén (Argentina) and their influence on the power station activity was carried out from October 1978 to September 1979.

Samples were obtained in two areas with different environmental characteristics: water intake and pump room.

Community evolution and settlement cycles of fouling organisms were analyzed through long-term and short term panel series in the two tested areas.

Plankton samples were obtained from the external intake area and from heat transfers as a complement of fouling organisms studies. This analysis allowed us to know the relationship between the larval stages of fouling organisms and their subsequent settlement on test panels. A great number of planktonic diatoms were also found on test panels.

Correlations between biomass and temperature data during this study were established using the correlation coefficient "r" or "Pearson's product moment".

Affinity degree between samples was analyzed applying Jaccard's similarity index; with those values cluster analysis dendrograms and trellis diagrams were made.

The results of this research constitute useful information for an effective use of antifouling systems.

\* Brankevich, G., Bastida, R. & Martínez, D.- Ecological studies on fouling communities of the Necochea Power Station (Puerto Quequén, Argentina). CIDEPINT-Anales, 173, 1985.



---

## INTRODUCCION

---

Prosiguiendo con las investigaciones referentes a las comunidades incrustantes de Puerto Quequén y su influencia en el funcionamiento de la Central Termoeléctrica allí emplazada, se ha llevado a cabo un nuevo estudio sobre paneles experimentales durante otro período anual (octubre 1978/setiembre 1979). El mismo ha permitido comparar y aumentar la información ya recopilada durante 1977/78 (<sup>3-5</sup>) profundizando en el estudio de los ciclos de fijación de las especies no contempladas hasta el presente y que amplía el panorama de estas comunidades en la zona.

Los resultados de las investigaciones realizadas constituyen los elementos de referencia para el eficaz desarrollo de sistemas de control que se están llevando a cabo en la actualidad.

---

## AREA DE ESTUDIOS

---

La caracterización detallada de la zona ha sido definida en anteriores trabajos (<sup>3, 4</sup>), por lo cual en esta oportunidad se incluyen exclusivamente las diferencias registradas en algunos factores ambientales.

La curva de temperatura del agua (Fig. 1) presenta una variación a lo largo del período de estudio similar a la observada en años previos (<sup>3, 4</sup>). La temperatura media alcanza los valores más altos en el mes de febrero (21°C), coincidiendo con lo ocurrido en el ciclo 1977/78. El valor más bajo se registra durante el mes de julio (10°C), anticipándose en un mes con respecto a lo determinado con anterioridad (<sup>3, 4</sup>). Los valores máximos y mínimos absolutos son semejantes a los registrados en años previos (22 y 8,9°C, respectivamente).

La salinidad de la zona de estudio puede considerarse como uno de los principales factores de regulación sobre las comunidades allí existentes. Las fluctuaciones en los registros de salinidad a lo largo del día, producido por la mezcla de las aguas en el estuario, presentaron un rango de variaciones que osciló entre 6 y 27 g o/oo en valores medios, y absolutos de 4 a 32 g o/oo. En la figura 2 se observan las variaciones producidas durante el año de estudio.

Los valores de pH se han mantenido entre 8 y 8,3, coincidiendo con los determinados anteriormente. Tampoco se han detectado en esta oportunidad procesos importantes de contaminación.

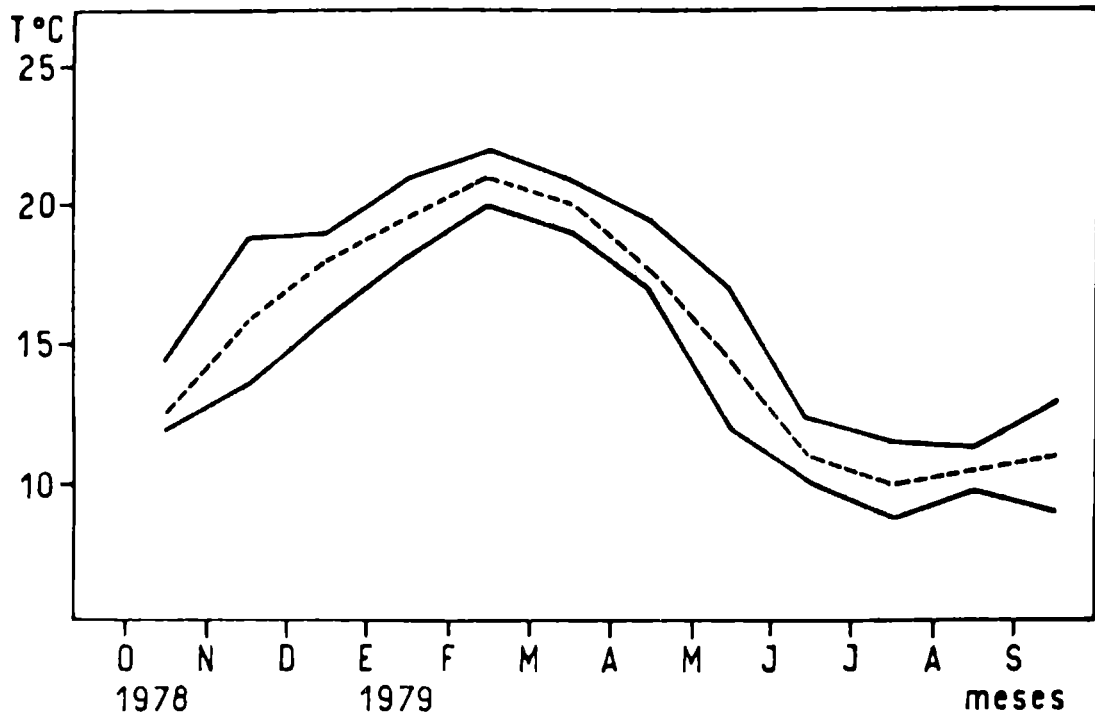


Fig. 1.- Temperatura máxima, media y mínima del agua

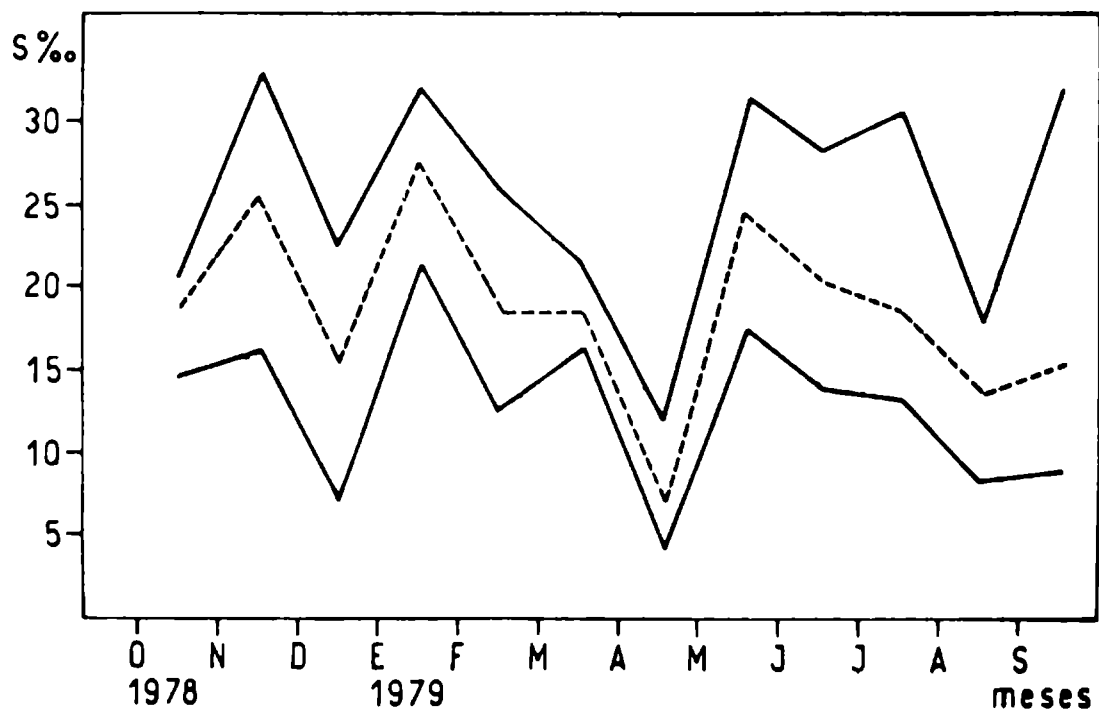


Fig. 2.- Salinidad máxima, media y mínima

---

## METODOLOGIA

---

La metodología empleada en este ensayo es similar a la que se aplicó en años previos (4). Los sistemas de muestreo estuvieron ubicados en dos zonas con características ambientales distintas: zona externa (toma de agua, permanentemente iluminada) y zona interna (sala de bombas, sin iluminación).

Cada uno de los sistemas de muestreo se compone de tres niveles de profundidad, denominados B, C y D; el primero de ellos es el más superficial y estuvo influenciado por las fluctuaciones diarias de la marea a lo largo de todo el ensayo; C es el intermedio y D el más profundo (Fig. 3).

En esta oportunidad, y como complemento de la obtención de los organismos incrustantes sobre paneles experimentales, se han obtenido muestras de plancton en la toma de agua y condensadores de la Central. Para tal fin se utilizó una red de plancton tipo Hensen de 45 micrones de malla, realizando muestreos horizontales y verticales superficiales en la zona externa (toma de agua) y filtrando un determinado volumen de agua a nivel de los condensadores. Las muestras obtenidas fueron formolizadas al 5 % y analizadas mediante estereomicroscopio y microscopio. Posteriormente se procedió a graficar la presencia de las principales especies a lo largo del año.

En base a las muestras de biomasa y los datos de temperatura obtenidos a lo largo del ensayo, se realizó la correlación entre estas variables. Para tal fin se utilizó el coeficiente de correlación "r" o "Momento producto de Pearson" (10).

El grado de afinidad entre las muestras obtenidas fue analizado en base a estudios cualitativos. Para ello se aplicó el coeficiente de comunidad (C.C.) de Jaccard (9, 11), confeccionando con los valores obtenidos diagramas de "trellis" (11) y dendrogramas para cada uno de los grupos analizados.

---

## CICLO DE FIJACION SOBRE PANELES MENSUALES

---

Durante este nuevo período de estudio se obtuvieron los ciclos de fijación de diversas especies del micro y macrofouling de la zona, centrandó el análisis en aquellas más características y llevando a cabo una comparación de los presentes ciclos de fijación con lo ocurrido en 1977/78 (4, 5).

ALMA SOPORTE DE ACRILICO

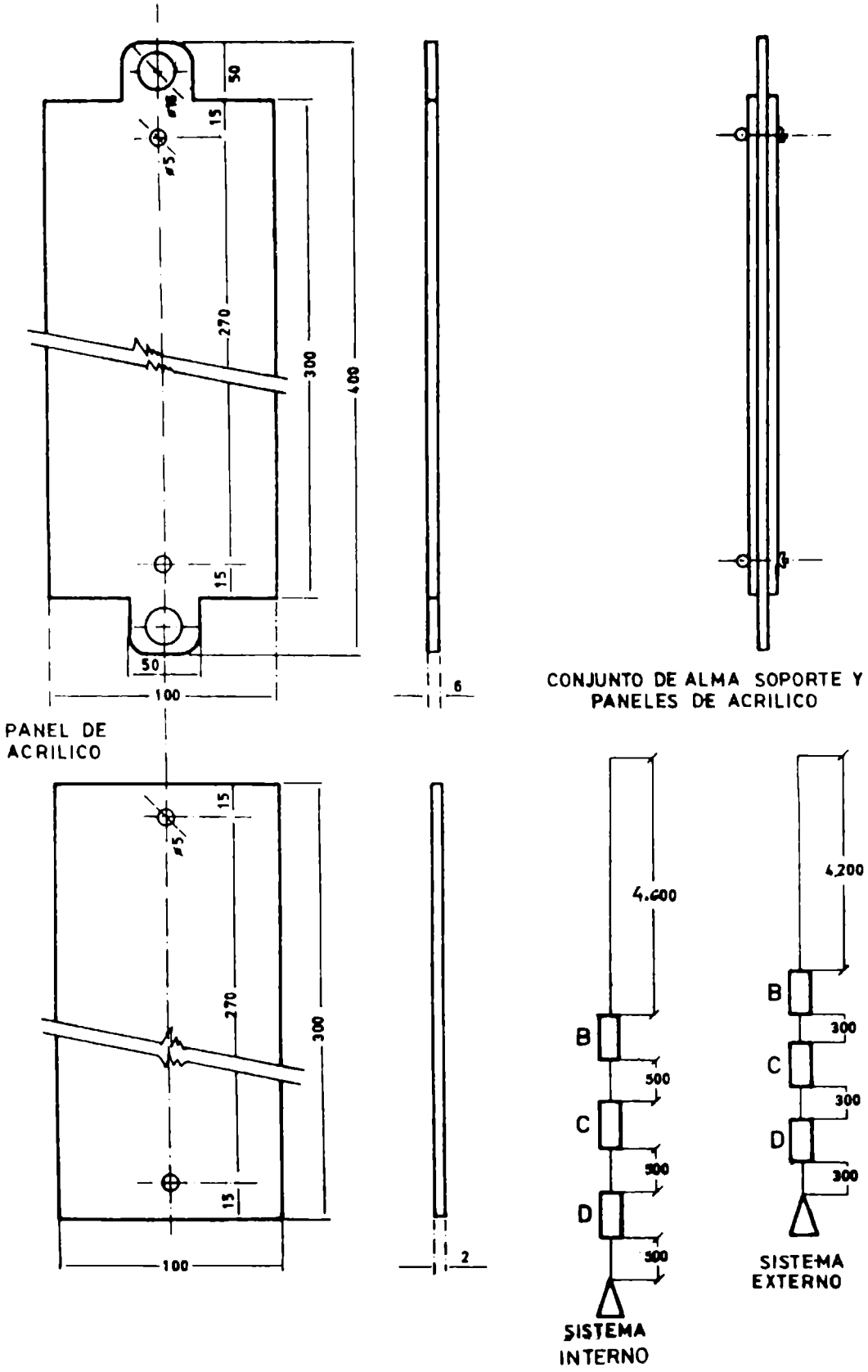


Fig. 3.- Esquema de los sistemas colectores

La división de microfouling y macrofouling adoptada no es homologable a la división tradicional del bentos de comunidades naturales. Incluimos dentro de la categoría de microfouling desde las bacterias (no contempladas en este estudio) hasta estadíos larvales de invertebrados, formas juveniles de algas superiores y copépodos. Se incluye en el macrofouling el resto de los organismos presentes en esta comunidad, cuyas tallas superen las de los ya enunciados.

Al igual que en períodos anteriores se ha considerado por separado el análisis de las comunidades desarrolladas en la zona externa (toma de agua) y en la zona interna (sala de bombas).

Los gráficos de fijación de los organismos fueron realizados en base a una escala de abundancia relativa que incluye cuatro categorías (abundante, frecuente, escaso y raro), que se indican con trazos de distinto grosor. Los tres niveles de profundidad en que se ubicaron los paneles se denominaron B, C y D. Como ya se expresó anteriormente el primero es el más superficial y el último el más profundo (<sup>4</sup>). En cada uno de los gráficos, y a efectos de poder realizar las comparaciones, se incluye el ciclo de fijación en los sistemas internos y externos, que se indica con los subíndices "I" y "E", respectivamente.

#### MICROFOULING

##### *Achnanthes longipes* (fig. 4)

Esta diatomea se encuentra presente a lo largo de todo el ciclo de estudio, con un período de máxima fijación durante el mes de febrero.

La estratificación batimétrica observada durante años previos se ha repetido en la misma forma, prefiriendo este organismo los niveles superiores y no colonizando en ningún momento los paneles internos.

Comparando los dos períodos en que se ha analizado el ciclo de *Achnanthes longipes*, este último presenta una menor abundancia de organismos, ya que el tiempo de mayor colonización se ha reducido en un mes y la presencia en el nivel C<sub>E</sub> es menor que la registrada en anteriores estudios. Durante el mes de febrero se encuentra a esta diatomea con su mayor abundancia, siendo junio/julio los meses en que ha colonizado los sustratos en forma rara. El presente ciclo es coincidente en gran medida con el de 1977/78.

##### *Cocconeis* sp. (Fig. 4)

Esta especie presenta un ciclo breve y de poca significación; se fija en bajas densidades siendo marzo el mes en que se ha observado con mayor frecuencia. Del análisis de su ciclo de fijación se puede apreciar una tendencia a colonizar los niveles superiores externos, encontrándola en forma rara en los paneles internos.

*Coscinodiscus* spp. (Fig. 4)

Las distintas especies que componen este género no muestran un ciclo de fijación definido. La colonización se produce en muy bajas densidades a lo largo del año, aumentando la frecuencia durante los meses de febrero, marzo y agosto. Dichos meses no coinciden con lo observado en años previos, pero como este género no ha presentado nunca un ciclo de fijación claro, estas variaciones temporales en su abundancia no serían significativas.

Durante los dos ciclos de estudio llevados a cabo en Puerto Quequén se pudo observar que estas diatomeas tienen la capacidad de colonizar tanto los paneles internos como externos en sus diversos niveles de profundidad.

*Cymbella* cf. *ventricosa* (Fig. 4)

Es una especie que si bien está presente a lo largo de todo el año, la mayor parte del tiempo lo hace en bajas densidades e irregularmente. El período en que está mejor representada en los distintos niveles se extiende entre abril y junio. Se pudo observar una frecuencia mayor de fijación en los paneles internos y en los niveles inferiores del sistema externo.

*Licmophora abbreviata* (Fig. 4)

Esta especie presenta un ciclo de fijación estacional, colonizando los sustratos principalmente durante los meses de marzo y abril, con apariciones ocasionales durante diciembre, enero, febrero y mayo. Este ciclo es semejante al observado en años previos, coincidiendo su predilección por los paneles externos, ya que la colonización de los paneles internos sólo la realiza en raras ocasiones. La frecuencia de fijación en este período ha sido menor que la observada durante 1977/78.

*Melosira granulata* (Fig. 4)

La colonización de las superficies por parte de esta diatomea no ha presentado en este período una configuración muy clara.

Se registra desde el inicio del ensayo en el mes de octubre, colonizando en forma escasa distintos niveles externos e internos. Su ciclo abarca desde octubre hasta mayo, con marcadas oscilaciones en todos los niveles.

La comparación con lo acontecido durante 1977/78 presenta claras diferencias en lo que respecta a la abundancia y regularidad en el ciclo de fijación. Durante el primer estudio en la zona esta diatomea había presentado un muy claro ciclo de fijación que incluía tanto la zona externa como la interna. En el presente estudio, esa regularidad en la fijación no se ha observado y su densidad ha disminuido.

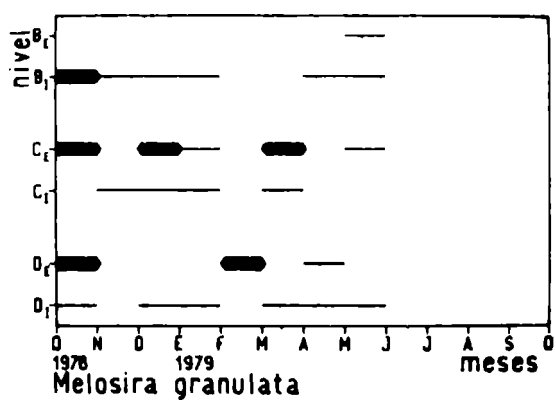
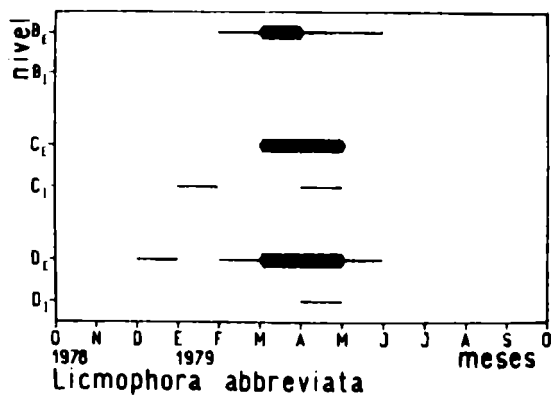
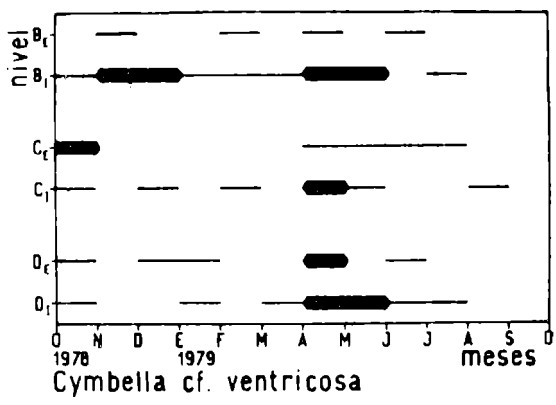
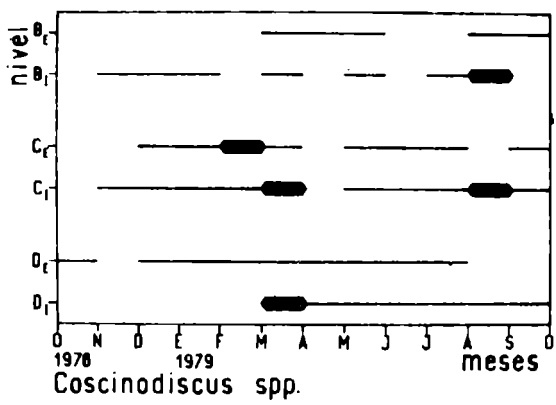
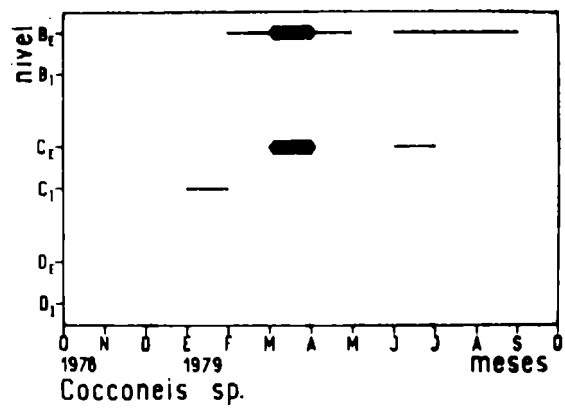
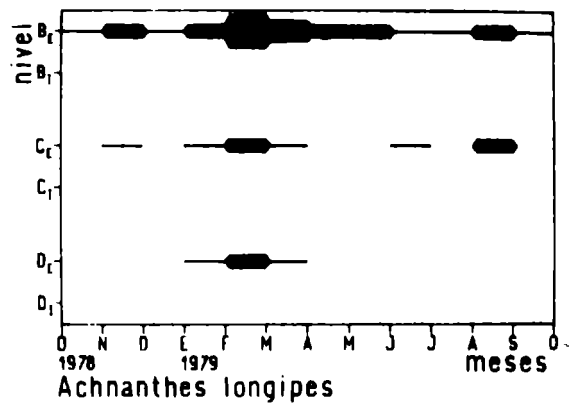


Fig. 4.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales

*Melosira moniliformis* (Fig. 5)

Es una especie que si bien está presente a lo largo de todo el año, muestra ausencias esporádicas en algunos meses y algunos niveles. En el presente ciclo se observa un período de mayor importancia entre enero y junio, presentándose exclusivamente en los paneles externos, con una única excepción en el mes de agosto.

La comparación realizada con estudios previos en la zona ha confirmado la predilección de esta especie por colonizar los sustratos expuestos a la luz, observándose una mayor abundancia en los niveles superiores. La fijación en el nivel D externo se ha producido con mayor frecuencia durante los meses de febrero/abril, coincidiendo este período en los dos estudios realizados.

*Melosira sulcata* (Fig. 5)

Se ha registrado a lo largo de todo el período de estudio, con una frecuencia de colonización que no ha superado el nivel de escaso. La fijación se ha producido tanto en los paneles externos como en los internos, siendo el nivel C el que presenta una mayor colonización a lo largo del año.

Esta especie había sido registrada durante 1977/78 pero en densidades menores y sin presentar un claro ciclo de fijación.

*Navicula* spp. (Fig. 5)

Este género ha sido nuevamente registrado en forma frecuente durante todo el período de estudio. Al igual que lo observado anteriormente, los paneles ubicados en la zona externa fueron los más colonizados, siendo menor la fijación en los internos. El presente ciclo se extiende durante los doce meses, presentando dos períodos de mayor colonización: el primero corresponde a febrero/marzo y el segundo a agosto. Durante el invierno estas diatomeas no se registraron en la zona interna, disminuyendo su número en junio en los niveles externos.

*Nitzschia closterium* (Fig. 5)

Esta diatomea ha estado presente en forma esporádica durante el período de estudio, no pudiéndose definir un claro ciclo de fijación. Durante los meses de enero y marzo es cuando se ha observado una mayor frecuencia, colonizando exclusivamente el panel B externo. Su presencia en los niveles inferiores externos y en todos los niveles internos fué puramente ocasional (rara).

*Nitzschia sigma* (Fig. 5)

Esta especie se registra en forma clara a partir del segundo cuatrimestre del ensayo, mostrando por lo tanto un ciclo más reducido que el observado durante el período 1977/78. Ha mostrado preferencia por colonizar los paneles externos, con una mínima fijación

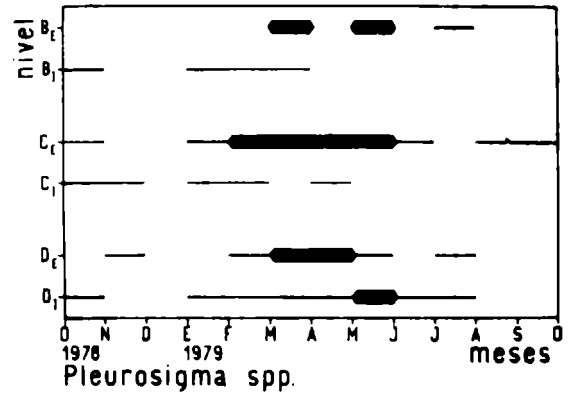
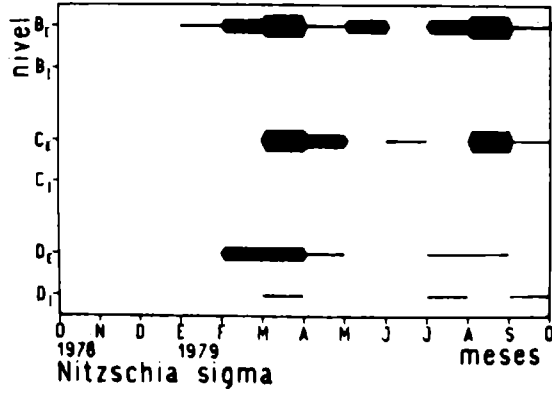
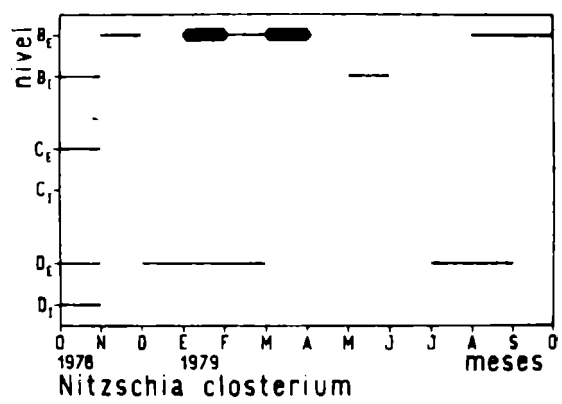
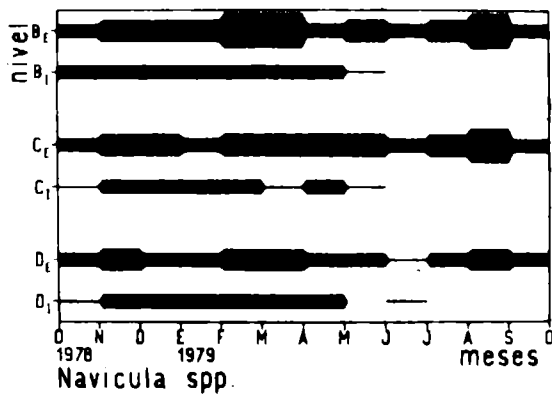
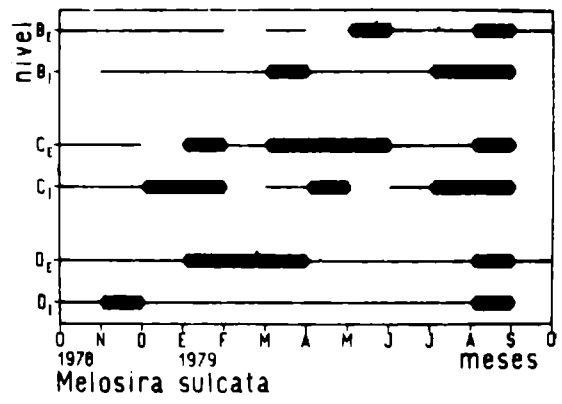
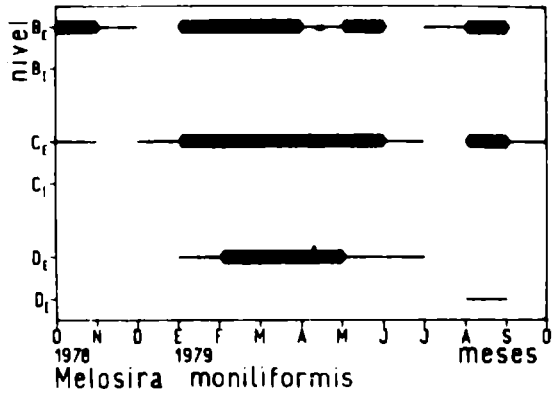


Fig. 5.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales

en los internos. Los meses de máxima colonización son marzo y agosto, respectivamente.

Al comparar el ciclo presente con estudios previos se observa la falta de coincidencia en la colonización.

*Pleurosigma* spp. (Fig. 5)

El ciclo de este género analizado en esta oportunidad es semejante al observado durante 1977/78, al igual que el período de mayor fijación, que se extiende desde febrero hasta junio. Durante el resto del año no supera el nivel de raro, apareciendo preferentemente en el nivel C, como se observó anteriormente. Su presencia en los niveles internos fue detectada, pero con una menor densidad que en los externos.

*Rhoiscosphenia curvata* (Fig. 6)

La colonización de esta especie se ha producido a todo lo largo del período de estudio, con algunos intervalos en su fijación. Se observa una predilección por los niveles superiores externos, colonizando la zona interna en bajas densidades.

Comparando el presente ciclo con anteriores se observa una prolongación del tiempo de fijación y se confirma la tendencia a colonizar superficies bien iluminadas. El período de mayor fijación se extiende en esta oportunidad entre enero y junio.

*Synedra* spp. (Fig. 6)

Este género ha colonizado los sustratos experimentales a lo largo de todo el ensayo, presentando dos períodos de mayor fijación; el primero de ellos se extiende entre noviembre/enero, luego del cual el número de organismos disminuye hasta el mes de marzo, comenzando a partir de éste un nuevo aumento en la colonización, extendiéndose hasta los meses de mayo/junio.

El ciclo que nos ocupa presenta diferencias con respecto a lo observado durante años previos, ya que los máximos en la fijación se encuentran desplazados. La preferencia por los paneles bien iluminados, observada durante 1977/78, se ha confirmado en el presente estudio, ya que la colonización en la zona interna se ha producido en bajas densidades.

*Thalassiosira* cf. *ovalis* (Fig. 6)

Si bien esta especie ya había sido citada en las comunidades incrustantes de Puerto Quequén (<sup>4</sup>), la graficación de su ciclo de fijación no había sido realizada hasta el presente. La presencia en los paneles fue esporádica a lo largo del año, presentando un período de mayor fijación durante noviembre/diciembre, observándose una predilección por colonizar niveles internos.

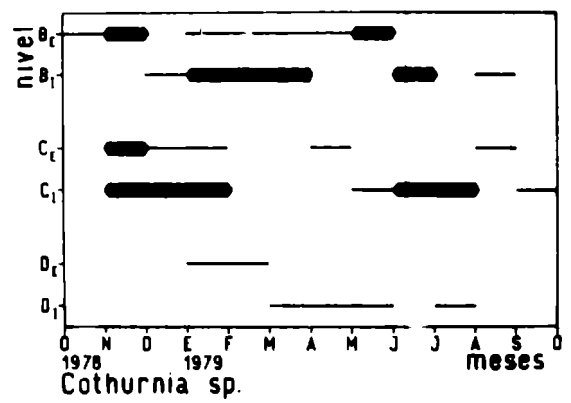
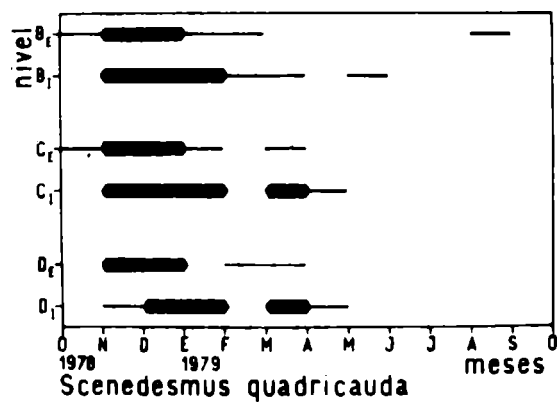
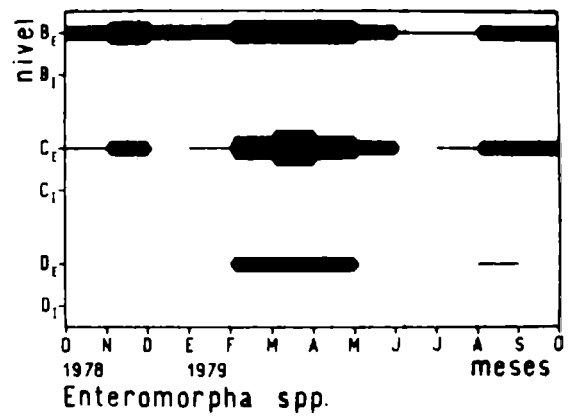
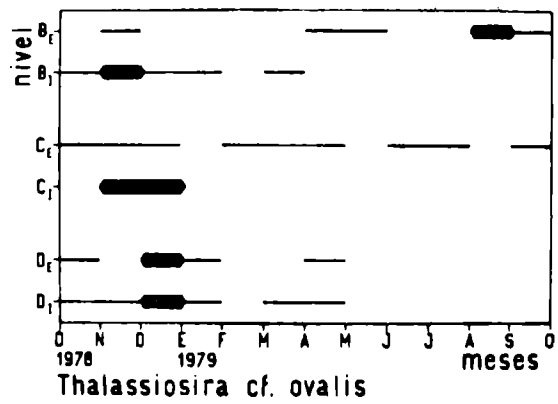
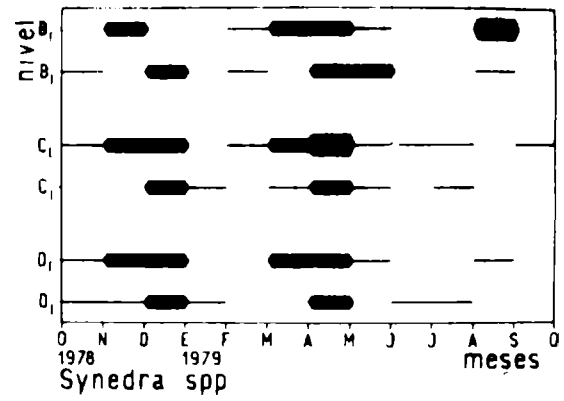
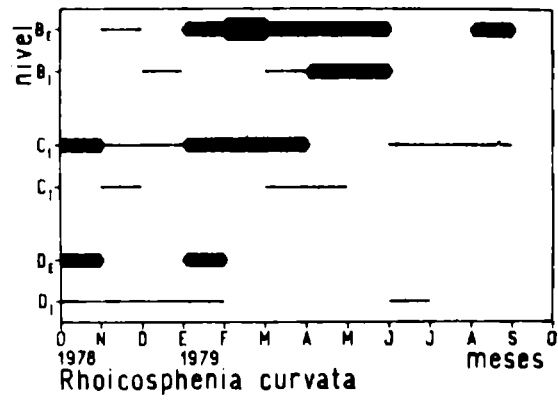


Fig. 6.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales

*Enteromorpha* spp. (Fig. 6)

Las especies pertenecientes a este género son las clorofitas más importantes y representativas en las comunidades incrustantes de Puerto Quequén y otros puertos de nuestras costas.

En esta oportunidad su ciclo de fijación no ha sido dividido como en estudios anteriores (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>) según el tamaño de los organismos, ya que durante el presente trabajo los ejemplares identificados han correspondido a etapas tempranas de su desarrollo, presentando en forma general pequeño tamaño.

Durante el presente ensayo este género fue registrado a lo largo de todo el año, con clara preferencia por los niveles superiores. Los meses de junio y julio han presentado una disminución en la colonización sobre el panel B externo. Al analizar los niveles inferiores externos, observamos una disminución en el período de fijación.

El lapso de mayor fijación se extiende entre febrero y junio, durante el cual los tres niveles externos presentan una colonización significativa sobre sus superficies. La comparación con estudios previos confirma la disminución en el número de ejemplares durante los meses de invierno, y su total preferencia por colonizar los niveles iluminados, estando siempre ausentes en la zona interna.

*Scenedesmus quadricauda* (Fig. 6)

Esta especie de origen dulceacuícola ha colonizado todos los niveles de profundidad, sin distinción entre internos y externos. Su presencia ha estado restringida en forma general al primer semestre del ensayo y nunca ha superado el grado de escaso.

Durante el presente estudio, esta especie ha presentado un ciclo de fijación claro y típicamente estacional, a diferencia de lo observado durante ensayos anteriores donde su presencia fue esporádica.

*Cothurnia* sp. (Fig. 6)

La colonización de los sustratos por parte de estos protozoos ha sido escasa e irregular a lo largo del año, sin presentar un claro ciclo de colonización. Al igual que en 1977/78 la fijación comienza a registrarse a poco de comenzado el ensayo, notándose una mayor densidad en los niveles superiores.

A diferencia de estudios previos, donde se encontraba casi exclusivamente en los paneles internos, en el presente período este género ha sido observado por igual en ambas zonas de estudio.

*Lacrymaria* sp. (Fig. 7)

La presencia de este ciliado en los sustratos experimentales ha presentado bajas densidades, sin conformar un claro patrón de

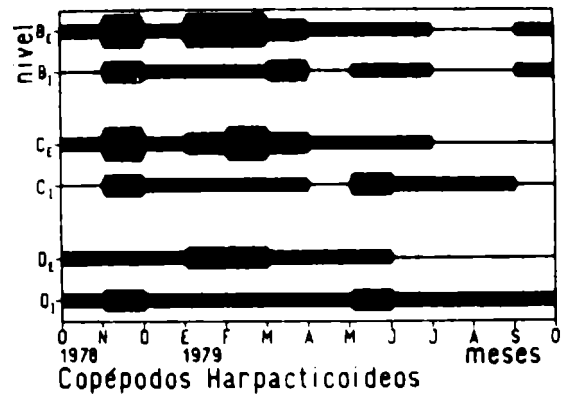
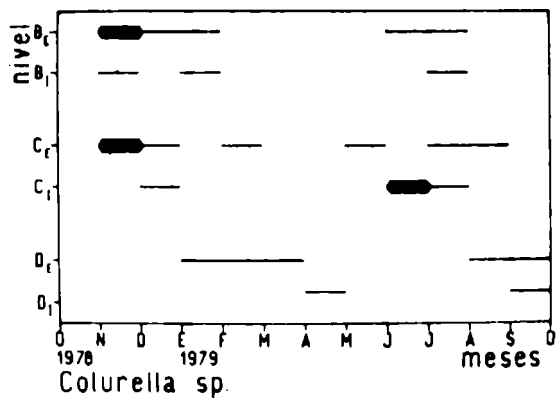
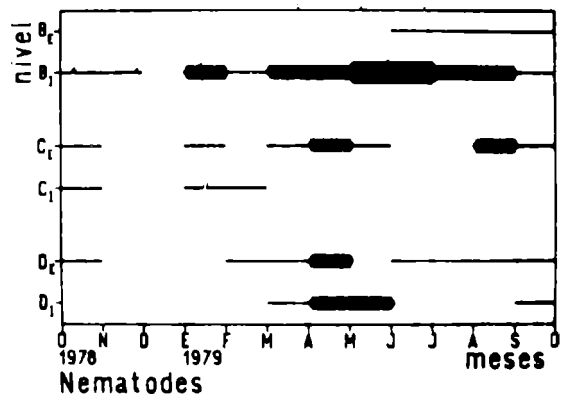
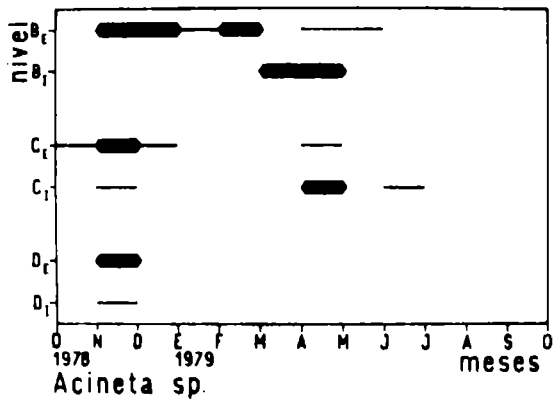
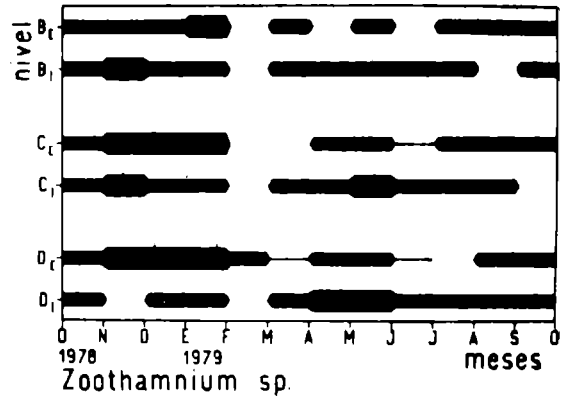
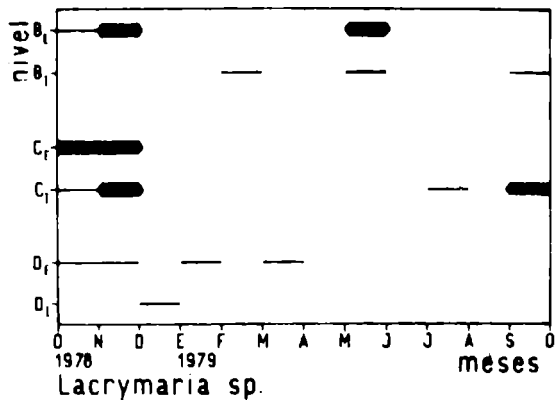


Fig. 7.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales

colonización. En primavera se observa con mayor frecuencia, colonizando en forma indistinta las zonas externa e interna. Comparando el presente ciclo con anteriores se puede concluir que esta especie está presente a lo largo del año, sin presentar meses importantes en su colonización y fijándose indistintamente en zonas internas y externas.

*Zoothamnium* sp. (Fig. 7)

En forma similar a lo registrado en 1977/78, este ciliado colonial se ha convertido en una de las especies más importantes del microfouling local. Su ciclo de fijación abarca todo el período de estudio, con interrupciones esporádicas. No se observan preferencias por la zona externa o interna, presentando similar abundancia en ambas.

En cuanto a las preferencias batimétricas, tiende a colonizar los niveles inferiores.

*Acineta* sp. (Fig. 7)

La presencia de este suctorio en Puerto Quequén ha sido escasa y esporádica, coincidiendo con el período anterior. El mes de noviembre es el mejor representado; observándose en todos los niveles externos; la zona interna es colonizada durante los meses de marzo y abril. A partir de esta fecha, su fijación sobre los sustratos experimentales decrece en forma significativa, siendo nula durante el resto del estudio.

*Nematodes* (Fig. 7)

Si bien este grupo es capaz de colonizar los paneles a lo largo de todo el año, durante este período se observa una mayor fijación entre marzo y setiembre. El nivel de mayor colonización ha sido el B interno, disminuyendo su abundancia en los niveles inferiores.

Este grupo ha demostrado alta resistencia a los hidrocarburos, pues se los ha encontrado con paneles que accidentalmente se recubrieron con fuel oil.

*Colurella* sp. (Fig. 7)

Durante este período se han podido diferenciar dos de los géneros de rotíferos que anteriormente habían sido graficados en forma conjunta (*Colurella* + *Diurella*).

El género *Colurella* ha colonizado los sustratos en bajas densidades, no presentando un ciclo de fijación definido. Durante el mes de noviembre es cuando se lo encuentra representado con una mayor frecuencia y principalmente ha colonizado los niveles superiores del sistema externo. En el resto del período su aparición sobre los sustratos artificiales ha sido esporádica, pudiéndose observar tanto en la zona externa como interna.

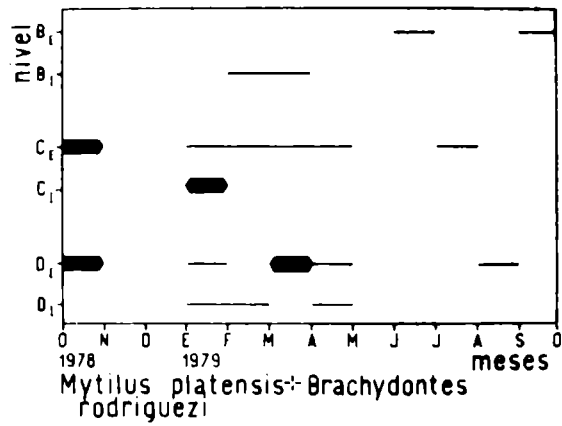
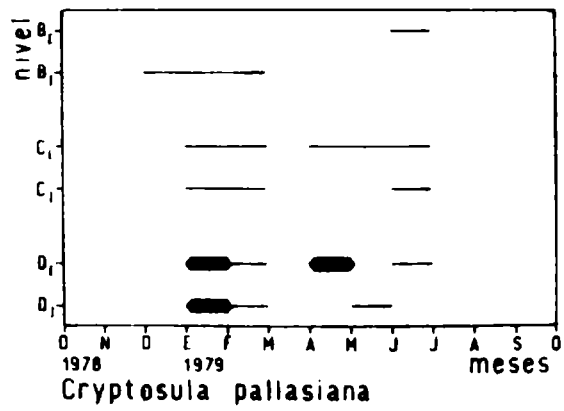
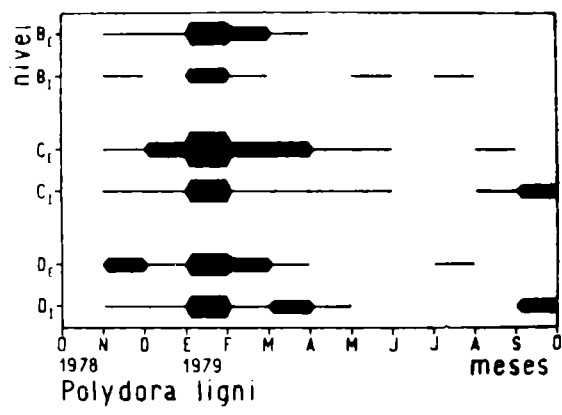
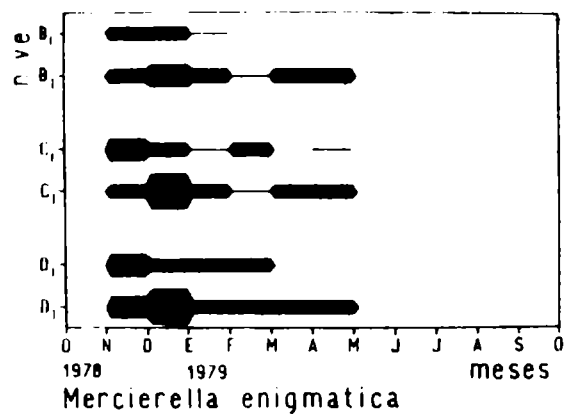
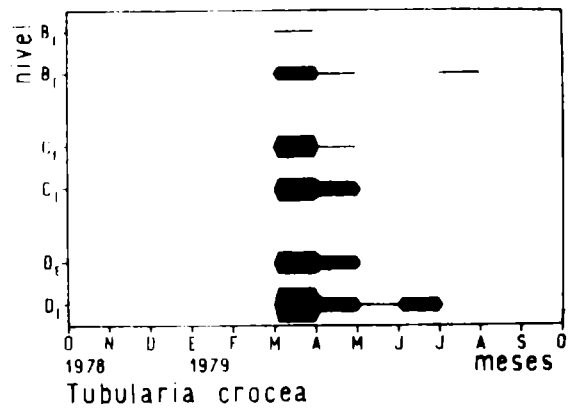


Fig. 8.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales

Si bien el género *Diurella* también ha estado presente durante este estudio, no ha sido graficado por estar poco representado.

#### *Copépodos Harpacticoideos* (Fig. 7)

Al igual que en años anteriores y por razones de orden práctico se ha representado en forma conjunta la totalidad de los géneros registrados en la zona (*Ameira*, *Amphiascus*, *Dactilopodia*, *Harpacticus*, *Laophonte*, *Nitocra*, *Paralaophonte* y *Tisbe*). La colonización de los sustratos por parte de estos microcrustáceos se ha llevado a cabo a lo largo de todo el período de estudio, presentando una mayor abundancia durante fines de primavera y verano.

Los sustratos externos han presentado una leve preferencia por parte de estos organismos, en comparación con los paneles ubicados en la zona interna. Esta característica en la fijación está relacionada con la mayor abundancia de microalgas en la primera de las zonas. En comparación con estudios previos, se puede observar una significativa similitud en el ciclo de fijación.

#### MACROFOULING

##### *Gonothyrea loveni* (Fig. 8)

Este hidrozoo ha estado presente a lo largo de casi todo el año, con excepción del mes de enero. Su densidad ha sido menor que lo observado en ensayos previos (<sup>5</sup>), los que a su vez presentaron ciclos más breves.

Si bien puede estar presente tanto en paneles externos como internos, en esta oportunidad ha mostrado tendencia a colonizar los primeros, a diferencia de lo ocurrido en años anteriores, donde la fijación se había producido en ambas zonas y con abundancia similar.

##### *Tubularia crocea* (Fig. 8)

Esta especie presenta un típico ciclo de fijación estacional, con máxima colonización durante marzo y abril; se observaron esporádicas fijaciones de mayo a julio.

Se observa un incremento en la densidad de colonización con el aumento de la profundidad de los sustratos artificiales utilizados, como se registrara también anteriormente. Existe preferencia por colonizar las áreas internas carentes de iluminación, pero en forma menos evidente que en los períodos anteriores.

En observaciones realizadas dentro de los canales de circulación, se ha encontrado esta especie en forma abundante, conformando un sustrato muy propicio para la posterior colonización de individuos juveniles de mitílidos.

*Mercierella enigmatica* (Fig. 8)

Este serpúlido constituye una de las típicas especies de fijación estacional. Durante el presente período presentó un ciclo que se extiende entre noviembre y mayo, coincidiendo con lo observado en 1977/78.

El mes de máxima colonización ha sido diciembre, registrándose un adelanto de 30 días respecto a lo observado en períodos previos.

Si bien esta especie es capaz de colonizar las zonas externa e interna, en esta última lo hace con mayor densidad y en forma más extensa.

*Polydora ligni* (Fig. 8)

Esta especie ya había sido registrada con anterioridad en las comunidades incrustantes de Puerto Quequén, pero su ciclo de fijación no había sido representado gráficamente por presentar colonizaciones esporádicas y poco significativas.

Durante este estudio ha estado presente a lo largo de casi todo el año, presentando un período de mayor fijación en verano. La presencia de este organismo ha sido registrada en ambas zonas, externa e interna, mostrando preferencia por la primera, probablemente por estar fuertemente iluminada y vinculado esto a sus requerimientos tróficos.

*Cryptosula pallasiana* (Fig. 8)

A diferencia de lo ocurrido en el estudio realizado en 1977/78, donde los dos géneros de briozoos incrustantes de la zona (*Cryptosula* y *Conopeum*) fueron representados conjuntamente, por haber existido una dominancia similar, en el presente período fue *Cryptosula pallasiana* el organismo que ha prevalecido sobre los sustratos experimentales. Esta especie ha colonizado los paneles experimentales a partir de diciembre y hasta el mes de junio. Se observa una tendencia a la fijación de este briozoo en el nivel interior de ambos sistemas.

*Mytilus platensis* + *Brachydontes rodriguezi* (Fig. 8)

La presencia de estos mitílidos en las comunidades incrustantes de Puerto Quequén no ha permitido confirmar un claro ciclo de fijación, ya que la colonización se ha producido en forma irregular y escasa.

Coincidentemente con lo observado en años previos, el inicio de la colonización se ha producido en el mes de octubre y preferentemente sobre los niveles inferiores externos. A partir de enero se observaron ejemplares en las dos zonas de estudio, con una frecuencia de fijación rara/escasa. Durante el resto del ensayo la colonización fue irregular y no presentó un número significativo de indi-

viduos.

Del análisis comparativo entre el presente ciclo de fijación y el correspondiente a 1977/78, se desprende que estas especies encuentran en el mes de octubre las mejores condiciones para lograr la mayor colonización sobre las superficies. La presencia de estos organismos sobre los sustratos experimentales se extiende durante todo el verano, pero nunca con la abundancia registrada en primavera.

Por ser estas dos especies las más perjudiciales para el normal funcionamiento de la Central, es de gran utilidad la determinación de los períodos de máxima colonización, ya que durante éstos es cuando se deben aplicar con mayor efectividad los sistemas de control antifouling.

#### *Tenellia pallida* (Fig. 9)

Al igual que lo observado con anterioridad, la presencia de este nudibranquio está supeditada a la colonización de los sustratos por parte de los hidrozoo campanuláridos, ya que en ellos es donde encuentran su principal fuente de alimento.

Durante el transcurso del estudio, esta especie fue registrada en forma esporádica, no conformando un claro ciclo de fijación. Su aparición en los sustratos experimentales se produjo en diciembre, junto con una primera colonización de los campanuláridos.

Durante los meses de enero y febrero se observó una merma en la fijación de hidrozoo; por consiguiente la presencia de *Tenellia pallida* disminuyó, reiniciándose su fijación en marzo y en coincidencia con el aumento en el número de campanuláridos, extendiéndose hasta julio inclusive.

La presencia de este organismo en el sistema interno fue rara y esporádica, no colonizando los niveles superiores de ambos sistemas en ninguna época del año, debido a la baja densidad de *Gonothyraea loveni* en ese nivel.

#### *Sphaeroma cf. serratum* (Fig. 9)

La colonización de los sustratos por parte de este isópodo se produjo principalmente en los niveles superiores de ambos sistemas. Los meses de mayor abundancia en la fijación han correspondido a diciembre y febrero, con apariciones ocasionales en otros meses. La presencia de esta especie en el resto de los niveles fue rara y ocasional, no conformando un ciclo de fijación definido.

#### *Corophium insidiosum* (Fig. 9)

La presencia de este anfípodo sobre los sustratos experimentales fue registrada a lo largo del año de estudio, presentando un período de mayor colonización durante los meses de octubre a marzo. Se observa una preferencia por colonizar el sistema externo, confirmando lo registrado en los estudios previos, donde esta especie había mostrado una clara afinidad por zonas iluminadas.

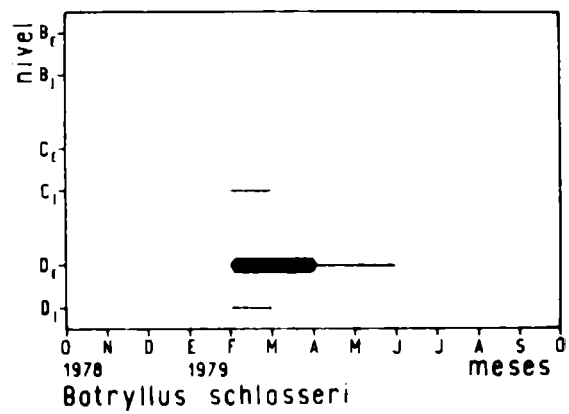
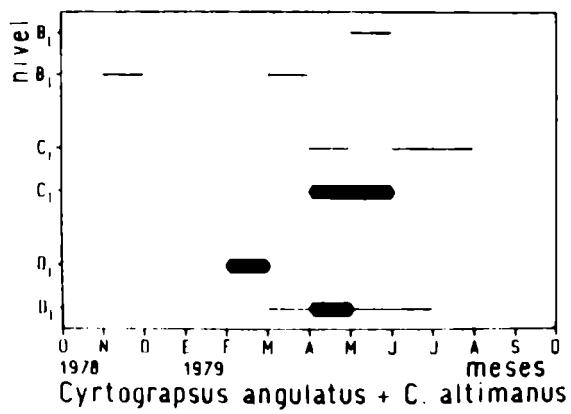
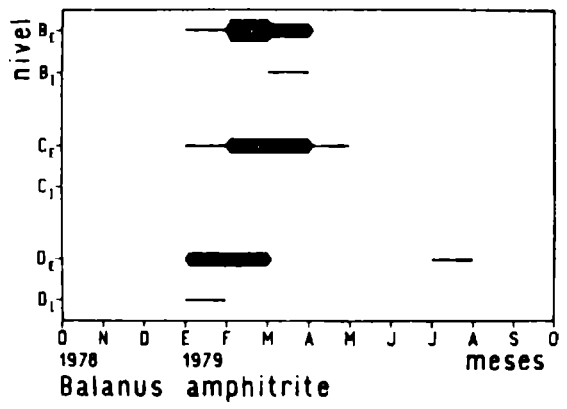
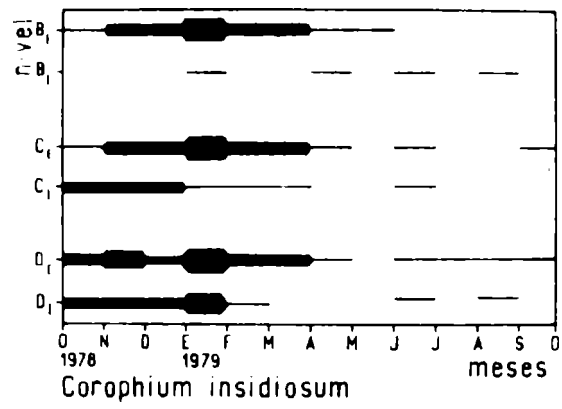
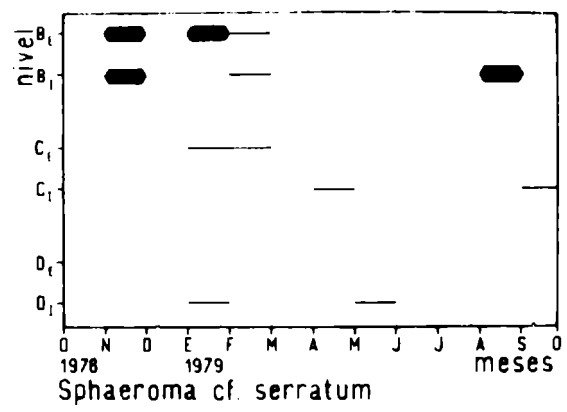
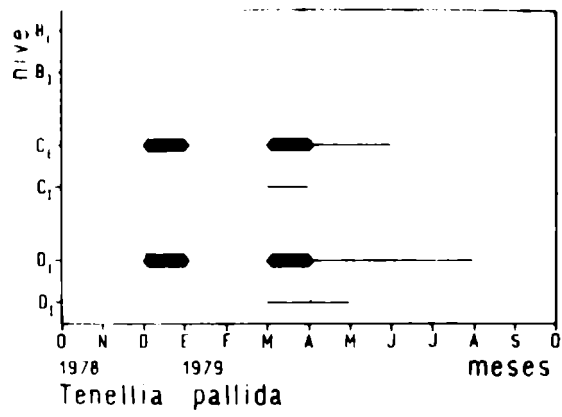


Fig. 9.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales

*Balanus amphitrite* (Fig. 9)

Este cirripedio presenta un típico ciclo de fijación estacional que se extiende en esta oportunidad desde enero hasta abril, con una mayor densidad durante febrero y con preferencia por el nivel superior externo.

Durante este nuevo período de estudio se ha confirmado la tendencia de esta especie por colonizar sustratos iluminados, observándose los particularmente en los paneles externos, y dentro de éstos en el nivel B.

*Cyrtograpsus angulatus* + *C. altimanus* (Fig. 9)

El ciclo de fijación de estas dos especies de decápodos braquiuros no presenta una conformación clara. La colonización se ha producido en ambas zonas de estudio, presentando una mayor densidad entre febrero y mayo.

Relacionando los ciclos estudiados hasta la fecha se puede concluir que estas dos especies están presentes en las comunidades incrustantes de la zona a lo largo de todo el año, pero no llegando nunca a valores significativos.

En otros puertos, como en el caso de Mar del Plata, la colonización está restringida exclusivamente al verano (1, 2).

*Botryllus schlosseri* (Fig. 9)

La presencia de este tunicado colonial en las comunidades incrustantes de Puerto Quequén estuvo restringida principalmente al nivel inferior del sistema externo, presentando un ciclo de fijación estacional que abarcó desde febrero a mayo, con una frecuencia mayor durante febrero/marzo.

El presente ciclo presenta una gran similitud con el de 1977/78, no observándose en ninguno de los períodos una colonización significativa en el sistema interno.

---

FLUCTUACIONES DE LA BIOMASA EN  
LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES

---

Para evaluar a las comunidades incrustantes desde un punto de vista cuantitativo y al igual que en lo realizado previamente (5), se analizaron los valores de biomasa registrados sobre paneles mensuales y acumulativos en ambas zonas de estudio.

La curva general de biomasa (expresada en peso seco) de los pa-

neles mensuales externos resulta semejante a la de la temperatura media del agua para el mismo período (Fig. 10 y 12). Los valores máximos de biomasa se presentaron durante el mes de marzo (0,51 g/dm<sup>2</sup>), aproximadamente un mes después de haberse registrado la temperatura máxima del agua. A partir de marzo se produce un descenso en la biomasa, acompañado por la disminución en los valores de la temperatura. Durante los meses de junio y julio se registró la mínima fijación, alcanzando escasamente valores de 0,03 y 0,04 g/dm<sup>2</sup>. A partir de estos meses se observó nuevamente una tendencia al aumento de la biomasa y a una elevación de las marcas térmicas.

Analizando la biomasa de cada uno de los niveles externos (Fig. 12), se observa que los máximos valores se registran en los niveles C y D, coincidiendo los picos con la curva promedio.

El análisis de la biomasa en los paneles mensuales internos presenta un aspecto muy similar a lo mencionado precedentemente para los sustratos externos (Fig. 11 y 12). El valor máximo de biomasa expresado en peso seco fue registrado en el mes de marzo (0,70 g/dm<sup>2</sup>) y los mínimos correspondieron a junio (0,05 g/dm<sup>2</sup>). El mes de febrero ha presentado una disminución significativa en la colonización (0,01 g/dm<sup>2</sup>), motivada por la falta de circulación de agua en el canal donde estaba ubicado el sistema.

Realizando la comparación entre las curvas de biomasa obtenidas en cada una de las zonas de muestreo (externa e interna) se puede observar que las fluctuaciones producidas a lo largo del período estudiado coinciden en gran medida, salvo en el mes de febrero, durante el cual el muestreo interno no se llevó a cabo en forma regular por los motivos anteriormente expuestos.

Aunque los meses de máxima y mínima colonización hayan coincidido en ambas zonas de estudio, es importante remarcar la diferencia observada entre los valores de biomasa registrados en cada una de ellas. Durante los meses de octubre y noviembre, dichos valores fueron semejantes en ambas zonas, produciéndose una diferencia en el mes de diciembre, durante el cual los niveles internos fueron colonizados en mayor grado por *Mercierella enigmatica*, lo que ha producido un aumento en la biomasa de la zona. Los valores registrados durante enero muestran también una diferencia, siendo más altos en el sistema interno. Al igual que lo ocurrido en diciembre, la colonización de los serpúlidos en mayor densidad, fue la causa de la diferencia señalada. Durante el mes de marzo, fecha en la que se han producido las colonizaciones más abundantes, se observa una diferenciación en los contingentes colonizadores, prevaleciendo en este caso también el sistema interno con una diferencia de 0,19 g/dm<sup>2</sup> (en peso seco) con respecto al externo.

Observando los gráficos correspondientes a la biomasa en cada uno de los niveles (Fig. 12), en el D interno es donde más se acentúa la diferencia entre ambos casos. El organismo causante de los altos valores de biomasa en la zona interna fue en esta oportunidad el

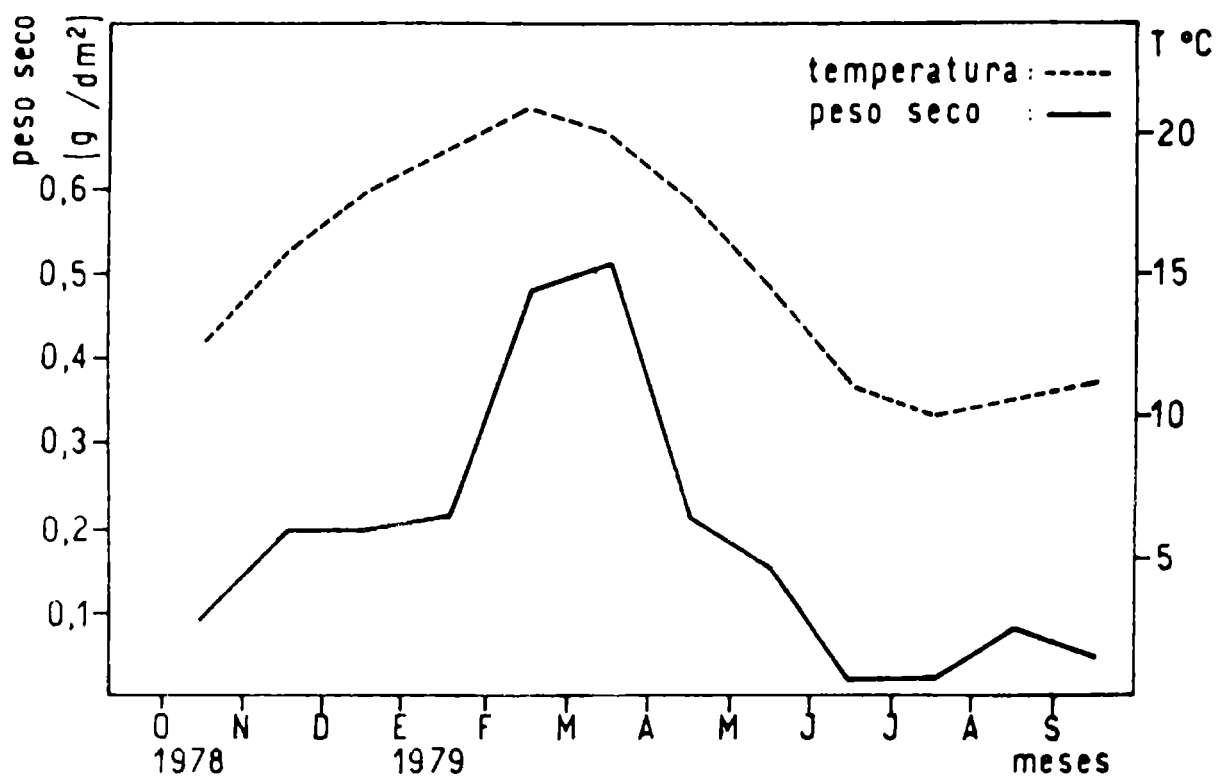


Fig. 10.- Fluctuaciones de la temperatura del agua y de la biomasa en paneles mensuales externos (promedio de los valores obtenidos en los niveles B, C y D)

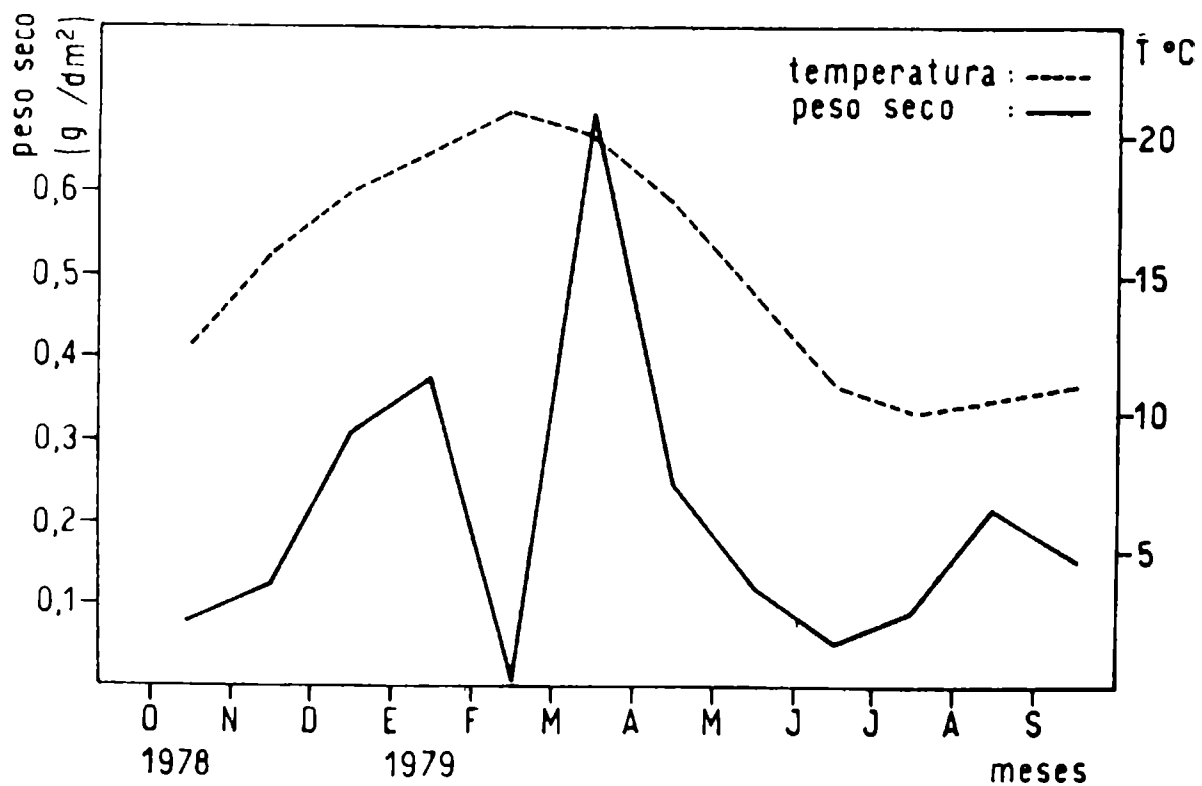


Fig. 11.- Fluctuaciones de la temperatura del agua y de la biomasa en paneles mensuales internos (promedio de los valores obtenidos en los niveles B, C y D)

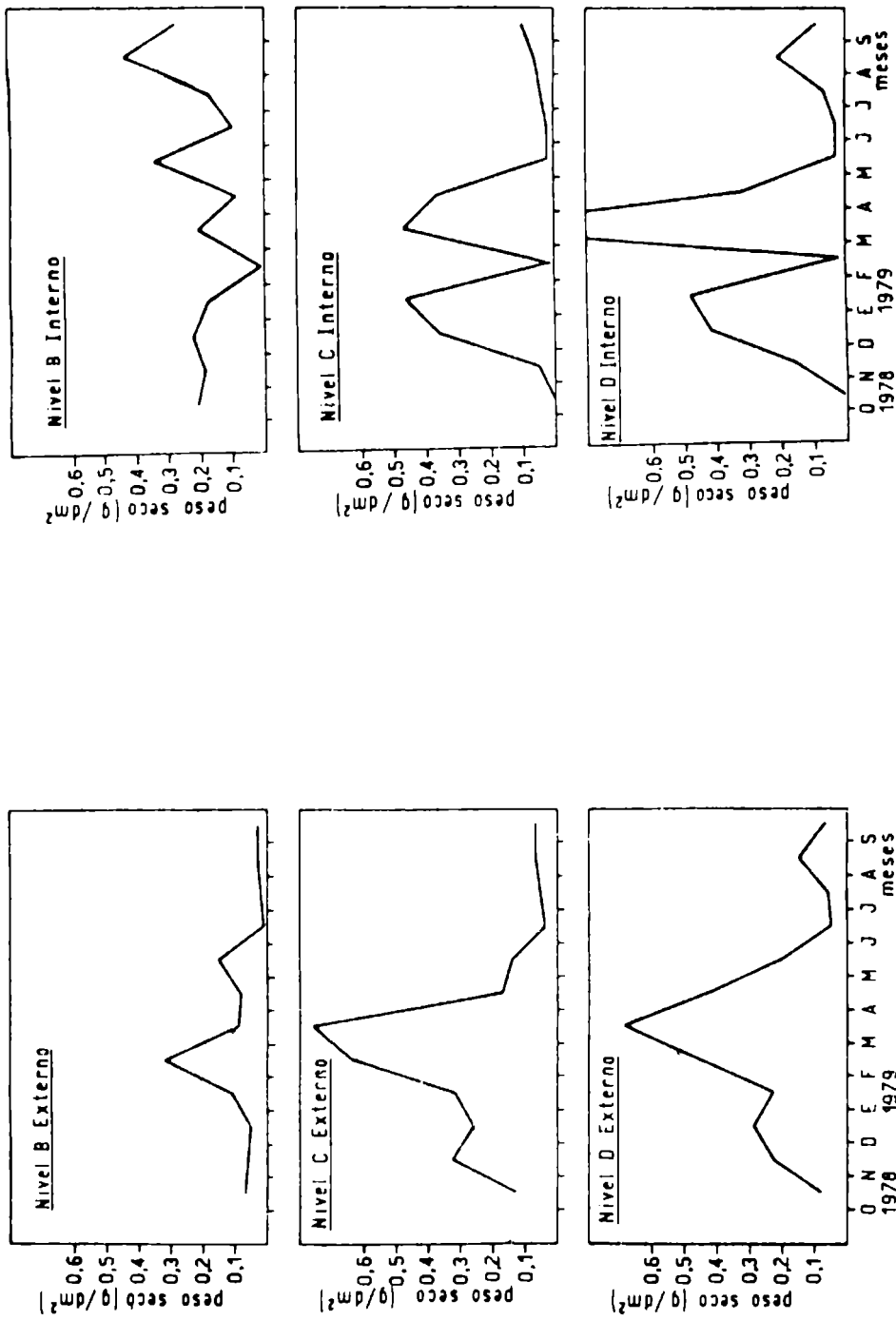


Fig. 12.- Fluctuaciones de la biomasa de paneles externos (izquierda) e internos (derecha) para cada uno de los niveles de profundidad

hidrozoo *Tubularia crocea*, especie que muestra claras preferencias por colonizar los paneles internos.

El descenso observado a partir de marzo en los valores de biomasa fue simultáneo en ambas zonas, produciéndose una diferenciación durante el mes de agosto, causada por la mayor acumulación de detrito en el nivel B interno, en comparación con los niveles externos. Esta diferencia no es adjudicable a colonizaciones diferenciales como lo observado en los casos anteriores.

A diferencia del estudio llevado a cabo durante 1977/78, donde se había dividido el año en tres cuatrimestres para el análisis de los sistemas acumulativos, durante el presente ensayo se muestreó la totalidad de los meses en períodos evolutivos desde uno hasta doce meses.

Observando la curva de biomasa correspondiente a los paneles acumulativos externos (Fig. 13), se vuelve a confirmar la independencia existente entre la temperatura del agua y la evolución de la comunidad (<sup>7</sup>, <sup>12</sup>), influyendo la primera sólo en las etapas iniciales del desarrollo. Los valores de biomasa (expresados en peso seco) de esta zona presentaron un incremento gradual durante los nueve primeros meses del estudio, observándose un significativo aumento en el décimo mes de inmersión, con valores de 59,70 g/dm<sup>2</sup>. Es importante remarcar que un valor tan alto de biomasa no había sido registrado con anterioridad en la zona ni en otros puertos como Mar del Plata e Ing. White. A este valor se ha llegado con un desarrollo inusual de la población de *Mercierella enigmatica* la que alcanzó en los niveles inferiores un espesor superior a los 6 cm. Esta especie, al producir sus tubos de carbonato de calcio, ha mantenido gran parte de su peso luego del tratamiento clásico para la determinación de peso seco.

Analizando la biomasa en cada uno de los niveles acumulativos externos (Fig. 15) se observa una variación a lo largo del año similar a lo comentado en el gráfico general. Comparando los tres niveles de profundidad, el panel D es el que ha tenido mayor influencia en los altos valores de biomasa registrados en el mes de julio, detectándose este desarrollo significativo también en los niveles superiores, pero no llegando en ningún caso a los valores indicados para el nivel inferior.

El análisis de la biomasa sobre sustratos acumulativos en la zona interna presentó un panorama más complicado que el observado para la región externa.

Los primeros cuatro meses mostraron un aumento paulatino de la biomasa (Fig. 14), en coincidencia con lo apreciado en los sistemas externos. A partir del mes de febrero, los paneles internos han tenido un mínimo desarrollo en sus superficies, motivando valores de biomasa muy por debajo de lo esperado para esos períodos. Esta alteración en las secuencias evolutivas ha sido provocada por la falta de circulación de agua en el canal donde fueron ubica-

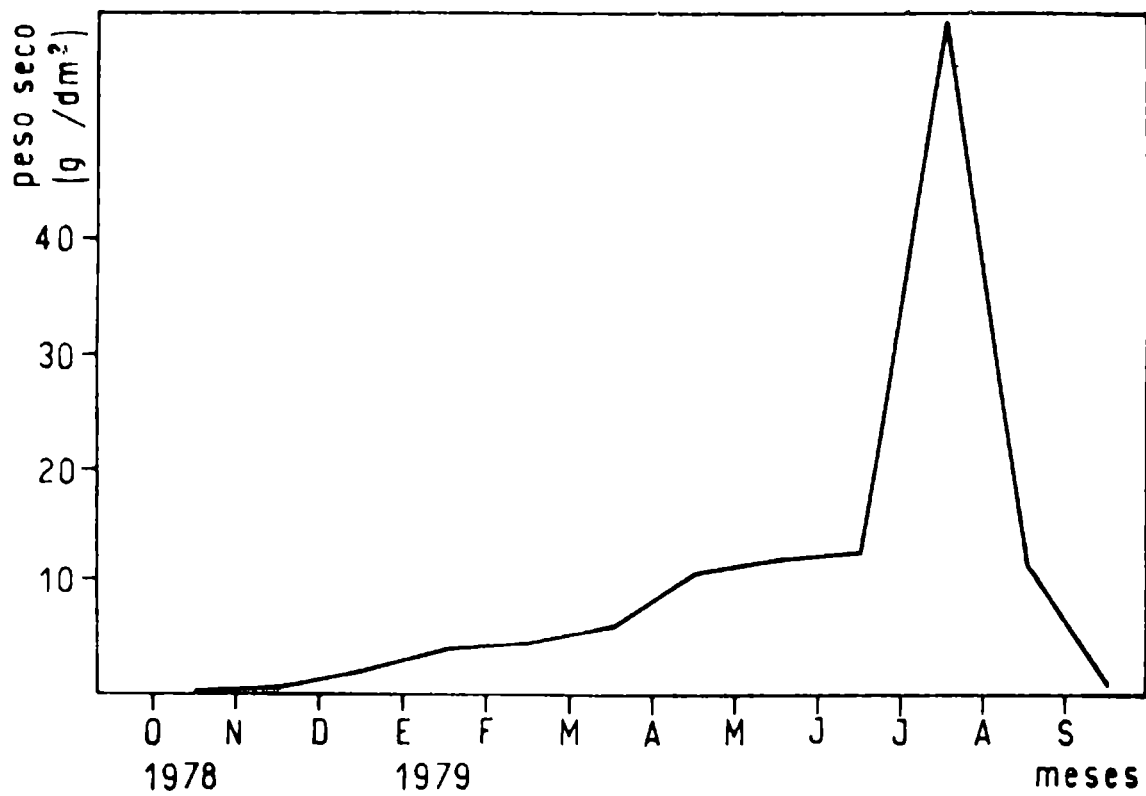


Fig. 13.- Fluctuaciones de la biomasa de paneles acumulativos externos (promedio de los valores obtenidos en los niveles B, C y D)

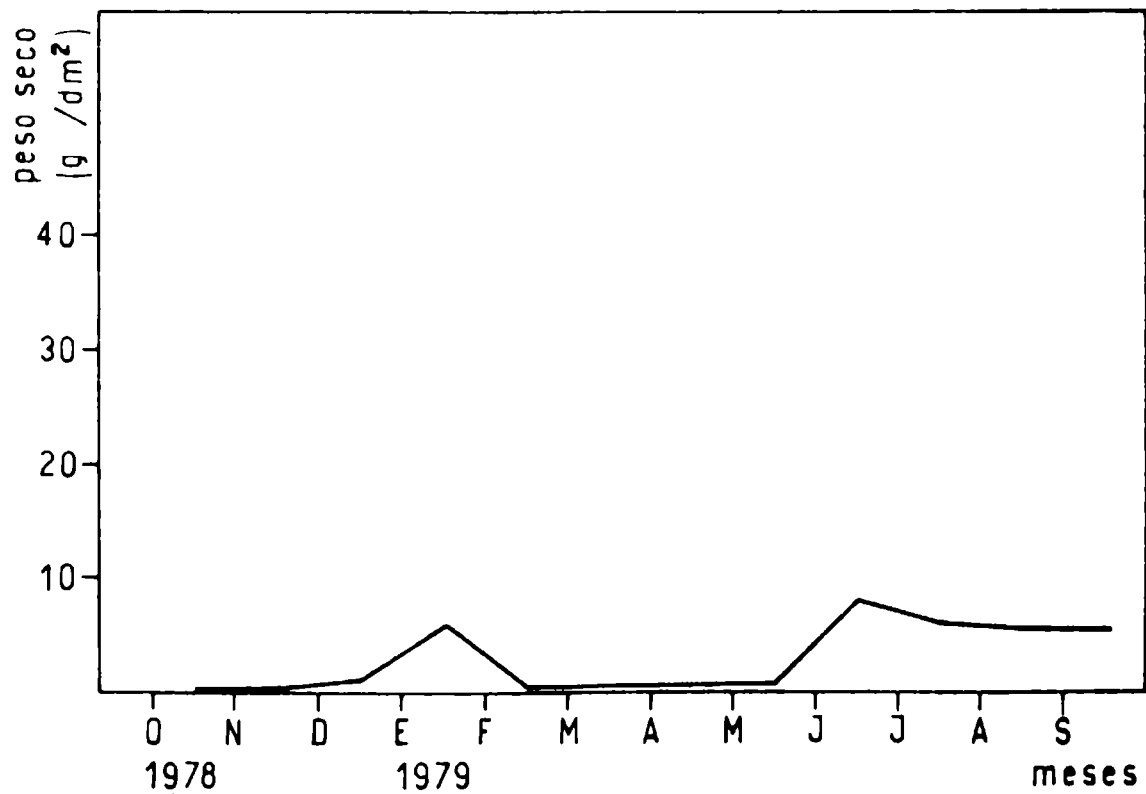


Fig. 14.- Fluctuaciones de la biomasa en paneles acumulativos internos (promedio de los valores obtenidos en los niveles B, C y D)

dos los sistemas pertenecientes al quinto, sexto, séptimo y octavo mes de acumulación. La puesta fuera de servicio de un canal no es posible preverla con mucha antelación, ya que puede estar motivada por razones diversas; esto provocó en todos los casos una disminución significativa en la colonización y un mínimo aumento en la biomasa de paneles acumulativos sujetos a tales condiciones.

Los últimos cuatro meses de acumulación tampoco siguieron un patrón similar al observado en la zona externa, presentando valores de biomasa más bajos en casi todos los casos y especialmente durante el décimo mes, donde se observó una diferencia muy significativa, provocada por el desarrollo inusual de *Mercierella enigmatica* en la zona externa, sin que se produjera una evolución similar en la interna.

Las curvas de biomasa en cada uno de los niveles (Fig. 15) muestran similitud con lo observado en el gráfico general, siendo el nivel D el de valores más altos.

Del análisis de los resultados del estudio previo <sup>(5)</sup> surge que existe una íntima relación entre las fluctuaciones de la biomasa sobre paneles acumulativos en ambas zonas de estudio. Esta similitud de los valores no fue registrada en esta oportunidad, pero debe tenerse en cuenta que gran parte de las muestras obtenidas en la zona interna estuvieron sometidas a condiciones anormales (ya enunciadas), por lo cual no se puede considerar a este período de muestreos acumulativos internos como representativo para su comparación con lo acontecido en la zona externa.

---

## CORRELACION ESTADISTICA ENTRE LA BIOMASA DEL FOULING CON LA TEMPERATURA

---

Como ocurre normalmente en áreas templadas, la intensidad de la fijación mensual varía a lo largo de las estaciones anuales, registrándose un período de mayor fijación en la cálida y uno de mínima en la estación fría <sup>(2)</sup>.

A los efectos de corroborar la relación aparente existente entre la biomasa y la temperatura, que se desprende del análisis de los gráficos, se procedió a realizar los test necesarios para comprobar si dichas variables se correlacionan en forma lineal. Este análisis fue llevado a cabo mediante la utilización de los valores de biomasa mensual (externa e interna) obtenidos a lo largo del período de estudio y los datos de temperatura media mensual registrada conjuntamente.

Para comparar la correlación entre las variables citadas, se eligió el coeficiente de correlación "r" o "Momento producto de Pear-

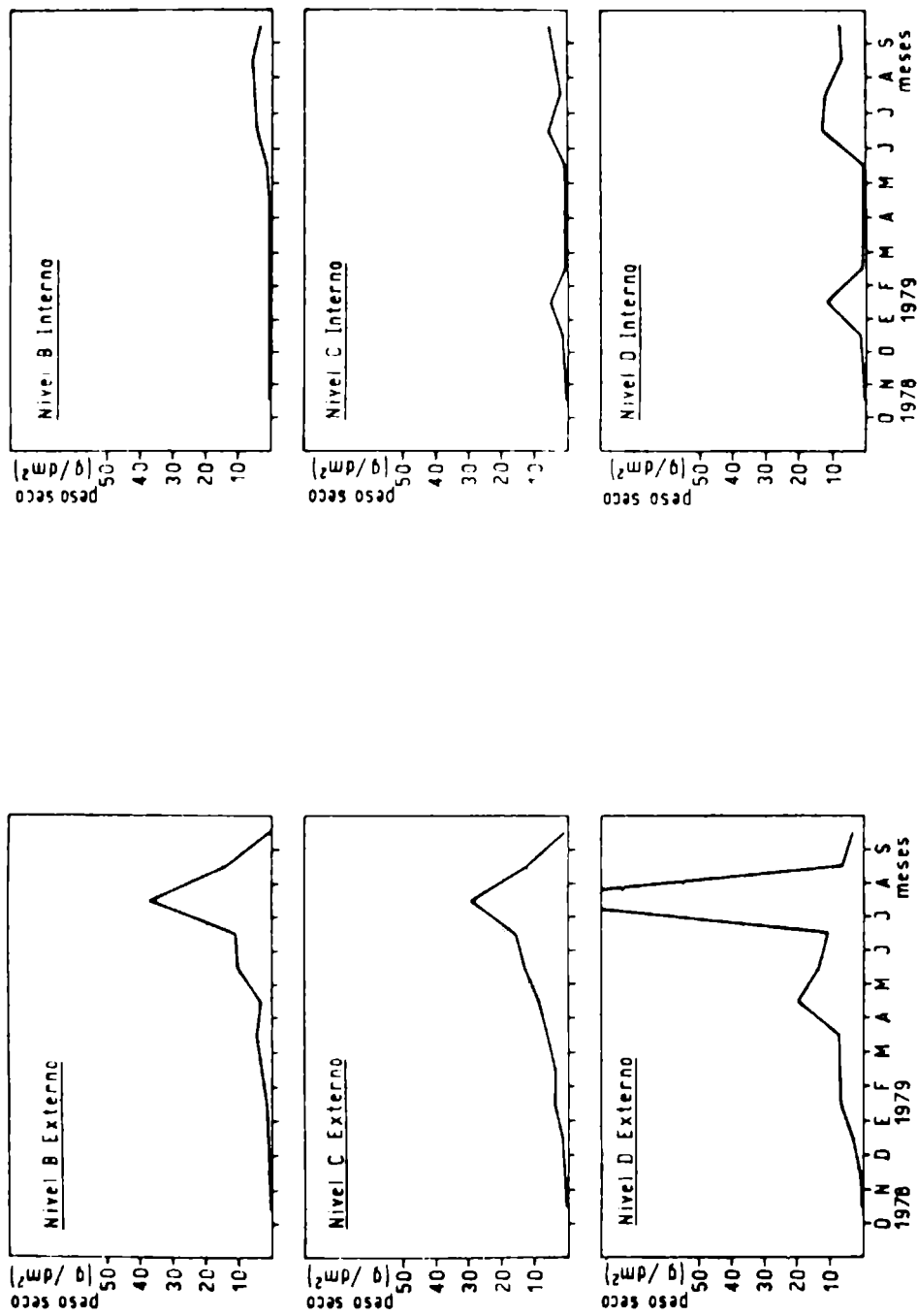


Fig. 15.- Fluctuaciones de la biomasa de paneles acumulativos externos (izquierda) e internos (derecha) para cada uno de los niveles de profundidad

son" (<sup>10</sup>). El valor de "r" puede oscilar entre +1 y -1. Un valor de "r" cercano a +1 significa un alto grado de correlación positiva, mientras que un valor cercano a -1 significa una alta correlación negativa. Cuando "r" es cero, las dos variables consideradas no están linealmente relacionadas.

Al trabajar con una variable biológica en relación con una variable física, el límite hasta el cual el resultado confirma una relación entre estas variables es más amplio que si se tratara de dos variables físicas (<sup>8</sup>). Por lo tanto para confirmar que los máximos de biomasa del fouling registrados en paneles mensuales se deben o están directamente relacionados con altas temperaturas del agua, el cálculo del coeficiente deberá resultar igual o mayor a 0,65.

El cálculo se realizó en base al peso seco de cada uno de los niveles y al promedio entre niveles, considerando en forma independiente las dos zonas de estudio: toma de agua (externa) y sala de bombas (interna).

Analizando en primer lugar los distintos niveles de la zona externa, se puede observar que los valores más altos de correlación se presentan en los paneles inferiores: nivel C = 0,8653 y nivel D = 0,8679. El valor correspondiente al nivel superior B = 0,6452, no llega al mínimo estipulado para establecer que en dicho nivel existe correlación entre las variables consideradas. Los motivos por los cuales no se ha producido la correlación esperada en el panel B, responde probablemente a la ubicación de dicho panel en el sistema, estando sujeto a influencias ambientales más severas que el resto. Una de las principales estuvo constituida por las variaciones de la marea, dejando el sustrato alternativamente cubierto y descubierto. Este motivo, conjuntamente con otros factores como son la posible estratificación de la salinidad en la zona y la contaminación de las superficies por hidrocarburos en algunas épocas del año, han intervenido supuestamente como factores de alteración en el normal desarrollo de la comunidad.

Considerando el valor obtenido del promedio de los tres niveles externos, se observa que el valor calculado (0,9062) indica una clara correlación entre el sistema en su totalidad con la temperatura, superando a su vez los valores calculados para los niveles en forma individual. Por tal motivo se puede considerar como más representativo a este valor, confirmando a su vez con el análisis del respectivo gráfico (Fig. 10).

En un primer análisis realizado en el sistema interno se pudo observar que casi ninguno de los valores calculados alcanzaba el límite estipulado para considerar a su biomasa correlacionada con la temperatura (nivel B = -0,4534; nivel C = 0,6515; nivel D = 0,5865; promedio = 0,5323). El motivo por el cual estos valores se apartan en forma significativa de aquéllos observados en la zona externa, estuvo motivado por el cierre del canal donde se en-

contraba el sistema correspondiente al mes de febrero, no produciéndose el normal desarrollo de la comunidad durante ese período. A los efectos de corroborar la suposición de que sin tales contingencias la biomasa interna tendría que tener una correlación con la temperatura, se efectuó un nuevo análisis del período estudiado, eliminando los datos correspondientes a febrero.

Los resultados obtenidos mostraron, al igual que en los niveles externos, una correlación entre los paneles inferiores (nivel C = 0,8754 y nivel D = 0,7562), no presentando correlación el nivel B (- 0,2912), por los mismos motivos señalados en los paneles externos.

El valor promedio del sistema interno alcanzó valores de correlación (0,7935), al igual que su similar externo, corroborando la conveniencia del análisis promedio de los tres niveles estudiados.

---

## EVOLUCION DE LA COMUNIDAD SOBRE PANELES ACUMULATIVOS

---

Al igual que lo realizado en los estudios previos ya mencionados (<sup>5</sup>) y con el objeto de conocer con más detalle los procesos sucesionales que acontecen en las comunidades incrustantes, se realizó en esta oportunidad un muestreo con paneles acumulativos abarcando la totalidad del año de estudio, con períodos de inmersión desde uno a doce meses.

La ubicación de los paneles acumulativos en la Central se llevó a cabo en forma similar a los sustratos mensuales, en dos zonas con características ambientales propias (externa e interna) (<sup>4</sup>), colocando en cada una de ellas doce sistemas con tres niveles de profundidad cada uno.

El primer mes de inmersión presentó una leve colonización en ambas zonas, caracterizada fundamentalmente por la formación del "film" inicial. Los organismos dominantes fueron en su mayoría pertenecientes al microfouling y dentro de éstos, uno de los mejor representados fue el ciliado colonial perteneciente al género *Zoothamnium*, que mostró una gran densidad en todos los niveles internos y en los paneles inferiores externos. La comunidad en el nivel B externo presentó una diferencia con lo observado, ya que fue el alga *Enteromorpha* sp. (talos muy juveniles) la que prevaleció sobre dicha superficie, disminuyendo su número con el aumento de la profundidad. Este organismo nunca fue registrado en los paneles internos por no existir en esa zona iluminación adecuada.

Durante el segundo mes de inmersión, en los paneles externos se observó un creciente aumento en el número de organismos que co-

lonizaron los sustratos. Entre las especies dominantes durante este período se destaca el serpúlido *Mercierella enigmatica* que ha cubierto los tres niveles externos en forma frecuente. Se observan además hidrozooos de la especie *Gonothyrea loveni* asentándose con mayor preferencia en los niveles inferiores, prevaleciendo en el panel superior las algas verdes del género *Enteromorpha*. Los paneles internos presentaron un esquema similar al descrito. *Mercierella enigmatica* colonizó con una mayor densidad los niveles inferiores, disminuyendo su número en el nivel superior. Lo mismo ha ocurrido con los hidrozooos, que se observaron principalmente en los niveles inferiores.

Durante el tercer mes de inmersión, la composición de la comunidad no ha variado. Los serpúlidos, que habían colonizado las superficies en el mes anterior, se han desarrollado en forma considerable, cubriendo los paneles externos e internos en forma abundante. Los hidrozooos de la especie *Gonothyrea loveni* han cubierto los niveles inferiores externos en forma frecuente, no ocurriendo lo mismo en los paneles internos, donde se los ha observado con una menor abundancia. Esta característica en la colonización y desarrollo de esta especie ya había sido observada en los estudios previos del período 1977/78, coincidiendo con lo analizado en el presente trabajo.

El cuarto mes de inmersión presentó una diferencia entre las comunidades desarrolladas en cada una de las zonas de muestreo. Los paneles internos presentaron una abundante cobertura compuesta casi en su totalidad por *Mercierella enigmatica*, aumentando su densidad en los niveles inferiores. El sistema externo presentó en todos sus niveles una intensa colonización de poliquetos de la especie *Polydora ligni*, que han ocupado el sustrato y la mayoría de los tubos de *Mercierella enigmatica*. Es llamativo el hecho de la ocupación de *Polydora ligni* en los tubos de *Mercierella enigmatica*; se supone que la ubicación de la primera se produjo en tubos vacíos, luego de la finalización del ciclo de los serpúlidos. El análisis practicado sobre el sedimento de ambas zonas mostró un número importante de serpúlidos en el sistema interno, observándose en forma rara en los paneles externos.

Durante el quinto mes de inmersión, los sustratos externos presentaron una cubierta formada principalmente por tubos de *Mercierella enigmatica*. Esta especie ocupó en este período parte de los tubos, dejando otros vacíos. *Polydora ligni* estuvo representada con menor abundancia que durante el mes anterior, no observándose una ocupación de los tubos de los serpúlidos como la descrita con anterioridad. En el nivel B externo se observó un desarrollo de algas verdes del género *Ulva*, reduciendo su número hacia los niveles inferiores. Otras especies identificadas con una frecuencia significativa fueron cirripedios de la especie *Balanus amphitrite*, que se ubicaron con preferencia en el nivel superior externo. En segundo lugar se observaron briozoos de la especie *Cryptosula pallasiana* colonizando todos los niveles externos, presentando una mayor abundancia en los inferiores. El sistema interno no ha tenido una colonización ni un de-

sarrollo acorde con lo esperado para este período, característica que se repitió durante el sexto, séptimo y octavo mes de acumulación. La falta de fijación sobre estas superficies fue debida a la ubicación de los sistemas citados en un canal con ausencia de flujo continuo de agua, no pudiendo preverse esta contingencia.

En el sexto mes de inmersión se pudo observar un desarrollo de *Balanus amphitrite* en el nivel superior de la zona externa, cubriendo casi la totalidad de la superficie de fijación. Esta especie colonizó y se desarrolló en los niveles inferiores pero con una significativa disminución en su número. *Mercierella enigmatica* fue uno de los organismos dominantes en los niveles inferiores externos, dominancia que estuvo compartida en esta oportunidad con el gran desarrollo observado en las colonias de *Cryptosula pallasiana*, las cuales han cubierto a los serpúlidos en gran parte de la superficie. En el nivel D externo se observó la fijación de tunicados coloniales de la especie *Botryllus schlosseri* e hidrozooos pertenecientes a la especie *Tubularia crocea*, con una escasa frecuencia de colonización. El sistema interno presentó un desarrollo reducido, observándose muy pocos organismos sobre los sustratos. Las especies presentes fueron *Mercierella enigmatica* y tunicados del género *Ciona*, presentando densidades mínimas. Las causas de este fenómeno se detallaron anteriormente.

Durante el séptimo mes, la comunidad en la zona externa no ha producido grandes cambios, presentando un panorama similar al observado el mes anterior. Los briozoos incrustantes se han desarrollado en forma abundante en los niveles inferiores al igual que *Tubularia crocea*, que ha cubierto gran parte de la superficie del nivel D externo. Los paneles internos no sufrieron cambios en su constitución, observándose únicamente a *Mercierella enigmatica* y *Ciona* sp. como principales organismos integrantes de la comunidad.

En forma similar a lo observado durante el período anterior, el desarrollo de la comunidad durante el octavo mes de inmersión no ha variado significativamente. El esquema de distribución observado durante varios meses continúa manteniéndose. Los cirripedios distribuidos principalmente en el nivel superior externo han presentado gran parte de sus exoesqueletos vacíos, lo que indica la finalización del ciclo de esta especie, que ha colonizado los sustratos en los meses de enero/febrero. Los niveles inferiores externos presentaron una cubierta uniforme, compuesta principalmente por serpúlidos, briozoos incrustantes e hidrozooos. Los paneles internos presentaron una mínima colonización, observándose en forma escasa algunos ejemplares de *Mercierella enigmatica* y *Ciona* sp.

Durante el noveno mes de inmersión, el sistema externo presentó una mínima evolución en su desarrollo. *Mercierella enigmatica*, *Cryptosula pallasiana* y *Tubularia crocea* continuaron siendo las especies mejor representadas. Los cirripedios, vivos y muertos, ocuparon los niveles superiores con fijaciones aisladas en el nivel in-

ferior. Los paneles internos han presentado un cambio radical en su composición, ya que su ubicación durante este mes y los períodos subsiguientes fue realizada en un canal que no estuvo sujeto a interrupciones en la circulación de agua. Las superficies tuvieron en *Mercierella enigmatica* al organismo más abundante, cubriendo la totalidad de los niveles. *Tubularia crocea* se ha distribuido en forma homogénea sobre los paneles, no observándose una estratificación como lo acontecido en la zona externa. Las colonias de *Cryptosula pallasiana* se desarrollaron con menor abundancia que en el sistema externo. Los cirripedios ocuparon preferentemente los niveles inferiores y al igual que los briozoos incrustantes su frecuencia fue menor que la observada en la zona externa.

En el décimo mes de inmersión se ha producido en los paneles externos el máximo desarrollo de la comunidad, observándose valores de biomasa muy superiores a los registrados en la zona durante estudios previos (5). Un desarrollo inusitado de la población de *Mercierella enigmatica*, la que llegó a constituir agrupaciones de organismos de más de 6 cm de espesor sobre los sustratos artificiales, fue la causa de los altos valores de biomasa registrados. El sistema interno no presentó una diferencia notable respecto del período anterior, siendo *Mercierella enigmatica*, *Cryptosula pallasiana*, *Tubularia crocea* y *Balanus amphitrite* las especies mejor representadas.

Durante el decimoprimer mes de inmersión la comunidad en la zona externa ha cumplido su ciclo, observándose el desprendimiento de *Mercierella enigmatica* y de los epibiontes relacionados a sus tubos, produciendo valores de biomasa muy inferiores a los registrados durante el décimo mes. Hidrozoos de la especie *Gonothyrea loveni* han recolonizado los niveles inferiores externos presentando una abundancia significativa en su fijación. En los paneles internos se observó una comunidad similar a la desarrollada durante los dos meses precedentes, sin presentar variables de significación. Se observó una zonación en la especie *Cryptosula pallasiana* la que produjo un aumento en su densidad hacia los niveles inferiores. A diferencia de lo observado en los paneles externos, donde *Gonothyrea loveni* era el hidrozoo dominante, en la zona interna fue *Tubularia crocea* la especie más abundante, coincidiendo con lo observado en estudios previos.

El decimosegundo y último mes de permanencia en el agua de los sistemas testigo, presentó una disminución en los valores de ambas zonas en comparación con lo observado durante los meses previos, indicando una continuación en el desprendimiento de los organismos constitutivos de la comunidad. La zona externa se caracterizó por un desarrollo de *Enteromorpha* sp. en el panel superior y *Gonothyrea loveni* sobre los niveles inferiores. Una nueva colonización de *Polydora ligni* se observó durante este período principalmente en los niveles inferiores externos, señalando una presunta recolonización de los sustratos experimentales. El sistema

Interno no tuvo cambios significativos en su composición, encontrándose en *Mercierella enigmatica*, *Cryptosula pallasiana* y *Tubularia crocea* a los organismos mejor representados en las superficies de fijación.

---

## ANALISIS DE MUESTRAS DE PLANCTON

---

Como complemento del estudio sobre los paneles testigo, se colectaron muestras de plancton; los muestreos fueron realizados mensualmente. Los lugares en los cuales se obtuvieron las muestras fueron los siguientes: a) toma de agua, donde se realizaron corridas horizontales en superficie y verticales, y b) condensadores, en los cuales se filtró un determinado volumen de agua en la entrada del condensador.

La razón principal que llevó a la realización de estos análisis es que gran parte de los organismos del macrofouling pasan sus estadios larvales en el plancton, por lo cual el estudio del mismo permitió relacionar esta etapa con el desarrollo posterior sobre los sustratos artificiales. A su vez se pudo observar que un número importante de especies de diatomeas que habían sido registradas sobre los paneles testigo estaban también presentes en el plancton (Tablas I y II).

Considerando en primer término a las diatomeas, se pudo determinar un total de 33 géneros y más de 44 especies, de las cuales un 63,7 % fue registrado sobre los sustratos artificiales.

Se hará referencia a aquellas especies que han sido observadas en el plancton y en los paneles simultáneamente, con el fin de poder realizar las comparaciones respectivas.

### *Achnanthes longipes*

La presencia de esta diatomea en el plancton fue registrada solamente en el mes de enero. Si se compara el ciclo de fijación de este organismo en los sustratos artificiales (Fig. 4) con lo ocurrido en el plancton, confirmamos los hábitos típicamente bentónicos que la caracterizan, ya que está presente a lo largo de todo el año en los paneles experimentales. Su presencia en el plancton durante el mes de enero se relacionó directamente con la abundante colonización registrada durante febrero en el nivel superior del sistema externo, disminuyendo su número a partir del citado mes sobre los paneles y desapareciendo completamente de la comunidad planctónica, (Tabla II).

### *Coscinodiscus* spp.

Las especies pertenecientes a este género suelen tener hábitos de vida variables. Muchas son típicamente planctónicas, otras pueden encontrarse tanto en el plancton como en el bentos, mientras que otras son típicamente bentónicas. Los representantes de este género en la zona no han sido identificados a nivel específico, por lo cual no puede asegurarse a qué grupos pertenecen. En el presente caso se considera al género en forma global.

La presencia en el plancton de estos organismos ha sido registrada a lo largo de todo el año, coincidiendo en gran medida con lo ocurrido sobre los sustratos artificiales, en los que se ha observado durante todo el período, sin presentar claras preferencias por ninguno de los meses en particular.

### *Licmophora abbreviata*

Esta especie ha sido considerada típicamente bentónica, actuando como epibionte de numerosos organismos animales y vegetales. Durante los muestreos realizados en la zona se la pudo identificar en el plancton durante diciembre, enero y marzo. Si se compara su ciclo de fijación para los paneles testigo con lo observado en la comunidad planctónica, se encuentra una clara relación entre ambos, ya que su presencia en los sustratos artificiales se produjo a continuación de haber sido identificada en el plancton. El registro de esta especie estuvo restringido a la estación estival, luego de la cual no se la volvió a observar en ninguna de las comunidades analizadas.

### *Melosira granulata*

La presencia de esta especie, típica de aguas dulces y salobres, en el plancton local, no ha configurado un ciclo definido, abarcando seis de los doce meses de estudio. Al observar el ciclo de fijación de este organismo sobre los sustratos artificiales (Fig. 4) tampoco se conoce un claro período de colonización, iniciándose el mismo a partir del mes de octubre, al igual que en el plancton y extendiéndose hasta mayo con algunas interrupciones. En general, la presencia de *Melosira granulata* en ambas comunidades abarca períodos similares, salvo en junio y agosto, donde esta especie se registró únicamente en el plancton.

### *Melosira moniliformis*

La presencia en el plancton de esta diatomea se limitó a los meses de primavera, fines del otoño e invierno, no siendo registrada durante el verano. Realizando las comparaciones entre las comunidades planctónica e incrustante (Fig. 5) se observa una falta de correlación en la presencia de este organismo, ya que la época de mayor fijación sobre los paneles ha correspondido al verano, estación en la cual ha desaparecido del plancton. Esta característica hace suponer que esta especie produce cambios en su habitat a lo

a lo largo del año.

*Navicula* spp.

El registro de este género en la comunidad planctónica de la zona reviste singular importancia por tratarse de uno de los más frecuentemente registrados sobre los paneles testigo. Si se compara la frecuencia de aparición en ambas comunidades, puede observarse que es en el fouling donde se encuentra con mayor abundancia y con un período de colonización que abarca todo el año; en el plancton se la observó únicamente durante los meses de octubre, enero y febrero. Esta característica está indicando los hábitos bentónicos de las especies de este género en Puerto Quequén, incursionando en el plancton en raras ocasiones.

*Nitzschia closterium*

Esta especie ha estado presente en el plancton local únicamente durante el mes de enero, no configurando un ciclo significativo. Algo similar ha sucedido en los sustratos artificiales, donde esta diatomea se observó durante el verano en forma escasa y con apariciones ocasionales durante el resto del año.

*Nitzschia sigma*

La presencia de esta diatomea en el plancton local, ha sido esporádica, sin observarse una predilección especial por épocas determinadas. Se registró durante los meses de octubre, diciembre, mayo y agosto.

La comparación con los sustratos artificiales muestra una anticipación en la aparición de esta diatomea en la comunidad planctónica durante los primeros meses del estudio, luego de lo cual coloniza los paneles experimentales, desapareciendo del plancton. Su registro posterior durante los meses de mayo y agosto coincide con su presencia en el fouling, aunque con una clara disminución en los niveles inferiores.

*Pleurosigma normanii* + *P. decorum*

Las dos especies que componen este género han sido observadas en el plancton local, prevaleciendo la primera en cantidad de meses presentes y abundancia en los muestreos. Considerando al género en forma global y realizando las comparaciones entre ambas comunidades relevadas, se observa una pequeña preferencia por el plancton, confirmada recientemente por estudios realizados sobre esta comunidad en la zona de Mar del Plata, donde estas especies se han registrado en forma significativa.

*Synedra ulna*

Esta especie se ha registrado en el plancton local a lo largo de casi todo el año de muestreo, con excepción del mes de febre-

ro. El género *Synedra* ha estado también presente en las comunidades incrustantes a lo largo de todo el año (Fig. 6), si bien no ha sido determinada la especie.

#### *Thalassiosira* sp.

Este género, de hábitos típicamente planctónicos, ha estado presente en la zona durante la mayor parte del año, a excepción de los meses de febrero, marzo y abril. Su presencia en el fouling ha sido escasa, apareciendo en número significativo sólo en noviembre y diciembre; presenta una baja frecuencia de colonización durante el resto del año (Fig. 6).

En la Tabla II se observa un número importante de especies de diatomeas que no han sido incluídas en estos comentarios; la razón de esta omisión es que la mayoría poseen hábitos típicamente planctónicos, siendo su presencia en el fouling poco significativa o nula, no pudiendo realizarse en consecuencia las comparaciones respectivas.

Con referencia a las larvas y juveniles de los organismos pertenecientes al macrofouling, todos los grupos observados en el plancton han tenido en etapas posteriores de su desarrollo representantes en la comunidad incrustante. La individualización a nivel específico de las larvas de estos grupos no ha sido realizada por ser extremadamente engorrosa su clasificación.

El análisis estará centrado, en consecuencia, en aquellos organismos que, al igual que lo realizado con las diatomeas, hayan presentado en el fouling una frecuencia de colonización lo suficientemente significativa para justificar la representación gráfica de sus ciclos de fijación.

#### *Poliquetos*

Las larvas de este grupo han estado presentes en el plancton a lo largo de todo el estudio, no ocurriendo lo mismo con las dos especies más importantes registradas sobre los sustratos artificiales, como son *Mercierella enigmatica* y *Polydora ligni* (Fig. 8), las que han presentado períodos estacionales en su fijación. Esta característica se observa preferentemente en *Mercierella enigmatica*, cuyo ciclo de colonización se ha extendido entre diciembre y abril, desapareciendo de los sustratos una vez transcurrido dicho lapso. *Polydora ligni* presenta también un claro ciclo estacional, pero su presencia sobre los paneles se mantiene en forma rara e irregular a lo largo del resto del estudio. Durante la primavera recomienza el ciclo de fijación, observándose también la presencia de una mayor abundancia de larvas en el plancton.

#### *Pelecípodos*

La presencia de estadfos larvales de moluscos pelecípodos en el plancton ha coincidido en gran medida con lo observado sobre los sustratos experimentales (Fig. 8). El ciclo de fijación de *Mytilus*

*platensis* + *Brachydontes rodriguezi* ya ha sido comentado con anterioridad en este trabajo. Puede observarse que en líneas generales existen claras coincidencias con lo determinado en el análisis de la comunidad planctónica. En esta última fue octubre el mes durante el cual se han identificado las primeras larvas, repitiéndose tal observación durante febrero/abril y julio/agosto. Comparando lo expuesto con la presencia de juveniles en la comunidad incrustante (Fig. 8), puede apreciarse la relación existente entre ambas comunidades. El conocimiento de los períodos de aparición a lo largo del año de las formas larvales y juveniles de estas especies es básico para poder instrumentar los métodos de control adecuados, ya que las formas de ataque siempre se dirigen hacia los estadios iniciales de su desarrollo.

### *Copépodos*

Este grupo, por su abundancia, es uno de los más importantes dentro de los crustáceos, observados en las comunidades incrustantes y en el plancton. Su presencia en ambos (fig. 7) abarca todo el período de estudio, si bien resulta casi imposible reconocer en el plancton las formas larvales de las especies de hábitos bentónicos.

### *Isópodos*

Dentro de este grupo se han considerado los estadios juveniles de distintas especies presentes en la zona. La existencia de estos organismos en el plancton fue ocasional, observándolos únicamente durante enero y abril.

### *Anfípodos*

Al igual que con el grupo anterior, los organismos identificados fueron las formas juveniles de especies presentes en las comunidades incrustantes, no presentando un claro ciclo en el plancton. Se identificaron en los meses de noviembre, diciembre y agosto.

### *Cirripedios*

Las larvas de este grupo se identificaron entre noviembre y abril, con una reaparición en setiembre. Si realizamos las comparaciones con lo ocurrido sobre los sustratos artificiales (Fig. 9) puede observarse que su presencia en el plancton está anticipada en dos meses, ya que recién en diciembre se produce la colonización de los sustratos artificiales. La presencia de larvas en el mes de setiembre indicaría probablemente el inicio de un nuevo ciclo de fijación.

### *Decápodos*

La observación de estadios larvales en el plancton local estuvo restringida al período octubre/marzo, con una nueva aparición en setiembre, luego del invierno. Este ciclo se superpone en tres meses

(noviembre, febrero y marzo) con la presencia de individuos en los paneles experimentales (Fig. 9).

---

## ANALISIS DE LA AFINIDAD ENTRE LAS MUESTRAS OBTENIDAS.

---

En base a la identificación de los componentes de la comunidad en cada una de las muestras estudiadas y considerando a su vez las dos zonas de ensayo, externa e interna, fue posible realizar una evaluación sobre el grado de afinidad entre las muestras a lo largo del año de estudio.

Para ello se aplicó el coeficiente de comunidad (C.C.) de Jaccard (<sup>9</sup>, <sup>11</sup>), ya que el mismo es el que mejor se adapta a la metodología adoptada en este trabajo. La aplicación de dicho coeficiente se efectuó en una primera etapa sobre la totalidad de las especies registradas en el microfouling y en el macrofouling. Posteriormente se analizaron por separado las especies componentes del micro y macrofouling a los efectos de detectar si existía una respuesta ecológica similar entre ambos componentes.

Con los datos obtenidos se confeccionaron diagramas de "trellis" (<sup>11</sup>) (Fig. 16, 18 y 20), consignando los valores numéricos en un sector del mismo y símbolos equivalentes en otro. Los intervalos de afinidad y el porcentaje general de muestras que corresponden a cada uno de ellos figuran en el cuadro siguiente:

---

Intervalos de afinidad %	Figura 16 % de casos en el micro y macrofouling	Figura 18 % de casos en el microfouling	Figura 20 % de casos en el macrofouling
60-100	4	9	5
40 - 59,9	52	55	41
20 - 39,9	43	36	51
10 - 19,9	1	-	3
1 - 9,9	-	-	-

---

En el mismo se indica a cuál de los diagramas pertenecen.

El agrupamiento de las muestras en los diagramas fue realizado no en base a los índices de afinidad similares, sino que en forma estacional se dividieron los diagramas en tres campos cada uno. De esta



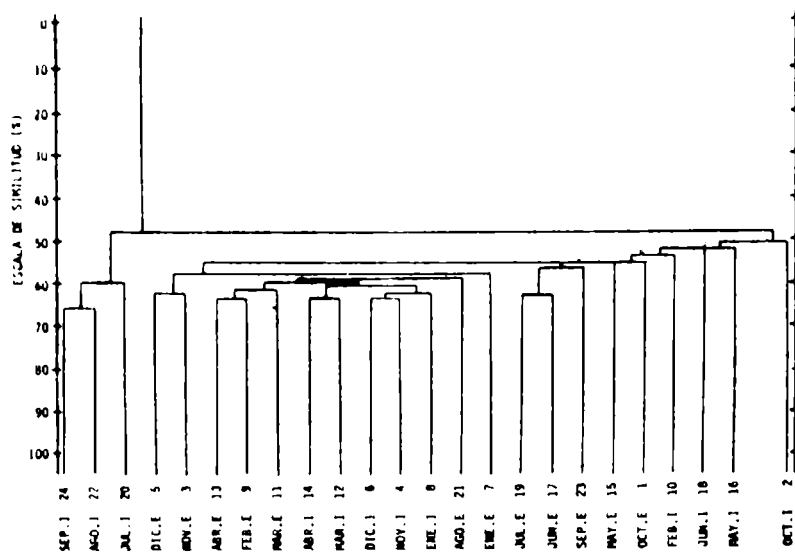


Fig. 17.- Análisis de agrupación en base al C. C. de Jaccard , considerando el total de las especies de la comunidad

los dendrogramas consta la totalidad de los muestreos realizados en ambas zonas de estudio y sobre las ordenadas una escala porcentual que indica la afinidad existente entre ellos, ubicándose los valores más altos en la base de la misma.

a) AFINIDAD ENTRE LAS MUESTRAS CONSIDERANDO EN FORMA CONJUNTA LAS ESPECIES COMPONENTES DEL MICRO Y MACROFOULING (Fig. 16)

#### Afinidad entre muestras externas

Los valores de afinidad se han distribuido de la siguiente manera:

60 - 100 %	8 % de los casos
40 - 59,9 %	80 % de los casos
20 - 39,9 %	12 % de los casos

El intervalo 40-59,9 % engloba a la mayoría de los valores calculados y es el rango de afinidad que tipifica en términos generales a las muestras externas. Los valores de máxima afinidad están presentes en un bajo porcentaje relacionando muestras de invierno, otoño y primavera, respectivamente. La mínima afinidad se observa básicamente en la comparación de setiembre con la mayor parte de las muestras anuales, lo que indicaría que dicho mes posee una caracterización particular, al menos durante este período de estudio.

#### Afinidad entre muestras internas

La afinidad entre las muestras internas presentó una disminución en sus valores generales con respecto a lo observado en la zo-



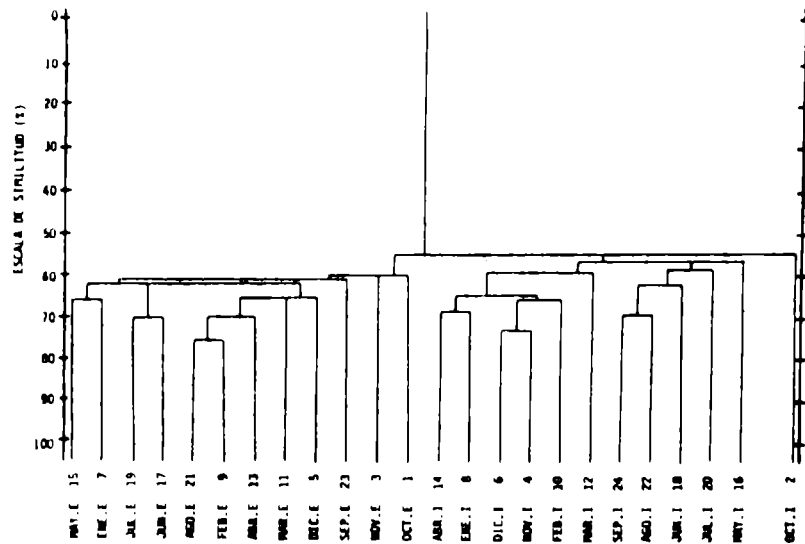


Fig. 19.- Análisis de agrupación en base al C. C. de Jaccard considerando las especies del microfouling

Sin embargo se mantiene una distribución de afinidades equilibradas con algunos pares de muestras con altos valores dados principalmente por aspectos estacionales. Los meses que han presentado una baja afinidad son en este caso los de fines del invierno. Analizando el mes de febrero encontramos bajos valores de afinidad en casi todas sus comparaciones, hecho atribuible a la ubicación del sistema en un canal carente de circulación de agua y por ende a una alteración en la formación de la comunidad.

#### *Afinidad entre muestras externas/internas*

La comparación entre las dos zonas de estudio es la que presenta valores de afinidad más bajos:

60 - 100 %	1 % de los casos
40 - 59,9 %	42 % de los casos
20 - 39,9 %	57 % de los casos

Lo expuesto en cierta medida era de esperar, dado que las condiciones ambientales de ambas zonas difieren notablemente y es por ello que el mayor porcentaje de muestras queda enmarcado en el intervalo 20 - 39,9 %, siguiéndole en un porcentaje menor la afinidad inmediata superior. El mayor valor de afinidad se observó en un sólo par de muestras, pertenecientes al final del verano.

Complementando este análisis con el respectivo dendrograma (Fig. 17), puede observarse que las agrupaciones de mayor afinidad registradas en el diagrama de "trellis" se repiten en el dendrograma, configurando grupos de muestras correspondientes a fechas próximas de muestreo y a igual zona de origen (externa o interna). Finalmente, se observa que la afinidad entre las muestras externas

e internas resulta baja al igual que lo registrado en el diagrama de "trellis".

#### b) AFINIDAD ENTRE LAS MUESTRAS CONSIDERANDO LAS ESPECIES COMPONENTES DEL MICROFOULING (Fig. 18)

##### *Afinidad entre muestras externas*

Los valores de afinidad entre las muestras externas se presentan de la siguiente manera:

60 - 100 %	24 % de los casos
40 - 59,9 %	65 % de los casos
20 - 39,9 %	11 % de los casos

Esta distribución evidencia una afinidad general alta, en donde el intervalo 40-59,9 % caracterizaría en forma general a las muestras, pero existiendo un alto porcentaje de afinidades máximas, principalmente en verano/otoño y en otros meses del año. Mediante el análisis de cada uno de los meses en forma individual, se pudo determinar que febrero, en su comparación con el resto de los meses, presenta los valores más altos de afinidad, siendo setiembre el mes correspondiente a los valores más bajos.

##### *Afinidad entre las muestras internas*

Las muestras internas han presentado valores de afinidad menores en comparación con lo analizado en la zona externa:

60 - 100 %	12 % de los casos
40 - 59,9 %	53 % de los casos
20 - 39,9 %	35 % de los casos

Puede observarse que el conjunto general de muestras está caracterizado por el intervalo 40-59,9 %, si bien hay una reducción en la cantidad de casos de máxima afinidad con respecto al caso anterior. Analizando los meses en forma individual se observaron grandes diferencias con respecto a iguales períodos en las muestras externas. Por ejemplo el mes de febrero presenta valores de afinidad mucho más bajos en comparación con el mismo mes en la zona externa, debido principalmente a la falta de circulación de agua en el canal donde se hallaba ubicado el sistema. En este caso ha sido el mes de diciembre el que ha presentado los valores de afinidad mayores durante el año de estudio, siendo el mes de setiembre, al igual que lo observado en la zona externa, el mes que presentó los valores más bajos.

##### *Afinidad entre muestras externas/internas*

Los valores de afinidad entre las dos zonas de estudio han estado ubicados exclusivamente entre dos rangos:

40 - 59,9 %	51 % de los casos
20 - 39,9 %	49 % de los casos

Estos valores indican un descenso aún mayor en la afinidad en comparación con lo analizado para ambas zonas por separado.

La muestra perteneciente al mes de marzo de la zona interna fue la que presentó una mayor afinidad con las externas y la muestra de mayo externa la que ha presentado mayor afinidad con aquéllas internas. Los meses de menor afinidad correspondieron en ambas zonas a los de invierno y principio de primavera, haciendo la salvedad de febrero (zona interna), por las razones ya expuestas.

En el dendrograma respectivo (Fig. 19) se observa la formación de dos claros patrones de afinidad. El primero de ellos agrupa a los muestreos externos y el segundo a los internos. Esta diferenciación en dos grupos coincide en gran medida con lo observado en el análisis de las muestras, ya que la mayoría de las especies identificadas en el microfouling han pertenecido al grupo de las diatomeas. Las condiciones de iluminación diametralmente diferentes entre ambas zonas de estudio y la preferencia de zonas iluminadas por parte de las diatomeas sería el principal factor que ha influido en el agrupamiento observado. A su vez aparecen subdivisiones de estos grandes grupos que asocian las muestras de más afinidad observadas en el diagrama de "trellis".

#### c) AFINIDAD ENTRE LAS MUESTRAS CONSIDERANDO LAS ESPECIES COMPONENTES DEL MACROFOULING (Fig. 20)

##### *Afinidad entre muestras externas*

Las muestras externas han presentado valores de afinidad que se han ubicado dentro de los siguientes intervalos:

60 - 100 %	3 % de los casos
40 - 59,9 %	45 % de los casos
20 - 39,9 %	52 % de los casos

Como puede observarse, la caracterización general de las muestras está dada por valores bajos e intermedios de afinidad, no observándose agrupamientos importantes de rango alto de afinidad. Tampoco se pudo determinar con claridad un mes que presente una afinidad significativa con los restantes, a diferencia de lo observado durante el análisis del microfouling.

##### *Afinidad entre muestras internas*

Los valores de afinidad en este caso han estado distribuidos de la siguiente forma:

60 - 100 %	8 % de los casos
40 - 59,9 %	39 % de los casos
20 - 39,9 %	50 % de los casos
10 - 19,9 %	3 % de los casos

En este caso están representados casi todos los intervalos de afinidad, caracterizando al conjunto el rango 20-39,9 %. En forma

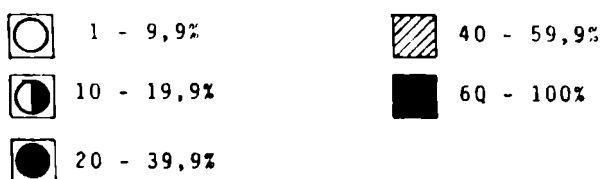
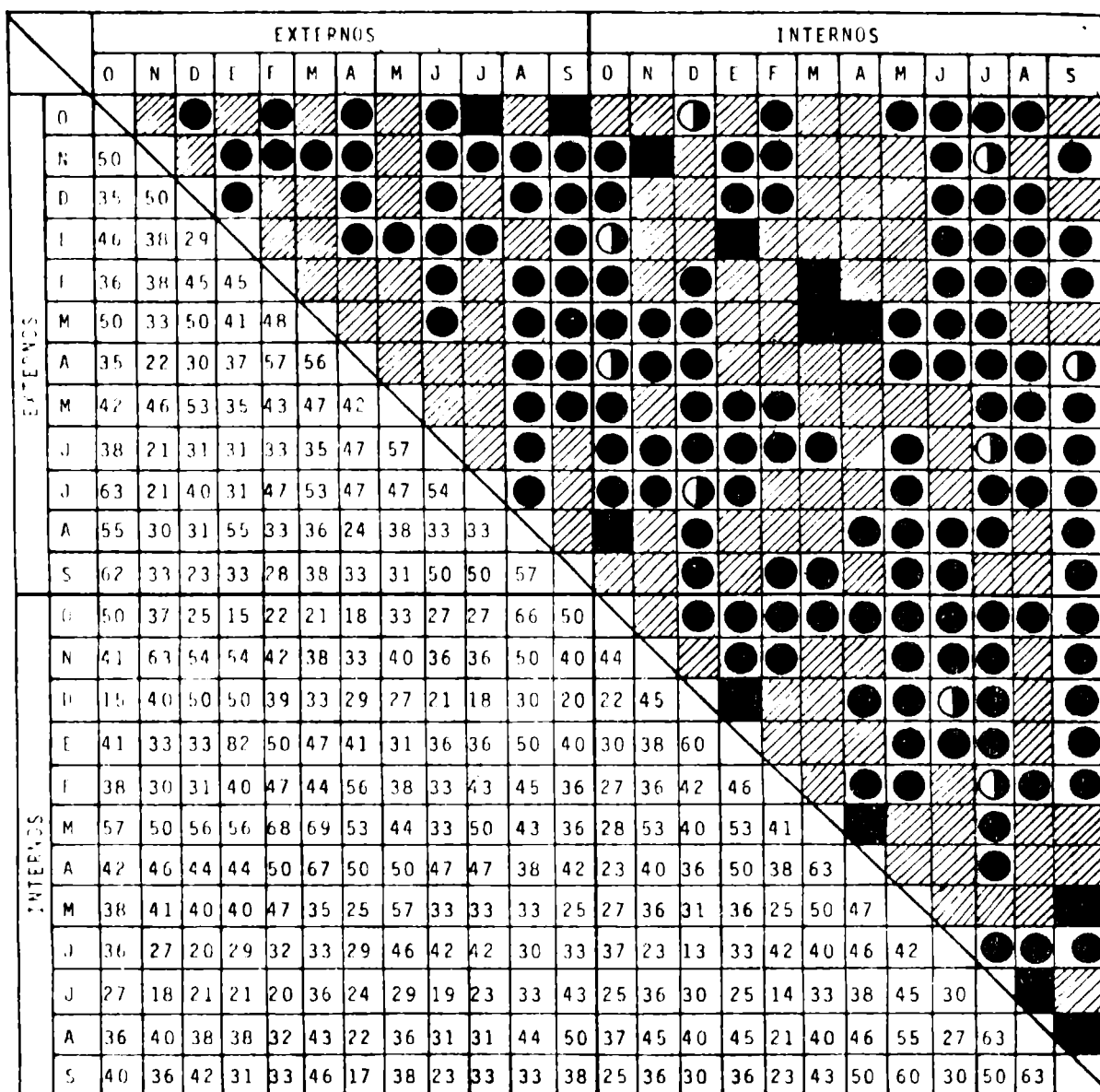


Fig. 20.- Diagrama de "trellis"; los valores fueron obtenidos aplicando el C. C. de Jaccard considerando las especies del macrofouling

similar a lo observado en la zona externa, en este sector no se ha podido identificar con claridad un mes que presente valores de afinidad significativos, en relación con el resto de las muestras.

*Afinidad entre muestras externas/internas*

Los valores de afinidad observados en la comparación entre las muestras de ambas zonas de estudio estuvieron situados entre los

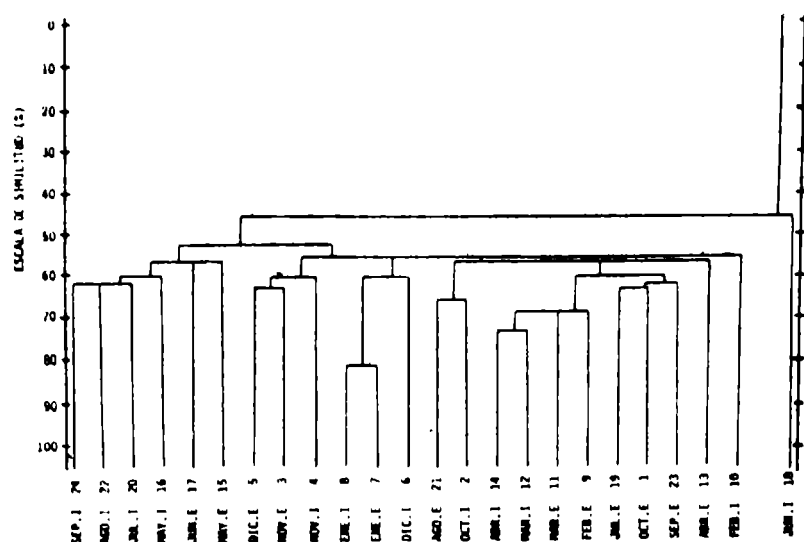


Fig. 21.- Análisis de agrupación en base al C. C. de Jaccard considerando las especies del macrofouling

siguientes intervalos:

60 - 100 %	4 % de los casos
40 - 59,9 %	40 % de los casos
20 - 39,9 %	51 % de los casos
10 - 19,9 %	5 % de los casos

Al igual que en el caso anterior, la caracterización de estas muestras está dada por el rango 20-39,9 %, siguiéndole en importancia valores de afinidad intermedios. Los valores de máxima y mínima afinidad se observaron en muy bajos porcentajes.

Analizando el dendrograma respectivo (Fig. 21) no se observa con claridad la formación de grupos de muestras. A diferencia de lo señalado en el dendrograma correspondiente al microfouling, donde la causa principal de agrupamiento era la ubicación de los sistemas experimentales (zonas externa e interna), en este caso las muestras tienden a agruparse en base a la época en que se las ha obtenido. Es así que los grupos se han conformado en forma general por muestreos cercanos en el tiempo y no por las características propias de las dos áreas de estudio.

#### CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA AFINIDAD ENTRE LAS MUESTRAS

Mediante el análisis general de los diagramas de "trellis" y dendrogramas respectivos, surgieron diferencias en el agrupamiento de las muestras obtenidas durante el año de ensayos.

Considerando en primer término los patrones de agrupamiento entre las muestras, se pueden determinar dos tendencias con un al-

to grado de significación.

La primera de ellas es el agrupamiento de las muestras según su origen (externa o interna), observándose esta disposición en los dendrogramas correspondientes al total de la comunidad (Fig. 17) y al microfouling (Fig. 19). La segunda tendencia es el agrupamiento en base a las fechas próximas de muestreo, presente también en el dendrograma general (Fig. 17) y en el correspondiente al macrofouling (Fig. 21).

Considerando que los resultados observados en el estudio del micro y macrofouling en forma conjunta se han producido por la interacción de ambos, centraremos nuestro análisis en una primera etapa en cada uno de los grupos por separado, para concluir con la revisión de la comunidad en su totalidad.

Mediante el análisis de los organismos identificados a lo largo del año en ambas zonas de muestreo, se pudo determinar que en cuanto al microfouling, un 36 % de los mismos se han registrado únicamente en la zona externa, 19 % en la interna y 45 % en ambas zonas. El valor observado en la zona interna sería factible de una disminución, ya que numerosos casos observados estuvieron presentes en forma ocasional.

Con respecto al macrofouling, los porcentajes calculados fueron los siguientes: 27 % correspondieron a la zona externa, 8 % a la interna y 65 % fueron comunes a ambas zonas de muestreo. Dichos porcentajes indican una mayor diferenciación para ambas zonas de muestreo al considerar el microfouling (45 % de los organismos comunes en ambas zonas), en contraposición a la mayor homogeneidad en la distribución de los componentes del macrofouling (65 % de los organismos en ambas zonas).

Esta diferencia en la colonización de los sustratos externos e internos por parte de los organismos del microfouling y del macrofouling, se observa al analizar su agrupación en los dendrogramas respectivos (Fig. 19 y 21). La principal causa en esta disposición es el requerimiento lumínico por gran parte de los componentes del microfouling (diatomeas) y la falta total de luz en la zona interna. Este requerimiento no se advierte en un gran número de organismos del macrofouling, por no existir una diversidad importante en sus componentes vegetales; por dicho motivo no se observaron grandes diferencias entre las muestras externas e internas de un mismo mes.

En la lista de organismos presentados a lo largo del año (Tabla I) también se puede observar que la mayoría de los componentes del macrofouling presentan un ciclo de colonización estacional, por lo cual esta situación ha influido sensiblemente en la agrupación de las muestras de distintos períodos del año. Esta característica es menos evidente en el microfouling, ya que sus organismos componentes presentan fluctuaciones en su grado de abundancia durante el período, pero en general su presencia sobre los sustratos artificiales

no se vió interrumpida en forma definitiva.

En el estudio del conjunto de la comunidad, se observa que éste es un componente de los dos anteriores descritos. Es por ello que en el caso de analizar únicamente la afinidad entre muestras, en base a la totalidad de la comunidad, se debe ser cauteloso en las generalizaciones; en virtud de las tendencias que puedan brindar el micro y el macrofouling en zonas de características ambientales diferentes, como son los circuitos de refrigeración de centrales termoeléctricas.

---

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

---

Al abarcar este estudio un número de puntos que excede la posibilidad de analizarlos conjuntamente, se los tratará individualmente a cada uno de ellos en el orden en que fueron expuestos en los capítulos precedentes.

### FACTORES AMBIENTALES

La temperatura del agua ha presentado una curva similar a la observada en estudios previos en la zona, observándose el valor máximo durante el mes de febrero (22°C) y el valor mínimo en julio (8,9°C).

Mediante los valores de salinidad registrados se pudo apreciar nuevamente las bruscas variaciones que tiene este factor en la zona, influenciado en forma directa por las fluctuaciones diarias de la marea y comportándose en términos generales como un típico ambiente estuarial.

El pH ha presentado valores normales semejantes a los observados en años previos, no detectándose por otra parte procesos de contaminación importantes.

### CICLOS DE FIJACION

Durante el presente estudio se graficaron en total 36 ciclos de colonización pertenecientes a los componentes más importantes del micro y macrofouling local.

#### a) Microfouling

##### *Crisofitas*

El grupo de las crisofitas es el más diversificado. Sobre un total de 27 géneros y más de 36 especies identificadas (Tabla 1) se han graficado los ciclos de 15 de ellas, por haber sido las más re-

representativas en la zona durante el estudio. El género *Navicula* ha sido el que presentó mayor abundancia durante el período, siguiendo en importancia *Achnanthes longipes*, *Melosira moniliformis* y *Synedra* spp., coincidiendo en gran medida con lo observado en los estudios previos (1977/78). Se observa en este grupo del microfouling una tendencia por colonizar en mayor medida la zona externa de muestreo, en virtud de los requerimientos lumínicos de estos organismos. Existe sin embargo un porcentaje de especies que se registran con preferencia en la zona interna.

Dentro del total de las especies graficadas, *Achnanthes longipes*, *Navicula* spp. y *Nitzschia sigma* son las que han presentado una mayor tendencia por colonizar los paneles más cercanos a la superficie.

### *Clorofitas*

Durante el presente estudio se han identificado tres géneros pertenecientes a este grupo, siendo *Enteromorpha* el más importante y observándolo durante todo el año con una marcada preferencia por los niveles superiores externos; en ningún momento ha sido registrado en la zona interna. La ubicación de este género dentro del microfouling se debió a que los organismos observados presentaron un escaso desarrollo, no alcanzando un tamaño significativo sobre los paneles mensuales.

El género *Scenedesmus* ha estado representado por dos especies, siendo *Scenedesmus quadricauda* la más frecuente; se la registró en ambas zonas de estudio.

### *Protozoos*

Se registró un total de ocho géneros, de los cuales *Zoothamnium* resultó ser el más importante a lo largo del ensayo, coincidiendo con lo observado en estudios previos.

### *Nematodes*

Este grupo no ha presentado grandes diferencias con respecto al estudio 1977/78, siendo el nivel B interno el que presentó una mayor colonización. Importante de remarcar es la gran resistencia de estos organismos a la contaminación por hidrocarburos, encontrándose en altas densidades inclusive en sustratos cubiertos con fuel oil.

### *Rotíferos*

El único género representado durante este estudio fue *Colurella*, a diferencia de lo ocurrido durante años previos, donde se pudo observar un número mayor de géneros pertenecientes a este grupo.

### *Copépodos*

Han conformado el grupo de crustáceos de mayor abundancia durante todo el estudio, coincidiendo con lo observado en años previos.

## b) Macrofouling

### *Hidrozoos*

Las dos especies de hidrozoos observadas en Puerto Quequén presentaron una clara diferenciación en cuanto a la preferencia por los lugares de muestreo. *Gonothyrea loveni*, presente en ambas zonas, mostró una marcada preferencia por la externa, a diferencia de *Tubularia crocea* que ha colonizado con mayor efectividad la zona interna. Esta característica se ha confirmado en las distintas inspecciones llevadas a cabo dentro de los canales de circulación.

### *Poliquetos*

Las dos especies que han presentado la mayor abundancia dentro de este grupo y durante el período que nos ocupa fueron *Mercierella enigmatica* y *Polydora ligni*. La primera presentó un ciclo estacional (noviembre/mayo) a diferencia de la segunda, que colonizó los paneles mensuales durante casi todo el año, pero con un período de mayor fijación durante el verano.

### *Briozoos*

La especie dominante durante este período fue *Cryptosula pallasiana*, la que se ubicó preferentemente en el nivel inferior de ambas zonas de muestreo.

### *Moluscos*

Durante este período fueron graficadas tres especies: *Brachydontes rodriguezi*, *Mytilus platensis* y *Tenellia pallida*. Las dos primeras constituyen las más perjudiciales para el normal funcionamiento del circuito de refrigeración de la Central Necochea. Su ciclo de fijación fue irregular pero se pudo confirmar el mes de octubre como uno de los más importantes del proceso de colonización.

### *Crustáceos*

Los crustáceos en el macrofouling han estado representados principalmente por cinco especies: *Sphaeroma* cf. *serratum*, *Corophium insidiosum*, *Balanus amphitrite*, *Cyrtograpsus altimanus* y *Cyrtograpsus angulatus*. De esta lista merece particular atención, por su acción perjudicial, *Balanus amphitrite*, que ha colonizado preferentemente los sustratos externos con un ciclo estacional que abarca desde enero hasta abril, coincidiendo con lo observado en 1977/78.

### *Tunicados*

Los tunicados han estado representados por dos especies; *Botryllus schlosseri* es la más importante. Su mayor abundancia fue registrada en el nivel inferior externo, sin que se la encontrara en forma similar en la zona interna.

## FLUCTUACIONES DE LA BIOMASA Y CORRELACION CON LA TEMPERATURA

Los valores de biomasa registrados sobre los paneles experimentales mensuales de Puerto Quequén han presentado una clara correlación con la temperatura del agua durante este período, a diferencia de lo observado durante estudios previos, en donde no pudo observarse claramente esta influencia.

La relación citada no sólo se intuye en base a los gráficos que relacionan biomasa con temperatura, sino que fue comprobada mediante el coeficiente de correlación "r" o "Momento producto de Pearson".

La biomasa registrada sobre paneles acumulativos presentó una total independencia con la temperatura del agua, observándose el valor máximo en el décimo mes de inmersión en la zona externa, llegando a 59,70 g/dm<sup>2</sup>. Este valor ha superado los observados en la zona en años previos y en otros puertos estudiados. Se llega a él por el inusitado desarrollo de *Mercierella enigmatica* que alcanzó un espesor superior a 6 cm en los niveles inferiores del sistema.

## EVOLUCION DE LA COMUNIDAD

El estudio de la evolución de la comunidad se ha realizado en base al análisis de los paneles acumulativos externos, esquematizando las principales etapas en los gráficos respectivos (Fig. 22, 23 y 24), los que contemplan a su vez los organismos que han caracterizado a cada una de ellas. La zona interna no se ha considerado en esta oportunidad por los inconvenientes registrados en el flujo de agua y que han influenciado en forma significativa en el normal desarrollo de la comunidad.

En líneas generales, la evolución de la comunidad a lo largo del año de estudio ha presentado estadíos similares en los tres niveles de profundidad estudiados. Dichas etapas en la evolución estuvieron caracterizadas por especies diferentes, en algunos casos según los requerimientos lumínicos de ellas y en otros por organismos comunes a los tres niveles. Como ejemplo de lo enunciado observamos que el alga *Enteromorpha* spp. se constituye en uno de los primeros organismos colonizadores de los niveles B y C (Fig. 22 y 23), a diferencia del nivel D (Fig. 24) donde es el hidrozoo *Gonothyrea loveni* el que ha cumplido ese rol.

A partir del mes de noviembre (segundo mes de inmersión) a la comunidad se incorporan nuevos grupos colonizadores, aumentando la diversidad específica en coincidencia con el aumento de la temperatura del agua por el comienzo de la temporada estival.

La composición de la comunidad presenta estabilidad a partir de marzo (sexto mes de inmersión) en los niveles B y D y desde mayo en el nivel C (octavo mes de inmersión). Esta estabilidad es referida únicamente a la diversidad de los grupos componentes, ya que

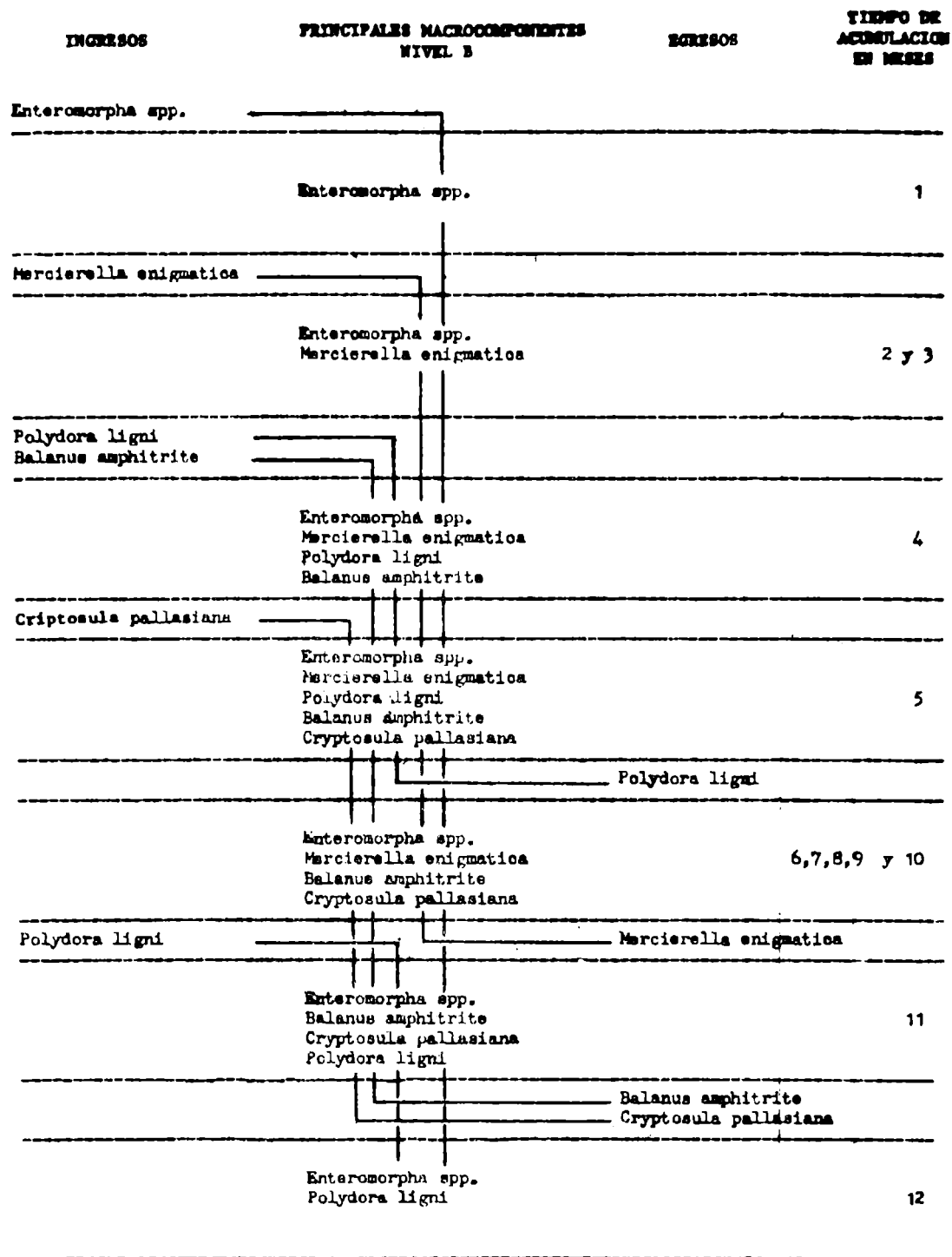


Fig. 22.- Esquematzación de las principales etapas del desarrollo de la comunidad en el nivel B externo

el desarrollo cuantitativo de ellos y en especial de la población de *Mercierella enigmatica* aumenta en forma continua hasta el mes de julio (décimo mes de inmersión, donde también se registran los máximos valores de biomasa (59,70 g/dm<sup>2</sup>).

A partir de julio se ha observado el comienzo del desprendimiento de los organismos, que se prolonga durante los meses de agosto y se-

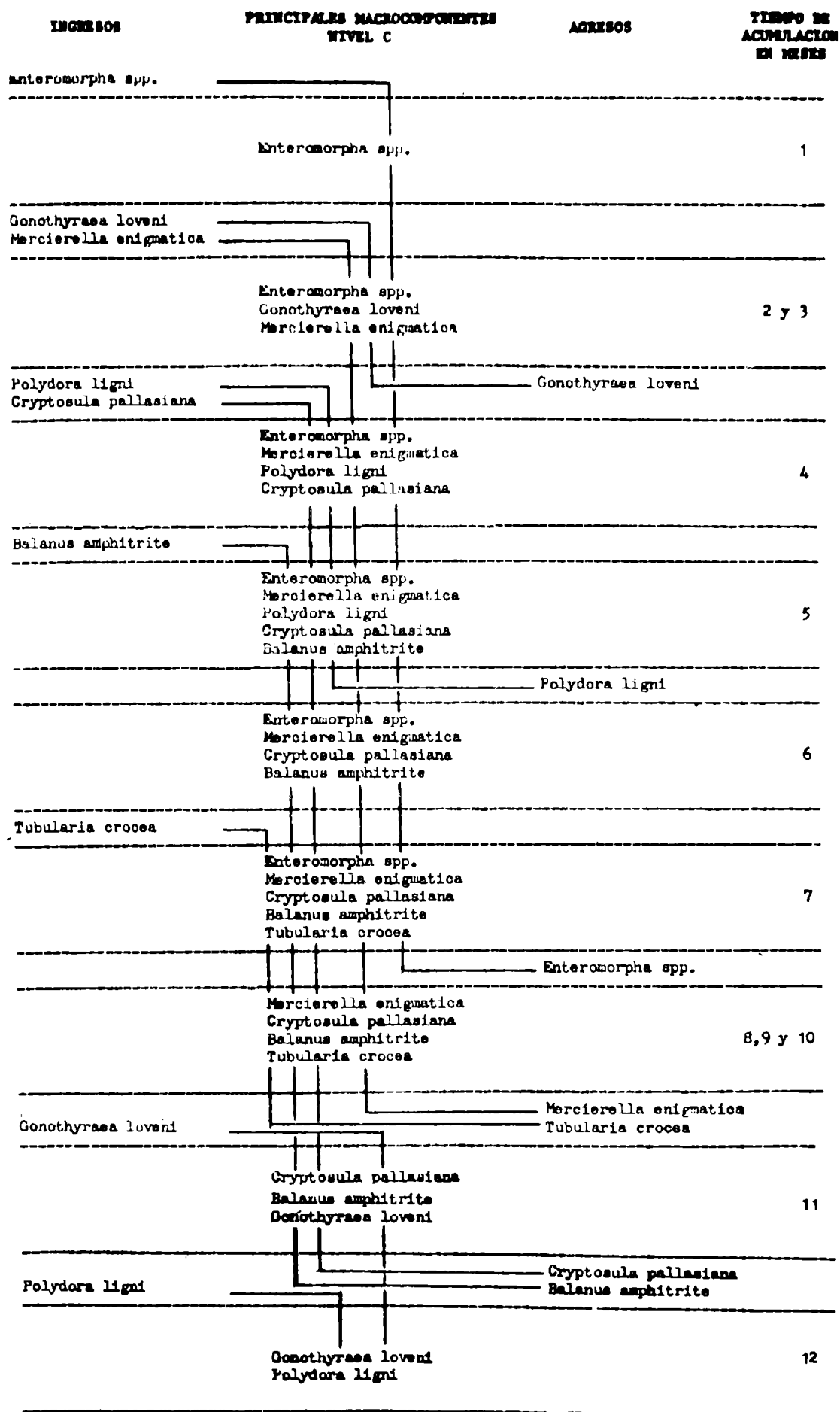


Fig. 23.- Esquematzación de las principales etapas del desarrollo de la comunidad en el nivel C externo

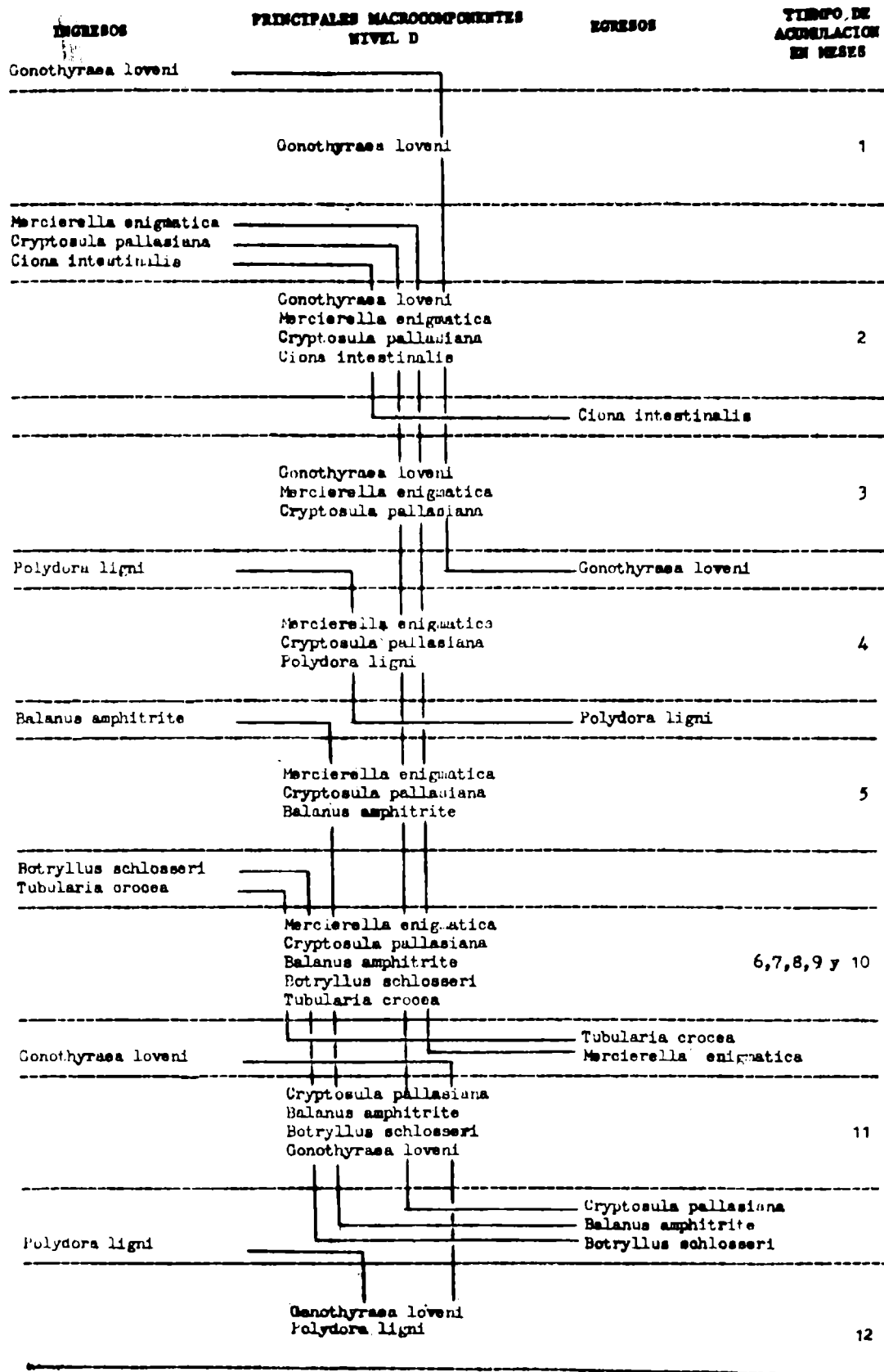


Fig. 24.- Esquematzación de las principales etapas del desarrollo de la comunidad en el nivel D externo

tiembre. Paralelamente a este desprendimiento se pudo registrar una nueva recolonización de los sustratos por especies observadas durante los primeros estadios de este estudio (*Enteromorpha* spp., *Polydora ligni* y *Gonothyraea loveni*), indicando el inicio de un nuevo período en el desarrollo de la comunidad incrustante de la zona.

Teniendo en cuenta la época durante la cual se llevó a cabo esta experiencia (octubre 1978/setiembre 1979) y el singular desarrollo de *Mercierella enigmatica* sobre los sustratos acumulativos, el tiempo insumido por la comunidad para llegar a su máximo desarrollo fue de 10 meses; a partir de ese momento se comenzó a registrar el desprendimiento de la misma y una recolonización de los sustratos.

#### PLANCTON

El análisis de las muestras de plancton ha permitido identificar una variedad de organismos que en muchos casos fueron observados en los paneles experimentales. Sobre un total de 33 géneros y más de 44 especies de diatomeas identificadas, el 63,7 % ha sido registrado en los paneles testigo.

Se pudieron identificar a su vez un porcentaje de formas larvales y juveniles de organismos que en su etapa adulta son constituyentes comunes de la comunidad incrustante local.

#### AFINIDAD ENTRE LAS MUESTRAS

En base a los diagramas de "trellis" y a los dendrogramas se pudo analizar la afinidad existente entre las muestras, detectándose las máximas afinidades entre las pertenecientes a zonas iguales de muestreo y valores menores al comparar muestras externas con internas. A su vez se detectan diferencias en el grado de afinidad al considerar en forma independiente el micro y el macrofouling con la comunidad en su conjunto.

Para análisis más detallados, que contemplen aspectos evolutivos de la comunidad y el estado de las diversas poblaciones, sería aconsejable aplicar índices que tuvieran en cuenta, además de la presencia, el número de individuos registrados. Es aconsejable a su vez que en los diagramas de "trellis" y en virtud del tipo de información que se desea obtener, mantener el orden de las estaciones y no realizar su agrupamiento, ya sea por métodos manuales o computacionales.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al personal de DEBA e INIDEP que colaboró en diversas formas en el desarrollo del presente estudio.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- (<sup>1</sup>) Bastida, R., 1971 a.- 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.
- (<sup>2</sup>) Bastida, R., 1971 b.- Las incrustaciones biológicas en las costas argentinas. La fijación mensual en el Puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. Corrosión y Protección (España), 2 (1), 21-37.
- (<sup>3</sup>) Bastida, R. y Brankevich, G., 1980.- Estudios ecológicos preliminares sobre las comunidades incrustantes de Puerto Quequén (Argentina). Proc. V Congreso Int. de Corrosión Marina e Incrustaciones, Barcelona, España, II, 113-138.
- (<sup>4</sup>) Bastida, R. y Brankevich, G., 1981.- Estudios ecológicos sobre las comunidades incrustantes de Puerto Quequén (Argentina). I. Características del microfouling. CIDEPINT-Anales, 199-231.
- (<sup>5</sup>) Bastida, R. y Brankevich, G., 1982.- Estudios ecológicos sobre las comunidades incrustantes de Puerto Quequén (Argentina). II. Características del macrofouling. CIDEPINT-Anales, 156-193.
- (<sup>6</sup>) Bastida, R., Spivak, E., L'Hoste, S. G. y Adabbo, H., 1977. Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. I. Estudio de la fijación sobre paneles mensuales, período 1971-72. Corrosión y Protección (España), 8 (8), 11-31.
- (<sup>7</sup>) Bastida, R., Trivi de Mandri, M., Lichtschein de Bastida, V. y Stupak, M., 1980.- Ecological aspects of marine fouling at the port of Mar del Plata (Argentina). Proc. V Congreso Int. de Corrosión Marina e Incrustaciones, Barcelona, España, II, 299-320.
- (<sup>8</sup>) Legendre, L. et Legendre, P., 1979.- Ecologie numérique. La structure des données écologiques. Univers. Du Québec, Paris, 252 pp.
- (<sup>9</sup>) Lie, U., 1979. Methods in quantitative syn-ecology. Memorias del seminario sobre ecología bentónica y sedimentación de la plataforma continental del Atlántico Sur. UNESCO 1979, 201-216.
- (<sup>10</sup>) Sokal, R. y Rohlf, F., 1979.- Biometría. Principios y métodos estadísticos en la investigación biológica. Blum Ed., España, 819 pp.
- (<sup>11</sup>) Stirn, J., 1981.- Manual of methods in aquatic environment research, FAO Fisheries Technical Paper (209), 1-70.
- (<sup>12</sup>) Sutherland, J. P. and Karlson, R., 1977.- Development and stability of the fouling community at Beaufort, North Carolina. Ecol. Monographs, 47, 425-446.

(<sup>1 3</sup>) Woods Hole Oceanographic Institution, 1952. Marine Fouling and its Prevention. U. S. Naval Inst., Annapolis, Maryland, 388 pp.



Cianofitas									
Chroococaceae indet.									+
Cianofitas indet.									
Clorofitas									
Enzetoicapha spp.									+
Pediastrum sp.									+
Scenedesmus acuminatus.									
Scenedesmus quadricauda									+
Rodofitas									
Galliumium sp.									+
PROTOZOOS									
Dinoflagelados									
Protocentrum sp.									+
Silicoflagelados									
Dityocha sp.									+
Ciliados									
Cochyrella sp.									+
Favella sp.									+
Lacymaria sp.									+
Zoothamnium sp.									+
Folliciliidae indet.									+
Acureta sp.									+
Rizópodos									
Bolivina sp.									+
CELENTERADOS (+CNIDARIOS)									
Hidrozoos									
Gonothyrea Loveni.									+
Tubularia crocea.									+
Antozoos									
Sagartentus bandae.									+
NEMATODES indet.									
ROTIFEROS									
ANELIDOS									
Columella sp.									
Halosydna sp.									
Marcobella enigmatica									+
Polydora ligni.									+
Phyllodoctidae indet.									+
Syllidae indet.									+
Errantia indet.									+

TABLA I (continuación)

Meses.....	D	N	D	E	F	M	J	J	A	S
Zona de muestreo.....	e	i	e	i	e	i	e	i	e	i
<b>BRIOZOOS</b>										
<i>Bugula flavellata</i> .....			+	+	+					
<i>Cryptosula pallasiana</i> ....					+	+				
<b>MOLUSCOS</b>										
<i>Brachydontes rodriguezii</i> +				+	+	+	+	+	+	+
<i>Mytilus platensis</i> .....	+									
<i>Tenellia pallida</i> .....		+								
<b>CRUSTACEOS</b>										
Copépodos harpacticoides...	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Isópodos										
<i>Idotea</i> sp.....										
<i>Sphaeroma</i> cf. <i>seviatum</i> ...			+	+	+	+				
Anfípodos										
<i>Conopthium insidiosum</i> .....	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Gammaridae indet.....	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Cirripedios										
<i>Balanus amphitrite</i> .....				+	+	+	+	+	+	+
Decápodos										
<i>Cyrtognapsus altimanus</i> +										
<i>Cyrtognapsus angulatus</i> ...										
<b>TUNICADOS</b>										
<i>Batryllus schlosseri</i> .....					+	+	+	+	+	+
<i>Ciona intestinalis</i> .....					+	+	+	+	+	+

TABLA II





*Este ejemplar se terminó  
de imprimir el día 20 de  
noviembre de 1984*

### **SERVICIOS CALIFICADOS QUE PRESTA EL CENTRO**

Estudios y asesoramiento sobre problemas de corrosión de materiales en contacto con medios agresivos.

Estudios y asesoramiento sobre protección de los mencionados materiales por medio de cubiertas orgánicas (pinturas), inorgánicas (silicatos) o metálicas (galvanizado, cromado, niquelado).

Estudios sobre protección de metales, maderas, hormigones, plásticos, etc., empleados en estructuras de edificios, puentes, diques, instalaciones industriales, instalaciones navales, etc.

Estudio de medios agresivos.

Asesoramiento sobre diseño de estructuras y selección de los materiales a utilizar.

Diseño de esquemas de protección de acuerdo a las diferentes condiciones de servicio.

Formulación de recubrimientos para protección de superficies y estructuras.

Suministro de información sobre tecnología de preparación de superficies metálicas y no metálicas.

Estudio de operaciones y procesos involucrados en la preparación de pinturas y revestimientos protectores.

Preparación, a requerimiento de usuarios, de pinturas en escala de laboratorio o de planta piloto.

Normalización, en casos especiales no cubiertos por IRAM.

Formación y perfeccionamiento de personal científico calificado.

Transferencia de conocimientos a la industria, organismos estatales, universidades, etc., a través del dictado de conferencias, cursos, etc.

### **SERVICIOS NO CALIFICADOS**

Control de calidad para la industria de pinturas (pigmentos, aceites, resinas, aditivos, etc.).

Control de calidad de pinturas, barnices y materiales para revestimiento, a requerimiento de fabricantes o usuarios.

Ensayos de resistencia a agentes corrosivos o de envejecimiento acelerado.

Control de calidad de materiales para señalización vial.

Suministro de documentación a través del servicio de reprografía del Centro.

Análisis de metales, cementos, cales y materiales para edificios, materiales refractarios y arcillas, minerales, etc.