

CIDEPINT

ANALES

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

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

1979

El Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas fue creado por convenio entre el Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas de la Provincia de Buenos Aires (LEMIT), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC).

Los objetivos fundamentales de su creación fueron los siguientes: obtener nuevos desarrollos tecnológicos relativos a pinturas y revestimientos protectores, particularmente en los aspectos que resulten 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 cinco 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 y estudios sobre incrustaciones biológicas y biodeterioro en medio marino.

CIDEPINT

ANALES

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

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

1979

1

2

3

GIDEPINT

COMITE DE REPRESENTANTES

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

DIRECTOR

Dr. Vicente J. D. Rascio

RESPONSABLES DE AREAS

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

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

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

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

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

Diagramación: Sra. Elba D. A. de Lacabe

Impresión: Empresa Argentina Multimac Com. Ind. Fin. S. A.

Editor: CIDEPINT (LEMIT-CONICET-CIC)
52 entre 121 y 122
1900 - La Plata
Argentina

- pág. 1 ESTUDIO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES SOBRE CARENAS DE BARCOS. II. FORMULACIONES OLEORRESINOSAS CON MEDIANO Y BAJO CONTENIDO DE TOXICO
Dr. Vicente J. D. Rascio
Ing. Quím. Carlos A. Giúdice
Ing. Quím. Juan C. Benítez
Tco. Qco. Mario Presta
- pág. 43 ESTUDIOS EN ESTADO NO ESTACIONARIO. I. DIFERENCIACION DE SOBREPOTENCIALES Y ANALISIS DEL CIRCUITO A UTILIZAR
Dr. Vicente F. Vetere
Lic. Marfa I. Florit
- pág. 59 ESTUDIOS EN ESTADO NO ESTACIONARIO. II. DETERMINACION DEL PODER INHIBIDOR DE PINTURAS ANTICORROSIVAS
Dr. Vicente F. Vetere
- pág. 77 LAS INCRUSTACIONES BIOLOGICAS (FOULING) Y SU ACCION DE DETERIORO SOBRE LAS ESTRUCTURAS SUMERGIDAS
Dr. Ricardo Bastida
- pág. 91 LAS DIATOMEAS DE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA. CLAVE PARA SU RECONOCIMIENTO
Dr. Ricardo Bastida
Lic. Mirta E. Stupak
- pág. 169 COMPORTAMIENTO EN AGUA DE MAR DEL SISTEMA DE PINTURAS APLICADO A SOLDADURAS REALIZADAS EN PLANCHAS DE ACERO IMPRIMADAS. EFECTO DE LA PREPARACION DE SUPERFICIES Y OTRAS VARIABLES
Ing. Quím. Juan J. Caprari
Dr. Manuel Morcillo
Dr. Sebastián Feliú
- pág. 203 EL ESTADO DE LA SUPERFICIE METALICA, FACTOR CLAVE EN EL COMPORTAMIENTO DEL REVESTIMIENTO DE PINTURA
Ing. Quím. Juan J. Caprari
Dr. Manuel Morcillo
Dr. Sebastián Feliú

pág. 223 PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS. X. INFLUENCIA DEL PRETRATAMIENTO DE LA SUPERFICIE METALICA Y DEL ESQUEMA DE PINTADO SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LOS REVESTIMIENTOS EPOXIBITUMINOSOS

Ing. Quím. Juan J. Caprari
Lic. Beatriz del Amo
Qco. Miguel J. Chiesa
Tco. Qco. Roberto D. Ingeniero

pág. 247 PROPIEDADES ELASTICAS DE PELICULAS DE BARNIZ

Dr. Walter O. Bruzzoni
Ing. Qco. Ricardo Armas
Ing. Qco. Alberto C. Aznar

pág. 271 MEMORIA DE LAS ACTIVIDADES DEL CENTRO CORRESPONDIENTE AL AÑO 1978

APENDICE

Lista de los estudios sobre Pinturas y Corrosión realizados por el LEMIT y por el CIDEPINT, desde 1948.

ESTUDIO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES
SOBRE CARENAS DE BARCOS

II. FORMULACIONES OLEORRESINOSAS CON MEDIANO Y
BAJO CONTENIDO DE TOXICO *

DR. VICENTE J. D. RASCIO**, ING. QUIM. CARLOS A. GIUDICE***,
ING. QUIM. JUAN C. BENITEZ Y TCO. QCO. MARIO PRESTA

* Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes del Centro y con subsidio del Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID), dentro del Programa Ecomar I. Resultados de este trabajo fueron presentados al VII Congreso Internacional de Corrosión Metálica, Río de Janeiro, octubre de 1978.

** Director del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET; Miembro del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (CO-IPM).

*** Responsable del Area Estudios en Planta Piloto del CIDEPINT.

SUMMARY*

The different parameters involved in the behaviour of the antifouling paints were studied on the hulls of ships belonging to the Argentine Navy. The object of this research is to obtain antifouling paints with high bioactivity and long useful life. In all cases oleoresinous binders with rosin WW and a plasticizer were used.

Variables which involve formulation parameters were the influence of the type and contents of the toxicant, the influence of the extender used and the chemical composition and solubility of the binder. Variables of painting on ship's hulls are the number of coats and film thickness, the area of application and the operating conditions of the different ships.

Five ships were used in this experiment: a tugboat (ARA "Chulupi"), an aircraft carrier (ARA "25 de Mayo"), a light destroyer (ARA "Comandante Irigoyen") and two destroyers (ARA "Rosales" and ARA "Piedrabuena"). These vessels have different periods of navigation at different speeds (high for the destroyers, low for the tugboat). Taking into account that the different hydrodynamical conditions may influence the leaching rate of the paints, the patches were placed on one side of the vessels from midships to stern and duplicated on the other side, from midships to bow. The paints were applied in reverse order on both sides.

The period of immersion varied from 11 to 18 months and they started at different dates. In the case of the tugboat two periods of fouling were covered during the experiment. In all the other cases only one fouling period was covered.

Cuprous oxide was used as main toxicant because of its effective action over most of the fouling organisms and its comparatively low cost in relation to other toxicants. In some of the paints mercurous arsenate and zinc oxide were employed as reinforcing toxicants in order to obtain a greater protection against Cirripedia and Algae.

Two series of paints were prepared: the cuprous oxide concentration in the first series was 46, 27 and 14 per cent, W/W. In the second series the paints were formulated with 25, 15 and 7.5 percent of toxicant. Four binder solubilities were employed. All samples were prepared in a pilot plant scale.

The painted panels have an area of about 12 sq. meters each and 6 liters of paint were used for each panel. The antifouling paints were applied by roller on top of the ordinary anticorrosion system used by the Navy. An average thickness of 80-100 μm was obtained at the different patches. Two coats were applied with a difference of

24 hours between them and the vessels were launched 24 hours after the application of the last coat. The exception was the light destroyer which was launched a week after the completion of the painting operation.

Fouling settlement values were established by means of a 0 to 5 scale, where 0 is for a panel without settlement, 1 for rare, 2 for common, 3 for very common, 4 to abundant and 5 for a completely fouled surface. Intermediate values of 0-1 and 1-2 were also considered.

Good results were obtained through the use of cuprous oxide as the single toxicant. Fouling settlement varies in general between 0 and 1. Also, values of 1-2 or 2 were obtained in a few panels.

The use of zinc oxide and mercurous arsenate as reinforcing toxicants is not necessary for the test periods covered by this experiment. These toxic materials, according to the results obtained during previous raft tests, increase the bioactivity of the paints specially against species very resistant to the action of the copper compounds.

It appears that the most important variable is the matrix composition and solubility, taking into account that good antifouling paints were obtained with very different toxicant concentrations. The type and contents of toxicant may influence the effectiveness period of the paint.

The economic advantages of the antifouling control involve not only the per liter cost of paint, but also other related factors. For the Navy to keep ship hulls clean and free from fouling is essential both from the operational and the tactical point of view. For merchant ships, less frequent dry-docking is essential. Besides, in both cases an efficient antifouling protection minimizes the possibilities of hull corrosion.

Taking into account all factors included in the overall costs of drydocking, the price of the antifouling paint has little significance when such paint is highly efficient. More important are the cost of dry-docking rental, that of the surface cleaning operations and of repair work due to corrosion of the steel surfaces, the standard of workmanship, problems arising from the ship being out of service and so on.

In practice, above considerations are complemented by the fact that a ship hull without fouling represents a very important saving in the consumption of fuel and over a period of 1-2 years this fact compensates largely the higher cost of an efficient antifouling product.

* Rascio V., Glúdice C., Benítez J. C. and Presta M.- Study of antifouling paints on ship hulls. II. Oleoresinous formulations with medium and low toxicant contents. CIDEPINT-ANALES, 1979, 1-41.

INTRODUCCION

Los elevados costos de preparación de superficies, aplicación de pinturas y alquiler de diques secos, así como el permanente aumento de tonelaje de las flotas de los diferentes países, obliga a formular pinturas antiincrustantes que tengan la máxima eficacia y la mayor vida útil posible. Además, una carena limpia significa menor resistencia hidrodinámica durante la navegación y en consecuencia una importante economía de combustible.

Todo lo relativo a técnicas de limpieza de superficies, métodos de pintado y protección anticorrosiva ha tenido, en los últimos años, un mayor desarrollo tecnológico que los aspectos vinculados a formulaciones antiincrustantes.

Por su forma de acción, la pintura antiincrustante es la variable de menor confiabilidad dentro de un esquema protector para cascos. En primer término, por la complejidad de su composición, resulta sumamente difícil realizar un adecuado control de calidad en el laboratorio, siendo la exposición de paneles pintados en balsas experimentales el procedimiento más adecuado para predecir su comportamiento en servicio. Este método tiene el inconveniente del tiempo que se requiere para poder emitir juicio sobre la bioactividad de un producto. Además, las condiciones permanentemente cambiantes del medio marino (variaciones de pH, diversidad de los organismos presentes, modificaciones en los ciclos de fijación) pueden llegar a alterar los resultados previstos por el formulador, lo que hace aún más complejo el problema.

Además de lo expuesto precedentemente, la diferente forma de los cascos y velocidad de las embarcaciones puede influir sobre la rapidez de disolución de la película de pintura antiincrustante y de esa manera un mismo producto puede proporcionar resultados diferentes si cambian las características de las superficies sobre las que han sido aplicadas y fundamentalmente el flujo del agua de mar sobre ellas.

Las posibilidades de desarrollo de nuevas formulaciones deben compatibilizarse además con las reglamentaciones de los diferentes países en lo que hace al empleo de sustancias tóxicas en estas pinturas y a las restricciones cada vez mayores relativas al uso de determinados disolventes que se consideran agresivos para el ser humano, tanto en la etapa de fabricación como durante la aplicación.

No debe dejarse de considerar la posibilidad de incrementar el tiempo de acción de las pinturas antiincrustantes por la aplicación de técnicas de limpieza de superficies bajo agua. Dichos métodos pueden ser empleados para lograr la reactivación de la peli-

cula tóxica, eliminando restos de matriz o productos de reacción de la pintura con el medio, que bloquean la acción de la misma frente a los organismos de "fouling".

VARIABLES ESTUDIADAS

Las experiencias con pinturas antiincrustantes efectuadas con anterioridad sobre cascos de embarcaciones de la Armada (1) proporcionaron resultados similares tanto con formulaciones de alto como de mediano contenido de tóxico (50 y 30 % en peso sobre la pintura, respectivamente), habiéndose logrado protección efectiva durante períodos de 18 a 24 meses. Esas mismas experiencias indicaron también que cuando se utilizaba una elevada proporción de óxido cuproso el empleo de tóxicos de refuerzo (tales como óxido de cinc o arseniato mercurioso) no influya significativamente sobre el grado de fijación, ya que el óxido cuproso proporcionaba un adecuado control del fouling. Esto es importante consignarlo pues si bien teóricamente la bioactividad de pinturas con tóxico de refuerzo debe ser mayor, el uso de los mismos aumenta el costo de la pintura y puede no ser necesario para las condiciones ambientales existentes en la zona experimental y para los períodos de ensayo considerados.

Teniendo en cuenta los resultados mencionados se programaron dos nuevas series de experiencias con el objeto de lograr mayor información sobre la importancia que tiene el contenido total de tóxico fundamental en la película, acerca de cómo actúa la relación tóxico/extendedor sobre el control de la fijación y sobre la influencia de la solubilidad del vehículo (relación colofonia/plastificante).

Simultáneamente con las mencionadas se consideraron también variables de aplicación y de ensayo, empleando embarcaciones de diferente tipo y de distintas condiciones operativas.

1. VARIABLES DE COMPOSICION

Contenido de tóxico (tablas I y II)

La diagramación experimental incluyó dos series de pinturas. En la primera se consideraron productos elaborados con tres nive-

T A B L A I

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCORUSTANTES EXPERIMENTADAS (g/100 g)

Primera serie de experiencias *

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Pintura...	46,0	27,0	14,0	46,0	27,0	14,0	46,0	27,0	14,0	46,0	27,0	14,0
Oxido cuproso.....	-	19,0	32,0	-	19,0	32,0	-	19,0	32,0	-	19,0	32,0
Carbonato de calcio...	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Aditivos.....	27,3	27,3	27,3	25,0	25,0	25,0	27,0	27,0	27,0	27,1	27,1	27,1
Vehiculo (sólidos)....	22,7	22,7	22,7	25,0	25,0	25,0	23,0	23,0	23,0	22,9	22,9	22,9
Disolventes y diluyentes.....												

* Destruccion ARA "Comandante Irigoyen", Portaaviones ARA "25 de Mayo" y Remolcador ARA "Chulupí".

les de óxido cuproso (46, 27 y 14 por ciento sobre la pintura) de los cuales el primero puede ser considerado como de alto contenido de tóxico, el segundo de medio y el tercero de bajo. No se emplearon en este caso tóxicos de refuerzo.

En la segunda serie se incluyeron muestras con medio, bajo y muy bajo contenido de óxido cuproso, llegándose a formular dos de ellas con 7,5 y 6,5 por ciento (pinturas 33 y 37, respectivamente). En todas las formulaciones se empleó también óxido de cinc y en cuatro de las muestras arseniato mercurioso (pinturas 35 a 38).

Relación tóxico/extendedor

El comportamiento satisfactorio observado para el carbonato de calcio tanto en experiencias en balsa realizadas anteriormente (2, 3) como así también en los mencionados ensayos en barcos fue el factor decisivo para insistir con la misma sustancia en la presente etapa. Cada grupo de muestras incluye cantidades crecientes de tiza, habiéndose preparado también dos muestras con ferrite rojo (óxido férrico, pinturas 34 y 38) a fin de examinar comparativamente su comportamiento con el del extendedor anteriormente mencionado.

Relación colofonia/plastificante

El ajuste de las solubilidades, que influye sobre el "leaching rate" de los tóxicos y en consecuencia sobre la vida útil del producto, se realizó incorporando diferentes proporciones de plastificante al vehículo elaborado a base de colofonia (tipo Rosin WW). En la primera de las dos series estudiadas (pinturas 11 a 22, tabla I) se emplearon vehículos capaces de proporcionar películas de pintura de cuatro solubilidades diferentes. La menor solubilidad corresponde a las muestras 11 a 13 y la mayor a las pinturas 20 a 22. Las formulaciones 14 a 16 y 17 a 19 poseen valores diferentes entre sí e intermedios entre los citados anteriormente.

2. VARIABLES DE ENSAYO

Número de manos o espesor de película

Se trabajó con una metodología similar a la empleada anteriormente (1) a fin de evaluar la influencia del espesor de la película. Por ese motivo, en cada una de las dos manos se reforzó la parte superior de los paneles con otra aplicación a rodillo antes del secado de la pintura. La segunda mano se aplicó luego de 24 horas de secado y la botadura se produjo 24 horas después de finali-

T A B L A II

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES EXPERIMENTADAS (g/100 g)

Segunda serie de experiencias *

Pintura.....	31	32	33	34	35	36	37	38
Oxido cuproso.....	24,9	15,1	7,5	25,0	23,2	13,5	6,5	23,5
Oxido de cinc.....	2,5	1,5	0,8	2,5	2,3	1,5	0,8	2,3
Arseniato mercurioso.....	-	-	-	-	1,7	1,0	0,6	1,7
Carbonato de calcio.....	25,9	36,1	45,0	-	25,4	37,3	45,3	-
Oxido férrico.....	-	-	-	26,0	-	-	-	26,0
Aditivos.....	1,2	1,6	1,2	1,0	1,9	1,2	1,2	1,0
Vehículo (sólidos).....	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7
Disolventes y diluyentes..	22,8	23,0	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8

* Destruidores ARA "Rosales" y ARA "Piedrabuena".

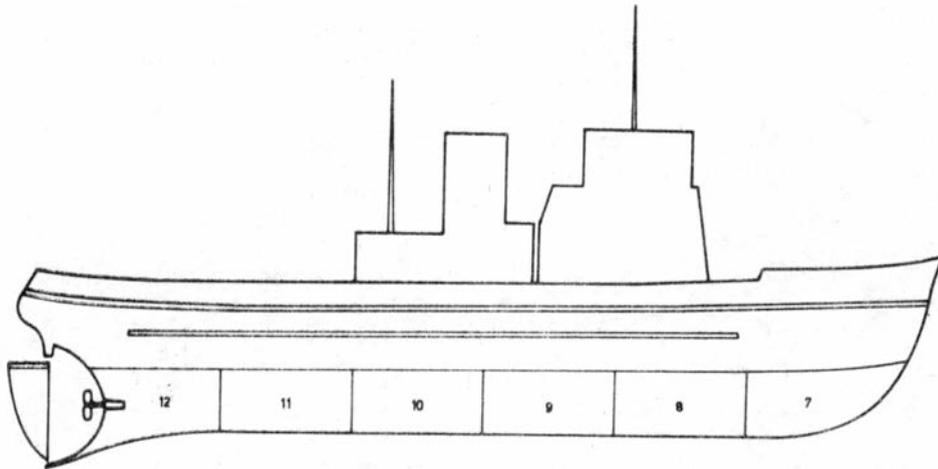


Figura 1.- Distribución de los paneles en el costado estribor del remolcador ARA "Chulupí" (pinturas 17 a 22, primera serie)

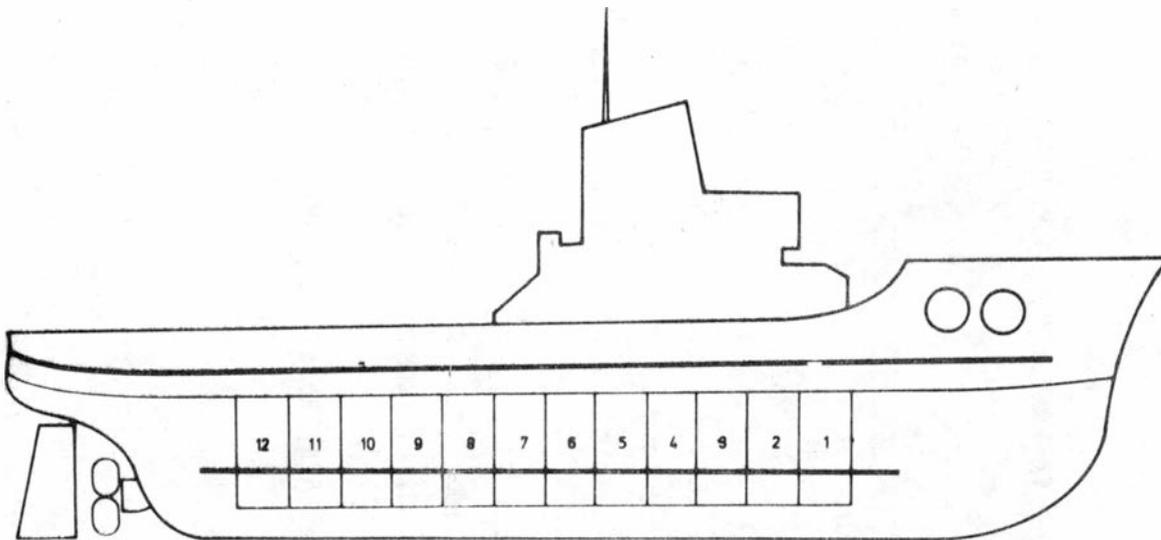


Figura 2.- Paneles correspondientes a la experiencia en el aviso ARA "Comandante Irigoyen" (estribor)

zada la operación de pintado, con excepción del Aviso ARA "Comandante Irigoyen" donde por razones ajenas a la experiencia transcurrieron siete días antes de que la embarcación fuera puesta en servicio.

Empleando operadores expertos se logró una aplicación uniforme, de 80-100 micrones para las dos manos consideradas.

Si bien normalmente en los diques de carena de Puerto Belgrano la aplicación de las pinturas se hace a soplete, en el caso de nuestras experiencias se prefirió el rodillo por el reducido tamaño de los paneles y por las mejores posibilidades de delimitar adecuadamente cada zona pintada.

Embarcaciones empleadas y zona de aplicación de las pinturas

En la *primera serie de experiencias* se emplearon tres barcos de características operativas completamente diferentes:

a) Un *remolcador* (ARA "Chulupí") el cual navegó en forma prácticamente permanente y a baja velocidad durante todo el período en la zona experimental (Puerto Belgrano); debido a las reducidas dimensiones de su casco las doce pinturas de la primera serie experimental se aplicaron cubriendo totalmente la superficie de la carena (6 en el costado babor y 6 en estribor), como puede observarse en las figuras 1 y 5. Los paneles, de 3 metros de largo por 2 metros de altura, comprendieron desde la línea de flotación hasta la quilla.

b) Un *aviso* (ARA "Comandante Irigoyen"), de características operativas variadas, ya que navegó durante un período prolongado en el Atlántico Sud, estuvo fondeado durante el verano en el Puerto de Mar del Plata (zona de alta agresividad en lo que a fouling se refiere) y finalmente permaneció 45 días en el Puerto de Buenos Aires (de elevada contaminación) antes de su entrada a dique de carena. Se aplicaron las pinturas en ambos costados y en orden inverso. La zona pintada (paneles de 2 por 3,50 metros) se extendió desde la línea de flotación hasta 0,50 m por debajo de las aletas antirrolido, incluido el pintado de éstas. Las pinturas, como puede observarse en la figura 2, cubren una importante superficie de la carena.

c) Un *portaaviones* (ARA "25 de Mayo") con menores períodos de navegación y mayor tiempo de estadía en puerto con respecto a los anteriores. En razón de la mayor eslora de esta embarcación los paneles quedaron ubicados en la zona que va del centro de la embarcación hacia popa y también ordenados inversamente en ambos costados. Estos paneles son de 3 metros de ancho por 3,50 m de altura y van desde la línea de flotación hasta 1 metro por encima de la aleta antirrolido. La disposición de estos paneles puede apreciarse en la figura 3.

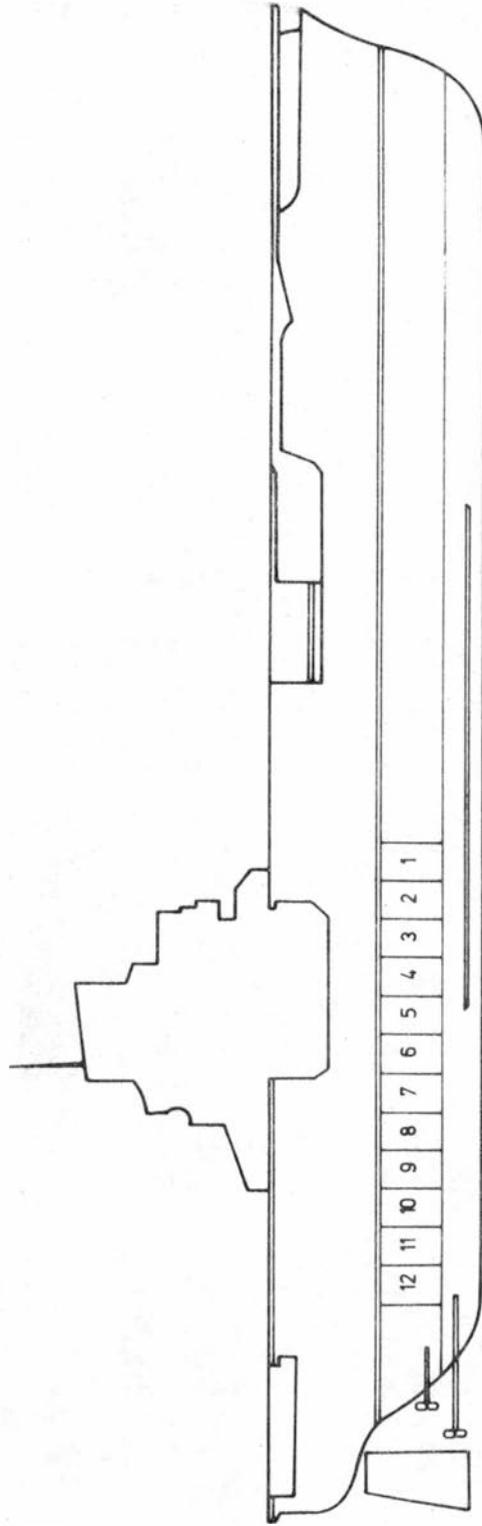


Figura 3.- Ubicación de los paneles en la experiencia realizada en el porta-aviones ARA "25 de Mayo" (estribor)

En la *segunda serie de experiencias* los dos destructores utilizados (ARA "Rosales" y ARA "Piedrabuena") son prácticamente similares en cuanto a sus características y operatividad. Las pinturas también se aplicaron en orden inverso (figura 4) en ambos costados (dimensiones de cada panel, 3 por 3 metros, aproximadamente). En el caso del destructor ARA "Rosales" la zona pintada está desplazada hacia la proa mientras que en el caso del ARA "Piedrabuena" quedó ubicada en la parte central del casco. Esto se debió exclusivamente al mejor estado de la superficie en dichos lugares.

La variable relacionada con las condiciones operativas de las embarcaciones pudo así ser examinada exhaustivamente en el conjunto de las cinco naves involucradas en estas experiencias.

Finalmente, se hace necesario mencionar que las pinturas 11 a 22 (primera serie) fueron aplicadas en paneles ordenados de 1 a 12 (figuras 1 a 3) y que las pinturas 31 a 38 (segunda serie) se ensayaron en paneles numerados de 1 a 8 (figura 4).

Períodos experimentales

En razón de que los ensayos se realizan en los barcos que se encuentran disponibles y en el momento en que la Armada determina su entrada a dique, las experiencias se iniciaron en diferentes fechas y tuvieron distinta duración. Este aspecto es totalmente ajeno a la planificación que realiza el grupo de investigación.

Los períodos mencionados oscilaron entre 11 meses (en uno de los destructores) y 18 meses (en el remolcador y portaaviones). En el ARA "Chulupí" pudieron realizarse dos observaciones, a los 11 y a los 18 meses. Esta última es la única que correspondió a una experiencia comprendiendo dos períodos de fouling, uno al principio y otro al final del ensayo, como se indica en la tabla III, por lo que de esa manera aumentaron las exigencias a cumplir por las pinturas. Debe recordarse que en los puertos de la costa de la Provincia de Buenos Aires donde se realizan estas experiencias (Mar del Plata y Puerto Belgrano) la acción de los organismos incrustantes es estacional, resultando muy intensa entre diciembre y marzo (verano) y menor durante el resto del año (4, 5, 6, 7).

FORMULACION DE LAS PINTURAS

Se prepararon 12 muestras para la primera serie experimental y 8 para la segunda (tablas I y II, respectivamente).

En la primera de las series mencionadas se incluyeron tres pinturas en cada uno de los grupos: la primera de ellas es de referencia y está formulada exclusivamente con óxido cuproso (alta

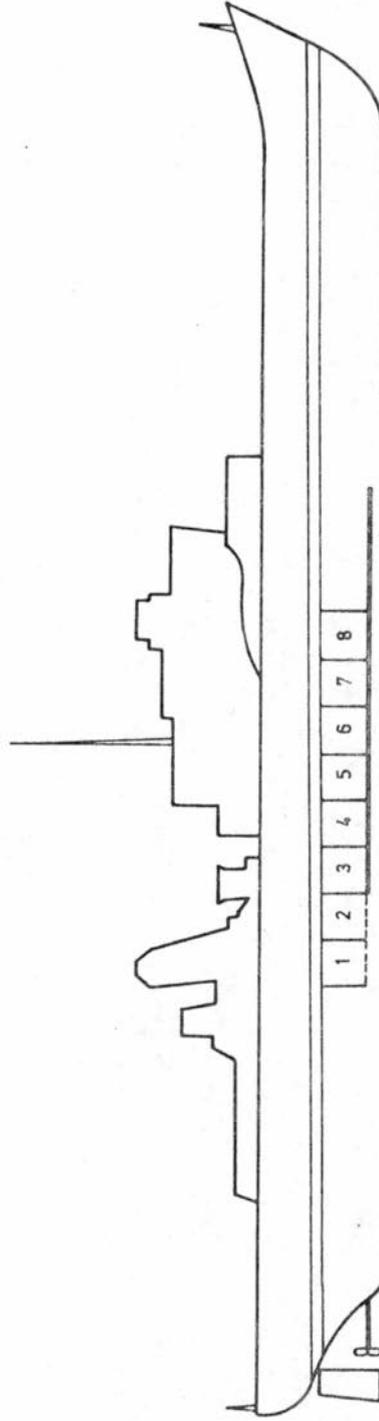
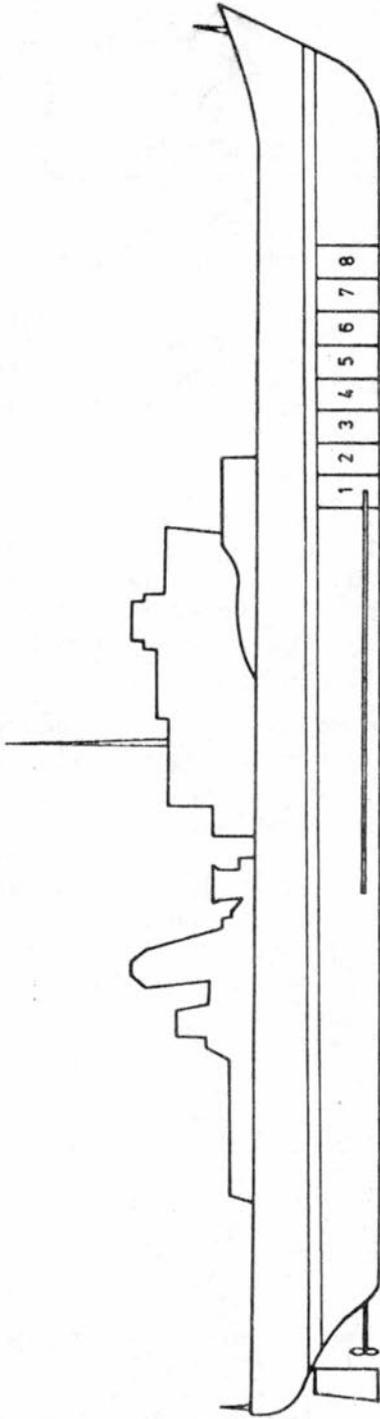


Figura 4.- Distribución de los paneles correspondientes a las pinturas de la segunda serie de experiencias, destructores ARA "Rosales" y ARA "Piedrabuena"

concentración de tóxico); en las otras dos el contenido de tóxico se reduce (27 y 14 por ciento, respectivamente), reemplazándose el óxido cuproso por extendedor. Cada grupo de tres pinturas proporciona una película con diferente "leaching rate" de óxido cuproso.

En la segunda serie se prepararon dos grupos de tres pinturas cada uno (muestras 31 a 33 y 35 a 37, respectivamente). En cada uno de ellos el contenido de óxido cuproso de las diferentes muestras es decreciente. En todos los casos se empleó óxido de cinc y en las muestras mencionadas en segundo término arseniato mercurioso. Se experimentaron dos solubilidades de vehículo, siendo mayor la de las pinturas que contienen el mencionado compuesto de mercurio.

Dos de las muestras (pinturas 34 y 38) se prepararon utilizando óxido férrico (ferrite rojo) en lugar de tiza, a fin de comparar su comportamiento con el de las formulaciones con este extendedor.

Se emplearon aditivos adecuados para ajustar el tiempo de secado, la estabilidad en el envase y para obtener una película de bajo brillo.

En todos los casos el vehículo se preparó por disolución de la colofonia en disolventes adecuados, incorporándose luego el plastificante. Para la dispersión de los pigmentos se utilizó un molino a bolas de porcelana.

Para el conjunto de los pigmentos constituyentes de la carga del molino se fijó un tiempo de molienda de 24 horas, con excepción del óxido cuproso, que se incorporó sólo durante el tiempo estrictamente indispensable para lograr su adecuada dispersión.

Se trabajó en escala de planta piloto empleándose para la preparación del vehículo un reactor tanque agitado de 33 litros (8) y en el caso de los molinos a bolas, ollas de 28 litros. En estas últimas, el volumen de bolas, el de la carga y el volumen total de la jarra se mantuvieron constantes a fin de descartar esta variable en relación con su influencia sobre el comportamiento en servicio de las pinturas.

Es importante mencionar que las materias primas utilizadas fueron proporcionadas por la industria nacional, ya que las mismas reúnen las características y propiedades necesarias para la elaboración de pinturas antiincrustantes de alta calidad.

RESULTADOS OBTENIDOS

Muchas de las formulaciones empleadas en el diseño experi-

T A B L A IIIPERIODOS DE INMERSION DE LAS DIFERENTES EXPERIENCIAS

	Fecha de iniciación	Fecha de finalización	Período de inmersión
Remolcador ARA "Chulupí", primera observación.....	octubre 1976	setiembre 1977	11 meses *
Remolcador ARA "Chulupí", segunda observación.....	octubre 1976	abril 1978	18 meses **
Aviso ARA "Comandante Irigoyen" ..	marzo 1977	mayo 1978	14 meses *
Portaaviones ARA "25 de Mayo"	marzo 1977	setiembre 1978	18 meses *
Destructor ARA "Rosales"	junio 1977	abril 1978	11 meses *
Destructor ARA "Piedrabuena"	julio 1977	octubre 1978	16 meses *

* 1 período de fouling.

** 2 períodos de fouling.

mental aplicado en este trabajo fueron ensayadas previamente en las balsas de Mar del Plata y de Puerto Belgrano.

Las experiencias en balsa se realizan siempre sobre paneles cuidadosamente elegidos (normalmente de acero doble decapado, arenados antes de proceder a su pintado) y las pinturas se aplican tomando el máximo de precauciones a fin de lograr espesores uniformes y secado adecuado. En las experiencias sobre cascos de barcos, en cambio, se trabaja sobre superficies irregulares, de mayor rugosidad, la aplicación no ofrece las mismas garantías que la de laboratorio en cuanto a uniformidad y no siempre las condiciones ambientales son las más adecuadas.

Pese a lo expuesto, no se han observado hasta el presente diferencias significativas en cuanto al comportamiento de las pinturas antiincrustantes.

Tampoco parece tener una influencia importante la diferente duración de los períodos de ensayo (tabla III) ni las distintas características operativas o itinerarios de las embarcaciones elegidas, si bien se ha tratado, por lo menos en esta etapa de las experiencias, que éstas no difieran significativamente entre sí.

Examinaremos a continuación en detalle los aspectos más importantes en relación con los resultados logrados.

a) Organismos de "fouling" identificados

La zona de Puerto Belgrano (latitud $38^{\circ}54'$ S; longitud $62^{\circ}06'$ W) está ubicada en la ría de Bahía Blanca. En dicho puerto fondean los barcos utilizados en nuestras experiencias y sus características hidrológicas y biológicas han sido estudiadas con anterioridad por Bastida y colaboradores (4, 5, 6, 7).

Se trata de una zona con marcadas corrientes de marea, con una amplitud de 3,6 metros (sicigias) y 2,6 metros (cuadraturas), y reducida turbulencia. La temperatura del agua superficial varía aproximadamente de 10°C en invierno hasta $20-22^{\circ}\text{C}$ en verano. La salinidad tiene marcadas oscilaciones mensuales (entre 26 y 36 gramos por mil) explicándose los descensos por las abundantes lluvias y los valores elevados por los aportes de sales provenientes de salitrales cercanos a la parte externa de la ría.

El oxígeno disuelto presenta valores semejantes a los del agua de mar normal, lo mismo que el pH, que oscila entre 7,9 y 8,2. Ambos valores indican que la contaminación es baja.

Los estudios mencionados precedentemente permitieron establecer que las comunidades incrustantes de la zona tienen componentes típicos y con alto grado de epibiosis (fijación de unos organismos sobre otros que sirven como sustrato). El ritmo de crecimiento de las especies se acelera en verano, y aparecen eventualmente organismos de otras latitudes, presumiblemente transportados por naves

T A B L A IV

FIJACION DE "FOULING" *

2/1 3/1 4/1 5/1

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Pintura.....												
Destructor ARA "C. Irigoyen" (14 meses)												
a) Babor.....	0	0-1	1	0	0	0-1	0	0-1	1	0	0	0
b) Estribor.....	2	2	2	0	0-1	1-2	1	0	1	0	0	0
Portaaviones ARA "25 de Mayo" (18 meses)												
a) Babor.....	0	0	0-1	0	0	0	0	0-1	1	0	0	0
b) Estribor.....	0	0	0	0-1	0-1	0	0	0-1	0	0-1	0	0-1
Remolcador ARA "Chulupf"												
Primera observación (11 meses)												
a) Babor.....	0	0	0	0	0	0-1	-	-	-	-	-	-
b) Estribor.....	-	-	-	-	-	-	0	0	0	0	0	0-1
Remolcador ARA "Chulupf"												
Segunda observación (18 meses)												
a) Babor.....	1	0	1	1	1-2	2	-	-	-	-	-	-
b) Estribor.....	-	-	-	-	-	-	0-1	1	1	0-1	1	2

* Clave de la tabla: 0 (sin fijación); 0-1 (muy poco); 1 (poco); 2 (escaso); 3 (regular); 4 (mucho); 5 (panel totalmente incrustado).

provenientes de ultramar.

Desde el punto de vista de los organismos detectados sobre los paneles pintados en los cascos de las embarcaciones, corresponde mencionar que las Algas están prácticamente ausentes de los mismos, aun en la zona sumergida, inmediatamente por debajo de la línea de flotación. Dentro de las Clorofitas que caracterizan la zona debe mencionarse *Enteromorpha intestinalis* y entre las Rodofitas *Porphyra* sp. Se deduce, en consecuencia, que la fijación de ambas especies es controlada por las pinturas antiincrustantes ensayadas. *Enteromorpha intestinalis* corresponde al grupo de sensibilidad B de la escala del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin, es decir es altamente resistente a los tóxicos.

Celenterados tales como *Plumularia setacea* y *Tubularia* sp., que aparecen frecuentemente en la balsa experimental, no se observaron sobre las superficies pintadas. Solamente Campanulariidae aparece como epibionte de otras especies.

Dentro de los Anélidos se observó sólo la presencia de Serpulidae, pero en forma aislada en unos pocos casos. Esta especie, abundante tanto en Mar del Plata como en la zona, aparece cubriendo ampliamente la superficie de los cascos en todas aquellas áreas recubiertas con la pintura antiincrustante "standard" de la Armada y este hecho se verificó con una intensidad inusitada en el caso del destructor ARA "Piedrabuena".

En el mismo barco la superficie de la carena, con excepción de la zona experimental, apareció cubierta con las dos especies de Cirripedios que caracterizan la zona, *Balanus amphitrite* y *Balanus trigonus*. Estas especies no se encontraron sobre los paneles en ninguna de las cinco embarcaciones incluidas en esta experiencia, lo que es índice de la excelente bioactividad de las pinturas formuladas. Es importante señalar que tanto *Balanus amphitrite* como *B. trigonus* se caracterizan por su elevada resistencia a los tóxicos, correspondiendo al grupo de sensibilidad C de la escala del COIPM.

El grupo de Briozoos es uno de los más abundantemente representados en algunos de los paneles pintados, ya que se han registrado ejemplares de *Bugula neritina*, *Bugula stolonífera*, *Bowerbankia gracilis* y *Bowerbankia* cf. *imbricata*.

Dentro de las Ascidias se identificaron ejemplares aislados de *Ciona intestinalis*, cuya fijación debe atribuirse fundamentalmente a defectos de pintado o a pérdida de pintura por roces o choques, ya que se trata de especies muy poco resistentes a la acción de los tóxicos (grupo de sensibilidad E de la escala citada). Un caso que debe ser mencionado en particular es el del remolcador ARA "Chulupí". Esta embarcación, como ya se indicó, navegó durante todo el período de la experiencia en la zona de Puerto Belgrano, donde la fijación estacional de *Ciona intestinalis* es muy importante. Pudo comprobarse, tanto en la observación realizada a los

T A B L A V

FIJACION DE FOULING *

	31	32	33	34	35	36	37	38
Pintura.....	31	32	33	34	35	36	37	38
Destructor ARA "Rosales"								
a) Babor.....	0	0	0	0	0-1	0-1	0-1	0-1
b) Estribor.....	0	0	0-1	0	0-1	1	1	1
Destructor ARA "Piedrabuena"								
a) Babor.....	0	0-1	1-2	0	0	0-1	0-1	0
b) Estribor.....	0	0-1	1-2	0	0	0-1	0-1	0

* Clave de la tabla: 0 (sin fijación); 0-1 (muy poco); 1 (poco); 2 (escaso); 3 (regular); 4 (mucho); 5 (panel totalmente incrustado).

11 meses como en la observación final (18 meses), que toda la zona de línea de flotación y los sectores correspondientes a los apoyos del casco sobre la "cama" en el dique de carena están abundantemente colonizados por *Ciona intestinalis*.

Las particulares condiciones a que estuvo expuesto el Aviso ARA "Comandante Irigoyen", que como ya se indicó anteriormente estuvo fondeado durante el verano en el Puerto de Mar del Plata (zona más agresiva biológicamente que Puerto Belgrano) y durante el período inmediatamente anterior al carenado en el Puerto de Buenos Aires (agua dulce pero con elevada contaminación) no parecen haber influido sobre el comportamiento de las pinturas de la primera serie experimental, el que no se apartó significativamente de lo observado en las otras embarcaciones, excepto en el caso de las muestras 11, 12 y 13, correspondientes al vehículo de menor solubilidad, que presentaron fijación 2 en el costado estribor. La zona testigo, pintada con la pintura usual de la Armada, presentó abundante fijación.

Todas las especies mencionadas precedentemente, como ocurre normalmente en aguas templadas, se fijan preferentemente en la estación cálida (diciembre a abril) y en particular en los meses de enero y febrero. En el resto del año la colonización es mínima. Este hecho, que está vinculado con la temperatura del agua, ha sido tenido particularmente en cuenta en la evaluación del comportamiento de las pinturas ensayadas, por lo que en las tablas respectivas, además del número de meses de inmersión se han consignado los períodos de fouling intenso comprendidos en el mismo.

Como en trabajos anteriores el juzgamiento del comportamiento de las pinturas se efectuó empleando una *escala de fijación* semejante a la utilizada en los estudios biológicos y en la cuál 0 corresponde al panel sin fijación, 1 a muy poco (raro), 2 a poco (escaso), 3 a regular (frecuente), 4 a mucho (abundante) y 5 al panel totalmente incrustado. En ningún caso se observó fijación mayor de 2, y aún este valor fue la excepción. Los valores mencionados precedentemente corresponderían, en la *escala de eficiencia*, a 100, 80, 60, 40, 20 y 0 % respectivamente. En algunos casos se consiguan valores intermedios tales como 0-1 y 1-2 correspondientes a niveles de eficiencia de la pintura de 90 % y 70 %, respectivamente.

Se fijó el valor 1 (poco o raro) como límite para la aceptación de una pintura desde el punto de vista de la eficiencia anti-incrustante.

El estudio de los paneles "in situ" se completó con la toma de fotografías en blanco y negro y en color, lo que ha permitido comparar las calificaciones asignadas a los paneles en cada oportunidad y uniformar así el criterio de evaluación.

Otros métodos de valoración más complejos, tales como la mencionada escala del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin, basada

en la sensibilidad relativa de los organismos de fouling a los venenos, no han sido considerados en este trabajo por su mayor complejidad de aplicación.

b) Influencia de las características operativas de los barcos y de la duración de los ensayos

En la *primera serie de experiencias*, cuyos resultados se indican en la tabla IV, el ensayo de mayor exigencia fue el realizado en el remolcador ARA "Chulupi", ya que si bien el mismo tuvo una duración similar al efectuado en el portaaviones (18 meses), comprendió dos períodos estivales de fouling intenso, por haber tenido lugar entre octubre de 1976 y abril de 1978. Una observación parcial se realizó a los 11 meses de inmersión.

Los resultados de la primera observación (11 meses, 1 período de fouling) fueron particularmente significativos ya que 10 de las muestras ensayadas presentaron fijación 0 (nada) y en dos de las pinturas (muestras 16 y 22) la fijación fue 0-1 (muy poco). Durante ese lapso las dos variables experimentales (concentración de tóxico y solubilidad de la matriz) no manifestaron influencia sobre la fijación.

En la segunda observación en el citado remolcador (18 meses, 2 períodos de fouling) sólo tres de las pinturas (muestras 15, 16 y 22) excedieron el valor 1 (muy poco) de fijación admitido, como ya se ha dicho, como límite máximo para las pinturas antiincrustantes en experimentación.

Dos de las muestras mencionadas en el párrafo anterior (pinturas 16 y 22) ya mostraban mayor fijación que las restantes en la primera observación y son las que corresponden al nivel más bajo de óxido cuproso y a dos solubilidades diferentes. La muestra 15, en cambio, corresponde al nivel intermedio de tóxico (27 %). Muestras con bajo contenido de óxido cuproso (14 %) tales como las pinturas 13 y 19, tuvieron fijación 1 y en consecuencia satisficen las exigencias experimentales.

Es importante señalar que en general la fijación mencionada sólo se presentó en zonas aisladas del panel, en soldaduras, en las proximidades de bocas de descarga, etc., donde resulta difícil obtener una película uniforme.

En la experiencia efectuada en el *portaaviones ARA "25 de Mayo"* (18 meses), que corresponde a un sólo período de fouling, las muestras llegaron al mismo luego de una inmersión previa de ocho meses.

En el caso de la pintura 19, en dicha embarcación, en el panel del costado babor se observó fijación 1. La misma pintura, en estribor y las restantes muestras presentaron fijación 0 o 0-1 en ambas bandas.

En el caso del aviso ARA "Comandante Irigoyen" la experiencia ofrece una diferencia significativa, que ya fue mencionada anteriormente. En esta oportunidad, la inmersión de la embarcación se realizó 7 días después de aplicada la última mano de pintura antiincrustante. Esta circunstancia ha podido influir sobre el modo de acción de la pintura y fundamentalmente aumentando la solubilidad de la película, ya que al prolongar el tiempo de secado y la exposición al aire se favorece la oxidación de la colofonia.

Esta experiencia tuvo 14 meses de duración y además, a lo mencionado precedentemente, se sumó el hecho de que la citada embarcación se apartó de las restantes en lo relativo a itinerario y lugares de fondeo.

Considerando lo expuesto precedentemente aparecería como lógica la mayor fijación que se observa en las muestras 11, 12 y 13, que corresponden al vehículo de menor solubilidad, aunque la anomalía está dada por el hecho de que en el costado babor no excede de 1 (crece con la disminución del contenido de tóxico) mientras que es mayor (fijación 2) en estribor.

Las restantes pinturas de esta serie tienen comportamiento prácticamente similar, aunque debe remarcarse que las muestras 20, 21 y 22 (máxima solubilidad de matriz) tienen en todos los casos (babor y estribor) y para todas las concentraciones de tóxico, fijación 0 (nada).

En la segunda serie de experiencias se incluyen las aplicaciones realizadas sobre los destructores ARA "Rosales" y ARA "Piedrabuena", de características operativas similares. En estas experiencias se incluyeron pinturas con menor contenido de tóxico que las ensayadas con anterioridad y además dos muestras fueron formuladas empleando como inerte óxido férrico en lugar de carbonato de calcio.

La duración de estos dos ensayos fue respectivamente de 11 y 16 meses, con un solo período de fouling durante los mismos. En este caso particular existe la posibilidad de ampliar la información experimental lograda pues ambas naves continúan en servicio.

En el destructor ARA "Rosales" el mejor comportamiento correspondió a las muestras formuladas exclusivamente con óxido cuproso como tóxico y con el vehículo de menor solubilidad. En los paneles correspondientes a estas pinturas prácticamente no se observaron diferencias entre ambos costados del buque. Los mismos materiales, aplicados en el casco del destructor ARA "Piedrabuena" y observados luego de 16 meses de inmersión mostraron fijación creciente al disminuir el contenido de óxido cuproso: fijación 0 para 24,9 % de tóxico, 0-1 para 15,1 % y 1-2 para 7,5 %.

En todos los casos en que se utilizó arseniato mercurioso como tóxico de refuerzo, las diferencias de bioactividad no resultaron significativas, variando la fijación entre 0 y 1.

Las pinturas en las que se empleó óxido férrico como inerte resultaron de buen comportamiento en ambos destructores, dentro de los lapsos experimentales considerados.

c) Influencia de las variables de composición

El contenido de tóxico fundamental (óxido cuproso) varía ampliamente en las veinte muestras estudiadas.

En las pinturas de la primera serie experimental, donde el nivel de óxido cuproso es de 46, 27 y 14 por ciento sobre la pintura, se observa que la fijación tiende a aumentar cuando disminuye el contenido de sustancia tóxica, aunque ello no se registra de manera uniforme en todas las embarcaciones.

Ocurre tal fenómeno en las muestras 11, 12 y 13 (Irigoyen, costado babor), 14, 15 y 16 (Irigoyen, ambas bandas y Chulupí, babor), 17, 18 y 19 (Irigoyen, costado babor, portaaviones, babor y Chulupí, estribor) y finalmente en el caso de las muestras 20, 21 y 22 en el Chulupí, estribor.

En la segunda serie experimental esa tendencia se observa en las pinturas 31, 32 y 33 en ambos costados del destructor ARA "Piedrabuena" y en las muestras 35, 36 y 37 en ambos barcos.

Lo que antecede está indicando que es posible formular pinturas antiincrustantes con bajo contenido de óxido cuproso y que los mismos resulten eficientes, pero el grado de confiabilidad en los resultados a obtener será menor. También disminuirá, evidentemente, la vida útil total de las pinturas.

Es importante, sin embargo, hacer notar que la clasificación que se presenta en las tablas IV y V se ha realizado con la máxima rigurosidad, buscando fundamentalmente diferenciar el comportamiento de las distintas formulaciones. En la práctica, en general, el aspecto que presentaban los cascos al finalizar las experiencias, era muy satisfactorio. Los resultados logrados superaron además los obtenidos con las pinturas antiincrustantes comerciales que ordinariamente emplea la Armada.

En lo relativo al empleo de tóxicos de refuerzo, el conjunto de los resultados de la segunda serie experimental, donde en la totalidad de las muestras se emplea óxido de cinc y en algunas formulaciones arseniato mercurioso, no difiere significativamente de los de la primera serie, donde se utilizó sólo óxido cuproso y carbonato de calcio, este último como extendedor.

Únicamente puede hacerse notar el hecho de que la muestra 37 (6,5 % de óxido cuproso, 0,8 % de óxido de cinc y 0,6 % de arseniato mercurioso) presenta menor fijación en el destructor ARA "Piedrabuena" que la muestra 33 (con 7,5 % de óxido cuproso). Sin embargo dichas pinturas se comportan de manera prácticamente similar en el destructor ARA "Rosales".

En lo relativo a la *influencia de la solubilidad de la matriz* (factor este que como ya se indicó se regula ajustando el contenido de plastificante en las formulaciones) no se han podido constatar en esta experiencia diferencias significativas de comportamiento entre las muestras correspondientes.

En la primera serie sólo puede relacionarse con dicha variable uno de los resultados obtenidos en el aviso ARA "Comandante Irigoyen", donde las tres muestras correspondientes al vehículo de menor solubilidad muestran mayor fijación de incrustaciones que el resto (pinturas 11, 12 y 13, tabla IV) y donde además, para las mismas muestras, aparecen significativas diferencias de fijación entre ambos costados del buque.

En todos los demás casos se han obtenido resultados satisfactorios, con mínima fijación, para las distintas solubilidades experimentadas.

CONSIDERACIONES FINALES

1. Se han desarrollado pinturas antiincrustantes de alta bioactividad empleando como tóxico fundamental óxido cuproso, dispersado en un vehículo de tipo oleorresinoso. En experiencias realizadas en cascos de embarcaciones de la Armada Argentina se ha obtenido buen control de la fijación de fouling durante lapsos que oscilan entre 11 y 18 meses. Considerando resultados previos, puede inferirse que la acción tóxica de estos productos podría extenderse hasta dos años, en aguas templadas.

2. El óxido cuproso resulta suficiente, en períodos como los mencionados, para controlar la fijación de organismos de alta agresividad y resistencia a los tóxicos, tales como *Enteromorpha intestinalis*, *Balanus amphitrite*, *Balanus trigonus*, etc., existentes en la zona de Puerto Belgrano.

3. El empleo de arseniato mercurioso y de óxido de cinc como tóxicos de refuerzo, que aumentan el costo de las pinturas, no ha introducido modificaciones significativas de comportamiento en las mencionadas condiciones experimentales. Sin embargo, de acuerdo con lo observado en algunos de los cascos y con los resultados de experiencias en balsa realizadas con anterioridad, podrían influir sobre el tiempo total de efectividad de la pintura antiincrustante. El uso de tóxico de refuerzo parece tener mayor significación en el caso de formulaciones con bajo contenido de óxido cuproso.

4. Se debe lograr un correcto ajuste de la solubilidad de la matriz en agua de mar, ya que esto es lo que permite la puesta en libertad de los tóxicos y el mantenimiento de un "leaching rate" a-

decuado.

5. Los resultados logrados superan los obtenidos por la Armada en las mismas embarcaciones con pinturas antiincrustantes comerciales.

6. Ha quedado demostrada la posibilidad de mantener la carena prácticamente exenta de fouling, lo que es importante para la Armada tanto desde el punto de vista táctico como operativo. Pinturas antiincrustantes eficaces reducen la fricción del casco durante la navegación, con la consiguiente economía de combustible y permiten, además, espaciar los períodos entre carenados. Dichas pinturas pueden fabricarse con materias primas nacionales.

REFERENCIAS

1. Rascio V., Giúdice C. A., Benítez J. C. & Presta M.- Ship's trials of oleoresinous antifouling paints. I. Formulations with high and medium toxicant contents. J. Oil Col. Chem. Ass., 61 (10), 383-389, 1978.
2. Rascio V. & Caprari J. J.- The influence of the use of calcium carbonate (whiting) as extender in soluble antifouling paints based on cuprous oxide. J. Oil Col. Chem. Ass., 57 (12), 407-414, 1974.
3. Rascio V. & Caprari J. J.- New approach to the use of extenders in toxin leachable antifouling paints. J. Coat. Technol., 50 (637), 65-70, 1978.
4. Bastida R. O.- Las incrustaciones biológicas de las costas argentinas. Corrosión y Protección, 2 (1), 21-38, 1971.
5. Bastida R., L'Hoste S. G., Spivak E. y Adabbo H. E.- Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. I. Estudio de la fijación sobre paneles mensuales, período 1971/72. Corrosión y Protección, 8 (8-9), 11-31, 1977.
6. Bastida R., L'Hoste S. G., Spivak E. y Adabbo H. E.- Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. II. Estudio de los procesos de epibiosis registrados sobre paneles mensuales. Corrosión y Protección, 8 (8-9), 33-41, 1977.
7. Bastida R. y Lichtschein V.- Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. III. Estudio de los procesos de epibiosis registrados sobre paneles acumulativos. CIDEPINT-ANALES, 1978, 55-97.
8. Benítez J. C. y Giúdice C. A.- Cálculo de un reactor prototipo para planta piloto de pinturas. CIDEPINT-ANALES, 1978, 157-188.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID) y al Jefe y Personal del Departamento Talleres Generales y del Laboratorio de la Base Naval de Puerto Belgrano por el apoyo prestado y por la muy eficaz coordinación efectuada, lo que permitió la realización de las experiencias y observaciones programadas.

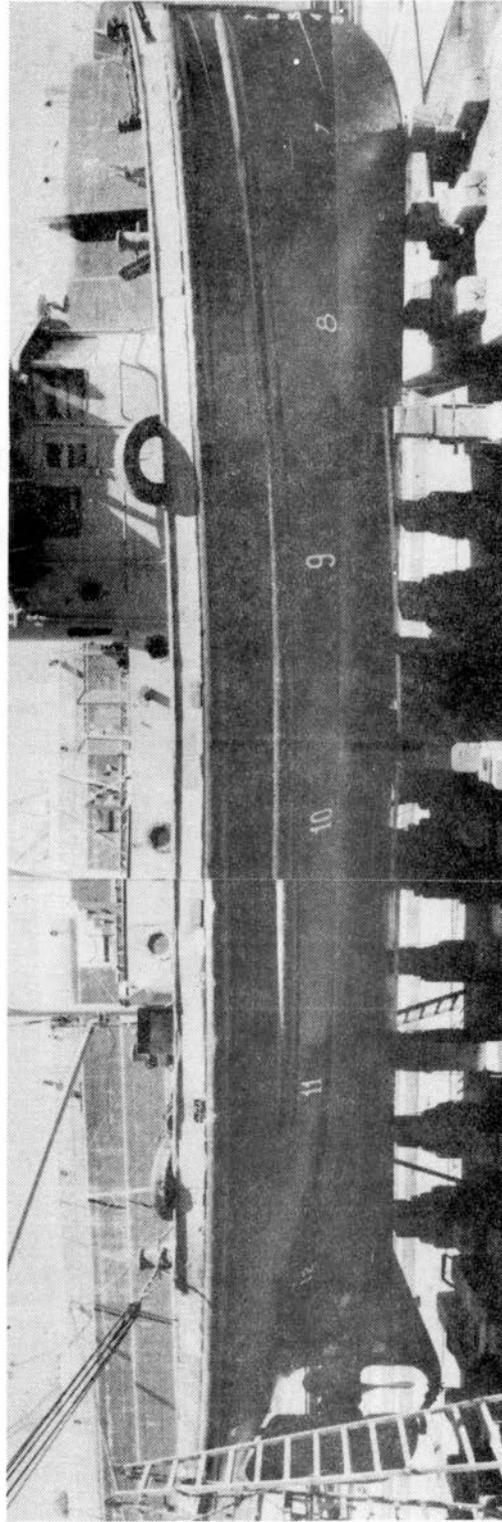


Figura 5.- Paneles pintados en el remolcador ARA "Chulupí"; debido a las pequeñas dimensiones de esta embarcación las pinturas antiincrustantes experimentadas cubren la totalidad de la carena

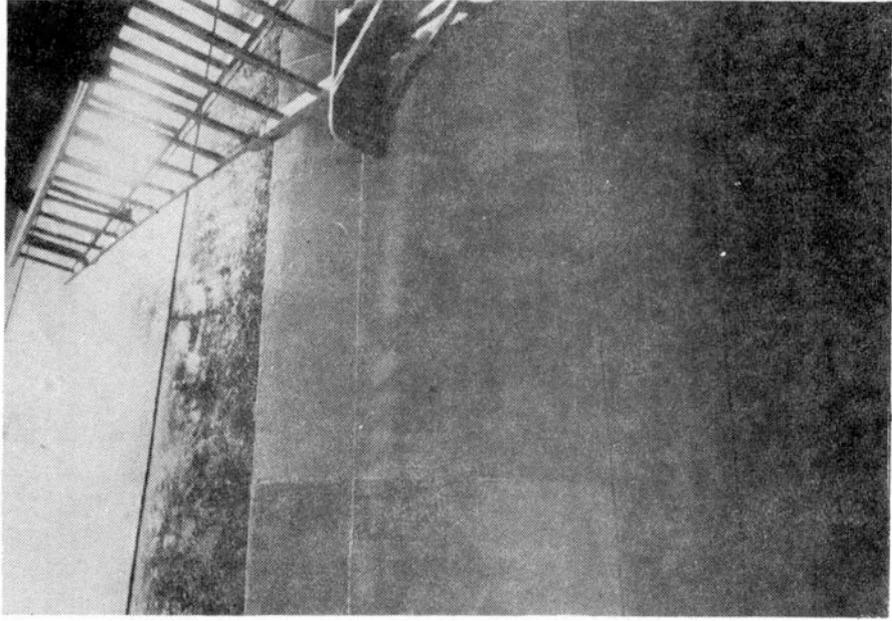


Figura 7.- Detalle de uno de los paneles pintados en el casco del portaaviones

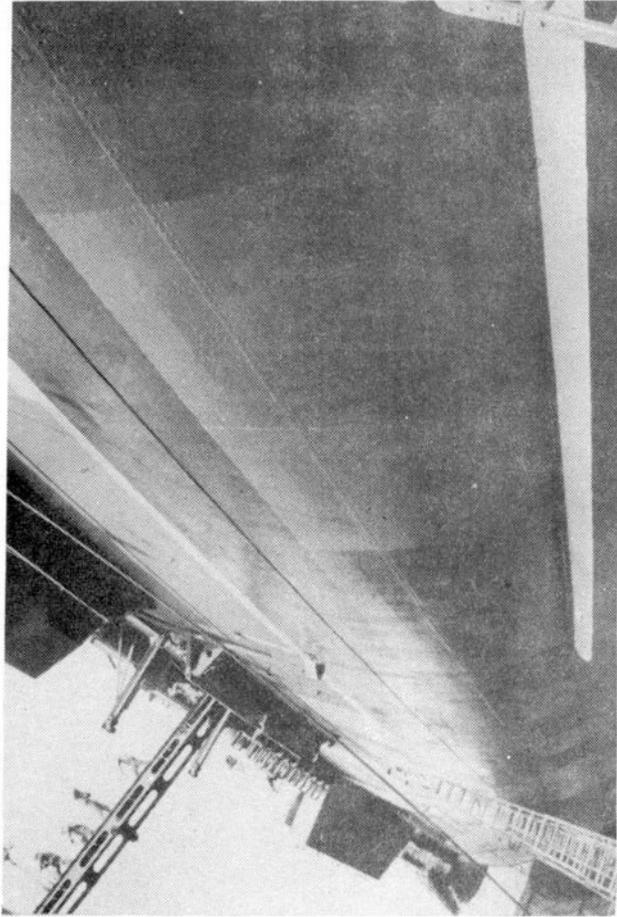


Figura 6.- Vista del costado babor del portaaviones ARA "25 de Mayo" que presenta el aspecto general de los paneles pintados

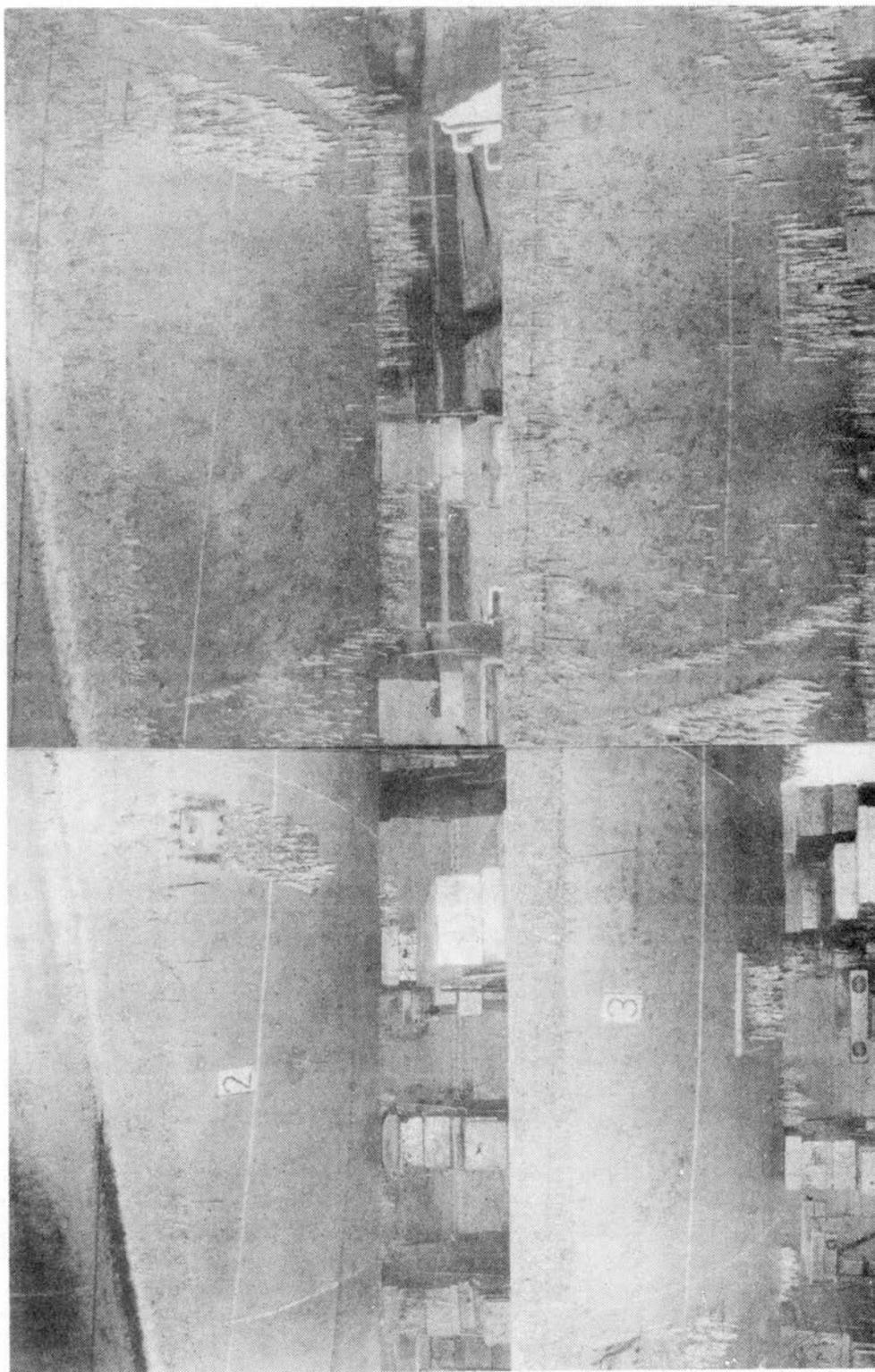


Figura 8.- Paneles correspondientes al Remolcador. ARA "Chulupí", donde puede observarse el mejor comportamiento de la pintura 12 (27 % de óxido cuproso) luego de 11 y 18 meses (parte superior) con respecto a la muestra 13, con 14 % de tóxico

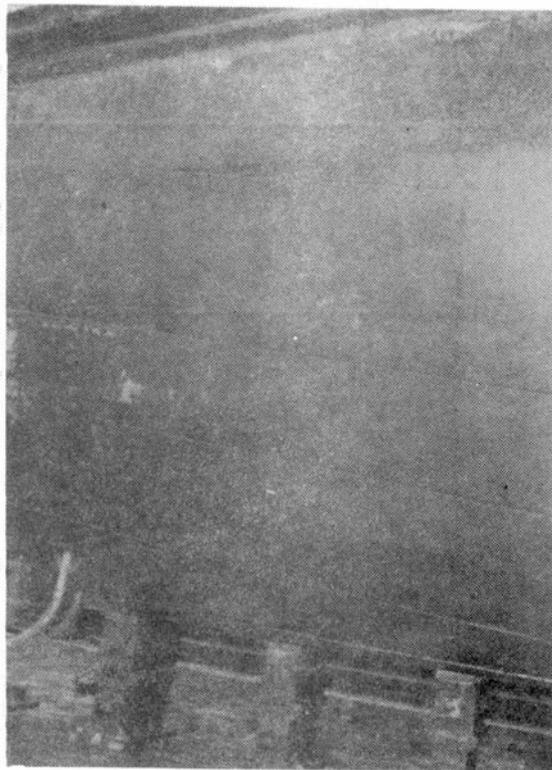
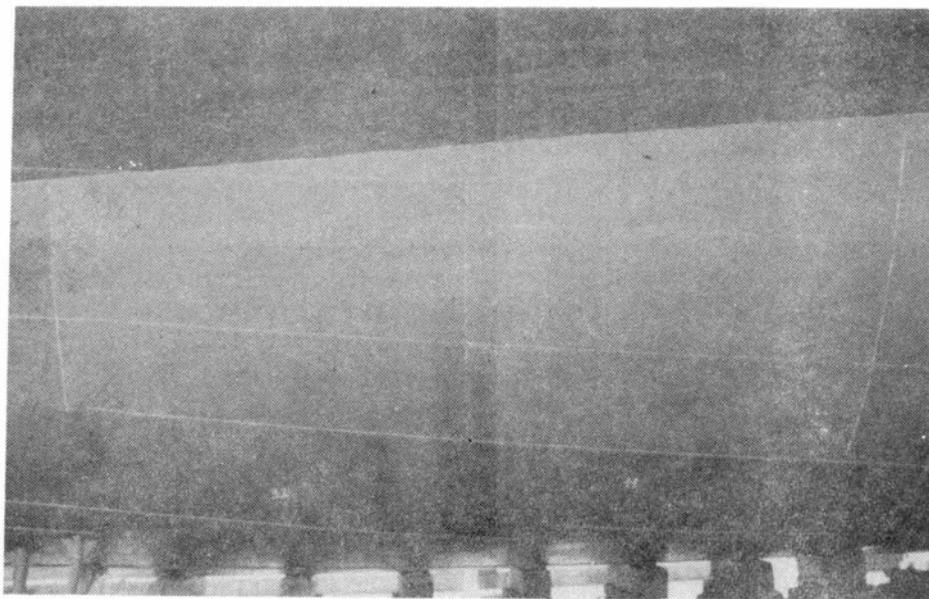


Figura 9.- Aspecto de paneles en el Aviso ARA "Comandante Irigoyen" (pinturas 21 y 22, 27 % y 14 % de óxido cuproso) inmediatamente después de pintados (arriba) y luego de 14 meses (sin incrustaciones)

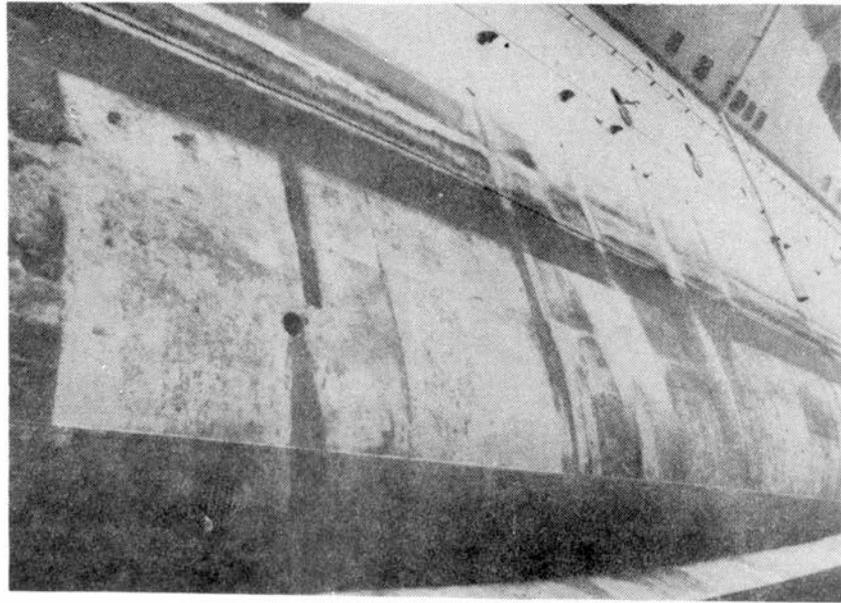


Figura 10.- Portaaviones ARA "25 de Mayo", pinturas 21 y 22, costado babor, sin fijación después de 18 meses (arriba); abajo puede observarse una vista del costado babor donde se aprecia el contraste entre la zona experimental y la zona testigo

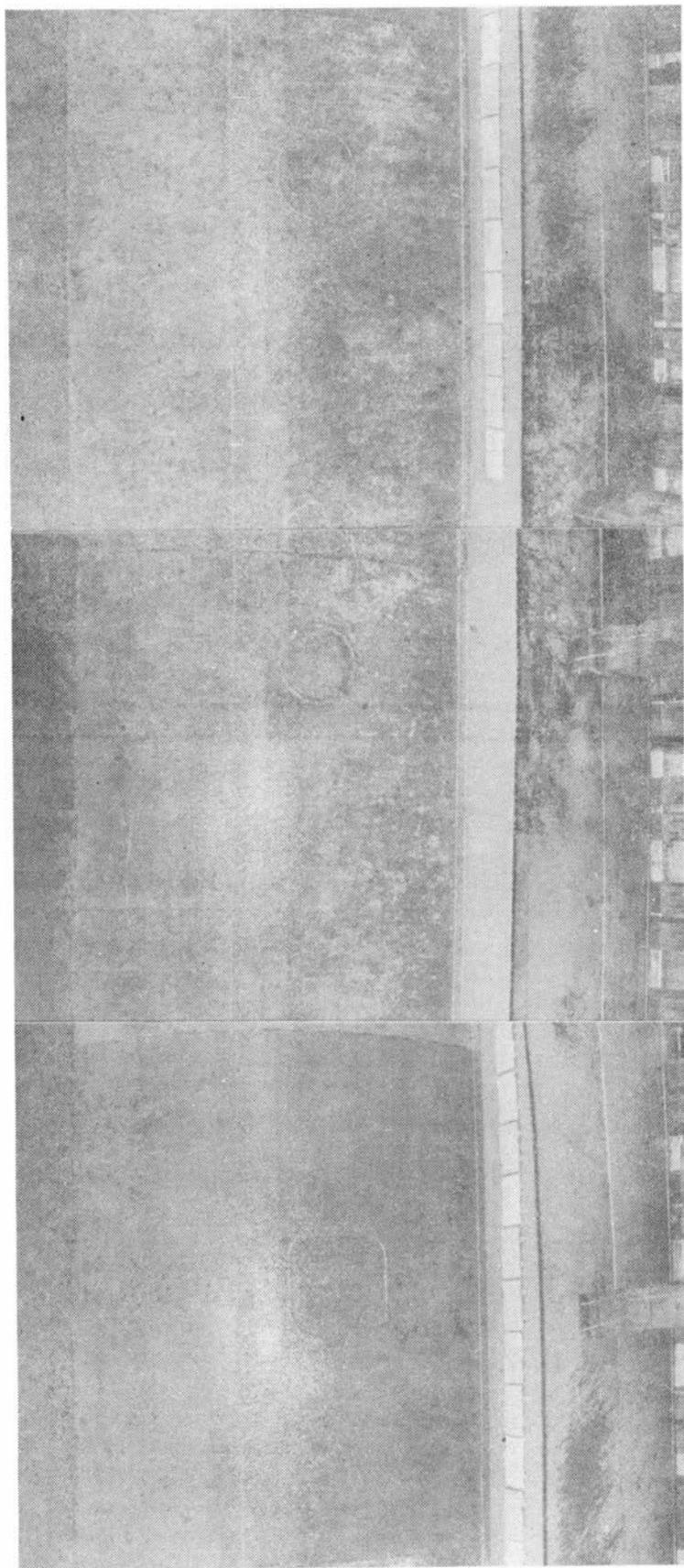
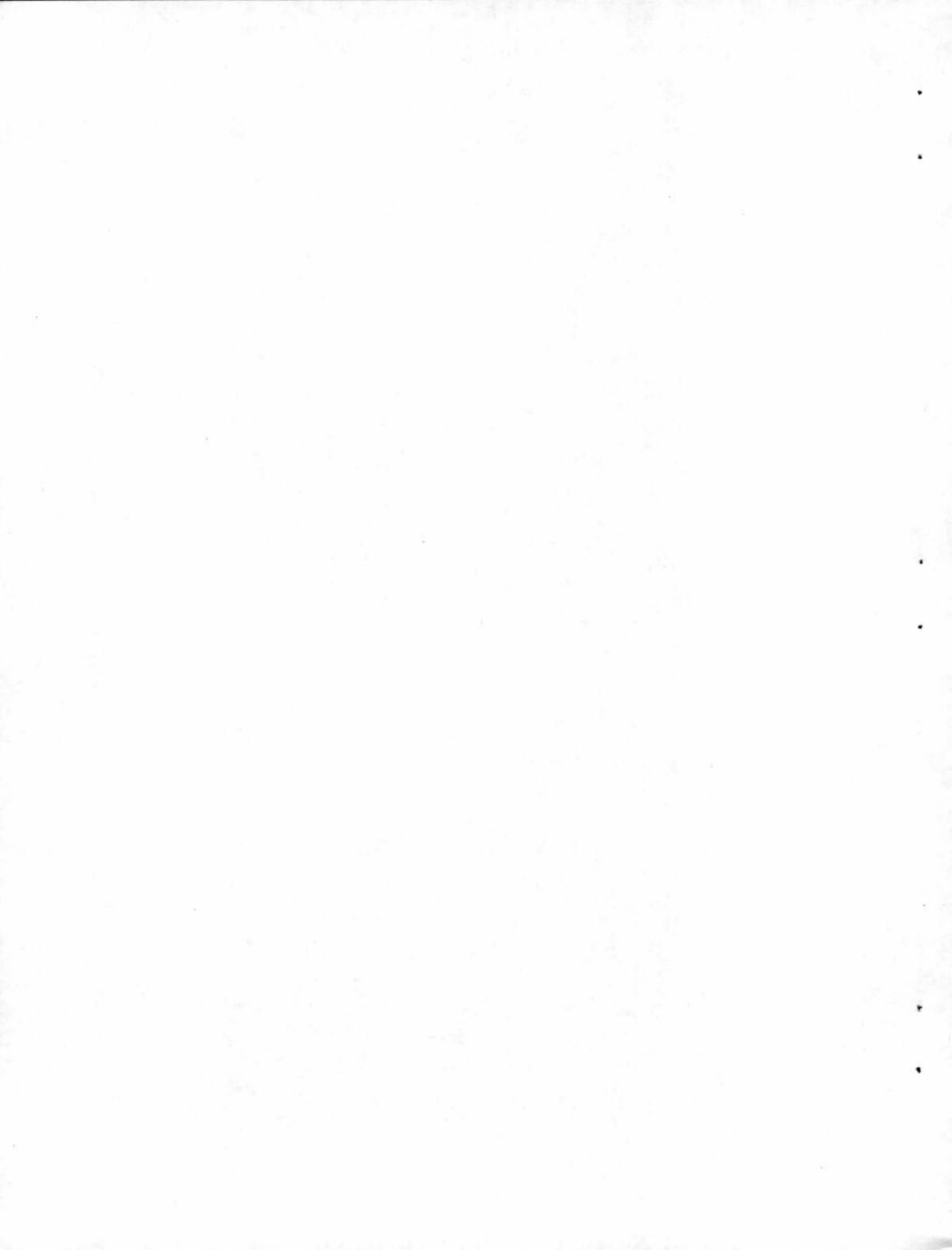


Figura 11.- Pinturas 31, 32 y 33 luego de 11 meses de ensayo, costado babor del Destructor ARA "Kosales", paneles sin fijación (contenido de óxido cuproso, 25, 15 y 7,5 por ciento)



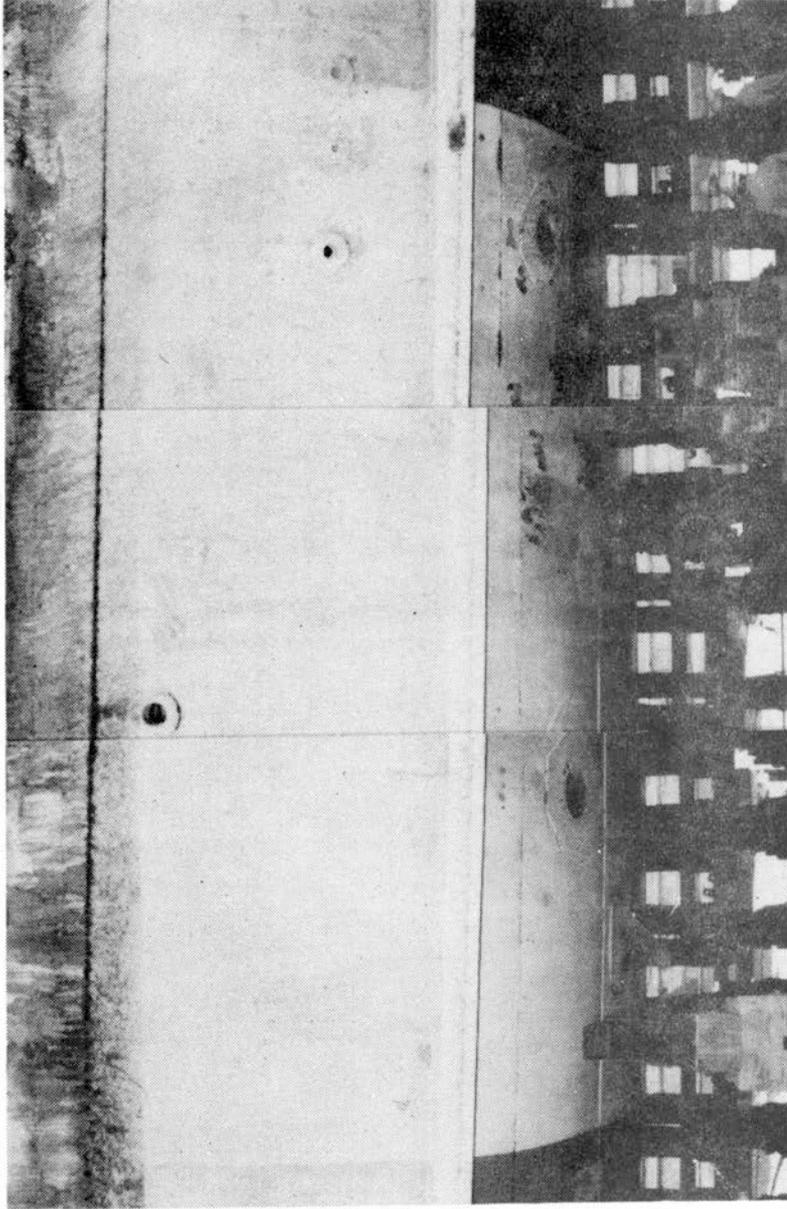
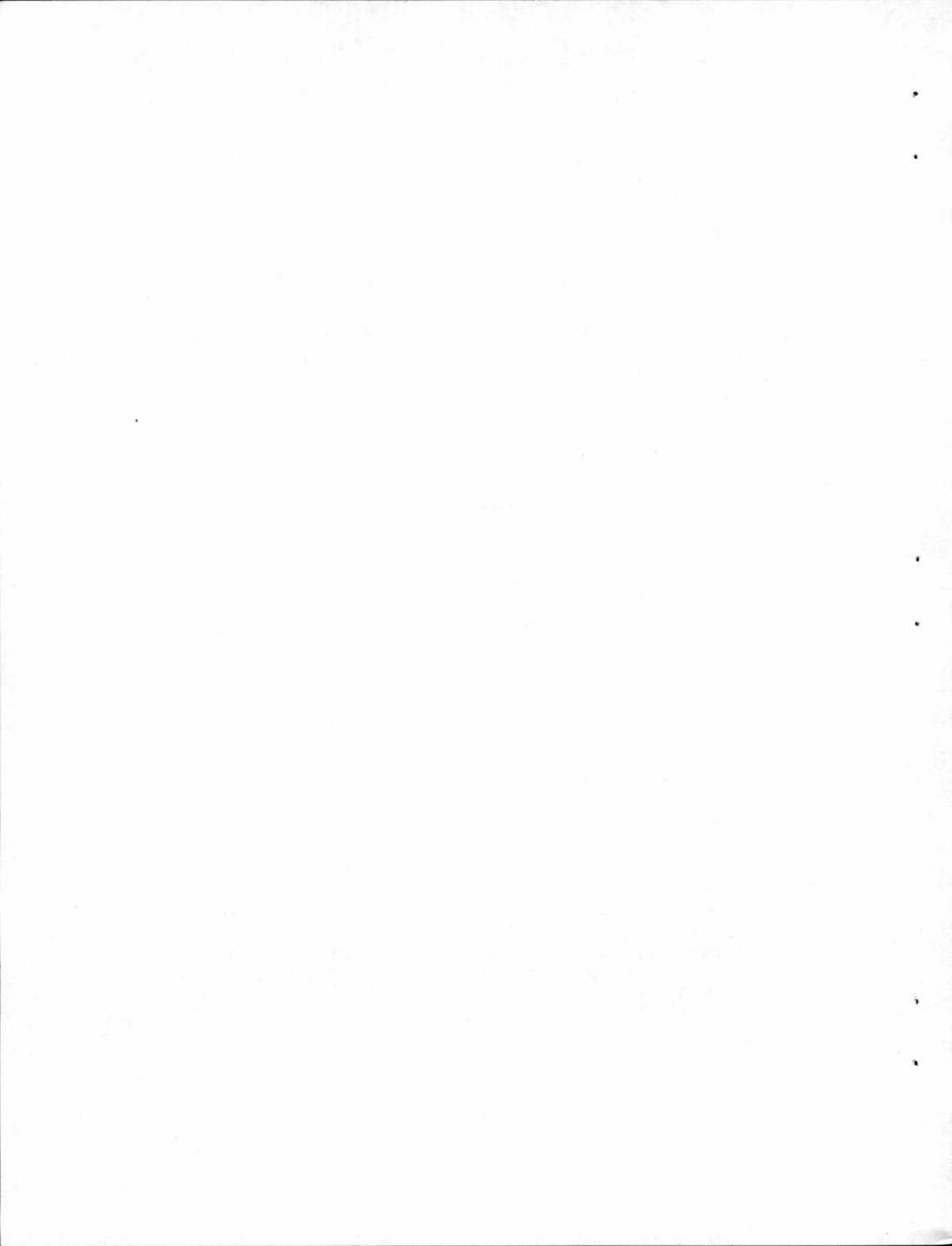


Figura 12.- Paneles correspondientes a las pinturas 35, 36 y 37 (costado babor del Des-
tructor ARA "Piedrabuena"), fijación 0-1, 0-1 y 0, respectivamente, después de 16 meses

ESTUDIOS EN ESTADO NO ESTACIONARIO
I. DIFERENCIACION DE SOBREPOTENCIALES
Y ANALISIS DEL CIRCUITO A UTILIZAR*

DR. VICENTE F. VETERE** Y LIC. MARIA I. FLORIT

- * Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes.
- ** Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a Problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPIINT; Profesor de Química Analítica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.



SUMMARY*

By means of the study and analysis of circuits we try to interpret the behaviour of the metallic and organic coatings. This interpretation is done starting from the knowledge of the reactions that take part in the different processes of electrode.

A great number of variables must be taken into account in the cases of practical interest. As a consequence it is necessary to make an exhaustive examination of each problem in particular to be able to outline a laboratory test that being simple do not lose the representativeness in the real case.

The general factors considered are those coming from the composition of the environment (oxygen, dissolved salts, humidity, etc.) and those factors belonging to the coating and to the substrate, which are directly interrelated by their physicochemical characteristics.

In the study of organic coatings the high resistance originates noticeable ohmic drop due to the passage of current. But the ohmic drop is worthless in the study of metallic coatings and generally there are high current of interchange and as a consequence low overpotentials of activation which are easily masked by diffusion-convection overpotentials. They depend on the work system.

It must be also taken into account that the environmental substances to which the sample is exposed may generate chemical reactions shown by overpotentials of reaction. On the other hand the interaction of the coating and the component of the environment (and the substrate, in the case of organic coatings) produces a diffusion-convection phenomena related to overpotentials of transport. For that reason a reference system is going to be defined for each type of coating in the aim to have a pattern of comparison for the different possible situations.

In this way, when the current passes through an electrode, a total overpotential (η_T) appears, which is the sum of the partial overpotentials:

$$\eta_T = \eta_t + \eta_r + \eta_\Omega + \eta_d$$

When the work is done with metallic coatings and in a medium of rather high ionic strength (0.5 M), the ohmic drop may be laid aside or may be determined and in this case it will be:

$$\eta_T = \eta_t + \eta_r + \eta_d$$

If the work is done with techniques of not steady state the time constants of the processes will be known and they will be:

$$\eta_T = \eta_t + \eta_r$$

η_T may be known by elimination or standardization of η_r and then the different changes in the environment will be introduced to establish the variations of η_r and to find the representative reactions in each situation.

In the study of organic coatings it is used the method of curves of falling with the purpose of finding the value of η_r , free from the influence of η_Ω . This is obtained by making the measures in times enough short and extrapolating in zero time. With this purpose an electronic switch is added to the circuit; this switch connects the electrode of work with that of reference and at the same time it disconnects the electrode of work from the auxiliary electrode.

A circuit of batteries and resistors is employed with this circuit and using an oscilloscope of double channel (Tektronix Model 5103N/D13) it is possible to record simultaneously the variations of current and potential in time.

With the aid of conventional capacitors and resistors, 11 equivalent circuits were assembled. They are representative of the different possible cases which may appear in an electrochemical cell and whose theoretical behaviour is perfectly known.

By the analysis of the curves it is possible to know the degree of qualitative and quantitative approximation of the measure. The results thus obtained agree satisfactorily with the theoretical behaviour which must be shown by these systems. The applications of this system of measuring to different particular cases will be studied in other works of this series.

Vetere V. & Florit M. I.- Studies in not stationary state. I. Analysis of circuits employed. CIDEPIINT-ANALES, 1979, 43-57.

INTRODUCCION

En este estudio se pretende interpretar el comportamiento en servicio de los recubrimientos metálicos y orgánicos (pinturas) a partir del estudio del mecanismo de las reacciones que intervienen en los distintos procesos de electrodo.

El número de variables que deben considerarse en los casos de interés práctico es muy grande y por lo tanto se hace necesario realizar un cuidadoso examen de cada problema en particular para conseguir esquematizar un ensayo de laboratorio, que, siendo lo más simple posible, no pierda la representatividad del caso real.

Los factores generales a tener en cuenta son los que provienen de la *composición del medio* (oxígeno, sales disueltas, humedad, etc.) y los *inherentes a la cubierta y al sustrato*, que están directamente vinculados por sus características fisicoquímicas.

En base a estas consideraciones se elabora un modelo de laboratorio cuyo comportamiento electroquímico sea representativo del de la cubierta en servicio.

En el caso de las cubiertas orgánicas, la alta resistencia origina caídas óhmicas apreciables frente al pasaje de corriente.

Para las superficies metálicas la caída óhmica puede ser despreciable, pero en cambio, como generalmente muestran una corriente de intercambio alta, se debe esperar un sobrepotencial de transferencia bajo, que resulta fácilmente enmascarado por altos sobrepotenciales de difusión-convección, según sea el sistema de trabajo que se emplee.

Debe considerarse también que las sustancias que contiene el medio en el que está expuesta la probeta pueden generar reacciones químicas anteriores o posteriores a la transferencia de carga, que se manifiestan a través de un sobrepotencial de reacción. Por otra parte la interacción entre la cubierta y los componentes del medio (y del sustrato, en el caso de cubiertas orgánicas) da lugar a fenómenos de difusión-convección vinculados a un sobrepotencial de transferencia de materia.

Además, y debido a las numerosas variables del medio que se presentan en cada caso real para las distintas cubiertas, se hace necesario establecer un sistema de referencia para cada tipo de recubrimiento, de manera de poseer un patrón de comparación para las diferentes situaciones posibles.

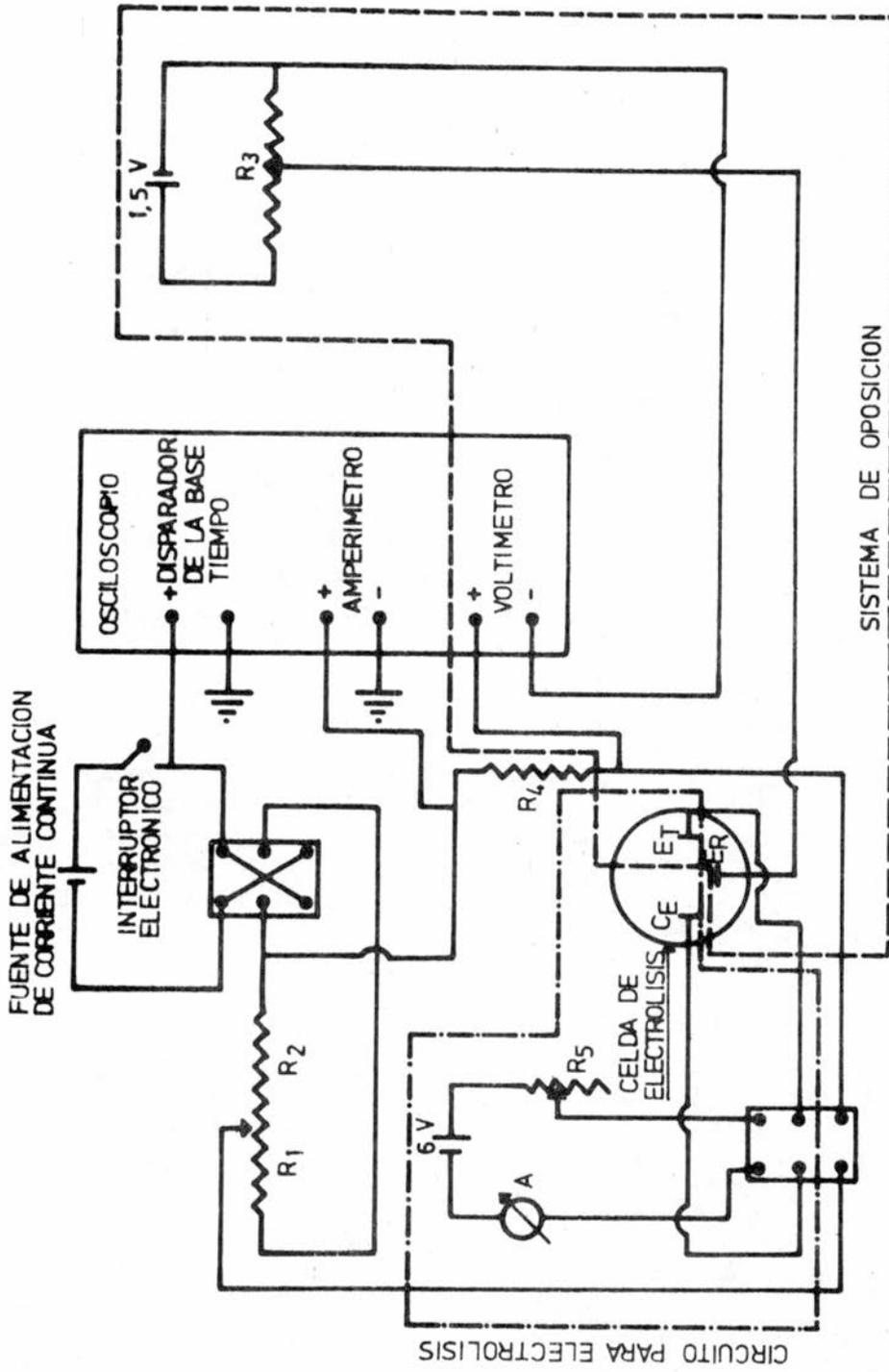


FIGURA 1

FUNDAMENTO DE LA MEDIDA DE LOS DISTINTOS SOBREPOTENCIALES

Cubiertas conductoras

Como es sabido, si a un electrodo se le hace pasar corriente (1), aparece un sobrepotencial total que es la sumatoria de los sobrepotenciales involucrados en la reacción electroquímica.

Los más comunes son: *transferencia de carga* (η_t), *reacciones químicas* (η_r), *caída óhmica* (η_Ω) y *transferencia de masa* (η_d).

El sobrepotencial total (η_T) está dado por la ecuación siguiente:

$$\eta_T = \eta_t + \eta_r + \eta_\Omega + \eta_d \quad (1)$$

Cuando se trabaja con cubiertas metálicas de gran conductividad y en medio de fuerza iónica relativamente alta (0,5 M), la caída óhmica puede despreciarse o bien determinarse por los métodos convencionales (2, 3). De esta forma la ecuación (1) se transforma en:

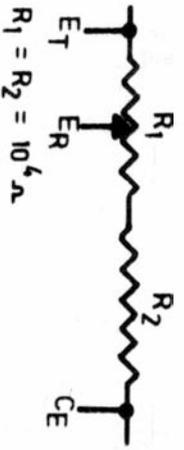
$$\eta_T = \eta_t + \eta_r + \eta_d \quad (2)$$

Si se realizan medidas en estado estacionario, como en general el sobrepotencial de transferencia de carga de los metales es bajo frente al sobrepotencial de difusión, resulta que este último es el determinante del sobrepotencial total y para conocer el η_T es necesario recurrir a sistemas de trabajo y de cálculo complicados, no siempre con resultados satisfactorios.

En cambio, cuando las medidas se hacen en estado no estacionario, se pueden determinar las constantes de tiempo de cada uno de los procesos asociados y la ecuación (2) se reduce a:

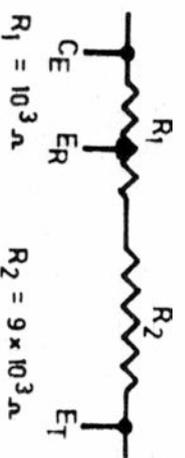
$$\eta_T = \eta_t + \eta_r \quad (3)$$

Es necesario señalar la importancia fundamental del sobrepotencial de reacción (η_r) ya que será en definitiva, el que indique el comportamiento relativo de una misma superficie en diferentes condiciones, es decir las reacciones químicas, anteriores o posteriores a la transferencia de carga. Por consiguiente se debe eliminar (o uniformar) el η_r para poder estudiar las reacciones de transferencia y cristalización y luego de conocidas éstas, ir introduciendo las sustancias que componen el medio en estudio para ver cómo se modifica



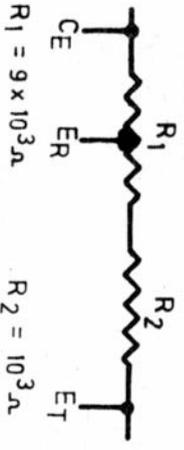
$R_1 = R_2 = 10^4 \Omega$

FIGURA 2



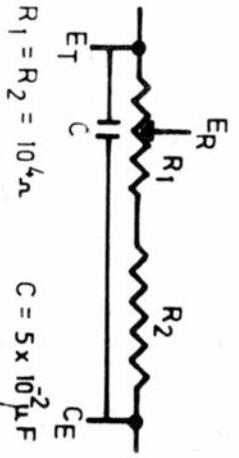
$R_1 = 10^3 \Omega$ $R_2 = 9 \times 10^3 \Omega$

FIGURA 3



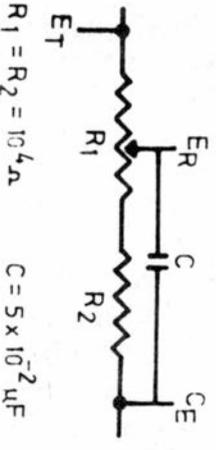
$R_1 = 9 \times 10^3 \Omega$ $R_2 = 10^3 \Omega$

FIGURA 4



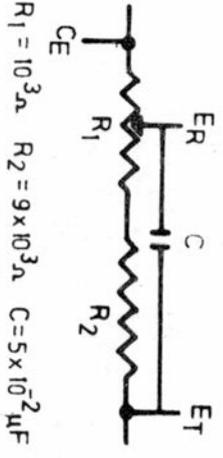
$R_1 = R_2 = 10^4 \Omega$ $C = 5 \times 10^{-2} \mu F$

FIGURA 5



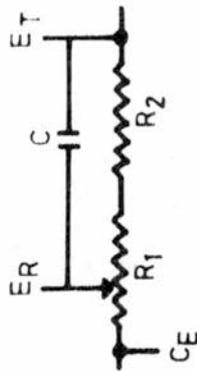
$R_1 = R_2 = 10^4 \Omega$ $C = 5 \times 10^{-2} \mu F$

FIGURA 6



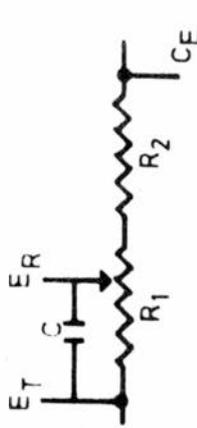
$R_1 = 10^3 \Omega$ $R_2 = 9 \times 10^3 \Omega$ $C = 5 \times 10^{-2} \mu F$

FIGURA 7



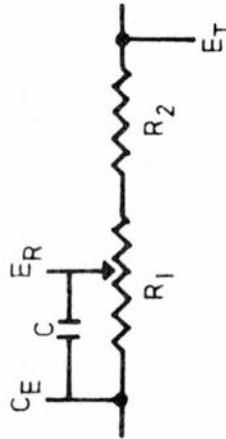
$R_1 = 9 \times 10^3 \Omega$ $R_2 = 10^3 \Omega$ $C = 5 \times 10^{-2} \mu\text{F}$

FIGURA 8



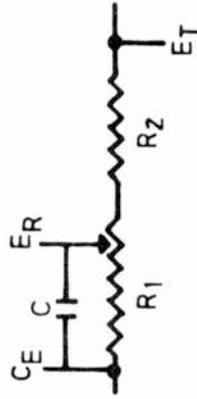
$R_1 = R_2 = 10^4 \Omega$ $C = 5 \times 10^{-2} \mu\text{F}$

FIGURA 9



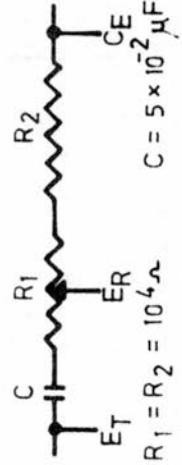
$R_1 = 10^3 \Omega$ $R_2 = 9 \times 10^3 \Omega$ $C = 5 \times 10^{-2} \mu\text{F}$

FIGURA 10



$R_1 = R_2 = 9 \times 10^3 \Omega$ $C = 5 \times 10^{-2} \mu\text{F}$

FIGURA 11



$R_1 = R_2 = 10^4 \Omega$ $C = 5 \times 10^{-2} \mu\text{F}$

FIGURA 12

el η_r y tratar se encontrar así las reacciones químicas representativas de cada caso.

Para lograr ésto se debe seleccionar un sistema patrón, donde el electrodo sea perfectamente reproducible y el medio no contenga sustancias que den lugar a reacciones químicas que participen en el control del proceso ($\eta_r = 0$). Así se obtiene la ecuación:

$$\eta_T = \eta_t$$

En las condiciones indicadas y efectuando las medidas de sobrepotencial-tiempo (técnicas de pulsos galvanostáticos) y corriente-tiempo (técnica de pulsos pseudopotenciostáticos) en estado no estacionario, se compone la correspondiente curva de polarización.

Cubiertas no conductoras

En este caso, la aplicación del sistema de medida, ya sea en estado estacionario o transitorio, conduce a la obtención de un alto sobrepotencial óhmico. Por lo tanto se recurre al método de medida de curvas de descenso (1), que consiste en determinar el sobrepotencial, sin pasaje de corriente por el electrodo de trabajo. El método se basa en la baja constante de tiempo vinculada al η_Ω ($\approx 10^{-6}$ seg) y por lo tanto haciendo las medidas en tiempos suficientemente pequeños y extrapolando a tiempo cero, se obtiene el sobrepotencial, libre de la caída óhmica. Esto se logra mediante el uso de un interruptor electrónico (4) que conecta el electrodo de trabajo con el de referencia al mismo tiempo que desconecta aquél del contraelectrodo. El criterio seguido para las demás medidas es similar al de las cubiertas de alta conductividad.

MODO OPERATORIO

Se emplea un circuito con baterías en el que se deben determinar simultáneamente las variaciones de corriente y potencial en función del tiempo. Para ello se hace uso de un osciloscopio de doble canal, Tektronix, modelo 5103 N/D13.

El circuito diseñado puede verse en la Figura 1 y consta fundamentalmente de:

Una fuente de alimentación de corriente continua (B).

Dos resistores R_1 y R_2 de $10^3 \Omega$ cada uno, de modo de obtener tensiones variables.

Un sistema de oposición (F), que lleva a cero la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (E_T) y el electrodo de referencia (E_R), de manera de asegurar que no fluya corriente entre ellos. Se debe tener en cuenta esto debido a que la impedancia del osciloscopio, que es de $1\text{ M}\Omega$, resulta insuficiente. En estas condiciones, siendo nula la diferencia de potencial entre ambos electrodos, se consigue que el potencial del E_R sea igual al potencial de equilibrio del E_T en el electrolito correspondiente. Esto se logra mediante el sistema de oposición, constituido por una pila seca de 1,5 V, un resistor R_3 de $10^3\ \Omega$ y una celda de electrólisis (C), con tres electrodos adecuados al tipo de trabajo.

Un circuito auxiliar para electrólisis (E) está constituido por una batería de 6 V y un resistor R_5 de $10^4\ \Omega$, que permite obtener un electrodepósito sobre el E_T cuando esto sea necesario.

Luego, para cada valor de tensión aplicado, la diferencia de potencial que se establece entre ambos electrodos se mide en el canal del osciloscopio, que se utiliza como voltímetro. Se determina así en qué medida se aparta el potencial del E_T de su valor de equilibrio correspondiente al estado inicial. El pasaje de corriente entre el E_T y el contraelectrodo (CE), para cada valor de tensión, se registra en el segundo canal del osciloscopio, que mediante la incorporación de un resistor R_4 de $10^3\ \Omega$ funciona como amperímetro.

El sistema de medida fue ensayado mediante distintos circuitos equivalentes constituidos por varias combinaciones de resistores y capacitores.

CIRCUITOS ENSAYADOS

Para probar la respuesta del sistema de medida se armaron, haciendo uso de capacitores y resistores convencionales, once circuitos equivalentes, representativos de los diferentes casos posibles que se pueden plantear en una celda electroquímica y cuyo comportamiento teórico es perfectamente conocido (5).

Los esquemas correspondientes se muestran en las figuras 2 a 12. En ellas los electrodos se indican: E_T , electrodo de trabajo; E_R , electrodo de referencia; y C_E , contraelectrodo.

Las curvas características que se obtuvieron para diferentes valores de tensión se representan en los gráficos de las figuras 3 a 23, respectivamente.

El análisis de las curvas experimentales potencial-tiempo y

corriente-tiempo indica el grado de aproximación cuali y cuantitativo de la medida.

En el caso del circuito de la figura 11, la impedancia ya mencionada del osciloscopio permite que el capacitor se descargue a través de él, obteniéndose las curvas de la figura 22.

Los resultados obtenidos concuerdan satisfactoriamente con el comportamiento teórico que deben manifestar dichos sistemas.

Las aplicaciones de este sistema de medida a diferentes casos particulares se verán en otros trabajos de esta serie.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Erdey-Grúz, T.- Kinetics of Electrode Processes. Hungary, Wiley Interscience, London (1972).
- (2) Azzam, A. M., Bockris, J. O. M.- Nature, 165, 403 (1950).
- (3) Breiter, M., Guggenberg, T. H.- Z. Elektrochem, 60, 594 (1956).
- (4) Staicopoulos, D. S., Yeager, E., Hovorka, F.- Journal Electrochemical Society, 98, 68 (1951).
- (5) Lyon, W. V.- Transient Analysis of Alternating Current Machinery. Chapman & Hall, Ltd. London (1954).

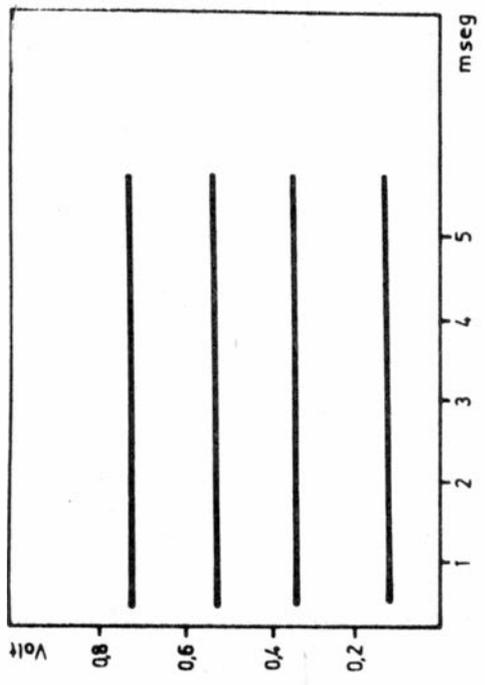


FIGURA 14

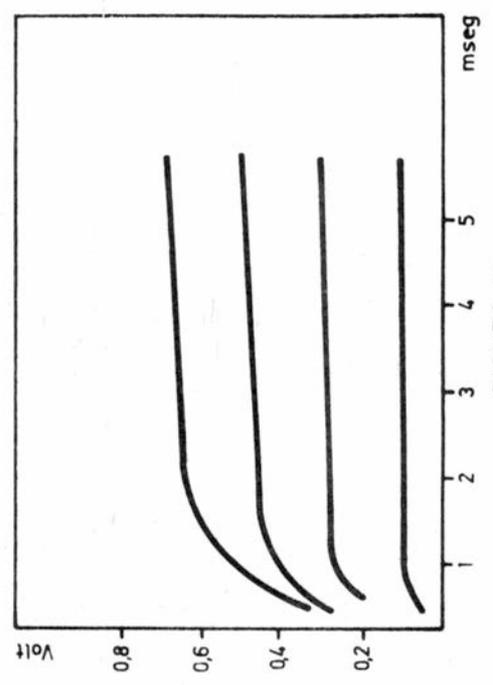


FIGURA 16

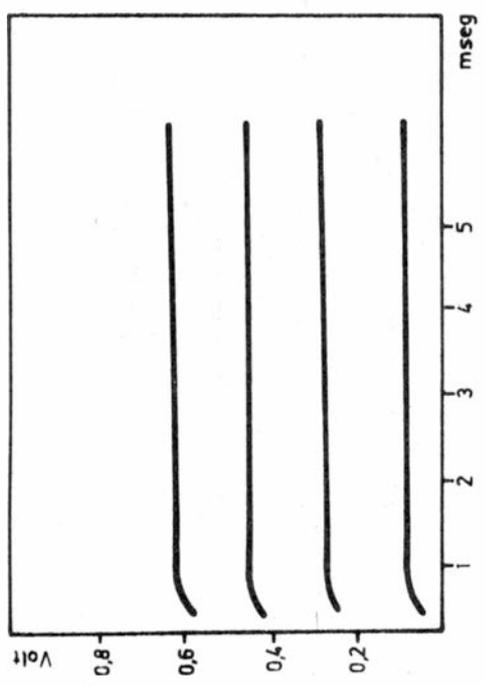


FIGURA 13

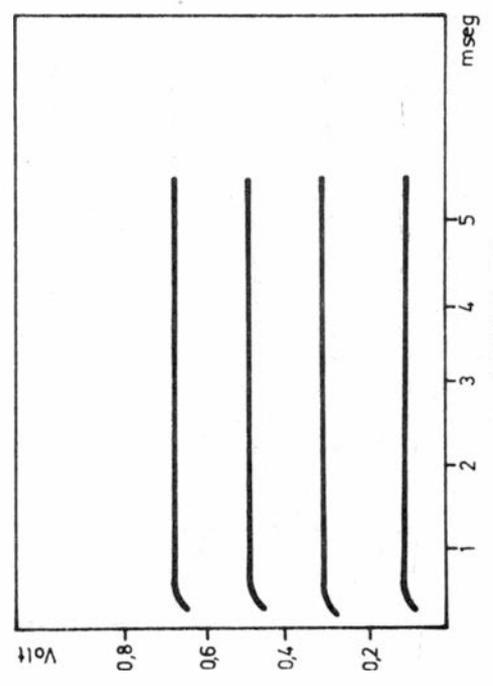


FIGURA 15

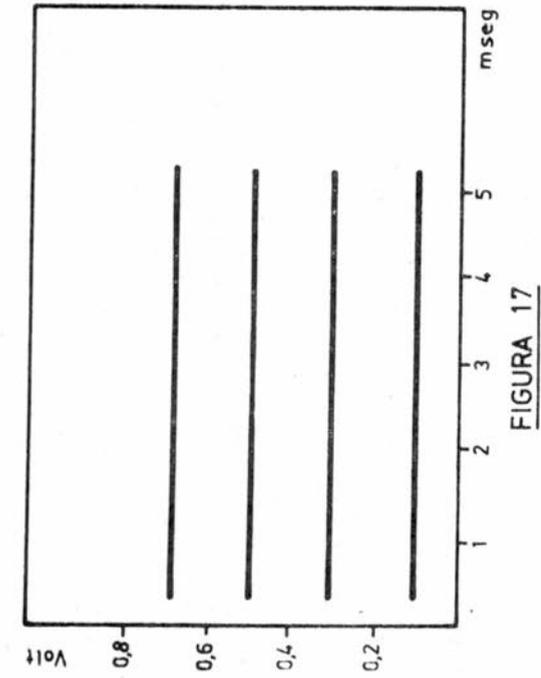


FIGURE 17

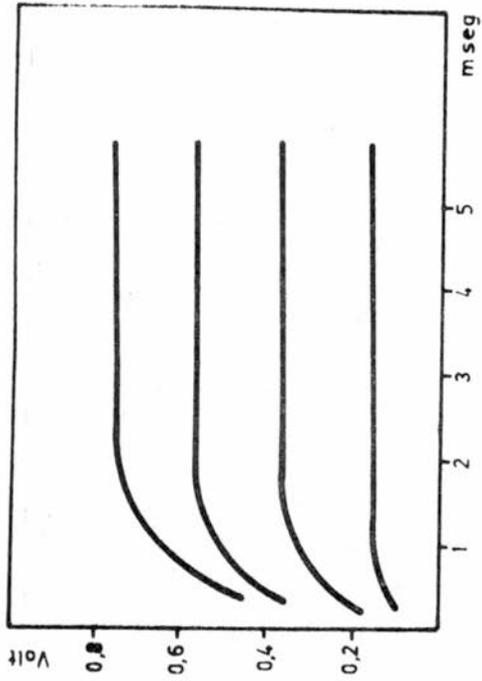


FIGURE 18

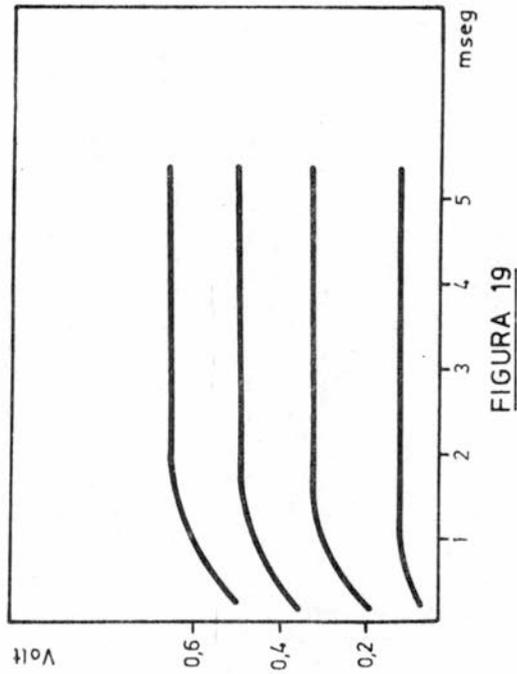


FIGURE 19

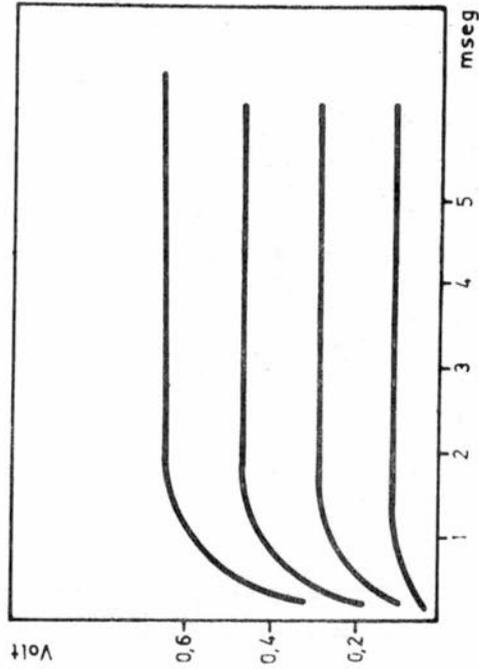


FIGURE 20

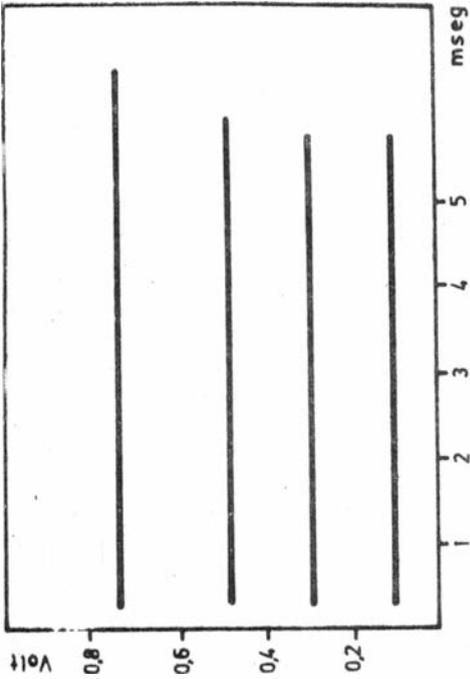


FIGURA 22

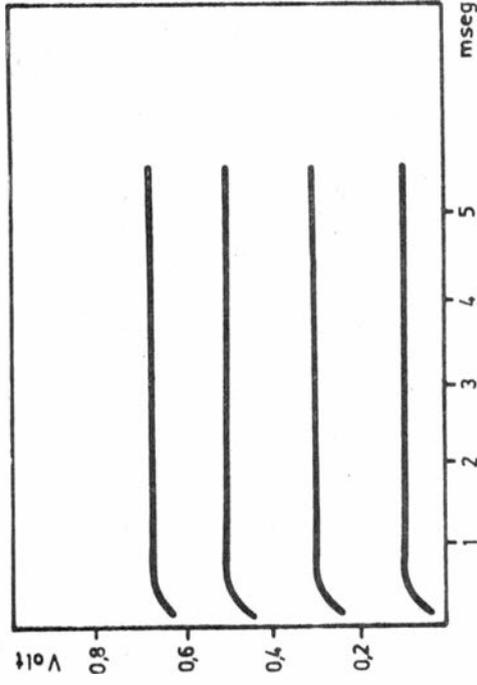


FIGURA 21

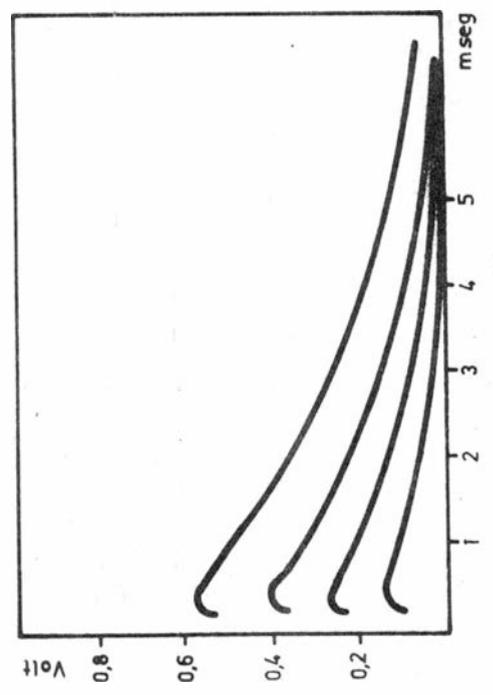
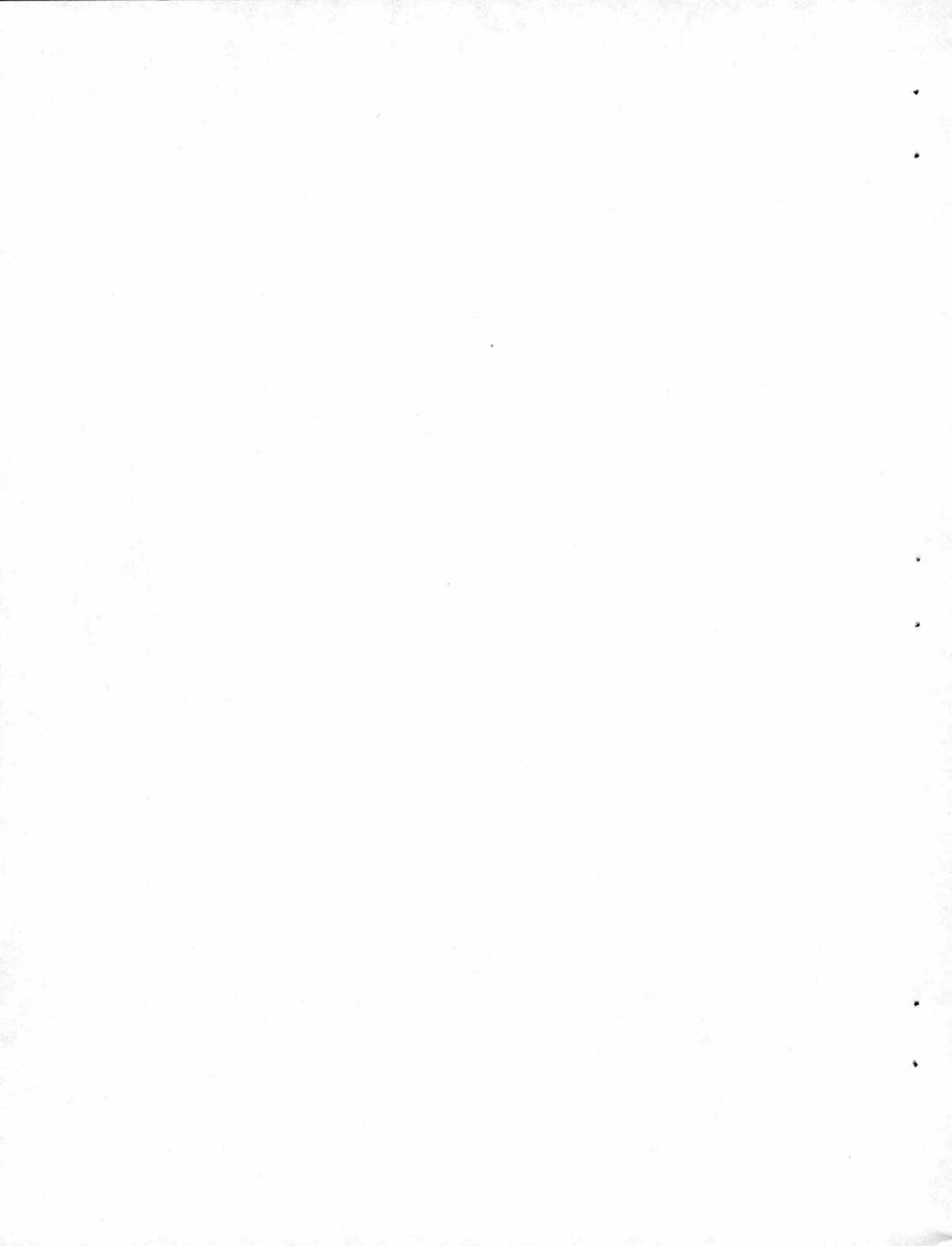


FIGURA 23



ESTUDIOS EN ESTADO NO ESTACIONARIO
II. DETERMINACION DEL PODER INHIBIDOR
DE PINTURAS ANTICORROSIVAS *

DR. VICENTE F. VETERE**

- * Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes.
- ** Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a Problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPINT; Profesor de Química Analítica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

SUMMARY *

The most important function of a protective organic coating is to isolate the metallic surface from the surrounding environment by means of a barrier effect. The aim is only partially obtained due to the natural permeability shown by any continuous film either by defects in its construction or by damage in service.

By this reason the physical action of the film must be complemented with a certain degree of electrochemical and chemical activity, which may be obtained by different ways. In the specific case of the anticorrosive paints it is obtained by the incorporation of inhibitors in the formulation.

In this work we try to determine the inhibitive power of the paint applied on steel plates and its relation with the barrier effect. The object is to measure the degree of passivation without changing the barrier effect.

Potentiodynamic techniques as well as measures in not steady state with galvanostatic techniques are used to determine the inhibitive power; resistance measures are employed to define the barrier effect. This is specially adequate for the case of coatings with high ohmic resistance.

The electrode used is a steel plate SAE 1010 of 10 x 30 cm, where an acrylic support has been stuck by means of an inert binder. The geometric area of the electrode is of 5 cm².

The cell is completed with a saturated calomel electrode used as reference electrode and a platinum counterelectrode with an area of 5 cm². The potentiodynamic measures were done with an Electroscan 30.

The experimental conditions are: initial potential between 0 and 1500 mV against SCE; potential sweep, between + 2000 and + 5000 mV; sweep speed, 3 cm/minute; maximum sensibility of the measure of current, $4 \cdot 10^{-4}$ A/cm².

An oscilloscope Tektronix 5103N/D13 was used for the tests in not steady state and galvanostatic pulses were applied between 1 and 50 μ A/cm² for times going from 100 μ and 40 seconds. The descending measures were done in times of 10^{-6} to 10^{-4} seconds, 10^{-4} to 10^{-2} seconds, 10^{-2} to 1 second and 1 to 10^2 seconds. The potential is taken by extrapolation to zero. For long times the cut of the potential drop may be associated to diffusional processes.

The measures of resistance were made with a conductivity bridge.

Several tests were done on patterns of high and low conducti-

ivity in order to determine the relation between the descending measures in not steady state, and the potentiodynamics. The conducting patterns were established with iron samples which have been immersed in two different solutions and in the presence of the oxygen of the air. One of the electrolytes is solution of potassium chromate 5 % and it gives a highly protective system; the other electrolyte is a sodium sulfate solution 5 %, which is a fairly aggressive medium.

The same patterns are used for the tests of low conductivity and the resistors in series are intercalated with the work electrode in order to obtain resistors varying between 20 M Ω and 100 M Ω .

A vinyl resin and tricresyl-phosphate as plasticizer, in a ratio 10:1 (W/W) were used in the formulation of the paints. A mixture of toluene and methyl-ethyl-cetone was used as solvent. Pigments were chosen taking into account their specific characteristics as inhibitors or extenders (inert pigments).

The stabilization time of the measure of the ohmic resistance of the painted sample put into contact with the solution varies in accordance with the resistance of the film. It increases linearly with the thickness of the film and is not dependent from the composition. The specific resistance is defined as ρ ($\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \mu^{-1}$). There is a linear dependence between the $\log \rho$ and the percentage of pigment in volume, similar to the $\log \rho = b - a (\% V/V)$.

The paints formulated with minium and zinc tetroxychromate show passivation zones which are independent from the concentration going up to resistance values equal to 1000 Ω . Ferric oxide and whiting (calcium carbonate) do not show passivation to any content of pigment and resistance values.

In this way it is shown that the anticorrosive power depends almost exclusively on the type of pigment and also that the barrier effect has a fundamental importance in the passivation action. On the other hand it has been proved that the methodology employed can be used to determine in a direct form the inhibitive power of the paints applied to the samples, even in the case of films with a high ohmic resistance.

* Vetere V.- Studies in not steady state. II. Determination of the inhibitive power of anticorrosive paints. CIDEPINT-ANALES, 1978, 59-76.

INTRODUCCION

Es sabido que la función principal de una cubierta orgánica protectora es la de aislar la superficie metálica del medio que la rodea, por efecto de barrera. Este objetivo rara vez se logra en forma completa, debido en parte a la permeabilidad natural que exhibe cualquier película continua, en parte por los defectos propios de la construcción de la misma o por los deterioros que ella sufre en servicio.

Por ese motivo en la práctica debe suplementarse la acción física de la película con un cierto grado de actividad electroquímica o química. Esto puede lograrse de diferentes maneras y en el caso específico de las pinturas anticorrosivas se consigue por la incorporación de pigmentos inhibidores en las formulaciones.

En trabajos anteriores se estudiaron por separado las *propiedades inhibidoras de los pigmentos* (1) y el *efecto de barrera* que ejerce la película de pintura (2). Se logró, en el primero de dichos estudios, detectar por medio de curvas de polarización de suspensiones acuosas de pigmentos, la actividad inhibidora de los mismos sobre electrodos de hierro desnudo, sin protección. En el segundo trabajo se consiguió diseñar una metodología que permitió evaluar el efecto de barrera.

En la presente etapa se pretende determinar el *poder inhibidor de la pintura aplicada* sobre la chapa de hierro y la vinculación que el mismo tiene con el efecto de barrera.

Las técnicas electroquímicas comunmente usadas para medir el efecto inhibidor de pinturas (3, 4, 5) consisten en general en medidas de potencial a circuito abierto o en el trazado de curvas de polarización de probetas que previamente son rayadas a fin de permitir el paso de la corriente. Los resultados obtenidos son generalmente dudosos, pues en el primer caso se analiza el sistema sin pasaje de corriente neta y en el segundo se modifica la condición normal de la película al producir en la misma un daño con el objeto de disminuir su resistencia óhmica.

El método empleado en este trabajo pretende medir directamente el *grado de pasivación* sin modificar el efecto de barrera de la película. Esta característica lo hace especialmente apto para el caso de cubiertas de alta resistencia óhmica.

Para realizar las experiencias se hace uso de técnicas electroquímicas tales como medidas potenciocinéticas y en estado no estacionario con técnica galvanostática (curvas de ascenso y de descen-

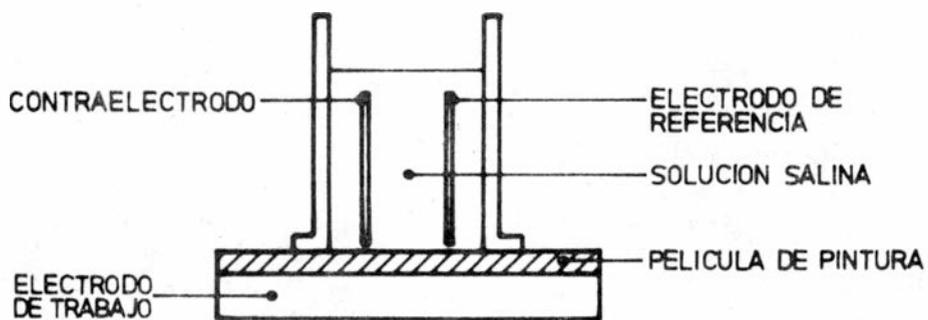


FIGURA 1-ESQUEMA DE LA CELDA DE TRABAJO.

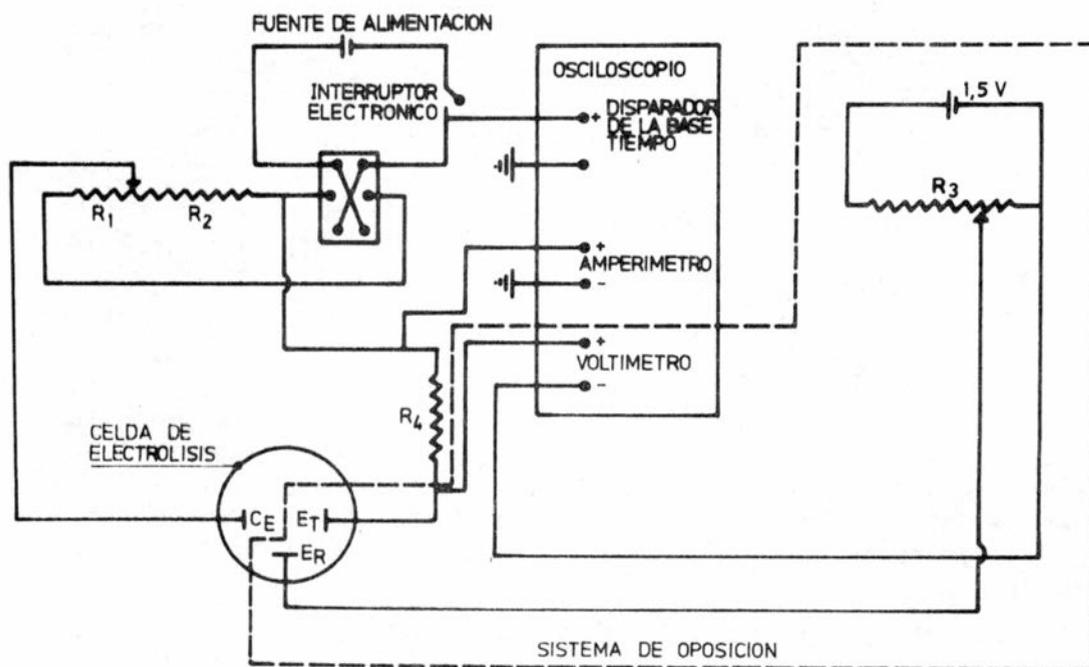


FIGURA 2-ESQUEMA DEL CIRCUITO PARA MEDIDAS EN ESTADO NO ESTACIONARIO

so) (6) para determinar el poder inhibitor y medidas de resistencia para definir el efecto de barrera.

MODO OPERATIVO

Celdas de trabajo

Están construidas en chapa de hierro SAE 1010 de 10 x 30 cm 0,2 cm de espesor, pintada o desnuda según los casos. A ella se adhiere un soporte de acrílico por medio de un adhesivo inerte. El área geométrica del electrodo de trabajo es de 5 cm². La celda se completa con un contra-electrodo de platino c.a. 5 cm² y un electrodo de referencia de calomel saturado. El esquema completo puede verse en la figura 1.

Circuitos y condiciones de medida

Para las determinaciones potenciocinéticas se utilizó un equipo Electroscán 30. Las medidas de resistencia se realizaron por medio de un puente de conductividad y para los ensayos en estado no estacionario se empleó el circuito que puede verse en la figura 2.

Respecto a las condiciones de ensayo, las correspondientes a las medidas potenciocinéticas son las siguientes:

Potencial inicial aplicado: entre 0 y - 1500 mV contra e.c.s.

Potencial de barrido: entre ± 2000 y ± 5000 mV

Velocidad de barrido: 3 cm/minuto

Sensibilidad máxima de la medida de corriente: 4×10^{-4} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Para realizar las medidas en estado no estacionario se aplicaron pulsos galvanostáticos con valores comprendidos entre 1 y 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ de área de electrodo de trabajo, durante tiempos que oscilan entre 100 μseg y 40 seg. En el caso de las medidas indirectas se determina la caída de potencial después del corte de la corriente en lapsos de 10^{-6} - 10^{-4} seg; 10^{-4} - 10^{-2} seg; 10^{-2} - 1 seg; 1 - 100 seg. Las curvas características que se obtienen pueden verse en la figura 3. El potencial que se toma es el obtenido por extrapolación a tiempo cero. Para tiempos largos el corte de la caída de potencial puede asociarse a procesos difusionales.

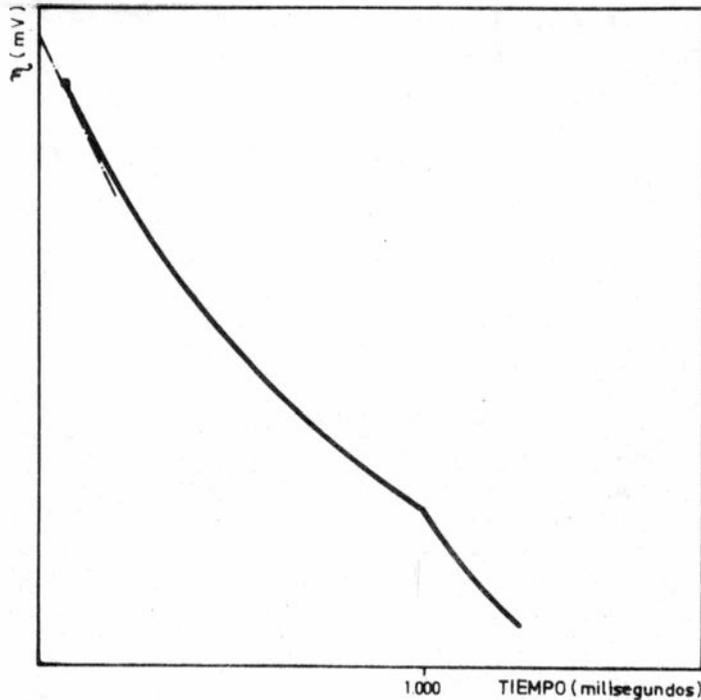


FIGURA 3 MEDIDA INDIRECTA: VARIACION DEL SOBRE POTENCIAL EN FUNCION DEL TIEMPO.

Ensayos preliminares

Se realizaron con el objeto de establecer el grado de correspondencia entre las medidas de descenso en estado no estacionario y las potenciocinéticas en el sistema de alta y de baja conductividad. Los modelos de alta conductividad están constituidos por probetas de hierro sumergidas en dos soluciones distintas, en presencia del oxígeno del aire. Una es cromato de potasio al 5 %, que proporciona un sistema de gran protección y la otra es sulfato de sodio al 5 %, que constituye un medio medianamente agresivo. Previo al ensayo se deja en contacto 2 horas.

Para los ensayos de baja conductividad se utilizan los mismos modelos de prueba pero agregando al electrodo de trabajo resistores en serie de manera de obtener resistencias que oscilan entre 100 K Ω y 20 M Ω /cm².

Los resultados pueden verse en las figuras 4 y 5. Como puede apreciarse la concordancia es satisfactoria.

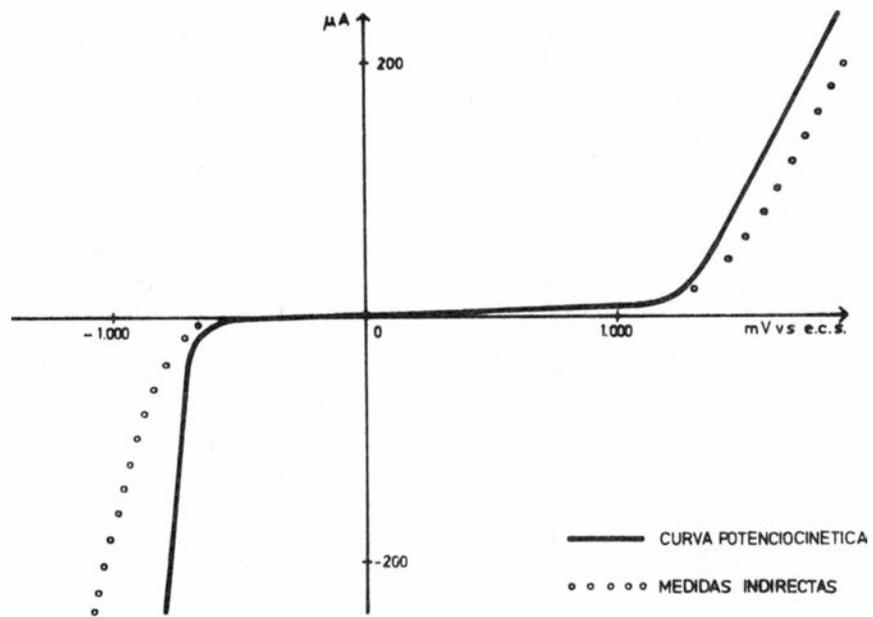


FIGURA 4 - CURVAS DE POLARIZACION DEL SISTEMA HIERRO-CROMATO.

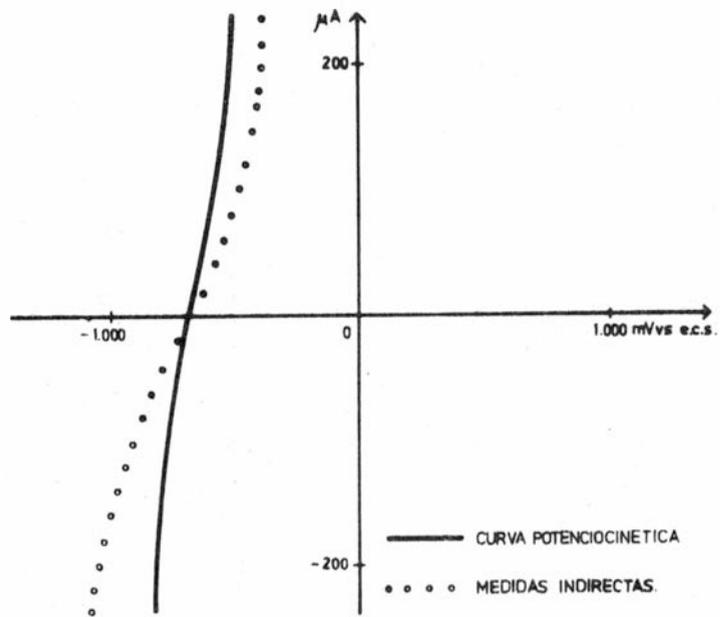


FIGURA 5 - CURVAS DE POLARIZACION DEL SISTEMA HIERRO-SULFATO.

Ensayo sobre probetas pintadas

Para evitar profundas interacciones entre el vehículo y el pigmento, como así también el diferente comportamiento que puede exhibir un mismo pigmento frente a diferentes vehículos, todas las pinturas se prepararon sobre una base común, empleando una *resina poco reactiva* y un *plastificante* de las mismas características. La primera es la resina vinílica VAGH (cloruro y acetato de polovinilo) y el plastificante es fosfato de tricresilo; ambos se encuentran en una relación en peso de 10:1 en las formulaciones. Se empleó como solvente una mezcla de tolueno y metil-etil-cetona.

Los pigmentos se eligieron teniendo en cuenta sus características específicas como *inertes* o como *inhibidores*.

La relación resina-pigmento se seleccionó de manera de poder obtener películas de resistencia óhmica variable desde las que permiten determinar el poder inhibitor por un simple barrido potenciocinético (no mayor de 40.000 Ω de resistencia total) a aquellas en que es necesario aplicar medidas en estado no estacionario indirecto (hasta varios $M\Omega$).

La composición en sólidos de las pinturas se presenta en la tabla I.

Los ensayos se realizaron sobre chapas pintadas con la serie de pinturas ya mencionadas. Antes de efectuar las medidas se dejaron las probetas en contacto con una solución aireada de sulfato de sodio al 5 % durante tiempos que oscilaron entre las 3 horas y varios días.

RESULTADOS

El *tiempo de estabilización* de la medida de la resistencia óhmica de la probeta pintada en contacto con la solución, varía según la resistencia de la película como se muestra en la figura 6.

Las *medidas de resistencia* demuestran nuevamente (1) que la misma crece linealmente con el espesor independientemente de la composición particular de la película. Por esta razón para unificar las medidas de resistencia para los distintos espesores se expresan los valores experimentales en términos de lo que podría llamarse *resistencia específica* ρ , expresada en $\Omega \times \text{cm}^2 \times \mu^{-1}$.

Si se grafica el $\log \rho$ en función del porcentaje en volumen del pigmento (respecto a los sólidos totales) se obtiene una dependencia lineal, como puede verse en la fig. 7, construida en base a

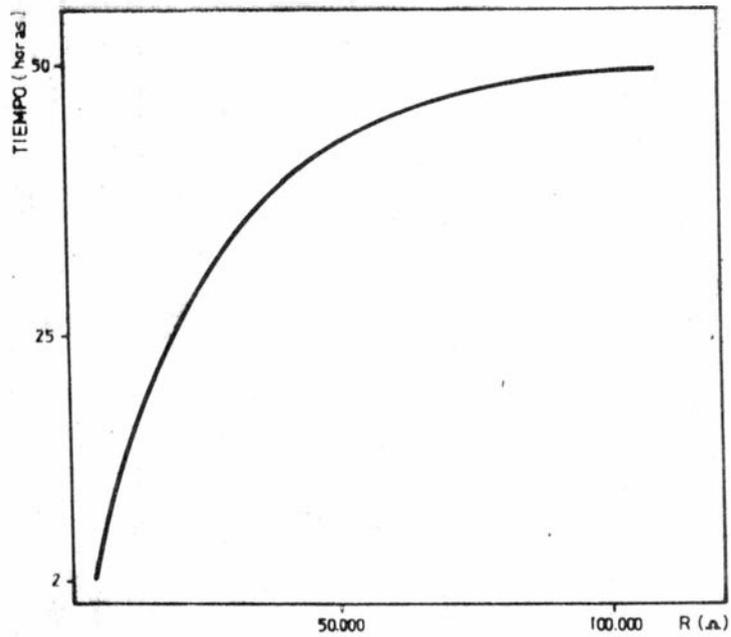


FIGURA 6 - TIEMPO DE ESTABILIZACION DE LAS MEDIDAS DE RESISTENCIAS.

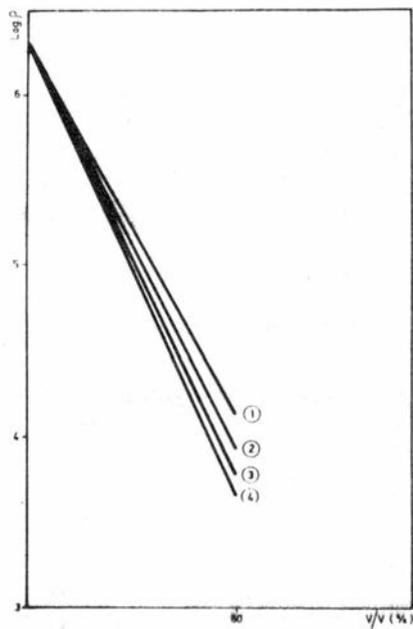


FIGURA 7 - VARIACION DE LA RESISTENCIA ESPECIFICA (P) EN FUNCION DEL PORCENTAJE EN VOLUMEN DEL PIGMENTO.

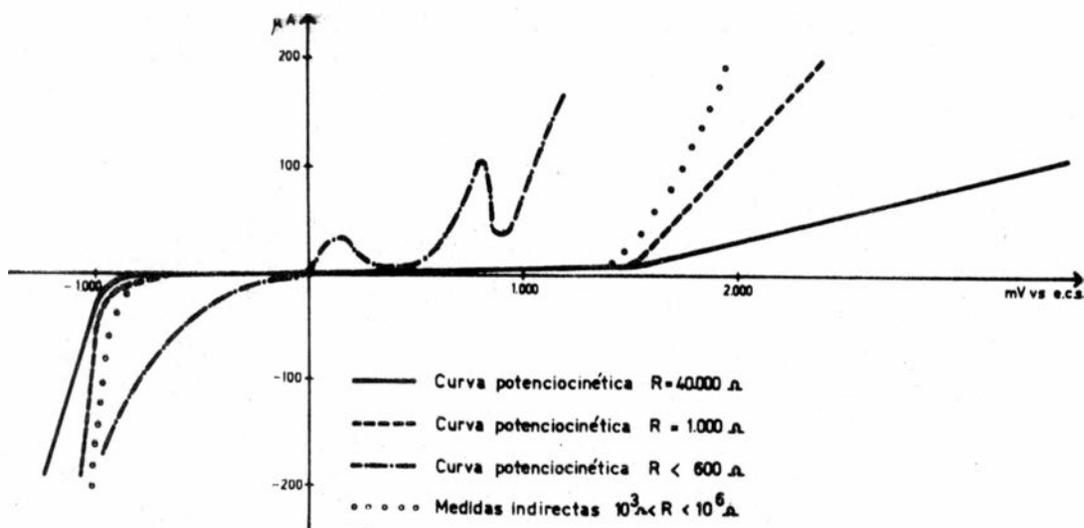


FIGURA 8 - CURVAS DE POLARIZACION DE LAS PINTURAS CON MINIO.

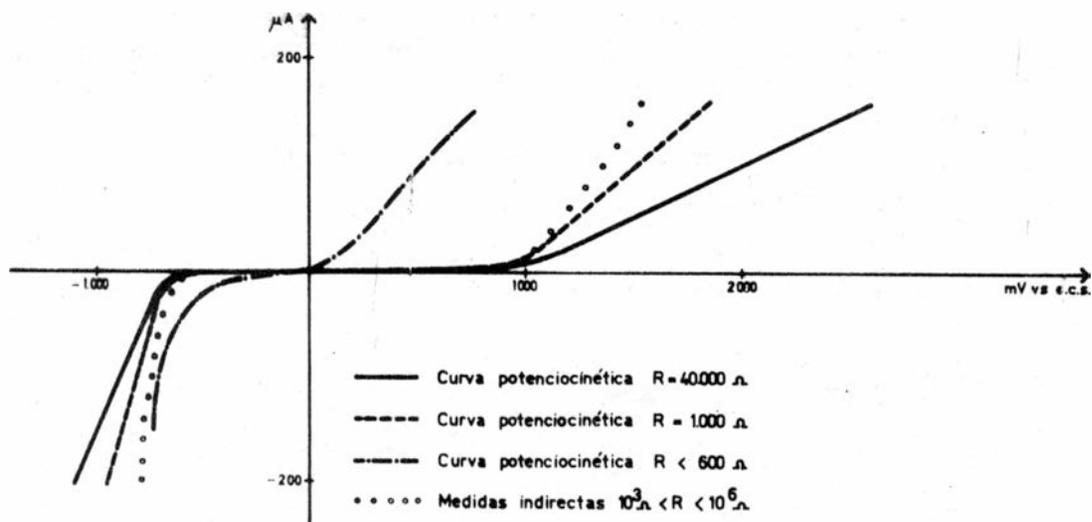
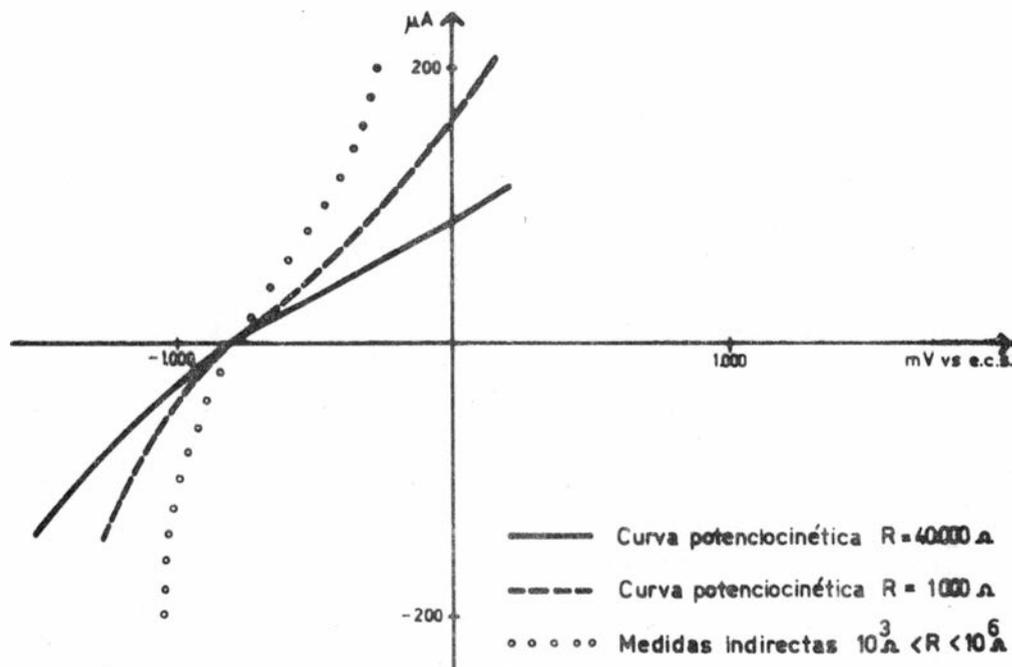


FIGURA 9 - CURVAS DE POLARIZACION CON PINTURAS QUE CONTIENEN TETROXICROMATO DE CINC.



**FIGURA 10 - CURVAS DE POLARIZACION DE LAS PINTURAS QUE CONTIENEN
OXIDO FERRICO O TIZA.**

los datos experimentales de la tabla II. De esto se desprende que el efecto de barrera guarda una relación con el porcentaje en volumen que es del tipo $\log \rho = b - ax$ (% v/v).

Las curvas potenciocinéticas y las obtenidas por medidas en estado no estacionario indirecto pueden verse en las figuras 8, 9 y 10.

Se observa que a valores de resistencia óhmica total comprendidos entre 1000Ω y 40000Ω se pueden obtener curvas potenciocinéticas. Por debajo de 1000Ω se obtienen curvas con pasividad parcial y por encima de 40000Ω la medida directa se va haciendo cada vez menos definida por la elevada resistencia de la cubierta. En cambio por medio de la técnica de medida indirecta se obtienen curvas muy semejantes entre sí desde los 1000Ω a los $2 \text{ M}\Omega$ de resistencia total, que es el límite máximo ensayado.

Las figuras 8 y 9 muestran los rangos de pasividad de las pinturas formuladas en base a minio y a tetroxicromato de cinc respectivamente; se observa que dicha zona pasiva es independiente de la concentración del pigmento y de la resistencia, hasta los 1000Ω . La figura 10 representa las curvas características que dan tanto el óxido férrico como la tiza, observando que no hay diferencia apre-

TABLA I. RELACION ENTRE PORCENTAJE DE PIGMENTO Y SOLIDOS
TOTALES EN LAS PINTURAS EXPERIMENTALES

Pintura n°	Pigmento	% (P/P)	% (V/V)
1	Tetroxicromato de cinc	19,0	21,0
2	Tetroxicromato de cinc	28,5	31,0
3	Tetroxicromato de cinc	38,0	41,0
4	Tetroxicromato de cinc	47,5	50,6
5	Tetroxicromato de cinc	57,0	60,0
6	Minio	19,0	4,1
7	Minio	38,0	10,0
8	Minio	63,5	24,0
9	Minio	80,0	42,0
10	Minio	89,0	60,6
11	Carbonato de calcio (tiza)	19,0	6,1
12	Carbonato de calcio (tiza)	38,0	14,4
13	Carbonato de calcio (tiza)	61,5	30,0
14	Carbonato de calcio (tiza)	77,0	47,5
15	Carbonato de calcio (tiza)	85,0	60,9
16	Oxido férrico	19,0	9,8
17	Oxido férrico	38,0	22,0
18	Oxido férrico	57,5	38,4
19	Oxido férrico	68,4	50,0
20	Oxido férrico	77,0	60,7

TABLA II. RELACION ENTRE EL PORCENTAJE EN VOLUMEN (% V/V)
Y LA RESISTENCIA ESPECIFICA (ρ)

Pintura n°	PVC (%)	ρ	$\log \rho$
1	21,0	230.000	5,36
2	31,0	81.000	4,91
3	41,0	29.000	4,46
4	50,6	10.500	4,02
5	60,0	4.000	3,60
6	4,1	1.400.000	6,16
7	10,0	830.000	5,92
8	24,0	209.000	5,34
9	42,0	40.000	4,60
10	60,6	7.500	3,88
11	6,1	1.200.000	6,08
12	14,4	500.000	5,70
13	30,5	100.000	5,00
14	47,5	22.000	4,24
15	60,9	5.000	3,70
16	9,8	950.000	5,98
17	22,0	320.000	5,50
18	38,4	80.000	4,90
19	50,0	30.000	4,49
20	60,7	12.000	4,08
21	0*	2.000.000	6,30

* Vehículo no pigmentado.

T A B L A III

DURACION DE LA PASIVIDAD EN FUNCION DE LA RESISTENCIA TOTAL

Resistencia (Ω)	Tiempo (días)
5.000	1
30.000	2
100.000	5
200.000	13
400.000	32
800.000	80

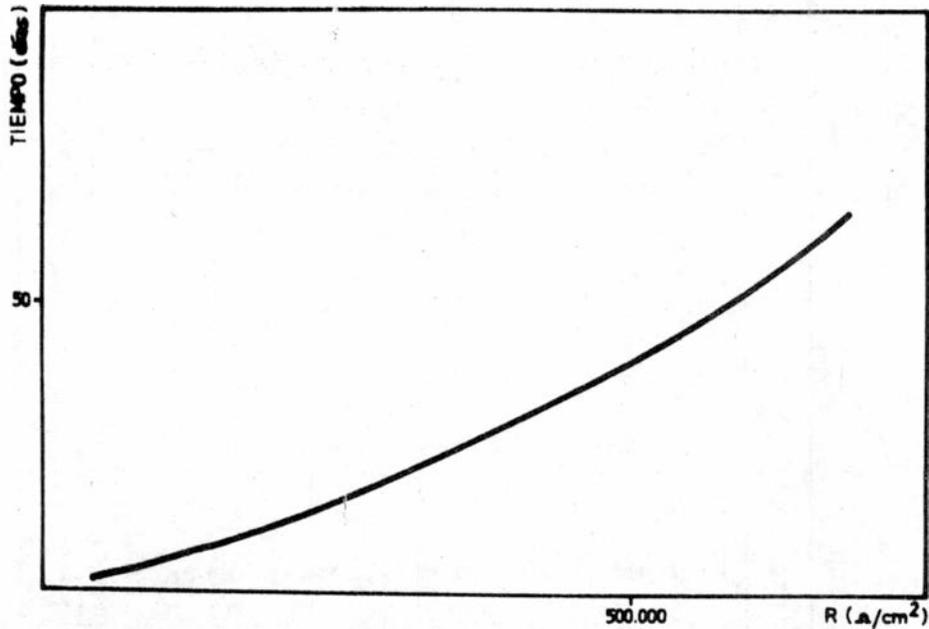


FIGURA 11-DURACION DE LA PASIVIDAD EN FUNCION DE LA RESISTENCIA.

ciable en el comportamiento de ambos. No exhiben pasividad para cualquier contenido de pigmento o valor de resistencia.

Haciendo las medidas de pasividad ρ por cualesquiera de las técnicas empleadas a diferentes tiempos de contacto y para películas de distintos valores de resistencia óhmica, se encuentra que el tiempo de pasividad es función de la resistencia de la película y no depende de la concentración del pigmento inhibidor, dentro de los límites ensayados, como lo demuestran los valores de la tabla III y el gráfico de la figura 11.

CONCLUSIONES

Ha quedado demostrado que la metodología usada en las experiencias presentadas es apta para determinar en forma directa el poder inhibidor de pinturas aplicadas sobre probetas, aun para el caso de alta resistencia óhmica de la cubierta. De esta forma se soluciona el grave problema que plantea el alto efecto de barrera de la película de pintura para la aplicación de técnicas electroquímicas para medidas de pasividad.

El poder anticorrosivo depende casi exclusivamente del tipo de pigmento, teniendo poca importancia, dentro de los límites razonables y con la técnica empleada, su concentración y la resistencia de la película.

El efecto de barrera tiene primordial importancia sobre el fenómeno de pasividad siendo secundaria la concentración del pigmento anticorrosivo.

La resistencia "específica" de la película guarda una relación exponencial con el porcentaje en volumen del pigmento (% v/v) del tipo $\rho = b \cdot 10^a (\% \text{ v/v})$.

La influencia del tipo de pigmento no es muy marcada (fig. 11) y el valor de la ordenada al origen $\% \text{ v/v} = 0$ es prácticamente el mismo que el correspondiente al $\log \rho$ de la resina sin pigmentos.

BIBLIOGRAFIA

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

mentos por medio de técnicas electroquímicas. LEMIT-ANALES, 3-1975, 193; Corrosión y Protección (España), 7 (5), 275, 1976.

2. Vetere V., Rozados E.- Comportamiento de películas de pintura en medio acuoso. Medidas de conductividad, capacidad, resistencia óhmica y permeabilidad. CIDEPINT-ANALES, 1978, 99; J. Oil Col. Chem. Assoc., aceptado para su publicación.
3. Clay H. F.- Polarisation techniques for the study of corrosion inhibition and their application to painted specimens. Journal Chem. Assoc., 48, 356-81, 1965.
4. Das Copta D.- Electrochemical principles of corrosion and protection mechanism by paint films. Paint, Oil and Colour J. 153 (3620) 443-47, 1968.
5. Rao, Hanumanth, Yassen M.- Potentiometric evaluation of anti-corrosive pigments. Paint Manufacture, 37, 70-75, 1967.
6. Vetere V., Florit M. I.- Estudios en estado no estacionario. I. Diferenciación de sobrepotenciales y análisis del circuito a utilizar. CIDEPINT-ANALES, 1979, 1.

LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS (FOULING)
Y SU ACCIÓN DE DETERIORO SOBRE LAS
ESTRUCTURAS SUMERGIDAS *

DR. RICARDO BASTIDA **

- * Trabajo presentado a la "Reunión sobre Ciencia y Tecnología del Mar" organizada por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Mar del Plata, noviembre de 1977.
- ** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Área Estudios sobre Incrustaciones Biológicas del CIDEPIINT (por convenio con el INIDEP).

SUMMARY *

Fouling organisms constitute complex communities which alter and destroy floating and submerged substrates introduced by man in the sea, thus interfering with man's normal activities in the marine environment. Due to the economic consequences of these phenomena, all technologically developed countries have given to the subject special attention.

The attachment of fouling growth on ships' hulls, results in loss of speed and an important increase in fuel consumption due to increased friction. The harmful action of these organisms also affects harbour and offshore constructions, underwater oceanographic laboratories and cooling systems of thermal power stations.

At present, in order to exert control on fouling attachment, special paints containing different toxic chemicals are employed. Among the numerous variables which regulate the correct performance of antifouling paints, mention can be made of the following: a) biological aspects, related to the characteristics of the species involved (resistance to toxics, growth rate and general dynamics of the community); b) environmental factors (typical conditions of the area of study such as salinity, temperature, pH, etc.) and c) intrinsic aspects (related to the composition of the antifouling paint and the interactions among the different components and of these with sea-water).

On a worldwide scope, studies on fouling phenomena and their prevention have been undertaken only in the past few decades, mainly by the Woods Hole Oceanographic Institute and most intensively after the end of World War II. At present, studies on fouling and other biodeterioration problems in the marine environment are included in research programs of oceanographic institutions in most countries of the world.

In Argentina, fouling researches were started in 1964 with a study of benthic communities dwelling in the Mar del Plata harbour area. Its pursuit was not a practical one, but merely the knowledge of benthic communities in this part of the Buenos Aires province which had not been thoroughly studied before and the comparison of these communities with those inhabiting natural neighbouring areas.

Shortly after, it was possible to integrate the biological data with the results of researches on anticorrosive and antifouling methods carried out by a group of chemists and engineers at the Laboratory of Testing Materials and Technological Researches

(LEMIT). On the basis of mutual cooperation programs between the LEMIT and the Institute of Marine Biology of Mar del Plata, a new line of research was initiated in Argentina and Latin America.

Recently, in view of the importance of these researches, a special centre was created (Research and Development Centre on Paint Technology, CIDEPINT), which coordinates all fouling studies. One of its areas, especially dedicated to biological aspects, is located at the Institute of Marine Biology, now known as National Institute of Fisheries Research and Development (INIDEP).

The methodology of study is based on the use of an experimental raft carrying test panels. The analysis of samples obtained in this way has made it possible to outline the settlement and reproductive cycles of most local fouling species and to determine the main stages in community development (Bastida, 1971a).

On the basis of observations carried out along several years, certain predictive patterns on attachment of fouling species were elaborated. The relationship between evolution of the community and environmental parameters such as water temperature was also determined. Some fouling species were the object of particular biological and ecological studies, as is the case of the limpet *Siphonaria lessona* (Bastida, Capezzani, Torti, 1971) and the barnacles *Balanus amphitrite* and *Balanus trigonus* (Bastida et al., 1977). Other assays dealing with spatial competition, epibiosis processes and trophic relationships in the community were also carried out. Similar studies were conducted in Puerto Belgrano, thus obtaining a very complete view of the problem in both harbour areas. Researches on the action of antifouling paints at the waterline level (Rascio, Bastida, 1973) and others employing test plates of minimum size for testing varying concentrations of toxics in antifouling paints were also carried out (Bastida, Adabbo, Rascio, 1976).

* Bastida, R. O.- The fouling communities and their deteriorating action on submerged structures. CIDEPINT-ANALES, 1979, -

EL PROBLEMA DEL "FOULING"

Las diversas actividades que el hombre desarrolla en el medio marino se ven frecuentemente afectadas por la acción de organismos vegetales y animales que resultan francamente perjudiciales. Un ejemplo de esto lo constituyen aquellos organismos bentónicos capaces de colonizar sustratos artificiales, a los que se ha dado por designar en su conjunto como incrustaciones biológicas, adherencias biológicas o "fouling".

Las incrustaciones biológicas constituyen generalmente complejas comunidades cuya acción induce a la alteración y destrucción de materiales, lo cual, debido a sus implicancias económicas, ha preocupado a todos los países que pretenden obtener un desarrollo tecnológico integral.

La fijación de los organismos incrustantes sobre la carena de los barcos produce una capa de espesor variable que altera la hidrodinámica de la embarcación, afectando su normal desplazamiento y produciendo un importante aumento en el consumo de combustible. Los organismos incrustantes, por otra parte, están vinculados con los procesos de corrosión, que hacen necesario el periódico retiro de las naves en servicio, su instalación en dique seco, el posterior carenado y pintado de las mismas, llegando incluso a ser necesario el recambio de chapas de acero del casco. Este costoso proceso trae como consecuencia la inactividad de la nave, provocando además lucro cesante por falta de operación.

La acción deletérea de los organismos incrustantes no se limita a las estructuras flotantes; altera también las construcciones portuarias, instalaciones "off-shore", viviendas y estaciones oceanográficas submarinas, y obstruye los sistemas de refrigeración de usinas, fábricas, etc. (Cuadro I).

Para el control del "fouling", que es un proceso eminentemente biológico, se emplean en la actualidad pinturas especiales a las que se incorporan tóxicos de variados tipos. Sin embargo, cabe señalar que en nuestro país no se fabrican a nivel comercial pinturas antifouling capaces de controlar durante lapsos prolongados las incrustaciones biológicas que se encuentran en los puertos de mayor importancia de nuestras costas. Esto se debe en parte a la complejidad de formulación de las mismas, a la cantidad de diferentes variables que regulan su funcionamiento y a la falta de exigencias (desde el punto de vista especificaciones) por parte de los usuarios.

Las variables mencionadas anteriormente pueden ser divididas en tres tipos fundamentales:

- a) *biológicas*, vinculadas con las características de las especies que se encuentran involucradas, tales como resistencia tóxica, ritmo de crecimiento y dinámica general de la

comunidad;

- b) *ambientales*, es decir las condiciones típicas de la zona de ensayo, como ser salinidad, temperatura, pH, etc., que actúan directamente sobre el funcionamiento de la pintura y que a su vez ejercen un papel regulador sobre los organismos e
- c) *intrínsecas*, vinculadas a los componentes presentes en la formulación y a las interacciones que se producen entre los mismos o con el agua de mar.

Los estudios sobre fouling y sistemas de control, a nivel mundial, han sido encarados en forma profunda recién en las últimas décadas. Sin embargo, la existencia del fenómeno y sus efectos perjudiciales eran ya conocidos desde épocas muy remotas. Los registros escritos sobre tratamientos de carenas de barcos más antiguos se remontan al siglo V A.C., aunque es probable que muchos siglos antes se hubieran puesto en práctica sistemas tendientes a la solución de este problema.

Las numerosas experiencias realizadas al respecto, según las referencias y la evidencia de patentes disponibles en la actualidad, pueden ser agrupadas en tres etapas o enfoques fundamentales. Una de ellas se refiere a los sistemas de protección de cascos basados en el recubrimiento de los mismos por planchas metálicas de diverso tipo. Dicho enfoque fue evolucionando hasta el descubrimiento de que las láminas de cobre constituían un sistema eficaz para el control del fouling en los buques con casco de madera que predominaban en esa época. A partir de este descubrimiento, que por otra parte implicaba costos muy altos, se comprobó que su aplicación en cascos de hierro producía serios problemas de corrosión debido al efecto galvánico. Dado que para esa fecha los cascos de hierro tendían a ser mayoría, se intentó la aplicación de sistemas de aislación entre los dos metales, pero en definitiva las experiencias condujeron a la invalidación de este método antifouling.

La tercera etapa corresponde al desarrollo de pinturas antiincrustantes y surge, en parte, como una consecuencia de lo recién expresado. A su vez estas pinturas podían ser aplicadas sobre una capa anticorrosiva que protegía al casco metálico.

A lo largo del desarrollo científico y tecnológico de los estudios vinculados con el fouling y sus efectos, han existido etapas de distinta intensidad, hecho por lo general vinculado con los períodos en los cuales se produjeron las grandes guerras. De ahí que los avances básicos en la solución del problema se hayan dado a publicidad, en forma relativamente amplia, al finalizar la Segunda Guerra Mundial, encaradas la mayor parte de ellas a través del Instituto Oceanográfico Woods Hole (Woods Hole Ocean. Inst., 1952). Por otra parte, en los años que transcurrieron de entonces hasta nuestros días, se han encarado los estudios más profundos y de re-

CUADRO I. PROBLEMAS OCASIONADOS POR LA ACCION DE LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES ("FOULING")

	OBSTRUCCION DE SISTEMAS DE REFRIGERACION DE USINAS, FABRICAS, ETC.	<i>Interrupción del suministro de energía eléctrica o de la producción industrial</i>
ACCION DE LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES	REDUCCION DE LA VELOCIDAD DE LAS EMBARCACIONES POR AUMENTO DE LA FRICCIÓN DEL CASCO (AUMENTO DE RUGOSIDAD)	<i>Aumento del consumo de combustible</i>
	DESTRUCCION DE MATERIALES METALICOS POR CORROSION EN CONSTRUCCIONES FIJAS (PORTUARIAS, PETROLERAS, "OFF-SHORE", INDUSTRIALES, ETC.) Y FLOTANTES (NAVES, BOYAS, BALSAS EXPERIMENTALES O DE CULTIVO, INSTRUMENTOS OCEANOGRAFICOS)	<i>Recambio de materiales Carenados frecuentes a) Gastos en dique seco b) Gastos de mano de obra c) Gastos de no operación de naves Uso de sistemas de protección: a) Pago de regalías b) Importación de tecnología c) Empleo de pinturas no formuladas para la región</i>

sultados más fructíferos, tanto en lo que hace al conocimiento biológico del problema como a su efectivo control a través de investigaciones en el campo de la química.

Probablemente el rasgo más sobresaliente de los estudios iniciados durante el presente siglo es que tendió a integrar los conocimientos biológicos con aquéllos en los que se basan los sistemas de control. El balance histórico indica que anteriormente el esfuerzo estuvo casi exclusivamente dirigido hacia el desarrollo de sistemas de control y muy poco se hizo por interiorizarse sobre los componentes del fouling, su biología, factores que condicionan su fijación, mecanismos de fijación, etc.

La primera mención que se conoce sobre organismos integrantes del fouling corresponde a Aristóteles y fue publicada en el siglo IV A.C. (Laidlaw, 1852). En ella se refiere a la rémora (gro. *Echeneis*) bajo el término de "frenador de barcos", por la acción que ejercían estos peces al adherirse a los cascos de los barcos en grandes cantidades (Gudger, 1918). De todas formas, ya Plutarco (Laidlaw, op. cit.) mencionaba que esta acción no era ejercida exclusivamente por las rémoras, sino también por otros organismos que tenían por costumbre adherirse a los cascos de las embarcaciones en grandes concentraciones.

En 1559, Laevinius Lemnius hace nuevamente referencia a la acción que ejercen los moluscos y las rémoras al adherirse sobre la carena de los buques.

Con el correr de los siglos, se avanzó en el conocimiento de la zoología y la botánica, si bien hubo muy poca o ninguna dedicación particular al estudio de las comunidades bentónicas que se fijan sobre sustratos artificiales. Es recién a fines del siglo XIX cuando se comienza con el estudio faunístico de algunos grupos que suelen integrar el fouling, tal es el caso de los hidrozooos, cirripedios, tunicados, poliquetos, etc. A partir de ese momento comienza un vertiginoso progreso en el reconocimiento de los organismos que componen el fouling (Ayers y Turner, 1952; Hutchins, 1952; Redfield y Deevy, 1952), llegándose en la actualidad a haberse reportado cerca de 3000 especies vegetales y animales. Entre los componentes animales se han reconocido 11 Phyla, lo que nos indica la gran diversidad de estas comunidades que, en términos generales, presentan grandes similitudes con las comunidades costeras de fondos duros (Bastida, 1971a). Es lógico que esto sea así, pues el concepto de fouling o incrustaciones biológicas está basado exclusivamente en la importancia de su aspecto aplicado, más que responder a una determinación de tipo biológico. De ahí que nunca estará de más insistir en que para desarrollar cualquier tipo de sistema de control efectivo será necesario conocer e interpretar aquellos principios biológicos que regulen el desarrollo del fouling.

En la actualidad, los estudios sobre comunidades incrustantes

han ido mucho más allá del aspecto eminentemente práctico u orientado del problema, para convertirse en material de experimentación ecológica a través del cual se pretende conocer y controlar los principios que regulan la dinámica de las comunidades bentónicas.

Uno de los aspectos que ha preocupado a los especialistas en los últimos tiempos han sido los estudios sobre fouling profundo, principalmente por el desarrollo de las construcciones "off-shore" y el acceso progresivo del hombre hacia fondos más profundos. Hasta el presente, estos estudios han sido realizados paralelamente con investigaciones sobre organismos perforantes y aspectos generales que hacen a la alterabilidad de materiales en zonas de gran profundidad. Los mismos han estado dirigidos básicamente a determinar la agresividad y diversidad específica de estas comunidades, sin entrar en un análisis de su dinámica (Dolgopol'skaya, 1959; Muraoka, 1966 & 1971; De Palma, 1968).

En términos generales, se ha podido determinar en base a los resultados obtenidos en el transcurso de las investigaciones sobre este tema que existe un descenso progresivo de la diversidad específica y de los valores de biomasa desde la superficie hasta el fondo y desde la costa hacia mar afuera. Sin embargo, en algunos casos, como durante los estudios realizados en Cerdeña (De Palma, 1963) se ha registrado un fouling cinco veces más abundante cerca del fondo profundo que en la zona de superficie, si bien no fueron analizadas las causas de esta situación.

Los trabajos realizados hasta la fecha han sido aislados y no permiten obtener un panorama a nivel mundial del problema, como así tampoco resultados terminantes a nivel regional. En el caso del Atlántico Sur, no existen hasta el presente referencias de ningún tipo al respecto.

Los aspectos relacionados con el fouling profundo, al margen de su importancia económica, encierran gran valor desde el punto de vista biológico, ecológico y biogeográfico, en relación a los recientes estudios sobre transporte interoceánico de larvas de organismos bentónicos (Scheltema, 1971 & 1972) y a aquéllos relacionados con la diversidad específica de las comunidades bentónicas de fondos profundos (Hessler y Sanders, 1967; Sanders y Hessler, 1969).

De la misma forma en que el tendido de cables telegráficos submarinos promovió el desarrollo de las investigaciones sobre el bentos profundo (Bastida, 1977), los mismos sirvieron con el correr del tiempo como sustrato para la fijación de organismos incrustantes. Es así que cuando surgió la necesidad de efectuar reparaciones en los cables, se obtuvieron las primeras muestras de fouling profundo, que se suponía no era posible encontrar a tan grande profundidad (2400 m aproximadamente).

LAS INVESTIGACIONES SOBRE FOULING EN LA ARGENTINA. ANTECEDENTES, ESTADO ACTUAL Y PERSPECTIVAS FUTURAS

Los estudios sobre fouling en Argentina fueron iniciados en el año 1964 con un relevamiento de las comunidades bentónicas del área portuaria marplatense (Bastida, 1968). Este estudio, sin embargo, no fue motivado por una cuestión de tipo práctico. A través del mismo se intentaba detectar las variaciones existentes con respecto a las comunidades bentónicas de áreas aledañas naturales y conocer en qué medida y a qué organismos afectaban los factores ambientales que caracterizan a la zona portuaria. Todo ello se realizó como un aspecto de expansión en el estudio de la ecología bentónica que se venía desarrollando en el Instituto de Biología Marina desde unos años antes.

Esta investigación adquirió real sentido cuando pudo integrarse a la tarea que un grupo de químicos e ingenieros estaba desarrollando en el Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas, sobre sistemas de control anticorrosivo y antifouling. En base a convenios realizados entre esta institución y el Instituto de Biología Marina de Mar del Plata se da comienzo a una línea de investigación nueva en nuestro país y en Latinoamérica.

Con el correr del tiempo y el avance de las investigaciones sobre el tema se logra concretar el Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), el que es patrocinado por el LEMIT, CONICET y CIC. Dicho centro es el que en la actualidad nuclea las investigaciones sobre incrustaciones biológicas y sistemas de control, contándose entre sus diversas áreas con una dedicada al estudio de los aspectos eminentemente biológicos y que desarrolla su actividad en el Instituto de Biología Marina, actualmente Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero.

Una vez concretado el estudio sobre las comunidades bentónicas del área portuaria, se inició la etapa de investigación sobre fouling, utilizando una metodología específica basada en el empleo de una balsa experimental. Esta metodología, de aplicación muy generalizada en estudios de este tipo, presenta numerosas ventajas. Por una parte, simula las características de una embarcación, con su correspondiente línea de flotación y zona de carena, permitiendo alojar gran cantidad de paneles que actúan como sustratos artificiales a distintos niveles de profundidad (Bastida, 1971a). Por otra parte, permite conocer las fechas exactas y los períodos de inmersión de los mismos y por lo tanto, la edad de la comunidad que se analiza y de los organismos que la integran.

Los estudios iniciales basados en el empleo de balsa experi-

mental permitieron establecer por primera vez los períodos de fijación y reproducción de la mayor parte de las especies integrantes del fouling local, así como determinar las principales etapas en la evolución de la comunidad (Bastida, op. cit.). Estos aspectos, al margen del interés que presentan desde el punto de vista ecológico, resultan fundamentales para el desarrollo de los estudios sobre el control del fouling por medio de pinturas tóxicas que se efectúan paralelamente en la misma balsa.

Dado que estas observaciones fueron realizadas en forma ininterrumpida a lo largo de varios años (Bastida, 1971a & b), fue posible elaborar algunos esquemas de tipo predictivo sobre la fijación de ciertas especies como así también sobre ciertas etapas en la evolución de la comunidad en relación a determinados factores ambientales, tales como la temperatura del agua. También pudieron detectarse ciertos cambios en los ciclos de fijación de algunas especies y en la secuencia sucesional de la comunidad, posiblemente vinculados con fenómenos de contaminación de la zona portuaria. Es así como algunas especies que llegaban a dominar y caracterizar ciertas etapas de desarrollo de la comunidad en otras épocas, aparecen en la actualidad en cantidades reducidas, modificándose notablemente la dinámica evolutiva de dicha comunidad (Bastida et al., 1977).

A medida que se profundizaba en el conocimiento del papel que juegan los distintos organismos dentro de la comunidad así como la sensibilidad tóxica de cada uno de ellos, se encararon estudios particulares sobre la biología y ecología de ciertas especies, como el molusco pulmonado *Siphonaria lessoni* (Bastida, Capezzani y Torti, 1971), los cirripedios *Balanus amphitrite* y *B. trigonus* (Bastida et al., 1977) y diversos componentes vegetales de alta resistencia tóxica (en desarrollo). Estas investigaciones constituyen la base biológica necesaria para la correcta formulación de pinturas tendientes a evitar la fijación de las especies más resistentes y perjudiciales, hacia las cuales se dirige especial atención.

Dado que las comunidades incrustantes constituyen un complejo bioecológico particular, se realizaron estudios sobre fenómenos de competencia espacial, procesos de epibiosis y relaciones tróficas de la comunidad. Estos estudios aportan datos esenciales para el conocimiento de la dinámica del fouling y a su vez, pueden ser extrapolados a las comunidades naturales de zonas vecinas en virtud de la semejanza que existe entre ambas comunidades, constituyendo un aporte al conocimiento integral del bentos local.

Todo este esquema de investigaciones desarrolladas inicialmente en el área portuaria marplatense fue posteriormente proseguido en Puerto Belgrano, otra de las zonas portuarias de importancia en el país, habiéndose obtenido hasta el presente un completo panorama sobre la dinámica de dicha área.

Al mismo tiempo, se realizaron estudios preliminares en la zona de Puerto Madryn, que se espera puedan ser ampliados próximamente. También se pretende ir cubriendo otras áreas portuarias importantes de la Patagonia y lograr un panorama completo sobre los problemas de fouling en todos los puertos argentinos.

Cabe señalar además que se han llevado a cabo estudios vinculados con la acción de pinturas tóxicas a nivel de línea de flotación, con la finalidad de controlar el cinturón vegetal que domina en esos niveles (Rascio y Bastida, 1973). Dentro de esta línea de investigación es donde se combinan los aspectos químicos de control con los biológicos. Cabe mencionar asimismo que se han realizado experiencias empleando micropaneles para el estudio de la acción de diversos tóxicos en concentraciones variables (Bastida, Adabbo y Rascio, 1976).

Las etapas a desarrollar en un futuro inmediato están vinculadas con el cultivo en laboratorio de especies incrustantes de alta resistencia tóxica, a los efectos de conocer la acción que ejercen sobre ellas los diferentes tóxicos antiincrustantes. También se prevé en esta próxima etapa profundizar en los mecanismos de fijación de los organismos y en los factores físico-químicos que promueven o evitan dicho proceso.

Las investigaciones sobre incrustaciones biológicas han sido pioneras en Latinoamérica y la experiencia adquirida en el tema ha permitido desarrollar tareas de extensión a otros países de la región, habiéndose actuado como ente asesor en el programa de estudios sobre fouling que ha iniciado recientemente la Universidad del Norte (Chile).

FORMACION DE RECURSOS HUMANOS

Los problemas vinculados con la formación de recursos humanos para el desarrollo de las investigaciones sobre el fouling y el biodeterioro en el medio marino pueden esquematizarse en dos aspectos. El primero de ellos estaría relacionado con la formación general de personal capacitado en cuestiones oceanográficas y ya nos hemos referido a él en otra contribución de la presente publicación (Bastida, 1977). La segunda etapa, ya más específica, debe propender a una especialización en los problemas de ecología bentónica dentro de los cuales se incluyen los relacionados con las comunidades incrustantes. Para ello, sería aconsejable promover a nivel de post-grado en las universidades o institutos de investigación, la implementación de cursos de especialización o trabajos de seminario relacionados con el tema. También puede preverse el dictado de cursos integrados vinculados con los problemas de alterabi-

lidad de materiales en el medio marino y sistemas de control; estos cursos podrían ser de tipo colegiado, participando en ellos especialistas en distintas disciplinas que contribuyan al planteo y solución del problema en forma integral. Cabe señalar que existen antecedentes de este tipo, tanto en el país como en el exterior, habiéndose obtenido resultados satisfactorios.

BIBLIOGRAFIA

- Ayers J. C., Turner H. J.- U. S. Naval Inst., II (9): 118-164, 1952.
- Bastida R.- Compte Rendu 2nd. Int. Congr. Mar. Corrosion and Fouling (Athens, Greece): 557-562, 1968.
- Bastida R.- Rev. Mus. Arg. Ciencias Nat. B. Rivadavia, Hidrobiol., 3 (2): 203-285, 1971a.
- Bastida R.- Corrosión y Protección (España), 2 (1): 21-37, 1971b.
- Bastida R.- Proc. 3rd. Int. Congr. Mar. Corrosion and Fouling (Gaythersburg, Maryland): 1-17, 1972.
- Bastida R.- Com. de la Reunión sobre Ciencia y Tecnología del Mar, CIC, 1977.
- Bastida R., Adabbo H.- LEMIT-ANALES, 3-1975: 3-39.
- Bastida R., Adabbo H., Rascio V.- Corrosion Marine-Fouling, 1/76: 5-17, 1976.
- Bastida R., Capezzani D., Torti M. R.- Marine Biology, 10: 297-307, 1971.
- Bastida R., Caprari J. J., Rascio V.- Actas IV Congr. Lat. Zool., Caracas, Venezuela, 1969.
- Bastida R., L'Hoste S.- LEMIT-ANALES, 3-1976: 160-203.
- Bastida R., L'Hoste S., Spivak E., Adabbo H.- LEMIT-ANALES, 3-1974: 169-195.
- Bastida R., Spivak E., L'Hoste S., Adabbo H.- LEMIT-ANALES, 3-1974: 97-165.
- Bastida R., Torti M. R.- Physis, 21 (82): 39-50, 1972a.
- Bastida R., Torti M. R.- Physis, 21 (82): 143-153, 1972b.
- Bastida R., Torti M. R.- LEMIT-ANALES, 3-1971: 45-75.
- Bastida R., Trivi de Mandri M. E., Lichtschein de Bastida V., Stupak M. E.- CIDEPIINT-ANALES: 119-199, 1977.
- Crisp D. J.- 5th. Symposium of the British Ecological Society, 99-117, 1965.
- De Palma J. R.- Unpubl. manuscript IMR N° 0-57-63. U.S. Naval Ocean. Office, 1963.
- De Palma J. R.- Compte Rendu 2nd. Int. Congr. Mar. Corrosion and Fouling. (Athens, Greece): 595-600, 1968.

- Dolgopol'skaya M. A.- Trudy Sevastopol. Biol. Stan., 12: 192-208, 1959.
- Gudger E. W.- Ann. Mag. Nat. Hist., ser. 9, 2: 271-307, 1918.
- Hessler R. R., Sanders H. L.- Deep-Sea Res., 14 (1): 65-78, 1967.
- Hutchins L. W.- U.S. Naval Inst., II, 10: 165-207, 1952.
- Laidlaw F. B.- U.S. Naval Inst., III, 11: 211-223, 1952.
- Muraoka J. S.- TR-428, U.S. Naval Civil Eng. Lab., 1966.
- Muraoka J. S.- TR-525, Naval Civil Eng. Lab., 1967.
- Ollivier S., Paternoster I., Bastida R.- Bol. Inst. Biol. Mar., 10: 1-74, 1966.
- Rascio V. J., Bastida R.- Corrosión y Protección (España), 4 (3): 19-27, 1973.
- Rascio V. J., Bastida R., Caprari J. J.- Peintures, Pigments, Vernis (Francia), 45 (11): 724, 1969.
- Redfield A. C., Deevy E. S. (Jr.)- U.S. Naval Inst., II, 3: 37-41, 1952.
- Sanders H. L., Hessler R. R.- Science, 163: 1419-1424, 1969.
- Scheltema R.- 4th. European Marine Biology Symposium. Cambridge Univ. Press, 1971.
- Scheltema R.- Barobiology and the Experimental Biology of the Deep-Sea. Univ. N. Carolina, Chapel Hill, 1972.
- Woods Hole Oceanographic Institution.- Marine Fouling and its Prevention, U.S. Naval Inst., Annapolis, Maryland, 388 pp., 1952.

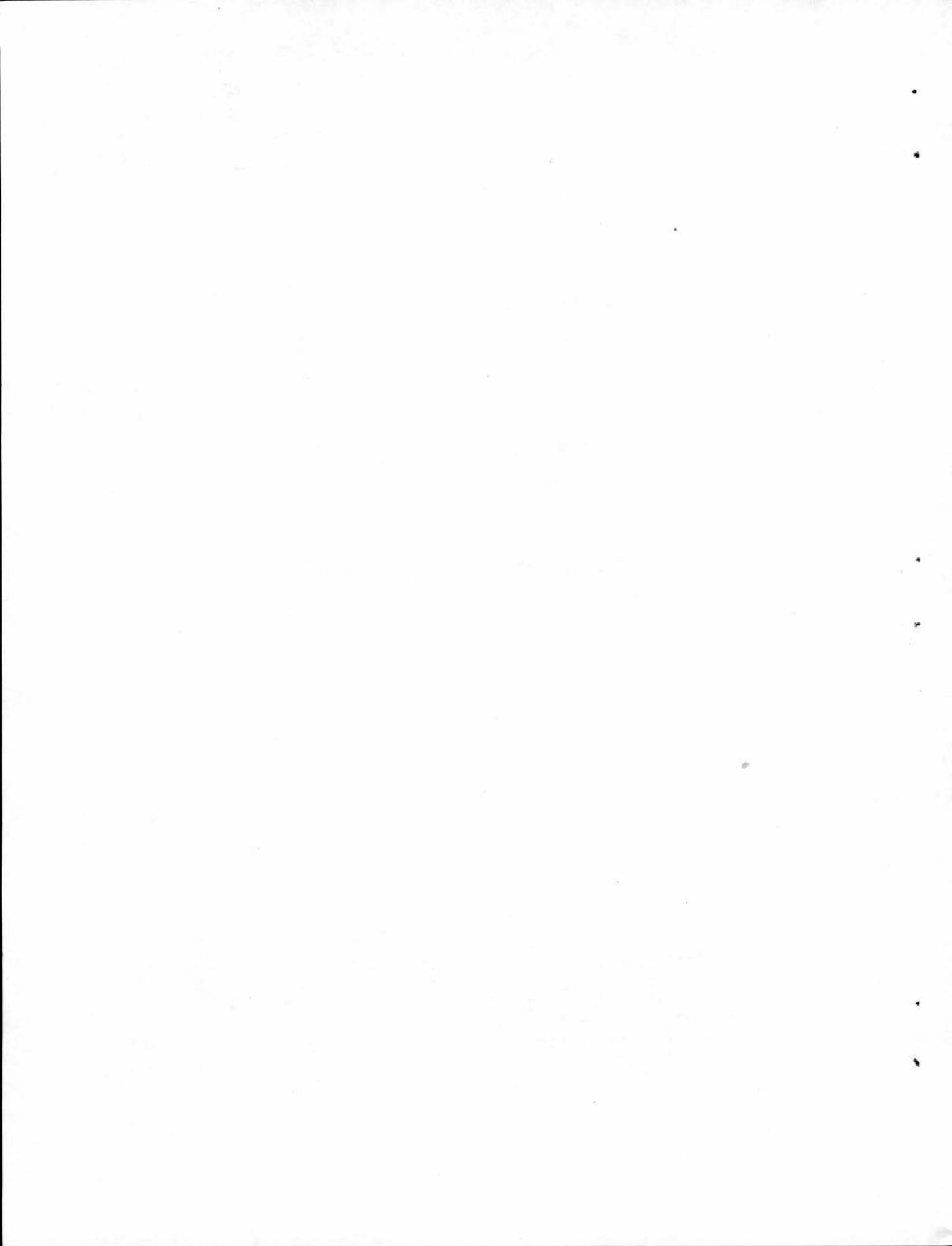
CIDEPINT
Centro de Investigación y Desarrollo
en Tecnología de Pinturas
CIC - CONICET
52 e/ 121 y 122 (1900) La Plata

LAS DIATOMEAS DE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES
DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA

CLAVE PARA SU RECONOCIMIENTO*

DR. RICARDO BASTIDA** Y LIC. MIRTA E. STUPAK***

- * Trabajo realizado con el aporte económico de los organismos patrocinantes del Centro y por Convenio con el Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero (INIDEP).
- ** CIDEPINT e INIDEP.
- *** Becaria del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).



SUMMARY*

Plant components of fouling communities play a fundamental role in these communities. Diatoms and other microscopic algae dominate the first stages of fouling development. These initial stages, although apparently not important from a practical point of view, are the basis for the posterior stages of greater complexity and more serious effects on submerged substrates.

In spite of these facts, very few studies on fouling plant organisms have been carried out and researches are usually directed towards animal organisms, mainly invertebrates. Studies on diatoms from the Mar del Plata area and neighbouring waters are scanty and out of date and most of them are based on the analysis of plankton samples.

This paper is a study of diatoms forming part of fouling communities at the port of Mar del Plata. Its main object is a practical one: to serve as a guide for fouling researchers not specialized in botanical aspects and also for the marine ecologist, to whom the specific literature is not always readily available.

It includes a practical key for the determination of the main genera of diatoms found in the area; this key is complemented by a chapter on general morphology of diatoms and a glossary. Finally, brief descriptions of identified genera and species as well as notes on settlement cycles and the role of each one in the community is also included.

The main effect of plant organisms during the early stages of community development is to produce a change in the physicochemical properties of test surfaces. On the other hand, these organisms constitute the basic food supply for a high percentage of animals which settle during the later stages.

Samples were obtained from an experimental raft designed to carry out studies on fouling communities and marine paint's properties. In the raft were placed frames, each holding four panels placed vertically at different depths from the surface upto approximately 2 meters. A set of four panels was submerged every month and removed after 30 days of exposure. Panels were observed in the laboratory in order to determine the settlement cycles of the different species as well as their relative abundance. Phytoplankton samples were also obtained in the port area with the object of relating the presence of planktonic species on the panels with their density in the mass of water.

The comparison of different annual experimental periods (1969/70, 1973/74 and 1976/77) has shown a great variation in the seasons of settlement as well as in the dominance of the different species.

Some show a shortening in the settlement period and a decrease in their relative abundance (*Nitzschia closterium*, *Melosira sulcata*) while in others the season of settlement is longer and their density greater (*Achnantes longipes*). Consequently, important changes in the dominance of the different diatoms can be observed.

A direct relation between settlement cycles of diatoms and variations in environmental conditions considered in this study could not be established. However, benthic diatoms were observed to settle on the better illuminated surface levels, while planktonic species were registered more frequently on the deeper panels as a result of the deposition process from the surrounding water.

Although diatoms play an important part in the initial successional stages of fouling development, they do not present a clear specific pattern. Diatoms become displaced by protozoans, macroscopic algae and larvae of animal organisms which gradually become dominant. In more mature communities, they can be found in important amounts growing epizoically on other organisms.

Samples obtained from test panels also provide more precise data on the habits of the different species, which are often erroneously determined, especially in shallow waters. Many typically benthic species become temporarily suspended as a result of water turbulence and are therefore found in plankton samples, while planktonic species often settle on test panels during periods of great abundance.

* Bastida R. & Stupak M. E. - Diatoms from the fouling communities of Mar del Plata Harbour. Key for their identification. CIDEPINT-ANALES, 1979, 91-167.

INTRODUCCION

El balance bibliográfico de los estudios sobre comunidades incrustantes indica claramente que el mayor esfuerzo ha estado dirigido hacia los componentes animales. Por motivos de diversa índole, los componentes vegetales han sido frecuentemente considerados en menor medida. Por una parte, el número de especialistas en temas botánicos es por lo general más reducido y la mayor parte de los investigadores orientan sus estudios hacia los diversos grupos de invertebrados incrustantes; por otra parte, los componentes vegetales presentan una zonación vertical particular que restringe su distribución a los niveles próximos a la superficie. Estos niveles corresponden, desde un punto de vista aplicado, a la línea de flotación de las embarcaciones, zona que presenta dificultades para el empleo de sistemas de control anti-fouling y cuyo estudio ha sido por lo tanto menos intenso.

Pese a lo anteriormente expuesto, los componentes vegetales juegan un rol importante en la dinámica de las comunidades incrustantes. Las primeras etapas sucesionales de estas comunidades se caracterizan por presentar una clara dominancia de elementos vegetales, principalmente diatomeas y otras algas microscópicas. Es precisamente el desarrollo de estas etapas iniciales el que condiciona, en gran medida, las etapas posteriores de mayor complejidad y mayor perjuicio desde el punto de vista práctico.

La función principal de los organismos vegetales al comienzo del desarrollo de la comunidad es la de modificar las características físicas y químicas originales del sustrato experimental. Asimismo, ellos son parte fundamental del sustento trófico de un alto porcentaje de los organismos animales que ingresan paulatinamente, tanto durante sus etapas larvales como al estado adulto.

El presente trabajo constituye el primero de una serie dedicada al conocimiento de diversos aspectos vinculados con los componentes vegetales del fouling. En el mismo se encara el estudio de las diatomeas que integran las comunidades incrustantes del puerto de Mar del Plata. A través de su realización, se ha perseguido una finalidad de tipo eminentemente práctico: brindar una herramienta de trabajo a los especialistas en incrustaciones biológicas no familiarizados con temas botánicos. Por extensión, este trabajo está dirigido a los ecólogos dedicados al estudio del bentos costero, a los que no siempre les es posible acceder con facilidad a la bibliografía taxonómica del grupo.

Los estudios sobre diatomeas en la zona de Mar del Plata y

áreas aledañas son muy escasos y poco actualizados. La mayor parte de los trabajos son de tipo parcial y se limitan a citas y breves descripciones de especies registradas en determinadas localidades, casi siempre en base a muestras de plancton. Entre éstos, el que guarda una mayor relación con el presente estudio es la obra de Frenguelli (1930) sobre las diatomeas de la costa de Miramar. En el mismo, se describen varios de los géneros y especies de diatomeas que también se registran en la zona marplatense.

Las dificultades que plantea el estudio inicial de las diatomeas ha llevado a elaborar e incluir en el presente trabajo una clave de reconocimiento, confeccionada en la forma más simple y práctica posible. Con ella, se ha pretendido facilitar la tarea de identificación al mayor número de interesados en el tema, sin necesidad de que las muestras deban ser objeto de tratamientos especiales para la observación de los caracteres taxonómicos. Esta clave se complementa, para su mejor empleo, con un capítulo sobre morfología general de diatomeas, un glosario, descripciones breves de los géneros y especies identificadas, fotos y esquemas. A continuación de las descripciones se incluyen comentarios sobre los ciclos de fijación y el papel que juegan las distintas especies en la comunidad incrustante.

Dado el carácter práctico de la clave y del trabajo en general, se comprende que queda descartada toda pretensión de que el mismo constituya un estudio sistemático en su sentido más estricto.

AREA DE ESTUDIOS

El presente estudio fue llevado a cabo en el puerto de Mar del Plata ($38^{\circ}08'17''$ S, $57^{\circ}31'18''$ W). Las características particulares de esta zona han sido exhaustivamente descriptas en trabajos anteriores (Bastida, 1971a y b), por lo cual no se darán mayores detalles en la presente oportunidad. Se trata, en términos generales, de una zona contaminada principalmente por materia orgánica, con mala renovación de las aguas. Las mismas presentan temperaturas medias mensuales que oscilan entre los 9°C en el mes de julio y 21°C en el mes de febrero (período 1976/77), valores de salinidad ligeramente inferiores a los de las zonas aledañas (32 a $33,7$ o/oo) y valores de pH por lo general inferiores a los normales para el agua de mar, como consecuencia de los fenómenos de contaminación local. Contrariamente a lo que se observa a lo largo de toda la costa marplatense, el área portuaria presenta una moda calma, lo que favorece el desarrollo de las diatomeas de há-

bitos bentónicos.

MATERIALES Y METODOS

El material analizado fue obtenido a través de muestreos mensuales realizados en el área portuaria a lo largo del período 1976/77, los que además fueron complementados con la información de estudios previos (1969/70 y 1973/74). A tal efecto, se utilizó una balsa experimental diseñada para la realización de ensayos sobre comunidades incrustantes y sistemas de control. Esta balsa lleva suspendidos por medio de bastidores un determinado número de paneles de acrílico inerte, ubicados verticalmente desde la superficie del agua (panel A o panel de línea de flotación) hasta aproximadamente 2 metros de profundidad (paneles B, C y D o paneles de carena). Cada mes, se sumergió una serie de cuatro paneles (A, B, C y D), que se retiraron a los treinta días para ser analizados en el laboratorio. De esta forma, es posible determinar los ciclos de fijación de las diferentes especies registradas a lo largo del período anual de ensayo.

Asimismo y en forma paralela se analizaron muestras de plancton extraídas de la zona portuaria, a los efectos de relacionar la fijación de las especies típicamente planctónicas con su densidad en la masa de agua y de establecer la correcta identidad de las mismas en base a un mayor número de ejemplares.

Todas las muestras fueron fijadas en formol al 5 % y posteriormente examinadas bajo microscopio. Dicho examen fue realizado sin haberse efectuado destrucción previa de materia orgánica, ya que dado el sentido que se ha querido dar al trabajo, muchos de los elementos diagnósticos empleados en la clave y en las descripciones se basan en material no tratado, tal como se presenta al observador en las muestras.

Los gráficos de fijación de las distintas especies fueron realizados en base a una escala de abundancia relativa que incluye cuatro categorías (abundante, frecuente, escaso y raro), indicándose cada una de ellas con un trazo de distinto grosor.

SISTEMATICA

En el presente trabajo, se tomaron como base las clasificaciones de diatomeas propuestas por Crosby y Wood (1958), Curl (1959) y Avaria (1965), los que a su vez se basaron en otros autores (Schütt, 1896; Hendey, 1937; Hustedt, 1930 y Brunel, 1962). Se decidió utilizar los tres trabajos conjuntamente para adoptar un único criterio sistemático, ya que ninguno de ellos en particular reunía la información requerida.

Por una parte, se siguió el criterio de Avaria de considerar a las diatomeas dentro del Phylum CHRYSOPHYTA, con una única clase, BACILLARIOPHYCEAE, a su vez dividida en dos grandes subclases: PENNATAE y CENTRICAЕ. Esta última división fue propuesta inicialmente por Schütt (1896) y adoptada posteriormente por la mayoría de los autores. No se consideran las divisiones en subórdenes y subfamilias por existir muchas discrepancias en ese sentido con respecto a la ubicación de varios de los géneros que se consideran en este trabajo. Por lo tanto, para las categorías inferiores se optó por incluir sólo órdenes y familias, a los efectos de simplificar los problemas taxonómicos que plantean los distintos autores y lograr una cierta uniformidad de criterio.

Por último, se incluyen las diagnosis de los géneros y especies identificadas, haciéndose referencia exclusivamente del autor original. Se consideró innecesario profundizar en problemas de sinonimia propios del campo de la sistemática y presentar largas listas que pueden ser consultadas recurriendo a la bibliografía especializada (Mills, 1932-1934, entre los más importantes).

MORFOLOGIA GENERAL DE LAS DIATOMEAS (fig. 1, 2 y 3)

Las diatomeas son algas unicelulares que contienen en su interior un núcleo, vacuolas, cromatóforos, frecuentemente pirenoides y gotas de grasa como sustancia de reserva. Todo el conjunto se halla rodeado por una membrana de pectina impregnada de sílice llamada *frústulo*, que consta de dos partes o *tecas* dispuestas a semejanza de una caja de Petri. La teca de mayor tamaño, que representaría a

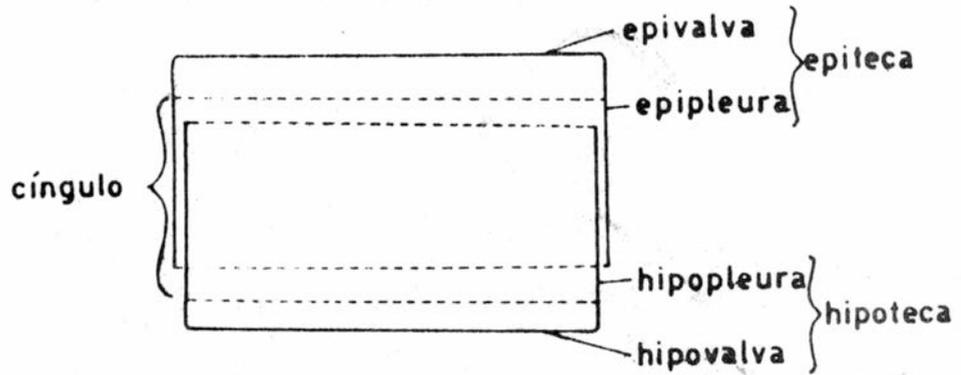


Figura 1.- Esquema del frústulo de una diatomea

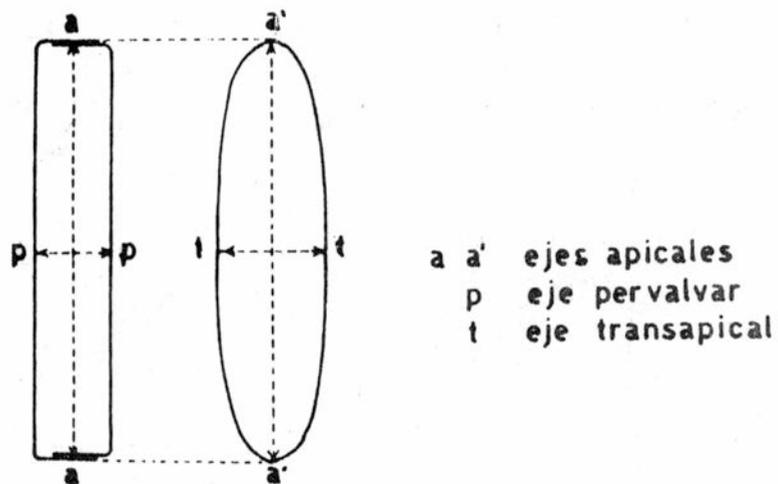


Figura 2.- Ejes de simetría en una diatomea pennada

la tapa de la caja, es la *epiteca*; ésta rodea a la *hipoteca*, de menor tamaño y que estaría representando a la parte inferior de la caja. En cada teca se distingue una parte plana o poco curvada, la *valva*, a menudo ornamentada con relieves diversos, y una porción cintiforme, la *pleura*, cerrada sobre sí misma, que rodea a la correspondiente valva. Existe por lo tanto una *epipleura* (que corresponde a la epivalva) y una *hipopleura* (que corresponde a la hipovalva). El conjunto de las dos pleuras se denomina *cíngulo*.

El aspecto de una diatomea será distinto según se la observe del lado de la valva (vista valvar) o del cíngulo (vista cingular). Por lo tanto, para efectuar una correcta determinación, es necesaria la observación del mismo ejemplar en ambas vistas. Para ello, en algunos casos se deberá golpear muy suavemente el cubreobjetos con la punta de una aguja; de esta forma, el material se desplaza hasta que adopta la posición deseada. A veces sólo es posible observar a la diatomea en una determinada posición durante breves instantes, cuando la misma se encuentra en movimiento, girando sobre sí misma. En los casos en que en la clave no se especifica la vista, se hace referencia a la posición que normalmente adoptan las células en los preparados; en las diagnósis se describen ambas.

En el frústulo se pueden distinguir ejes que determinan planos por medio de los cuales es posible establecer la simetría de las diatomeas, la que se refiere exclusivamente a las valvas. Se llama *eje perivalvar* al eje que une los puntos medios de ambas valvas; cualquier eje que lo corte perpendicularmente es un *eje transversal*. Si las valvas son circulares, pasan por el centro de las mismas infinitos diámetros o ejes transversales; si las valvas son alargadas o de simetría bilateral, se distinguen dos ejes transversales con nombres especiales: el *eje apical*, que está orientado según la mayor dimensión de la valva, y el *eje transapical* que corta perpendicularmente al anterior en su punto medio. Estos ejes determinarán tres planos: el *plano valvar*, que es perpendicular al eje perivalvar y por lo tanto paralelo a las valvas, el *plano apical*, que está definido por los ejes apical y perivalvar, y el *plano transapical* que contiene a los ejes perivalvar y transapical.

Como ya fue mencionado anteriormente, las diatomeas se ubican en el preparado en posición valvar o cingular. Aquéllas cuyo eje perivalvar es mayor que el transversal se ubicarán en vista cingular y la forma de la valva podrá determinarse cuando se trata de mover el material golpeando el cubreobjetos tal como ya se ha explicado. En estos casos, al referirse a la forma de la valva, se habla generalmente de *sección valvar*.

Los estudios taxonómicos sobre diatomeas se basan, en parte,

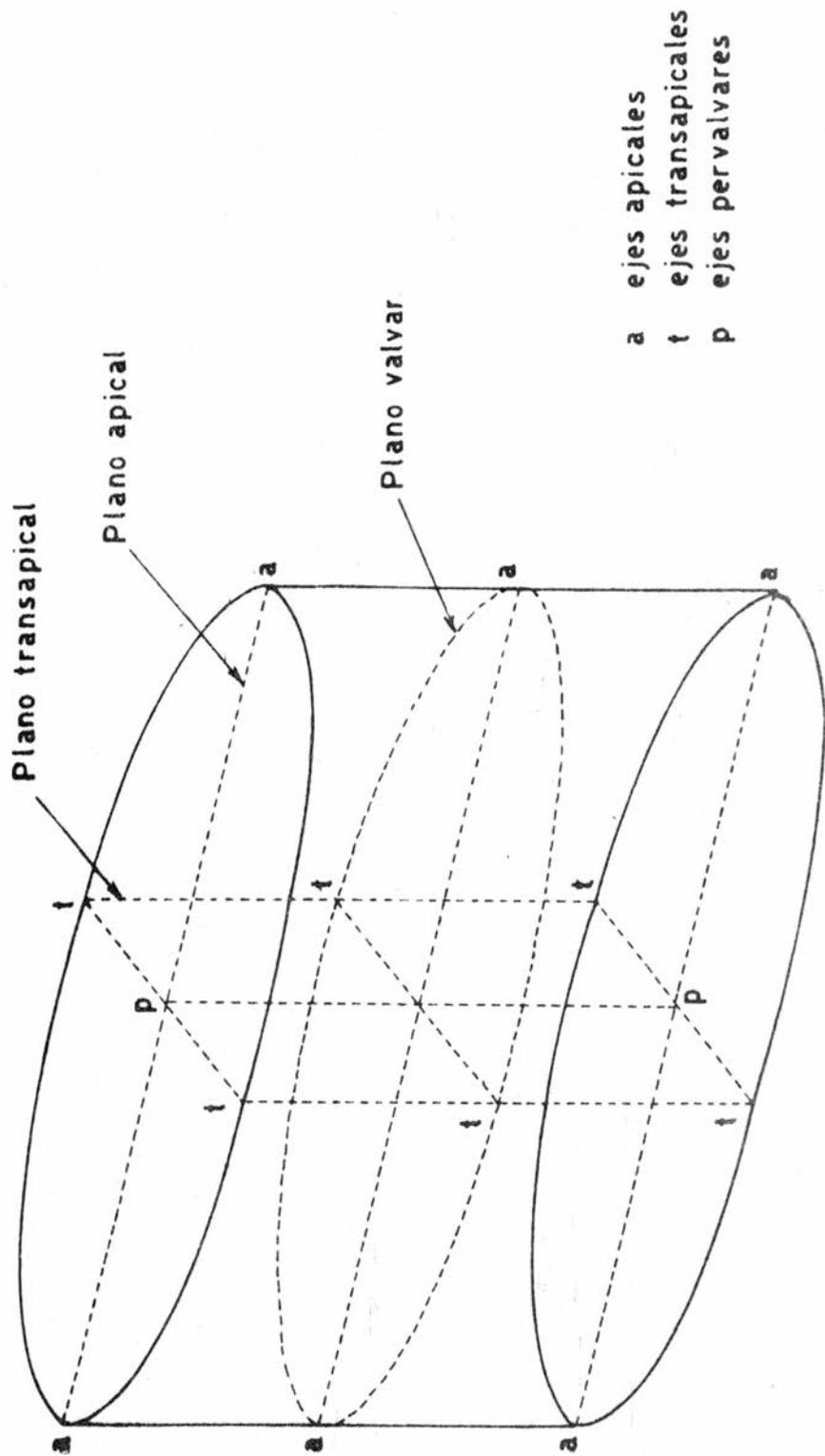


Figura 3.- Esquema del frústulo en una diatomea pennada, ejes y planos de simetría

en la observación de las ornamentaciones y relieves característicos de las tecas, para lo cual es necesario someter a los frústulos a tratamientos con ácidos minerales y calor, destruyéndose así la materia orgánica. De esta forma, la membrana silícea queda limpia y pueden por lo tanto verse las estructuras más o menos complicadas, por medio de las cuales es posible hacer las correspondientes determinaciones. En la actualidad, estas observaciones se realizan al microscopio electrónico, llegando a determinarse incluso la ultraestructura de la membrana. Sin embargo, como la finalidad del presente trabajo es servir de base para realizar estudios diatomológicos no muy especializados y llegar a determinar fundamentalmente géneros, se dan las características del material completo, tal como fue observado y se lo encuentra en las muestras simplemente fijadas con formol.

En muchos casos se puede apreciar que la superficie del frústulo no es continua, sino que presenta diversas ornamentaciones tales como poros, aréolas, estrías, etc. En las diatomeas planctónicas de membrana delgada las ornamentaciones, si existen, son generalmente muy delicadas y poco evidentes al microscopio óptico. En otros casos, aparecen poros especiales por donde salen especies de almohadillas de mucílago, que permiten la unión de las células para formar cadenas como en *Grammatophora*, o estípites mucilaginosos que por su parte basal se fijan a objetos sumergidos y en su parte superior mantienen unidas a las células formando colonias, como en *Licmophora*.

Las diatomeas de la subclase Pennales poseen por lo general una hendidura en la membrana, coincidente con el eje apical o paralela al mismo. Esta hendidura se denomina *rafe* y pone en comunicación el interior de la célula con el exterior, ya sea en toda su extensión o sólo en ciertos sectores. El rafe está generalmente rodeado por una zona de superficie lisa y sin estructura aparente y que recibe diferentes nombres dependiendo de la zona del mismo con la que se encuentre relacionada. Así, el *área longitudinal* o *axial* acompaña las ramas del rafe y el *área central* o *mediana* está ligada al engrosamiento de la membrana denominado *nódulo central* que presentan algunas diatomeas. En los casos en que desaparece el rafe pero persiste el área, ésta recibe el nombre de *pseudorrafe*: tiene el aspecto pero no la función de un verdadero rafe, puesto que carece de las hendiduras que constituyen la parte esencial de éste.

En muchas diatomeas de la subclase Pennales existen tabiques o *septos* de aspecto variado, perpendiculares a la superficie cingular y observables en esa vista. Son aberturas más o menos grandes, continuas o no, que penetran hacia la cavidad de la célula permitiendo las comunicaciones entre las distintas partes de la misma (ej.: *Licmophora*, *Grammatophora*).

En las diatomeas planctónicas, es frecuente la presencia de

apéndices en forma de espinas o setas, que permiten la unión o enganche de las células para formar cadenas.

LISTA DE LAS DIATOMEAS QUE INTEGRAN LAS
COMUNIDADES INCRUSTANTES DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA

Phylum Chrysophyta

Clase Bacillariophyceae

Subclase Centricae (Centrales)

Orden Discoidales

Familia Coscinodiscaceae

Coscinodiscus sp.
Coscinosira cf. *polychorda*
Melosira sp.
Melosira sulcata
Skeletonema costatum
Stephanopyxis turris
Thalassiosira decipiens

Familia Actinodiscaceae

Actinoptychus sp.

Orden Biddulphiales

Familia Biddulphiaceae

Biddulphia aurita var. *obtusa*
Biddulphia chinensis
Biddulphia mobiliensis
Ditylum brightwellii
Triceratium favus

Familia Chaetoceraceae

Bacteriastrum sp.
Chaetoceros sp.

Orden Soleniales

Familia Rhizosoleniaceae

Rhizosolenia sp.

Subclase Pennatae (Pennales)

Orden Araphidales

Familia Fragilariaceae

Asterionella japonica
Fragilaria sp.
Grammatophora marina
Licmophora abbreviata
Rhabdonema sp.
Synedra sp.
Thalassiothrix frauenfeldii
Thalassiothrix nitzschioides

Orden Monoraphidales

Familia Achnanthaceae

Achnanthes longipes
Cocconeis sp.

Orden Biraphidales

Familia Naviculaceae

Navicula grevillei
Navicula sp.
Pinnularia sp.
Pleurosigma sp.

Familia Cymbellaceae

Amphora sp.

Familia Nitzschiaceae

Nitzschia closterium
Nitzschia longissima
Nitzschia seriata

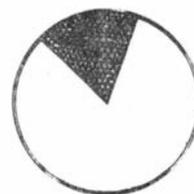
CLAVE DE RECONOCIMIENTO DE LOS GENEROS
DE DIATOMEAS DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA

A continuación se incluye una clave para la determinación de 27 géneros identificados hasta el presente en el Puerto de Mar del Plata. En la elaboración de esta clave, se recurrió a aquellos elementos de fácil observación, por lo cual la misma se aparta del esquema tradicional de otras claves de diatomeas.

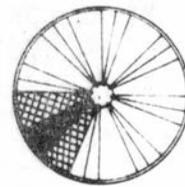
Cada género va acompañado de esquemas de las principales formas que se encuentran en el área; la finalidad de los mismos es servir de guía y facilitar el uso de la clave, principalmente a los no especialistas en el tema. En los casos en que se ha identificado más de una especie del mismo género, se presentan claves parciales para la determinación de las mismas, que se incluyen antes de las diagnósis correspondientes.

Para un mejor aprovechamiento de esta clave, se recomienda a los no familiarizados con la terminología del grupo, consultar el glosario, así como el capítulo sobre morfología general de diatomeas.

1. Células de forma cilíndrica, discoidal o poligonal. Valvas con simetría radial. Espinas generalmente presentes. Sin rafe ni pseudorrafe. Ornamentaciones radiales o centrales..... 2
- Células de forma no cilíndrica ni discoidal. Valvas con simetría en general bilateral. Generalmente sin espinas. A menudo con rafe o pseudorrafe..... 16
2. Células solitarias o de a pares..... 3
- Células asociadas formando cadenas de longitud variable..... 8
3. Valvas (o sección valvar) circulares, elípticas u ovaes.... 4
- Valvas triangulares, pentagonales o hexagonales, ornamentadas con aréolas hexagonales o gruesas puntuaciones..... *Triceratium*
4. Células cilíndricas, de mayor diámetro que altura..... 5
- Células cilíndricas, de menor diámetro que altura..... 6
5. Superficie valvar siempre plana o levemente convexa o cóncava, desprovista de apéndices salientes, ornamentada por aréolas..... *Coscinodiscus*



- Superficie valvar con sectores radiales alternativamente elevados y deprimidos. Zona central lisa, margen más o menos ancho, a menudo con espínulas
..... *Actinoptychus*



6. Valvas sin esquinas sobresalientes y con una espina de longitud variable..... 7

- Valvas con esquinas sobresalientes. Con o sin espinas en el centro de las valvas. Valvas (o sección valvar) elípticas, triangulares o cuadrangulares..... *Biddulphia*
(ver 13)

7. Células alargadas con una espina central y una corona de espínulas..... *Ditylum*



- Células alargadas y tubulares, con una espina excéntrica terminando en punta en el ápice de la valva, valvas cónicas o planas
..... *Rhizosolenia*
(ver 13)

8. Células unidas por espinas marginales o por setas, en algunos casos muy difíciles de distinguir..... 9

- Células unidas de otra forma..... 12

9. Células unidas por espinas de grosor variable, desde filiformes hasta muy robustas..... 10

- Células unidas por setas que luego de su punto de contacto se dirigen hacia el exterior, perpendiculares o no al eje de la cadena..... 11

10. Células circulares u oblongas formando largas cadenas derechas unidas por numerosos apéndices filiformes, poco visibles, paralelos al eje longitudinal. Frústulos delicados, hialinos, sin ornamentaciones.....



Skeletonema

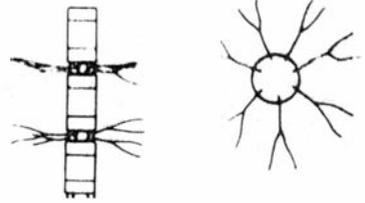
- Células cilíndricas con los extremos redondeados, formando cortas cadenas, unidas por espinas fuertes, gruesas y huecas, no muy numerosas, casi paralelas al eje pervalvar, frústulos gruesos, con estructura areolada bien visible.....



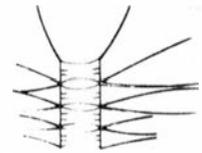
Stephanopyxis

11. Valvas circulares con numerosos apéndices o setas radiales bi-

furcadas; setas terminales no bifurcadas, diferentes en su forma a las anteriores..... *Bacteriastrium*



-- Valvas circulares o elípticas, con dos apéndices o setas no ramificadas situadas una en cada extremo del eje mayor; setas terminales generalmente diferenciadas de las otras por su grosor y orientación..... *Chaetoceros*



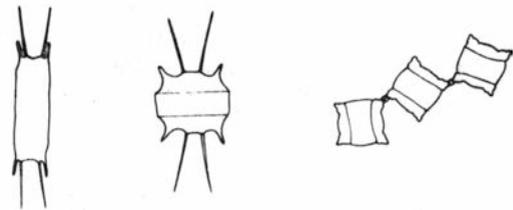
12. Células unidas por procesos valvares o por un único proceso excéntrico en el ápice de la valva..... 13

-- Células unidas de otra forma..... 14

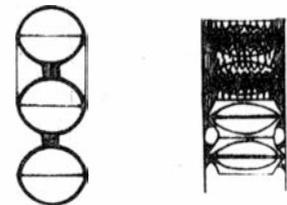
13. Células unidas mediante un proceso o espina excéntrica en el ápice de la valva; células alargadas y tubulares.....
..... *Rhizosolenia*



-- Células unidas por procesos valvares fuertemente desarrollados, a veces con espinas entre los procesos; cadenas rectas o en zig-zag, nunca retorcidas.....
..... *Biddulphia*



14. Células unidas por el centro de las valvas, de forma discoi-
dal a cilíndrica, formando cadenas
muy típicas en forma de rosario.
Valvas circulares con los ápices
generalmente redondeados.....
..... *Melosira*

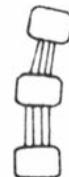


-- Células unidas por uno o varios hilos gelatinosos..... 15

15. Células unidas en largas cadenas por un solo hilo gelatinoso central..... *Thalassiosira*



-- Células unidas por varios hilos gelatinosos, relativamente largos y nítidos, paralelos o no entre sí.....
..... *Coscinosira*



16. Valvas sin rafe. Células triangulares, cuadrangulares, alargadas y estrechas, rectangulares o espatulado-triangu-
ladas; en general coloniales formando cadenas estrelladas, en zig-zag,
espiraladas o cintiformes, raramente solitarias..... 17

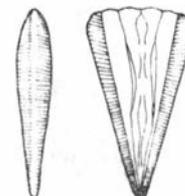
-- Valvas con rafe. Células ovales, elípticas, arqueadas, reniformes, sigmoides, fusiformes, lineares o rectangulares con los extremos redondeados. La mayoría de los géneros son solitarios, pocas especies forman cadenas escalonadas, cintiforme-estipitadas o en vainas mucilaginosas..... 23

17. Células con septos nítidos..... 18

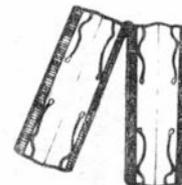
-- Células sin septos o con septos muy débilmente marcados..... 20

18. Eje apical isopolar..... 19

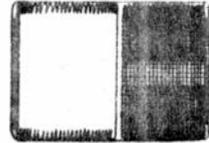
-- Eje apical heteropolar. Células en vista cingular triangulares con los extremos redondeados, en vista valvar claviformes. Pseudorrafe nítido. Células solitarias libres o formando colonias fijas sobre un estípote mucilaginoso..... *Licmophora*



19. Células en vista cingular rectangulares con dos pares de septos más o menos ondulados, unidas en los polos por mucílago, formando cadenas en zig-zag.....
..... *Grammatophora*



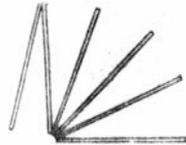
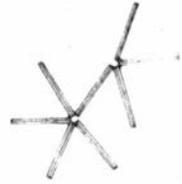
-- Células en vista cingular cuadrangulares, con numerosos septos y bandas intercalares; en vista valvar elípticas o linear-lanceoladas. Pseudorrafe nítido..... *Rhabdonema*



20. Células dispuestas en colonias estrelladas, helicoidales o formando cadenas en zig-zag..... 21

-- Células solitarias, en grupos o formando cadenas cintiformes 22

21. Células en vista cingular rectangulares muy alargadas, en algunos casos muy débilmente curvadas, con cortas estrías en el margen valvar. Eje apical isopolar. Pseudorrafe ausente..... *Thalassiothrix*



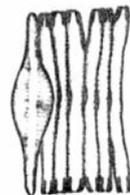
-- Células en vista cingular espatulado-triangular. Eje apical heteropolar, polo basal más ensanchado..... *Asterionella*



22. Células solitarias o agrupadas, generalmente formando agregados de tipo radial. En vista valvar lineares o linear-lanceoladas. Eje apical muy largo y transapical corto. Con pseudorrafe y estrías transapicales..... *Synedra*



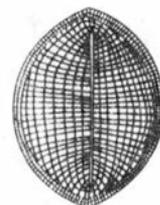
-- Células unidas por sus valvas formando cadenas cintiformes, pocas veces solitarias. En vista cingular rectangulares con la parte central bastante ensanchada. Pseudorrafe angosto, muy ancho o ausente..... *Fragilaria*



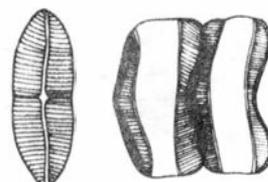
23. Una sola valva con rafe. Células ovales, elípticas o arqueadas..... 24

-- Ambas valvas con rafe bien desarrollado. Células con otra forma..... 25

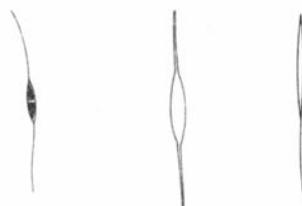
24. Células en vista valvar ovales a elípticas. Valva inferior con nódulo central. Ornamentaciones diferentes en cada una de las valvas.....
..... *Cocconeis*



-- Células en vista valvar linear-elípticas, a menudo con una constricción en la parte media, formando cortas o largas cadenas acintadas, estipitadas o libres, menos frecuentemente solitarias; en vista cingular arqueadas. Ornamentaciones iguales en ambas valvas.....
..... *Achnanthes*

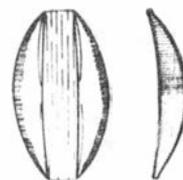


25. Rafe desarrollado como canal en el plano valvar, colocado en una quilla excéntrica marginal, algunas veces poco visible. Células fusiformes, solitarias con extremos alargados o puestas una a continuación de otra formando cadenas escalonadas. Sin nódulo central. Valvas estriadas transversalmente.....
..... *Nitzschia*



-- Rafe no desarrollado como canal, siempre limitado por un nódulo central y dos nódulos terminales..... 26

26. Valvas asimétricas a lo largo del eje longitudinal. Células solitarias; en vista valvar arqueadas a reniformes; en vista cingular elípticas con los ápices truncados. Rafe evidente, más cercano del lado cóncavo de la valva.....
..... *Amphora*



-- Valvas simétricas a lo largo del eje longitudinal. Rafe sigmoide o derecho..... 27

27. Eje apical y rafe sigmoides. Células solitarias, libres, de forma sigmoide, con delicadas estrías longitudinales u oblicuas y transversales, poco visibles.. *Pleurosigma*



-- Eje apical y rafe derechos..... 28

28. Células en vista valvar linear-elípticas u oblongas, con las puntas redondeadas. Rafe derecho rodeado de una angosta área hialina. Células solitarias o agrupadas en vainas gelatinosas. Estrías transapicales punteadas..... *Navicula*



-- Células en vista valvar generalmente de lados paralelos y extremos redondeados. Area axial ancha, a veces un tercio del diámetro de la valva. Células solitarias. Estrías transapicales lisas, robustas, no divididas..... *Pinnularia*



ANALISIS DE LOS GENEROS Y ESPECIES

Orden DISCOIDALES
Familia COSCINODISCACEAE
Género *Coscinodiscus* Ehrenberg, 1838

Células solitarias, discoides, de mayor diámetro que altura; valvas planas o levemente cóncavas o convexas, ornamentadas por aréolas hexagonales dispuestas de diversas formas, o por pequeñas puntuaciones redondeadas.

Coscinodiscus sp. (fig. 4)

Consideraciones ecológicas

Los hábitos de vida de las especies del género *Coscinodiscus* suelen ser variables. Muchas especies son típicamente planctónicas, otras pueden encontrarse tanto en el plancton como en el bentos, mientras que otras, debido a su peso, son estrictamente bentónicas.

La representante de este género que coloniza los paneles experimentales del área no ha sido determinada a nivel específico, por lo cual no puede asegurarse a cuál de los grupos anteriormente mencionados pertenece. Aparentemente se trata de una especie que integra el plancton local y por procesos de sedimentación, ingresa a las comunidades incrustantes. Es por ello que en años anteriores se ha podido observar una cierta tendencia por colonizar los paneles de carena.

Durante el ensayo realizado en 1976/77, *Coscinodiscus* sp. estuvo presente a lo largo de todo el año, pero siempre en mínima densidad. En ensayos anteriores (1969/70, 1973/74), presentó un patrón de fijación semejante, si bien con algunos períodos de mayor colonización (figs. 32, 33, 36).

A pesar de que *Coscinodiscus* sp. integra la dieta de varias especies del fouling, lo hace en baja frecuencia, por lo cual no constituye un rubro alimentario fundamental en estas comunidades.

Género *Coscinosira* Gran, 1900

Células en forma de tambor o corto cilindro; valvas planas o convexas, reunidas en cadenas laxas por algunos filamentos gelatinosos, generalmente bastante largos.

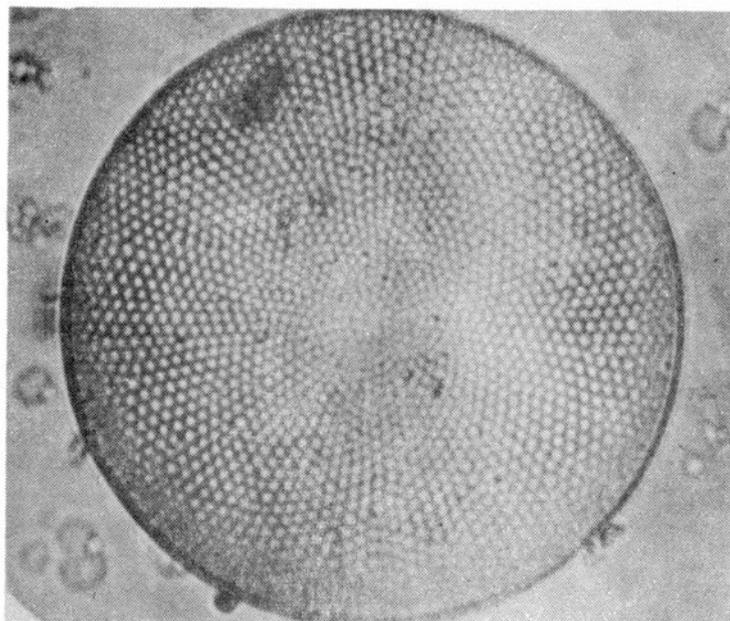


Figura 4
Coscinodiscus sp.

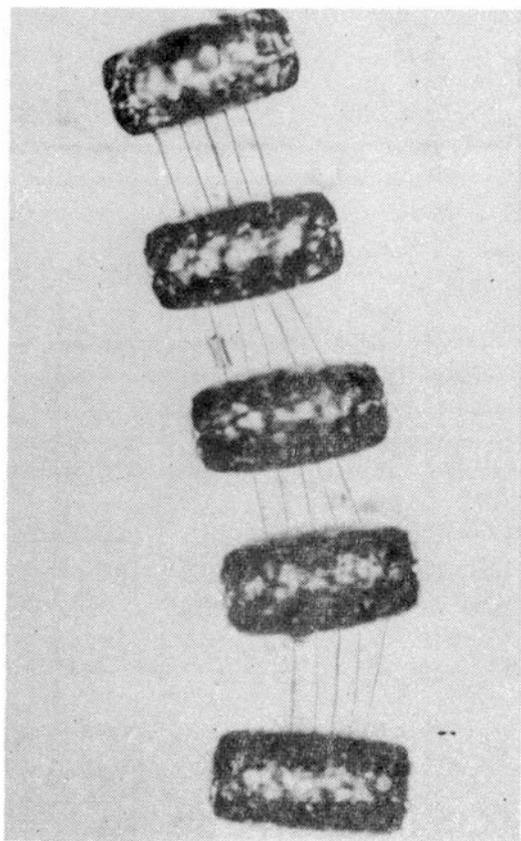


Figura 5
Coscinosira cf. *polychorda*

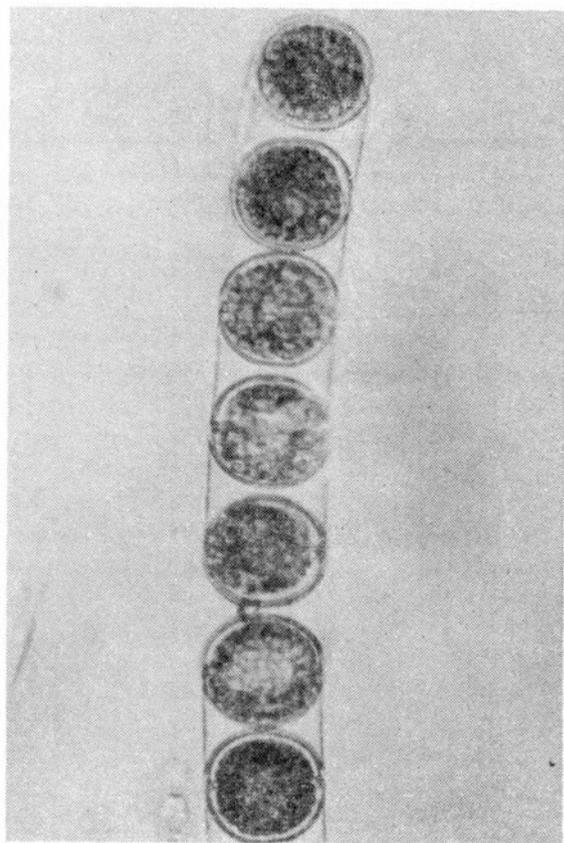


Figura 6
Melosira sp.

Coscinosira cf. *polychorda* Gran, 1900 (fig. 5)

Células en cadenas, valvas planas con cuatro a nueve hilos gelatinosos dispuestos en círculo alrededor del centro, generalmente más largos que el eje pervalvar de las células; frústulos ornamentados por aréolas. Diámetro 23-80 μ .

Consideraciones ecológicas

Se trata de una especie típicamente planctónica, que hasta el presente no había sido citada para estas latitudes. Su presencia en el plancton de Mar del Plata se ha registrado recién en los últimos meses (julio/agosto de 1978) y en forma abundante, motivo por el cual y a través de procesos de sedimentación se ha integrado a las comunidades de los paneles experimentales. Dada su reciente aparición, aún no existen datos que permitan graficar su ciclo de fijación.

Género *Melosira* Agardh, 1824

Células dispuestas en cadenas muy típicas en forma de rosario, unidas por el centro de la valva. Frústulos discoides a cilíndricos; los ápices pueden ser redondeados.

Melosira sp. (fig. 6)

Consideraciones ecológicas

Durante el último ensayo realizado, esta especie ha estado presente en los cuatro niveles de profundidad a lo largo de todo el año, denotándose dos períodos de colonización principales que se extienden aproximadamente entre julio y octubre y entre diciembre y abril (fig. 36). Esta es la primera oportunidad en la cual se grafica el ciclo de fijación de esta especie; en años anteriores se registró la presencia de otra especie del género, *Melosira sulcata*, que se presentaba en forma abundante, participando de manera importante en la dieta de dos moluscos integrantes del fouling local (*Mytilus platensis* y *Siphonaria lessoni*). Durante el período 1976/77, *M. sulcata* estuvo presente en forma esporádica y en densidades mínimas.

Debido a las dificultades que presenta la determinación de las especies del género *Melosira*, aún no ha podido identificarse a esta diatomea a nivel específico, pero la misma presenta ciertas similitudes con *Melosira dubia* y con *M. moniliformis* var. *subglobosa*.

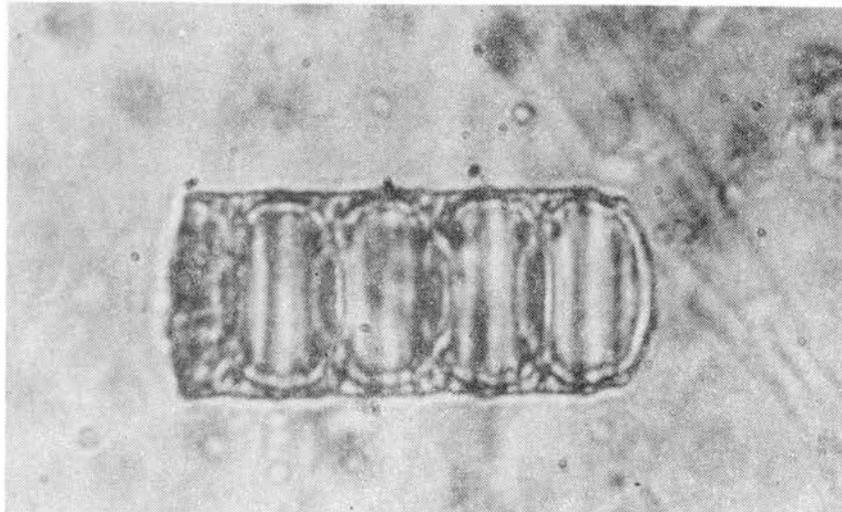


Figura 7
Melosira sulcata

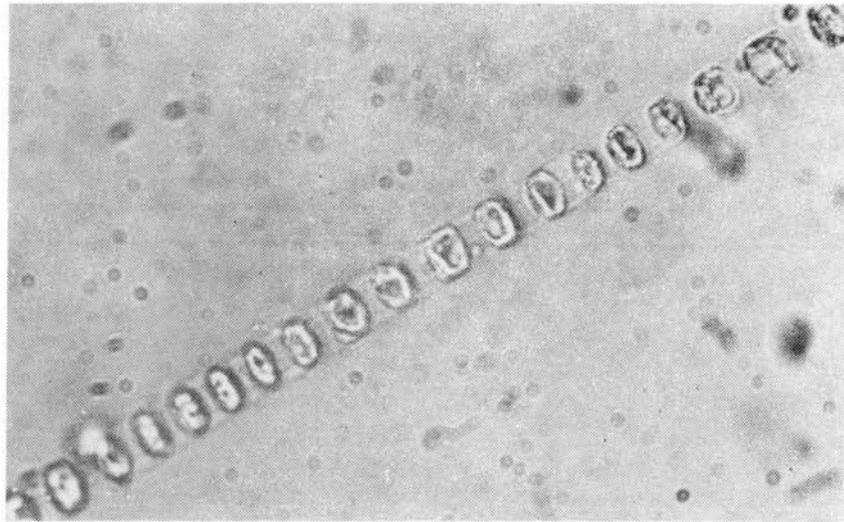


Figura 8
Skeletonema costatum

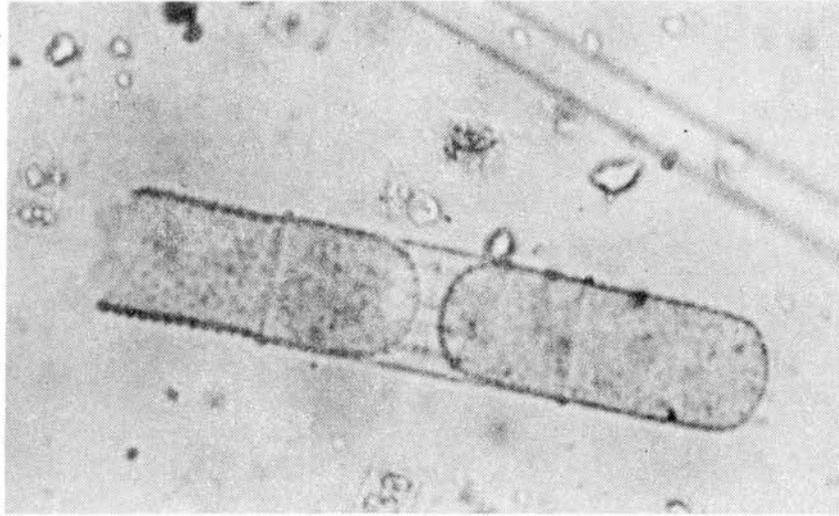


Figura 9
Stephanopyxis turris

Melosira sulcata (Ehrenberg) Kützing, 1844 (fig. 7)

Células generalmente reunidas en cadenas cortas y compactas. Frústulos discoideos con paredes gruesas; en vista valvar discoideos con cortas estrías convergentes, en vista cingular con una serie de aréolas gruesas que le dan una apariencia de ventana y que presentan una serie de aréolas secundarias. Diámetro: 10-70 μ .

Consideraciones ecológicas

Como ya fue mencionado anteriormente, esta especie fue registrada en forma abundante durante años anteriores (1969/70 y 1973/74), pero en el presente ensayo estuvo presente muy esporádicamente y en mínima densidad, por lo cual no se incluyen gráficos sobre su ciclo de fijación.

Género *Skeletonema* Greville, 1865

Células esféricas, elípticas o cilíndricas, unidas por una corona marginal de apéndices filiformes, silificados, paralelos al eje longitudinal formando cadenas largas y rectas. Valvas delicadas, hialinas, sin ornamentaciones visibles.

Skeletonema costatum (Greville) Cleve, 1878 (fig. 8)

Células poco silificadas; en vista cingular elípticas a cilíndricas, unidas para formar cadenas largas y rectas por numerosos apéndices marginales muy finos y derechos, en general poco visibles. Distancias intercelulares generalmente mayores que el largo de las células. Valvas circulares con una ornamentación muy fina, visible sólo al microscopio electrónico. Diámetro: 3-20 μ .

Consideraciones ecológicas

Skeletonema costatum es una especie típicamente planctónica que, durante los períodos de mayor densidad, se integra por procesos de sedimentación a los paneles experimentales.

Esta ha sido la especie más importante registrada en el período 1976/77. Tiene un ciclo de fijación anual con tres períodos de mayor colonización: el primero en setiembre, el segundo entre noviembre y enero y el tercero, que es el más largo, entre la segunda quincena de marzo y el mes de junio, registrándose los valores de máxima densidad en abril y marzo. En los ensayos llevados a cabo en años anteriores, fue registrada siempre en alta densidad, existiendo ciertas diferencias en los períodos de mayor fijación (figs. 32, 33, 36). Esta especie constituye uno de los alimen-

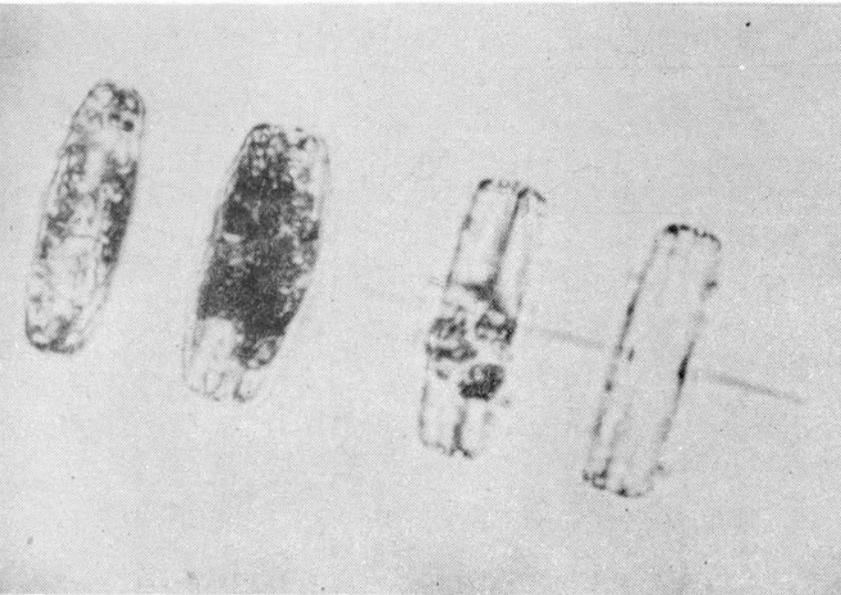


Figura 10

Thalassiosira decipiens

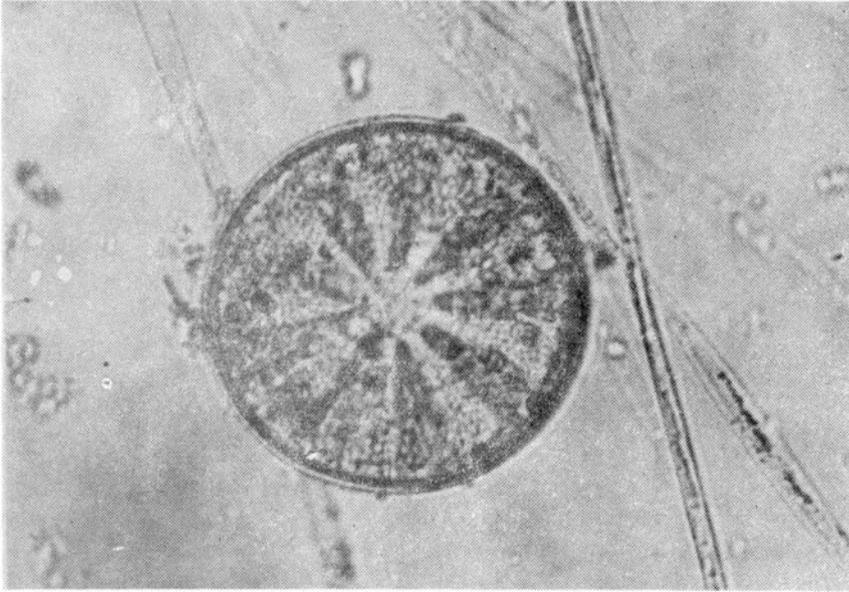


Figura 11

Actinopterychus sp.

tos principales de varios organismos que forman parte de las comunidades incrustantes, citándose entre los más importantes a *Mercierella enigmatica*, *Hydroides elegans*, *Corophium* cf. *insidiosum*, *Balanus trigonus* y *Ciona intestinalis*.

Género *Stephanopyxis* Ehrenberg, 1844

Células en cadenas unidas por conexiones citoplasmáticas a través de espinas gruesas, huecas, casi paralelas al eje perivalvar. Frústulos globoides o cilíndricos; valvas gruesas con aréolas bien visibles.

Stephanopyxis turris (Greville y Arnott) Ralfs, 1861 (fig. 9)

Células en vista cingular cilíndricas con los bordes convexos, unidas por medio de un anillo de espinas gruesas y huecas, más o menos paralelas al eje perivalvar, formando cadenas cortas. Valvas circulares hemiesféricas, aréolas hexagonales de tamaño más o menos uniforme en toda la valva. Diámetro: 25-50 μ .

Consideraciones ecológicas

En el ensayo realizado en 1976/77, *Stephanopyxis turris* no presentó un ciclo de fijación definido. Se registró en forma esporádica y con mínima densidad en los cuatro niveles de profundidad. El ciclo de colonización de esta especie también fue analizado durante el período 1973/74, en el cual se la registró en mínima densidad entre marzo y agosto (figs. 33, 36).

Es una de las especies menos numerosas de las registradas en la zona, siendo mínima su participación en la dieta de los integrantes de las comunidades incrustantes locales.

Género *Thalassiosira* Cleve, 1873

Células cilíndricas, con forma de tambor, unidas por un solo filamento axial gelatinoso formando cadenas flexibles, raramente solitarias. Valvas con puntuaciones delicadas difíciles de observar; espínulas marginales generalmente presentes.

Thalassiosira decipiens (Grunow) Jörgensen, 1905 (fig. 10)

Células cilíndricas unidas por un hilo gelatinoso formando cadenas flexibles, espacios intercelulares relativamente grandes. Frústulos en vista cingular rectangulares; valvas circulares, planas o ligeramente curvadas, con pequeñas espinas marginales, superficie con aréolas excéntricas. Diámetro: 15-30 μ .

Consideraciones ecológicas

Se trata de otra especie de hábitos planctónicos que se integra al fouling por procesos de sedimentación en los períodos de mayor densidad.

Durante el período 1976/77, fue registrada en forma esporádica y en mínima densidad, sin llegar a constituir un ciclo de fijación definido. Los registros previos de esta especie corresponden exclusivamente a 1973/74, período en el cual estuvo presente en un mayor número de muestras, pero siempre en baja densidad (figs. 33, 36).

Thalassiosira decipiens constituye parte del alimento de varios organismos filtradores que integran la comunidad del fouling (*Ciona intestinalis*, *Mytilus platensis*, *Mercierella enigmatica*, etc.).

Familia ACTINODISCACEAE

Género *Actinoptychus* Ehrenberg, 1839

Células solitarias; frústulos cilíndrico-discoideos en vista valvar, en vista cingular ondulados; valvas divididas en seis o más sectores, alternativamente levantados y deprimidos; superficie valvar areolada y punteada, con tres o más procesos marginales; zona central lisa, circular o angular, hialina; margen a menudo con espínulas.

Actinoptychus sp. (fig. 11)

Consideraciones ecológicas

Se trata de una diatomea típicamente bentónica registrada recientemente por primera vez en los paneles experimentales, por lo cual no ha sido posible determinar su ciclo de fijación.

Orden BIDDULPHIALES

Familia BIDDULPHIACEAE

Género *Biddulphia* Gray, 1821

Células solitarias o unidas por procesos valvares desarrollados en cada polo de las valvas, en la punta de los cuales existen poros que segregan almohadillas de mucílago, uniendo la célula a su vecina o a un sustrato, formando cadenas rectas o en zig-zag, nunca retorcidas alrededor del eje pervalvar. Paredes fuertemente silificadas, excepto en las especies planctónicas, en las cuales

las células se unen por largas espinas que salen de las valvas. Valvas o sección valvar elípticas, triangulares o más raramente pentagonales.

Se encontraron dos especies planctónicas y una bentónica.

Clave parcial de *Biddulphia*

1. Valvas fuertemente silificadas, areoladas, no punteadas radialmente, procesos de igual tamaño..... *Biddulphia aurita*



- Valvas levemente silificadas, escultura poco evidente..... 2

2. Procesos cortos..... *Biddulphia chinensis*



- Procesos largos y delicados.... *Biddulphia mobiliensis*



Biddulphia aurita (Lyngbye) Brébisson y Godey, 1838 (fig. 12)

En los muestreos realizados fue reconocida una variedad de esta especie: *Biddulphia aurita* var. *obtusa* (Kützing) Hustedt, 1930. Difiere de la especie tipo en que no posee espinas centrales y por tener procesos valvares laterales más cortos.

Células formando cadenas rectas o en zig-zag, unidas por almohadillas mucilaginosas presentes en los extremos de los procesos. Frústulos en vista valvar elíptico-lanceolados, en vista cingular rectangulares; cingulo marcadamente diferenciado de las valvas. pared celular fuertemente silificada.

Consideraciones ecológicas

Esta diatomea, típicamente bentónica, presentó durante el período 1976/77 un ciclo de colonización de tipo estacional que se extiende fundamentalmente entre agosto y noviembre, pudiendo regis-

trarse en el resto del período fijaciones esporádicas y de densidad mínima (figura 36).

En experiencias anteriores, *Biddulphia aurita* var. *obtusa* fue citada como *Biddulphia roperiana*, siguiendo el criterio de Frenguelli y otros autores. Su ciclo de fijación durante el período 1969/70 presenta grandes similitudes con el actual, aunque la densidad ha sido mayor; en el ensayo realizado en 1973/74, esta diatomea estuvo muy poco representada (figuras 32 y 33).

No constituye un alimento importante para los organismos integrantes de las comunidades incrustantes de la zona.

Biddulphia chinensis Greville, 1866 (fig. 13)

Células solitarias o en cortas cadenas, unidas por largas espinas curvadas cerca de los extremos que salen de pequeñas protube-

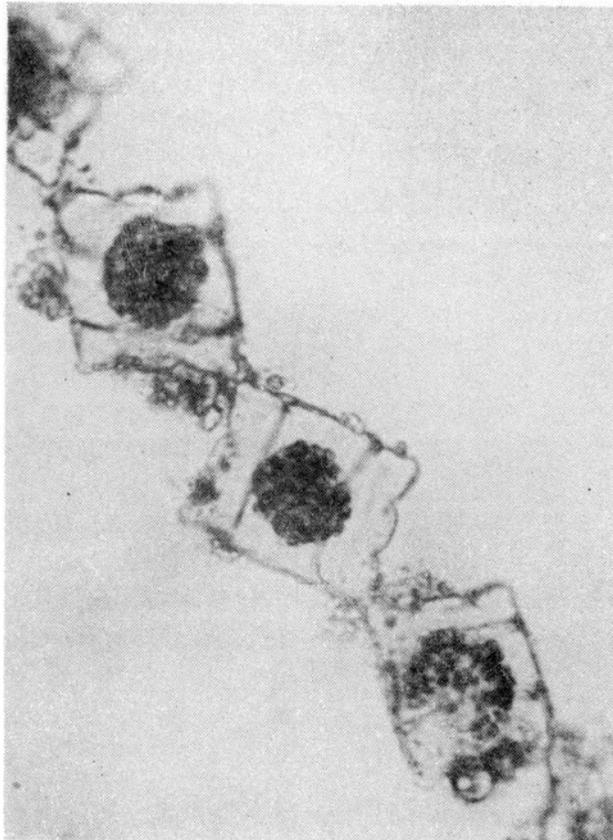


Figura 12

Biddulphia aurita var. *obtusa*

rancias cercanas a los procesos. Frústulos en vista cingular rectangulares, en vista valvar elíptico-lanceolados; procesos delgados, relativamente cortos, casi paralelos al margen valvar. Pared celular débilmente silificada.

Consideraciones ecológicas

Esta especie de hábitos planctónicos fue registrada durante el período 1976/77, en forma esporádica y en mínima densidad, no configurando un ciclo de fijación determinado (fig. 37). Está presente en los cuatro niveles de profundidad, notándose una cierta tendencia por colonizar los de carena, lo que resulta del proceso de sedimentación desde el plancton.

No existen datos sobre esta diatomea en experiencias realizadas anteriormente.

Biddulphia mobiliensis Bailey, 1845 (fig. 14)

Células solitarias o en cadenas, unidas por medio de espinas. Valvas elíptico-lanceoladas, procesos valvares bien desarrollados, agudos, ornamentados por finas aréolas. Región central de la valva limitada por dos largas espinas que divergen ligeramente. Pared celular débilmente silificada.

Consideraciones ecológicas

Como en el caso citado anteriormente, se trata de una especie de hábitos planctónicos que se integra a las comunidades de los paneles experimentales por procesos de sedimentación. Durante el período 1976/77, fue registrada en mínima densidad y en forma esporádica, estando presente en los cuatro niveles de profundidad en el mes de mayo (fig. 37).

Con respecto a ensayos realizados en otros años, no existen datos ni gráficos sobre esta especie.

Género *Ditylum* Bailey, 1862

Células alargadas, en forma de prisma, con los ángulos redondeados; en vista cingular cilíndricas, ornamentadas con puntuaciones radiales, solitarias o de a pares. Valvas deprimidas en el centro, con una espina central hueca, larga y robusta, y una corona de espínulas delgadas rodeando el área central.

Ditylum brightwellii (West) Grunow, 1885 (fig. 15)

Células en forma de prisma con los ángulos redondeados; valvas triangulares con las esquinas redondeadas, zona central depri-

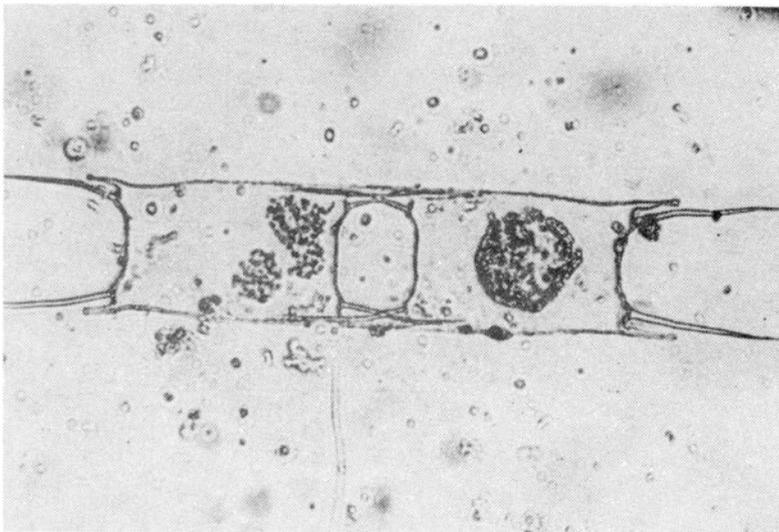


Figura 13

Biddulphia chinensis

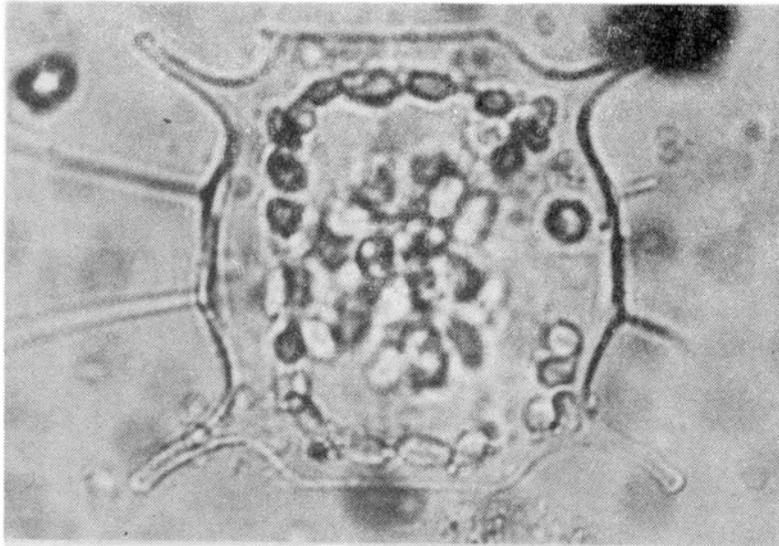


Figura 14

Biddulphia mobilensis

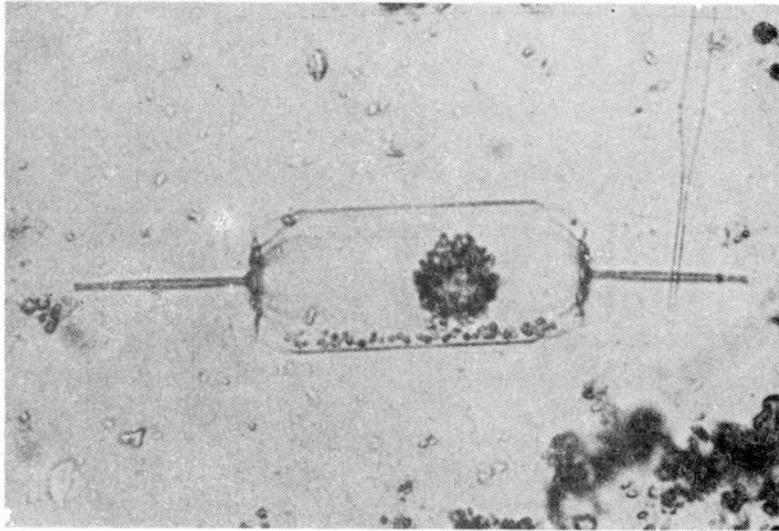


Figura 15

Ditylum brightwellii

mida, rodeada por una hilera de cortas espínulas, con una espina central fuerte, larga y hueca; área marginal con puntuaciones muy finas. Diámetro: 30-55 μ ; eje perivalvar: 58-165 μ ; largo espina central: 55-65 μ .

Consideraciones ecológicas

Se trata de una especie planctónica, integrante ocasional de las comunidades incrustantes de la zona y que durante el período 1976/77 colonizó en mínima densidad los paneles de carena, en los meses de abril y mayo (fig. 37). Sobre ella no existe información de años previos.

Género *Triceratium* Ehrenberg, 1839

Células solitarias; en vista valvar con tres o más lados, cada ángulo a veces con procesos semejantes a cuernos, valvas generalmente ornamentadas con aréolas hexagonales o gruesas puntuaciones dispuestas linealmente.

Triceratium favus Ehrenberg, 1839 (fig. 16)

Células solitarias; frústulos en vista valvar triangulares, en vista cingular rectangulares; margen valvar más o menos recto, superficie valvar con grandes aréolas hexagonales generalmente dispuestas en líneas rectas. Largo: 96-181 μ .

Consideraciones ecológicas

Se trata de una especie que puede ser de hábitos tanto planctónicos como bentónicos. Durante el período 1976/77, *Triceratium favus* no ha presentado un ciclo de fijación determinado (fig. 37), integrándose esporádicamente a las comunidades incrustantes en mínima densidad y en los cuatro niveles de profundidad considerados.

En ensayos anteriores, esta especie no fue objeto de comentarios particulares debido a la baja frecuencia de sus apariciones.

Familia CHAETOCERACEAE

Género *Bacteriastrium* Shadbolt, 1854

Células cilíndricas, en cadenas, unidas por setas bifurcadas dispuestas regularmente alrededor de las valvas circulares, las cuales luego del punto de contacto se separan lateralmente. Las setas terminales no son bifurcadas, diferenciándose por lo tanto de las del resto de la cadena.

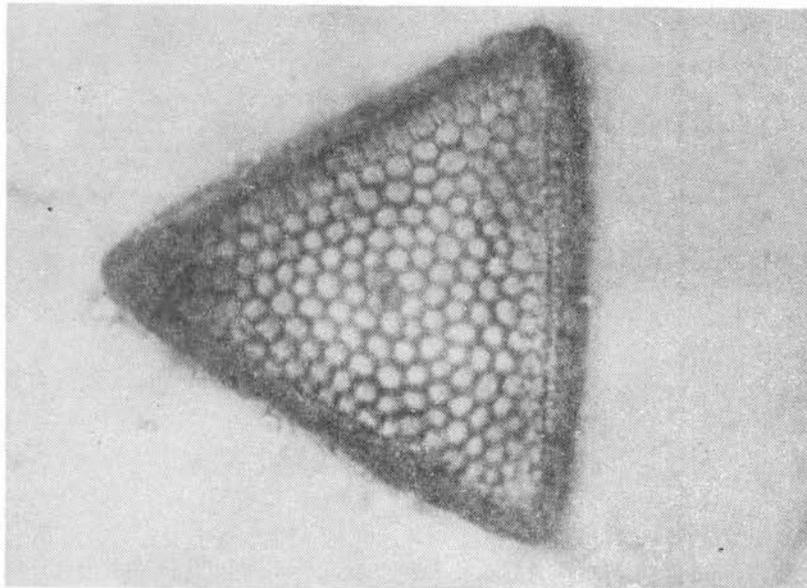


Figura 16
Triceratium favus

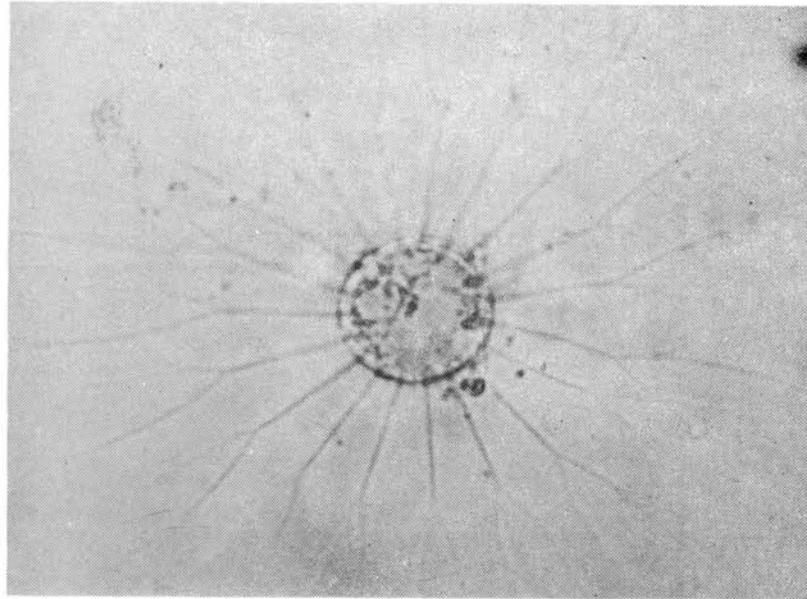


Figura 17
Bacteriasium sp., vista valvar

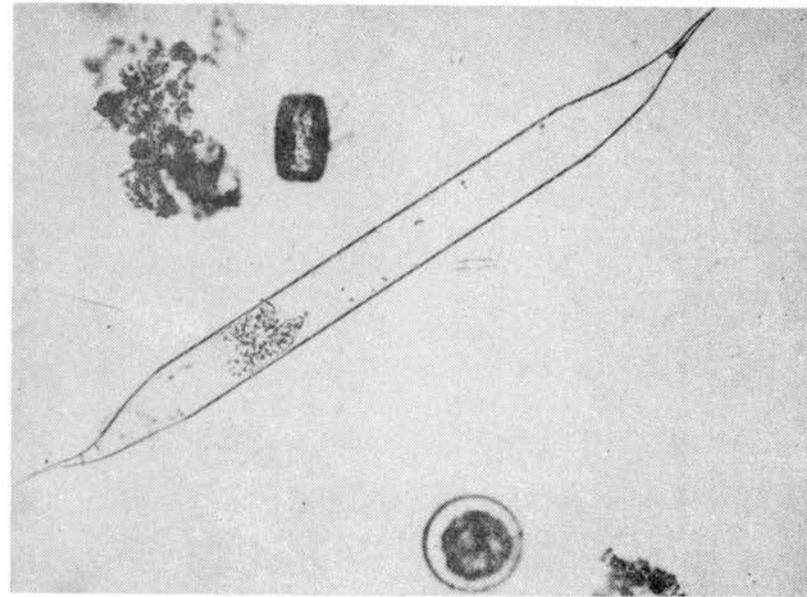


Figura 18
Rhizosolenia sp.

Bacteriastrium sp. (fig. 17).

Consideraciones ecológicas

Se trata de una diatomea típicamente planctónica, recientemente registrada por primera vez en el área portuaria. Su alta densidad en el plancton ha hecho que se integre a los paneles experimentales por procesos de sedimentación. Aún no ha sido posible reunir los datos suficientes como para determinar las características de su ciclo de fijación.

Género *Chaetoceros* Ehrenberg, 1844

Células generalmente en cadenas, unidas por las bases de dos setas situadas una en cada esquina de la valva, en general en ángulo con el eje pervalvar. Las setas terminales se diferencian del resto por ser más gruesas y presentar distinta orientación. Frústulos en vista valvar elípticos, raramente circulares, en vista cingular rectangulares.

Chaetoceros sp.

Consideraciones ecológicas

Se trata de una diatomea típicamente planctónica que se integra a las comunidades incrustantes por procesos de sedimentación. Durante el ensayo realizado en 1976/77, así como en años anteriores (1973/74), estuvo presente en forma esporádica y en muy baja densidad, por lo cual no fue posible realizar el gráfico correspondiente a su ciclo.

Orden SOLENIALES

Familia RHIZOSOLENIACEAE

Género *Rhizosolenia* Ehrenberg, 1843

Células largas, tubulares, derechas o curvadas, solitarias o unidas en cadena mediante un proceso o espina excéntrica en el ápice de la valva. Valvas planas o cónicas, sección valvar elíptica o circular. En general con numerosas bandas intercalares rómbicas, trapezoidales o escuamiformes, cuya forma varía con la especie, frecuentemente difíciles de observar.

Rhizosolenia sp. (fig. 18)

Consideraciones ecológicas

En estudios previos, esta diatomea de hábitos planctónicos no fue graficada ni se hicieron referencias especiales, por ser una integrante de muy poca importancia dentro del fouling.

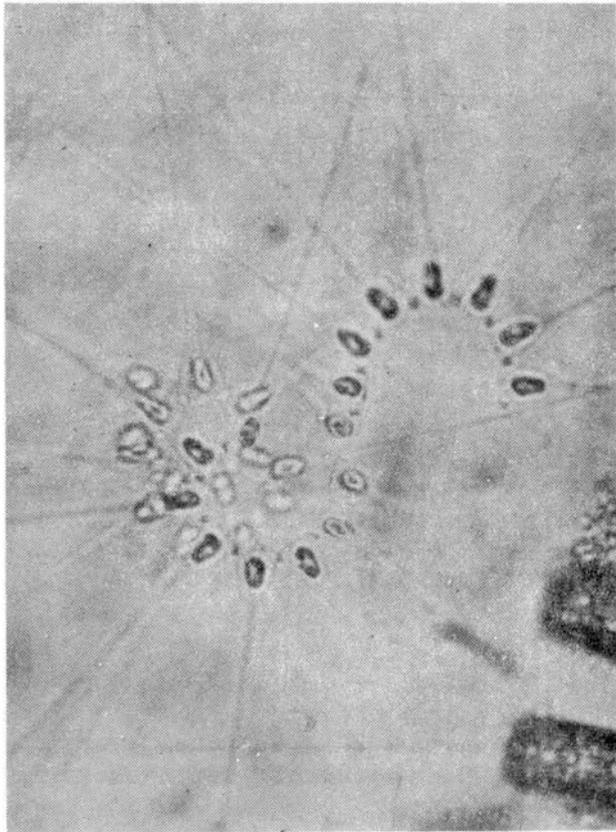


Figura 19
Asterionella japonica

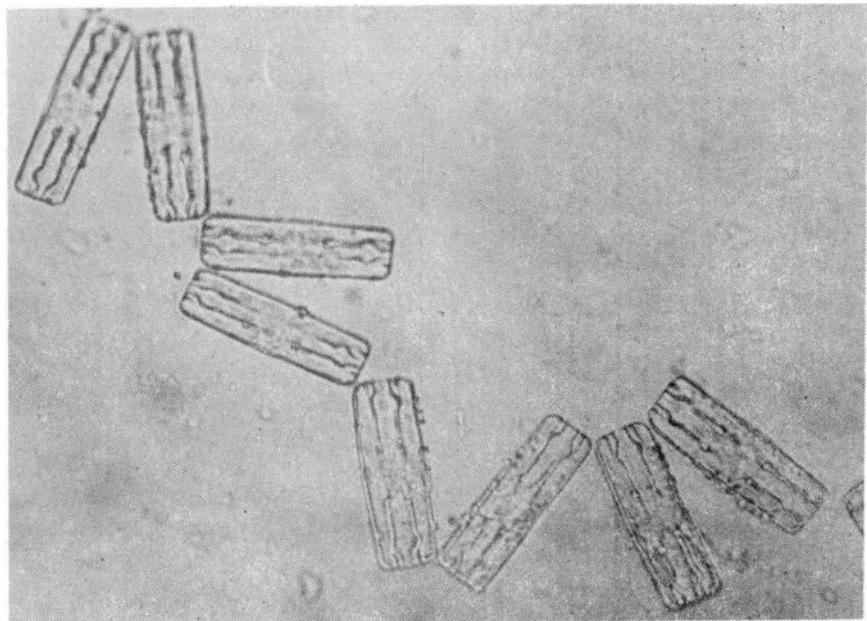


Figura 20
Grammatophora marina

Durante el ensayo realizado en 1976/77, presentó un ciclo de fijación estacional con un período de densidad mínima alrededor de agosto y setiembre, y otro de mayor densidad en abril y mayo. Se nota en este último período una tendencia por colonizar más densamente los paneles de carena, como es típico en otras especies planctónicas (fig. 37).

Esta diatomea prácticamente no participa en la trama trófica de las comunidades incrustantes locales, siendo sólo registrada en *Ciona intestinalis* en muy baja densidad.

Orden ARAPHIDALES
Familia FRAGILARIACEAE
Género *Asterionella* Hassall, 1855

Células espatuladas con la base ensanchada, formando colonias estrelladas o helicoidales, unidas por el polo más ancho, presentándose siempre en vista cingular. Valvas heteropolares con pseudorrafe angosto.

Asterionella japonica Cleve, 1878 (fig. 19)

Células espatuladas con la base marcadamente ensanchada, a través de la cual las mismas se unen entre sí por medio de almohadillas de mucílago, formando colonias estrelladas o helicoidales. En vista cingular, células con la base triangular ancha, terminando en un ápice angosto de lados paralelos. Valvas heteropolares con pseudorrafe muy angosto. Eje apical: 30-120 μ ; eje transapical en la zona basal: 9-20 μ ; eje transapical en la zona distal: 2-10 μ .

Consideraciones ecológicas

Se trata de una especie planctónica que, de acuerdo a su abundancia en la masa de agua, puede quedar depositada sobre los paneles experimentales.

Durante el último ensayo, fue encontrada en forma esporádica y en mínima densidad, por lo cual no se confeccionó el gráfico correspondiente. En la experiencia realizada en 1973/74, *Asterionella japonica* restringió su colonización casi exclusivamente al primer semestre, con una mayor intensidad en enero y febrero (fig. 33).

Esta especie forma parte de la dieta de algunos organismos del fouling, especialmente de aquéllos que filtran a cierta distancia del sustrato, por ejemplo *Ciona intestinalis* y *Balanus trigonus*.

Género *Fragilaria* Lyngbye, 1819

Células en vista cingular rectangulares, ensanchándose en la

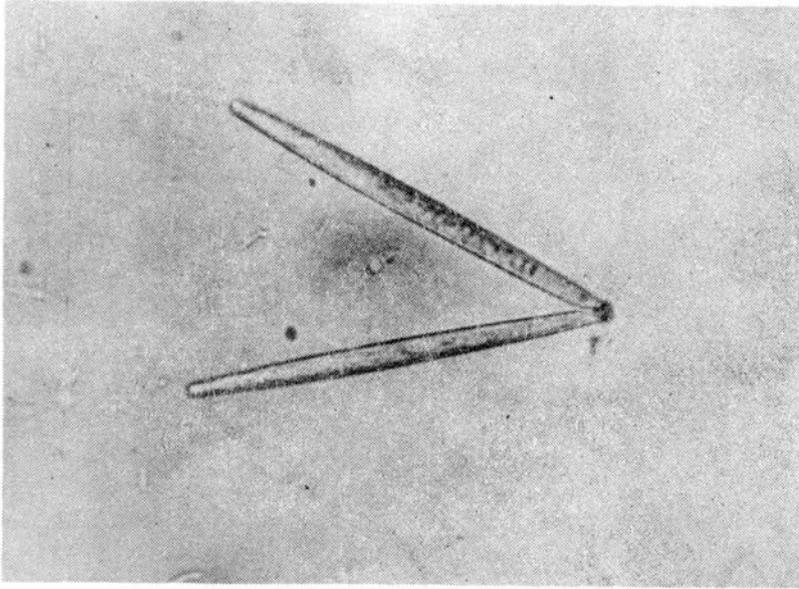


Figura 22
Synedra sp.

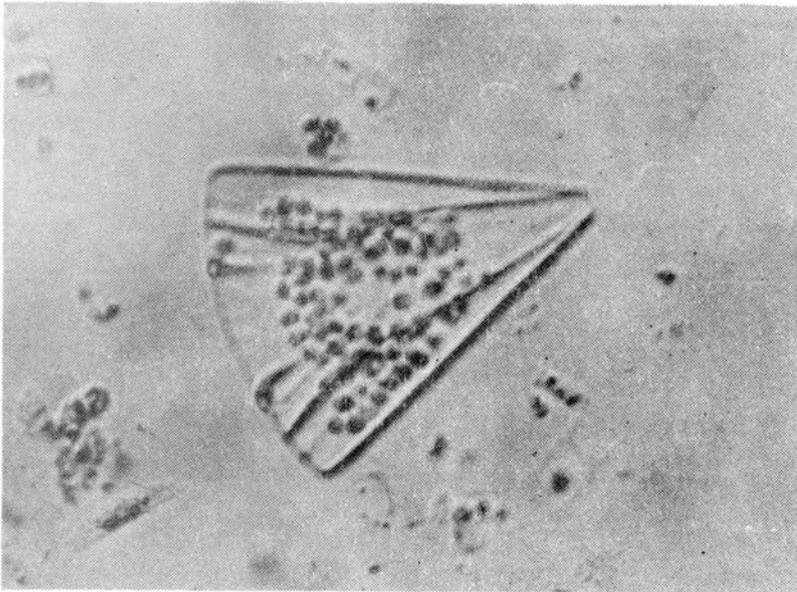


Figura 21
Licmophora abbreviata

parte central; en vista valvar elípticas con la parte central constricta o expandida. Células unidas por sus valvas formando cadenas cintiformes; raramente solitarias. Valvas chatas, con pseudorrafe de ancho variable, simétricas bilateralmente.

Fragilaria sp.

Consideraciones ecológicas

Este género ha estado presente en forma esporádica y en mínimas densidades durante los primeros ensayos realizados en el puerto de Mar del Plata. Durante la última experiencia no ha sido registrada, por lo cual no se han realizado gráficos ni comentarios. Se trata de una especie de hábitos bentónicos.

Género *Grammatophora* Ehrenberg, 1839

Células unidas por medio de mucílago presente en los ángulos, formando cadenas en zig-zag o solitarias. Frústulos en vista cingular rectangulares con ángulos redondeados, surcados por dos pares de septos opuestos, derechos u ondulados, uno por cada valva. Pseudorrafe presente, algunas veces difícil de observar.

Grammatophora marina (Lyngbye) Kützing, 1844 (fig. 20)

Células raramente solitarias, generalmente formando cadenas en zig-zag. Frústulos en vista cingular rectangulares o subcuadrangulares, de lacos rectos y extremos redondeados, septos con una ligera ondulación cerca de la base, más anchos en sus extremos; en vista valvar lineal o lineal elípticos, suavemente ensanchados en el centro y en los polos. Eje apical: 25-80 μ ; eje perivalvar: 7-25 μ .

Consideraciones ecológicas

Si bien a esta especie se la encuentra a lo largo de todo el ensayo de 1976/77, siempre se la ha registrado en mínimas densidades, con un pequeño incremento en el mes de octubre y febrero; muestra una cierta tendencia por colonizar los paneles superiores (A y B) (fig. 37). Estas características coinciden con aquéllas registradas durante el período 1973/74 (fig. 34). En el ensayo realizado en 1969/70, ha estado presente a lo largo de todo el año, pero en una densidad mucho más alta, siendo clara la tendencia por colonizar más densamente el panel de línea (fig. 32). Es evidente que *Grammatophora marina* ha tendido a disminuir en la zona con el correr de los años, existiendo datos inéditos que indican que esta especie resultaba ser la diatomea dominante en ciertos períodos del trienio 1966/69.

Grammatophora marina constituye parte importante de la dieta de numerosos organismos que integran el fouling local (*Idotea baltica*, larvas de quironómidos, *Siphonaria lessoni*, *Mytilus platensis*, *Halosydnella australis*, etc.). Se trata de una especie de hábitos típicamente bentónicos.

Género *Licmophora* Agardh, 1827

Células en forma de abanico, dispuestas en racimos o solitarias sobre estípites mucilaginosos simples o ramificados. Frústulos en vista cingular triangulares con las esquinas apicales levemente redondeadas, septos más o menos superficiales; en vista valvar claviformes, heteropolares, con el extremo libre ensanchado, afinándose gradualmente hacia el extremo basal, el cual puede ser truncado o suavemente redondeado; pseudorrafe central delimitado por estrías transapicales.

Licmophora abbreviata Agardh, 1831 (fig. 21)

Células formando colonias flabeliformes, unidas sobre un estípite mucilaginoso, a veces solitarias. Frústulos en vista cingular triangulares con los extremos redondeados, con numerosos septos bien marcados; en vista valvar claviformes, con el extremo basal truncado o suavemente redondeado y el superior redondeado. Pseudorrafe recto y estrecho. Eje apical: 50-120 μ .

Consideraciones ecológicas

En ambientes naturales, esta especie típicamente bentónica suele actuar como epibionte sobre algas macroscópicas, hidrozoos, copépodos, etc., fijándose a los mismos mediante un estípite mucilaginoso. Por otra parte, constituye un típico integrante de las comunidades incrustantes del área marplatense.

En el período 1976/77, *Licmophora abbreviata* fue registrada a lo largo de todo el ensayo, si bien durante los primeros cinco meses se la encontró en mínima densidad y estuvo totalmente ausente en algunos de los niveles de profundidad considerados. Es recién a mediados de noviembre cuando se nota un aumento de su densidad, especialmente en los niveles superiores (fig. 38). Durante experiencias anteriores, esta especie fue citada como *Licmophora lyngbyei*, que actualmente ha pasado a integrar la sinonimia de *Licmophora abbreviata*. Su ciclo de fijación en dichas oportunidades (1969/70 y 1973/74) ha sido más importante, notándose ciertos desfases de un año a otro en los períodos de máxima fijación (fig. 32, 34).

En cuanto a su importancia dentro de la comunidad, cabe señalar que es uno de los rubros vegetales fundamentales en la dieta de varias especies del fouling (*Idotea baltica*, *Siphonaria lessoni*, *Cyrtograpsus altimatus*, *Corophium* cf. *insidiosum* y *Sphaeroma* cf. *serratum*, entre los más importantes.

Género *Rhabdonema* Kützing, 1844

Células discoidales hasta cilíndricas que se unen por la cara valvar formando cadenas acintadas, comprimidas y fijas; sentadas o estipitadas. Frústulos en vista valvar elípticos o linear-lanceolados con los extremos redondeados, superficie valvar plana, ornamentada por costillas o estrías; en vista cingular subcuadrangulares con los ángulos redondeados y ornamentados por numerosos septos y bandas intercalares.

Rhabdonema sp.

Consideraciones ecológicas

Este género de diatomea de hábitos bentónicos ha sido registrado por primera vez en los paneles experimentales durante los últimos meses del ensayo realizado en 1976/77, motivo por el cual no ha sido posible graficar su ciclo de fijación, ni realizar comentarios especiales sobre el mismo.

Género *Synedra* Ehrenberg, 1830

Células libres o fijas, solitarias o formando agregados de tipo radial; eje apical muy alargado y transapical corto. Frústulos en vista cingular linear-rectangulares; valvas lineares o muy estrechamente lanceoladas con estrías transapicales formadas por pequeñas puntuaciones que delimitan un pseudorrafe recto más o menos lanceolado y estrecho. Eje apical: 90-150 μ ; eje perivalvar: 10-20 μ .

Synedra sp. (fig. 22)

Consideraciones ecológicas

Durante el período 1976/77, esta diatomea fue registrada en forma esporádica, generalmente en mínima densidad, sin llegar a configurar un ciclo de fijación definido (fig. 38); es capaz de colonizar los cuatro niveles estudiados. En el ensayo realizado durante 1973/74, este género estuvo representado a lo largo de todo el año, con un período de mayor fijación entre diciembre y julio, siendo el nivel D el que presenta comparativamente menor densidad de colonización (fig. 34).

Juega un papel muy importante dentro de la trama trófica de las comunidades incrustantes locales, siendo uno de los recursos alimentarios fundamentales de varias especies, entre ellas *Balanus amphitrite*, *Balanus trigonus*, *Corophium* cf. *insidiosum* y *Mytilus platensis*. Se trata de una especie de hábitos bentónicos.

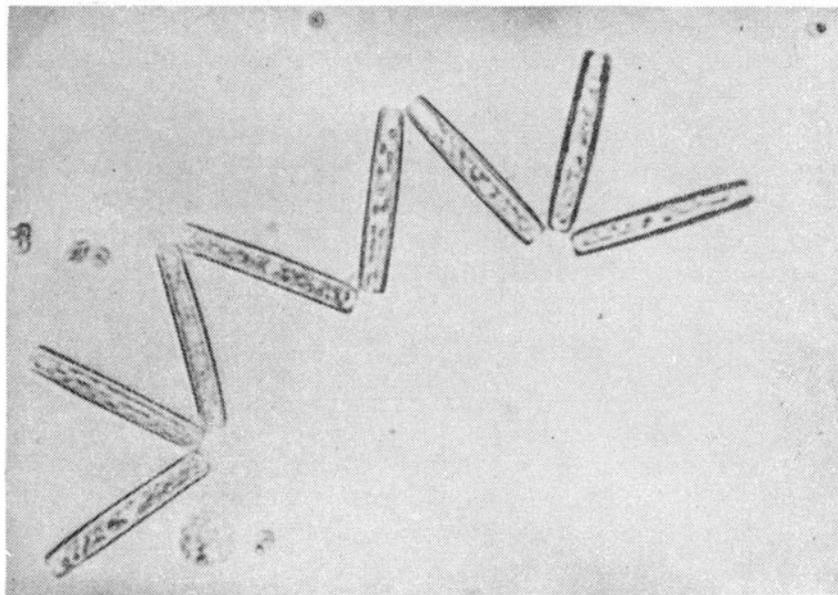


Figura 23
Thalassiothrix nitzschioides

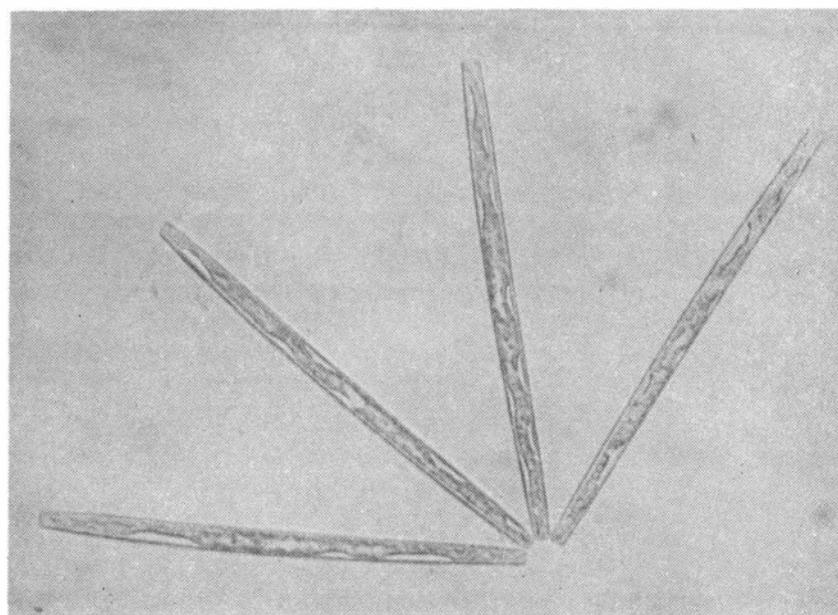


Figura 24
Thalassiothrix frauenfeldii

Género *Thalassiothrix* Cleve y Grunow, 1880

Células con forma de varilla, rectas o levemente curvadas, solitarias o unidas por almohadillas mucilaginosas formando cadenas estrelladas o en zig-zag. Valvas lineares, sin rafe, polos similares o levemente disímiles.

Thalassiothrix nitzschioides Grunow, 1880 (fig. 23)

Células formando colonias estrelladas y/o en zig-zag; en vista cingular rectangulares y alargadas, a veces ligeramente curvadas; en vista valvar lineares o estrechamente lanceoladas, isopolares. Eje apical: 30-90 μ ; eje transapical: 3-7 μ .

Thalassiothrix frauenfeldii Grunow, 1880 (fig. 24)

Células unidas formando colonias generalmente estrelladas o en zig-zag; en vista cingular lineares, angostas; en vista valvar extremos ligeramente disímiles, la base redondeada y el ápice en punta, lo que la diferencia de *Thalassiothrix nitzschioides*. Eje apical: 80-150 μ ; eje transapical: 2-4 μ .

Consideraciones ecológicas

Durante el ensayo realizado en 1976/77, *Thalassiothrix nitzschioides* y *T. frauenfeldii* fueron graficadas conjuntamente, si bien la primera resulta siempre ser la más abundante. La fijación de estas diatomeas típicamente planctónicas resultó ser esporádica y en mínimas densidades (fig. 38). Durante experiencias anteriores (1973/74), se confeccionó el gráfico del ciclo de *Thalassiothrix nitzschioides* (citada como *Thalassionema nitzschioides*), especie que estuvo presente durante casi todo el año con interrupciones breves y sin llegar a configurar un ciclo de fijación particular; no se detecta en ninguno de los ciclos preferencias de tipo batimétrico (fig. 34). Solamente ha sido registrada en baja frecuencia como integrante de la dieta de *Ciona intestinalis*.

Orden MONORAPHIDALES
Familia ACHNANTHACEAE
Género *Achnanthes* Bory, 1822

Células estipitadas o libres, raramente solitarias, simples o en fascículos dispuestos en forma de empalizada, estípites generalmente largo y curvado. Frústulos en vista valvar linear-elípti-

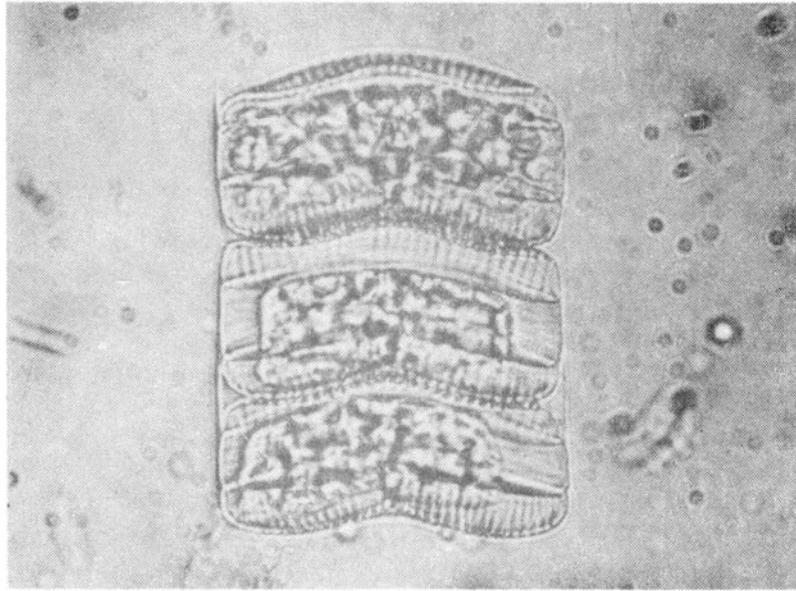


Figura 25
Achnanthes longipes

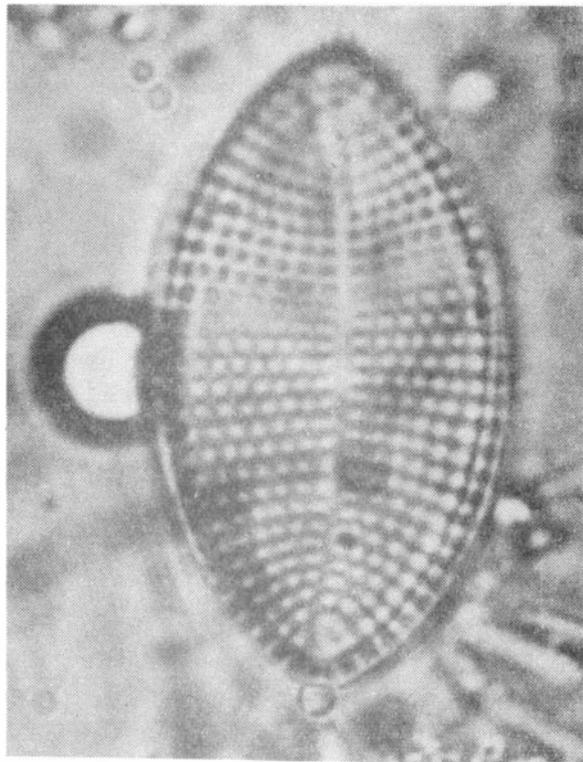


Figura 26
Coeconeis sp.

cos, generalmente constrictos en el centro, en vista cingular arqueados; rafe presente en la valva inferior, pseudorrafe en la superior.

Achnanthes longipes Agardh, 1824 (fig. 25)

Células solitarias o más generalmente en cadenas acintadas, fijas al sustrato por un estípite fuerte y generalmente largo. Frústulos en vista valvar linear-elípticos, constrictos en el medio, superficie valvar punteada; pseudorrafe central en la valva superior, rafe en la inferior. Cíngulo con estrías paralelas finamente punteadas. Eje apical: 60-105 μ ; eje perivalvar: 24-34 μ .

Consideraciones ecológicas

Durante el ensayo realizado en 1976/77, esta especie típicamente bentónica presentó una mayor densidad de colonización en los primeros cuatro meses, con un período de máxima fijación entre agosto y setiembre en los cuatro niveles de profundidad. A partir de octubre la fijación se hace mínima en todas las profundidades y en los últimos cuatro meses sólo se hace presente en los paneles de línea de flotación, con lo cual el ciclo evidencia ciertas tendencias de tipo estacional. En términos generales se puede observar una marcada preferencia por colonizar en forma más abundante el nivel de línea de flotación y el primero de carena (fig. 38).

En las experiencias llevadas a cabo en años anteriores, esta especie no fue registrada en forma tan densa como en el presente ensayo, por lo cual no fue graficada ni se hicieron comentarios especiales sobre ella en dichas oportunidades.

Dentro de la trama alimentaria de las comunidades incrustantes del área, *Achnanthes longipes* no juega un rol importante, ya que solamente fue registrada dentro del contenido estomacal de *Cyrtograpsus angulatus*, con una frecuencia muy baja.

Género *Cocconeis* Ehrenberg, 1838

Células solitarias; frústulos en vista valvar elíptico-ovales, en vista cingular arqueados. Valva superior con pseudorrafe y estrías punteadas transversales o radiales, valva inferior con verdadero rafe y nódulo central.

Cocconeis sp. (fig. 26)

Consideraciones ecológicas

Esta diatomea de hábitos bentónicos ha resultado ser integrante ocasional de las comunidades incrustantes locales. Debido a ello



Figura 27
Navicula grevillei

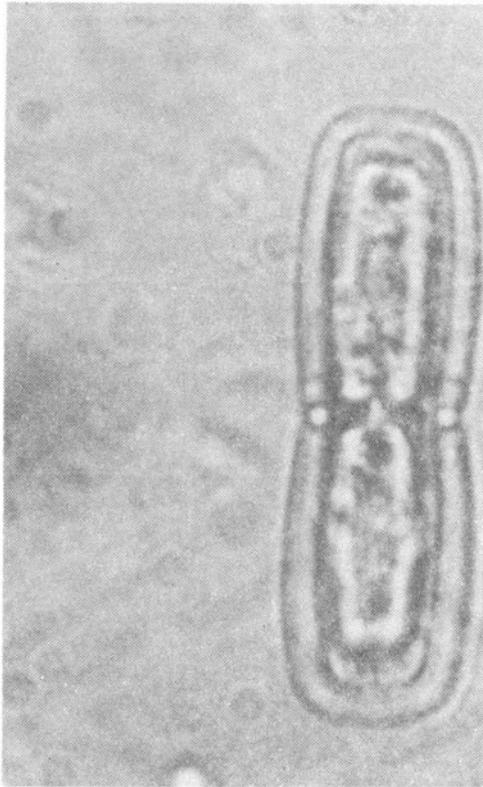


Figura 28
Pinnularia sp.

y a su baja densidad de colonización, no ha sido posible realizar el gráfico correspondiente a su ciclo de fijación, ni efectuar comentarios de tipo general. Tampoco existen referencias de ensayos anteriores.

Orden BIRAPHIDALES
Familia NAVICULACEAE
Género *Navicula* Bory, 1822

Células generalmente libres, solitarias o coloniales en vainas mucilaginosas. Frústulos en vista valvar linear-elípticos, rafe recto presente en ambas valvas, área axial y central generalmente diferentes, estrías punteadas, paralelas o radiales.

Navicula grevillei (Agardh) Cleve, 1894 (fig. 27)

Células coloniales incluidas en un tubo gelatinoso, generalmente ramificado y de varios centímetros de largo. Frústulos en vista cingular oblongos con las esquinas redondeadas; en vista valvar elíptico-lanceolados. Superficie valvar con suaves estrías transversales y radiales. Área axial angosta y linear. Eje apical: 25-40 μ .

Consideraciones ecológicas

A pesar de que en las muestras aparece más de una especie del género *Navicula*, sólo se ha identificado a la presente.

Se trata de una especie de hábitos bentónicos, muy común en las comunidades incrustantes de diversas áreas geográficas. Durante el período 1976/77, presentó un ciclo de colonización de tipo estacional que se extiende básicamente entre octubre y febrero, con una clara preferencia por los niveles superiores más iluminados, estando ausente en los niveles inferiores de carena (fig. 38).

En años anteriores (1969/70, 1973/74), *Navicula grevillei* fue graficada conjuntamente con las otras especies de *Navicula* no determinadas, estableciéndose de esta forma ciclos de fijación de tipo anual, pero con períodos de densidad variable (figs. 32, 34). En todos los casos se nota una preferencia por colonizar los paneles superiores de la balsa.

Todas las especies de *Navicula* juegan un rol muy importante dentro de la dieta alimentaria de numerosos organismos integrantes del fouling local (larvas de quironómidos, *Siphonaria lessoni*, *Hydroides elegans* y *Halosydnella australis*, entre otros).

Género *Pinnularia* Ehrenberg, 1840

Células solitarias; valvas lineares o casi lineares, generalmente de lados paralelos, a veces ensanchadas en el centro o en las extremidades, con extremos redondeados. Área axial ancha, áreas central y terminales generalmente bien desarrolladas.

Pinnularia sp. (fig. 28)

Consideraciones ecológicas

Durante el período 1976/77, esta diatomea exhibió un ciclo de fijación casi anual y con marcadas variaciones en la densidad de colonización (fig. 38). El primer semestre ha sido el más importante, con un período de mayor fijación en el mes de setiembre, en los cuatro niveles de profundidad. Muestra preferencia por colonizar el panel de línea de flotación y el primero de carena, si bien también se la encuentra presente en el nivel más profundo.

Con respecto a experiencias previas (1973/74), el ciclo de fijación observado durante el presente período presenta ciertas similitudes, siendo la intensidad de colonización un poco mayor (fig. 34).

Esta diatomea planctónica no ha sido registrada como parte de la dieta de ninguna de las especies integrantes de las comunidades incrustantes.

Género *Pleurosigma* Smith, 1852

Células solitarias, libres. Frústulos en vista valvar sigmoide; valvas con nódulo central y dos nódulos terminales; rafe generalmente sigmoide, central o excéntrico, a menudo paralelo al margen valvar. Superficie celular con delicadas estrías transversales y oblicuas, separadas por hileras de puntuaciones.

Pleurosigma sp. (fig. 29)

Consideraciones ecológicas

Las especies de este género son típicamente bentónicas; durante el período 1976/77, *Pleurosigma* sp. ha estado presente a lo largo de casi todo el año, con algunos hiatus al comienzo del mismo, colonizando todos los niveles de la balsa en muy baja densidad (fig. 39). Este ciclo ha sido similar al observado durante el período 1969/70 (fig. 32), en cambio durante 1973/74 estuvo presente a lo largo de todo el año en mayor densidad, denotándose períodos de mayor colonización al principio y en los últimos meses del ensayo (fig. 35).

Este género de diatomea cumple un papel bastante importante en la trama trófica del fouling local, pues constituye parte de la alimentación de varias especies, entre ellas *Hydroides elegans*, *Coprophium* cf. *insidiosum* y *Ciona intestinalis*.

Familia CYMBELLACEAE
Género *Amphora* Ehrenberg, 1840

Células solitarias, con valvas asimétricas a lo largo del eje longitudinal. Frústulos en vista valvar arqueados a reniformes; en vista cingular elípticos, contraídos o ensanchados, con los ápices truncados. Rafe generalmente evidente, más cerca del lado cóncavo de la valva; nódulo central en general dilatado en estauro.

Amphora sp.

Consideraciones ecológicas

Esta diatomea es de hábitos bentónicos, aunque puede encontrarse ocasionalmente en el plancton.

Durante 1976/77, apareció en forma esporádica en todos los niveles de profundidad considerados, por períodos muy cortos y con una densidad mínima (fig. 39). No se nota ningún período de fijación principal. En los años anteriores tampoco fue registrada en forma representativa, por lo cual no se hicieron comentarios especiales.

Forma parte del alimento de pocos organismos integrantes del fouling local (*Siphonaria lessona* y con muy poca frecuencia de *Coprophium* cf. *insidiosum*).

Familia NITZSCHIACEAE
Género *Nitzschia* Hassall, 1845

Células solitarias o unidas formando cadenas de aspecto variado. Frústulos en vista valvar ahusados, rafe dispuesto en una quilla generalmente excéntrica; valvas estriadas transversalmente.

Clave parcial de *Nitzschia*

1. Células solitarias, fusiformes con extremos largos.....2

-. Células en cadenas escalonadas..... *Nitzschia seriata*



2. Eje apical de 50-120 μ*Nitzschia closterium*



- Eje apical de 150-180 μ*Nitzschia longissima*



Nitzschia closterium (Ehrenberg) Smith, 1853 (fig. 30)

Células solitarias, en vista valvar fusiformes con la parte central elíptico-lanceolada en la cual están ubicados dos cromatóforos; extremos finos y largos, generalmente curvados. Eje apical: 50-120 μ .

Consideraciones ecológicas

Durante el período 1976/77, *Nitzschia closterium* ha estado muy poco representada, lo cual hace imposible sacar conclusiones sobre sus características de colonización (fig. 39). Sin embargo, datos de ensayos anteriores (1973/74) (fig. 35) han permitido determinar que esta especie puede colonizar en forma densa los paneles experimentales, con predilección por fijarse en los niveles superiores de la balsa y siendo el nivel D siempre el de más baja densidad. Este tipo de observación nos indica que *Nitzschia closterium* presenta mayor tendencia que *Nitzschia seriata* por integrarse a las comunidades bentónicas, a pesar de tratarse de dos especies de hábitos principalmente planctónicos.

Nitzschia longissima (Brébisson) Ralfs, 1861 (fig. 31)

Células solitarias, en vista valvar fusiformes, con la parte central elíptico-lanceolada, con extremos finos y largos, generalmente rectos, con un cromatóforo ubicado en el centro de la valva. Eje apical: 150-300 μ .

Se diferencia de *N. closterium* principalmente por su mayor tamaño.

Consideraciones ecológicas

Se trata de una especie de hábitos principalmente bentónicos.

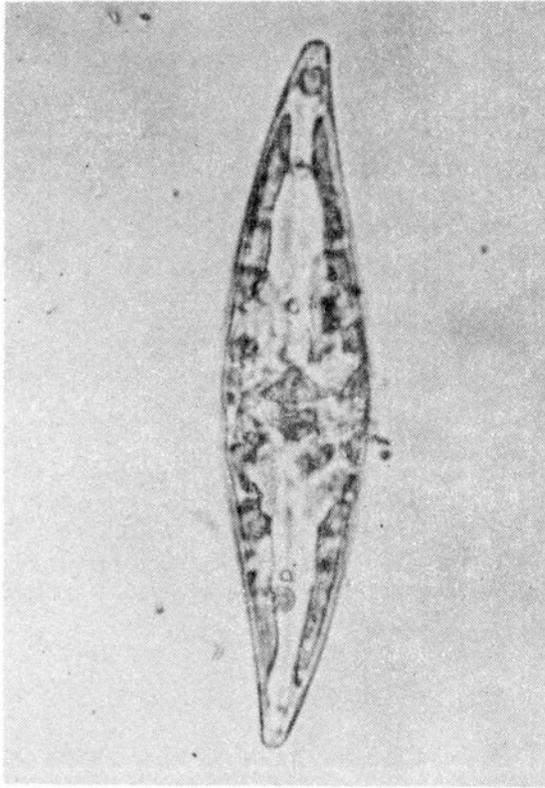


Figura 29
Pleurosigma sp.

registrada sólo ocasionalmente en los paneles experimentales, por lo cual no se ha podido determinar su ciclo de fijación.

Nitzschia seriata Cleve, 1883

Células fusiformes con los extremos puntiagudos pero no aciculares, encimándose un poco unas sobre otras para formar cadenas largas, rígidas y escalonadas. Eje apical: 35-50 μ .

Consideraciones ecológicas

Es una especie que ha sido registrada en muy baja densidad (1976/77), durante dos períodos muy cortos, sin llegar a configurar un ciclo de fijación particular (fig. 39). Capaz de colonizar los cuatro niveles de profundidad estudiados, muestra tendencia por hacerlo con mayor frecuencia en los inferiores de carena. Si bien es una especie de hábitos planctónicos, se integra por procesos de sedimentación a la comunidad del fouling cuando su densidad en la ma-

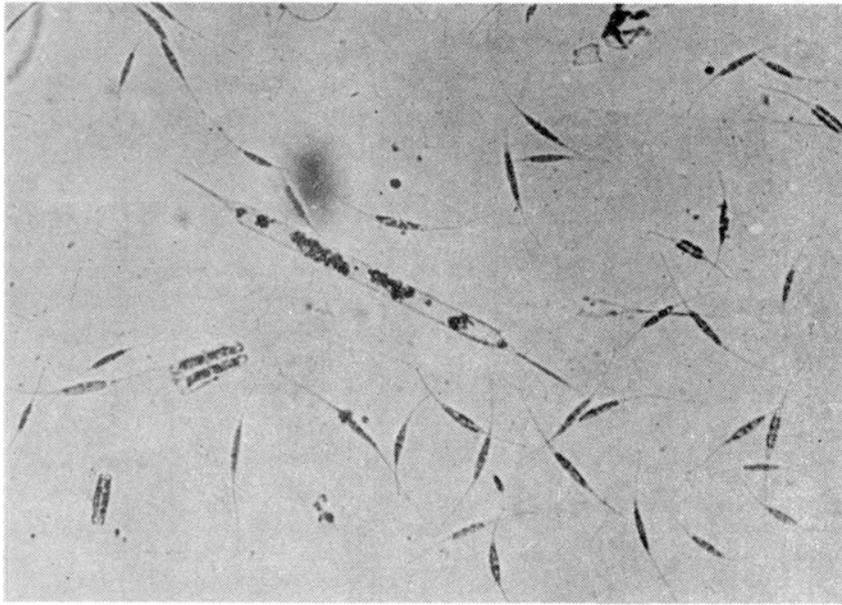


Figura 30
Ejemplares de *Nitzschia closterium*
rodeando un ejemplar de *Rhizosolenia* sp.

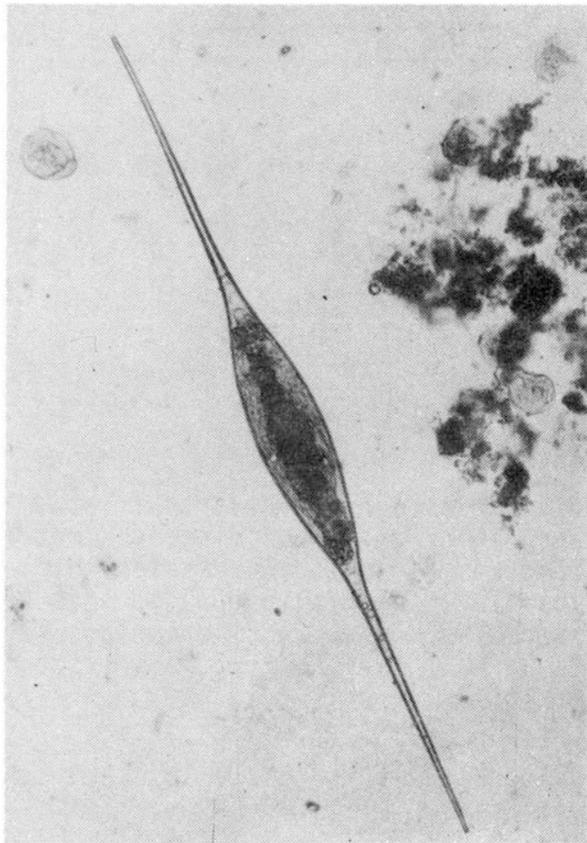


Figura 31
Nitzschia longissima

sa de agua es muy alta.

En años anteriores (1973/74), la fijación de esta especie cubrió un período más prolongado y se produjo en mayor densidad, mostrando también predilección por los dos niveles inferiores de carena (fig. 35).

GLOSARIO

Área axial o longitudinal: ver *área hialina*.

Área hialina: zona de superficie lisa, sin estructura aparente, que se extiende a lo largo del rafe y que según con qué parte del mismo esté relacionada recibe distintos nombres: *área longitudinal o axial* la que acompaña a las ramas del rafe y *área central o mediana* la que está ligada al nódulo central.

Aréola: en las valvas de muchas especies de diatomeas centrales. pequeña porción más o menos poligonal, limitada y separada de las inmediatas por relieves lineales y que lleva generalmente un grupo de poros.

Banda conectiva: ver *pleura*.

Cíngulo: parte constituida por las dos pleuras o bandas conectivas superpuestas en parte.

Eje: línea ideal que se toma como referencia para la descripción del frústulo.

Eje apical: ver *eje transversal*.

Eje pervalvar, central o longitudinal: une los puntos medios de las dos valvas.

Eje transapical: ver *eje transversal*.

Eje transversal: eje perpendicular al eje pervalvar. Si las valvas son circulares pueden ser divididas en dos mitades simétricas por una infinidad de diámetros o ejes transversales. Si las valvas tienen simetría bilateral se distinguen dos ejes transversales con nombres especiales; *eje apical*, orientado según la mayor dimensión de la valva y *eje transapical*, perpendicular al anterior en su punto medio.

Espina: apéndice presente en algunas diatomeas planctónicas; se trata de prolongaciones tubulares y huecas de la misma membrana, de largo y grosor variables.

Espínula: espina pequeña.

Estría: pequeño surco que presentan los frústulos de algunas diatomeas pennales. Las líneas que separan las estrías pueden ser lisas (*Pinnularia*) o estar formadas por una alineación de puntos o trazos cortos (*Navícula*).

Estípote: este término se aplica generalmente a un soporte o pedicelo mucilaginoso, que en su parte basal se adhiere a algún sustrato y en cuya porción terminal se ubican los frústulos, formando colonias de distinto aspecto.

Frústulo: membrana silificada que constituye el caparazón de una diatomea y se compone de dos tecas, las cuales encajan una en otra por sus bordes, como una caja y su respectiva tapa.

Nódulo central: en algunas diatomeas pennales, engrosamiento de la membrana, liso y redondeado, situado en el centro de la valva.

Nódulo terminal: en algunas diatomeas pennales, engrosamiento de la membrana, liso y redondeado, que se encuentra en los extremos del eje apical, limitando las hendiduras del rafe.

Plano valvar o sección valvar: plano perpendicular al eje perivalvar y por lo tanto paralelo a las valvas.

Pleura: ver *teca*.

Pseudorrafe: en varias familias de diatomeas pennales, área mediana, sencilla y lisa, que divide o interrumpe la ornamentación de las valvas. Tiene el aspecto pero no la función de un verdadero rafe, ya que carece de las hendiduras que constituyen la parte esencial de éste.

Quilla: expansión que sobresale del borde de algunas diatomeas.

Rafe: en algunas diatomeas pennales, hendidura de la valva, paralela o coincidente con su eje apical, que en toda su extensión o sólo en parte de ella permite la comunicación del plasma de la célula con el medio exterior.

Sección valvar: ver *plano valvar*.

Septo: en muchos géneros de diatomeas pennales, tabique paralelo a las valvas que se puede observar en vista cingular; divide incompletamente la cavidad celular.

Seta: en algunas diatomeas planctónicas, prolongación de la membrana, generalmente muy delgada y larga.

Simetría: en las diatomeas se refiere a la simetría de las valvas.

Simetría bilateral: valvas en las que se pueden distinguir dos ejes transversales sobre los cuales se establecen dos planos (plano apical y transapical) que dividen a la valva en dos mitades iguales y opuestas.

Simetría radial: valvas en las cuales es posible establecer infinitos planos que, pasando por el eje perivalvar, dividen a las

mismas en sectores iguales.

Teca: cada una de las piezas silíceas que forman la cubierta de la célula de una diatomea, comparables a la tapa y al fondo de una caja de Petri. En una teca se distingue la valva, parte generalmente plana y ornamentada (en algunos casos convexa o cóncava) y la pleura, en forma de reborde perpendicular, de superficie lisa, que rodea completamente a la valva. La teca que por los bordes de su pleura encaja sobre la opuesta y que es, por lo tanto, ligeramente mayor, se llama epiteca; la otra teca, más pequeña, se denomina hipoteca. Las correspondientes valva y pleura reciben igualmente los nombres de epi e hipovalva (epi e hipopleura) respectivamente.

Valva: ver *teca*.

CONCLUSIONES

Es un hecho evidente que los trabajos sobre diatomeas han estado fundamentalmente enfocados hacia aspectos sistemáticos y basados en su mayoría en el análisis de muestras de plancton. Por otra parte, los estudios biológicos y ecológicos más recientes, de tipo experimental, se refieren principalmente al fitoplancton. Las investigaciones sobre productividad primaria del bentos no guardan relación con los avances logrados sobre el tema en el plancton y poco se sabe acerca de su aporte en los ecosistemas costeros. Sin embargo, la productividad primaria del bentos en zonas eminentemente costeras resulta fundamental para muchas comunidades, que pueden depender en igual medida del fitoplancton que del fitobentos, principalmente en lo que respecta a los microcomponentes de este último.

Los estudios basados en el empleo de sustratos artificiales sin duda alguna brindan un importante aporte para un mejor conocimiento de los hábitos de las distintas especies y permiten definirlos con mayor claridad. El fitoplancton de zonas costeras y fondos someros con marcadas turbulencias, como es el caso de la costa marplatense, se caracteriza por presentar tanto especies típicamente planctónicas como bentónicas. Es así como a menudo surgen confusiones en la determinación de los hábitos de las diatomeas y con frecuencia se citan como planctónicas especies típicamente bentónicas, que ocasionalmente se integran al plancton y por lo tanto están presentes en las muestras analizadas. De la misma manera, es posible deducir que la participación de las diatomeas en las comunidades bentónicas no sólo depende de sus hábitos sino también de su

densidad en la masa de agua. Cuando ésta es elevada, las especies integrantes del plancton ingresan a las comunidades bentónicas por procesos de sedimentación. Tal es el caso de *Skeletonema costatum* y *Thalassiosira decipiens*, entre las más importantes.

La participación de las diatomeas en la trama trófica de las comunidades incrustantes no sólo depende del hábito de las mismas, sino también de los hábitos alimentarios de los organismos bentónicos. Ciertos organismos, ya sean sedimentívoros, filtradores o ramoneadores, se alimentan de las diatomeas depositadas sobre el sustrato; otros, en cambio, son capaces de filtrar a cierta distancia del mismo, por lo cual su dieta contiene un porcentaje más elevado de diatomeas planctónicas. Tal es el caso de *Ciona intestinalis*, en la cual dentro de las diatomeas los porcentajes más elevados corresponden a *Skeletonema costatum*, *Asterionella japonica*, *Thalassiothrix* sp. y *Rhizosolenia* sp. Lo mismo sucede con los poliquetos serpúlidos (*Mercierella enigmatica*), en los que los porcentajes más altos corresponden a *Skeletonema costatum*.

En cuanto a los ciclos de fijación de las especies identificadas puede deducirse, analizando los gráficos de los diferentes períodos, que por lo general varían marcadamente de un año a otro. En algunos de ellos se observa una reducción tanto en la duración del ciclo como en la abundancia relativa (*Nitzschia closterium*, *Melosira sulcata*), mientras que en otros el mismo tiende a alargarse y se verifica un aumento de densidad de colonización (*Achnanthes longipes*). Como consecuencia, se producen cambios en las dominancias y aquellas especies muy abundantes durante un determinado período son registradas esporádicamente e incluso están ausentes durante otros.

Por otra parte, no es posible establecer una relación entre las características de los ciclos de fijación y las condiciones ambientales; sólo puede mencionarse que existe una cierta correlación en lo que respecta a preferencias batimétricas: las especies bentónicas tienden a fijarse en los niveles de superficie más iluminados, mientras que las planctónicas aparecen en los niveles más profundos de carena, debido a los procesos de sedimentación que condicionan su presencia.

Las variaciones ambientales que presenta la zona portuaria pueden condicionar modificaciones en la presencia y ausencia de las diferentes especies. Por otra parte, nuevas especies son introducidas periódicamente a través de las embarcaciones que ingresan al puerto. En algunos casos, estas especies encuentran condiciones favorables y prosperan, pasando a formar parte de las comunidades locales; en otros, se las registra en cierto momento y al poco tiempo desaparecen de la zona. Por estas razones, es de esperar que surjan en el futuro ciertos cambios y por lo tanto deban introducirse modificaciones a la clave propuesta en el presente trabajo. Cabe mencionar que especies como *Coscinosira* cf. *polychorda* han sido registradas en la zona muy recientemente y aún se ignora cuál será su evolución futura.

Con respecto al papel de las diatomeas en la sucesión ecológi-

ca de las comunidades incrustantes, no es posible bosquejar un esquema sucesional específico en las primeras etapas de dominancia, si bien con el correr del tiempo se verifican ciertos cambios de tipo sucesional. Por otra parte, esta dominancia de las diatomeas en las etapas tempranas de desarrollo va modificándose con el ingreso de protozoos, algas superiores, larvas y juveniles de otros organismos, que van desplazándolas paulatinamente. A medida que se avanza en el desarrollo sucesional, las diatomeas vuelven a jugar un papel importante en las comunidades maduras, actuando como epibiontes de numerosos organismos.

Finalmente, muchas especies de diatomeas son resistentes a los tóxicos utilizados en la formulación de pinturas antiincrustantes, por lo que constituyen un material interesante para la realización de estudios experimentales sobre este aspecto.

BIBLIOGRAFIA

- Agardh C. A., 1824.- *Conspectus Criticus Diatomeccarum*. Parts 1-3. Lund.
- Agardh C. A., 1827.- *Botan. Zeit* (628).
- Avaria S., 1965.- Diatomeas y silicoflagelados de la Bahía de Valparaíso. *Rev. Biol. Mar.*, Valparaíso, XII (1, 2 y 3):61-120.
- Bailey L., 1862.- Notes on new species of microscopical organisms chiefly from the Para River, South America. *Bost. J. Nat. Hist.* 7.
- Balech E. y H. J. Ferrando, 1964.- *Fitoplancton marino*. EUDEBA, 157 pp.
- Bastida R., 1971a.- Las incrustaciones biológicas en el Puerto de Mar del Plata, período 1966/67. *Rev. Mus. Arg. Cs. Nat. B. Rivadavia. Hidrobiol.* III (2): 203-285.
- Bastida R., 1971b.- Las incrustaciones biológicas en las costas argentinas. La fijación en el puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. *Corrosión y Protección*, 2 (1): 21-37.
- Bastida R. y H. Adabbo, 1975.- Fijación de fouling en el puerto de Mar del Plata (período 1969/70). *LEMIT-Anales* 3: 1-40.
- Bastida R. y S. G. L'Hoste, 1976.- Relaciones tróficas de las comunidades incrustantes ("fouling") del puerto de Mar del Plata. *LEMIT-Anales* 3: 159-203.
- Bastida R., M. E. T. de Mandri, V. L. de Bastida y M. E. Stupak, 1977.- Aspectos ecológicos de las comunidades incrustantes ("fouling") del puerto de Mar del Plata, período 1973/74. *CIDEPINT-Anales*, Ser. II (357): 119-202.

- Bory de Saint Vincent, 1822.- Dict. Class. Hist. Nat. 1 (79). Paris.
- Brunel J., 1962.- Phytoplankton de la Baie des Chaleurs. Contr. Minist. Chasse et de Peche. Québec, 91: 1-365.
- Cleve P. y A. Grunow, 1830.- Beiträge zur Kenntnis des Arktischen Diatomeen. K. Svenska. Vetensk. Akad. Handl, 17 (2): 1-121.
- Crosby L. H. y E. J. F. Wood, 1958.- Studies on Australian and New Zealand Diatoms. I. Planktonic and Allied Species. Trans. Roy. Soc. New Zealand, 85 (4): 433-530.
- Crosby L. H. y E. J. F. Wood, 1959.- Studies on Australian and New Zealand Diatoms. II. Normally Epontic and Benthic Genera. Trans. Roy. Soc. New Zealand 86 (1-2): 1-58.
- Curl H. Jr., 1959.- The phytoplankton of Apalachee Bay and the Northeastern Gulf of Mexico. Repr. Inst. Mar. Sc., VI: 277-320.
- Ehrenberg C., 1830.- Beiträge zur Kenntnis der Organisation der Infusorien und ihrer geographischen Verbreitung, besonders in Sibirien. Abh. Kgl. Akad. dtsh Wiss. Berlin: 1-88.
- Ehrenberg C., 1838.- Die Infusionsthierchen als vollkommene Organismen. Ein Blick in das tiefere organische Leben der Natur. Leipzig. Leopold Voss, 548 pp.
- Ehrenberg C., 1839.- Die Bildung der europäischen, lybischen, und arabischen Kreidefelsen und des Kreidemergels aus mikroskopischen Organismen. Abh. Kgl. Akad. dtsh Wiss. Berlin: 56-147.
- Ehrenberg C., 1840.- Über noch jetzt zahlreich lebende Thierarten der Kreidebildung und den Organismus der Polythalamien. Abh. Akad. Wiss. Berlin 4: 81-174.
- Ehrenberg C., 1843.- Verbreitung und Einfluss des mikroskopischen Lebens in Süd und Nord Amerika. Abh. Kgl. Akad. dtsh. Wiss. Berlin: 291-446.
- Ehrenberg C., 1844.- Einige vorläufige Resultate seiner Untersuchungen der ihm von der Sudpolreise des Capitan Ross sowie von der Herre Schayer und Darwin zugekommenen Materielen. Mon. Akad. Wiss. Berl.: 182-207.
- Eskinazi E. y S. Satô, 1963.- Contribuição ao estudo das diatomáceas da Praia de Piedade (Pernambuco-Brasil). Trab-s Inst. Oceanogr. Univ. Recife, 5/6: 73-114.
- Ferrario M. E., 1972.- Diatomeas Pennadas de la Ria de Puerto Deseado (provincia de Santa Cruz, Argentina). I. Araphidales. An. Soc. Cient. Arg., 193 (3-4): 135-176.
- Frenguelli J., 1930.- Diatomeas marinas de la costa atlántica de Miramar (Pcia. de Bs. As.). Mus. Nac. Hist. Nat. "B. Rivadavia", 36: 243-311.
- Frenguelli J., 1935.- Curso intensivo sobre diatomeas (Resúmenes). Bol. Univ. Nac. La Plata, 13 (6): 163-210.
- Frenguelli J., 1938.- Diatomeas de la Bahía de San Blas (Pcia. de Buenos Aires) Rev. Mus. La Plata (n.s.) I, Bot. (5): 251-337.
- Frenguelli J., 1939.- Diatomeas del Golfo de San Matías (Río Negro). Rev. Mus. La Plata, II, Bot. (10): 201-226.
- Frenguelli J., 1941.- Diatomeas del Río de la Plata. Rev. Mus. La

- Plata (n.s.) III, Bot. (15): 213-334.
- Gran H., 1900.- Bemerkungen über einige Planktondiatomeen. *Nyt. Mag. Naturvidensk* 38: 103-106.
- Gray S. F., 1821.- A natural arrangement of British plants. 2 vol. (Diatomaceae, 1: 293-295), London.
- Greville R. K., 1865.- Descriptions of new and rare diatoms. *Trans. Micr. Soc. London*, 13 (43): 1-105.
- Hassall A. H., 1845.- History of the British freshwater Algae. London.
- Hassall A. H., 1855.- The Diatomaceae in the water supplied to the inhabitants of London. *Micr. Examination of the Water*. London.
- Hendey I., 1937.- The plankton diatoms of the Southern Seas. *Discovery Rep.* 16: 151-364.
- Hustedt F., 1930.- Die Kieselalgen Deutschlands, Österreichs und der Schweiz mit Berücksichtigung der übrigen Länder Europas sowie der angrenzenden Meeresgebiete. In Rabenhorst's *Kryptogamenflora*. I. 920 pp.
- Hustedt F., 1959.- Die Kieselalgen Deutschlands, Österreichs und der Schweiz mit Berücksichtigung der übrigen Länder Europas sowie der angrenzenden Meeresgebiete. In Rabenhorst's *Kryptogamenflora*. II. 845 pp.
- Hustedt F., 1966.- Die Kieselalgen Deutschlands, Österreichs und der Schweiz mit Berücksichtigung der übrigen Länder Europas sowie der angrenzenden Meeresgebiete. In Rabenhorst's *Kryptogamenflora*. III. 816 pp.
- Kutner M. B., 1961.- Algas diatomáceas encontradas sobre algas superiores. *Bol. Inst. Ocean.* 11 (3): 3-15.
- Kützing F., 1844.- Die Kieselschälligen Bacillarien oder Diatomeen. Kohn, 152 pp.
- Lyngbye H., 1819.- *Tentamen Hydrophytologiae Danicae*. Copenhagen.
- Massuti M. y R. Margalef, 1950.- Introducción al estudio del plancton marino. Patronato Juan de la Cierva de Invest. Tecn. Barcelona, 182 pp.
- Mills F. W., 1934.- An index to the genera and species of the Diatomaceae and their synonyms. 3 vols. London, 1726 pp.
- Moreira F. H., 1961.- Diatomáceas da Baía de Guaratuba (Paraná-Brasil) (Chrysophyta, Bacillariophyceae). *Bol. Univ. Paraná, Botânica* 3: 1-50.
- Moreira F. H. y M. B. Kutner, 1962.- Contribuição para o conhecimento das diatomáceas do Manguesal de Alexandra (Baía de Paranaguá-Paraná-Brasil). *Bol. Univ. Paraná, Botânica*, 4: 1-36.
- Moreira F. H., Y. Maruo y I. M. V. Moreira, 1967.- Diatomáceas da Enseada de Porto Belo (Estado de Santa Catarina, Brasil). *Bol. Univ. Paraná. Botânica* 19: 1-17.
- Reyes Vasquez G., 1975.- Diatomeas litorales de la familia Naviculaceae de la laguna La Restinga, Isla de Margarita, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Univ. Oriente*, 14 (2): 199-225.

- Rivera P. R., 1968.- Sinopsis de las diatomeas de la Bahía de Concepción, Chile. *Gayana, Bot.*, 18: 1-111.
- Rivera P. R., 1973.- Diatomeas epífitas en *Gracilaria verrucosa* (Hudson) Panpefuss recolectada en la costa chilena. *Gayana Bot.*, 25: 1-115.
- Rivera P. R., O. B. Parra y M. S. Gonzelez, 1973.- Fitoplancton del Estero Lenga, Chile. *Gayana, Bot.*, 23: 1-93.
- Schütt F., 1869.- Bacillariales. *Natürlichen Plazenfamilien*, I (1b): 31-150.
- Shadbolt G., 1854.- A note on the proposed new genus *Actinosphenia*. *Trans. Micr. Soc. London*, 2 (14).
- Smith W., 1853.- A synopsis of the British Diatomaceae, 1-2, Smith & Beck, London.
- Teixeira C. y M. B. Kutner, 1961.- Contribuição para o conhecimento das diatomáceas da região de Cananéia. *Bol. Inst. Oc. Univ. S. Pablo*, 11 (3): 41-74.

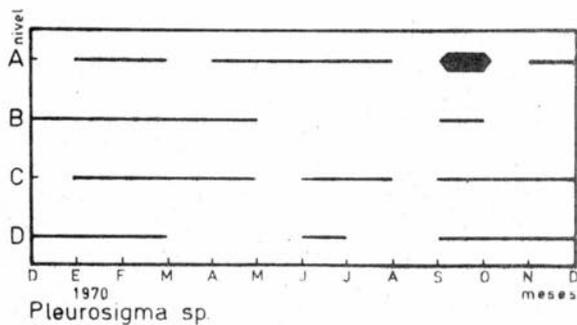
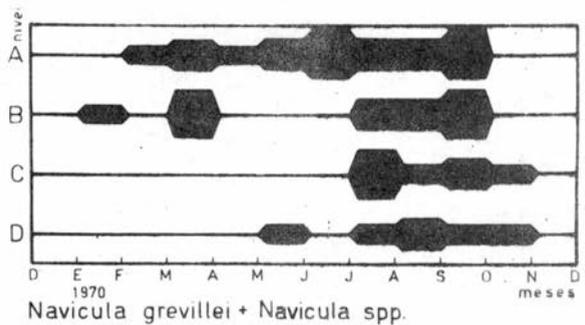
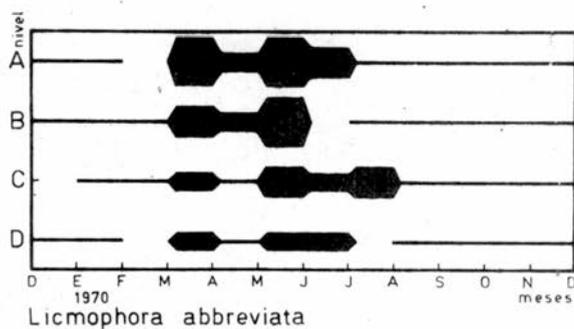
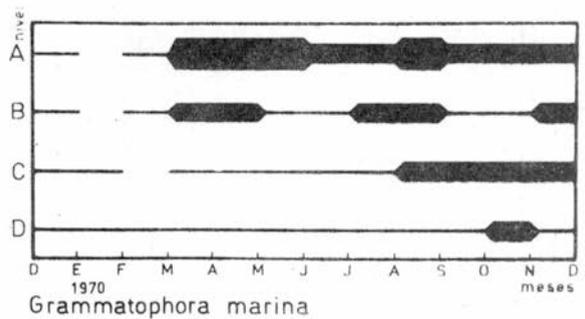
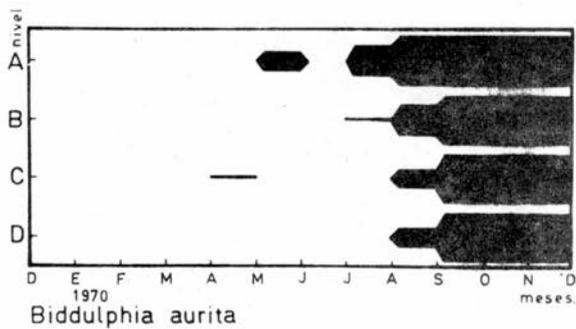
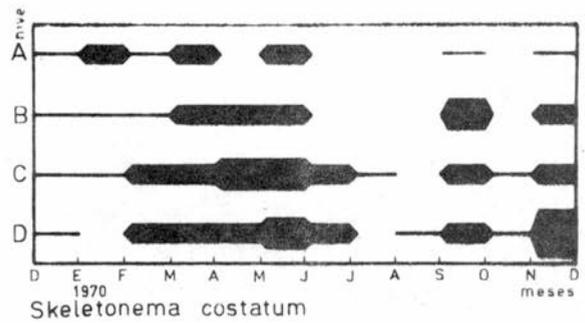
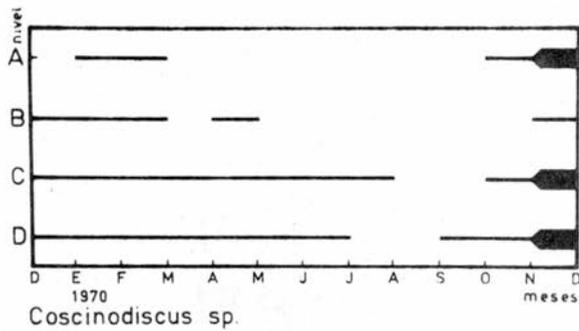
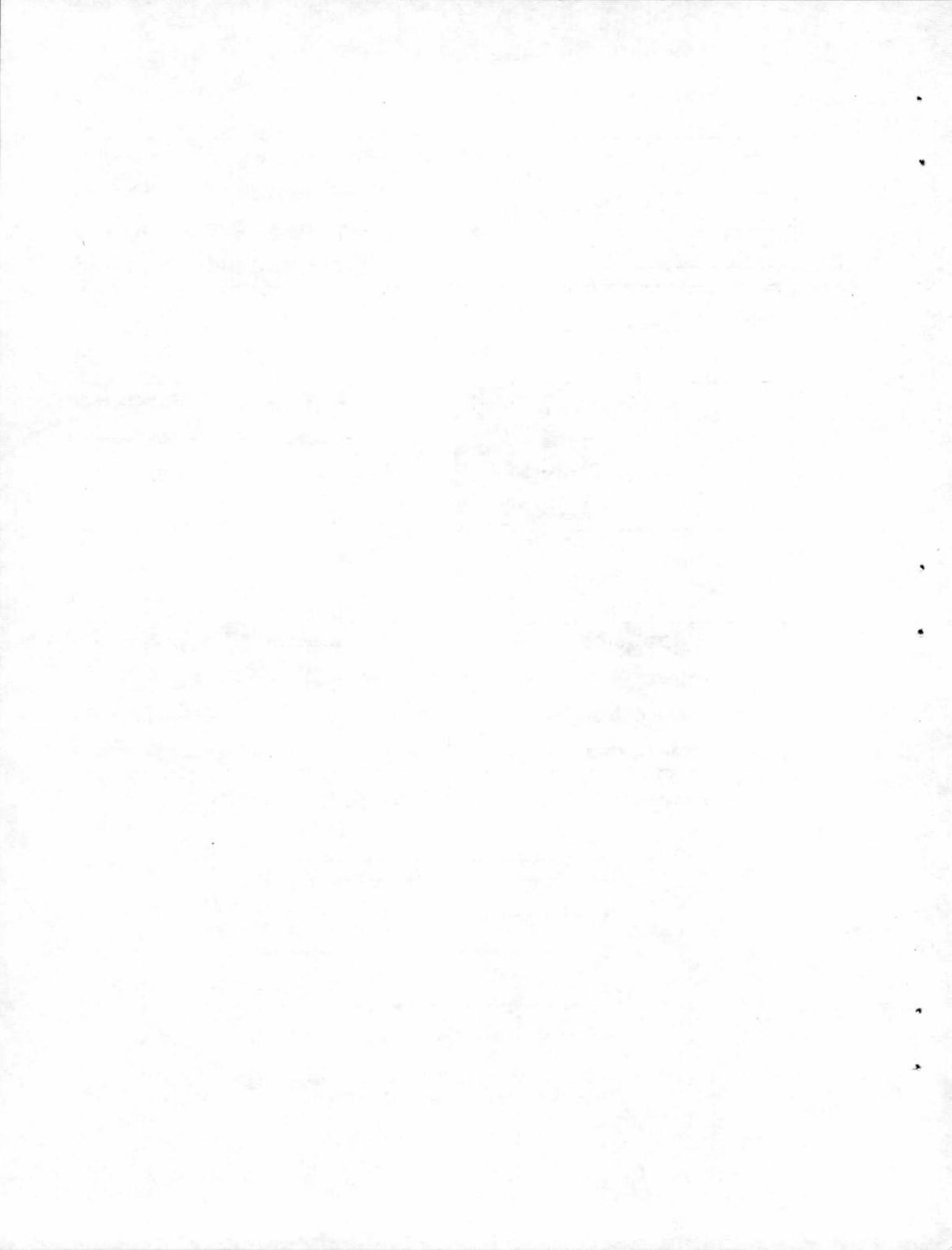


Figura 32.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales, Mar del Plata, período 1969/70



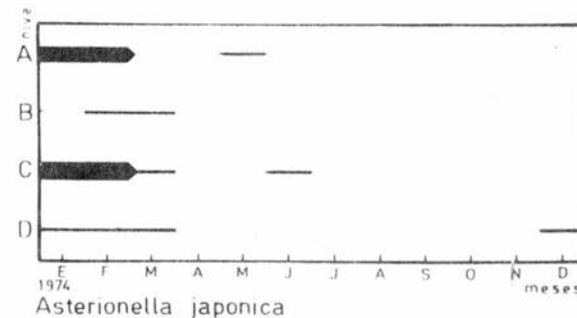
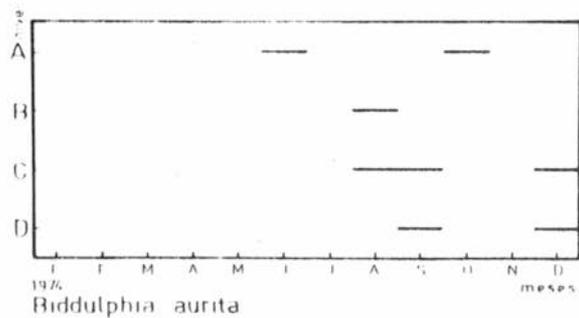
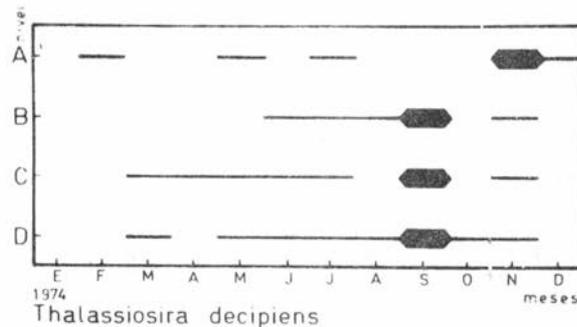
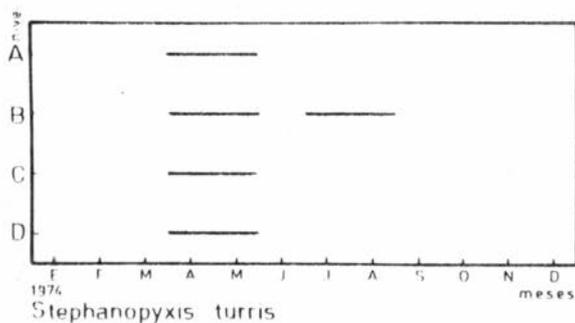
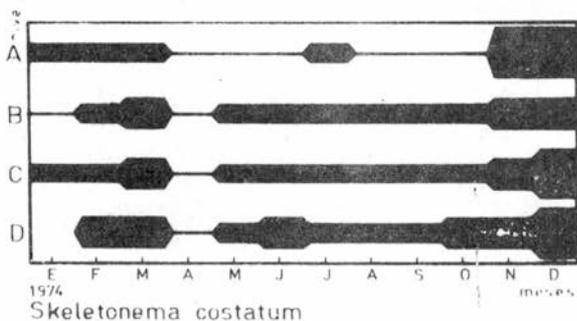
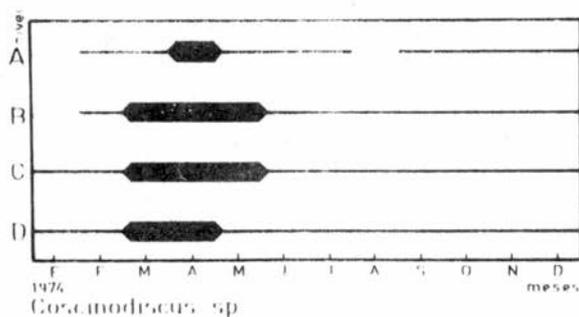


Figura 33.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales,
Mar del Plata, período 1973/74

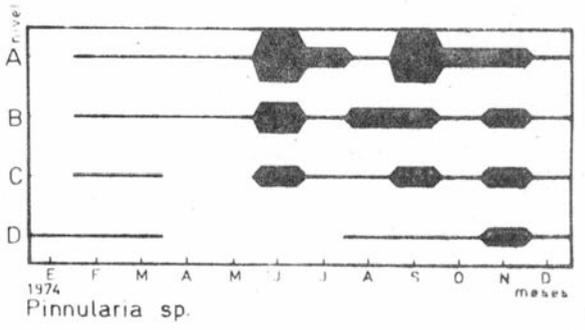
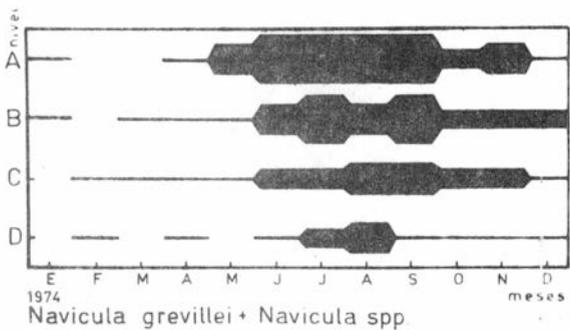
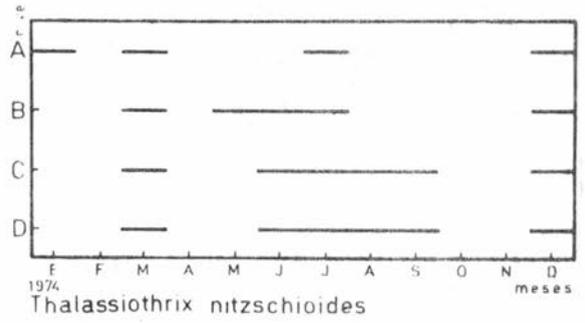
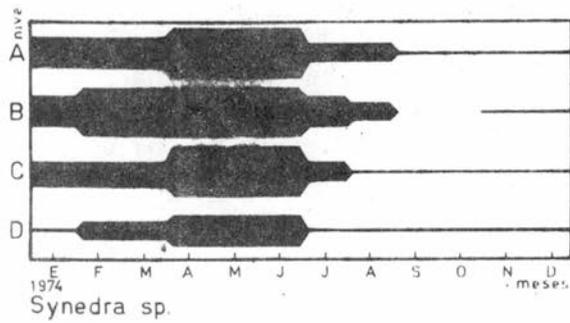
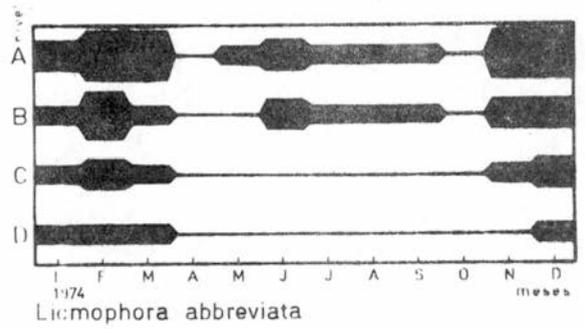
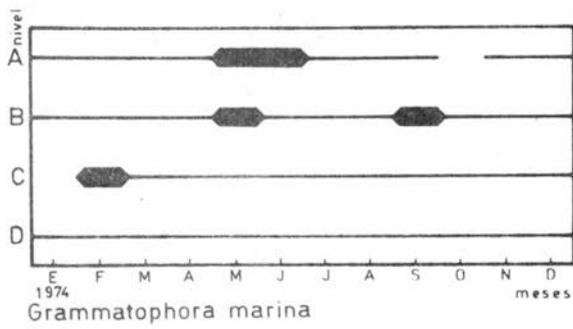


Figura 34.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales, Mar del Plata, período 1973/74

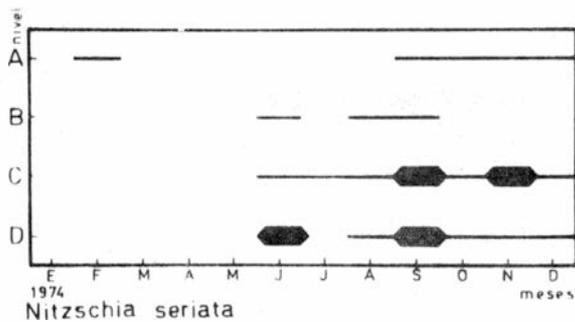
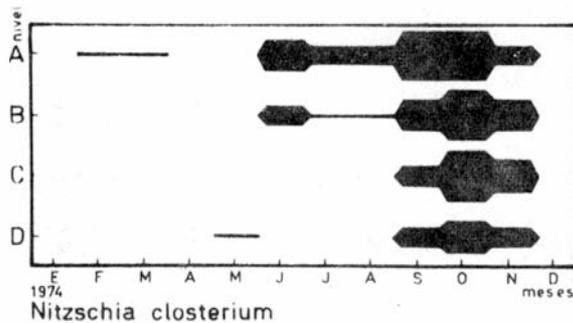
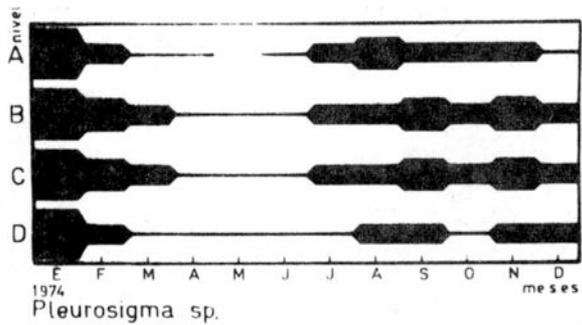


Figura 35.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales, Mar del Plata, período 1973/74

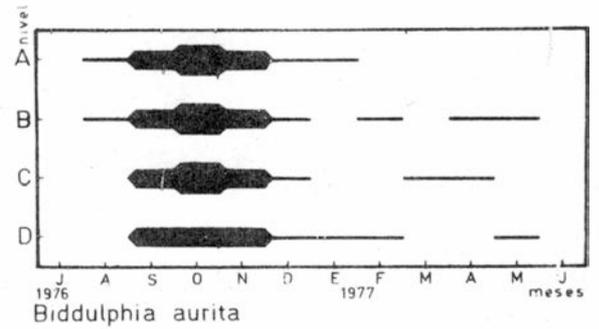
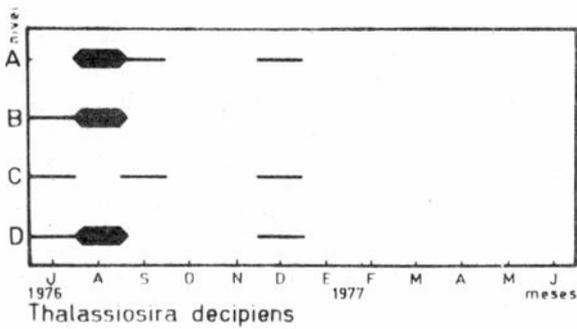
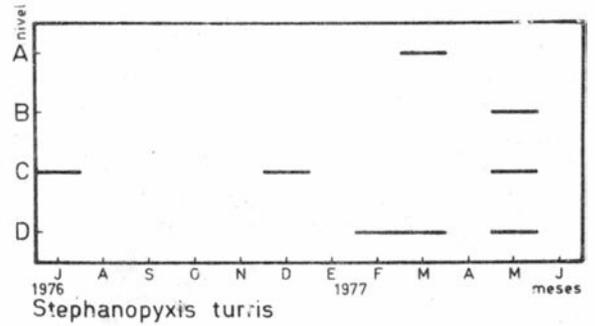
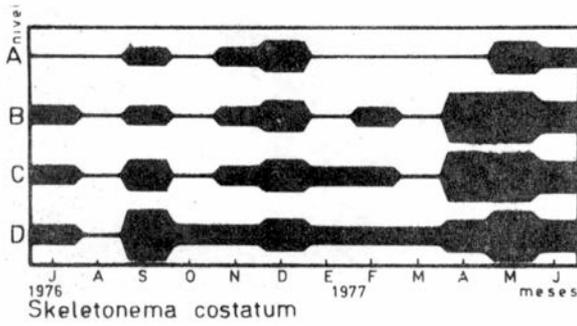
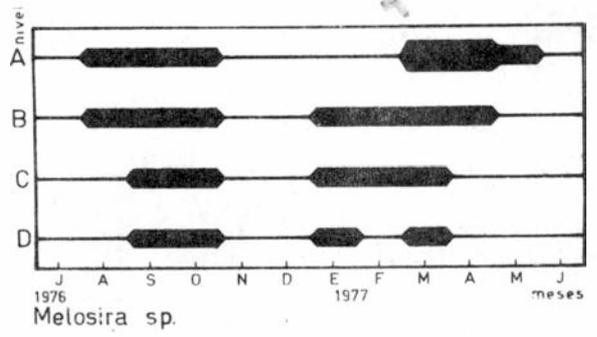
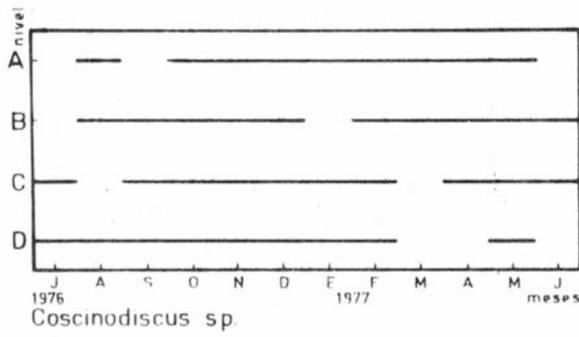


Figura 36.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales, Mar del Plata, período 1976/77

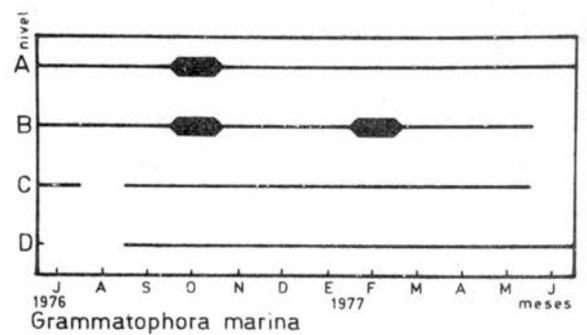
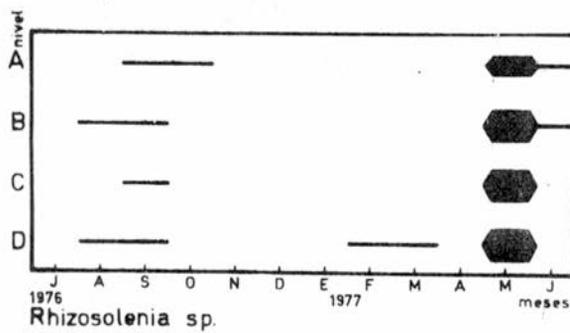
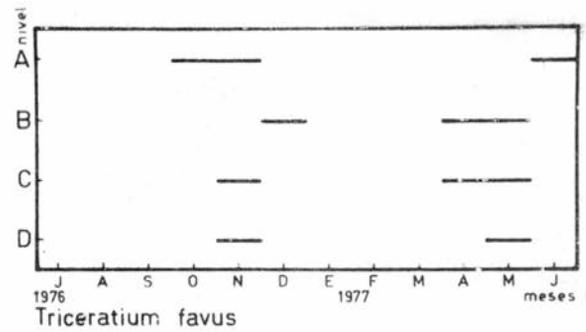
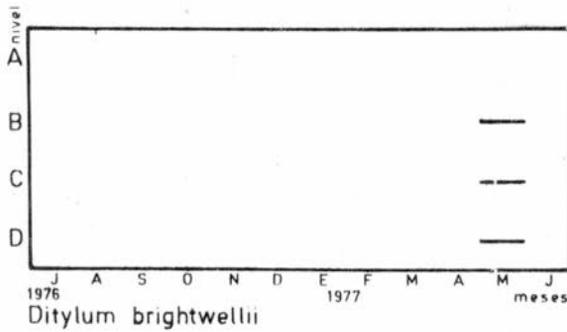
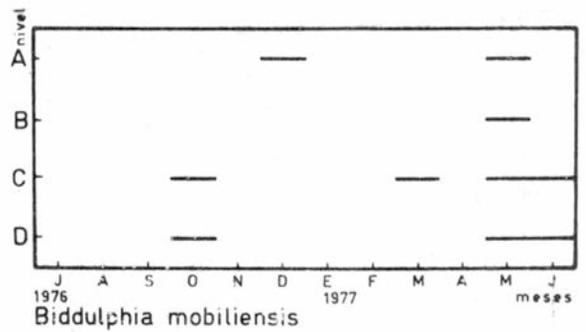
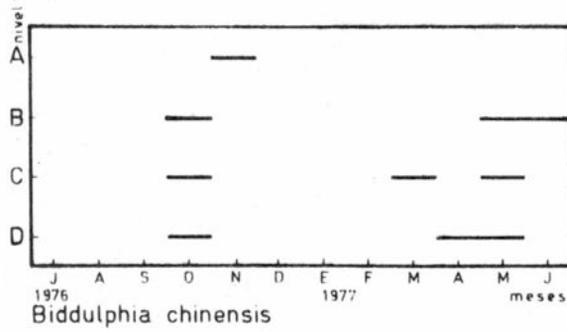


Figura 37.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales, Mar del Plata, período 1976/77

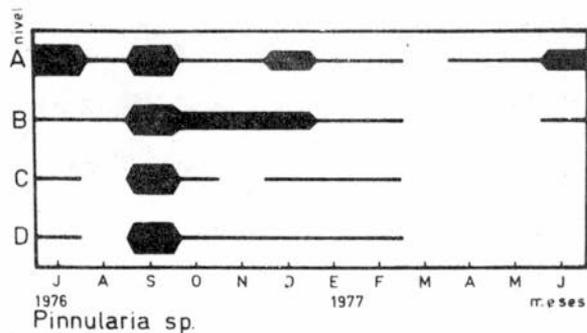
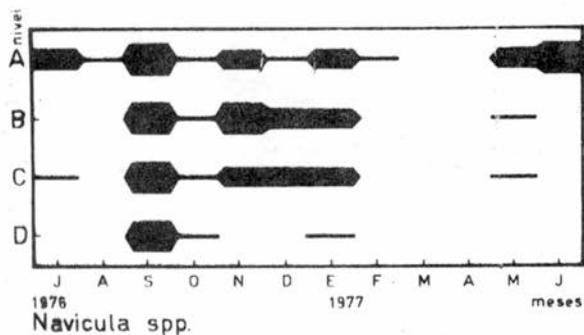
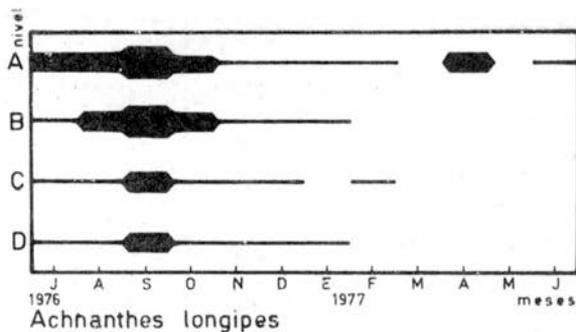
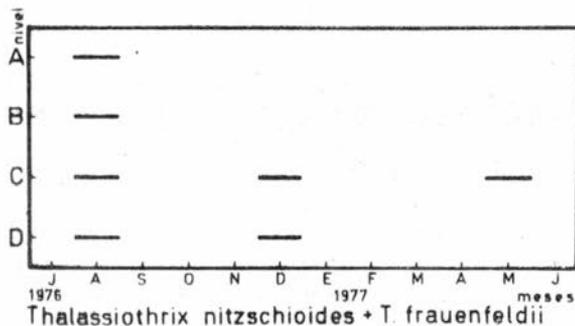
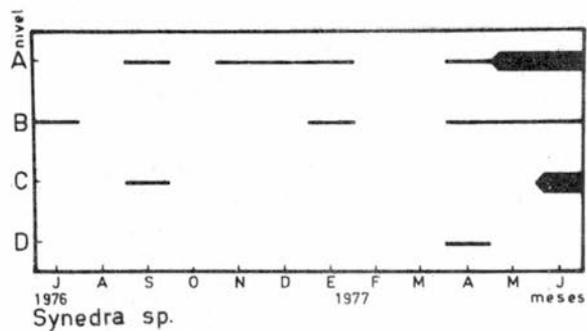
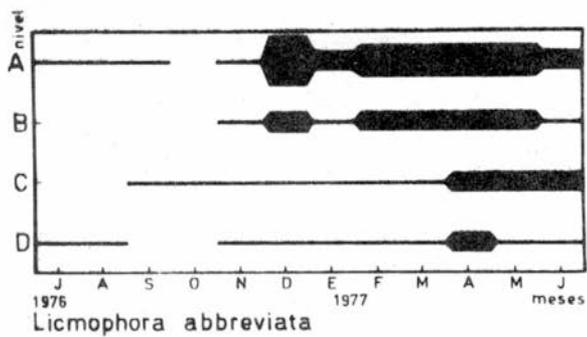


Figura 38.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales, Mar del Plata, período 1976/77

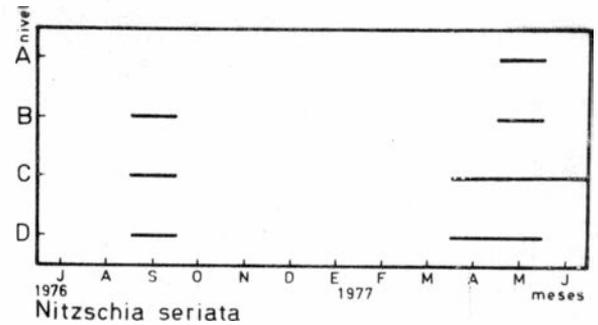
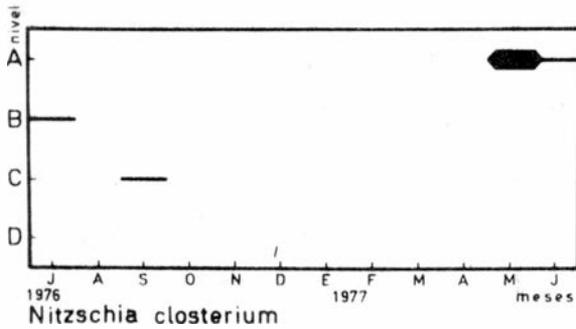
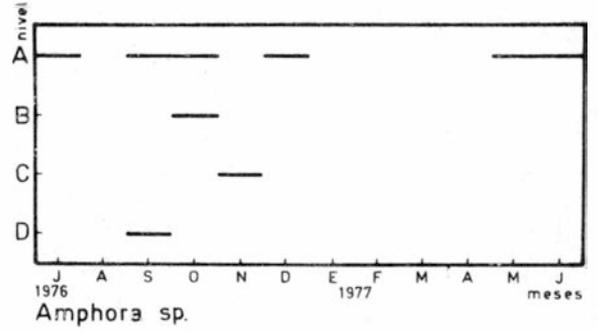
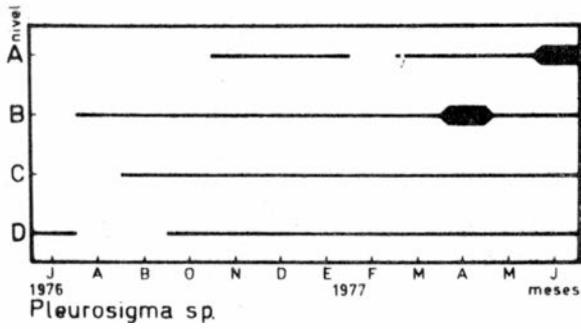


Figura 39.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales, Mar del Plata, período 1976/77

COMPORTAMIENTO EN AGUA DE MAR DEL SISTEMA DE PINTURAS
APLICADO A SOLDADURAS REALIZADAS EN PLANCHAS DE ACERO IMPRIMADAS *

EFFECTO DE LA PREPARACION DE SUPERFICIES Y OTRAS VARIABLES

ING. JUAN J. CAPRARI**, DR. MANUEL MORCILLO*** Y
DR. SEBASTIAN FELIU***

- * Trabajo realizado con una beca del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España (por intercambio con el CONICET), en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas de Madrid.
- ** Becario del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España, Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pintura del CIDEPINT.
- *** Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM).

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

PH.D. THESIS

Submitted by
[Name]
in partial fulfillment of the requirements
for the degree of Doctor of Philosophy
in the Department of Chemistry
Chicago, Illinois
[Date]

SUMMARY*

The welding process contaminates the metallic surface near the joints, specially if the steel has been painted with shop-primers.

This work presents a bibliographical revision of the different theories sketched in order to explain the accelerated damage of the protective systems around this zone. It also includes considerations about the action of metallurgical factors (residual stresses, grain's size, inclusions, metallographic structure in the welded zone and in the adjacent areas), chemical composition of the plate and physical aspects (differences of roughness, presence of weld-slag, spatter and flux residues).

According to the investigations made by the British Ship Research Association (BSRA) of the United Kingdom, welding in itself does not greatly affect paint system's behaviour immersed in sea water. The failures observed were due to the superficial irregularities of the surface, specially of the weldings. These particularities turn difficult the correct paint application and the obtention of a paint film of regular thickness.

The welding process leaves on the metallic surfaces slag and flux residues. According to the nature of the electrodes employed, these substances may contain alkaline products and soluble salts (chlorides) which are very hygroscopic. Coming into contact with sea water they produce a solution that may attack the saponifiable oil-based paints or can produce by osmotic action the blistering of the film.

During welding and flame cutting the primer film is destroyed, leaving on the metal rests of burned paint, more or less adherent. The size of that zones and the condition of the paint film on the other side of the welded plate depends on the thickness of the plate.

The aim of this research is to contribute to a better knowledge of the influence that the cleaning process of the welded union has on the behaviour of the paint system immersed in sea water. Different treatments were tested, from the washing with tap water to the shot-blasting to white metal. The influence of the film thickness and the characteristics of the primers employed were also considered. Besides, plates with and without cathodic protection were tested.

The deterioration of the paint film applied to the welded zone is represented specially by blistering and the comparative study of the different methods of surface preparation allow to establish

the clear advantages of the shot-blasting upon the rest of the procedures employed.

The composition of the primer seems to have no influence on the results. The total thickness of the system is a very important variable (for systems of 125 μm the damage observed is greater than when a system of 250 μm is applied).

The use of cathodic protection (- 0.85 V) tends to reduce the resistance of the protective coating, specially with thin films.

It has been observed that the presence of burned paint, with different degree of adhesion on the steel surface, exerts a great influence on the stability of the protective system applied. Then, if a good resistance to sea water is wanted, it is necessary to clean carefully the welded zone before paint's application.

According to the investigations made by the British Ship Repair Association (BSRA) of the United Kingdom, welding in steel does not greatly affect paint behaviour immersed in sea water. The factors observed were due to the superficial irregularities of the surface, especially of the welds. These irregularities turn difficult the correct paint application and the obtaining of a paint film of regular thickness.

The welding process leaves on the metallic surfaces very thin flux residues. According to the nature of the electrode employed, these substances may contain metallic products and soluble salts (chlorides) which are very aggressive. Coming into contact with sea water they produce a solution that may attack the surface. Oxide-based particles can produce by anodic action the deterioration of the film.

During welding and flame cutting the primer film is destroyed, leaving on the metal areas of burned paint, more or less adherent. The area of that zone and the condition of the paint film on the other side of the welded plate depends on the thickness of the plate.

* Caprari J. J., Morcillo M. and Feliú S.- Behaviour of a paint system applied to welded plates and immersed in sea water. Effect of the surface preparation and other variables. CIDEPINT-ANALES, 1979, 169-201.

INTRODUCCION

El pintado de las uniones soldadas es un tema de gran importancia práctica pues no hay que olvidar que rara es la estructura de ingeniería en la que no interviene la soldadura durante las distintas fases de su construcción. Esta técnica de unión está teniendo un uso cada vez más creciente y ha sustituido completamente al tornillado, remachado, etc. Un ejemplo lo tenemos en la industria de construcción de barcos, donde una parte de los trabajos de fabricación corresponde a operaciones de soldadura. Una vez finalizado el ensamble de la estructura de acero, la misma se recubre con un sistema de protección anticorrosiva.

A pesar de ser el pintado de las soldaduras una situación corriente en la práctica y de la frecuencia con que el recubrimiento empieza a fallar justamente en ellas (mientras el resto de la superficie permanece en perfecto estado), se observa falta de información sobre el tema y sobre cuáles son las variables responsables de los problemas encontrados.

Se han apuntado diferentes teorías para explicar el deterioro acelerado del recubrimiento de pintura sobre el cordón de soldadura. En un principio se pensó en la acción de factores metalúrgicos propios de la zona soldada (tensiones residuales, tamaño de grano). En determinados casos se ha comprobado que, efectivamente, la existencia de inclusiones y diferencias de composición o de estructura entre la zona de fusión y áreas colindantes pueden originar importante corrosión en las uniones soldadas (1). Sin embargo, de acuerdo con investigaciones realizadas por la British Ship Research Association de Gran Bretaña (BSRA) la soldadura en sí no parece afectar demasiado el comportamiento de los sistemas de pintura en agua de mar (2). Es mucho más probable que la falla de las pinturas sea debida a las numerosas irregularidades superficiales, tanto en el cordón de soldadura como en el metal vecino al mismo. Se debe tener en cuenta que la zona de soldadura presenta singularidades que complican extraordinariamente la correcta aplicación del revestimiento orgánico (2, 4) y que son potencialmente peligrosas en relación con su comportamiento. Entre ellas cabe mencionar el desnivel superficial producido por la soldadura, la presencia de salpicaduras de metal fundido y las mismas asperezas del cordón, que motivan que la pintura líquida tienda a fluir hacia los valles, dejando los puntos más altos con un espesor de película notablemente inferior. Al mismo tiempo, la curvatura en la vecindad de la zona de unión es un lugar propicio para la acumulación de humedad y suciedad provocando así fallas en el recubrimiento.

El proceso de soldadura deja sobre la superficie metálica partículas de escoria y trazas de fundente. Según la naturaleza del electrodo utilizado estos subproductos pueden contener residuos alcalinos y sales solubles (p. ej. cloruros), a menudo altamente hi-

gros cópicos, capaces de atacar las pinturas saponificables o promover ampollamiento en la película de pintura por acción osmótica.

Además del peligro que supone la posibilidad de desprendimiento del óxido de soldadura de la superficie, arrastrando consigo la película de pintura, dicho óxido puede estimular la aparición de focos de corrosión al ser catódico con relación al acero, contribuyendo también de esta manera a la inestabilidad del recubrimiento protector. Por otra parte, las películas de óxido, como de cualquier otro tipo de suciedad, impiden el contacto íntimo de la pintura con el acero, condición fundamental para que el recubrimiento pueda desarrollar su capacidad protectora.

LA SOLDADURA DEL ACERO IMPRIMADO

El acero laminado en caliente queda recubierto de una capa compacta de óxido (costra o escama de laminación) que, si se mantiene intacta, evita todo ataque ulterior del metal de base. Sin embargo, por su naturaleza quebradiza y su carácter catódico respecto al acero, al cabo de poco tiempo de exposición a la atmósfera se desprende en parte, con el consiguiente peligro de corrosión localizada.

Por esta razón y porque la presencia de la escama de laminación afecta adversamente a las características del conjunto soldado (formación de porosidades e inclusiones en la zona de fusión), es que se procede en la práctica a eliminarla mediante granallado con un abrasivo adecuado. Este tratamiento deja una superficie de acero muy activa y propensa a la corrosión, lo que obliga a una protección temporaria mediante imprimaciones de taller ("shop-primers"). Con el fin de no encarecer y retrasar el proceso de fabricación, las operaciones de corte y de soldadura suelen realizarse sobre las chapas imprimadas sin que previamente se haya eliminado el recubrimiento de pintura de imprimación.

Durante el ciclo térmico de los procesos de corte y soldadura, las imprimaciones se destruyen en la zona afectada por el calor, quedando sobre el acero restos de pintura quemada, algunos muy firmemente adheridos, otros no. Sobre la superficie imprimada se distinguen dos zonas claramente diferenciadas: la zona "quemada", próxima al cordón de soldadura, donde la pintura prácticamente ha desaparecido y la zona "carbonizada" en la que la película, aunque no haya desaparecido, ha perdido sus propiedades protectoras (5, 6). La extensión de estas dos zonas y también su aparición en el lado opuesto de la chapa depende, entre otros factores, de las características del proceso de soldadura y del espesor de la plancha metálica.

El efecto del calor desarrollado durante el proceso de solda-

dura no suele motivar serios problemas tratándose de imprimaciones delgadas a base de silicato de cinc o del tipo "wash-primer". No así las formuladas con vehículo orgánico, especialmente las de capa gruesa, en las que el deterioro puede ser importante (5). A causa de una deficiente planificación de los trabajos de pintado y de soldadura, no es raro en la construcción de estructuras metálicas la realización de soldaduras interiores estando la superficie exterior con el sistema completo de pintura.

El ensuciamiento de la superficie como consecuencia del proceso de soldadura implica el establecimiento de algún tipo de limpieza para el correcto comportamiento del sistema de pintura posteriormente aplicado. La BSRA (2), en sus normas de buena práctica para el pintado de soldaduras con sistemas de pinturas de alta resistencia, recomienda: eliminación total de la imprimación de taller en bandas de 5 cm adyacentes a la unión soldada; alisado del cordoón en caso de que su altura fuera excesiva o presentase rizados demasiado agudos; lavado con agua dulce; granallado para eliminar completamente los óxidos, restos de escoria, salpicaduras, residuos de fundente, etc. y aplicación de una capa adicional de pintura de imprimación de tinte contrastado con el color de la imprimación del sistema. En otros casos, se aconseja un cepillado vigoroso con cepillo de acero y la aplicación, como en el caso anterior, de una capa adicional de pintura de imprimación de tinte contrastado.

Keane y Bigos (7) y Brooking(8) coinciden en afirmar que para un comportamiento óptimo del sistema de pintura la preparación de superficie debe ser doble: limpieza química y limpieza física. La limpieza química elimina los residuos solubles (residuos salinos, etc.) y la limpieza física hace desaparecer los depósitos insolubles (escorias, salpicaduras, etc.). Para la limpieza química el lavado con agua corriente ofrece muy buenos resultados. Keane y Bigos (7) apuntan como soluciones también efectivas el ácido fosfórico diluido y el ácido crómico en solución 5 %. Para la limpieza física, el granallado parece ser el método más rápido y económico.

Es obvio que la buena práctica aconseja la eliminación de la imprimación de taller antes del proceso de unión. Sin embargo, no se suele hacer así, como ya ha sido comentado, debido a factores económicos y de premura de tiempo. De hecho, entre las características que se solicitan a la imprimación se destaca su compatibilidad con las operaciones de corte y soldadura. Ello obliga a someter la superficie afectada por el ciclo térmico a un tratamiento de limpieza de los restos quemados de imprimación que la deje en condiciones aptas para recibir la pintura definitiva. La Shipbuilding Research Association of Japan ha editado al respecto patrones de "grados de limpieza" de las soldaduras y zonas quemadas sobre distintas imprimaciones (9).

OBJETIVO DE LA INVESTIGACION

Se ha mencionado que la soldadura del acero es fuente de contaminación de la superficie metálica en la zona de unión. También se ha comentado que si el proceso se realiza sobre un acero imprimado el ensuciamiento es todavía mayor. De ahí la importancia de una limpieza efectiva del sustrato metálico de sustancias extrañas, previa a la aplicación del recubrimiento orgánico, ya que la condición superficial afecta de una manera decisiva su comportamiento ulterior.

La bibliografía coincide en afirmar que el éxito del sistema de pintura sobre la soldadura depende de la limpieza conseguida con el método de preparación de superficie empleado. No obstante, se echa de menos un tratamiento científico y sistemático del tema. Parece que solamente Keane y Bigos (7) han tratado de abordarlo, si bien en ensayos de exposición atmosférica y sin incluir la soldadura del acero imprimado.

La presente investigación pretende contribuir a un mejor conocimiento de la influencia del procedimiento de limpieza de la unión soldada en el comportamiento del sistema de pintura en agua de mar. Con esta intención se ensayan diferentes acabados de superficie, desde el simple lavado con agua corriente hasta un minucioso granallado a "metal blanco" de la zona soldada, en la que el cordón de soldadura ha sido alisado. Al mismo tiempo, se considera la repercusión del espesor del sistema de pintura y del tipo de imprimación empleada, así como de la aplicación de protección catódica, técnica complementaria anticorrosiva que, como es sabido, tiene una amplia utilización en el sector naval.

TECNICA EXPERIMENTAL

Con el propósito de dar una mayor utilidad práctica a las conclusiones del estudio, se ha procurado no apartarse de situaciones habitualmente encontradas en los trabajos del astillero. De esta suerte, las probetas de ensayo, de dimensiones 15 x 15 cm, se prepararon a partir de chapa de acero naval (tabla I) de 4 mm de espesor, que estaba recubierta con una imprimación de taller del tipo epoxi/óxido de hierro de dos componentes de 20 μm de espesor. La chapa ha-

TABLA I
COMPOSICION DEL ACERO

Elemento	%
Mn	0,50
Si	< 0,05
P	< 0,02
Cr	< 0,1
Ni	< 0,1
Mo	< 0,05
C	0,13
S	< 0,02

bía sido expuesta durante algún tiempo (3-6 meses) a la intemperie, tanto antes como después de la aplicación de la referida imprimación temporal.

Mediante procedimiento manual con electrodo básico E 7018 se depositó en una de las caras de la probeta y a lo largo de una línea media, un cordón de soldadura de aproximadamente 10 mm de ancho y 2-3 mm de altura. El calor desarrollado por el proceso de soldadura provocó el "quemado" de la pintura de imprimación en zonas adyacentes a la unión soldada y en la región central de la cara posterior (reverso) de la probeta.

Una vez depositado el cordón sobre las probetas, éstas se sometieron a la acción de una niebla salina (solución de cloruro de sodio 5 %) durante 24 horas, con el fin de asegurar una cierta corrosión de la zona de la soldadura, que imitara la que normalmente ocurre en la práctica antes de aplicar el tratamiento protector final. Después las probetas fueron lavadas abundantemente con agua y se procedió a la preparación de su superficie mediante diferentes métodos de limpieza. La tabla II recoge los procedimientos empleados y los grados de limpieza alcanzados. La figura 1 muestra el aspecto de las probetas una vez realizado el tratamiento de superficie.

A continuación se aplicó a pincel el sistema completo de pintura, consistente en una capa de imprimación (30 μ m) y capas de

TABLA II. CARACTERÍSTICAS DE LA LIMPIEZA OBTENIDA CON LOS DISTINTOS PROCEDIMIENTOS DE PREPARACION DE SUPERFICIES EMPLEADOS

Tratamiento de superficie	Procedimiento	Grado de limpieza
NINGUNO (LAVADO)	Después del lavado con agua dulce las probetas no tuvieron ningún otro proceso de limpieza.	Superficie notablemente contaminada con óxidos, residuos de escoria, salpicaduras, restos de pintura quemada, etc.
CEPILLADO MANUAL	Eliminación de escorias y salpicaduras con piqueta seguido de cepillado vigoroso a mano con cepillo de acero.	Se han eliminado totalmente los fragmentos de escoria y fundente adheridos al cordón; sin embargo, quedan algunas salpicaduras, restos de óxido y residuos de pintura quemada fuertemente adheridos al metal base.
CEPILLADO MECANICO	Cepillado vigoroso con cepillo rotativo de acero.	Con el cepillo rotativo se produce un cierto bruñido de la superficie del acero, limpiándola completamente de salpicaduras y escorias. Solamente quedan exigüos restos de óxido en las hendiduras del cordón y ligerísimos residuos de pintura quemada.
GRAMALLADO	Gramallado a metal blanco con granalla angular.	La superficie de acero queda con el grado Sa 3 (SIS 055900 - 1967) de limpieza. El cordón de soldadura se presenta muy limpio aunque con su rugosidad característica.
ALISADO DEL CORDON/ GRAMALLADO	Alisado del cordón con disco abrasivo rotativo seguido de gramallado a metal blanco con granalla angular.	Similar al anterior tratamiento con la salvedad de que el cordón de soldadura ha sido alisado eliminándole los rizos y asperezas que presentaba.

acabado hasta conseguir espesores totales de película de 125 y 250 μm . La tabla III detalla las formulaciones de las pinturas utilizadas. Se usaron dos tipos de pintura de imprimación, en tanto que la pintura de acabado fue siempre la misma.

Con el fin de establecer la influencia de la protección catódica en el comportamiento de la pintura, especialmente en la zona soldada y quemada, a una serie de las probetas sumergidas en agua de mar les fue aplicado un potencial de $-0,85\text{ V (Ag/AgCl)}$. El resto de ellas estuvieron libremente expuestas a dicho medio. El método operatorio seguido para la realización de los ensayos, que tuvieron un año de duración, ha sido descrito en anteriores publicaciones (10, 11).

EFFECTO DE LA PREPARACION SUPERFICIAL DE LA ZONA DE LA SOLDADURA

De la observación de las figuras 2 a 5, donde se exponen las fotograffas practicadas al final del ensayo de inmersión libre en agua de mar, se deducen los siguientes hechos:

El *deterioro del recubrimiento* se debe principalmente a la *formación de ampollas* sobre la superficie de la pintura. El ampollamiento se inicia, por lo general, en el cordón de soldadura y vecindad de éste, siendo menos acusado en los sistemas de pintura de alto espesor (figuras 4 y 5). Conforme aumenta el grado de limpieza mejora el comportamiento del recubrimiento de pintura. El *alisado del cordón* de soldadura no repercute sensiblemente en el comportamiento de la pintura, si bien hay que hacer constar que tampoco la rugosidad del cordón original era excesiva.

El comportamiento en la cara posterior de la probeta permite estimar, igualmente, la importancia del tratamiento superficial en el ampollamiento experimentado por la pintura. Se observa que la zona deteriorada reproduce bastante bien la afectada por el calor cuando el tratamiento de limpieza es insuficiente para eliminar totalmente la pintura quemada (fig. 1).

Una valoración relativa del comportamiento de las probetas correspondientes a todos los estados de superficie ensayados permite asignar un orden de mérito a los diferentes tratamientos, que coincide prácticamente con el ordenamiento seguido para su exposición en la tabla II. Se comprueba una *clara superioridad del granallado* sobre los otros dos procedimientos (lavado y cepillado).

TABLA III. FORMULACIONES DE LAS PINTURAS ENSAYADAS (g/100 g)

Constituyentes	Imprimaciones			Acabado
	Caucho clorado/ minio	Caucho clorado/ cromato de cinc	Caucho clorado/ dióxido de titanio	
Caucho clorado 20 cP.	14,5	15,4	-	-
Aroclor 1248.....	7,2	6,5	6,7	6,7
Caucho clorado 10 cP.....	-	-	19,6	19,6
Parafina clorada 70 %.....	-	-	13,0	13,0
Thixatrol ST.....	0,5	1,0	1,6	1,6
Minio.....	24,5	-	-	-
Barita.....	9,0	5,8	13,3	13,3
Estearato de aluminio	2,0	-	0,8	0,8
Cromato básico de cinc.....	-	21,1	-	-
Oxido férrico.....	-	9,6	-	-
Dióxido de titanio RC-R2....	-	-	13,3	13,3
Negro de humo.....	-	-	0,2	0,2
Xileno.....	9,2	15,6	16,6	16,6
Aromasol H.....	33,1	25,0	15,0	15,0

EFFECTO DEL SISTEMA DE PINTURA

Como se mencionó en la técnica experimental, se utilizaron dos tipos de pinturas de imprimación, ambas a base de caucho clorado. Una de ellas estaba pigmentada con minio de plomo y en la otra el pigmento era cromato básico de cinc. Al comparar las figuras 2 y 3, correspondientes a los dos tipos de imprimación en esquemas de 125 μm de espesor, *no se deduce una influencia significativa de la imprimación*. A análoga conclusión se llega al cotejar los esquemas de espesor más elevado (figs. 4 y 5).

En cambio, *la variable espesor total del sistema de pintura sí tiene una notable repercusión en el comportamiento del recubrimiento*. Mientras con espesores de 125 μm (figs. 2 y 3) el deterioro es importante en muchos casos, con espesores de 250 μm (figs. 4 y 5) sólo se manifiesta un ligero ampollamiento después de un año de ensayo.

Todas las pinturas fueron aplicadas a pincel, por lo que nada puede decirse de la influencia del modo de aplicación del recubrimiento. En principio podría pensarse que tratándose de superficies imperfectamente limpias y con irregularidades geométricas, la aplicación a pincel, al favorecer el contacto íntimo de la pintura con el metal, introduciéndose por las cavidades del cordón, resquicios, pliegues, etc., podría conducir a mejores resultados que la aplicación por pulverización. Sin embargo, Keane y Bigos (7) no encuentran una influencia significativa de este parámetro.

EFFECTO DE LA PROTECCION CATODICA

En líneas generales la aplicación de protección catódica produce un ligero, aunque perceptible, *peor comportamiento de la pintura con relación al manifestado en los ensayos de corrosión libre*. sobre todo cuando el espesor del recubrimiento de pintura es de sólo 125 μm . Con espesores de 250 μm el efecto del potencial catódico es mucho menos acusado, si no es porque las ampollas suelen ser algo más voluminosas, detalle revelado ya en anteriores investigaciones (10, 11).

En cuanto al efecto del tratamiento de superficie en el compor-

tamiento del sistema de pintura, como en los ensayos de inmersión libre se reproduce la *superioridad del granallado* sobre los restantes métodos de preparación. Referente a las características del sistema de pintura, las conclusiones del apartado anterior se conservan en toda su extensión, es decir, ninguna influencia significativa del tipo de imprimación empleada y gran influjo del espesor de película.

CONCLUSIONES GENERALES

La imposibilidad de reproducir con exactitud en todos los grupos de probetas los distintos tratamientos de superficie, especialmente el cepillado, unido al diferente estado de oxidación de la chapa de partida y de conservación de la película de imprimación temporal, motivan lógicamente una importante dispersión en los resultados, por lo que las siguientes conclusiones tienen que referirse, forzosamente, a tendencias globales:

1. La presencia de restos de pintura quemada, parcial o totalmente adheridos a la superficie de acero, ejerce una gran influencia en la estabilidad del sistema de pintura posteriormente aplicado. Se hace imprescindible un tratamiento de limpieza de la zona soldada previo a la aplicación del recubrimiento que deberá hacer frente al agua de mar.

2. Conforme aumenta el grado de limpieza mejor es el comportamiento del sistema de pintura. El granallado a metal blanco ha dado normalmente resultados satisfactorios.

3. Un aumento en el espesor de película repercute muy sensiblemente en una mayor duración del recubrimiento de pintura en las zonas de soldadura.

4. Con las dos pinturas de imprimación ensayadas no se observa ninguna influencia significativa de la variable formulación.

5. La aplicación de protección catódica (- 0,35 V) no altera seriamente el comportamiento de los sistemas de pintura aplicados sobre uniones soldadas y en contacto con agua de mar.

BIBLIOGRAFIA

1. Feliú S. y Morcillo M.- Trabajo no publicado.
2. The British Ship Research Association.- Recommended practice for the protection and painting of ships, 1973.
3. Vanderpool A.- Welding Journal, 31, 791, 1952.
4. Liebman A. J.- American Paint Journal, 38, 26, 1954.
5. Bullet T. R.- Anti-Corrosion, feb. 1971, 24; Corrosion Prevention and Control, 18 (2), 8, 1971.
6. Gooch T. G. & Gregory E. N.- British Corrosion Journal, Supplementary Issue, 48, 1968.
7. Keane J. D. & Bigos J.- Corrosion, 16, 93, 1960.
8. Brooking W. J.- Metal Finishing, 41, p. II, 671, 1943.
9. Shipbuilding Research Association of Japan.- Standard for the preparation of steel surfaces prior to painting, 1975.
10. Morcillo M. y Feliú S.- Rev. Metal. (CENIM), 11, 239, 1975.
11. Morcillo M. y Feliú S.- Rev. Metal. (CENIM), 11, 302, 1975.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a Astilleros Españoles S. A. (Factoría de Sestao) por haber facilitado la chapa imprimada de acero sobre la que se han llevado a cabo los ensayos y a Industrias de Pinturas Españolas S. A. por la colaboración prestada en la fabricación de las muestras de pinturas utilizadas en el presente estudio.

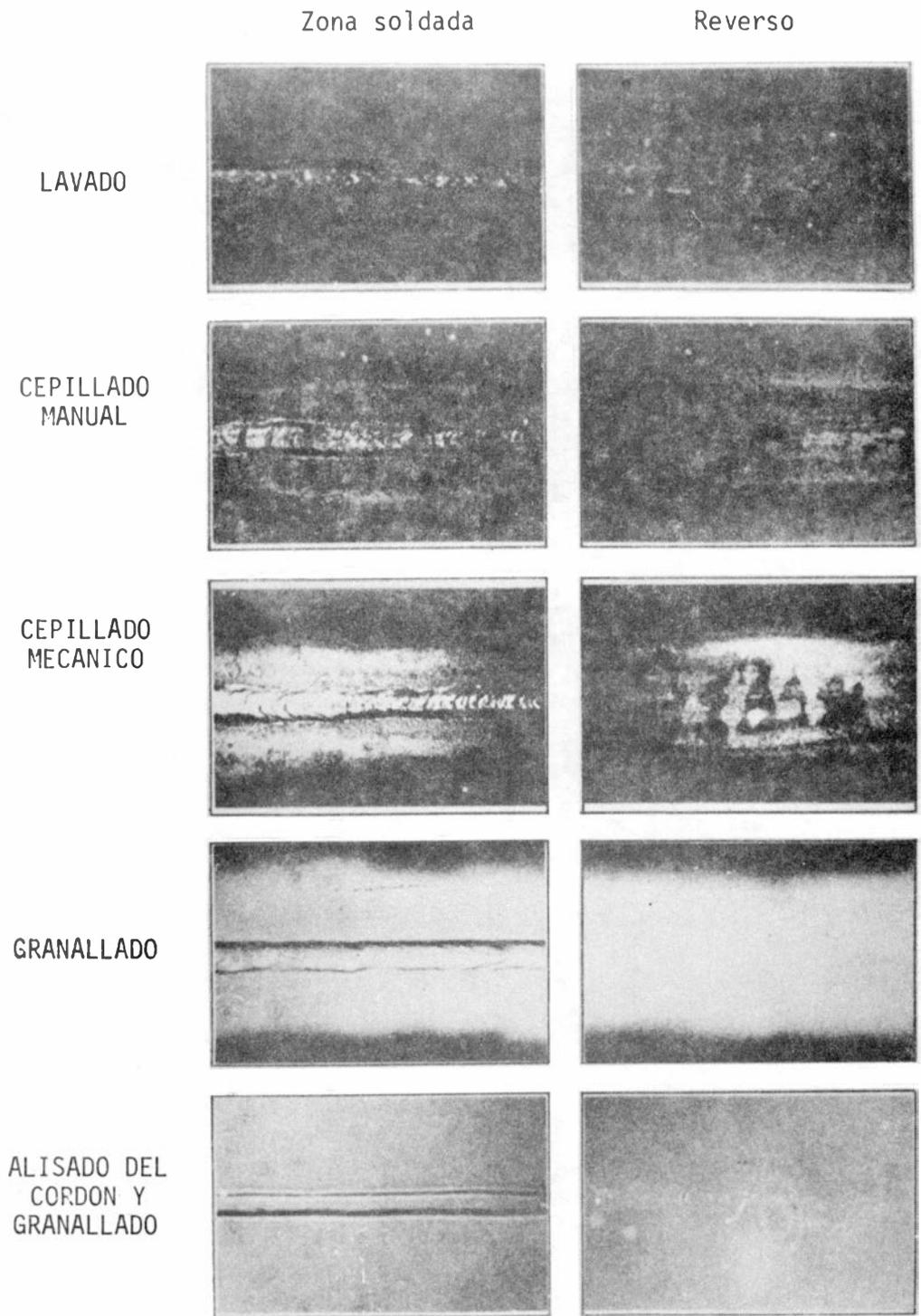


Figura 1.- Aspecto de las probetas después de los tratamientos de superficie aplicados

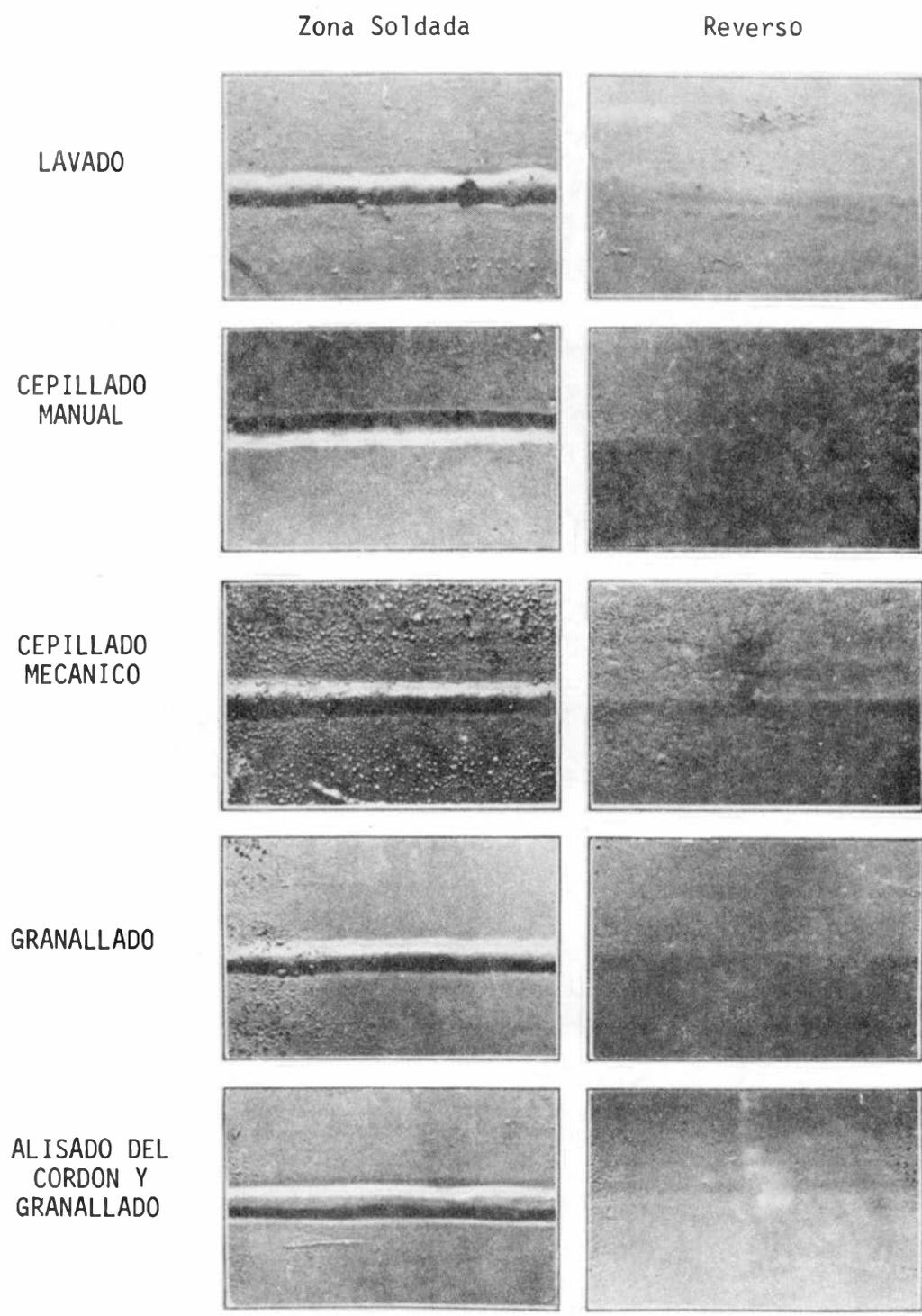


Figura 2.- Influencia de la preparación de superficie de la unión soldada en el comportamiento del sistema de pintura en agua de mar (imprimación caucho clorado/minio, espesor del sistema 125 μm)

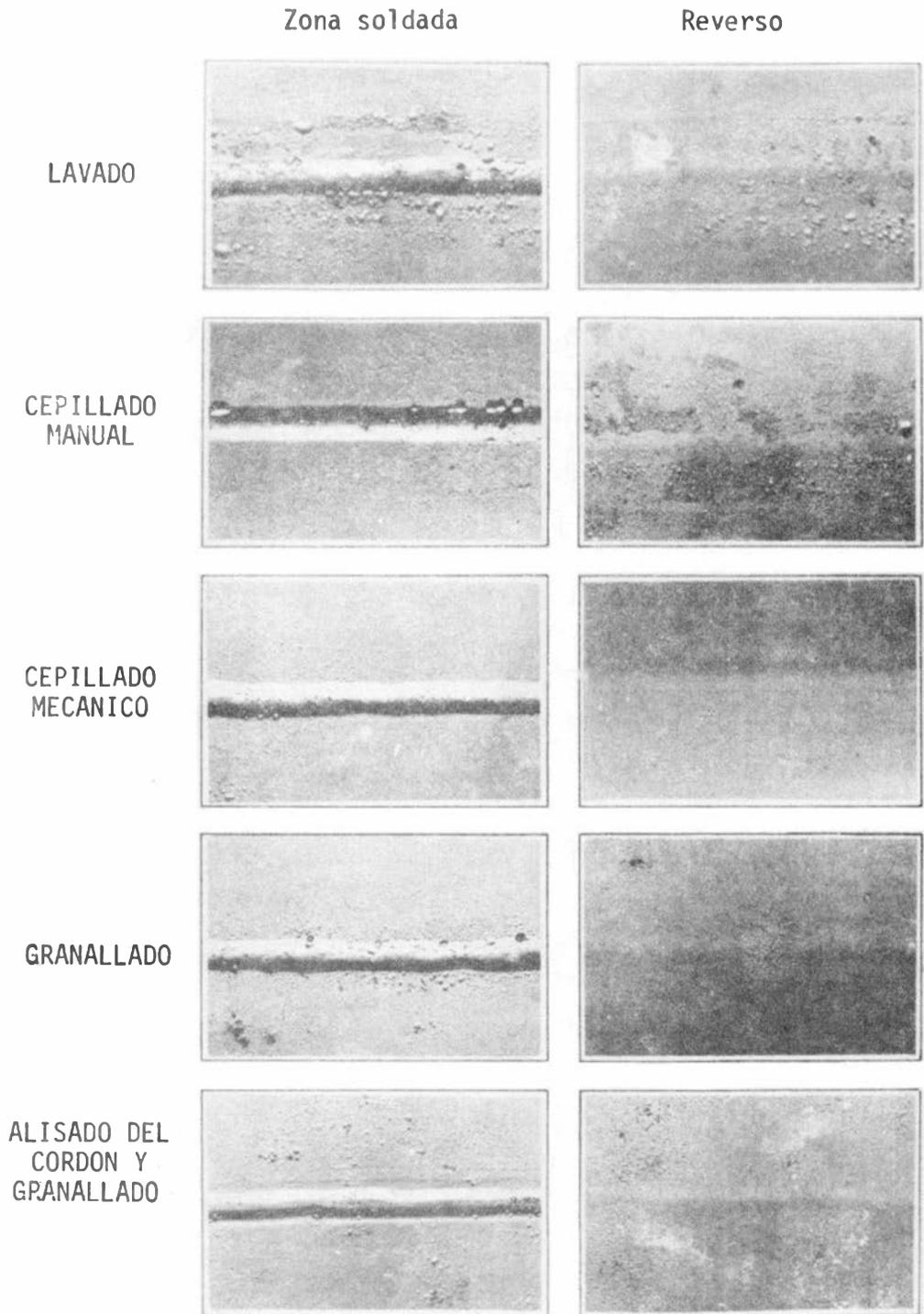


Figura 3.- Influencia de la preparación de superficie de la unión soldada en el comportamiento del sistema de pintura en agua de mar (imprimación caucho clorado/cromato de cinc, espesor total 125 μm)

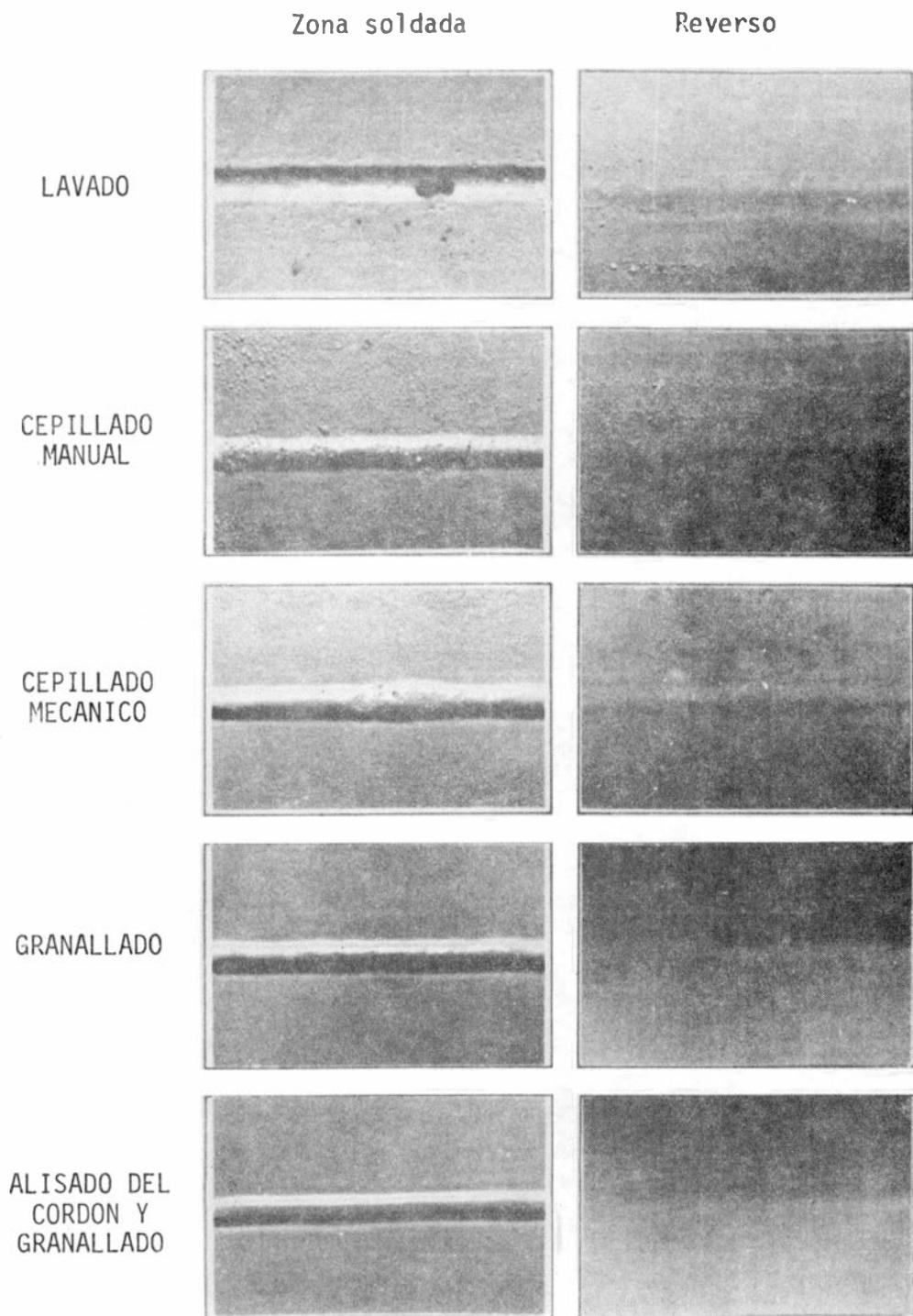


Figura 4.- Influencia de la preparación de superficie de la unión soldada en el comportamiento del sistema de pintura en agua de mar (imprimación caucho clorado/minio, espesor del sistema 250 μm)

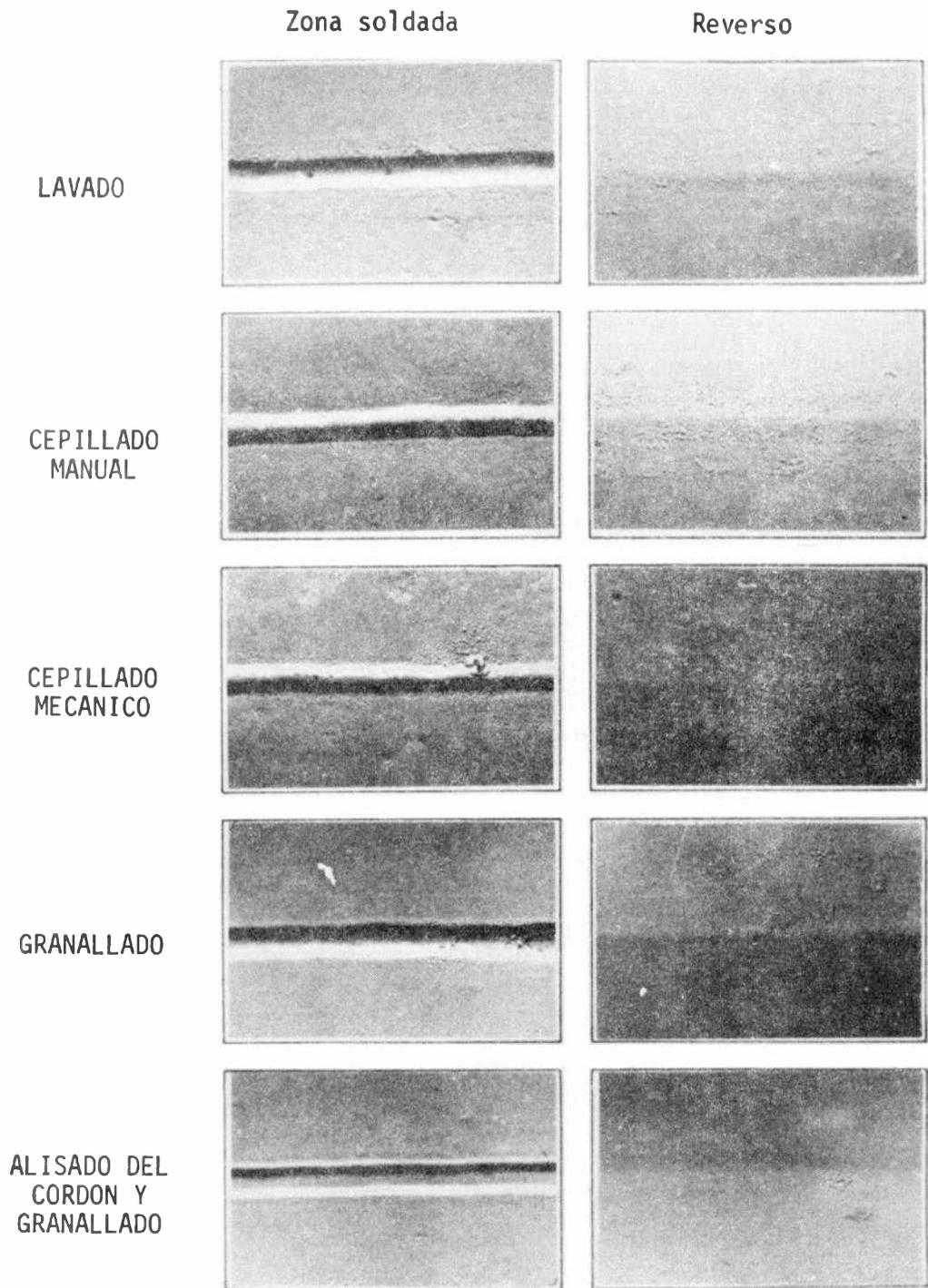
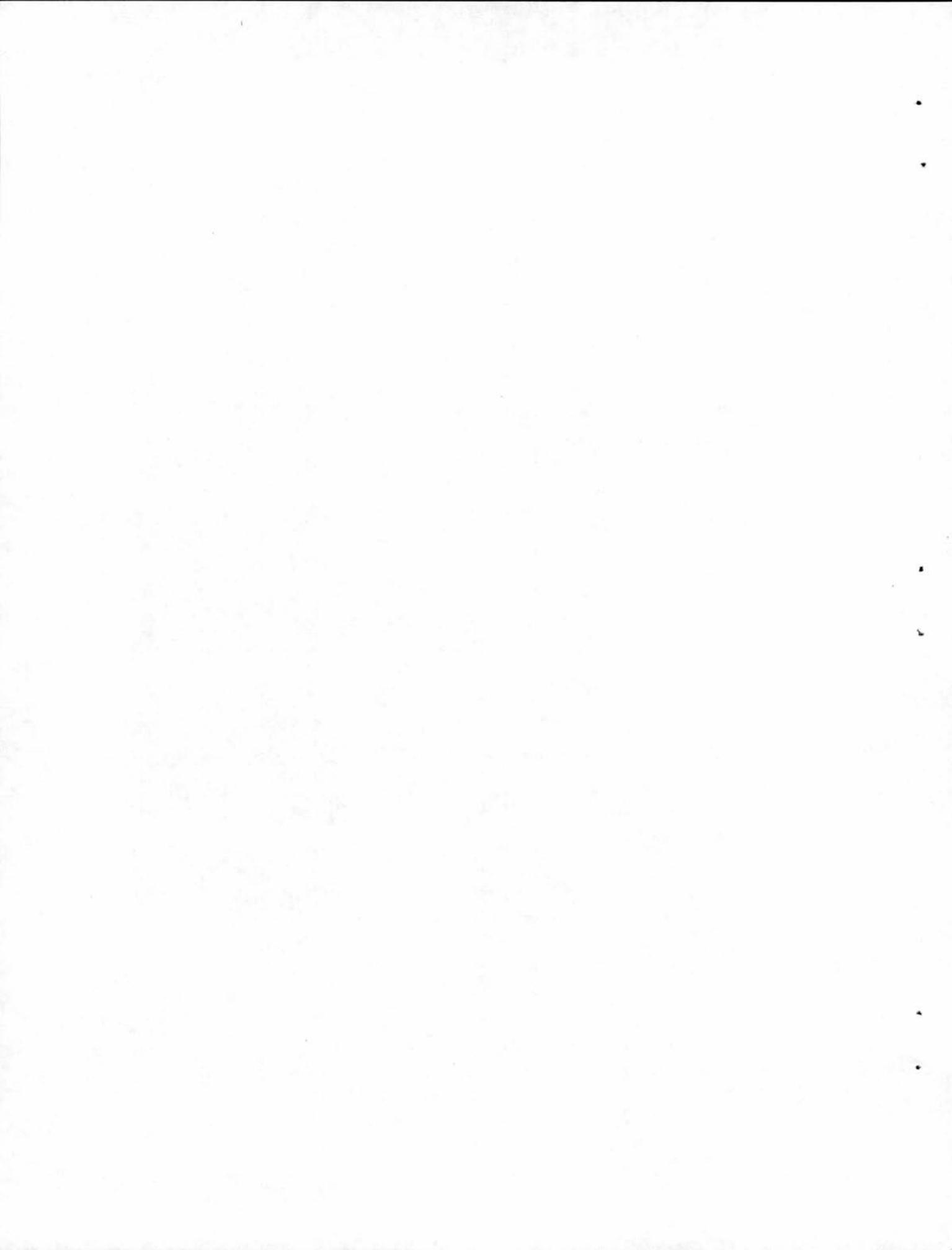


Figura 5.- Influencia de la preparación de superficie de la unión soldada en el comportamiento del sistema protector en agua de mar (imprimación caucho clorado/cromato de cinc, espesor total 250 μm)



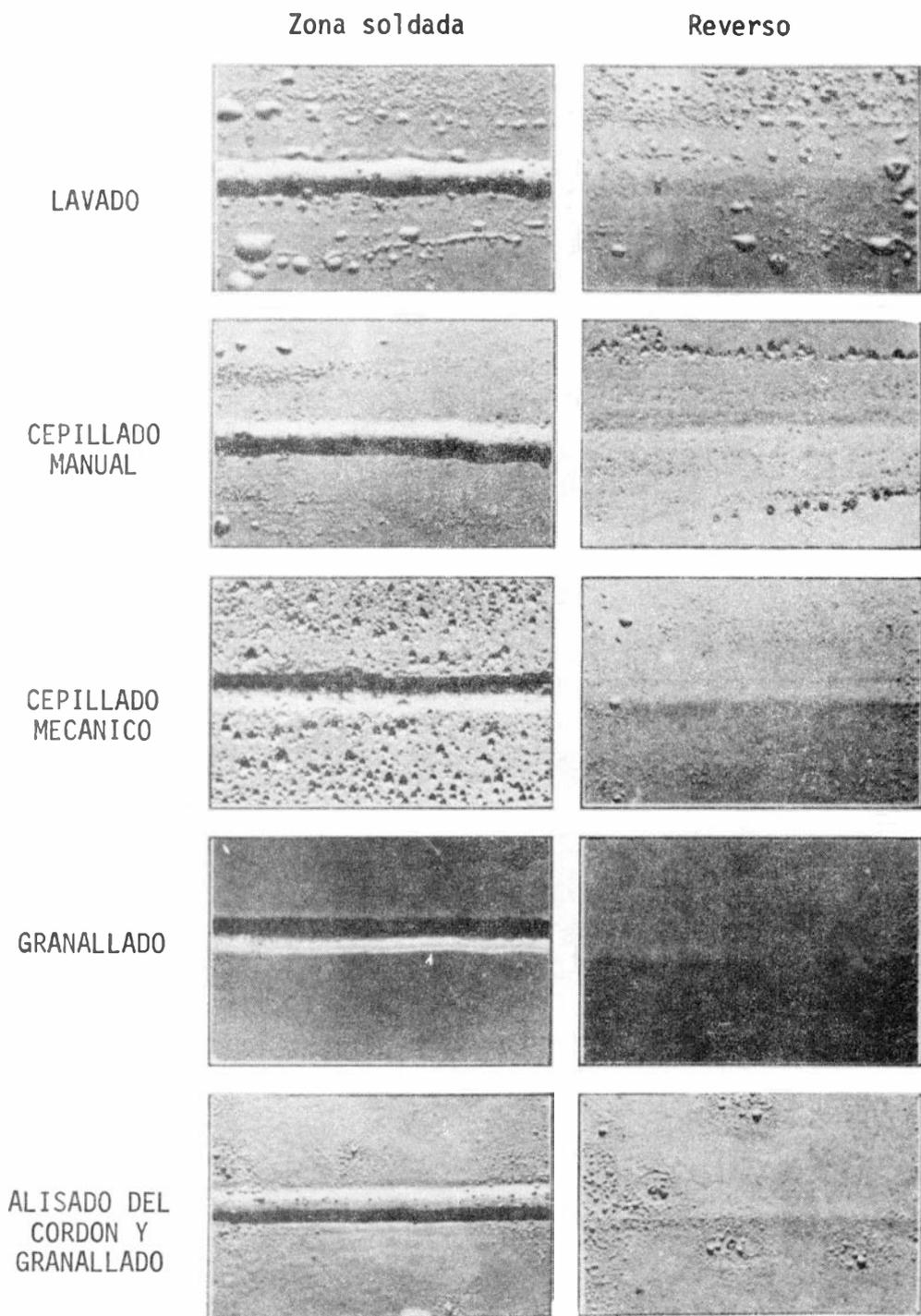


Figura 6.- Influencia de la preparación de superficie de la unión soldada en el comportamiento en agua de mar, frente a protección catódica (imprimación caucho clorado/minio, espesor total 125 μm)

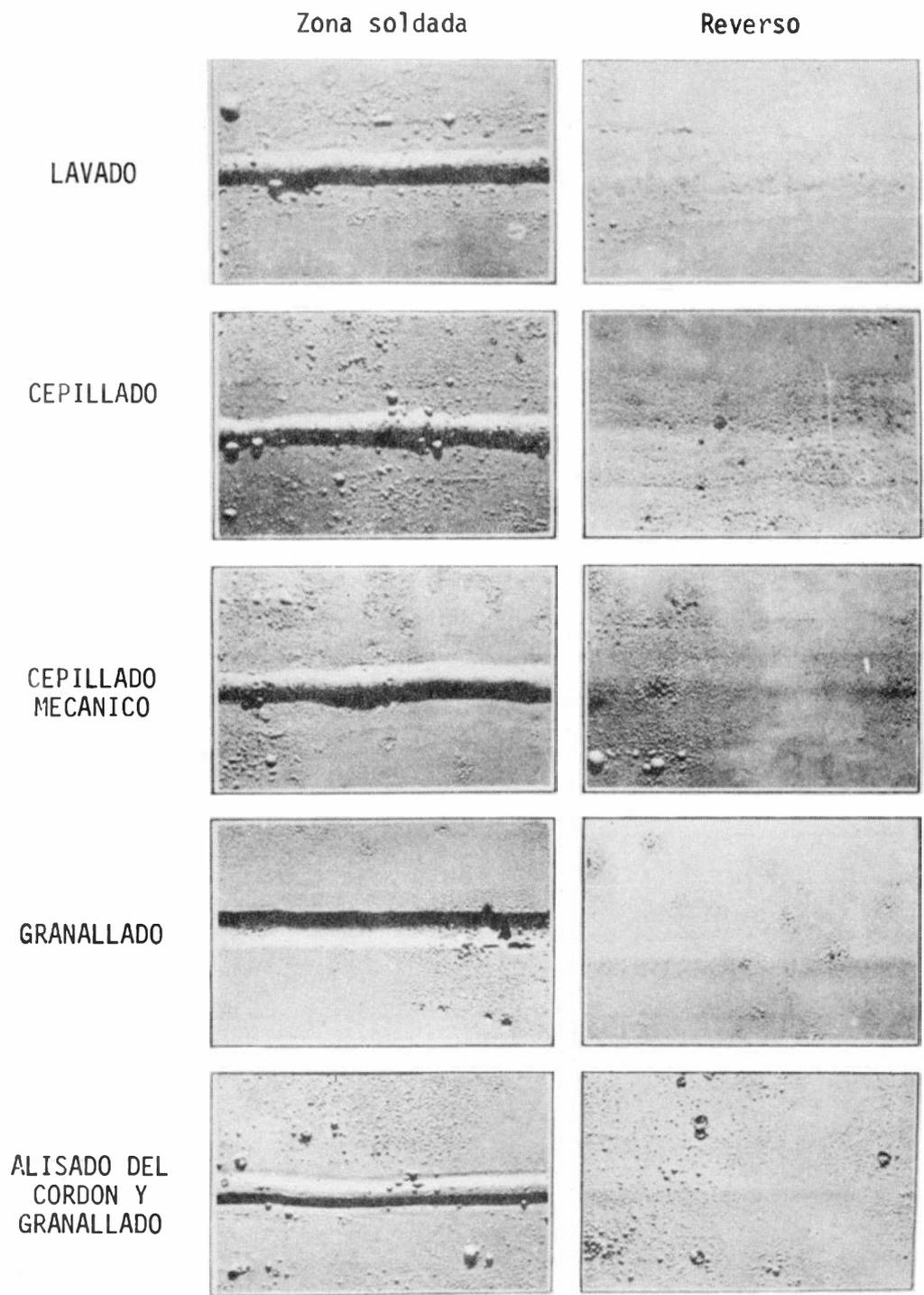


Figura 7.- Influencia de la preparación de superficie de la unión soldada en el comportamiento en agua de mar, frente a protección catódica (imprimación caucho/cromato de cinc, espesor total 125 μm)

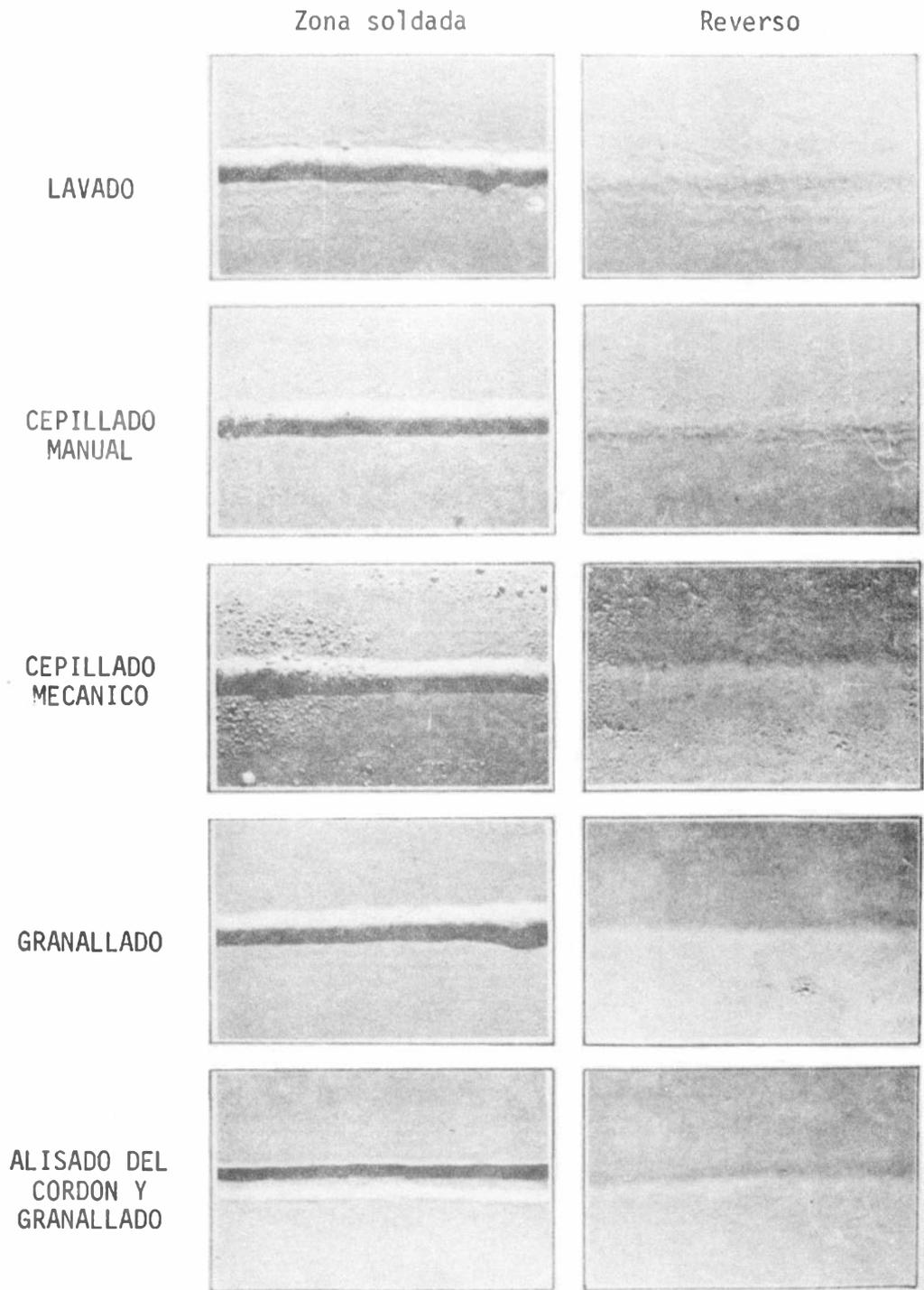


Figura 8.- Influencia de la preparación de superficie de la unión soldada en el comportamiento en agua de mar, frente a protección catódica (imprimación caucho clorado/minio, espesor total 250 μm)

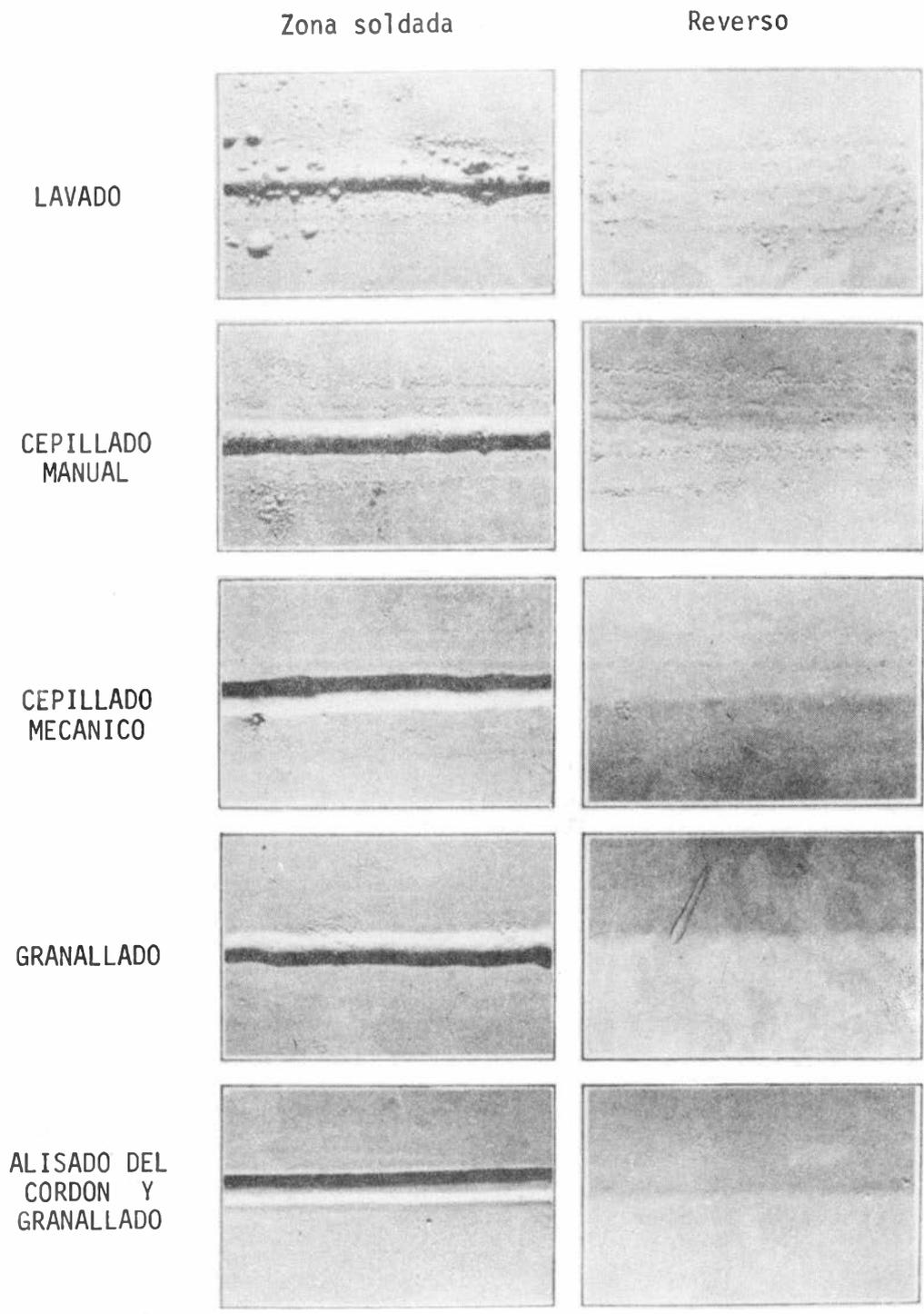
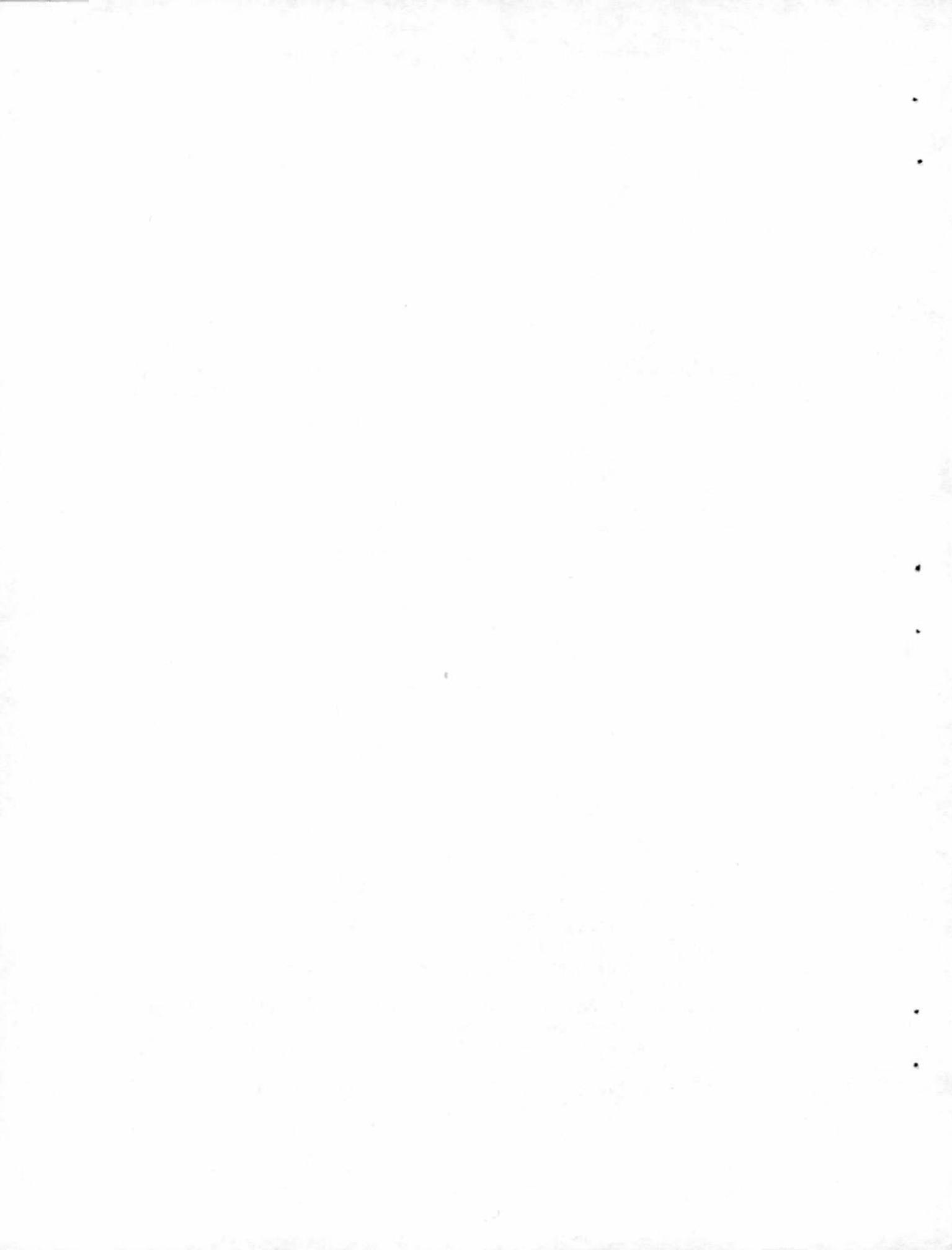


Figura 9.- Influencia de la preparación de superficie de la unión soldada en el comportamiento en agua de mar, frente a protección catódica (imprimación caucho/cromato de cinc, espesor total 125 μm)

EL ESTADO DE LA SUPERFICIE METALICA, FACTOR CLAVE
EN EL COMPORTAMIENTO DEL REVESTIMIENTO DE PINTURA*

ING. JUAN J. CAPRARI**, DR. MANUEL MORCILLO*** Y
DR. SEBASTIAN FELIU***

- * Trabajo realizado con una beca del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España (por intercambio con el CONICET), en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas de Madrid.
- ** Becario del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España, Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Área Propiedades Protectoras de Películas de Pintura del CIDEPINT.
- *** Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM).



SUMMARY*

Experience has shown that the useful life of a paint film greatly depends of the previous preparation of the metallic surface.

Steel corrosion is very low in an atmosphere absolutely dry, is minimal under 70 % of relative humidity and reaches to important values over this level and in the presence of pollutants. The most important atmospheric contaminants are sulfur dioxide originated from fuel combustion and sodium chloride coming from the sea. The presence of any of these substances even in low concentrations accelerates the corrosion processes.

The steel plate employed in this study, covered with its millscale, was exposed to the aggressive action of the marine atmosphere. After that exposition it showed two rusting degrees in different zones: one part with a light degree of rusting ("L") and another with intense rusting ("I"). After that exposition the plate was shot-blasted, painted with a shop-primer and stored for a certain time in a shipyard.

Different procedures were used previous to painting the test samples obtained from that primed steel: washing with tap water, brushing or a new shot blasting up to reach to white metal. Then the plates were covered with a complete paint system based on chlorinated rubber. In order to obtain a better reproduction of the severe conditions existent on ship's bottoms, the samples were immersed in sea water and exposed to the action of a cathodic potential of -0.85 V (Ag/AgCl) .

The metallic surface was photographed before painting and after one year immersion in natural sea water.

The following are the most important conclusions to which we have arrived:

a) Shot blasting is the most effective cleaning method applicable to steel with light degree of corrosion when a film thickness of $250\ \mu\text{m}$ was used.

b) For a steel with intense degree of rusting shot-blasting is not superior to the other two methods employed (washing and brushing) no matter the film thickness applied (the work was done with protective coatings of 125 and $250\ \mu\text{m}$ in a comparative test). The film thickness only influences delaying the damage of the protective coating which is evidenced by the smaller size of the blisters that appear on the plates protected with the thicker film.

c) Blistering always appears where there has been a process

of pitting as a consequence of the difficulties to clean the metal even when shot-blasting is employed. Chlorides and sulfates that remain in the cavities increases the electrolyte tendency to go through the film from the medium to the metal/paint film interphase.

With these experiences the authors have wished to point out how dangerous it may be to the naval industry to use steel plates that have suffered great corrosion during storage. In this condition it is very difficult to avoid failures in the paint system applied after the shot-blasting cleaning process.

The most important considerations to be taken into account during the painting of a steel surface with a high degree of corrosion are: When the degree of corrosion of the plate is considered very high? Is it an effective method a careful washing with water? Does the use of paint systems with and without cathodic protection introduce any noticeable difference? Are the test proposed by McKelvie absolutely reliable to judge the superficial contamination of the shot blasted steel? These topics and questions required more research on the subject to be answered.

* Caprari J. J., Morcillo M. and Feliú S.- The condition of the metallic surface, an important factor on the results obtained with a paint film. CIDEPINT-ANALES, 1979, 203-221.

INTRODUCCION

Con frecuencia los astilleros se lamentan de los serios problemas que tienen en la conservación del recubrimiento de pintura del buque. Abundan los casos en que a los pocos meses de la botadura empiezan a aparecer signos de fallas prematuras del sistema pintura aplicado. La construcción naval, al estar permanentemente en contacto con el medio marino, es quizás la ingeniería donde el acero está sometido a una mayor amenaza de la corrosión.

De acuerdo con Jemitus y McKelvie (1), son muchos los astilleros que no toman las necesarias medidas preventivas para, si no suprimir, al menos paliar los posibles problemas de corrosión. Citemos algunos procedimientos de trabajo, típicos del astillero, inadecuados desde el punto de vista de la corrosión:

- Apilamiento a la intemperie durante largos períodos de tiempo de las planchas de acero procedentes de la acería, o de aquellas otras que han sido granalladas y recibido la imprimación de taller ("shop-primer").
- Aplicación del sistema completo de pintura sobre la imprimación de taller notablemente contaminada y deteriorada, sin realizar una adecuada preparación de superficie.

La experiencia ha demostrado que la vida efectiva de un recubrimiento anticorrosivo de pintura depende en gran medida de cómo se haya preparado la superficie y del grado de limpieza conseguido. En un trabajo anterior (2) se vio la gran influencia de esta variable en el comportamiento de los sistemas de pintura aplicados a las soldaduras realizadas en planchas de acero imprimado, y la superioridad del granallado sobre los restantes métodos de limpieza usualmente empleados (simple lavado, cepillado manual y cepillado mecánico). Sin embargo, como veremos más adelante, mayor importancia que la preparación de superficie puede tener el grado de corrosión experimentado por el acero procedente de la acería y que antes de su empleo permanece imprimado o no, durante largos períodos de tiempo, expuesto a la acción corrosiva de atmósferas contaminadas. En estos casos, ni siquiera con un granallado de alta calidad ("metal blanco") se logra impedir el rápido deterioro del sistema de pintura. La razón de este anormal comportamiento parece residir en la presencia de sales ferrosas, sulfatos y cloruros principalmente, en la capa de óxido, que provocan el ampollamiento del recubrimiento en un tiempo relativamente corto.

Con el fin de evitar tales problemas, se recomienda el alma-

cenamiento de las chapas de acero bajo techo, de ser posible en locales calentados donde pueda evitarse la condensación de humedad, siguiéndose un sistema de utilización de las planchas que evite tiempos de almacenamiento excesivamente largos (1). Antes de proceder a la aplicación del sistema de pintura, es aconsejable igualmente la eliminación de la imprimación de taller deteriorada, mediante granallado.

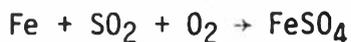
LA CORROSION DEL ACERO EN ATMOSFERAS CONTAMINADAS

A temperatura ambiente y en una atmósfera perfectamente seca la corrosión del acero progresa a una velocidad infinitesimal, de modo que puede ser ignorada a los efectos prácticos. No sucede lo mismo en atmósferas húmedas, donde es posible que la corrosión alcance valores importantes. El mecanismo es electroquímico y el electrolito está constituido por una película de humedad o acuosa, que se forma sobre el metal. Se ha demostrado que la humedad relativa (HR) ejerce un papel decisivo en la corrosión atmosférica del acero; generalmente, la corrosión del hierro, como la de otros metales, es insignificante a HR por debajo del 60-80 %. Aun cuando la humedad relativa exceda de este nivel, para que la velocidad de corrosión sea realmente importante, la atmósfera debe estar, además, contaminada.

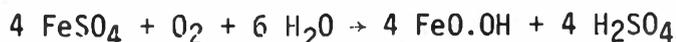
De los contaminantes atmosféricos con mayor incidencia en la corrosión de los metales en la atmósfera, el anhídrido sulfuroso, que se origina al quemar combustibles que contienen azufre y el cloruro de sodio procedente del mar, son los más importantes. La presencia de estos contaminantes en la capa de óxido sobre el metal, incluso en concentraciones relativamente bajas, además de disminuir la humedad relativa crítica para la corrosión, acelera notablemente la magnitud del proceso corrosivo.

No hay un criterio unánime sobre el mecanismo de la corrosión atmosférica en ambientes contaminados por anhídrido sulfuroso. En el caso del hierro parece ser que el fenómeno corrosivo implica una serie de etapas. Primeramente hay una captación del anhídrido sulfuroso de la atmósfera por el metal o por la película acuosa que pueda existir sobre él, dando lugar a un electrolito de baja resistencia. La oxidación del anhídrido sulfuroso por el oxígeno de la atmósfera (la propia herrumbre cataliza este proceso) y su

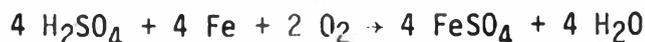
disolución produce anhídrido sulfúrico y ácidos sulfuroso y sulfúrico, que reaccionan con el hierro para dar sulfato ferroso:



Posteriormente se forma herrumbre (FeO.OH) a partir del sulfato ferroso en presencia de humedad con liberación de ácido sulfúrico (3):



que reacciona a su vez con el Fe para dar más sulfato ferroso:



Así, pues, debido a la regeneración del ácido sulfúrico, la corrosión continúa incluso en ausencia de SO_2 , con tal de que la humedad del aire sea suficiente.

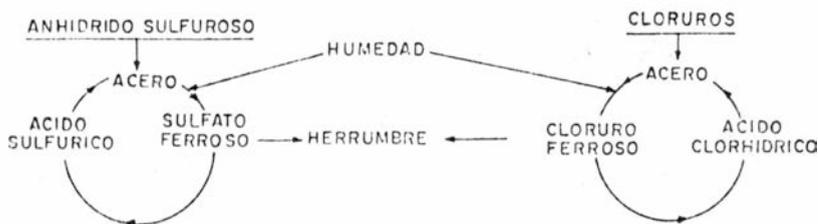


Figura 1.- Mecanismo cíclico de la corrosión atmosférica del acero en presencia de anhídrido sulfuroso o de iones cloruro (4)

Un mecanismo de corrosión hasta cierto punto análogo resulta al considerar las atmósferas contaminadas por cloruros (atmósferas marinas). McKelvie (4) expresa este proceso cíclico de formación de herrumbre en presencia de SO_2 o NaCl mediante el diagrama de la figura 1.

INFLUENCIA DEL ESTADO DE LA SUPERFICIE DE ACERO EN EL COMPORTAMIENTO DEL RECUBRIMIENTO DE PINTURA

Para la realización del estudio se dispuso de una chapa de acero recubierta con una imprimación de taller que había estado, durante cierto tiempo, apilada en el parque de material de un astillero. Previo al granallado y aplicación de la citada imprimación temporal, la plancha de acero, provista de su capa de laminación, había permanecido también expuesta a la acción agresiva de la atmósfera marina. Esto dio lugar a levantamientos de la escama de laminación con la consiguiente aparición de herrumbre sobre la superficie de acero. En esencia, la plancha de acero presentaba en zonas distintas dos grados de oxidación marcadamente diferenciados:

- a) *Grado de oxidación ligero (L)*. Este estado correspondería a la mayor parte de la superficie de la plancha. Su aspecto una vez granallada a metal blanco, puede verse en la figura 2 (izquierda). Se observan como "islotos" de corrosión (constituidos por agrupaciones de pequeñas picaduras) irregularmente repartidos en la superficie, en conexión seguramente con zonas donde la capa de laminación fue desprendida. La alta relación superficie catódica (capa de laminación) a superficie anódica (acero desnudo) motiva siempre una exaltación del ataque corrosivo en tales zonas. Tomando como referencia la norma sueca SIS 055900 - 1967, este grado de oxidación "L" puede clasificarse como intermedio entre los grados A y B de la mencionada norma.
- b) *Grado de oxidación fuerte (F)*. Lo presentaban los bordes de la plancha. Su aspecto después del granallado se observa en la figura 2 (derecha). Este grado F parece equivalente al D de la norma sueca SIS y corresponde a una superficie de acero donde la corrosión ha desprendido completamente la capa de laminación, con formación, en gran escala de cavidades o cráteres bien visibles.

Las probetas de ensayo, preparadas a partir de chapa de acero imprimado, fueron tratadas mediante diversos métodos de limpieza superficial (simple lavado, cepillado y granallado a metal blanco) y recubiertas con un sistema completo de pintura a base de caucho clorado. Las formulaciones de las pinturas utilizadas han sido descritas en un trabajo anterior (2). Para una mejor reproducción de las condiciones de servicio de los fondos del casco de un buque, las probetas fueron sumergidas en agua de mar y expuestas a la acción de un potencial catódico de $-0,85 \text{ V (Ag/AgCl)}$.

La figura 3 muestra el estado de la superficie después de practicarse al acero "L" imprimado los diferentes tratamientos de limpieza, así como la apariencia del recubrimiento de pintura de 250 μm de espesor al cabo de un año de ensayo. Se observa una mayor efectividad del granallado con relación a los otros dos métodos de limpieza (lavado y cepillado), aspecto que ya fue demostrado en una anterior investigación (2). El recubrimiento sobre acero granallado se presenta en perfecto estado, no así sobre un acero imprimado envejecido a la atmósfera y cepillado o lavado, en que la pintura se ampolla.

Este ampollamiento es muy singular. Si comparamos en la figura 3 la superficie de acero anterior a la aplicación del sistema de pintura (izquierda) con la superficie pintada (derecha) deberá admitirse que la localización sobre la superficie de los ampollamientos coincide con la de los "islotos" de picaduras que el acero exhibía en un principio. Parece ser como si en tales lugares se hubiesen acumulado agentes perjudiciales para el comportamiento del sistema de pintura, que no desaparecieron totalmente con el lavado o tratamiento de cepillado.

La figura 4 corresponde a los distintos tratamientos (lavado y granallado) aplicados al acero "F" imprimado y refleja el comportamiento de los recubrimientos de pintura (125 y 250 μm de espesor) después de 12 meses de inmersión en agua de mar. Debe hacerse hincapié en que, ahora, con una superficie de partida fuertemente oxidada, desaparece la superioridad del granallado sobre el simple lavado, ya que el sistema de pintura muestra un comportamiento deficiente sobre los dos tratamientos superficiales. Tiene interés hacer notar que, conforme aumenta el espesor de película, el ampollamiento se hace algo menos voluminoso.

De nuevo aquí se presenta la singularidad, anteriormente comentada, de que el ampollamiento del recubrimiento de pintura aparece con mayor entidad sobre las cavidades o cráteres de la superficie del acero, reproduciendo bastante bien las zonas donde antes se habían localizado preferentemente aquéllos.

Sin duda, no es éste un fenómeno nuevo. Ya Mayne (5) lo observó estudiando el pintado sobre acero oxidado y lo relacionó con la presencia en la herrumbre de sales solubles de sulfato ferroso, que logró detectar utilizando ferricianuro potásico como reactivo (color azul del ferricianuro ferroso). Esas sales se producen, como ya hemos visto, en el proceso de corrosión del hierro en atmósferas contaminadas por anhídrido sulfuroso. Mayne señala que para que los compuestos salinos presentes en la herrumbre ejerzan una influencia negativa en el comportamiento del recubrimiento de pintura, la concentración en sulfato del extracto acuoso, obtenido mediante agua desaireada a ebullición en contacto con la herrumbre durante diez minutos, debe exceder de un cierto nivel crítico, que, según sus investigaciones, es de 930 mg/m^2 .

Como lo han demostrado Ross y Callaghan (6), los compuestos salinos responsables del rápido deterioro del recubrimiento se localizan preferentemente en la interfase acero-herrumbre, en particular dentro de las picaduras que se forman en la superficie del acero. Según Evans (7), existe un proceso de acumulación de ion sulfato (SO_4^-) en el interior de las picaduras bajo la acción del gradiente de potencial creado entre picadura (ánodo) y superficie inmediatamente vecina (cátodo).

Fenómeno similar sucede tratándose del contaminante cloruro. Harrison y Tickle (3) han encontrado concentraciones importantes de este ion en la herrumbre formada sobre el acero expuesto a atmósferas marinas. La tendencia del ion cloruro a fijarse en las picaduras del acero parece ser mayor aún que en el caso del ion sulfato. Sonntag (9) infiere que concentraciones residuales en ion cloruro superiores a 10 mg/m^2 son suficientes para provocar deterioros en imprimaciones de taller de $25\text{-}35 \mu\text{m}$ de espesor.

A causa del fuerte anclaje de los compuestos salinos en el fondo de las picaduras, no siempre se consigue eliminarlos completamente, en especial cuando las picaduras son profundas y a pesar de practicar un método de limpieza tan efectivo como el granallado. Es obvio que con un cepillado, aunque éste sea vigoroso, que de por sí no es capaz de suprimir los restos de óxido fuertemente adheridos, sea mucho más problemático lograr la adecuada remoción de los contaminantes superficiales.

Tratándose de una superficie de acero con el grado de herrumbre "L" (figura 2, izquierda), en que la frecuencia y profundidad de las picaduras no es muy grande, el granallado a metal blanco, si no elimina completamente el óxido y sales ferrosas, al menos debe rebajar su concentración a un valor inferior al nivel crítico, por lo que puede constituir un método efectivo de limpieza en aras de lograr un buen comportamiento del sistema de pintura (figura 3). En cambio, en el caso de superficies con un grado elevado de oxidación "F" (figura 2, derecha), en las que abundan las cavidades profundas, el granallado a metal blanco, no obstante suministrar un substrato aparentemente limpio, debe dejar sobre la superficie suficiente cantidad de compuestos salinos para inducir el deterioro del sistema de pintura aplicado (figura 4).

En cierto modo, esto concuerda con los resultados de una investigación conducida por la Paint Research Association de Gran Bretaña (10, 11), donde se estudió el efecto del estado de la superficie de acero en el comportamiento del sistema de pintura. Según este estudio, superar un nivel de granallado Sa 2 sobre un acero "nuevo", recién salido del tren de laminación, no se tradujo en un mejor comportamiento del recubrimiento. En cambio, si entre el proceso de laminación y el granallado el acero era expuesto a la atmósfera un período de tiempo tan corto como una semana, se necesitó ya el mayor grado de preparación (Sa 3) de la superficie de acer-

ro a fin de obtener un comportamiento satisfactorio del sistema de pintura y con exposiciones de un mes de duración ni el más alto grado de preparación superficial pudo evitar un notable detrimento en el comportamiento del recubrimiento.

Si el acero está seriamente oxidado, no parece que con las técnicas actuales de granallado se consiga una eliminación total de la herrumbre y contaminantes salinos presentes en su superficie (12). Para paliar el problema, Mayne (5) indica como solución lavados con agua seguidos de cepillado. Ya que las sales ferrosas son solubles, las extracciones sucesivas con agua pueden rebajar las concentraciones de contaminantes a valores inferiores al crítico. Quizás aporte igualmente una solución al problema un nuevo método de granallado aparecido recientemente en la literatura (13).

Para verificar que ha sido correcta la limpieza aplicada a la superficie de acero oxidado en orden a recibir el sistema de pintura, McKelvie (4) recomienda las siguientes alternativas: -

- a) Realizar la prueba del papel de ferricianuro potásico; si el resultado es positivo, granallar de nuevo y repetir el ensayo.
- b) Dejar transcurrir algunas horas e incluso toda la noche después de granallar la superficie; si aparecen puntos de herrumbre, volver a granallar el acero y repetir el ensayo.

En el caso de no poder eliminar completamente los residuos salinos con el granallado, se aconseja la utilización de pinturas ricas en cinc (7) o una "desactivación" de aquéllos mediante tratamientos especiales (p. ej. desactivación del sulfato ferroso con sales solubles de bario) (10).

COMENTARIO FINAL

Con estas experiencias los autores han querido recalcar lo peligroso que puede ser en la construcción naval y en otros trabajos de pintado la utilización de planchas de acero que hayan sufrido excesiva corrosión durante su almacenamiento, pues, como se ha demostrado, aun cuando se limpie con sumo cuidado la superficie mediante granallado, es difícil evitar la falla prematura del sistema de pintura posteriormente aplicado.

En los experimentos relatados el acero pintado ha hecho frente a la acción conjunta del agua de mar y de protección catódica a - 0,85 V (Ag/AgCl). No se sabe a ciencia cierta lo que hubiera su-

cedido sin la aplicación de protección catódica, o si en lugar de estar la probeta sumergida en agua de mar hubiera quedado expuesta, p. ej., a una atmósfera marina. Se tienen motivos para pensar que los - 0,85 V no deben haber modificado sensiblemente el comportamiento del sistema de pintura respecto a la simple exposición en agua de mar (2). De todos modos, es éste un punto que se piensa comprobar en un futuro programa de ensayos.

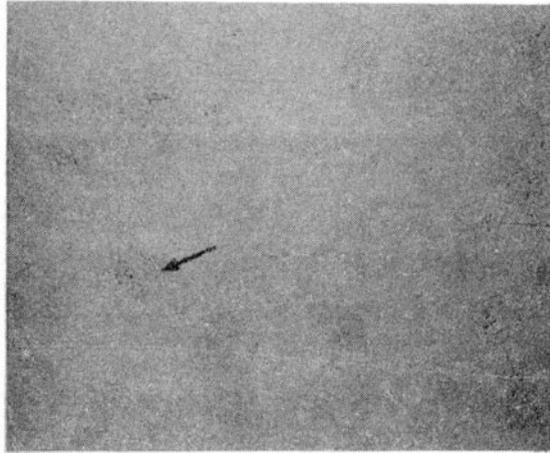
Cuestiones del mayor interés en relación con el acondicionamiento para el pintado de una superficie en estado avanzado de oxidación son: ¿A partir de qué momento cabe considerar excesiva la oxidación de la chapa? ¿Es una solución efectiva el lavado a fondo con agua? ¿Introduce diferencias notables en los resultados obtenidos con superficies contaminadas el empleo de uno u otro sistema de pintura? ¿Puede confiarse plenamente en los ensayos propuestos por McKelvie (véase apartado anterior) para juzgar sobre la contaminación superficial del acero granallado?..Se tratará de dar respuesta a éstas y otras preguntas a lo largo de nuevas investigaciones.

REFERENCIAS

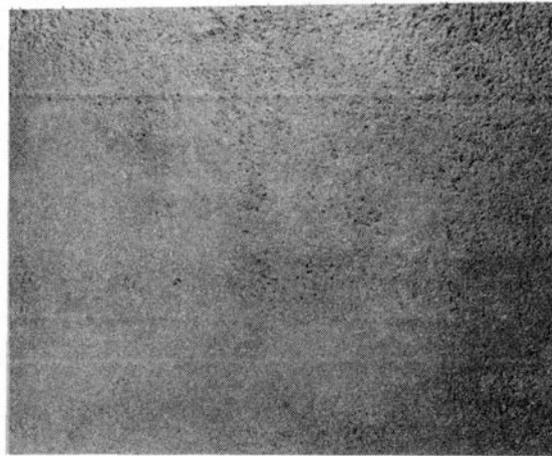
1. Jemitus J. O. & McKelvie A. N.- JOCCA, 60, 222, 1977.
2. Caprari J. J., Morcillo M. y Feliú S.- CIDE Pint-ANALES, 1979, 129-161.
3. Barton K., Beranek E., Akimov G. V.- Werkstoffe u. Korrosion, 10 (6), 337, 1959.
4. McKelvie A. N.- JOCCA, 60, 227, 1977.
5. Mayne J. E. O.- J. Appl. Chem., 9 (12), 673, 1959.
6. Ross T. K. & Callahan B. G.- Corrosion Science, 6, 337, 1966.
7. Evans U. R.- Nature, 206, 980, 1965.
8. Harrison J. B. & Tickle T. C. K.- JOCCA, 45 (8), 571, 1962.
9. Sonntag D.- Werkstoffe u. Korrosion, 26 (1), 41, 1975.
10. Bullet T. R.- Anti-Corrosion, Feb. 1971, 24; Corrosion Prevention and Control, 18 (2), 8, 1971.
11. Paint Research Association.- Ciria 71, Projet 28.
12. Bresle A.- Metal Finishing.- Aug. 1976, 23.
13. Kue: System 9-18.- Polymers. Paint and Colour J., March 1977, 202.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a Astilleros Españoles S. A. (Factoría de Sestao) por haber facilitado la chapa imprimada de acero sobre la que se han llevado a cabo los ensayos y a Industrias de Pinturas Españolas, S. A., por la colaboración prestada en la fabricación de las pinturas empleadas en el presente estudio.



(A)



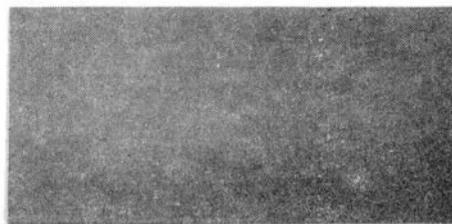
(B)

Figura 2.- Aspecto del granallado a metal blanco sobre superficies de acero con distintos grados de oxidación:

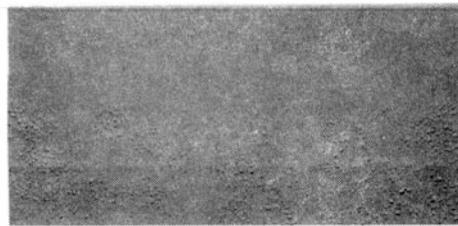
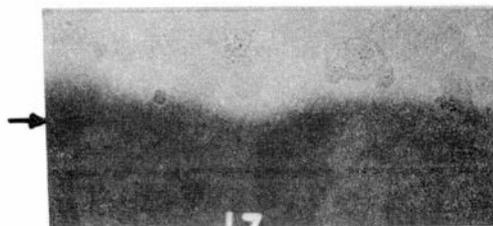
- (A) Granallado sobre acero con grado de oxidación "ligero" (L); la flecha indica un "islote de corrosión"
- (B) Granallado sobre acero con grado de oxidación "fuerte" (F); se observa la existencia de abundantes cavidades o cráteres

Estado de la superficie anterior a la aplicación del sistema de pintura

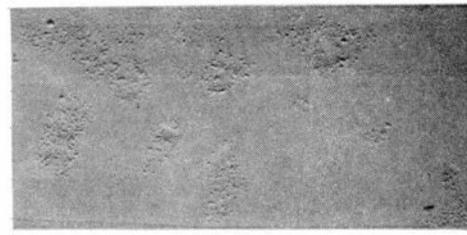
Estado del recubrimiento después de 12 meses de inmersión en agua de mar



Granallado (la totalidad del panel)



Granallado (parte superior) y lavado (parte inferior del panel)



Cepillado (parte superior) y lavado (parte inferior del panel)

Figura 3.- Influencia del método de limpieza de una superficie de acero imprimada, que presentaba inicialmente grado de oxidación "fuerte" (F), sobre el comportamiento del sistema de pintura; en este caso el granallado a metal blanco no impide el ampollamiento del recubrimiento en zonas correspondientes a las cavidades o cráteres del acero de base

Estado de la superficie
antes de la aplicación
del sistema de pintura

Estado de la superficie
después de 12 meses de
inmersión en agua de mar

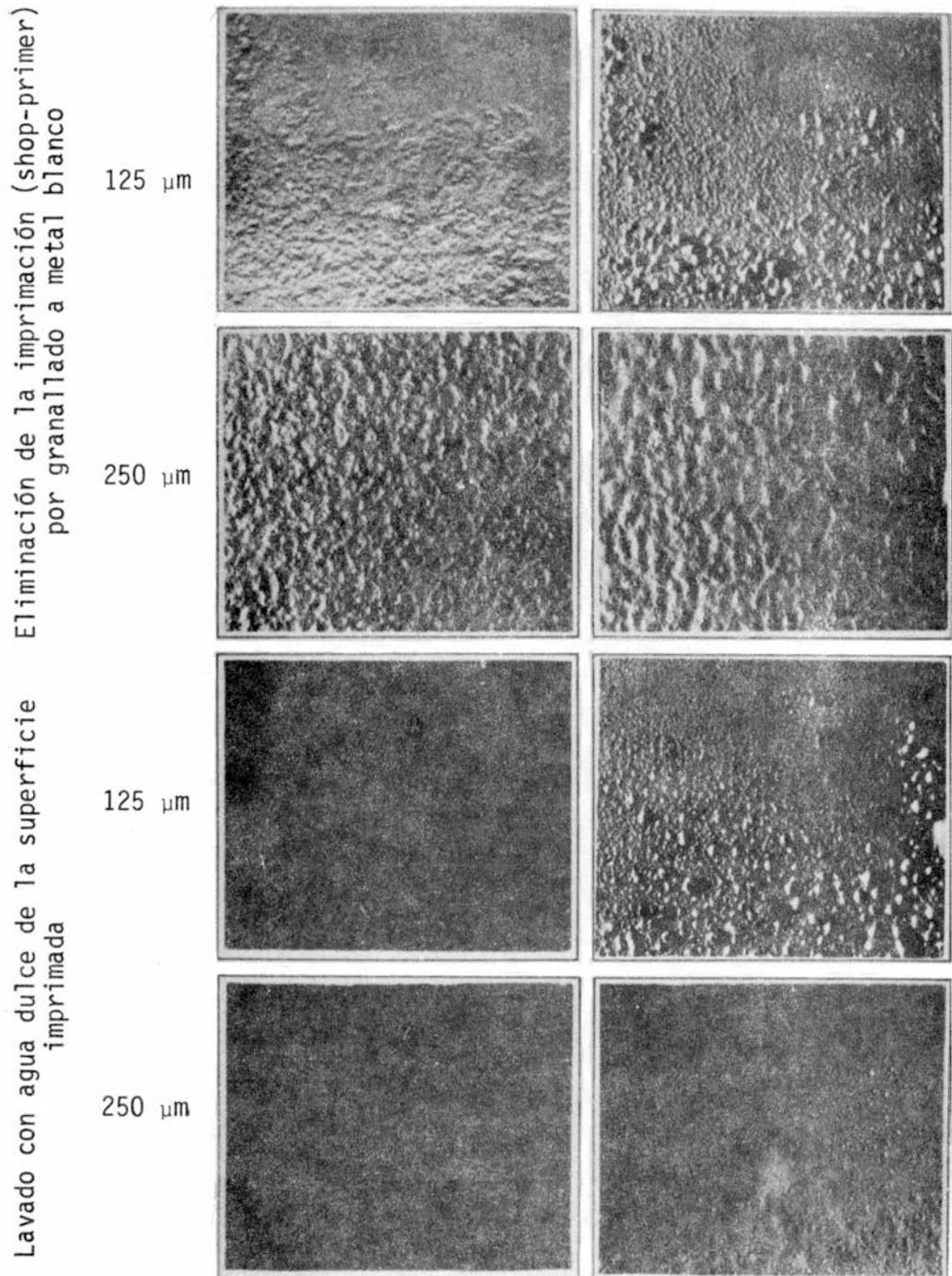


Fig. 4.- Influencia del método de limpieza de una superficie imprimada de acero sobre el comportamiento del sistema de pintura (grado de oxidación inicial "F"); hay ampollado aún en el caso del granallado

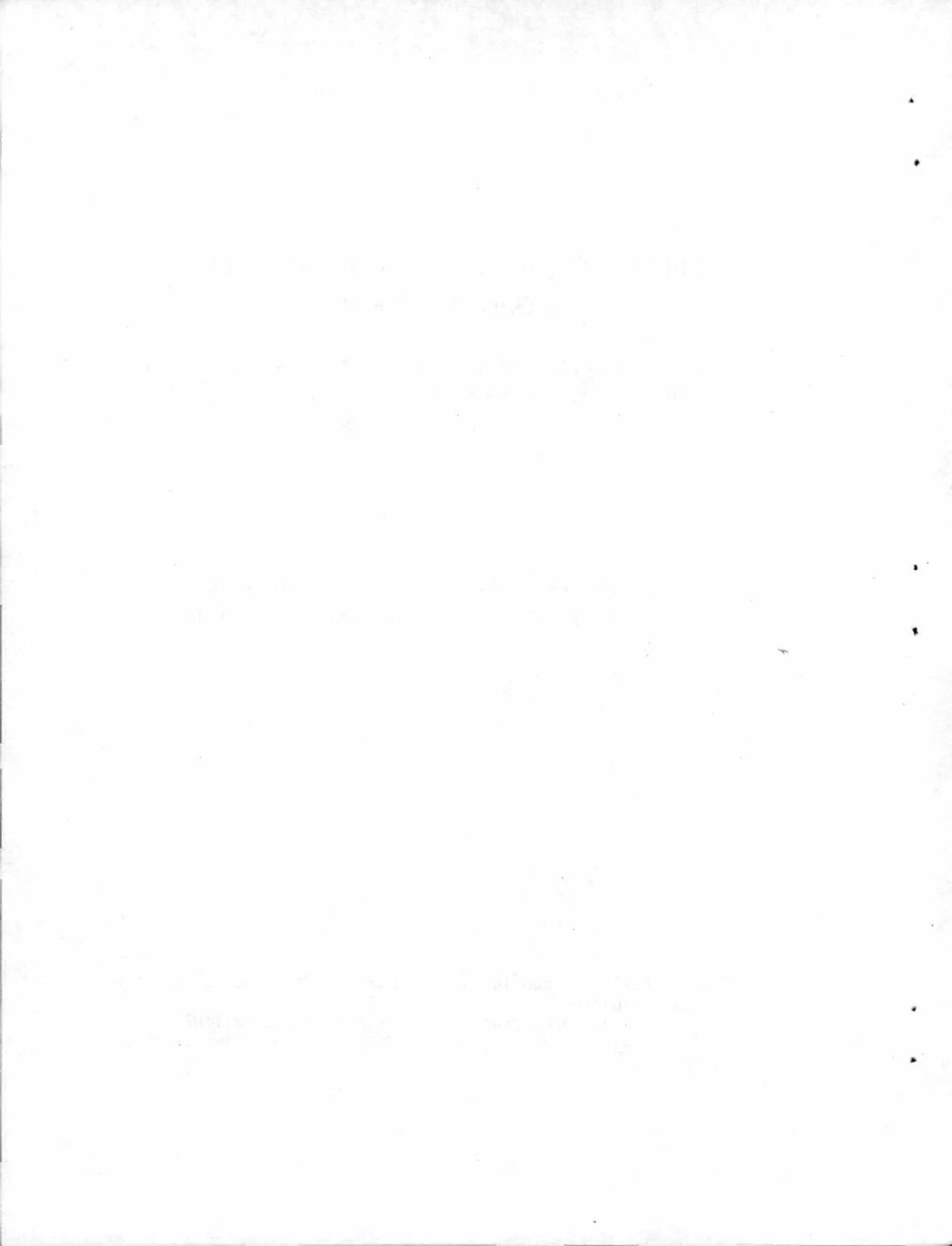
PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCION DE
CARENAS DE BARCOS

X. INFLUENCIA DEL PRETRATAMIENTO DE LA SUPERFICIE METALICA
Y DEL ESQUEMA DE PINTADO SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LOS
REVESTIMIENTOS EPOXIBITUMINOSOS*

ING. QUIM. JUAN J. CAPRARI**, LIC. BEATRIZ DEL AMO,
QCO. MIGUEL J. CHIESA Y TCO. QCO. ROBERTO D. INGENIERO

* Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes.

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



SUMMARY*

The employ of coal tar in the formulation of protective coatings has certain advantages over the employment of petroleum derived products, specially considering the resistance of the film to chemical agents.

The film thus obtained is brittle and fragile at low temperature, very difficult to apply under cold conditions and it tends to sag when the ambient temperature increases. The thermoplastic characteristics of the coal tar may be modified by the incorporation of epoxy resins. After being cured these resins have high mechanic resistance (good adhesion, flexibility, hardness and abrasion resistance) and they show resistance to alkalis, acids and solvents.

The properties of the film are related to the curing agent employed. These agents are amines, polyamides and other resins and they give different characteristics to the coat. It that properties may also influence the temperature and the curing time.

These paints give a physical protection by barrier effect since they do not have inhibitive pigments in the formulation. The substrate will be protected if the paint film neither shows breakdown nor forms pores during drying.

Inquiring into the bibliography on the subject we have found that there is no agreement about the paint system to be used, considering that the most important property is to obtain better protection of the steel immersed in electrolytes or in sea water. So, the influence of the paint system is studied in order to clarify its use, working with paint systems that include different pre-treatments of the surface and the alternative use of intermediate paints. The object is also to establish the adhesion of the intermediate coats over the epoxy coal tar paint on immersed or in water line plates.

The tests were done on panels exposed in the experimental raft of Mar del Plata and they lasted for 15 months. Two epoxy coal tar paints were used, which were identified with the letters A and B. Their characteristics are shown in the tables included in the paper.

The intermediate coats were formulated keeping constant the binder composition (type and contents of resin and plasticizer). The samples differ in the pigment composition. No leafing type aluminium and red iron oxide were employed as pigments in the intermediate paints.

The boot topping paints (water line) were prepared using as binder chlorinated rubber 10 cP and different resin/plasti-

cizer ratios (10/1, 6/1 and 4/1, W/W). They were pigmented with titanium dioxide and extenders, and the white colour for pigments was chosen in order to detect easily the presence of rust on the painted surface.

An antifouling paint formulated with chlorinated rubber 20 cP, Rosin WW and plasticizer was applied to the immersed plates. Cuprous oxide, mercurous arsenate and zinc oxide were used as toxicants in the antifouling formulations.

Four different paint systems were tested on the water line plates and another four in the immersed plates. Different film thickness were considered and plates with and without vinyl wash-primer were used.

On the basis of the results obtained in this work it is possible to formulate some technical and economical considerations.

It must be pointed out that similar results were reached with and without intermediate coats and with different thickness in all the plates, partially or completely immersed.

It is necessary to sandblast or gritblast the metallic surface before applying the epoxy coaltar coatings, in order to improve the adhesion of the paint to the substrate. The use of vinyl wash-primer is suitable because it increases the protection.

The barrier effect of the paint system depends on the quality of the epoxy coaltar paint employed. The use of intermediate coatings do not improve the anticorrosion effect but it is necessary to assure good adhesion of the antifouling paints in the immersed plates or in ship's bottoms.

The advisable thickness of a paint system for use in sea water immersion oscillates between 300 and 400 μm , and the thickness of the epoxy coaltar films between 180 and 200 μm .

* Caprari J. J., Del Amo B., Chiesa M. and Ingeniero R. D.- Anticorrosion paints for the protection of ship's hulls. X. Influence of the pretreatment of the metallic surface and of the paint system used on the behaviour of epoxy coaltar paints. CIDEPINT-ANALES, 1979, 225-245.

INTRODUCCION

Dentro de las pinturas denominadas *bituminosas* se incluyen las que emplean materias primas derivadas del petróleo, las elaboradas con asfaltos naturales y con productos bituminosos y también las mezclas de las mismas con poliésteres, caucho clorado, resinas epoxídicas, etc.

Un gran porcentaje de los *asfaltos* usados hasta el presente son sustancias residuales de la destilación del petróleo y sus características varían con el tipo, naturaleza y grado de destilación.

El uso de *alquitrán* o *brea de hulla* como constituyente de películas protectoras tiene como ventaja, sobre los productos derivados del petróleo, el hecho de que permite lograr mejores propiedades de resistencia a los agentes químicos. Tiene sin embargo el inconveniente de producir una película quebradiza y frágil a bajas temperaturas, imposible de aplicar en frío y que se torna muy blanda y presenta tendencia al deslizamiento cuando la temperatura ambiente se eleva (1).

Una forma de mejorar las características termoplásticas del alquitrán es mediante la incorporación de resinas epoxídicas a las formulaciones. Estas resinas, luego de curadas, tienen elevada resistencia mecánica (adherencia, flexibilidad, dureza y resistencia a la abrasión) y resistencia química (a los álcalis, ácidos, disolventes, etc.).

Las propiedades de la película final dependen fundamentalmente del agente de curado o catalizador, dado que la resina epoxídica no polimeriza por sí sola. Estos agentes están constituidos por aminas, poliamidas u otras resinas e imparten características diferentes al producto final, influyendo también los factores temperatura y tiempo.

Luego de su aplicación, las resinas epoxídicas se convierten, por reacciones de entrecruzamiento entre cadenas ("cross-linking"), en estructuras tridimensionales enlazadas por uniones covalentes (2). Esta conversión de sólido soluble en un polímero tridimensional se denomina reacción de curado o de endurecimiento de la resina y puede ocurrir en frío o en caliente, según las materias primas que se seleccionen.

La reacción de curado es irreversible. La mezcla de base y catalizador tiene un vida útil ("pot-life") de 1 a 8 horas, para temperaturas entre 5 y 50°C. Por lo tanto debe prepararse sólo la cantidad de producto a utilizar dentro de ese lapso, pues la reacción continúa

hasta que todo el sistema se transforma en un sólido permanente.

La utilización de alquitrán de hulla o de sustancias bituminosas permite obtener un revestimiento que, manteniendo las características de un producto epoxídico, resulta mucho más económico que el formado sólo por resina y pigmento (3). También mejora la resistencia a ciertos disolventes y prolonga su vida útil frente a los agentes atmosféricos, aunque con tendencia a producir tizado de la superficie por acción de la radiación ultravioleta. En cantidades moderadas la resina epoxídica influye sobre la reología del alquitrán y hace posible su aplicación a temperatura ambiente (4).

Las pinturas epoxibituminosas presentan buena adhesividad sobre metal, concreto y mampostería, son muy impermeables, sufren escasa contracción por curado y tienen gran resistencia a la compresión y a los agentes químicos (tabla I) (5).

Están formuladas para proporcionar películas gruesas, de hasta 125 micrones de espesor por mano. Necesitan una muy buena preparación de la superficie, preferentemente por arenado o por granallado, ya que así se logra mejorar la adhesividad al acero.

La protección que ejercen estas pinturas es de tipo físico, por efecto de barrera, ya que no poseen pigmentos inhibidores. Mientras la capa de pintura aplicada no presente poros ni se produzcan en servicio grietas o roturas en la película el sustrato estará protegido; si aparecen las fallas mencionadas el proceso de oxidación se desarrollará rápidamente pues no estarán presentes sustancias que actúen como retardantes del fenómeno.

En la bibliografía sobre el tema no hay concordancia sobre cuál es el esquema de pintado a utilizar para obtener una mejor protección del acero recubierto con estos productos y sumergido en agua de mar. En algunos casos se la recomienda como pintura de terminación en sistemas con "primers" ricos en cinc con vehículo orgánico o en "primers" de cinc con vehículo inorgánico (silicatos) o su aplicación directa sobre imprimaciones epoxídicas a base de minio (6). En otros se da como conveniente el uso de estos recubrimientos sobre "wash-primer" vinílico, pero se discuten sus condiciones de adherencia sobre el pretratamiento mencionado.

En el presente estudio, se ha tratado de clarificar este punto, trabajando sobre esquemas de pintado que incluyen diferentes pretratamientos de superficie y el uso o no de pinturas intermedias. Se busca establecer además la adhesión que tienen sobre la pintura epoxibituminosa las pinturas intermedias y los revestimientos aplicados como terminación, tanto en carena como en línea de flotación.

TABLA I. RESISTENCIA COMPARTIVA DE LOS REVESTIMIENTOS EPOXIDICOS Y
Y EPOXIBITUMINOSOS FRENTE A AGENTES QUIMICOS

Reactivo	Esmaltes epoxídicos	Pinturas epoxibituminosas
Agua corriente.....	Regular	Buena
Soluciones salinas.....	Buena	Buena
Soluciones de álcalis:		
a) Hidróxido de sodio diluido.....	Buena	Buena
b) Hidróxido de sodio concentrado.....	*	Buena
c) Hipoclorito de sodio.....	Buena	Buena
d) Detergentes.....	Regular	Buena
Soluciones ácidas:		
a) Acido clorhídrico diluido.....	Regular	Buena
b) Acido clorhídrico concentrado.....	*	Buena
c) Acido sulfúrico diluido.....	Regular	Buena
d) Acido sulfúrico concentrado.....	*	Buena
Disolventes:		
a) Alcohol etílico.....	Buena	Buena **
b) Hidrocarburos alifáticos (kerosene, naftas, agua- rrás mineral, etc.).....	Buena	Buena **
c) Hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, xile- no).....	Buena	Buena **
d) Cetonas, acetatos.....	Regular	Regular
Aceites y grasas vegetales o minerales.....	Buena	Buena

* No aconsejables; ** El líquido colorea en su contacto.

TABLA II. COMPOSICION DE LAS PINTURAS EPOXIBITUMINOSAS

	A	B
<i>Materias volátiles, %:</i>		
de la base.....	21	27
del complemento.....	45	41
<i>Contenido de sólidos, %:</i>		
de la base.....	79	73
del complemento.....	55	59
<i>Composición de los sólidos, %:</i>		
Resina epoxídica.....	44	26
Bitumen (coal-tar pitch).....	28	38
Materiales de carga.....	28	36
<i>Tipo de agente de curado:</i>	amina	amina
<i>Tiempo de secado:</i>		
al tacto, minutos.....	35	95
duro, horas.....	5	6

PARTE EXPERIMENTAL

Las experiencias fueron realizadas sobre paneles colocados en balsa experimental de Mar del Plata, durante el período comprendido entre agosto de 1976 y noviembre de 1977 (15 meses).

Se utilizaron dos pinturas epoxibituminosas, que se identificaron con las letras A y B y cuyas características de composición se indican en la tabla II.

Las pinturas intermedias se formularon manteniendo constante la composición del ligante en lo referente al tipo y contenido de resina y plastificante (tabla III). Las muestras se diferencian en la composición del pigmento, habiéndose utilizado aluminio "no leafing" y óxido férrico solos o mezclados en distintas proporciones.

Las pinturas de línea de flotación fueron preparadas empleando caucho clorado de 10 cP y con diferentes relaciones resina/plastificante (10/1, 6/1, 4/1); se pigmentaron con dióxido de titanio y barita (tabla IV). La elección del color blanco se realizó con el objeto de detectar fácilmente la aparición de óxido sobre la superficie pintada.

En carena se empleó una pintura antiincrustante formulada con caucho clorado 20 cP, colofonia (Rosin WW) y un plastificante y pigmentada con óxido cuproso, arseniato mercurioso y óxido de cinc (tabla IV).(7).

Las pinturas mencionadas precedentemente se aplicaron sobre chapas de acero de bajo tenor en carbono, de 1,5 mm de espesor, arenadas a blanco. Los esquemas de pintado ensayados se indican en la tabla V.

En todos los casos el pintado se efectuó a pincel, con 24 horas de secado entre manos. La inmersión se realizó a los siete días de haberse aplicado la última capa de pintura epoxibituminosa, con el objeto de asegurar el correcto curado del revestimiento.

El comportamiento anticorrosivo de los esquemas ensayados fue evaluado de acuerdo con una escala de grados de oxidación elaborada en base a fotografías testigo (8). Dichos grados son: 0 (nada); 1 (muy poco); 2 (poco); 3 (regular); 4 (mucho) y 5 (panel totalmente oxidado).

Se considera que cumplen con el ensayo aquellas muestras que presentan valores no mayores de 2 (poco). La observación se realizó sobre la chapa luego del ensayo y de eliminar la pintura con un removedor adecuado.

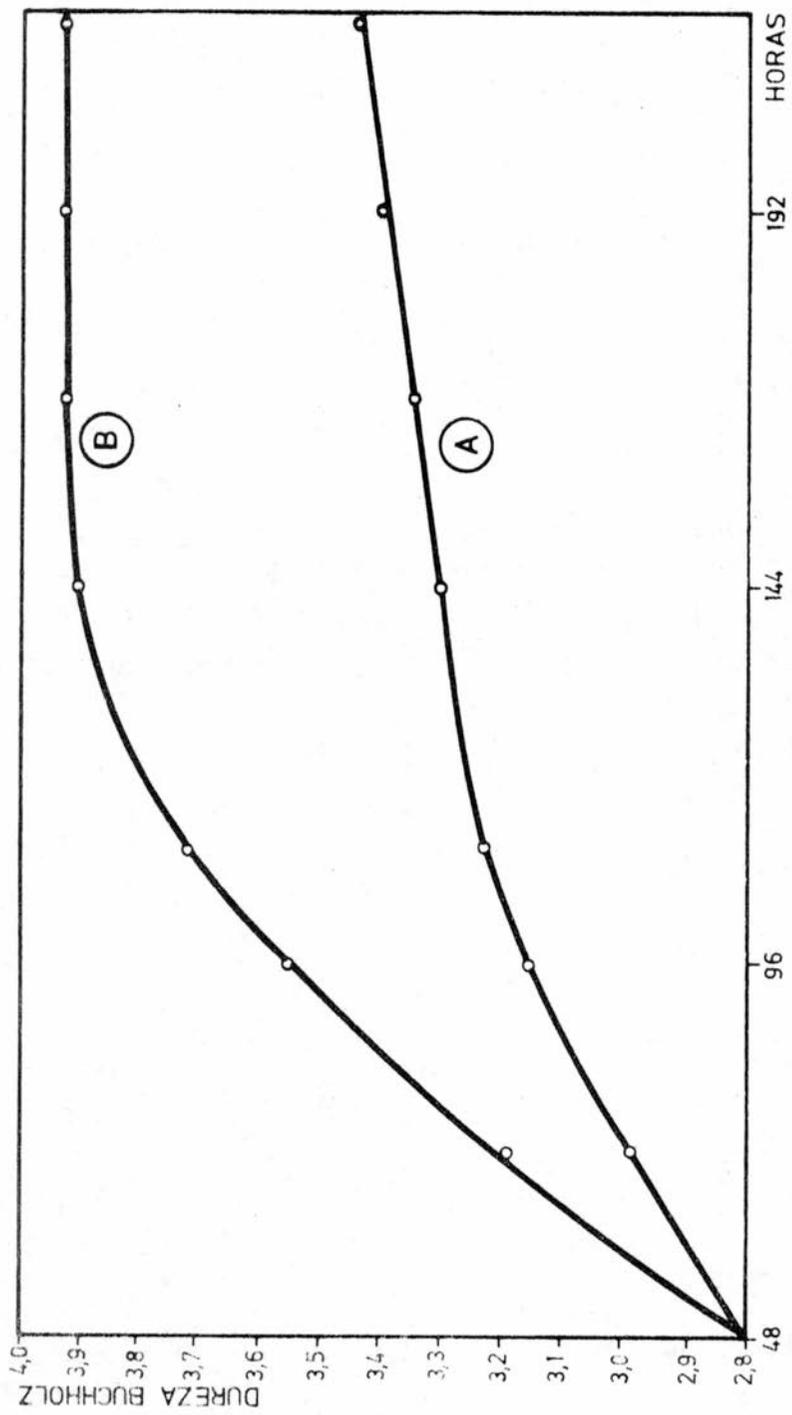


FIGURA 1 - VARIACION DE LA DUREZA BUCHHOLZ EN FUNCION DEL TIEMPO DE CURADO.

TABLA I II. COMPOSICION DE LAS PINTURAS INTERMEDIAS

(g/100 g de pintura)

	I1	I2	I3	I4	I5
<i>Composición de la pintura:</i>					
Pigmento.....	26,9	24,3	22,6	21,0	19,3
<i>Vehículo:</i>					
Sólidos (ligante).....	28,3	28,3	28,3	28,3	28,3
Disolventes y diluyentes....	44,8	47,4	49,1	50,7	52,4
<i>Composición del pigmento:</i>					
Oxido férrico artificial.....	-	4,6	9,2	13,8	18,4
Aluminio "no leafing".....	26,0	18,8	12,5	6,3	-
Oxido de cinc.....	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
<i>Composición del vehículo:</i>					
Caucho clorado 20 cP.....	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2
Plastificante.....	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1
Solventes y diluyentes.....	44,8	47,4	49,1	50,7	52,4

TABLA IV. COMPOSICION DE LAS PINTURAS DE TERMINACION

(g/100 g de pintura)

Pinturas	LF	LF-1	LF-2	AF
<i>Composición del pigmento:</i>				
Dióxido de titanio.....	22,8	22,1	21,1	-
Barita.....	16,4	15,1	15,6	-
Oxido cuproso.....	-	-	-	45,7
Arseniato mercurioso.....	-	-	-	10,0
Oxido de cinc.....	-	-	-	4,5
<i>Composición del vehículo:</i>				
Caucho clorado 10 CP.....	17,2	17,2	17,2	-
Caucho clorado 20 CP.....	-	-	-	5,7
Rosin WW.....	-	-	-	5,8
Aditivos.....	3,6	4,9	6,2	3,3
Solventes y diluyentes...	40,0	40,7	39,9	25,0

Los ensayos de control de calidad de las dos muestras citadas se efectuaron de acuerdo con lo indicado en la norma IRAM 1197; la dureza de la película de las pinturas A y B se efectuó aplicando el método de Buchholz (Norma DIN 53153).

DISCUSION DE RESULTADOS

El objetivo fundamental del presente trabajo es el de establecer la influencia del *pretratamiento de la superficie metálica* y del *esquema de pintado* elegido, cuando se aplican sistemas protectores que, como en este caso, actúan por *efecto de barrera* e involucran pinturas epoxibituminosas.

En las construcciones navales nuevas y en todas aquellas embarcaciones donde la capacidad operativa debe mantenerse por lapsos prolongados, es necesario aplicar una *imprimación que contenga pigmentos inhibidores* o un *acondicionador de superficies* ("metal conditioner" o "wash primer") que complemente dicho efecto.

El excelente poder inhibidor que se obtiene por el uso de "wash primer" se debe a que, una vez aplicado en muy bajos espesores (máximo 10 micrones), se forman compuestos complejos que actúan pasivando dicha superficie y mejorando la adherencia del resto del sistema.

Lo expuesto precedentemente queda confirmado por el análisis de los resultados obtenidos en los paneles de balsa experimental luego de 15 meses de inmersión.

Para el caso de los esquemas utilizados en *línea de flotación*, los mismos se resumen en la tabla VI, donde se indican los valores máximos de oxidación observados para cada una de las muestras.

No se encuentran diferencias en el comportamiento del sistema, cuando sobre la muestra epoxibituminosa A se aplican pinturas intermedias de diferente composición. Se alcanza un grado de oxidación máximo de 1 (muy poco) para las muestras I₃ (línea de flotación LF y LF-1), I₁ e I₄ (línea de flotación LF-1) y de 2 (poco) para las muestras I₄ e I₅ (línea de flotación LF) y para I₂ (línea de flotación LF-1).

Con las muestra B, se obtienen valores máximos de 2 (poco) para las intermedias I₄ (línea de flotación LF-1 y LF-2) e I₅ (línea de flotación LF-1). La oxidación de los paneles restantes se sitúa entre 0 (nada) y 1 (muy poco); esto pone de manifiesto la *mayor capacidad anticorrosiva* del esquema n° 1 respecto al esquema n° 2, ya que para este último y en ambas muestras, el grado de oxidación lle-

TABLA V. ESPEORES DE PELICULA Y ESQUEMAS DE PINTADO UTILIZADOS EN CARENA Y EN LINEA DE FLOTACION

Esquema	Características	Espesor línea de flotación (μ)			Espesor carena (μ)				
		Fondo	Intermedia	Terminación	Total	Fondo	Intermedia	Terminación	Total
1	A + WP + 3 EB + 2 I + 2 T ...	295	45	190	530	285	45	100	430
2	A + 3 EB + 2 I + 2 T	290	45	190	525	280	45	75	400
3	A + WP + 2 EB + 2 T	185	-	180	365	-	-	-	-
4	A + 2 EB + 2 T	180	-	180	360	-	-	-	-
5	A + WP + 2 EB + 1 I + 2 T....	-	-	-	-	185	25	95	305
6	A + 2 EB + 1 I + 2 T	-	-	-	-	180	25	95	300

Clave de la tabla: A, arenado; WP, "wash primer" vinílico; EB, pintura epoxibituminosa; I, pintura intermedia; T, pintura de terminación (línea de flotación o antiincrustante, según corresponda); el número que se antepone a dicha abreviatura corresponde al de manos aplicadas.

ga a valores que van desde 3 (regular) hasta 4 (mucho). La diferencia entre ambos reside en el tratamiento de superficie realizado: arenado y pintado con "wash-primer" vinílico en el primero (fig. 2) y solamente arenado en el último.

La evaluación de los paneles protegidos con el esquema n° 3 confirma estos resultados y permite establecer la diferente calidad de las pinturas epoxibituminosas ensayadas. La muestra B alcanza un grado de ataque máximo de 1 (muy poco) en comparación con el obtenido para la muestra A, que es de 3 (regular) con terminación LF y LF-2, mientras que dicho valor asciende a 5 (totalmente oxidado) para la terminación LF-1.

Estos resultados indican que el poder protector de este esquema es comparable al que se consigue utilizando el n° 1, aún cuando tiene menor espesor de película (esquema n° 1, 530 micrones; esquema n° 3, 365 micrones), debido a que se ha aplicado una mano menos de pintura epoxibituminosa y a la ausencia de intermedia.

Queda claramente establecido que la composición de la pintura intermedia no influye sobre los resultados, ya que se obtienen valores similares para aquellos esquemas que tienen aplicados productos a base de un pigmento inerte (como es el óxido férrico) o los que contienen un pigmento laminar (aluminio). Este último se introduce en la formulación para aumentar la impermeabilidad del sistema cuando el mismo es sometido a condiciones de inmersión parcial (línea de flotación) o total (carena).

El uso de pinturas intermedias se justifica teniendo en cuenta la forma en que actualmente se trabaja en la industria naval, donde el pintado se realiza a medida que avanza las etapas de construcción del casco (8). En esas condiciones la pintura epoxibituminosa está expuesta a la intemperie durante un lapso prolongado, lo que reduce la adherencia de las manos sucesivas y permite la acción agresiva de la luz solar, que deteriora la película y produce tizado. La pintura intermedia protege el revestimiento epoxibituminoso y lo preserva de la acción mencionada y constituye, además, una excelente base para la aplicación de la pintura antiincrustante.

Comparando los resultados del esquema n° 3 con los del esquema n° 4 surge claramente la importancia que tiene el empleo de "wash-primer" vinílico como pretratamiento de superficie. La muestra B, que tiene un comportamiento excelente en el primer caso (oxidación 1, muy poco) (fig. 3), pasa a valores de 4 (mucho) cuando se la emplea en el esquema n° 4 como consecuencia de que la misma fue aplicada en este último caso directamente sobre la chapa arenada.

Las variantes introducidas en la relación resina-plastificante (10/1, 6/1 y 4/1) para las pinturas de línea de flotación, no influyen sobre el comportamiento del esquema, al obtenerse resultados similares en todos los casos, ya que no se modifica significativamente la permeabilidad del sistema y tampoco, en consecuencia, el efecto de "barrera".

TABLA VI. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS REALIZADOS CON LAS PINTURAS EPOXIBITUMINOSAS A Y B
A NIVEL DE LÍNEA DE FLOTACIÓN-GRADO DE OXIDACIÓN, ESCALA 0-5

	Línea de flotación LF		Línea de flotación LF-1		Línea de flotación LF-2	
	A	B	A	B	A	B
1. Con pintura intermedia:						
Esquema 1: I-1	3	0	1	0	3	1
I-2	3	1	2	1	3	1
I-3	1	0	1	1	3	1
I-4	2	1	1	2	3	2
I-5	2	1	3	2	3	1
Esquema 2:						
I-1	3	3	3	3	3	3
I-2	3	3	3	3	3	3
I-3	3	3	3	3	3	3
I-4	3	4	3	3	3	3
I-5	3	4	5	3	3	3
2. Sin pintura intermedia:						
Esquema 3: -	3	1	5	1	3	1
Esquema 4: -	3	3	3	3	3	3

Este parámetro no varía la resistencia mecánica de la película de pintura de terminación, ya que la abundante fijación de fouling observada a este nivel no produjo deterioro de la misma. La dureza de la cubierta que proporcionan las tres muestras es suficiente como para resistir la acción de raspado que tiene lugar cuando con una espátula se remueven los organismos calcáreos firmemente adheridos.

Se ha observado cambio en el color del "film", que se fue oscureciendo paulatinamente en la parte emergida del panel. La composición de las pinturas empleadas no permite suponer alteración de ninguno de sus componentes. Este efecto, que se aceleró durante el verano (es decir en el período diciembre-marzo), debe atribuirse a migración del bitumen desde la pintura epoxibituminosa a través de la intermedia hasta llegar a la pintura de línea de flotación, debido a la acción de la luz solar (fracción infrarroja), que calienta la superficie.

Lo expuesto precedentemente fue confirmado mediante la realización de dos ensayos adicionales: uno de envejecimiento acelerado durante 240 horas (Weather Ometer Atlas XW Sunshine Arc), sometiendo los paneles a la acción de la luz de arco, con elevación de temperatura y choque térmico por pulverización con agua y un ensayo de calentamiento exclusivamente, donde paneles similares se colocaron en una estufa a 60°C durante un lapso similar al anteriormente mencionado.

En ambos casos se reprodujo la alteración observada en servicio. De ello se deduce que el parámetro fundamental que provoca la aparición de dicha falla es el aumento de la temperatura.

Los resultados obtenidos en los *ensayos de carena* (tabla VII) son similares a los de línea de flotación. El mejor comportamiento corresponde también a los esquemas con "wash primer" vinílico (n° 1 y n° 5) (fig. 4). Se ha observado ampollado de la película de pintura epoxibituminosa A en los paneles protegidos con los esquemas n° 2 y n° 6, lo que confirmaría que posee un efecto protector inferior al que se obtiene con la muestra B en estas condiciones de servicio (fig. 5).

El ampollado a que se hace mención está determinado por problemas de permeabilidad, absorción de agua y distensión de la película. La formación de ampollas es índice de un fenómeno osmótico, que permite la llegada del electrolito a la interfase película/sustrato, por transporte del mismo a través del "film". Su presencia en dicha interfase reduce la adhesión de la película a valores tales que permiten la formación de ampollas (9).

La dureza final del revestimiento depende del grado de curado que se alcance. El estudio de los mecanismos involucrados indica que el curado comienza en varios puntos separados de la película, con formación inicial de cadenas lineales y ramificadas y avanza con mayor o menor rapidez (en función de la temperatura ambiente) hasta que se forma un polímero, con entrecruzamiento de cadenas.

TABLA VII. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS REALIZADOS CON LAS PINTURAS EPOXIBITUMINOSAS A Y B EN PANELES DE CARENA-GRADO DE OXIDACION, ESCALA 0-5

Esquema n°	Pintura epoxi- tuminosa	Paneles sin pin- tura intermedia		Paneles con pintura intermedia				
		I-1	I-2	I-3	I-4	I-5		
1	A	1	1	1	1	1	1	1
	B	1	0	1	1	0	1	0
2	A	3 (*)	3 (*)	5 (*)	3 (*)	3 (*)	3 (*)	3 (*)
	B	3	3	2	2	2	2	2
5	A	1	0	1	1	1	1	1
	B	1	0	1	1	1	1	1
6	A	3 (*)	3 (*)	5 (*)	3 (*)	3 (*)	3 (*)	3 (*)
	B	3	2	3	2	3	2	2

(*) Panel con ampollado.

Se debe considerar la existencia de dos fenómenos asociados: la *conversión* (desaparición de grupos reactivos) y el *entrecruzamiento* (red tridimensional), que determinan las propiedades finales de resistencia del revestimiento (10).

Con el objeto de establecer el grado de curado de cada una de las muestras se evaluó su dureza por el método de Buchholz. La pintura epoxibituminosa B alcanza su valor máximo a los 7 días de aplicada (fig. 1), obteniéndose valores inferiores para la muestra A al cabo del mismo lapso; esta última continúa modificando su dureza luego de las 264 horas. Es particularmente importante este aspecto, ya que un curado incompleto puede dar lugar a un proceso de inhibición más rápido del "film" y mayor pasaje de electrolito. Al no poseer la película alta resistencia se hace factible la distensión del recubrimiento y la formación de ampollas ya mencionada.

Es importante hacer resaltar algunas consideraciones de tipo económico que surgen como consecuencia del presente estudio. En primer lugar tanto en línea de flotación como en carena se han obtenido resultados similares para los esquemas n° 1, n° 3 y n° 5, aplicándose para estos dos últimos 125 micrones menos de espesor en ambos casos, al eliminarse las dos manos de pintura intermedia (esquema n° 3) o una mano de pintura epoxibituminosa y una de intermedia (esquema n° 5).

En segundo término, mencionaremos que el arenado de la superficie metálica debe realizarse siempre antes de aplicar un revestimiento epoxibituminoso, para mejorar la adhesión de la pintura al sustrato. La aplicación de una mano de "wash-primer" vinílico es aconsejable pues aumenta el poder protector del esquema y no incrementa en forma considerable los costos, ya que éstos se compensarán por el empleo de menor cantidad de pintura epoxibituminosa y en consecuencia se ahorrará mano de obra de aplicación.

Finalmente, dado que la capacidad anticorrosiva y el efecto de barrera del sistema depende del tipo de pretratamiento utilizado y de la calidad de la pintura epoxibituminosa empleada, no se justifica el uso de pinturas intermedias basadas exclusivamente en aluminio como pigmento (muestra I₁) ya que su costo es mayor que el de las formulas con óxido férrico (muestra I₅).

El desarrollo tecnológico actual en lo relativo a protección de superficies hace que resulte posible elaborar pinturas intermedias a base de pigmentos inertes que poseen excelentes propiedades de resistencia a la intemperie y que cumplen satisfactoriamente con las exigencias de una condición de inmersión parcial o total.

CONCLUSIONES

1. El uso de "wash-primer" vinílico como pretratamiento incre-

menta el poder protector anticorrosivo de los esquemas a base de pinturas epoxibituminosas, introduciendo una acción de pasivación del metal que se suma al efecto de barrera de la pintura. Esto es particularmente importante en todos aquellos casos en que se produce deterioro de la película por acción mecánica.

2. La adherencia de la pintura epoxibituminosa es similar sobre superficie arenada y sobre chapa arenada con posterior pretratamiento.

3. El espesor total de película aconsejable para el sistema oscilaría alrededor de 300 micrones para carena y de 400 micrones para línea de flotación. El espesor mínimo correspondiente a la pintura epoxibituminosa sería de 180-200 micrones.

4. El empleo del mencionado pretratamiento o de pinturas intermedias altamente resistentes al agua permite realizar una importante economía al posibilitar la reducción del espesor de la película de pintura epoxibituminosa.

5. El fenómeno de migración de betún sólo afecta el aspecto decorativo en colores diferentes al negro, pero no influye sobre la resistencia mecánica y resistencia al agua de las pinturas para línea de flotación.

BIBLIOGRAFIA

1. Payne H. F.- Organic Coatings Technology, Vol. II. J. Wiley & Sons, New York, 1961.
2. Potter W. G.- Epoxide Resins. The plastics Institute, London Iliffe Books, 1970.
3. Fancutt F. et al.- Protección por pintura de estructuras metálicas. Editorial Blume. Madrid, 1971.
4. Pinilla A.- Revestimientos de gran espesor de base bituminosa. Corrosión y Protección, 3 (3), 17, 1972.
5. Rascio V. et al.- Protección de superficies metálicas. CIDEPINT, Serie III, Manuales Científicos, n° 1, 1977.
6. Debber T.- Epoxy/Coal-tar high performance coatings. Paint Manufacture, May, 1965.
7. Rascio V. et al.- Contribución al estudio del comportamiento de pinturas antiincrustantes. VIII. Formulaciones con vehículo a base de caucho clorado. LEMIT-ANALES, 3-1975, 161.
8. Caprari J. J.- Informe final al CONICET. Beca de Intercambio, 1977 (inédito).
9. Brunt N. A.- Blistering of paint film layers, as an effect of swelling by water. J. Oil Col. Chem. Assoc., 47, 31, 1964.
10. Lee H. & Neville K.- Handbook of epoxy resins. Mc Graw-Hill Books Co., New York, 1967.

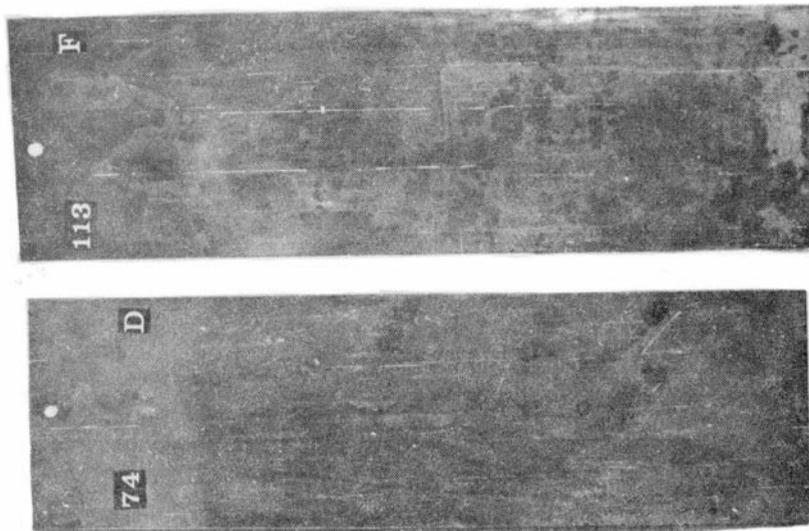


Fig. 2.- Paneles de línea de flotación, muestra B: esquema n° 1 (izquierda), con pretratamiento (oxidación 1) y esquema n° 2 (derecha), aplicación sobre superficie arenada (oxidación 4)

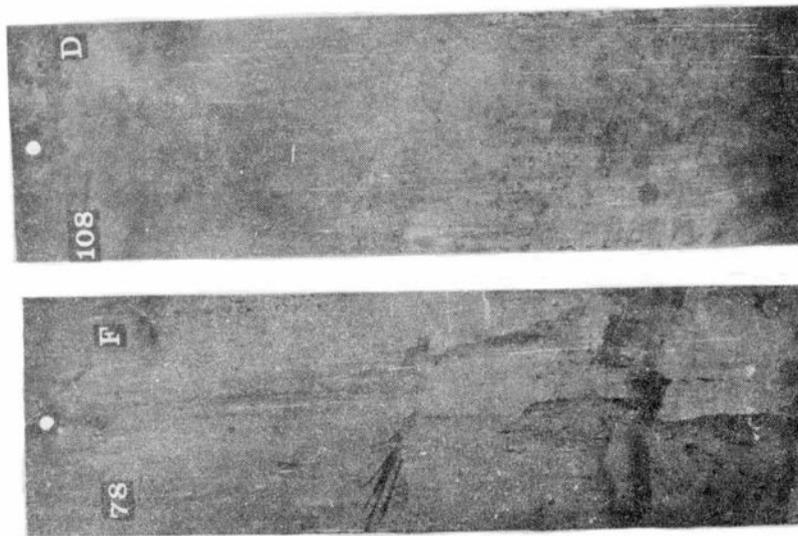


Fig. 3.- Paneles de línea de flotación, muestra B: esquema n° 3 (izquierda), con pretratamiento (oxidación 1) y esquema n° 4 (derecha), aplicación sobre superficie arenada (oxidación 4)

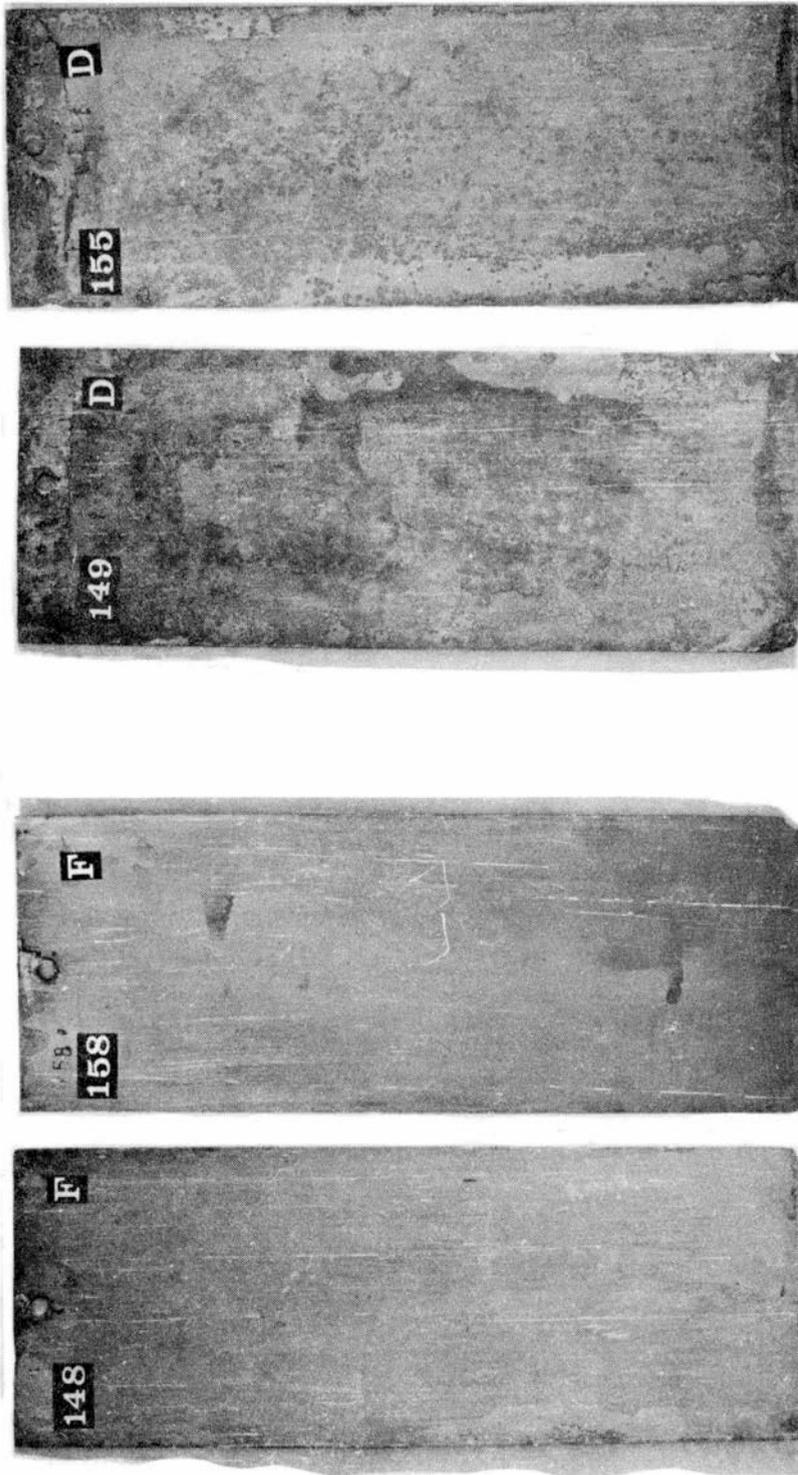


Fig. 4.- Paneles de carena, muestra B; esquema n° 1 (izquierda) y esquema n° 5 (derecha), ambos con pretratamiento; oxidación 0 en ambos casos

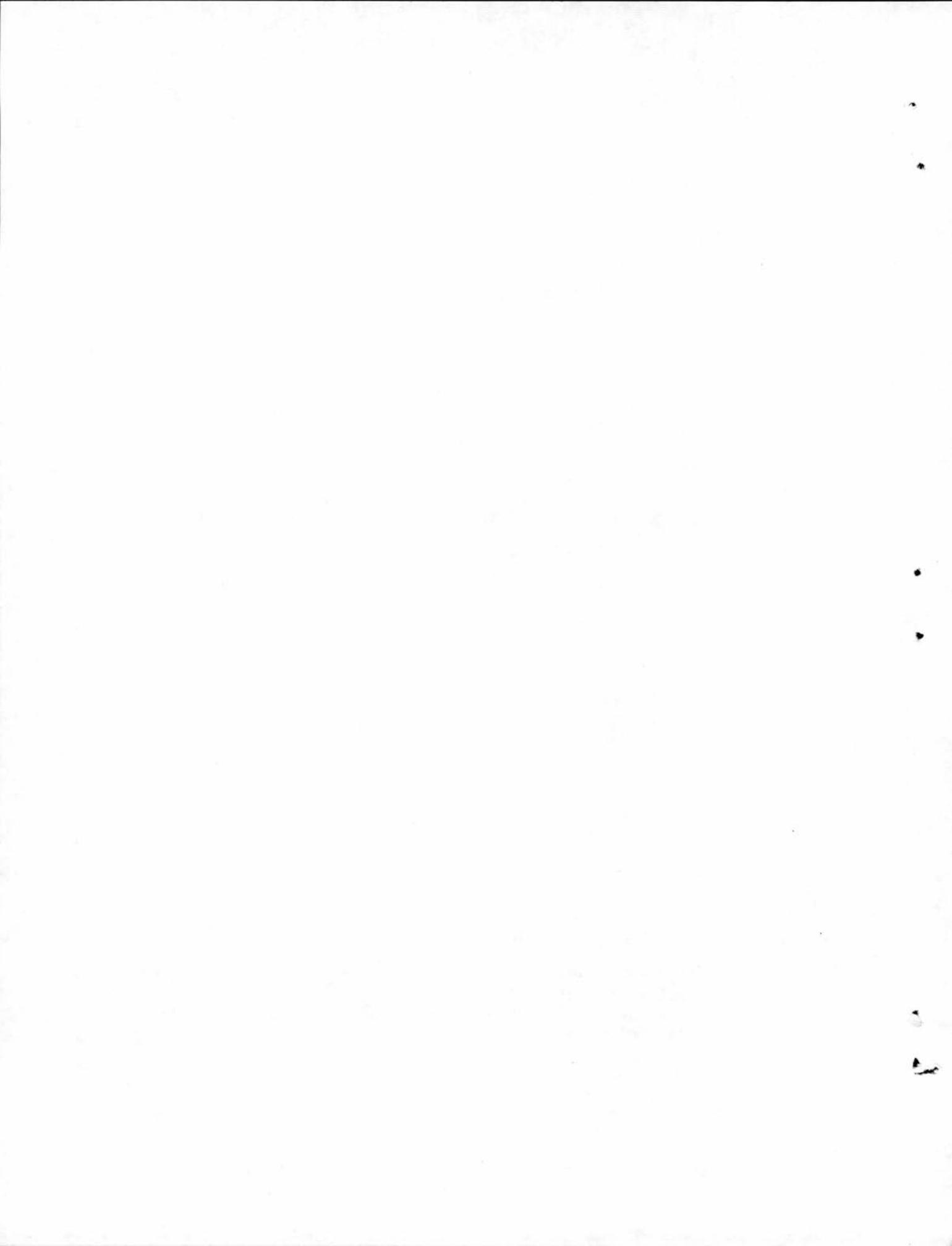
Fig. 5.- Aspecto que presenta el panel de base en el caso de los esquemas n° 2 (izquierda) y n° 6 (derecha); el ampollado del sistema protector ha provocado la oxidación total del metal

PROPIEDADES ELASTICAS DE
PELICULAS DE BARNIZ*

DR. WALTER O. BRUZZONI**, ING. QUIM. RICARDO ARMAS
E ING. QUIM. ALBERTO AZNAR

* Trabajo realizado con el aporte económico de los organismos patrocinantes del Centro.

** Responsable del Area Propiedades Fisicoquímicas de Películas de Pintura del CIDEPINT.



SUMMARY*

Both the elastic properties and the permeability or water absorption characteristics have always been two factors of fundamental importance and they must be borne in mind to judge the quality of a protective coating. The elastic characteristics are connected with the capacity that each film has to accompany the substrate in the dilatations and contractions that it suffers due to the thermic changes. The importance of this property lies on the fact that it determines the ability to resist checking, cracking, loss of adhesion, etc.

The elastic properties of an organic coat are closely related to the material composition. The aim of this work is to study in a laboratory scale the formulation parameters that influence on the elasticity and to make measurements with different techniques in order to establish a correlation between these results and those obtained in service.

The varnish samples were prepared in the laboratory using four alkyd resins to which were incorporated 10, 20 and 30 per cent (W/W) of a phenolic resin, to obtain products of different elasticity. The solid content was adjusted to 50 % with solvents.

The following tests were done: bended of the specimen on a cylindrical mandrel and on a conical mandrel, Erichsen cupping test, impact test, tensile elongation, permeability and outdoor exposition.

Some conclusions may be inferred from the work done:

a) The incorporation of variable quantities of a phenolic resin to alkyd varnishes produces a reduction in the elastic properties of the film in direct function to the incorporated proportion.

b) The varnish samples with great elastic characteristics erode in the outdoor exposure more rapidly than those of moderate elasticity. This fact must be associated with its greater water absorption capacity.

c) The test of bending the film on a cylindrical mandrel in accordance with the IRAM 1 068 Specification and the Hart impact test, give results that do not keep relation with those obtained in service. Both tests correspond to methods that use a high elongation speed.

d) The tests related to moderate elongation speeds (conical mandrel, cupping test and tensile elongation) produce results that may be associated with those of the outdoor exposition.

e) The elongation percentages obtained with the conical mandrel

test on an aged film (between 8 and 13 %) related to permeability values by water diffusion (550 and 700 g/m²h) gave varnish formulations which are suitable for exterior exposition with a durability higher than 18 months. It is possible to arrive at similar conclusions if the depth's values of Erichsen cupping test of 1.5 to 2 mm on aged films are considered. The same securities are given by the tensile elongation values on normal films between 25 and 35 percent or on aged films between 10 and 15 per cent.

The elastic properties of an organic coat are closely related to the material composition. The aim of this work is to study in a laboratory scale the formulation parameters that influence on the elasticity and to make measurements with different techniques in order to establish a correlation between these results and those obtained in service.

The varnish samples were prepared in the laboratory using four alkyd resins to which were incorporated 10, 20 and 30 per cent (W/W) of a phenolic resin, to obtain products of different elasticity. The solid content was adjusted to 50 % with solvents.

The following tests were done: bend of the specimen on a cylindrical mandrel and on a conical mandrel, Erichsen cupping test, impact test, tensile elongation, permeability and outdoor exposition.

Some conclusions may be inferred from the work done:

a) The incorporation of variable quantities of a phenolic resin to alkyd varnishes produces a reduction in the elastic properties of the film in direct function to the incorporated proportion.

b) The varnish samples with great elastic characteristics erode in the outdoor exposure more rapidly than those of moderate elasticity. This fact must be associated with the greater water absorption capacity.

* Bruzzoni W. O., Armas R. and Aznar C. A. - Elastic properties of varnish films. CIDEPINT-ANALES, 1979, 247-271.

INTRODUCCION

Las propiedades elásticas junto con las características de permeabilidad o absorción de agua, han constituido siempre dos factores de fundamental importancia para ser tomados en consideración cuando se trata de juzgar la calidad de un revestimiento. La influencia de la permeabilidad ya ha sido estudiada en un trabajo anteriormente publicado (1).

Las características elásticas están asociadas con la capacidad que tiene la película de acompañar al sustrato en las dilataciones y contracciones que éste experimente por efecto de cambios térmicos y su importancia radica en que esa propiedad determina la aptitud de resistencia al cuarteado, agrietado y desprendimiento.

El término flexibilidad es muy empleado en la industria de la pintura aún cuando no existe una definición terminante del vocablo. Según Webster se expresa como la *capacidad de un material de ser doblado, torcido o arrollado, sin romperse, vuelva o no a su forma original*. Radi, en su glosario para la industria de las películas protectoras, refiriéndose al tema, dice que las pinturas y barnices al estado de película deberán tener suficiente elasticidad como para no cuartearse ni agrietarse por contracción del film o movimiento del sustrato debido al envejecimiento o condiciones de servicio. La flexibilidad puede ser evaluada examinando el film desnudo por ensayo de elongación o por doblado de paneles pintados (2).

La falta de una definición precisa tal vez resida en el hecho de que la flexibilidad no es una propiedad simple, ya que para una película aplicada a un sustrato depende no sólo de la distensibilidad del film sino también de la adhesión de la película a la base. Una buena adhesión tiende a dar una mejor flexibilidad aparente que una mala adhesión.

La elongación puede medirse como una propiedad independiente sobre películas libres.

Los ensayos de laboratorio destinados a evaluar flexibilidad son severos debido a que se realizan sobre la película de pintura sin envejecimiento (como máximo se efectúan después de un horneado a 105-110°C). Es durante el envejecimiento en servicio donde, por pérdida de plastificantes ligeramente volátiles o por cambios químicos, que la película de pintura pierde elasticidad. Es por esta razón que resulta conveniente realizar los ensayos de flexibilidad luego de períodos variables de envejecimiento, especialmente si la película será aplicada sobre sustratos dimensionales inestables.

La flexibilidad no es una característica constante del film de pintura desde que esa propiedad se halla afectada por factores externos tales como humedad, temperatura y velocidad de elongación. De allí que resulte necesario acondicionar las probetas de ensayo entre límites de humedad y temperatura establecidos, antes de su ejecución (3) y además controlar la velocidad de elongación. En los métodos que usan mandriles resulta más difícil mantener una velocidad de elongación determinada que cuando se realizan ensayos de tracción sobre películas libres. Es de esperar entonces que ensayos ejecutados a diferentes velocidades arrojen resultados distintos para un mismo material. Los otros factores, humedad y temperatura, son más fáciles de controlar.

Las propiedades elásticas están íntimamente relacionadas con la composición del material. Se pretende en este trabajo estudiar en escala de laboratorio los parámetros de formulación que influyen en la elasticidad de películas orgánicas y a su vez efectuar las mediciones con diferentes técnicas y tratar de establecer correlación con los resultados de ensayos de exposición en servicio.

Se han elaborado en el laboratorio muestras de barnices, sobre la base de cuatro resinas gliceroftálicas, cuya diferente composición se indica en la tabla I. A dichas resinas se les incorporó resina fenólica pura no reactiva de manera de obtener muestras con 0, 10, 20 y 30 por ciento de resina fenólica. Teóricamente estas muestras deberían tener diferente elasticidad.

OBTENCION DE LAS MUESTRAS

Tres de las resinas alquídicas a la que se hizo referencia (muestras A, B y C) provienen de la industria nacional. La muestra D se preparó en el laboratorio de acuerdo con lo indicado en la bibliografía (4).

El contenido de resina fenólica de cada muestra se indica a continuación:

A-1	B-5	C-8	D-12	No contienen resina fenólica
A-2	B-6	C-9	D-13	Contienen 10 % de resina fenólica
A-3	B-7	C-10	D-14	Contienen 20 % de resina fenólica
A-4		C-11	D-15	Contienen 30 % de resina fenólica

La muestra B admite como máximo 20 % de resina fenólica. Por

arriba de este valor se produce gelificación. Esta resina está modificada con colofonia.

El contenido de sólidos de los barnices se llevó al 50 %, empleando como disolvente una mezcla de aguarrás mineral-tolueno.

Como agentes secantes se utilizaron naftenatos de plomo y de cobalto. Los valores de tiempo de secado se encuentran dentro de los límites establecidos en la norma IRAM 1068.

METODOS DE ENSAYO

Ensayo con mandril cilíndrico

Este ensayo está normalizado por ASTM (5) y por IRAM (6). Dichos métodos difieren en lo que respecta al espesor del panel de base y a las condiciones de humedad y temperatura de acondicionamiento de las probetas previo al doblado. En este caso se han adoptado los lineamientos del método IRAM. Este consiste en aplicar sobre panel de hojalata de 0,250 mm de espesor, lijado y desengrasado, una película de barniz y dejar secar en ambiente de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ y $65 \pm 5\%$ de HR durante 48 horas. Se dobla el panel apoyando la cara no pintada sobre mandril cilíndrico de 3 mm de diámetro, en un ángulo de 180° , en aproximadamente 1 segundo. Se examina la zona de curvado y se considera que la muestra ha pasado el ensayo si no se aprecia cuarteado, agrietado o desprendimiento cuando se observa con 10 X.

Otra forma de expresar las propiedades elásticas es como porcentaje de elongación de la película. Para ello se emplea un juego de mandriles (fig. 1) de diámetro decreciente, hasta aparición de cuarteado, la que se calcula mediante la fórmula siguiente:

$$\text{Elongación \%} = \frac{100 t}{2 r + t}$$

donde t = espesor del panel y
 r = radio del mandril

En realidad las elongaciones observadas son mayores que las calculadas y varían con el espesor de película y del panel.

Se ha practicado otro ensayo sobre probetas envejecidas durante 24 horas a $105\text{-}110^\circ\text{C}$, acondicionando luego en las condiciones indicadas durante 24 horas previo al doblado. Se realiza otro ensayo

similar pero efectuando el doblado a 5°C.

El espesor de película seca aplicado a los paneles de ensayo es de 25 micrones.

Los resultados de ensayo se consignan en la tabla II.

Ensayo sobre mandril cónico

La norma ASTM D522-68 (7) establece las condiciones de realización del ensayo.

Sobre paneles de acero de 0,8 mm de espesor se aplica la película de barniz en espesor uniforme de 25 micrones y en forma similar al ensayo anterior se acondiciona a la temperatura y humedad indicadas. Se fija el panel en el aparato (figura 2). Dos hojas de papel Kraft lubricadas con talco se deslizan entre la cara pintada y la barra flexora y se mantiene en posición con suave presión de la barra.

La palanca se mueve 180° a velocidad uniforme para doblar el panel aproximadamente 135° en 15 segundos. Se examina visualmente y se marca el límite de cuarteado de la película iniciado en el extremo pequeño del mandril y los resultados se expresan como elongación porcentual sin cuarteo haciendo uso de los gráficos n° 1 y n° 2.

Los resultados de este ensayo se consignan en la tabla III.

Ensayo de embutición (cupping test)

Consiste en provocar la embutición relativamente lenta del panel pintado mediante un punzón hemisférico hasta que se produce la rotura de la película. La técnica está descrita en la norma DIN 53 156 (8).

Los resultados se expresan como profundidad de penetración del punzón para producir cuarteado de la película (tabla IV). A mayor profundidad de penetración del punzón corresponde una mayor elongación de la película.

Ensayo de impacto

Se trata de ensayos de deformación rápida. Algunas técnicas se basan en la caída libre de una pesa de extremo hemisférico desde diferentes alturas hasta producir cuarteado de la película aplicada sobre panel metálico. La indentación puede realizarse por extrusión o intrusión. Los resultados se expresan generalmente en altura, considerando el peso mayor que no produce deterioro de la película.

Se ha empleado la técnica que utiliza el impactor Hart, con pa-

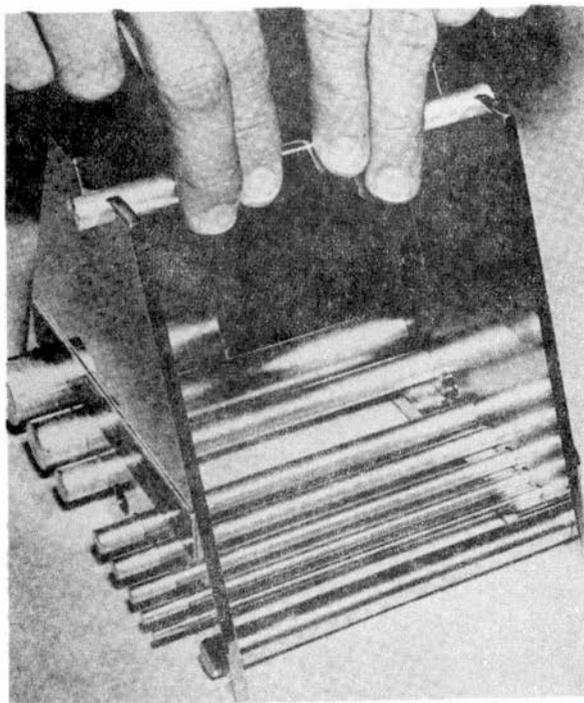


Figura 1.- Juego de mandriles cilíndricos

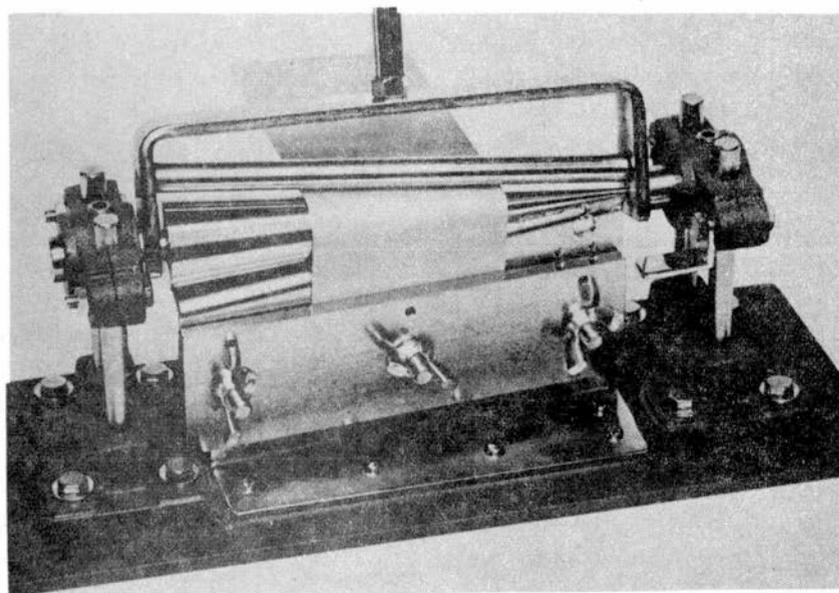


Figura 2.- Mandril cónico

neles de hojalata de 0,25 mm de espesor, lijados y desengrasados, sobre los que se aplican los barnices con un espesor de película seca de 25 micrones. Se dejan secar en posición horizontal durante 48 horas a 20°C y 65 ± 5 % de HR. Se coloca el panel sobre la base de caucho del aparato con la cara pintada en contacto con ella y se deja caer una pesa de 500 g que describe un ángulo de 90° desde una altura de 30 cm.

Un ensayo similar se efectuó sobre paneles preparados de la misma manera pero que previamente fueron envejecidos a 105-110°C durante 24 horas. Se repitió el procedimiento aplicando las películas de barniz sobre paneles de acero de 0,5 mm de espesor.

Los resultados obtenidos se consignan en la tabla V.

Ensayo de elongación por tracción

La elongación se determina sobre películas libres en condiciones establecidas de temperatura, humedad y velocidad de elongación, por la influencia que tienen estas variables sobre los resultados. Estos resultados se expresan en forma porcentual respecto a la longitud original de la probeta.

El ensayo se ha llevado a cabo sobre películas libres de 30 micrones de espesor a la temperatura de 20°C y 65 ± 5 % de HR, con una velocidad de estiramiento de 6 cm/min, y sobre películas envejecidas previamente durante 24 horas a 105-110°C. La técnica utilizada para la obtención de estas películas ha sido descripta en un trabajo anterior.

Los resultados se consignan en la tabla VI y representan el promedio de valores que no varían en más del 15 %.

Ensayo de exposición a la intemperie

Se efectuó empleando paneles de madera de cedro estacionada, de 20 x 30 cm x 1,5 cm de espesor. Los mismos fueron cepillados y lijados, se aplicó a pincel una mano de barniz diluido (con 20 % de aguarrás-tolueno) y luego, con intervalo de 24 horas entre manos, se aplicaron sucesivas capas de barniz, hasta alcanzar un espesor de película seca de 50 micrones. Los paneles se expusieron a la intemperie orientados al norte y con una inclinación de 45° respecto a la normal.

Los resultados de la observación luego de 18 meses de exposición se consignan en la tabla VII.

Ensayo de permeabilidad

En la tabla VIII se consignan los resultados del ensayo de

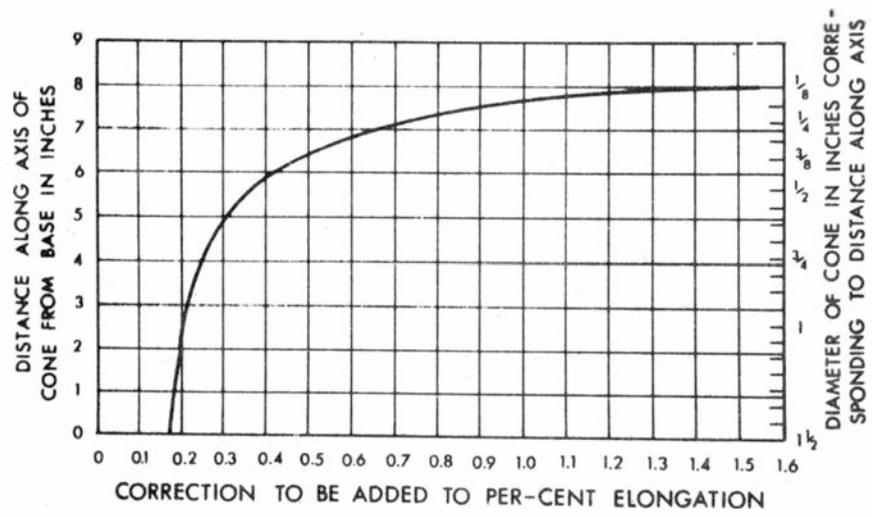


Gráfico n° 1

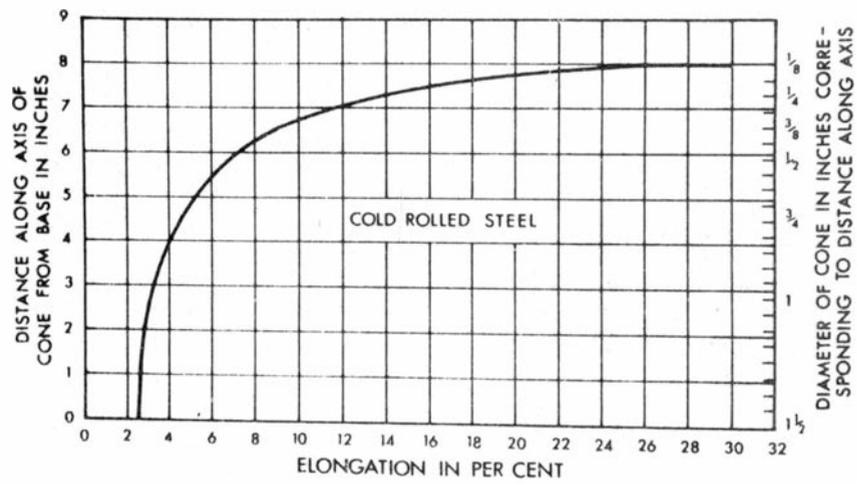


Gráfico n° 2

permeabilidad practicado por difusión de vapor de agua y empleando copas Gardner-Park. Este ensayo es el que ofrece la mejor correlación con los resultados del ensayo de exposición al exterior (1).

ANALISIS DE LOS RESULTADOS

Doblado sobre mandril cilíndrico (IRAM 1068)

Los resultados obtenidos en este ensayo (tabla II) para una elongación de 7,7 %, que es el valor calculado para las condiciones de ensayo, ponen de manifiesto que todos los barnices formulados satisfacen las condiciones exigidas cuando se trabaja sobre la película sin envejecer. Cuando se someten a envejecimiento y doblan a 20°C, como lo establece la norma IRAM 1068, no satisfacen el requisito las muestras que tienen incorporado 30 % de resina fenólica (barnices A-4, C-11 y D-15) y la muestra B-7, con 20 % de dicha resina. Cuando el doblado se efectúa a 5°C no cumplen el ensayo las restantes muestras que contienen 20 % de resina fenólica (A-3, C-10 y D-14).

Las muestras formuladas exclusivamente en base a resina alquídica y las que tienen incorporada resina fenólica en proporción del 10 % (A-1, B-5, C-8 y D-12; A-2, B-6, C-9 y D-13) cumplen las exigencias de la norma en todas las condiciones de envejecimiento y temperaturas de doblado.

Si se comparan estos resultados con los correspondientes a la exposición al exterior (tabla VII) se aprecia que las muestras de mayor elasticidad, indicadas en último término (las formuladas con resina alquídica y las modificadas con 10 % de fenólica) son las que presentan un apreciable desgaste superficial de la película en servicio. Son éstas también las muestras más permeables al vapor de agua (tabla VIII), con valores superiores de 1200 g/m²h. A la elevada permeabilidad de estas muestras debe atribuirse precisamente el deterioro que presentan durante la exposición al exterior dado que no se observan signos de cuarteado o agrietado en servicio, fallas éstas a las cuales debe relacionarse con las propiedades elásticas.

La norma IRAM 1068 establece que un barniz sintético debe soportar el ensayo de doblado en todas las condiciones indicadas sin cuarteado o agrietado y además debe satisfacer el ensayo de exposición a

la intemperie durante 12 meses sin presentar otras fallas que alteren significativamente el aspecto de la película. De acuerdo con los resultados de este trabajo puede apreciarse que esta técnica no permite diferenciar las muestras de bueno o regular comportamiento al exterior (A-3, C-11 y D-14; B-7 y C-10) de aquellas otras que presentan cuarteado (muestras A-4 y D-15) y que por tal causa tienen menor capacidad protectora.

Doblado sobre mandril cónico

Los resultados de la tabla III ponen de manifiesto que las películas de barnices sin envejecer satisfacen todas el ensayo y por lo tanto no puede tomarse éste en cuenta para establecer una referencia con respecto al comportamiento en servicio.

El ensayo practicado sobre películas envejecidas térmicamente, en cambio, permite realizar un ordenamiento, teniendo en cuenta el porcentaje de elongación que sufre la película de barniz y establecer así una correlación con los resultados de la exposición a la intemperie. Las muestras preparadas con resinas alquídicas únicamente y las modificadas con 10 % de resina fenólica (A-1, A-2, B-5, B-6, C-8, C-9, D-12 y D-13) son las que presentan mayor elongación, superior al 30 %. Las películas de las mismas se desgastan apreciablemente en servicio debido, como se dijo anteriormente, a su gran permeabilidad al agua.

Las muestras B-7 y C-10, que en uso real exhiben una regular pérdida de brillo, debido a alteración superficial, sin cuarteo, presentan valores de elongación comprendidos entre 17,4 y 30 %. Estas muestras tienen una permeabilidad al agua del orden de los 850 g/m²h.

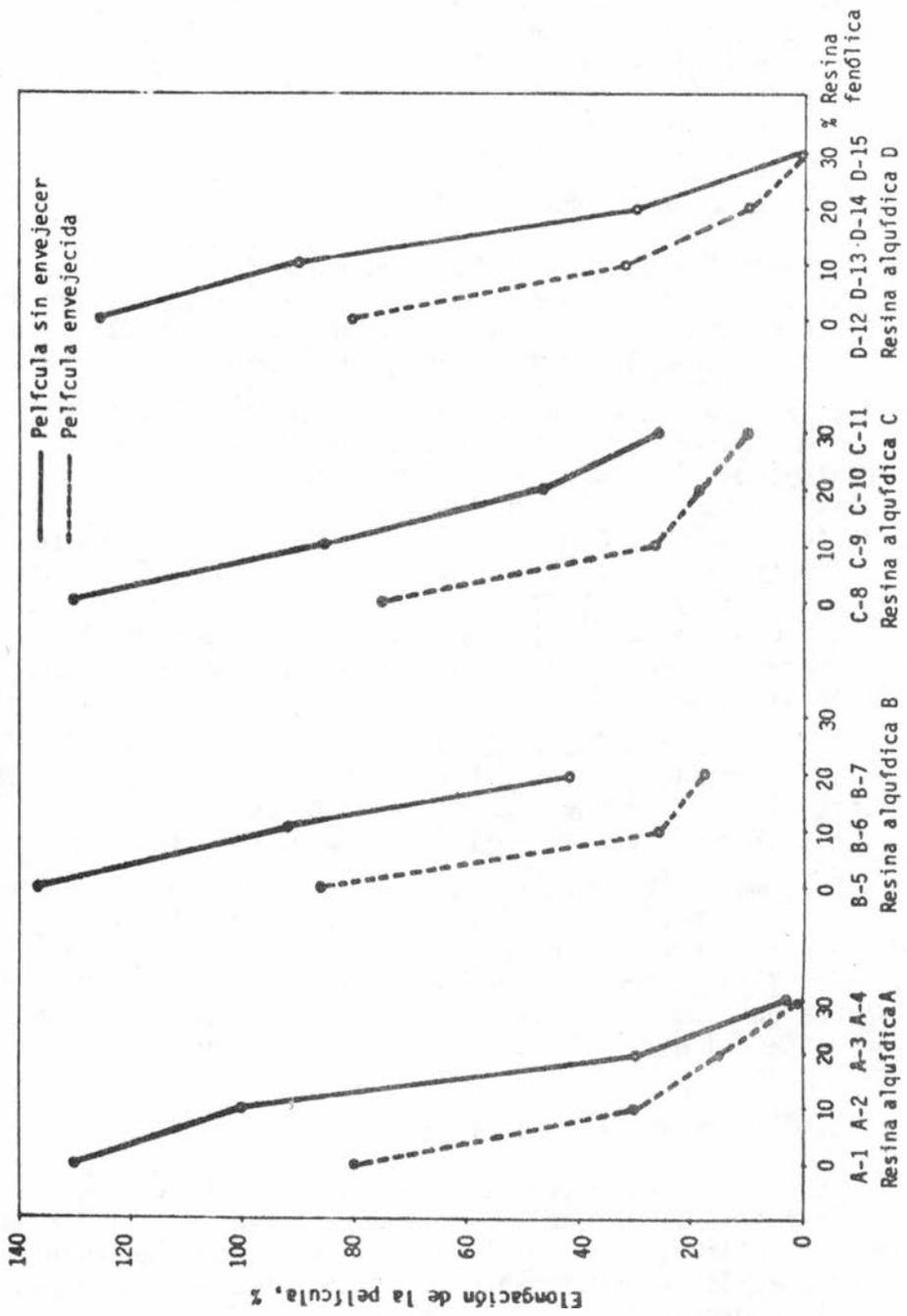
Finalmente las muestras que se han comportado satisfactoriamente en el ensayo al exterior luego de 18 meses (A-3, C-11 y D-14) presentan una elongación sobre película envejecida comprendida entre 8,2 y 13 % (su permeabilidad está comprendida entre 550-700 g/m²h), mientras que las que se cuartean en servicio presentan valores de elongación del orden del 3 % (absorción de agua, 450 g/m²h).

Ensayo embutición Erichsen

Los resultados presentados en la tabla IV vuelven a poner de manifiesto, al igual que los métodos anteriormente estudiados, que el ensayo practicado sobre películas sin envejecer no permite establecer el posible comportamiento de las muestras en servicio, ya que todos los valores obtenidos son del mismo orden.

Por el contrario los resultados correspondientes a paneles envejecidos ofrecen valores bien diferenciados para las distintas formulaciones. Se aprecia que las películas de barniz que sufren marcado desgaste durante la exposición al exterior (tabla VII, muestras A-1, A-2, B-5, B-6, C-8, C-9, D-12 y D-13) presentan valores de profundi-

CUADRO 1.- MODIFICACION DE LA ELONGACION POR TRACCION DE LA PELICULA DE BARNIZ EN FUNCION DEL ENVEJECIMIENTO Y DEL CONTENIDO DE RESINA FENOLICA



dad de embutición hasta cuarteado de la película, comprendidos entre 9,1 y 11,5 mm.

Las muestras que siguen en orden decreciente de alteración superficial en servicio con regular pérdida de brillo (muestras B-7 y C-10) cuarteán con una profundidad de embutición del orden de los 4 mm.

Los barnices de mejor comportamiento al exterior (A-3, C-11 y D-14) presentan valores de embutición entre 1,6 y 2 mm y los que cuarteán al exterior luego de 18 meses de exposición (A-4 y D-15) una profundidad de embutición del orden de los 0,5 mm.

Ensayo de impacto

Los resultados de ensayos realizados con impactor Hart sobre panel de hojalata o de hierro llevados a cabo tanto sobre película normal como envejecida (tabla V) no presentan correlación con los del ensayo en servicio (tabla VII). Los valores obtenidos no permiten diferenciar las muestras que se han comportado bien en el ensayo de exposición al exterior de aquellas que presentan distintas fallas al cabo de 18 meses.

Ensayo de elongación por tracción

Los resultados expuestos en la tabla VII pueden relacionarse con los del ensayo de exposición a la intemperie (tabla VII), tanto si se consideran los valores obtenidos sobre película normal como los correspondientes a películas envejecidas, según puede apreciarse a continuación:

Muestra	Película sin envejecer Elongación %	Película envejecida Elongación %	Comportamiento a la intemperie 18 meses
A-1 A-2 B-5 B-6 C-8 C-9 D-12 D-13	> 85	> 25	Desgaste marcado; total pérdida de brillo
B-7 C-10	46-42	18-19	Regular pérdida de brillo
A-3 C-11 D-14	26-30	10-15	Satisfactorio

Muestra	Película sin envejecer Elongación %	Película envejecida Elongación %	Comportamiento a la intemperie 18 meses
A-4 D-15	2	0	Regular cuarteado (reducción de su capacidad protectora)

De acuerdo con este ordenamiento cabría fijar como límites adecuados de elongación de una película de barniz, a fin de lograr buena resistencia para uso exterior, entre 25 y 30 % para material no envejecido y entre 10 y 15 % para película envejecida.

Dado que el ensayo se realiza sobre película libre, en una especificación deberá relacionarse el mismo con otro que establezca los requisitos de adhesión a un sustrato.

De todos los métodos empleados éste es el único que permite predecir el comportamiento de un barniz al exterior trabajando sobre la película sin envejecer. En el cuadro 1 se observa claramente la modificación que experimenta la elongación por tracción de la película de barniz en función del envejecimiento y del contenido de resina fenólica.

CONCLUSIONES

1. La incorporación a barnices tipo alquídico de cantidades variables de resina fenólica produce una reducción en las propiedades elásticas de la película, en función directa de la proporción incorporada.
2. Las muestras de barniz de características elásticas muy elevadas se desgastan por exposición al exterior más rápidamente que aquellas de moderada elasticidad. Este hecho debe asociarse con su mayor capacidad de absorción de agua.
3. El ensayo de doblado sobre mandril cilíndrico en las condiciones establecidas por la norma IRAM 1068 y el ensayo de impacto Hart, proporcionan resultados cuyos valores no pueden relacionarse con los obtenidos en servicio. Ambos ensayos corresponden a métodos que emplean velocidad de elongación alta.
4. Los ensayos realizados con velocidades de elongación moderada (mandril cónico, embutición y elongación por tracción) producen resultados correlacionables con los del ensayo de exposición a la in-

temperie.

5. Los porcentajes de elongación obtenidos con el ensayo de mandril cónico sobre película envejecida, comprendidos entre 8 y 13 %, asociados a valores de permeabilidad por difusión de agua comprendidos entre 550 y 700 g/m²h, aseguran formulaciones de barniz aptas para uso exterior, con una durabilidad superior a 18 meses. A similares conclusiones se arriba si se consideran valores de profundidad de embutición Erichsen de 1,5 a 2 mm, sobre películas envejecidas. También, valores de elongación por tracción sobre película normal comprendidos entre 25 y 35 % o sobre película envejecida entre 10 y 15 % ofrecen las mismas seguridades.

BIBLIOGRAFIA

1. Aznar A. C. y Bruzzoni W. O.- Permeabilidad de películas de pintura y su relación con la capacidad protectora. Valoración por difusión de vapor de agua. CIDEPINT-ANALES, 1978, 129-155.
2. Schurr G. G.- Paint Testing Manual. Gardner Sward, 13th edition. 1972, 333.
3. Tordella J. P.- Mechanical properties of amorphous polymers. Official Digest, Federation of Paint and Varnish Production Clubs, 37, 349, 1965.
4. Bruzzoni W. O.- Influencia de los componentes de las pinturas emulsionadas sobre la resistencia a la abrasión húmeda. LEMIT, Serie II, n° 56, 1954.
5. ASTM D 1737-68.- Elongation of attached organic coatings with cylindrical mandrel apparatus.
6. IRAM 1109 Método B-V.- Método de determinación del doblado.
7. ASTM D 522-68.- Elongation of attached organic coatings with conical mandrel apparatus.
8. Norma DIN 53156.- Ensayo de embutición de pinturas, barnices y materiales similares, según Erichsen, sobre películas, con evaluación óptica.

T A B L A I

CARACTERÍSTICAS DE LAS RESINAS ALQUÍDICAS UTILIZADAS

Resina	Tipo	Alcohol	Aceite tipo	Por ciento de aceite	Viscosidad	Acidez	Color Gardner
A	Secante	Glicerol	Linaza	50	Z ₁ - Z ₃	10	8
B	Secante*	Glicerol	Linaza-tung	50	S - V	13	12
C	Secante	Pentaeritritol	Linaza	56	Y - Z	10	8
D	Secante	Glicerol	Linaza	60	Y - Z	10	10

* Modificada con colofonia

T A B L A II

ENSAYO SOBRE MANDRIL CILINDRICO (IRAM 1068)*

Muestra	Película sin envejecer	Película envejecida 24 h a 105-110°C	
		Doblado a 20°C	Doblado a 5°C
A-1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
A-2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
A-3	Satisfactorio	Satisfactorio	Cuar-teado
A-4	Satisfactorio	Cuar-teado	Cuar-teado
B-5	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
B-6	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
B-7	Satisfactorio	Cuar-teado	Cuar-teado
C-8	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
C-9	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
C-10	Satisfactorio	Satisfactorio	Cuar-teado
C-11	Satisfactorio	Cuar-teado	Cuar-teado
D-12	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
D-13	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
D-14	Satisfactorio	Satisfactorio	Cuar-teado
D-15	Satisfactorio	Cuar-teado	Cuar-teado

* Panel de hojalata, espesor 0,250 mm; espesor de película, 25 micrones; mandril de 3 mm de diámetro; elongación 7,7 %; humedad relativa 65 ± 5 %; temperatura de ensayo, 20°C.

T A B L A III

ENSAYO SOBRE MANDRIL CONICO (ASTM D 522-68)*

Muestra	Película sin envejecer Elongación, %	Película envejecida** Elongación, %
A-1	> 30	> 30
A-2	> 30	> 30
A-3	> 30	13
A-4	> 30	2,8
B-5	> 30	> 30
B-6	> 30	> 30
B-7	> 30	17,4
C-8	> 30	> 30
C-9	> 30	> 30
C-10	> 30	30
C-11	> 30	13
D-12	> 30	> 30
D-13	> 30	> 30
D-14	> 30	8,2
D-15	> 30	2,8

* Panel de acero, espesor 0,8 mm; espesor de película, 25 micrones; temperatura de ensayo, 20°C; HR, 65 ± 5 %.

** Envejecimiento por calentamiento 24 h a 105-110°C.

T A B L A IV

ENSAYO DE EMBUTICION (DIN 53 156)*

Muestra	Película sin envejecer Profundidad de embutición, mm	Película envejecida** Profundidad de embutición, mm
A-1	11,7	11,5
A-2	12,5	10,2
A-3	11,8	1,6
A-4	10,6	0,4
B-5	10,0	10,0
B-6	10,0	10,0
B-7	10,0	4,5
C-8	10,0	9,1
C-9	10,5	9,5
C-10	10,5	4,0
C-11	10,5	1,8
D-12	10,5	10,5
D-13	10,5	10,5
D-14	10,5	2,0
D-15	10,5	0,5

* Panel de acero, espesor 0,50 mm; espesor de película, 25 micrones; temperatura de ensayo, 20°C; HR, 65 ± 5 %.

** Envejecimiento por calentamiento 24 h a 105-110°C.

T A B L A V

ENSAYO DE IMPACTO (IMPACTOR HART)*

Muestra	Panel de hojalata		Panel de acero	
	Película sin envejecer	Película envejecida**	Película sin envejecer	Película envejecida**
A-1	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
A-2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
A-3	Cuarateado	Cuarateado	Cuarateado	Cuarateado
A-4	Cuarateado	Cuarateado	Cuarateado	Cuarateado
B-5	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
B-6	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
B-7	Cuarateado	Cuarateado	Satisfactorio	Satisfactorio
C-8	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
C-9	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
C-10	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
C-11	Cuarateado	Cuarateado	Cuarateado	Cuarateado
D-12	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
D-13	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
D-14	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
D-15	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio

* Paneles de hojalata, espesor 0,25 mm; paneles de acero, espesor 0,50 mm; impactor de 500 g, caída 30 cm; temperatura de ensayo, 20°C; HR, 65 ± 5 %.

** Envejecimiento por calentamiento 24 h a 105-110°C.

T A B L A VI

ENSAYO DE ELONGACION POR TRACCION*

Muestra	Película normal Elongación %	Película envejecida** Elongación %
A-1	130	80
A-2	100	30
A-3	30	15
A-4	2	0
B-5	136	86
B-6	93	26
B-7	42	18
C-8	130	75
C-9	85	27
C-10	46	19
C-11	26	10
D-12	125	80
D-13	90	32
D-14	30	10
D-15	2	0

* Espesor de película, 30 micrones; velocidad de elongación, 6 cm/min; temperatura, 20°C; HR, 65 ± 5 %.

** Envejecimiento por calentamiento 24 horas a 105-110°C.

T A B L A VII

ENSAYO DE EXPOSICION A LA INTEMPERIE (18 meses)

Muestra	Aspecto	Brillo inicial*	Brillo final*	Cuariteado (10 x)	Otras alteraciones
A-1	Malo	65	0	-	Mucho desgaste
A-2	Malo	70	0	-	Regular desgaste
A-3	Bueno	81	55	-	-
A-4	Regular	83	52	Regular	-
B-5	Malo	64	0	-	Mucho desgaste
B-6	Malo	69	0	-	Regular desgaste
B-7	Regular	75	42	-	-
C-8	Malo	64	0	-	Mucho desgaste
C-9	Malo	70	0	-	Regular desgaste
C-10	Regular	76	40	-	-
C-11	Bueno	82	52	-	-
D-12	Malo	62	0	-	Mucho desgaste
D-13	Malo	67	0	-	Regular desgaste
D-14	Bueno	81	51	-	-
D-15	Regular	83	48	Regular	-

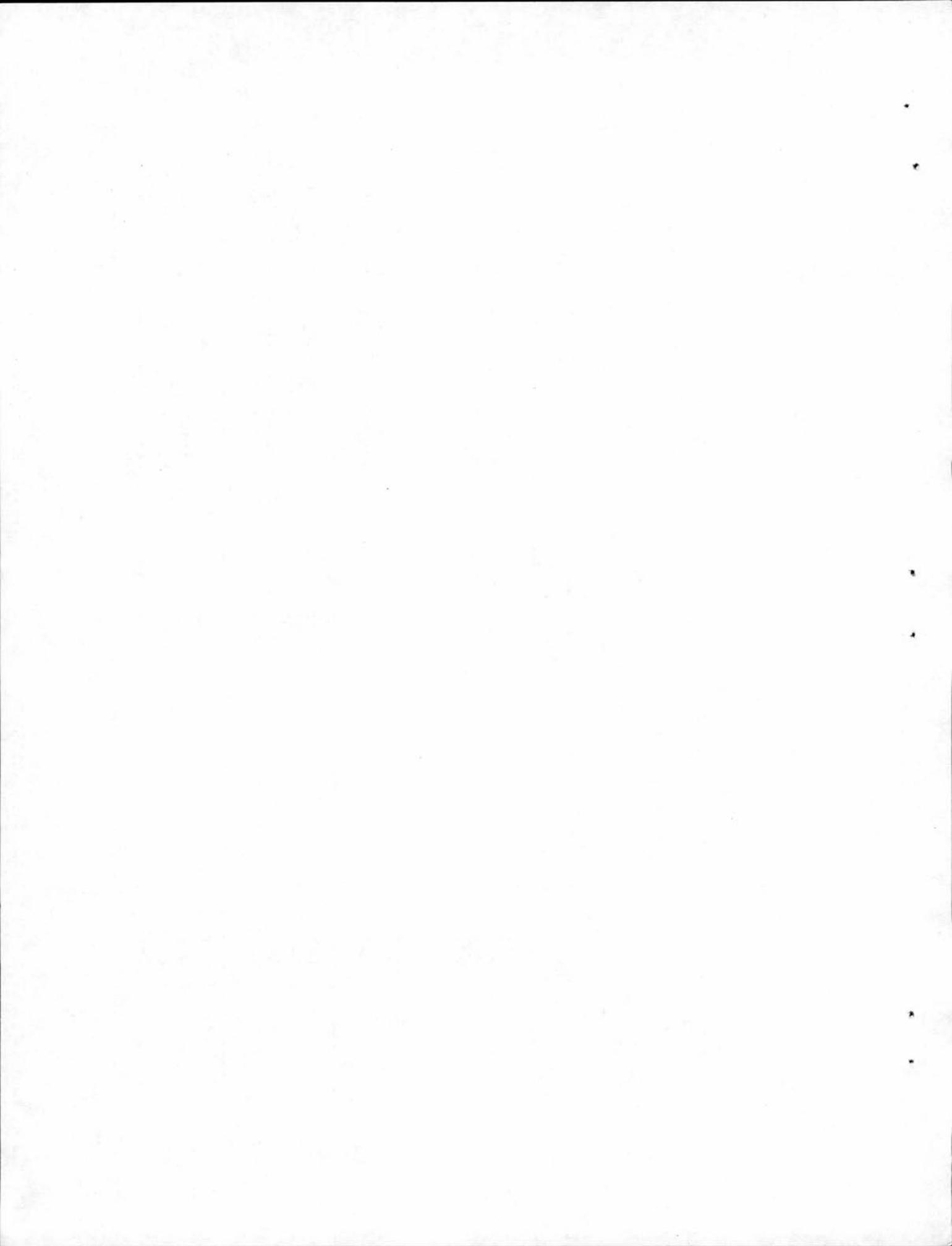
* Photovolt Glossmeter, unidad 660-A, según norma IRAM 1109, Método B-III; se considera como muy brillante un valor mayor de 80, como brillante entre 80 y 51, como poco brillante entre 50 y 26, como semi-mate entre 25 y 10 y como mate un valor inferior a 10.
Nota.- Ninguna de las muestras presentó agrietado luego de la exposición a la intemperie.

T A B L A VIII

ENSAYO DE PERMEABILIDAD

(Copa Gardner-Park, espesor de película 500 micrones)

Muestra	Permeabilidad (g/m ² .h)	Composición
A-1	1 222	Resina alquídica
A-2	983	Resina alquídica - 10 % fenólica
A-3	707	Resina alquídica - 20 % fenólica
A-4	452	Resina alquídica - 30 % fenólica
<hr/>		
B-5	1 318	Resina alquídica
B-6	996	Resina alquídica - 10 % fenólica
B-7	831	Resina alquídica - 20 % fenólica
<hr/>		
C-8	1 516	Resina alquídica
C-9	1 020	Resina alquídica - 10 % fenólica
C-10	837	Resina alquídica - 20 % fenólica
C-11	612	Resina alquídica - 30 % fenólica
<hr/>		
D-12	1 766	Resina alquídica
D-13	935	Resina alquídica - 10 % fenólica
D-14	557	Resina alquídica - 20 % fenólica
D-15	425	Resina alquídica - 30 % fenólica



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

MEMORIA

CORRESPONDIENTE A LAS ACTIVIDADES DEL
CIDEPINT DURANTE EL AÑO 1978

1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960

1. FINES DEL CENTRO

Desarrollar investigaciones científicas y técnicas en el campo de la tecnología de pinturas y otros recubrimientos protectores, dedicando especial atención a los problemas de interés nacional; contribuir a la formación de investigadores y técnicos; prestar asesoramiento a las instituciones oficiales y privadas sobre temas relativos a su especialidad.

2. FUNCIONES DEL CENTRO

Realizar investigación y desarrollo en el ámbito indicado en el párrafo anterior.

Elaborar y ejecutar programas de estudio de los problemas de su especialidad, en forma directa o como colaboración con otras instituciones oficiales y privadas, teniendo como meta esencial propender al desarrollo de una tecnología al servicio del país.

Prestar la colaboración que puedan requerirle instituciones interesadas en el conocimiento, investigación, desarrollo, tecnología y/o economía de pinturas y otros revestimientos protectores, ya sea mediante contribución de trabajo o mediante asesoramiento, siempre que ello no interfiera con la ejecución de sus propios programas de trabajo.

Formar y perfeccionar personal científico especializado.

Difundir los resultados de su actividad por los medios y procedimientos que estime más convenientes.

Organizar seminarios y cursos especiales en las materias de su competencia, o cooperar en su realización.

Mantener relaciones con instituciones dedicadas, en el país, al estudio o investigación de problemas afines, como así también con organismos similares extranjeros y con las instituciones internacionales que se ocupan del desarrollo de estas disciplinas.

3. ORGANIZACION DEL CENTRO

Las actividades se desarrollaron en cinco áreas, de acuerdo con el siguiente detalle:

- Area 1: ESTUDIOS ELECTROQUIMICOS APLICADOS A PROBLEMAS DE CORROSION Y ANTICORROSION.
Responsable: Dr. Vicente F. Vetere (Profesional Principal del CONICET)
Colaboradores: Lic. María I. Florit (Profesional Asistente), Tco. Qco. Ricardo O. Carbonari (Técnico Asistente) y Tco. Qco. Carlos Popovsky (Técnico Asociado). Durante parte del año actuó además en esta área el Dr. Epifanio Rozados.
- Area 2: PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE PELICULAS DE PINTURA.
Responsable: Dr. Walter O. Bruzzoni (Profesional Principal).
Colaboradores: Ing. Quím. Alberto C. Aznar (Profesional Adjunto), Ing. Quím. Ricardo Armas (Profesional Asistente), Sr. Angel J. Regis (Artesano Principal) y Sr. Telésforo Fernández (LEMIT).
- Area 3: PROPIEDADES PROTECTORAS DE PELICULAS DE PINTURA.
Responsable: Ing. Quím. Juan J. Caprari (Investigador Independiente del CONICET).
Colaboradores: Lic. Beatriz del Amo (Profesional Adjunto), Químico Miguel J. Chiesa (Técnico Asociado), Tco. Qco. Roberto D. Ingeniero (Técnico Asociado) y Sr. Mario Zuppa (Artesano Principal).
- Area 4: ESTUDIOS EN PLANTA PILOTO.
Responsable: Ing. Quím. Carlos A. Giúdice (Profesional Principal).
Colaboradores: Ing. Quím. Juan C. Benítez (Profesional Adjunto), Tco. Qco. Mario Presta (Técnico Auxiliar), Sr. Agustín Garriador (LEMIT) y Sr. Manuel Enrique Augusto (Subsidio).
- Area 5: ESTUDIOS SOBRE INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS Y BIODETERIORO EN MEDIO MARINO.
Responsable: Dr. Ricardo O. Bastida (Investigador

Independiente) hasta el 31-X-78.

Colaboradores: Lic. Victoria Lichtschein (Profesional Asistente), hasta el 31-X-78, Lic. Mirta Stupak (Becaria del CONICET), Lic. Matilde E. Trivi (Becaria del CONICET) y Sr. Ricardo Arias (Técnico Auxiliar), hasta el 31-X-78. Actúa como adscripto de DEBA (Dirección de Energía), el Sr. Gustavo Brankevich.

Las tareas de Documentación Científica estuvieron a cargo de la Sra. Marfa Isabel López Blanco (Técnico Asociado) y las de asistencia a la Dirección a cargo de la Sra. Elba Dora Ardenghi (Técnico Asistente) y del Sr. Pablo E. Bolzán (Subsidio).

En el mes de octubre fue designado el Lic. Raúl L. Pérez Duprat (Profesional Adjunto), quien tendrá a su cargo la organización del Area Análisis Orgánico.

La Dirección del Centro continuó a cargo del Dr. Vicente J. D. Rascio (Investigador Principal), designado oportunamente por resolución n° 29/76 del CONICET, de acuerdo con la propuesta del Comité de Representantes.

4. APORTES RECIBIDOS DE LAS PARTES

El Centro recibió, durante el año 1978, los siguientes aportes de las Partes:

- Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas de la Provincia de Buenos Aires, Plan de Investigaciones sobre Tecnología de Pinturas..... \$ 40.000.000
- Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas de la Provincia de Buenos Aires, Refuerzo Presupuestario y aportes de Presupuesto de Capital..... \$ 78.500.000
- Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas de la Provincia de Buenos Aires, parte correspondiente de las remuneraciones del personal..... \$ 57.544.229
- Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Resoluciones 5 y 654/77, 6, 117, 176, 206, 279, 285 y 647/78..... \$ 44.501.700

- Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, aporte de presupuesto de Capital (U\$S 11.474).....	\$ 9.179.200
- Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, cuota de adhesión al Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin	\$ 310.000
- Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, parte correspondiente de las remuneraciones del personal.....	\$ 87.500.000
- Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, subsidio para funcionamiento.....	\$ 12.000.000
- Servicio Naval de Investigación y Desarrollo, aporte para el Programa ECOMAR I, Grupo 2, Pinturas (Convenio SENID-CONICET).....	\$ 3.573.050
- Servicio Naval de Investigación y Desarrollo, aporte adicional para la realización de experiencias con pinturas antiincrustantes.....	\$ 3.500.000
Total de aportes...	<u>\$ 336.608.179</u>

El LEMIT ha contribuido además con el pago de viáticos y movilidad para comisiones realizadas, y con su infraestructura técnica, administrativa y de servicios.

De lo expuesto precedentemente se deduce que la contribución porcentual de las Partes al funcionamiento del Centro, durante el año 1978, fue la siguiente: LEMIT, 52,3 %; CONICET, 42,0 %; CIC, 3,6 %; Otros aportes, 2,1 %.

No se ha considerado en la enumeración precedente el monto de lo recaudado por el LEMIT por trabajos para terceros realizados por el CENTRO; parte del mismo ha sido utilizado fundamentalmente en adquisiciones para cubrir gastos de funcionamiento y en compras por caja chica.

El total de aportes realizado por las Partes en 1978, considerando un valor promedio de \$ 750 para el dólar, equivale aproximadamente a U\$S 450.000.

5. LOCALES DEL CENTRO

El Centro continuó funcionando en la sede central del LEMIT, en

La Plata, ocupando una superficie total de 563 metros cuadrados distribuidos en 19 locales, no habiéndose ejecutado ampliaciones en el curso del año.

El Area Incrustaciones Biológicas desarrolló sus actividades en el Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero (ex Instituto de Biología Marina), en virtud del convenio celebrado oportunamente entre el INIDEP y el LEMIT. Tuvo asignado un laboratorio de 25 metros cuadrados y dos locales de 6 metros cuadrados de superficie, cada uno.

Dentro del Plan Director del LEMIT se ha incluido el proyecto para la construcción de nuevos laboratorios para el Centro en el predio ubicado en la localidad de Manuel B. Gonet.

6. TAREAS CIENTIFICAS

6.1 TRABAJOS TERMINADOS EN 1978 (17)

- Estudios en estado no estacionario. I. Diferenciación de sobrepotenciales y análisis del circuito a utilizar.
- Estudios en estado no estacionario. II. Determinación del poder inhibitor de pinturas anticorrosivas.
- Comportamiento del cinc en diferentes medios.
- Propiedades elásticas de películas de barniz.
- Comportamiento de películas de barniz expuestas a diferentes condiciones climáticas.
- Influencia del pretratamiento de la superficie metálica y del esquema de pintado sobre el comportamiento de los revestimientos epoxibituminosos.
- Comportamiento en agua de mar de sistemas de pinturas aplicados a soldaduras realizadas en planchas de acero imprimadas; efecto de la preparación de superficies y otras variables.
- El estado de la superficie metálica, factor clave en el comportamiento del revestimiento de pintura.
- Estudios sobre la población de *Balanus amphitrite* de Puerto Belgrano.
- Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. XI. Revestimientos vinílicos de alto espesor para carena.
- Pinturas de protección temporaria. III. Variables que afectan el comportamiento de los "primers" a base de cinc.

Pinturas de protección temporaria. IV. Influencia del tipo y contenido de pigmentos inhibidores solubles sobre el comportamiento de los "shop-primers".

Estudios sobre pinturas antiincrustantes con mediano y bajo contenido de tóxico.

Estudios en planta piloto. I. Determinación de volúmenes intersticiales de carga en molinos de bolas.

Estudios sobre Puertos Argentinos: Mar del Plata, período 1976/77.

Biología y ecología de los componentes vegetales de las comunidades incrustantes ("fouling") de áreas portuarias.

Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. IV. Estudio de la fijación sobre paneles acumulativos.

6.2 TRABAJOS REMITIDOS A CONGRESOS (5)

Ship's trials of oleoresinous antifouling paints (V. Rascio, C. A. Giúdice, J. C. Benítez y M. Presta). Annual Meeting of the American Chemical Society, Symposium on Marine Paints, Miami, Florida, EE.UU., setiembre 1978.

Antifouling paints of high resistance (V. Rascio, C. Giúdice, J. C. Benítez y M. Presta). 7th. International Congress on Metallic Corrosion, Río de Janeiro, Brasil, octubre de 1978.

Argentine Research on Anticorrosion and Antifouling Marine Paints (V. Rascio). 16th. Plenary Session of the "Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin", Mykonos, Grecia, setiembre de 1978.

Influencia del plastificante sobre las propiedades de vehículos vinílicos para sistemas de alto espesor (J. J. Caprari, B. del Amo, C. Giúdice y R. D. Ingeniero). X. Jornadas sobre Investigaciones en Ciencias de la Ingeniería Química y Química Aplicada. Santa Fe, Argentina, setiembre de 1978.

Estudio de pinturas antiincrustantes preparadas en escala de planta piloto (V. Rascio, C. Giúdice, J. C. Benítez y M. Presta). X Jornadas sobre Investigaciones en Ciencias de la Ingeniería Química y Química Aplicada, Santa Fe, setiembre de 1978.

6.3 TRABAJOS EN DESARROLLO (21)

Estudios sobre baños electrolíticos.

Estudios sobre tratamientos de superficie y estructura de electrodepósitos.

Mecanismos de protección del minio

Influencia de los parámetros de composición sobre el deterioro de películas de pintura.
Empleo de la cámara de temperatura y humedad controladas para el juzgamiento de la capacidad anticorrosiva de pinturas.
Pinturas para uso industrial.
Pinturas anticorrosivas a base de caucho clorado, de aplicación a soplete sin aire comprimido, para protección de carenas de barcos.
Pinturas anticorrosivas bituminosas a base de caucho clorado, para protección de carenas de barcos.
Tecnología y propiedades de productos no pigmentados. II. Variables de composición que afectan el comportamiento de barnices para exterior de tipo alquídico.
Pinturas para obra muerta y superestructura. II. Formulas a base de diferentes resinas.
Influencia de las variables de preparación de superficies, composición de las pinturas y espesor de película sobre el comportamiento de sistemas anticorrosivos marinos.
Estudio de pinturas antiincrustantes a base de caucho clorado sobre carenas de embarcaciones.
Optimización de pinturas de caucho clorado mediante ensayos en servicio.
Estudio de pinturas anticorrosivas marinas en escala de planta piloto.
Estudios en planta piloto. Parámetros involucrados en el cambio de escala.
Estudio sobre los procesos de epibiosis de las comunidades incrustantes del puerto de Mar del Plata.
Cirripedios de las costas argentinas. I. Las especies del Puerto de Mar del Plata.
Organismos de alta resistencia tóxica. Biología, ecología y cultivo en laboratorio de *Polydora ligni*.
Organismos de alta resistencia tóxica. Biología, ecología y cultivo en laboratorio de especies del género *Enteromorpha* (Algae, Chlorophyta).
Estudios sistemáticos, biológicos y ecológicos, de Briozoos de aguas portuarias.
Estudios sobre las comunidades incrustantes de Puerto Quequén.

7. TRABAJOS PUBLICADOS EN 1978

7.1 CIDEPINT-ANALES, 1977, incluye los siguientes trabajos (7):

- Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. VII. Optimización de formulaciones. (V. Rascio, J. J. Caprari, B. del Amo y R. D. Ingeniero), pag. 1.
- Compatibilidad de pinturas de protección temporaria ("Shop-primers") con esquemas anticorrosivos para carena. (V. Rascio y J. J. Caprari), pág. 53.
- Compatibilidad de revestimientos de pintura con protección catódica por corriente impresa. Tentativa de un método de laboratorio. (E. Rozados, V. Vetere y O. Eugeni) pág. 77.
- Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. XI. Nuevas consideraciones sobre variables de composición en formulaciones de tipo oleorresinoso. (V. Rascio y J. J. Caprari), pág. 93.
- Aspectos ecológicos de las comunidades incrustantes ("fouling") del puerto de Mar del Plata, período 1973/74. (R. Bastida, M. E. Trivi, V. Lichtschein y M. E. Stupak), pág. 119.
- Nuevas citas para la ictiofauna argentina y comentarios sobre especies poco conocidas. (M. B. Cousseau y R. Bastida), pág. 203.
- Estudio de materiales termoplásticos para demarcación de pavimentos. (W. Bruzzoni y A. C. Aznar).

7.2 EN REVISTAS EXTRANJERAS (7)

- Protección del aluminio por anodizado. V. Vetere y O. S. Eugeni. *Corrosión y Protección (España)*, 9 (3-4), 7-12, 1978.
- Determinación de espesor y porosidad de cubiertas metálicas. V. Vetere y M. I. Florit. *Corrosión y Protección (España)*, 9 (3-4), 29-38, 1978.
- Estudio sobre inhibidores inorgánicos; efecto de mezclas cromato-fosfato. E. Rozados, V. Vetere y R. Carbonari. *Corrosión y Protección (España)*, 9 (3-4), 39-46, 1978.
- New approach to the use of extenders in toxin leachable antifouling paints. V. Rascio y J. J. Caprari. *Journal of Coatings Technology*, 50 (637), 65-70, 1978.
- Ship's trials of oleoresinous antifouling paints. I. Formulations with high and medium toxicant contents. V. Rascio, C. A. Giúdice, J. C. Benítez y M. Presta. *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association*, 61 (10), 383-389, 1978.
- Measurement of conductivity, capacity, electrical resistance and permeability of paint films in aqueous solutions. V. Vetere, E. Rozados y R. O. Carbonari. *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association*, 61 (11), 419-426, 1978.
- Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de

barcos. Selección del plastificante en base a las propiedades mecánicas, físicas y químicas del sistema. J. J. Caprari, B. del Amo, C. A. Giúdice y R. Ingeniero. *Corrosión y Protección (España)*, 9 (9-10), 35-46, 1978.

7.3 CITAS DE TRABAJOS EN WORLD SURFACE COATING ABSTRACTS

- Protection of Metal Surfaces. V. Rascio, W. Bruzzoni, R. Bastida y E. Rozados. LEMIT, Manuales Científicos, 1977. WSCA, 51 (428), february, 1978'
- Exterior coatings for cheap housing. I. Comparative study of locally available materials. W. O. Bruzzoni y A. C. Aznar. LEMIT-ANALES, 1976, n° 3, 135-157. WSCA, 51 (430), february, 1978.
- Contribution to the study of antifouling paints. IX. Experiments with microplates using different concentrations of toxicants. Bastida R., Adabbo H. O. y Rascio V. LEMIT-ANALES, 1976, n° 3. WSCA, 51 (430), February, 1978.
- Fouling in the Port of Mar del Plata. R. Bastida y H. O. Adabbo. LEMIT-ANALES, 1976, n° 3, 1-39. WSCA, 51 (430), April, 1978.
- Ecological relationships in fouling communities in Mar del Plata. R. Bastida y S. G. L'Hoste. LEMIT-ANALES, 1976, n° 3, 159-203. WSCA, 51 (430), April, 1978.
- Contribution to study of antifouling paints. X. Toxic effects of different arsenic compounds. V. Rascio, J. J. Caprari, M. J. Chiesa y R. Iasi. LEMIT-ANALES, 1976, n° 3, 41-67. WSCA, 51 (430), April 1978.
- Creation of an information centre for a small group of investigators. S. Loustau. LEMIT-ANALES, 1976, n° 3, 205-214. WSCA, 51 (430), April, 1978.
- Biological fouling growths of Puerto Belgrano. I. Monthly study of fixation on panels in period 1971/72. R. Bastida, E. Spivak, S. G. L'Hoste y H. E. Adabbo. *Corrosion y Protección*, 1977, Vol. 8, n° 8-9, 11-31. WSCA, 51 (433), July, 1978.
- New approach to the use of extenders in toxin leachable antifouling paints. V. Rascio y J. J. Caprari. *J. Coat. Technol.*, 50 (637), 65-70, 1978. WSCA, 51 (435), September, 1978.

8. TRABAJOS ACEPTADOS PARA SU PUBLICACION

8.1 EN CORROSION Y PROTECCION (España)

Compatibilidad de revestimientos de pintura con protección

- catódica por corriente impresa. E. Rozados, V. Vetere y O. S. Eugeni. Remitido, diciembre de 1978.
- Comportamiento en agua de mar de sistemas de pinturas aplicados a soldaduras realizadas sobre planchas de acero imprimadas; efecto de la preparación de superficies y otras variables. J. J. Caprari, M. Morcillo y S. Feliú. Remitido, julio de 1978.
- El estado de la superficie metálica, factor clave en el comportamiento de revestimientos de pintura. J. J. Caprari, M. Morcillo y S. Feliú. Remitido, julio de 1978.
- Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. III. Estudio de los procesos de epibiosis registrados sobre paneles acumulativos. R. Bastida y V. Lichtschein. Remitido, diciembre de 1978.
- Permeabilidad de películas de pintura y su relación con la capacidad protectora; valoración por difusión de vapor de agua. A. C. Aznar y W. O. Bruzzoni. Remitido, diciembre de 1978.

8.2 CORROSION MARINE-FOULING (Francia)

Trophic relations of the fouling communities at the Port of Mar del Plata. R. Bastida y S. G. L'Hoste. Remitido, diciembre de 1976.

8.3 JOURNAL OF COATINGS TECHNOLOGY (EE.UU.)

Rafts'trials of anticorrosion paints of high resistance. V. Rascio, J. J. Caprari, B. del Amo y R. D. Ingeniero. Remitido, noviembre de 1978.

9. COMENTARIOS SOBRE TRABAJOS Y PUBLICACIONES DEL CIDEPINT

Con el título "TECNOLOGIA DE PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS PROTECTORES", se publicó en Tecnología y Gestión (Revista del IRAM), n° 4, octubre-diciembre de 1977, pág. 210-217, un artículo, preparado por el Director del Centro, Dr. Rascio, en el que se hace referencia a las actividades del mismo, finalidades de su creación, estudios que se efectúan en las diferentes áreas, trabajos terminados y en ejecución y publicaciones.

10. INSTRUMENTAL CIENTIFICO, ACCESORIOS, MAQUINARIAS,
MOBLAJE Y EQUIPOS PARA OFICINAS ADQUIRIDOS

10.1 PENDIENTES DE ENTREGA

Reactor de laboratorio, construido en acero inoxidable.....	\$ 11.890.000
Potenciostato L.Y.P.....	\$ 6.090.000
Balanzas analíticas electrónicas (2), marca Mettler.....	\$ 7.400.000
Accesorios para Taber Abraser (CONICET)....	\$ 433.807
Carbones para Weather-Ometer Atlas Sunshine Arc (CONICET).....	\$ 1.073.852
Osciloscopio de doble haz con capacidad para tres unidades enchufables, unidades enchufables para las mismas y accesorios (CONICET),U\$S 4.971.....	\$ 3.976.000
Medidor de brillo de películas de pintura marca Hunter Lab, modelo D-48, con módulos para 20, 60 y 85 grados (CONICET),U\$S 2.967.....	\$ 2.373.600
Sistema de medición simultánea de actividad-concentración de iones específicos y diversos electrodos y accesorios (CONICET), U\$S 3.536.....	\$ 2.828.800
Sub-total.....	\$ 36.066.059

10.2 INCORPORADO

Rugosímetro Hommel Tester.....	\$ 8.104.572
Medidor de espesores Leptoscop 2006.....	\$ 1.700.000
Microscopio marca Dialux 20 EB.....	\$ 9.950.000
Balanza analítica electrónica marca Mettler H ₃₅ AR.....	\$ 2.200.000
Molino a bolas de laboratorio, con jarras de 26 litros.....	\$ 1.049.394
Microgranalladora.....	\$ 3.302.014
Cámara de niebla salina, marca Ionomez.....	\$ 8.440.000
Baño termostático, marca Lauda, K4 RD.....	\$ 3.600.000
Accesorios para colorímetro automático marca Gardner (CONICET).....	\$ 184.000
Compresor de aire marca Dakota.....	\$ 8.472.000
Estufa de laboratorio, marca Ionomez.....	\$ 750.000
Mufla de laboratorio, marca Ionomez.....	\$ 744.000
Fuente estabilizada de corriente.....	\$ 1.160.000

Cámara fotográfica reflex marca FUJICA.....	\$	351.000
Resistencias para reactores.....	\$	646.700
Recipiente de acero inoxidable, doble cámara.....	\$	580.000
Válvulas reguladoras de presión y termómetros.....	\$	766.800
Mantos calefactores, balones, burbujeadores, etc.....	\$	1.134.500
Tubos de centrífuga y material de vidrio vario.....	\$	198.900
Recipiente de polietileno, recipientes enlozados, equipos de trabajo, etc.....	\$	3.357.500
Herramientas y accesorios diversos.....	\$	1.861.323
Bomba de vacío, marca Argenvac.....	\$	476.500
Pistolas para pintar.....	\$	282.851
Calculadoras electrónicas (2) marca Rockwell.....	\$	1.170.000
Aparatos Siemens (Central telefónica).....	\$	980.000
Lustradora y aspiradora.....	\$	1.117.760
Acondicionadores de aire (6) marca Carrier.....	\$	6.500.000
Máquinas de escribir IBM (2) y accesorios..	\$	2.756.619
Calefactores eléctricos para ambiente.....	\$	60.800
Muebles diversos (escritorios, bibliotecas, estanterías metálicas, sillones, sillas, mesas para máquina de escribir, muebles bajo mesada, etc.).....	\$	2.680.600
		<hr/>
Sub-total.....	\$	74.577.833
		<hr/>

Salvo en los casos indicados explícitamente de adquisiciones realizadas por el CONICET, las restantes corresponden al LEMIT. El monto total del equipamiento realizado durante el año fue de \$ 110.643.892, es decir U\$S 150.000.

Se realizaron además numerosas adquisiciones de materias primas y materiales para funcionamiento del Centro.

Al margen de lo mencionado, y en virtud del Decreto de economía número 2452/78, de la Provincia de Buenos Aires, quedaron sin efectivizarse adquisiciones de equipos e instrumental por un total de \$ 11.000.000 (aparato para determinación de punto de fusión, fotómetro, oculares y objetivos para microscopio, equipo para destilación de disolventes, dispersora para molino de pinturas, cuerpos de estanterías para depósitos, bomba neumática a pistón, etc.).

11. CONFERENCIAS Y CURSOS DICTADOS POR PERSONAL DEL CENTRO

El Dr. V. Rascio tuvo a su cargo una conferencia sobre el tema "Nuevos desarrollos en pinturas anticorrosivas y antiincrustantes para uso marino", dictada en el Edificio Libertad, por invitación del Servicio Naval de Investigación y Desarrollo.

El Dr. V. Rascio y el Dr. E. Rozados intervinieron en el curso sobre "Corrosión y Protección" organizado por el Servicio Naval de Investigación y Desarrollo.

El Dr. V. Rascio y el Dr. E. Rozados, conjuntamente con investigadores del INIFTA y de la Comisión Nacional de Energía Atómica, tuvieron a su cargo el desarrollo de temas de su especialidad en el curso "Tópicos de Corrosión", que se desarrolló en la Asociación Química Argentina.

Los Dres. W. O. Bruzzoni y V. Rascio, y el Ing. Juan J. Caprari tomaron parte del curso sobre "Corrosión y Protección" dictado en el Instituto Argentino del Petróleo; intervino en el mismo, desarrollando los aspectos relativos a corrosión, el Dr. José J. Podestá.

El Dr. Ricardo Bastida y las Licenciadas Matilde Trivi, Victoria Lichtschein y Mirta E. Stupak dictaron el curso de "Ecología" para la carrera de Biología, en la Universidad de Mar del Plata.

12. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO A LOS QUE ASISTIO PERSONAL DEL CENTRO

La Lic. en Química Beatriz del Amo concurreó al curso sobre "Nueva metodología para la aplicación de la espectroscopía de absorción atómica", dictado por el Prof. R. Peterson en la Universidad de Buenos Aires (mayo de 1978).

Las Lic. Mirta Stupak, Victoria Lichtschein y Matilde Trivi asistieron a un curso sobre "Control de calidad de productos pesqueros", dictado por la Dra. France M. P. de Soudan, en el INIDEP (agosto-setiembre de 1978).

13. ASISTENCIA A CONGRESOS Y REUNIONES CIENTIFICAS

13.1 EN EL PAIS

- X Jornadas sobre investigaciones en Ciencias de la Ingeniería Química y Química Aplicada, Santa Fe, setiembre de 1978. Concurrieron como delegados del Centro los Ings. Juan J. Caprari y Carlos A. Giúdice, quienes presentaron, respectivamente, los trabajos "Influencia del plastificante sobre las propiedades de vehículos vinílicos para sistemas de alto espesor" y "Estudio de pinturas antiincrustantes preparadas en escala de planta piloto".
- I Reunión Argentina de Fisicoquímica, La Plata, setiembre de 1978. Concurrieron las Lic. Beatriz del Amo y María Inés Florit, en condición de miembros asistentes.
- II Reunión sobre Ciencia y Tecnología de Polímeros, La Plata, noviembre de 1978. Concurrieron la Lic. Beatriz del Amo y los Ing. Carlos A. Giúdice y Juan C. Benítez.

13.2 EN EL EXTERIOR

- 4th. International Biodeterioration Symposium, Berlin (Alemania Occidental, agosto-setiembre de 1978). Con apoyo del CONICET y del LEMIT concurre al la mencionada reunión el Director del Centro, Dr. V. Rascio, quien intervino en una mesa redonda realizada en la Sección 9 del Congreso (Organismos de fouling y materiales antifouling) presentando un trabajo sobre "FOULING AND ANTIFOULING RESEARCH IN ARGENTINE"
- 16ème. Session Plenière, Comité International Permanent pour la Recherche sur la Preservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM), Mykonos, Grecia, setiembre de 1978. El Dr. V. Rascio representó al Centro en esta reunión, a la que concurre con apoyo del CONICET y del LEMIT. Intervino en las reuniones de grupos de trabajo y en la sesión plenaria presentando el trabajo "ANTICORROSION AND ANTIFOULING RESEARCH IN ARGENTINA".
- 1978 Annual Meeting of the American Chemical Society and Symposium on Marine Paints, Miami, EE.UU., setiembre de 1978. Invitado por el Comité Organizador, y con apoyo del CONICET y del LEMIT, concurre a esta reunión el Dr.

V. Rascio, quien presentó el trabajo "SHIPS'TRIALS OF OLEORESINOUS ANTIFOULING PAINTS".

- VII Congresso Internacional de Corrosão Metálica, Río de Janeiro, Brasil, octubre de 1978. Invitado por la Asociación Brasileña de Corrosión, concurríó a este Congreso el Dr. V. Rascio, quien presentó el trabajo "OLEORESINOUS ANTIFOULING PAINTS OF HIGH PERFORMANCE". Para asistir a este Congreso se solicitó el apoyo de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, el que no fue acordado.

14. CARRERA DEL PERSONAL DE APOYO A LA INVESTIGACION Y DESARROLLO (CONICET)

Ingresaron a la carrera mencionada, durante el año 1978, el Lic. Raúl L. Pérez Duprat (como Profesional Adjunto) y el Tco. Qco. Carlos Popovsky (como Técnico Asociado, dedicación exclusiva).

15. BECAS

Las Lic. Matilde Trivi y Mirta Elena Stupak obtuvieron becas de perfeccionamiento del CONICET, a fin de continuar los trabajos sobre biología y ecología de los organismos incrustantes, bajo la dirección del Dr. Ricardo Bastida (lugar del trabajo, INIDEP).

El Dr. Ricardo Bastida actuó además como co-director de beca de las Licenciadas Marcela Pascual y Ana Parma, quienes obtuvieron becas de iniciación de la CIC, para realizar un estudio sistemático y ecológico de la ficoflora marina bonaerense.

16. ORGANISMOS ANTE LOS QUE ESTUVO REPRESENTADO EL CENTRO

El Dr. Rascio actuó como representante del CIDEPINT ante el

Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin; en tal condición asistió a la reunión plenaria mencionada en el punto 13.2.

El Dr. Rascio integró también el Comité Argentino de Ingeniería de los Recursos Oceánicos (CAIRO).

El Ing. Juan J. Caprari actuó en carácter de delegado del LEMIT ante el Subcomité de Pinturas Marinas del Instituto Argentino de Racionalización de Materiales (IRAM).

17. CONVENIO CON EL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACION Y DESARROLLO PESQUERO

Durante el año 1978 se firmó un convenio entre el LEMIT y el INIDEP, que reemplaza uno anterior correspondiente al Instituto de Biología Marina. Ambas Instituciones se comprometieron en una colaboración recíproca en la ejecución de estudios, programas y/o proyectos vinculados con las tareas específicas de sus relativas competencias y se decidió mantener la continuidad de las investigaciones que se venían realizando hasta el presente sobre pinturas anticorrosivas y antiincrustantes para uso naval y sobre condiciones hidrológicas y biológicas de puertos argentinos.

18. PROGRAMA ECOMAR I

Con el apoyo del Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID), a través del Convenio celebrado oportunamente entre el CONICET y el Comando General de la Armada, se continuó con el desarrollo de experiencias con pinturas anticorrosivas y antiincrustantes para carena.

Durante el año 1978 se comenzó un estudio sobre pinturas antiincrustantes a base de caucho clorado, trabajando con formulaciones a base de diferentes plastificantes (parafina clorada, difenilo clorado y fosfato de tricresilo). Esta serie de experiencias se encuentra en desarrollo en los destructores ARA Seguí, Bouchard y Storni. La optimización y ajuste económico de formulaciones a base de caucho

clorado se efectúa sobre paneles pintados en el casco del aviso ARA Yamana y del destructor ARA Domec García.

Durante el curso del año se realizaron observaciones en diferentes embarcaciones, correspondientes a experiencias con pinturas antiincrustantes de tipo oleorresinoso: remolcadores ARA Guaycurú y Chulupí, aviso ARA Comandante Irigoyen, portaaviones ARA 25 de Mayo y destructores ARA Rosales y Piedrabuena. Estas dos últimas naves continúan todavía en servicio de manera que será posible ampliar en el futuro la información que se suministra en las respectivas comunicaciones científicas.

Se inició también la primera serie de experiencias con pinturas anticorrosivas en el portaaviones ARA 25 de Mayo, incluyendo formulaciones oleorresinosas, pinturas oleorresinosas modificadas con caucho clorado y pinturas de caucho clorado con diferentes plastificantes. Se estudia paralelamente la influencia de la preparación de la superficie metálica, habiéndose picareteado la chapa en la zona de ensayo previo al pintado. Para futuras experiencias está previsto el granallado de la superficie.

Mediante una ampliación del apoyo económico que proporciona el SENID al Centro, se ha programado el pintado completo del casco de dos destructores, habiéndose preparado ya las muestras correspondientes. Esta etapa obligó a la puesta en servicio de equipos de preparación de pinturas adquiridos con dicha finalidad en el año 1977.

Finalmente, dentro de los estudios correspondientes a este Programa, se han incluido aspectos relacionados con las diferentes variables que deben ser consideradas al trabajar en escala de planta piloto.

19. ALGUNOS ASESORAMIENTOS IMPORTANTES REALIZADOS.

TAREAS DE CONTROL DE CALIDAD

Por intermedio del Area Propiedades Fisicoquímicas de Películas de Pinturas, a cargo del Dr. W. O. Bruzzoni, se han realizado numerosos asesoramientos sobre preparación de superficies para pintar, aplicación de pinturas y selección de productos para finalidades específicas. Además, a solicitud del Laboratorio Pericial de la Policía de la Provincia de Buenos Aires se intervino, realizando peritajes, en diferentes causas (trabajos de identificación de películas de pinturas, pantallas pintadas para uso en TV, etc.).

Dentro de las tareas de control de calidad debe mencionarse el ensayo de 1216 muestras, de las cuales 114 corresponden a pinturas y materiales relacionados, 28 a artículos de caucho, 972 a acabados de muebles metálicos, 33 a anticorrosivos de película húmeda, 20 a útiles de escritorio y 49 a adhesivos, plásticos y materiales varios.

El Area Incrustaciones Biológicas continuó con la realización de un estudio para la Dirección de Energía de la Provincia de Buenos Aires, sobre el problema que los organismos de fouling provocan en las tomas de agua y en los equipos de refrigeración de la Central Eléctrica Necochea. Este trabajo está supervisado por el Dr. Bastida y DEBA ha afectado al mismo al señor Gustavo Brankevich, quien tiene a su cargo los muestreos y las determinaciones experimentales.

20. COLABORACION CON LA COMISION DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

Hasta su renuncia, en el mes de octubre, el Dr. V. Rascio continuó colaborando con la CIC, formando parte de la Comisión Asesora Honoraria de Tecnología.

21. SECTOR DOCUMENTACION CIENTIFICA

Durante el año 1978 se recibieron las siguientes publicaciones periódicas:

- Color Research and Application (EE.UU.)
- Corrosión y Protección (España)
- Journal of Coatings Technology (EE.UU.)
- Journal of the Oil and Colour Chemists' Association (Gran Bretaña)
- Paint Manufacture (Gran Bretaña)
- Pitture a Vernice (Italia)
- Progress in Organic Coatings (Suiza); de esta revista se adquirieron también los tomos 1 a 5 (1973/77)
- World Surface Coatings Abstracts (Gran Bretaña)

Para 1979 la colección se ampliará con la incorporación de:

- Applied Spectroscopy (EE.UU.)

Las restantes publicaciones periódicas existentes en el Centro se informaron en la Memoria del año 1977, publicada en CIDEPINT-ANALES 1978.

El Centro cuenta con un catálogo de publicaciones periódicas por autores, correspondiente a sus colecciones y a las del LEMIT relativas a esta especialidad, compuesto por un total de 3860 asientos bibliográficos de artículos de revistas y 440 referentes a folletos, fotocopias, microfilmes, diapositivas, separatas, catálogos, informes científicos y técnicos, etc., obtenidos en algunos casos por canje directo y en otros a través del servicio del Centro Argentino de Documentación Científica y Tecnológica del CONICET.

Un catálogo sistemático complementa las entradas por autores, de manera tal que cada artículo puede ser ubicado en cuantos temas o especialidades contenga.

Los libros (un importante número de obras se incorporó durante el año 1978) se encuentran procesados de igual manera. Su número asciende actualmente a 180 en lo relativo a temas de Corrosión y Pinturas, contándose además con el material de la biblioteca del LEMIT.

22. OTRAS ACTIVIDADES NO MENCIONADAS EN LOS PUNTOS PRECEDENTES

El Dr. Ricardo Bastida fue invitado por la Universidad Nacional del Sur para dictar una conferencia sobre el tema "La aplicación del buceo en la investigación del mar". Además, y a través de un convenio existente entre el INIDEP y el Instituto Secundario de Biología Marina de Comodoro Rivadavia, el mencionado investigador fue invitado para desarrollar una conferencia sobre "Investigaciones de comunidades bentónicas".

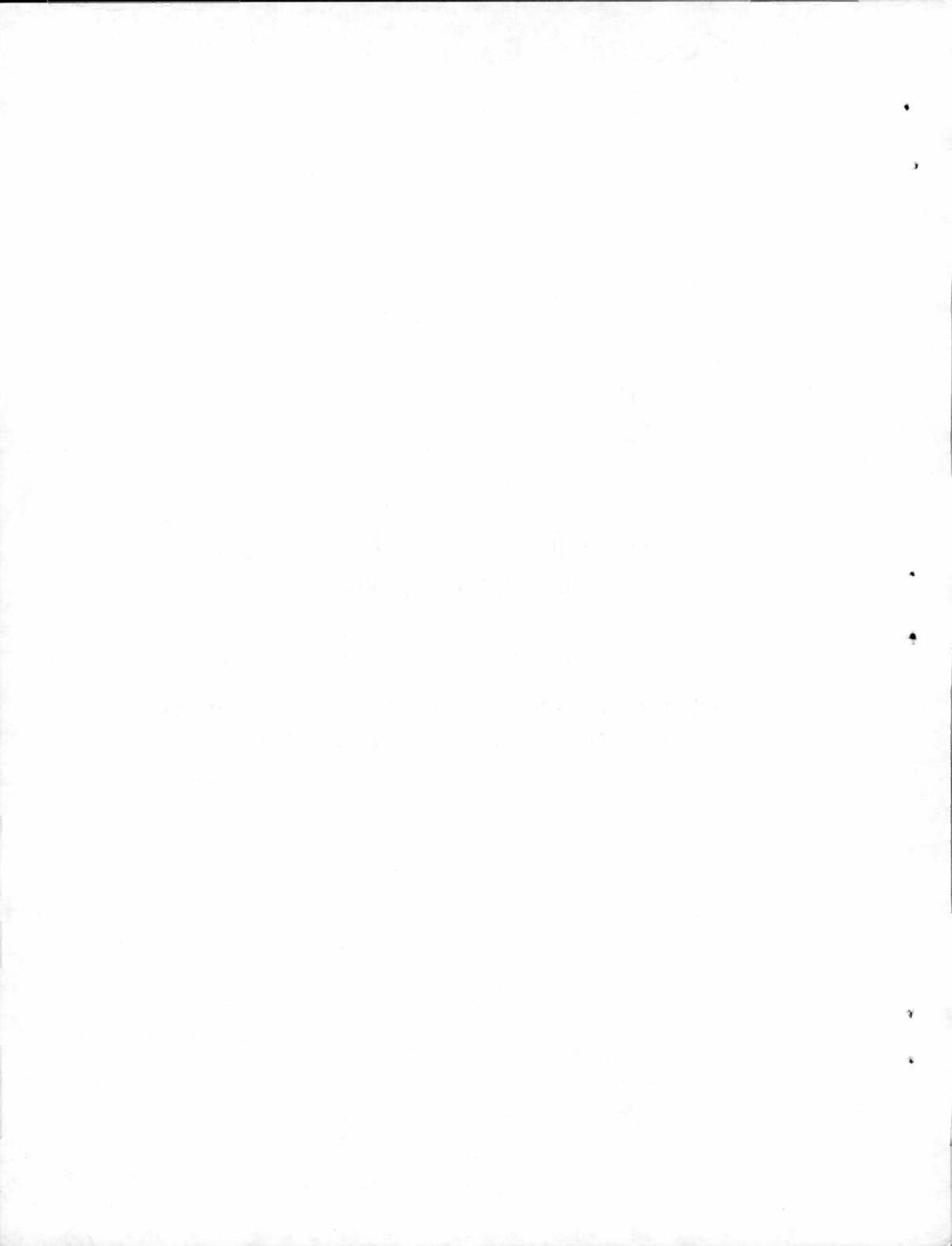
El Dr. Vicente Rascio, por invitación del Comité organizador, actuó como Chairman en una de las sesiones del grupo "Metallic and Organic Coatings" del VII Congreso Internacional de Corrosão Metálica (Río de Janeiro, Brasil, octubre de 1978).

C I D E P I N T

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO
EN TECNOLOGIA DE PINTURAS

ESTUDIOS SOBRE PINTURAS Y CORROSION

REALIZADOS HASTA 1973 POR LAS DIVISIONES PINTURAS
Y CORROSION DEL LEMIT Y DESDE 1974 POR EL CENTRO



I. ESTUDIOS SOBRE PROPIEDADES DE PINTURAS Y BARNICES

1. *Barnices para exterior* (Estudio comparativo de productos de industria nacional). Giovambattista N. LEMIT, serie II, n°30, 1948
2. *Pinturas emulsionadas para interior* (Estudio comparativo de productos de industria nacional). Giovambattista N., LEMIT, serie II, n°35, 1950.
3. *Barnices para exterior* (Nota complementaria). Rascio V. LEMIT, serie II, n°35, 1950.
4. *Esmaltes comunes y sintéticos* (Estudio comparativo de productos de industria nacional). Rascio V., Zapico E. H., Fernández C. U. LEMIT, serie II, n°40, 1951; Cit. en Chem. Abs., 46, 3296a, 1952; V Congreso Sudamericano de Química, Lima, Perú, 1951.
5. *Pinturas preparadas para exterior* (Estudio comparativo de productos de industria nacional). Rascio V., Zapico E. H., Fernández C. U. LEMIT, serie II, n°53, 1954.
6. *Influencia de los componentes de las pinturas emulsionadas sobre la resistencia a la abrasión húmeda*. Bruzzoni, W. O. LEMIT, serie II, n°56, 1954.
7. *Lacas para automóviles* (Estudio comparativo de productos de industria nacional). Rascio V., Bruzzoni W.O. LEMIT, serie II, n°65, 1956; *Industria y Química*, 17 (12), 777, 1956; 8as. Sesiones Químicas Argentinas, La Plata, 1956, 12.
8. *Pinturas anticorrosivas* (Estudio comparativo de productos de industria nacional). Rascio V., Bruzzoni W.O. LEMIT, serie II, n°78, 1958; *Rev. Soc. Quím. México*, 4 (2), 52, 1960; 9as. Sesiones Químicas Argentinas, San Juan, 1958; Cit. en *The Eng. Index*, 1166, 1961.
9. *Correlación entre diversas características de pinturas*. Mestanza M., Rascio V. *Informaciones IRAM*, 23 (1), 6, 1959.
10. *Influencia de los pigmentos blancos sobre la calidad y durabilidad de las pinturas al aceite. I. Vehículo a base de aceites secantes*. Rascio V., Bruzzoni W.O. LEMIT, serie II, n°79, 1960; *Industria y Química*, 19 (5), 343, 1959; *Rev. Soc. Quím. México*, 3 (3), 233, 1959 (resumen); cit. en *Peintures, Pigments, Vernis*, 36, 603, 1960.
11. *Medida de brillo de películas de pintura*. Rascio V. 10as. Sesiones Químicas Argentinas, Tucumán, 1960 (inédito).
12. *Podere anticorrosivo de pigmentos para pinturas*. Rascio V., Bruzzoni W.O. LEMIT, serie II, n°80, 1960; *Industria y Química*, 22 (4), 225, 1962; *Rev. Soc. Quím. México*, 3 (3), 233, 1959 (resumen).
13. *Esmaltes a base de resinas epoxy esterificadas con ácidos grasos*

- de aceite de linaza. Bruzzoni W. O. *Revista de Ingeniería*, 10 (39), 7, 1962.
14. *Caractéristiques du liant ayant agi sur le pouvoir inhibiteur des peintures anticorrosion*. Rascio V., *Peintures, Pigments, Vernis*, 38 (5), 254, 1962.
 15. *Comportamiento de pinturas anticorrosivas en la protección de estructuras de acero*. Rascio V., Bruzzoni W.O. *LEMIT*, serie II, n° 89, 1963; *Revista de Ingeniería*, 10 (39), 15, 1962; cit. en *Peintures, Pigments, Vernis*, 37, 105, 1961.
 16. *Pinturas anticorrosivas; estudio de las características del vehículo que influyen sobre su poder inhibidor*. Rascio V. *Industria y Química*, 23 (4), 301, 1963; *Revista de Ingeniería*, 11 (41), 99, 1963.
 17. *Peintures anticorrosion a base de resines époxydes esterifiables avec des acides gras de l'huile de lin*. Rascio V., Bruzzoni W. O. *Compte Rendu, 1er. Congres International de la Corrosion Marine et des Salissures, Cannes (Francia)*, 209, 1964; *LEMIT*, serie II, n° 114, 1967.
 18. *Influence des conditions atmosphériques sur le comportement des peintures anticorrosion*. Rascio V. *Compte Rendu, 1er. Congres International de la Corrosion Marine et des Salissures, Cannes (Francia)*, 351, 1964.
 19. *Pinturas anticorrosivas a base de caucho clorado*, Rascio V. 2° Congreso Latinoamericano de Ingeniería Química, San Juan, Puerto Rico, 1965.
 20. *Procedimiento para el ensayo biológico de pinturas al agua tipo emulsión*. Borlando L. A. 9° Congreso Latinoamericano de Ingeniería química, San Juan, Puerto Rico, 1965; *LEMIT-ANALES*, 2-1971, 125 (trabajo realizado por la Sección Ensayos Biológicos).
 21. *Escala de cuarteado y agrietado de películas de pintura*. Rascio V., *LEMIT*, serie II, n° 109, 1967.
 22. *Comportamiento en servicio y en ensayos de laboratorio de pinturas para demarcación de franjas divisorias de tránsito*. Bruzzoni W.O., Rascio V., Tricerri J.O. *LEMIT*, serie II, n° 167, 1970.
 23. *Medida de color de películas de pintura*. Bruzzoni W.O., Giunta J.F. *LEMIT-ANALES*, 4-1972, 147; *Corrosión y Protección (España)*, 4 (6), 11, 1973.
 24. *Estudio sobre propiedades de las pinturas denominadas "transformadoras" de óxidos, por medio de difracción de Rayos X*. Bruzzoni W.O., Iniguez Rodríguez A., Aznar A. *LEMIT-ANALES*, 4-1973, 141; *Corrosión y Protección*, 6 (2), 91, 1975.
 25. *Evaluación del poder inhibidor de pigmentos por medio de técnicas electroquímicas*. Vetere V., Rozados E., Eugeni O.S. *LEMIT-*

- ANALES, 3-1975, 191; Corrosión y Protección, 6 (5), 275, 1976.
26. Medida de color de películas de pintura. II. Determinación de índices límite de alteración cromática. Bruzzoni W. O., Aznar A. C. LEMIT-ANALES, 3-1975, 209, Corrosión y Protección, 6 (6), 339, 1976.
 27. Revestimientos exteriores para viviendas económicas. I. Estudio comparativo de productos de industria nacional. Bruzzoni W. O., Aznar A. C., Arrechea N. O. CIDEPINT-ANALES, 1976, 135.
 28. Estudio de materiales termoplásticos para demarcación de pavimentos. Bruzzoni W. O., Aznar A. C. CIDEPINT-ANALES, 1977, 231.
 29. Comportamiento de películas de pintura en medio acuoso. Medidas de conductividad, capacidad, resistencia óhmica y permeabilidad (Measurement of conductivity, capacity, ohmic resistance and permeability of paint films in aqueous medium). Vetter V., Rozados E., Carbonari R. CIDEPINT-ANALES, 1978, 99; J. Oil. Col. Chem. Assoc., 61 (11), 1978.
 30. Permeabilidad de películas de pintura en relación con su capacidad protectora. Valoración por difusión de vapor de agua. Aznar A. C., Bruzzoni W. O. CIDEPINT-ANALES, 1978, 129.
 31. Revestimientos exteriores para viviendas económicas. II. Influencia de los parámetros de composición sobre el comportamiento en servicio. Aznar A. C., Bruzzoni W. O. CIDEPINT-ANALES, 1978, 189.
 32. Cálculo de un reactor prototipo para planta piloto de pinturas. Benítez J. C., Gúdice C. A. CIDEPINT-ANALES, 1978, 157.
 33. Influencia de la composición sobre las propiedades elásticas de películas de barniz. Bruzzoni W. O., Aznar A. C. En redacción.
 34. Tecnología y propiedades de productos no pigmentados. I. Resistencia a la intemperie de películas de barniz en diferentes condiciones de exposición. Caprari J. J., Chiesa M. J., Del Amo B., Ingeniero R. D. En redacción.

II. ESTUDIOS SOBRE PINTURAS MARINAS

35. Protección contra la corrosión submarina y organismos incrustantes. I. Pinturas anticorrosivas. Rascio V. Comunicación. IV Simposio sobre alterabilidad de materiales, La Plata, 1966; Corrosión (Boletín del Cearcor), 1 (3), 2, 1966; 2 (4), 2, 1967.
36. Protección contra la corrosión submarina y organismos incrus-

- tantes. II. Pinturas antifouling. Rascio V. Comunicación. IV Simposio sobre alterabilidad de materiales, La Plata, 1966; Corrosión (Boletín del Cearcor), 2 (5), 2, (1967).
37. Aplicaciones de la espectrofotometría infrarroja al análisis del vehículo de pinturas anticorrosivas marinas (Applications de la spectrophotométrie infrarouge a l'analyse du liant des peintures anticorrosion). Gramain P., Rascio V. LEMIT, serie II, n° 117, 1967; Industria y Química, 25 (5-6), 370, 1967; Peintures, Pigments, Vernis, 43 (12), 808, 1967.
38. Correlación entre ensayos de laboratorio y comportamiento en servicio de pinturas anticorrosivas marinas. Rascio V., Caprari J. J. LEMIT, serie II, 1967; citado en Informaciones IRAM (Pinturas Marinas, Normas en función, calidad y economía, 32 (2), 13, 1968.
39. Peintures anticorrosion pour la protection de carenes de navires. Rascio V. Compte Rendu, 2nd. Internat. Congress on Mar, Fouling and Corrosion, Athens, Greece, 163, 1968.
40. Peintures anticorrosion a la poudre de zinc. Influence de l'incorporation d'aluminium. Bruzzoni W. O. Compte Rendu, 2nd. Internat. Congress on Mar. Fouling and Corrosion, Athens, Greece, 251, 1968.
41. Contribution a l'Étude du comportement des peintures antisalisures. Rascio V., Caprari J. J. Compte Rendu, 2nd. Internat. Congress on Mar. Fouling and Corrosion, Athens, Greece, 515, 1968.
42. Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. I. Resultados de ensayos en balsa, 1965/67. Rascio V. LEMIT, serie II, n° 126, 1968; Revista de Ingeniería, 27 (64), 15, 1967.
43. Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. II. Sistemas oleoresinosos y vinílicos para línea de flotación. Rascio V., Caprari J., LEMIT-ANALES, 4-1969, 111; Revista de Ingeniería, 27 (67), 35, 1969.
44. Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. III. Influencia del pretratamiento del acero y del esquema de pintado utilizado. Rascio V., Caprari J. J. LEMIT-ANALES, 4-1970, 57; Corrosión y Protección, Número Extraordinario. 1970 (Pintura de Estructuras Metálicas), 15.
45. Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. IV. Compatibilidad con protección catódica por ánodos de sacrificio. Caprari J. J., LEMIT-ANALES, 4-1972, 109; Corrosión y Protección, 4 (4), 25, 1973.
46. Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. V. Estudio preliminar sobre sistemas anticorrosivos de alto espesor a base de caucho clorado. Rascio V., Caprari J. J.

- LEMIT-ANALES, 4-1973, 1; Corrosión y Protección, 5 (3), 145, 1974.
47. *Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. VI. Influencia del tipo y proporción del plastificante sobre las propiedades de sistemas de alto espesor a base de caucho clorado.* Rascio V., Caprari J. J. LEMIT-ANALES, 3-1974, 1; Corrosión y Protección, 5 (2), 73, 1975.
 48. *Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. VII. Optimización de formulaciones (Rafts' trials of anti-corrosion paints of high resistance).* Rascio V., Caprari J., Del Amo B., Ingeniero R. CIDEPINT-ANALES, 1977, 1; Corrosion Marine-Fouling (Francia), aceptado para su publicación.
 49. *Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. VIII. Compatibilidad con pinturas de protección temporaria ("shop-primers").* Rascio V., Caprari J. CIDEPINT-ANALES, 1977, 53.
 50. *Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. IX. Selección del plastificante en base a las propiedades mecánicas, físicas y químicas.* Caprari J., Del Amo B., Giudice C. A., Ingeniero R. CIDEPINT-ANALES, 1978, 213.
 51. *Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. X. Influencia del pretratamiento de superficie y del esquema de pintado sobre el comportamiento de los revestimientos epoxibituminosos.* Caprari J., Del Amo B., Chiesa M. J., Ingeniero R. D. CIDEPINT-ANALES, 1979, 223-245.
 52. *Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. XI. Formulaciones de alto espesor a base de resinas vinílicas.* Caprari J., Del Amo B., Chiesa M. J., Ingeniero R. D. En redacción.
 53. *Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. I. Influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo.* Rascio V., Caprari J. LEMIT, serie II, n° 128, 1968; *Industria y Química*, 26 (3), 170, 1968; *Peintures, Pigments, Vernis*, 45 (2), 102, 1969.
 54. *Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. II. Influencia del contenido de tóxico.* Rascio V., Caprari J. J., Bastida R. LEMIT-ANALES, 4-1969, 61; *Industria y Química*, 27 (4), 155, 1969; *Peintures, Pigments, Vernis*, 45 (11), 724, 1969.
 55. *Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. III. Nuevas experiencias realizadas en el Puerto de Mar del Plata (Argentina), período 1968/70.* Rascio V., Caprari J. J. LEMIT-ANALES, 1-1970, 97; *Revista de Ingeniería*, 18 (70), 19, 1970; *Corrosión y Protección*, 1 (4), 19, 1970.

56. *Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. IV. Influencia del tipo de inerte.* Rascio V., Caprari J. J. LEMIT-ANALES, 3-1973; *Corrosión y Protección*, Madrid, Número Extraordinario dedicado al Primer Congreso Nacional de Corrosión y Protección, 1972. (Premio Dr. Horacio Damianovich, otorgado por la Asociación Química Argentina, año 1972).
57. *Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. V. Acción de los tóxicos sobre algas a nivel de línea de flotación.* Rascio V., Bastida R. LEMIT-ANALES, 4-1972, 43; *Corrosión y Protección*, 4 (3), 1973.
58. *Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. VI. Efecto del contenido de carbonato de calcio (tiza) sobre la acción tóxica (The influence of the use of whitening as extender in soluble antifouling paints based on cuprous oxide).* Rascio V., Caprari J. J. LEMIT-ANALES, 4-1973, 169; *J. Oil Col. Chem. Assoc. (G. Bretaña)*, 57, 407, 1974.
59. *Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. VII. Estudio preliminar sobre formulaciones a base de compuestos orgánicos de estaño y de plomo (Peintures antisalissures a base de composés organiques d'étain et de plomb).* Rascio V., Caprari J., Del Amo B., Ingeniero R. LEMIT-ANALES, 3-1975, 125; *Corrosion Marine-Fouling*, 1 (2), 21, 1976.
60. *Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. VIII. Formulaciones con vehículos a base de caucho clorado (Peintures antisalissures au caoutchouc chloré pour systemes type "high-build").* Rascio V., Caprari J., Chiesa M., Ingeniero R. LEMIT-ANALES, 3-1975, 161; *Corrosion Marine-Fouling*, 1 (2), 15, 1976.
61. *Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. IX. Experiencias sobre micropaneles empleando diferente concentración de tóxico (Toxic action of antifouling paints with different toxicant concentrations).* Bastida R., Adabbo H. O., Rascio V., CIDEPINT-ANALES, 1976, 1; *Corrosion Marine-Fouling*, 1 (1), 3, 1976.
62. *Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. X. Acción tóxica de diferentes compuestos de arsénico (The use of arsenates as reinforcing toxicants in soluble antifouling paints based on cuprous oxide).* Rascio V., Caprari J., Chiesa M. J., Ingeniero R. CIDEPINT-ANALES, 1976, 41; *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 60 (5), 161, 1977.
63. *Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. XI. Nuevas consideraciones sobre variables de composición en formulaciones de tipo oleorresinoso (A new approach to the use of extenders in toxin leachable antifouling paints).* Rascio V., Caprari J. CIDEPINT-ANALES, 1977, 93; *J. of*

Coatings Technology (EE.UU.), 50 (637), 65, 1978.

64. Estudio de pinturas antiincrustantes sobre carenas de barcos. I. Optimización de formulaciones oleorresinosas (*Ships' trials of oleoresinous antifouling paints*). Rascio V., Giúdice C. A., Benítez J. C., Presta M. CIDEPINT-ANALES, 1978, 245; J. Oil Col. Chem. Assoc., 61 (10), 383-389, 1978.
65. Estudio de pinturas antiincrustantes sobre carenas de barcos. II. Formulaciones con mediano y bajo contenido de óxido cuproso. Rascio V., Giúdice C. A., Benítez J. C., Presta M. CIDEPINT-ANALES, 1979, 1-41.
66. Estudio de pinturas antiincrustantes preparadas en escala de planta piloto. Rascio V., Giúdice C. A., Benítez J. C., Presta M. X Jornadas sobre Investigaciones en Ciencias de la Ingeniería Química y Química Aplicada, Santa Fe, setiembre de 1978.
67. *Ships' trials of oleoresinous antifouling paints*. Rascio V., Giúdice C., Benítez J.C., Presta M. Antifouling paints Symposium, American Chemical Society, Miami (EE.UU.), setiembre de 1978.
68. *Ships' trials and rafts' trials of antifouling paints of high resistance*. Rascio V., Giúdice C.A., Benítez J.C., Presta M. 7° Congresso Internacional de Corrosao Metalica, Rio de Janeiro, octubre de 1978.
69. Influencia del plastificante sobre las propiedades de vehículos vinílicos para sistemas de alto espesor. Caprari J., Del Amo B., Giúdice C.A., Ingeniero R. X Jornadas sobre Investigaciones en Ciencias de la Ingeniería Química y Química Aplicada, Santa Fe, setiembre de 1978.
70. Pinturas anticorrosivas a base de polvo de cinc con vehículo inorgánico (silicatos). Bruzzoni W.O., Laurenzano A., Rivas J.; LEMIT-ANALES, 4-1969, 153; Corrosión y Protección, 1 (1), 27, 1970; Revista de Ingeniería, 28 (68), 71, 1970.
71. Las incrustaciones biológicas y su control por medio de pinturas. Bastida R., Caprari J., Rascio V. IV Congreso Latinoamericano de Zoología, Caracas, Venezuela. Anales, 1969.
72. Pinturas anticorrosivas a base de polvo de cinc con vehículo orgánico. Bruzzoni W.O. LEMIT-ANALES, 3-1971, 183; Corrosión y Protección, 2 (6), 29, 1971.
73. Técnicas analíticas para el dosaje de cobre, arsénico y mercurio en pinturas antiincrustantes. Chiesa M., Rascio V. IX Simposio sobre Alterabilidad de Materiales, La Plata, 1969 (inédito).
74. Protección de carenas de embarcaciones por medio de pinturas. Rascio V. Reunión sobre Ciencia y Tecnología del Mar (CIC), Mar del Plata, noviembre de 1977; CIDEPINT-ANALES, 1978, 1.
75. Pinturas para obra muerta y superestructura. I. Formulaciones

- con vehículo alquídico de acabado brillante. Rascio V., Caprari J., Saavedra E. LEMIT-ANALES, 4-1973, 53; Corrosión y Protección, 6 (1), 23, 1975.
76. *Propiedades de pinturas de protección temporaria ("shop-primers")*. Caprari J., Rascio V., Filocomo O. LEMIT-ANALES, 4-1973, 91; Corrosión y Protección, 5 (4), 221, 1974.
77. *El problema de la soldadura en el acero protegido por "shop-primers"*. Caprari J. J. LEMIT-ANALES, 3-1974, 197; Corrosión y Protección, 6 (3), 153, 1975.
78. *Aplicación de la fluorescencia de Rayos X al análisis de pinturas antiincrustantes. I. Determinación conjunta de cobre y arsénico*. Miniussi C.L., Pérez R.H. LEMIT-ANALES, 4-1969, 187.
79. *Aplicación de la fluorescencia de Rayos X al análisis de pinturas antiincrustantes. II. Determinación de Mercurio*. Miniussi C.L., Pérez R.H. LEMIT-ANALES, 3-1971, 149.
80. *The determination of copper, mercury and arsenic in antifouling paints by means of X-Ray fluorescence*. Miniussi C.L., Pérez R.H. J. Oil Col. Chem. Assoc., 57 (2), 83, 1974.
81. *Escala fotográfica de grados de oxidación de superficies de acero pintadas y sumergidas en agua de mar*. Rascio V., Caprari J.J. (inédito).
82. *Escala fotográfica de grados de fijación de organismos incrustantes ("fouling") sobre superficies metálicas protegidas por pinturas tóxicas y sumergidas en agua de mar*. Rascio V., Bastida R.O. (inédito).
83. *Compatibilidad de revestimientos de pintura con protección catódica por corriente impresa. Tentativa de un método de laboratorio*. Rozados E., Vetere V., Eugeni O.S. CIDEPINT-ANALES, 1977, 77.
- III. ESTUDIOS SOBRE INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS (por convenio con el Instituto de Investigación y Desarrollo Pesquero de Mar del Plata, ex Instituto de Biología Marina).
84. *Preliminary notes of the marine fouling at the Port of Mar del Plata (Argentina)*. Bastida R.O. Compte Rendu, 2nd. Int. Congress on Marine Fouling and Corrosion, Athens, 1968, 557.
85. *Las incrustaciones biológicas en el Puerto de Mar del Plata, período 1966/67 (1a. parte)*. Estudio sobre paneles mensuales. Bastida R.O. LEMIT, Serie II, 1968; Cit. en Biol. Abst., 50 (20), 1969.
86. *Las incrustaciones biológicas en el Puerto de Mar del Plata, período 1966/67 (2a. parte)*. Estudio sobre paneles acumulativos.

- Bastida R.O. LEMIT-ANALES 4-1969, 1.
87. *Las incrustaciones biológicas en el Puerto de Mar del Plata.* Bastida R.O. Rev. Mus. Arg. C. Nat. B. Rivadavia, Hidrobiología, t. III, n°2, 203, 1971.
 88. *Los organismos incrustantes del Puerto de Mar del Plata. I. Siphonaria lessoni (Blainville 1824). Aspectos ecológicos y biométricos.* Bastida R.O., Capezzani D.A., Torti M.R. LEMIT-ANALES, 4-1969, 199; Marine Biology, 10 (4), 297, 1971.
 89. *Las incrustaciones biológicas de las costas argentinas. La fijación anual en el Puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos.* Bastida R.O., LEMIT-ANALES, 4-1970, 1; Corrosión y Protección (España), 2 (1), 21, 1971.
 90. *Los organismos perforantes de las costas argentinas. I. La presencia de Lyrodus pedicellatus (Quatrefages, 1849) (Mollusca Teredinidae) en el Puerto de Mar del Plata. Clave para el reconocimiento de las especies sudamericanas.* Bastida R.O., Torti M.R. LEMIT-ANALES, 3-1971, 1; Physis, 31 (82), 39, 1972.
 91. *Los organismos perforantes de las costas argentinas. II. La presencia de Limnoria tripunctata Menzies, 1951 (Isopoda Limnoriidae) en el Puerto de Mar del Plata.* Bastida R.O., Torti M.R. LEMIT-ANALES, 3-1971, 25; Physis, 31 (82), 143, 1972.
 92. *Estudio preliminar de las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano.* Bastida R.O., Torti M.R. LEMIT-ANALES, 3-1971, 45.
 93. *Catálogo de organismos marinos de tipo incrustante ("fouling") del litoral atlántico argentino.* Bastida R.O. (en desarrollo).
 94. *Studies of the fouling communities along Argentine coasts.* Bastida R.O. 3rd. Int. Congress on Mar. Corrosion and Fouling, Washington, 847. Proceedings, 1972.
 95. *Los organismos incrustantes de las costas argentinas. II. Estudio preliminar de la ficoflora y fauna asociada a Ulva lactuca L. (Algae, Chlorophyta), en el Puerto de Mar del Plata.* Piriz, M. L. LEMIT-ANALES, 4-1972, 73.
 96. *Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. I. Estudio de la fijación sobre paneles mensuales, período 1971/72.* Bastida R. O., Spivak E., L'Hoste S.G., Adabbo H.F. LEMIT-ANALES, 3-1974, 97; Corrosión y Protección, 8 (8-9), 11, 1977.
 97. *Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. II. Estudio de los procesos de epibiosis registrados sobre paneles mensuales.* Bastida R.O., L'Hoste S.G., Spivak E., Adabbo H.O. LEMIT-ANALES 3-1974, 167; Corrosión y Protección, 8 (8-9), 33, 1977.
 98. *La fijación de fouling en el Puerto de Mar del Plata, período 1969/70.* Bastida R., Adabbo H.O. LEMIT-ANALES, 3-1975, 1; Corrosión y Protección, 8 (5), 11, 1977.

99. Los organismos incrustantes del Puerto de Mar del Plata. II. Biología y ecología de *Balanus amphitrite* y *Balanus trigonus* (Crustacea-Cirripedia). Spivak E., Bastida R., L'Hoste S.G., Adabbo H.E. LEMIT-ANALES, 3-1975, 41.
100. Relaciones tróficas de las comunidades incrustantes ("fouling") del Puerto de Mar del Plata (Trophic relations of the fouling communities at the Port of Mar del Plata). Bastida R., L'Hoste S.G. CIDEPIINT-ANALES, 1976, 159; Corrosion Marine-Fouling, aceptado para su publicación.
101. Aspectos ecológicos de las comunidades incrustantes ("fouling") del Puerto de Mar del Plata, Período 1973/74 (Ecological aspects of the marine fouling at the Port of Mar del Plata, Argentina, during the period 1973/74). Bastida R., Trivi M., Lichtschein V., Stupak M. CIDEPIINT-ANALES, 1977, 119; Marine Biology, aceptado para su publicación.
102. Nuevas citas para la ictiofauna argentina y comentarios sobre especies poco conocidas. Cousseau, M.B., Bastida R.O. CIDEPIINT-ANALES, 1977, 203; Physis, Sec. A, 35 (91), 235, 1976.
103. Investigaciones sobre el bentos. Bastida R.O. Reunión sobre Ciencia y Tecnología del Mar (CIC), Mar del Plata, noviembre de 1977; CIDEPIINT-ANALES, 1978, 29.
104. Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. III. Estudio de los procesos de epibiosis registrados sobre paneles acumulativos. Bastida R., Lichtschein V. CIDEPIINT-ANALES, 1978, 55.
105. Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. IV. Estudio sobre paneles acumulativos. Bastida R., Lichtschein V. (en desarrollo).
106. La población de *Balanus amphitrite* de Puerto Belgrano. Aspectos merísticos y de crecimiento. Bastida R., Lichtschein V. (en desarrollo).
107. Los organismos perforantes de las costas argentinas. III. La presencia de *Limnoria tripunctata* en San Antonio Oeste. Bastida R., Lichtschein V. (en desarrollo).
108. Las diatomeas de las comunidades incrustantes del puerto de Mar del Plata. Bastida R. y Stupak M. E. CIDEPIINT-ANALES, 1979, 91-167.
109. Las incrustaciones biológicas ("fouling") y su acción perjudicial sobre las estructuras sumergidas. Bastida R. CIDEPIINT-ANALES, 1979, 77-90. Trabajo presentado a la Reunión sobre Ciencia y Tecnología del Mar (CIC), Mar del Plata, Noviembre de 1977.

IV. ESTUDIOS SOBRE CORROSION DE MATERIALES Y ESTRUCTURAS; ESTUDIOS CINETICOS DE REACCIONES DE CORROSION.

110. *Ensayo de la célula de Denidson-Schewerdtfeger, para estudiar la corrosión del aluminio por los suelos.* Manuele R. J. Sesiones Químicas Argentinas, Tucumán, 1960.
111. *Principios de protección anódica.* Manuele R. J. LEMIT, Serie II, n° 87, 1962.
112. *Corrosión intergranular del cinc.* Rozados E. LEMIT, Serie II, n° 87, 1962.
113. *Una nueva celda de electrolisis para la determinación culombimétrica del estaño de la hojalata. Aplicación para estudios de uniformidad.* Manuele R. J. II Congreso Interamericano de Ingenieros Químicos, Lima, Perú, 1964; LEMIT, Serie II, n° 127, 1968.
114. *Determinación de la porosidad de la hojalata.* Rozados E. II. Congreso Interamericano de Ingenieros Químicos, Lima, Perú, 1964.
115. *Estudio de laboratorio de la susceptibilidad a la corrosión intergranular del cinc, y su relación con el contenido de aluminio.* Manuele R. J., Rozados E., Clinkspoor G. IX Congreso Latinoamericano de Química, San Juan, Puerto Rico, 1965; LEMIT-ANALES, 1-1970, 1.
116. *Corrosión del hierro en edificios. Algunos casos analizados en el LEMIT.* Rozados E., Manuele R. J. LEMIT, Serie II, n° 111, 1967.
117. *Experiencias de laboratorio sobre la acción de los cloruros sobre el hierro empotrado en el hormigón. Relaciones entre la concentración de cloruros y las condiciones ambientales versus el grado de agresividad.* Manuele R. J., Rozados F. IX. Congreso Latinoamericano de Química, Puerto Rico, 1965; Informaciones IRAM, 31 (1), 47, 1967.
118. *Ensayos de corrosión de metales diferentes en contacto con juntas celulósicas. Diseño de celdas de corrosión.* Rozados E., Clinkspoor G. XII Sesiones Químicas Argentinas, Córdoba, 1967.
119. *Electrodo mixto de cobre-cinc. Modelo experimental para demostraciones del funcionamiento.* Clinkspoor G., Manuele R. J. XII Sesiones Químicas Argentinas, Córdoba, 1967.
120. *Anticipación del conocimiento de los riesgos de corrosión por medio de ensayos de polarización.* Manuele R. J., Clinkspoor G. XII Sesiones Químicas Argentinas, Córdoba, 1967; LEMIT, Serie II, n° 125, 1968.
121. *Ensayo potencioestático de las características de polarización*

del hierro empotrado en morteros de cemento portland. Influencia de los cloruros. I Parte. Manuele R. J., Clinkspoor G. XII Sesiones Químicas Argentinas, Córdoba, 1967.

122. Estudio del poder inhibidor de los cromatos por técnicas potenciostática y galvanostática. Determinación de umbrales de protección. Vetere V., Rozados, E. LEMIT-ANALES, 3-1971, 201; Corrosión y Protección, 3 (5), 23, 1972.
123. Estudio sobre inhibidores de corrosión. Determinación de la función representativa de los umbrales de protección. Vetere V., Eugeni, O. S. LEMIT-ANALES, 3-1971, 215; Corrosión y Protección, 3 (6), 25, 1972.
124. Estudio electroquímico de cementos metalúrgicos. Rozados E. LEMIT-ANALES, 3-1974, 41; Corrosión y Protección, 8 (5), 27, 1977.
125. Experiencias de laboratorio sobre la corrosión del plomo empotrado en morteros. Rozados E. LEMIT-ANALES, 3-1974, 67; Corrosión y Protección, 7 (6), 349, 1976.
126. Protección de aluminio por anodizado. Vetere V., Eugeni O. S. CIDEPINT-ANALES, 1976, 69; Corrosión y Protección, 9 (2), 7-11, 1978.
127. Determinación de espesor y porosidad de cubiertas metálicas. Vetere V., Florit M. I. CIDEPINT-ANALES, 1976, 87; Corrosión y Protección, 9 (2), 29-38, 1978.
128. Estudio sobre inhibidores inorgánicos. Efecto de mezclas cromato-fosfato. Rozados E., Vetere V., Carbonari R. O. CIDEPINT-ANALES, 1976, 111; Corrosión y Protección, 9 (2), 39-46, 1978.
129. Estudios en estado no estacionario. I. Diferenciación de sobrepotenciales y análisis del circuito a utilizar. Vetere V., Florit M. I., Carbonari R. O. CIDEPINT-ANALES, 1979, 43-57.
130. Estudios en estado no estacionario. II. Determinación del poder inhibidor de pinturas anticorrosivas. Vetere V. CIDEPINT-ANALES, 1979, 59-76.
131. Estudio del comportamiento del cinc en diferentes medios. Vetere V. y Florit M. I. (en redacción).
132. Galvanotecnia. I. Electrodeposición de plomo-estaño. Vetere V. y Popovsky C. (en redacción).

V. TRABAJOS PRESENTADOS A SIMPOSIOS ORGANIZADOS POR EL LEMIT

133. Compatibilidad de la protección catódica con pinturas para carena. Alderuccio V., Rosales de Meybaum B., Maier Rutenberg I. A. IX Simposio sobre Alterabilidad de Materiales. La Plata, 1969. CITEFA, Nota Técnica DIN n° 1/71.

134. *Revestimientos protectores de gran espesor de base bituminosa.* Pinilla, A. IX Simposio sobre alterabilidad de materiales, La Plata, 1969; LEMIT, 3-1971, 161 (Serie II, n° 191); *Corrosión y Protección*, 3 (3), 17, 1972.
135. *Determinación quelatómetrica de secantes en medio no acuoso.* Schulz G. M., Viegas J. B., Fasoli H. L., Haas H. XI Simposio sobre alterabilidad de materiales, La Plata, 1971; LEMIT-ANALES, 4-1972, 99.

VI. LIBROS

136. *Estudio sobre corrosión metálica: Arvía A. J., Podestá J., Electroquímica aplicada a mecanismos de corrosión; Galvele J. R., Cragolino G., Alvarez G., Ataque localizado de metales en agua de mar; Rascio V., Protección anticorrosiva y antiincrustante por medio de pinturas; Rozados E., Protección catódica de barcos y estructuras navales; Semino C. J., Wexler S. P. B. de, Problemas de corrosión y desalinización de agua de mar; Tanis S. V. de Análisis de información.* Realizado con subsidio del SENID (Servicio Naval de Investigación y Desarrollo) por investigadores de INIFTA, CNEA y LEMIT, 1973.
137. *Protección de superficies metálicas.* Rascio V., Bruzzoni W. O., Bastida R. O., Rozados E. Serie de Manuales Científicos, n° 1, LEMIT, 1977.

VII. ARTICULOS DE DIVULGACION

138. *El problema de la corrosión submarina y de las incrustaciones biológicas (fouling) en cascos de barcos.* Rascio, V. *Navitecnia*, 21 (2), 281, 1967.
139. *Condiciones ambientales del mar y su influencia sobre las incrustaciones biológicas.* Bastida R. O. *Navitecnia*, 21 (3), 302, 1967; *Pesca y Marina (México)*, 20 (4), 1968.
140. *Principales organismos que constituyen las incrustaciones biológicas.* Bastida R. O. *Navitecnia*, 21 (4), 353, y (5), 398, 1967.
141. *Importancia de la elección del método de pintado y de preparación de superficies sobre el comportamiento de las pinturas para carena.* Rascio, V. *Navitecnia*, 21 (6), 437, 1967.
142. *Protección de carenas de barcos mediante pinturas anticorrosivas.* Rascio V. *Navitecnia*, 22 (1), 9, 1968.
143. *Las pinturas de cinc en la protección anticorrosiva del acero.* Bruzzoni W. O. *Navitecnia*, 22 (3), 89, 1968.

144. *Pinturas antifouling*. Rascio V. *Navitecnia*, 22 (4), 120 y (5), 145, 1968.
145. *Pinturas vinílicas para carena y línea de flotación*. Rascio V. *Navitecnia*, 23 (2), 228, 1969.
146. *Shop primers: su uso en la protección temporaria del acero*. Rascio V. *Navitecnia*, 24 (5), 124, 1970.
147. *Revestimientos epoxídicos y epoxibituminosos de alto espesor. Su empleo en la industria naval*. Rascio V. *Navitecnia*, 24 (6), 157, 1970.
148. *Protección catódica del acero sumergido en agua de mar*. Caprari J. J. *Navitecnia*, 25 (2), 214, 1971.
149. *Deterioro y protección de materiales y estructuras*. Rascio V., Bruzzoni W. O., Borlando L. A., Rozados E., Caprari J. J. *Diario El Día, La Plata, Suplemento de la Construcción*, 1970/71. LEMIT, ejemplar mimeografiado.
150. *Tecnología de pinturas y recubrimientos protectores*. Rascio V. *Tecnología y Gestión (IRAM)*, 42 (4), 210, 1977.

VIII. NOTAS TECNICAS

151. *Preparación de superficies para pintar*. Rascio V., Caprari J. J. *Nota Técnica N° 3, Servicio Naval de Investigación y Desarrollo*, 1978.
152. *Aplicación de pinturas*. Rascio V., Caprari J. J. *Nota Técnica N° 4, Servicio Naval de Investigación y Desarrollo*, 1978.
153. *Pinturas para la parte sumergida del casco y línea de flotación*. Rascio V. *Nota técnica n° 5, Servicio Naval de Investigación y Desarrollo*, 1978.

(05)
PINT
C37
2790

Este ejemplar se terminó
de imprimir el día 23 de
marzo de 1979

CIDEPIIT
Centro de Investigación y Desarrollo
en Tecnología e Informática
CIC - CONICOR
52 e/ 121 y 122 (1900) La Plata