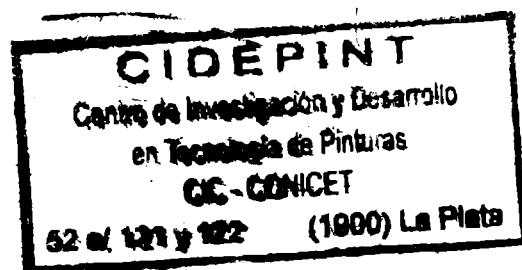


CIDEPINT

ANALES



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

1982

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

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

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

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

ISSN - 0325 - 4186

CIDEPINT

ANALES

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

1982

COMITE DE REPRESENTANTES

Dr. José J. Podestá e Ing. Jorge Vilche (CIC)

Ing. Ascensio C. Lara (CONICET)

Dr. Justo P. Sosa (ex-LEMIT)

DIRECTOR

Dr. Vicente J. D. Rascio

RESPONSABLES DE AREAS

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

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

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

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

Lic. Mirta E. Stupak
Incrustaciones biológicas

Dr. Reynaldo C. Castells
Cromatografía

Lic. Raúl L. Pérez Duprat
Espectrofotometría

Tco. Quím. Rodolfo R. Iasi
Absorción atómica

Diagramación: Sra. Elba D. Ardenghi de Lacabe

Impresión: Empresa Copias 55

Editor: CIDEPINT
52 entre 121 y 122
1900 - La Plata
Argentina

- pág. 215 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD SUPERFICIAL Y EN SOLUCION EN MEZCLAS DE NO ELECTROLITOS, ESTUDIADOS POR CROMATOGRAFIA GASEOSA
Dr. Reynaldo C. Castells
Dr. Eleuterio L. Arancibia
Dr. Angel M. Nardillo
- pág. 227 CONTROL DE LAS CARACTERISTICAS DE INHIBIDORES DE CORROSION POR MEDIO DE ENSAYOS ELECTROQUIMICOS
Dr. Vicente F. Vetere
- pág. 239 INTRODUCCION AL ESTUDIO DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS AL AGUA
Ing. Quím. Alberto C. Aznar
Ing. Quím. Ricardo Armas
- pág. 261 ACCION DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES TIPO MATRIZ SOLUBLE SOBRE LOS COMPONENTES VEGETALES Y ANIMALES DEL FOULING
Lic. Mirta Elena Stupak
- pág. 311 MEDIDA DEL EFECTO DE BARRERA DEL SISTEMA ACERO NAVAL/CINTA PLASTICA/AGUA DE MAR ARTIFICIAL, CON TECNICAS DE CORRIENTE ALTERNA
Ing. Quím. Alejandro R. Di Sarli
Dr. José J. Podestá

NOTA TECNICA

PREPARACION Y PRETRATAMIENTO DE
SUPERFICIES PARA PINTAR

ING. QUIM. JUAN J. CAPRARI*

* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET;
Full Member, Society for Underwater Technology; Responsable del
Area Propiedades Protectoras de Películas de Pintura del CIDE-
PINT.

SUMMARY*

This review was prepared with the aim to remark the influence of surface preparation and pretreatment on the behaviour of paint systems as soon as to collect available information on this subject. Author's experience complete this work.

In order to systematize the information it was pointed out the importance of surface preparation parameter on the painting costs. Chemical reactions produced in millscale formation and rusting mechanisms involved in the reactions between steel surfaces and the aggressive medium were considered, showing the need of the complete removal of impurities. Reference is also made to the employ of "rust converters" without previous oxides elimination.

The importance of rust formation cyclic process in presence of chlorides and sulfates and their destructive action if they are not eliminated before paint application are considered.

Cleaning methods are classified in function of the chemical or physico-mechanical action by which impurities are eliminated. A special reference is made to vapor treatment, use of high pressure water (cold or hot), with and without the employ of deterative agents. Problems related to outdoor weathering, flame action, vapor degreasing and alkaline substances effect were also treated. Pickling action with mineral acids is outlined with special attention to its application to millscale and rust removal. Pickling baths concentration and temperature, reaction time and the use of activators, accelerators and inhibitors are also established.

Cleaning methods which use abrasive particles (sandblasting and gritblasting) are presented, considering specially the operations balance on which depends the equipment efficiency, the nature of the abrasive material and the importance of particle shape and distribution.

A critical analysis of the surface texture parameters was presented. Roughness measured by means of surface profile gauges was connected with paint thicknesses and with results obtained in service for different paint systems. The use of the Truelove's graphic for the calculation of the paint required in connection with surface profile due to gritblasting was proposed.

Mechanisms of phosphate surface treatment and the use of vinyl wash-primers are also indicated, showing the relative value of both inhibitive and passivating procedures.

The article was completed with several considerations about wood and masonry surfaces preparation, considering the painting of new surfaces and the repairing of the old ones after a long service use.

* Caprari, J. J.- Preparation and pretreatment of metallic surfaces for painting. CIDEPINT-Anales, 1982, 1-68.

INTRODUCCION

La protección de estructuras en ambiente marino o industrial mediante el empleo de sistemas de pinturas será duradera sólo si se tienen en cuenta, además de la calidad de las pinturas elegidas, tres factores fundamentales: el *método de preparación y pretratamiento de la superficie*, la *correcta elección del esquema de pintado* y la *forma de aplicación de las pinturas*.

Se debe contar con un asesoramiento técnico adecuado que contemple estos tres aspectos y evite que se apliquen criterios de economía erróneos durante la selección de los mismos. En muchos casos se consigue disminuir inicialmente los costos, pero ello se traduce posteriormente en un gran incremento de los gastos de mantenimiento durante la vida útil de la estructura.

De los factores enumerados precedentemente, uno de los más importantes es el método de *preparación y pretratamiento de la superficie*, que ejerce una influencia decisiva sobre el comportamiento en servicio del esquema protector. La práctica ha demostrado que sistemas de bajo poder anticorrosivo en determinados ambientes, suelen alargar su vida útil cuando se aplican sobre superficies bien preparadas y dan mejores resultados que aquéllos de gran resistencia (y mayor costo) que han sido aplicados sobre sustratos deficientemente preparados.

Es necesario diferenciar claramente los términos *preparación y pretratamiento* de la superficie. En el primer caso se hace referencia exclusivamente a la limpieza que se realiza para quitar del sustrato óxidos, grasas, aceites, partículas de polvo, sales, etc., por métodos tanto físicos como químicos, mientras que el uso de pretratamientos involucra producir cambios químicos de variada complejidad, que dependen de la naturaleza del producto empleado. No obstante, ambos términos no son excluyentes sino complementarios. Un sistema anticorrosivo puede aplicarse luego del arenado o granallado de la superficie, directamente sobre el metal limpio y rugoso. Otra alternativa es, cuando ya realizada la limpieza y antes de aplicar la imprimación, se recubre el metal con una fina capa de "wash-primer" vinílico; en este caso se ha empleado además un pretratamiento anticorrosivo denominado *acondicionador de superficie* ("metal conditioner").

Más adelante se hará referencia fundamentalmente a los métodos conocidos de preparación de las superficies metálicas

como operación previa al pintado de una estructura, pero es necesario aclarar que muchos de estos conceptos son también aplicables a otros tipos de sustratos, tales como madera y cemento, sobre los cuales se efectuarán también breves consideraciones.

RELACION DE COSTOS EN LAS OPERACIONES DE PINTADO

La elección del método adecuado de preparación de superficies metálicas depende del estado inicial del sustrato y varía según se trate de *acero para construcciones nuevas, acero galvanizado* o aquellos casos en que se deben realizar *operaciones de mantenimiento* luego de un tiempo prolongado en servicio. Como los materiales se almacenan generalmente a la intemperie en los dos primeros casos, es necesario eliminar las impurezas formadas o depositadas sobre la superficie (óxidos, sulfatos, carbonatos, sales solubles, polvo atmosférico) antes de comenzar el pintado de la estructura. En el mantenimiento, las operaciones a realizar dependerán del grado de deterioro alcanzado por el sistema protector, de su adhesión al sustrato y del tipo, diseño y ubicación de la estructura metálica, que haga factible el empleo de un método de preparación de superficies eficiente y compatible con los factores económicos involucrados en todo el proceso.

Dichos factores han sido bien descriptos por Levinson y Spindel ⁽¹⁾ en un trabajo realizado por pedido de la Federation of Societies for Paint Technology, para determinar la incidencia que, sobre el costo total del proceso, tienen los distintos factores. Los resultados obtenidos por estos autores se pueden observar en la tabla I.

El costo del revestimiento protector es sobrepasado por el de la mano de obra de preparación de superficies y de aplicación de pinturas, que sufren un aumento continuo en todo el mundo. Los equipos de preparación de superficies deben ser diseñados para obtener altos rendimientos, con muy buenos niveles de limpieza, para que los sistemas de pintado desarrollados por la tecnología moderna, puedan ser rentables al obtenerse larga durabilidad en servicio.

El gasto en pintura tiene muy poca incidencia sobre el valor final de la estructura a proteger, lo que permite el empleo de productos de buena calidad.

TABLA I
Costo del pintado

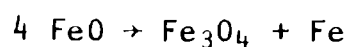
Operación	% sobre el total
Preparación de superficies.....	15-40
Aplicación de pinturas.....	30-60
Limpieza en general.....	5-10
Productos auxiliares.....	2-5
Costo de las pinturas.....	15-20

CARACTERISTICAS DE LA SUPERFICIE DEL ACERO UTILIZADO EN CONSTRUCCIONES NAVALES

Durante la elaboración del acero, se forman capas de escama de laminación o calamina en las distintas etapas del proceso. Se ha calculado que durante estas operaciones se producen pérdidas importantes de material (5,9-8,4 por ciento en peso), lo que ha conducido a la realización de diversos estudios (2) con el objeto de reducirlos. Estos estudios han favorecido indirectamente a la industria de preparación de superficies, al permitir una comprensión más acabada de los parámetros que determinan la composición de la capa de óxido, su influencia sobre el esquema de pintura y sobre la velocidad de operación y grado de limpieza alcanzado.

Pfeil (3) determinó que en el acero al carbono común oxidado a altas temperaturas durante el laminado, la escama de laminación está formada por tres capas de óxidos. La más cercana al acero está constituida por óxido ferroso (wüstita parcialmente transformada) de fórmula FeO ; la zona media está ocupada por óxido ferroso-férrico u óxido salino de hierro (magnetita), de fórmula Fe_3O_4 y en la parte superior es posible detectar el óxido férrico (hematita), de fórmula Fe_2O_3 , que corresponde a un estado de oxidación mayor debido precisamente a la concentración de oxígeno en dicha zona. El espesor de la escama de laminación depende de la temperatura y del tiempo de trabajo, mientras que el espesor de cada capa de óxido es función exclusivamente de la temperatura de elaboración. En la figura 1, se ha realizado una interpretación gráfica ilustrativa de lo manifestado precedentemente, basada en los estudios de Paidassi (4) sobre cinética de oxidación del acero entre los 700 y 1250°C.

La wüstita es inestable por debajo de los 570°C (5), debido posiblemente a que se produce la reacción:



Este proceso tiene mucha importancia debido a que la calamina está formada en este caso por hematita, magnetita y hierro. Gerber (6), realizando estudios sobre formación y composición de la capa de escama de laminación, ha encontrado, por observación microscópica, una disposición tal como la representada en la figura 2.

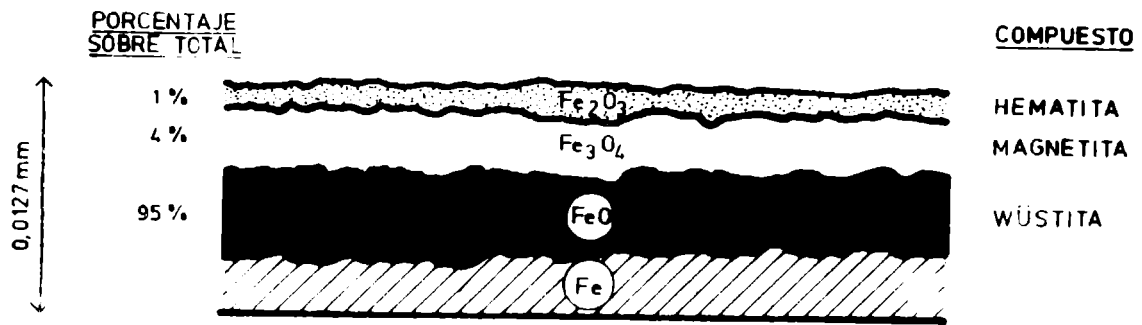


Figura 1.- Composición de la capa de escama de laminación (entre 700-1 250°C)



Figura 2.- Composición de la capa de escama de laminación (debajo de 570°C)

En un enfriamiento normal, que es rápido, la composición de la wüstita (FeO) se puede representar con mayor exactitud por la fórmula Fe_{x-1}O , donde x es una medida de las vacancias moleculares ⁽⁶⁾. Durante dicho enfriamiento las condiciones son favorables para la difusión de iones, que se depositan sobre la base en forma de hierro metálico. La zona queda entonces con exceso de oxígeno, transformándose en magnetita primaria, mecanismo que depende de la energía de enlace y de los coeficientes de difusión, que a su vez son función de la temperatura y de la naturaleza fisicoquímica del sistema.

Esto demostraría que la forma de enfriamiento de la calamina desde altas temperaturas es un factor muy importante, ya que determina la composición final de la capa. Esta composición tiene a su vez gran influencia sobre la velocidad de trabajo durante la preparación de la superficie, sobre todo cuando la misma se realiza por medio de baños ácidos ("pickling"), como se considerará más adelante.

El óxido ferroso tiene una tendencia particular a la hidratación y oxidación, transformándose en óxido férrico hidratado por acción de los agentes atmosféricos (agua, humedad, oxígeno). Mayne, basado en la conclusión de Friend ⁽⁷⁾ en el sentido que el hierro no sufre corrosión en ausencia de agua y oxígeno, realizó ensayos para obtener valores indicativos de los pesos de estas sustancias necesarios para convertir el hierro en diversos productos de corrosión, cuando la velocidad de oxidación es de $0,07 \text{ g/cm}^2/\text{año}$, como ocurre en algunas atmósferas industriales de Gran Bretaña (tabla II) ⁽⁸⁾.

La capa de calamina es suficientemente permeable como para permitir el acceso de mayores cantidades de agua y de oxígeno que las mencionadas en la tabla, produciéndose así la transformación de óxido ferroso a óxido férrico hidratado (Fe_2O_3), con dos efectos muy importantes asociados: cambio en el sistema cristalino y gran aumento de volumen.

Chandler y Reeve ⁽⁹⁾ determinaron por difracción de Rayos X la composición cualitativa de los óxidos sobre tres tipos de superficie:

- a) pintura aplicada sobre acero con calamina y óxido y que ha sufrido meteorización o acción previa de la intemperie;
- b) pintura aplicada sobre superficie herrumbrosa; y
- c) pintura aplicada sobre escama de laminación mal adherida y óxido (por acción de la intemperie).

Los resultados obtenidos se indican en la tabla III.

Por análisis se demostró que la calamina presenta en la superficie del acero una mezcla de $\gamma \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) y Fe_3O_4 (magnetita), similar a la obtenida directamente debajo de la película de pintura. Las muestras extraídas de la interfase acero-pintura, per-

TABLA II

Cantidades en peso de agua y oxígeno necesarias para convertir el hierro en diversos productos de corrosión en un medio en que la velocidad de corrosión es 0,07 g/cm²/año (°)

Productos de corrosión	Agua (g)	Oxígeno (g)
Hidróxido férrico.....	0,034	0,030
Goethita.....	0,011	0,030
Magnetita hidratada.....	0,008	0,027
Oxido ferroso hidratado.....	0,023	0,020

TABLA III

Análisis cualitativo de los productos de corrosión bajo la película de pintura

Tipo de superficie	Posición de la muestra	Constituyentes
Escama de laminación con herrumbre por exposición a la intemperie.	En la superficie del acero	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4
	Debajo de la película de pintura	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4
	Interfase acero-pintura	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Fe_2O_3 y Fe_3O_4
Herrumbre, libre de escama de laminación.	En la superficie del acero	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y Fe_2O_3
		$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y Fe_3O_4
Escama de laminación libre de herrumbre.	En la superficie del acero	Fe_3O_4

miten detectar la presencia de γ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (lepidocrosita), que produce los efectos mencionados precedentemente con la consiguiente acción destructora sobre la película. Es evidente, que la evolución de este compuesto en las restantes fases analizadas es cuestión de tiempo. Lógicamente su aparición debe producirse en la interfase metal-pintura, a la cual, por ser la zona más cercana al medio agresivo, tienen acceso con mayor rapidez el agua y el oxígeno, que producirán las conversiones aludidas.

En la misma tabla es posible verificar la presencia de óxidos hidratados sobre la superficie del acero en aquellas muestras que contienen herrumbre libre de escama de laminación. Es por ello que se insiste reiteradamente en la correcta y exhaustiva eliminación de la herrumbre, por ser un factor potencial de deterioro del sistema protector.

Los ensayos realizados por Bruzzoni y colaboradores (10) sobre el tema, para aplicarlo al estudio de una serie de muestras de pinturas transformadoras de óxido, corroboran estos conceptos. En todos los casos, los óxidos evolucionan hacia formas más hidratadas (γ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y α $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, lepidocrosita y goethita respectivamente), a expensas del resto de los compuestos no hidratados; tanto en los paneles pintados como en el testigo sin protección no se constató la presencia de magnetita al cabo de 18 meses de exposición (tabla IV). El crecimiento de la capa de óxido por debajo de la película, con respecto al panel testigo expuesto a la intemperie sin protección, se puede observar en la figura 3.

Dichas transformaciones se producen tanto debajo de una película de pintura como sobre la superficie del acero recubierta con calamina. En este último caso ello se debe no sólo a la excesiva porosidad de la capa sino también a desprendimientos parciales de la calamina durante el transporte y manipuleo de las planchas desde la fábrica hasta el lugar de manufactura de la estructura, concentrándose el ataque en las zonas en que el acero ha quedado al descubierto. En ambientes muy húmedos, zonas industriales o marítimas, este proceso origina una pila hierro/electrolito/calamina, en la cual la superficie catódica (escama de laminación) es de mayor tamaño que la anódica (hierro), produciéndose en ese lugar un peligroso proceso de corrosión localizada ("pitting"), con disminución del espesor de la plancha y pérdida de resistencia mecánica.

Si la calamina ha sido eliminada en la acería por tratamiento ácido ("pickling"), las condiciones en que se encuentre el acero dependerán de la aplicación de un revestimiento graso de protección temporaria, del lugar de almacenaje que posea el usuario (intemperie o interior) y de la agresividad del ambiente. En la actualidad las acerías protegen las planchas luego del decapado químico con películas de aceite, grasas, lanolina o ceras especia-

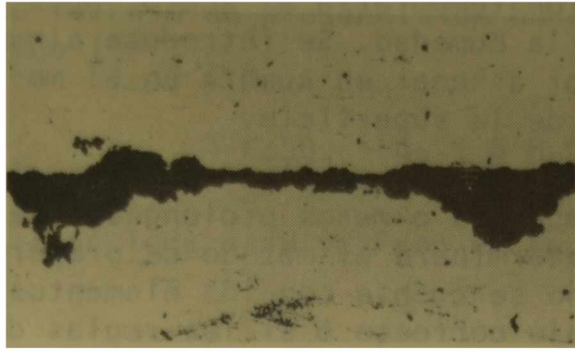
TABLA IV

TRANSFORMACIÓN DE LOS ÓXIDOS DE HIERRO DURANTE LA EXPOSICIÓN A LA INTEMPERIE
(Determinación por difracción de Rayos X)

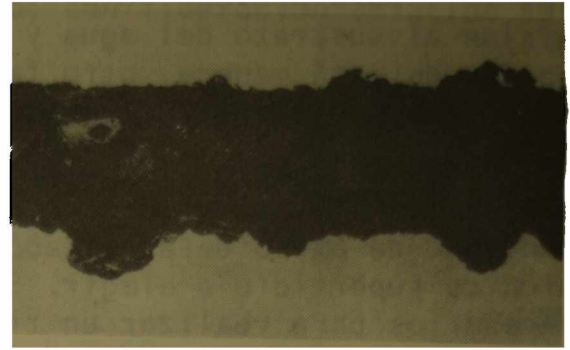
Panel	Composición de los óxidos, por ciento				
	Lepidocrosita γ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Goethita α $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Maghemita γ Fe_2O_3	Hematita α Fe_2O_3	
Testigo, sin protección*	35	30	30	5	
Muestra 1.....	50	30	20	0	
Muestra 2.....	70	15	15	0	
Muestra 3.....	60	25	15	0	
Muestra 4.....	70	20	10	0	
Muestra 5.....	65	25	10	0	

* Oxidación Grado $\text{CS}_t 2$, Escala Sueca SIS 05 59 00 - 1962.

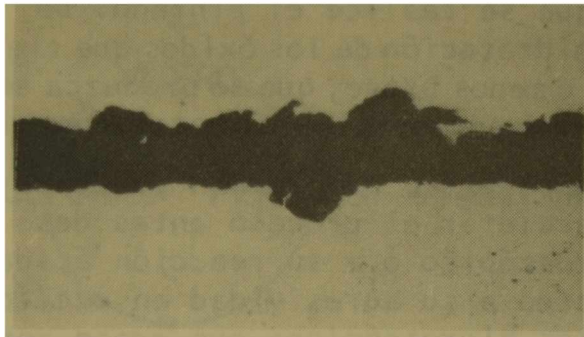
Muestras 1, 2 y 3: pinturas denominadas "estabilizadoras de óxidos"; muestra 4, fondo sintético a base de cromato básico de cinc; muestra 5, pintura anticorrosiva oleorresinosa



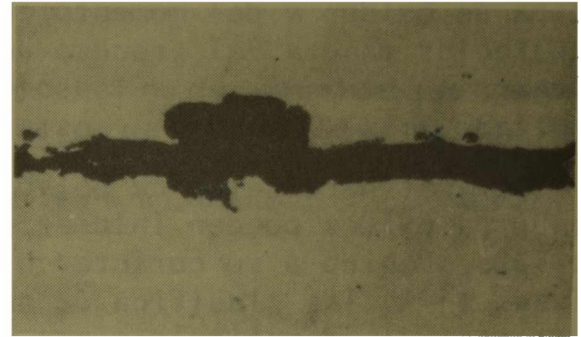
Panel testigo



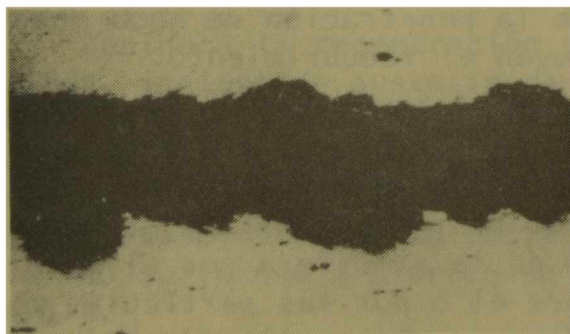
Estabilizador de óxidos



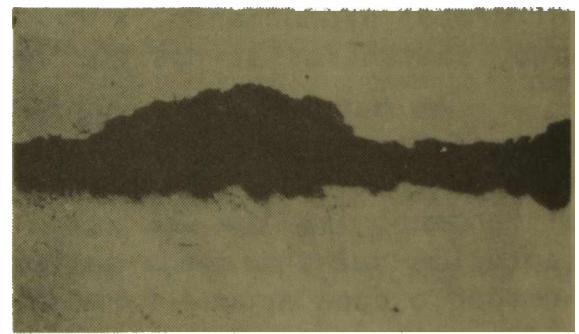
Estabilizador de óxidos



Estabilizador de óxidos



Fondo sintético cromato



*Fondo anticorrosivo oleo-
resinoso*

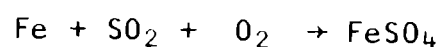
Figura 3.- Crecimiento de la capa de óxido debajo de la película de pintura respecto a un panel testigo sin protección

les (11) para proveer de protección temporaria al acero, pues aíslan al sustrato del agua y de la humedad. Se introduce sin embargo, de esta manera, otro factor a tener en cuenta en el momento de realizar la preparación de la superficie.

Si en cambio, las chapas se encuentran al aire libre sin protección alguna durante un tiempo más o menos prolongado, la cantidad de óxido desarrollado determinará el método de preparación de superficie a elegir. Si no se cuenta con los elementos necesarios para realizar un trabajo correcto o si las reglas de buena práctica se dejan de lado por factores económicos, la capa de pintura ocluirá óxido en la interfase metal/película. Se impide de esta manera el contacto uniforme del o de los pigmentos inhibidores con el metal de base y ello afecta de manera diferente al sistema en función de las condiciones de formación de la capa de óxidos y del momento en que se realice el pintado. De cualquier manera, el proceso de hidratación de los óxidos que tiene lugar, determinará, en un lapso más o menos breve, que se produzca amollado de la película y su posterior desprendimiento, total o parcial.

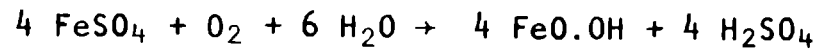
Las partículas de polvo atmosférico que forman parte de la capa de óxidos pueden iniciar o acelerar el proceso antes descrito, debido a su carácter higroscópico o a su reacción ácida. Evans (12), las clasifica de acuerdo a su agresividad en *partículas activas*, constituidas por sales higroscópicas que crean condiciones muy particulares en la zona donde están depositadas, ya que favorecen fenómenos osmóticos, provocando o acelerando el pasaje de agua a través de la película, debido al carácter poroso de la membrana (tal es el caso de los cloruros y sulfatos ocluidos dentro de la herrumbre) y *partículas indirectamente activas* que absorben o adsorben gases atmosféricos (especialmente anhídrido sulfuroso) produciendo, a favor de la penetración de agua mencionada, sustancias ácidas que destruyen el recubrimiento.

No hay criterio unánime sobre el mecanismo de la corrosión atmosférica en ambientes contaminados con cloruros o anhídrido sulfuroso. En este último caso y aplicado a la oxidación del hierro, el fenómeno implica una serie de etapas. En primer lugar hay una captación del anhídrido sulfuroso de la atmósfera por el metal, la humedad o capa acuosa formada sobre él o por las partículas mencionadas precedentemente, produciéndose un electrolito de baja resistividad. El oxígeno atmosférico produce la oxidación del anhídrido sulfuroso a sulfúrico (proceso que es catalizado por la propia herrumbre) y la disolución de éstos en agua, dando ácidos sulfuroso y sulfúrico, que reaccionan con el hierro formando sulfato ferroso:



Posteriormente se forma herrumbre (FeO.OH) a partir del sul-

fato ferroso en presencia de humedad, con liberación de ácido sulfúrico (13):



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

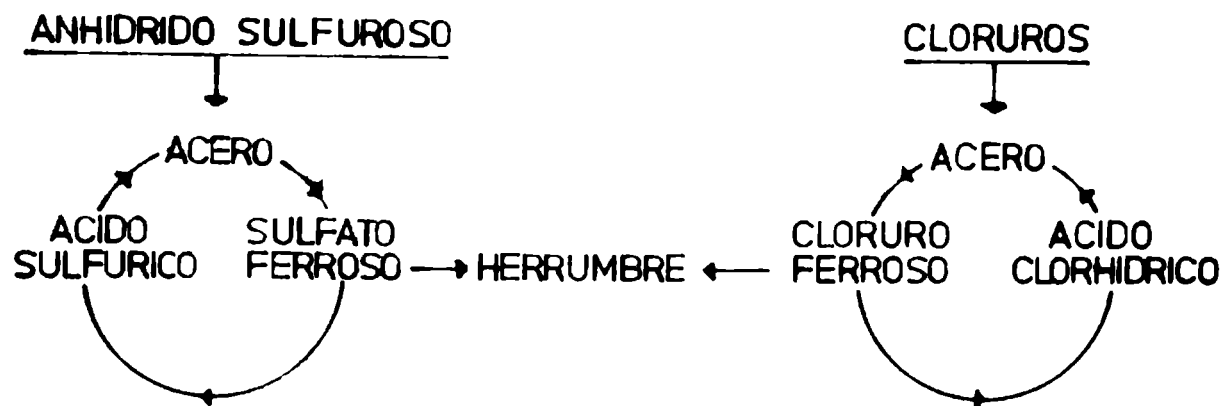
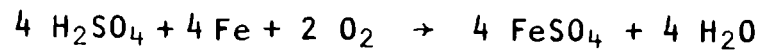


Figura 4.- Proceso cíclico de formación de herrumbre en presencia de anhídrido sulfuroso o cloruro de sodio y humedad

Debido a la regeneración del ácido sulfúrico la corrosión continúa, incluso en ausencia de anhídrido sulfuroso, con tal que la humedad del aire sea suficiente. Un mecanismo de corrosión hasta cierto punto análogo, resulta de considerar la atmósfera contaminada con cloruros (ambiente marino). McKelvie (14), expresa este proceso cíclico de formación de herrumbre en presencia de anhídrido sulfuroso o cloruro de sodio mediante el diagrama de la figura 4.

Como se puede observar en este esquema de reacciones químicas, las sustancias necesarias para la regeneración del ácido sulfúrico son fundamentalmente el oxígeno y el agua. Estas reacciones, en principio estudiadas para explicar la corrosión del acero sin protección en atmósferas contaminadas, pueden producirse cuando se aplican películas de pinturas sobre sustratos deficientemente preparados, que quedan con cantidades relativamente importantes de herrumbre sobre la superficie.

Por tratarse de una membrana, la película de pintura deja pa-

sar cierta cantidad de vapor de agua y oxígeno (15), como se puede visualizar en los gráficos de la figura 5. Por lo tanto, la acción destructora de los contaminantes perdura aún después de separado el sustrato del medio agresivo. La falla del sistema se producirá en un lapso que es función de la naturaleza química del contaminante, de su concentración, de las propiedades fisicoquímicas del ligante de la pintura, del tipo de pigmentación y del espesor total de película del sistema aplicado.

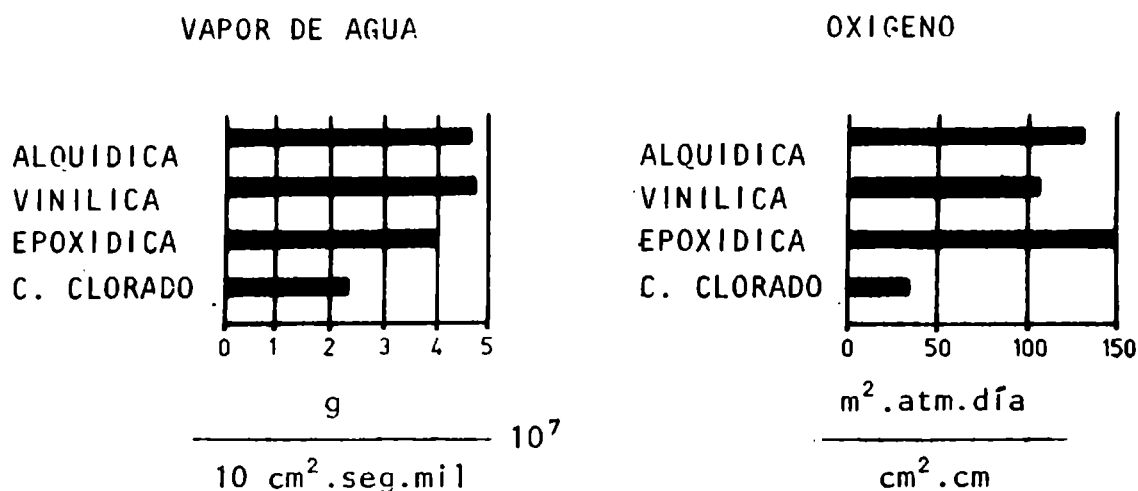


Figura 5.- Transmisión de vapor de agua y de oxígeno en diferentes tipos de ligantes para pinturas

Evans considera también un tercer tipo de contaminante, que denomina *partículas neutras*, las que si bien no actúan desde el punto de vista fisicoquímico, lo hacen mecánicamente, ya que dan lugar a discontinuidades en la película y alterando también la adhesión.

Luego de preparada, la superficie debe ser pintada lo más rápidamente posible, para evitar que se depositen nuevamente partículas extrañas o condense humedad. La presencia de agua y su incorrecta eliminación es causa de fallas en el esquema protector. En ambientes de alta humedad relativa (70 por ciento o mayor) puede aparecer una capa fina e invisible de agua que produce pérdida de adhesión e interfiere en el secado. Este fenómeno puede ocurrir también entre dos manos de pintura si la composición del producto utilizado incluye una alta concentración de disolventes muy volátiles o la mezcla de disolventes y diluyentes no ha sido adecuadamente balanceada.

Todas las impurezas reducen las fuerzas de adhesión que se desarrollan entre la base y las primeras capas del esquema, impidiendo que éste cumpla eficazmente la función protectora-decorativa para la que ha sido diseñado.

MÉTODOS DE PREPARACION DE SUPERFICIES METALICAS

Los métodos de preparación de la superficie empleados habitualmente tienden a eliminar las impurezas que puedan interponerse entre el sustrato y la primera capa de pintura (imprimación). Dan además rugosidad al metal e incrementan la superficie libre sobre la que se depositará la pintura, con lo que aumenta también la adhesión mecánica.

Estas operaciones permiten el uso posterior de pretratamientos reactivos ("wash-primers"), que cumplen la doble función de aumentar la adherencia y proporcionar una capa de pintura adicional y pasivante, lo que mejora la resistencia total del sistema, propiedad muy importante frente a medios muy agresivos.

La selección del método adecuado (tabla V) depende de diversos factores relacionados con el tipo de impurezas presentes en la superficie, diseño de la pieza o estructura a tratar, etc.

Generalmente el polvo atmosférico está depositado sobre aceites anticorrosivos, grasas, ceras, etc., tomando la masa una consistencia semisólida que dificulta su separación.

Otros contaminantes, tales como los polvos carbonosos o abrasivos o los sólidos finamente divididos de cualquier tipo depositados sobre una superficie, causan problemas especiales de limpieza superficial que deben ser resueltos por la aplicación de procesos combinados.

Pueden aparecer también casos particulares donde sustancias grasas y polvo atmosférico se han depositado sobre películas de pinturas de protección temporaria (shop-primers) o en que el acero está protegido por películas no pigmentadas (barnices pelables), habiendo sufrido procesos de envejecimiento que han provocado su desprendimiento parcial.

A todo ello se debe agregar la presencia de óxidos como consecuencia de la exposición al exterior o de un incorrecto almacenaje. Este sería un caso típico de tratamiento combinado, donde por medio de disolventes, detergentes o sustancias alcalinas se remueven primero los contaminantes y los óxidos son eliminados posteriormente de la superficie mediante tratamiento ácido (decapado).

En la tabla V se menciona, junto con el objetivo del tratamiento, los diferentes métodos físicos y químicos habitualmente empleados.

TABLA V
 Clasificación de los métodos de preparación de superficies más utilizadas

Objetivo del tratamiento	Métodos físicos	Métodos químicos
<p>Eliminar grasas y aceites, tanto minerales como vegetales, partículas de polvo y sales solubles, restos de películas de pinturas viejas y deterioradas.</p>	<p><i>Disolventes:</i> hidrocarburos alifáticos (derivados del petróleo), hidrocarburos aromáticos (derivados del alquitrán de hulla), hidrocarburos clorados, éisolvantes polares. <i>Emulsiones:</i> disolventes con el agregado de agentes humectantes y emulsionantes, trabajado en fase acuosa.</p>	<p><i>Alcalis y sustancias alcalinas:</i> soda cáustica, carbonato de sodio, fosfatos y polifosfatos de metales alcalinos, silicatos complejos.</p>
<p>Eliminar escamas de laminación, óxidos, polvo atmosférico, restos de pinturas viejas y deterioradas o quemadas en zonas con cordones de soldadura.</p>	<p>Acción de la llama oxiacetilénica o de gas propano-butano. Cepillado (manual o mecánico). Picado con granalla esférica o angular, escorias de fundición o arena.</p>	<p>Acción de la intemperie o meteorizado. Decapado ácido, con ácido sulfúrico, clorhídrico o mezclas de capantes. Fosfatizado, utilizando ácido fosfórico solo o formando parte de productos que tienen acelerantes o humectantes*.</p>

* Puede ser considerado también como un tratamiento decapante-pasivante.

Un factor importante a tener en cuenta es la forma y complejidad de la estructura, como así también la existencia de zonas críticas (áreas fileteadas con otros materiales, excesivamente pulidas, solapadas o sobrepuestas por medio de soldaduras, remaches, tornillos, bulones, etc.).

Incidirá además en el método a elegir el espacio existente para la realización del trabajo, la velocidad de tratamiento y el costo y toxicidad de los productos químicos utilizados. El balance económico es importante e influye sobre la calidad de la superficie preparada.

Uno de los requerimientos importantes de una película de pintura es que su adhesión al sustrato sea adecuada. El término sustrato involucra no sólo metales, sino también madera, plásticos, otras capas de pinturas, etc.

Se deben distinguir dos tipos de adhesión, la mecánica y la específica, considerándose que en la mayoría de los casos la adhesión de la pintura resulta de una combinación de ambas. La adhesión mecánica es la que se produce por fuerzas meramente físicas, por inclusión mecánica de la película en las irregularidades y poros de la superficie. Los tratamientos de superficie que se considerarán en este trabajo tienden a dar a la base una cierta rugosidad. Se busca lograr un íntimo contacto entre la misma y los grupos funcionales activos que existen en la pintura. La mayor rugosidad se traduce en un aumento de la superficie específica y de los sitios activos presentes en el sustrato. Ello da lugar a que se desarrolle la adhesión específica, que es atribuible a fuerzas de valencia secundaria, fuerzas de Van der Waals o enlaces de hidrógeno. Estas fuerzas interactúan con los grupos polares existentes en la mayoría de las resinas constituyentes de los ligantes dando lugar a una unión cuya firmeza depende de la naturaleza química del sustrato. La polaridad adecuada del ligante se puede lograr por la incorporación de grupos carboxilo (p. ej. ácido maleico) a las formulaciones o por el empleo de plastificantes adecuados.

LIMPIEZA CON VAPOR DE AGUA, AGUA CALIENTE Y DETERGENTES

La limpieza con *vapor seco sobrecalentado* se emplea para remover partículas de polvo muy adherentes que, acompañadas por grasas y aceites minerales o vegetales, están presentes sobre la superficie

de estructuras que por su tamaño, diseño o ubicación no pueden ser tratadas con disolventes o por cualquier otro método de limpieza.

La limpieza por procedimientos abrasivos (arenado o granallado) permite eliminar óxidos y pinturas viejas, mientras que la limpieza con vapor remueve sólo el polvo y la suciedad carbonosa que están adheridos al sustrato y también el pigmento suelto (tizado) que aparece en películas de pintura no excesivamente deterioradas.

Una variante de dicho método es trabajar con *vapor saturado de agua* (mezcla de vapor-agua líquida) o con *agua caliente a presión*, lo que permite adicionar detergentes o sustancias alcalinas, que ayudan a la limpieza y sirven de removedor de ciertos tipos de pintura. Una mezcla típica para limpieza con vapor de agua se indica a continuación: ⁽¹⁶⁾:

<i>Componentes</i>	<i>Contenido en la mezcla</i>	<i>Función que cumple</i>
Metasilicato de sodio	45 % en peso	Limpiadores caústicos de baja alcalinidad.
Sesquisilicato de sodio	43 % en peso	
Tetrafosfato de sodio	10 % en peso	"Buffer" de los caústicos
Detergente emulsionable al vapor	2 % en peso	Ayuda de limpieza

Para la mayoría de los casos un contenido de 0,5 por ciento en peso en la salida de la boquilla atomizadora es suficiente para obtener buenos resultados, pudiendo aumentarse esta proporción hasta un máximo de 0,75 por ciento si las características del trabajo lo requieren.

El vapor seco a una temperatura de 150°C se pulveriza a una presión de 4-10 kg/cm² y el consumo horario de material dependerá del tipo y de la forma de la boquilla pulverizadora. Para superficies amplias se emplean boquillas tipo abanico, mientras que las de chorro redondeado son especiales para áreas inaccesibles y de reducido tamaño.

Para obtener un rendimiento óptimo del equipo, la boquilla debe ubicarse a unos 15-20 cm de la superficie a limpiar y será desplazada en forma paralela a ella; es preferible un número mayor de pasadas rápidas que una sola realizada en forma lenta. La eficiencia puede aumentarse sopleteando agua con la sustancia limpiadora sobre la superficie y dejando actuar el compuesto hasta que el mismo se haya secado, procediéndose luego a la limpieza final.

En superficies horizontales puede quedar líquido alcalino remanente, por lo que se recomienda realizar un lavado con agua para eliminarlo o con una solución al 5 por ciento de ácido fosfórico para neutralizar.

LAVADO CON AGUA A ALTA PRESION

El *agua a presión* elimina de la superficie la pintura ampolada o mal adherida, óxidos sueltos, grasas y aceites superficiales, polvo y otros residuos. La limpieza por agua a presión no reemplaza al arenado, teniendo cada método un rol distinto.

Debe quedar bien claro que el agua a presión no produce una superficie equivalente a la que se obtiene por arenado, ya que no puede eliminar la escama de laminación, óxidos y pinturas bien adheridas y no produce rugosidad adecuada, pero compite con algunas ventajas frente a las herramientas manuales o mecánicas, ya que llega a lugares inaccesibles para dichas herramientas, produciendo una limpieza de calidad intermedia con respecto a los métodos que emplean chorros abrasivos.

De acuerdo al tipo de sustancias que se deben remover se utilizan diferentes presiones de trabajo, las que se indican en la tabla VI.

ACCION DE LA INTEMPERIE O METEORIZADO

El mecanismo de acción por el que se produce el desprendimiento de la escama de laminación o calamina de la superficie cuando se utiliza este método, se debe a la transformación que sufren las capas inferiores de los óxidos presentes (en especial el óxido ferroso) en compuestos hidratados. El consecuente aumento de volumen que se verifica resquebraja la calamina y la desprende de la superficie del acero; por este motivo, en la clasificación dada en la tabla V, se lo considera como un método químico de preparación

TABLA VI
PRESIONES RECOMENDADAS PARA LIMPIEZA CON AGUA*

Impurezas a remover	Presión recomendada, psi
Películas de pintura, resinas, fosfatos, sales de calcio, carbonatos, coque.....	20 000
Cenizas, incrustaciones biológicas, rebabas de metal.....	15 000
Silicatos, calamina, polímeros.....	10 000
"Mastics", cementos, pintura suelta, óxido (herrumbre), bitumen, PVC, mortero, sulfato de calcio.....	7 000
Películas de curado para concreto, incrustaciones de sales en calderas o intercambiadores, asbesto, PVA.....	5 000
Sedimentos, pulpa de papel, ceras, grasas, barro de aluminio, carbón blando, arcilla dura, residuos de petróleo crudo.....	3 000
Suciedad, hongos, algas, rastros de vegetación.....	2 000
Depósitos blandos diversos.....	1 000
Pintura firmemente adherida, óxido muy adherido, calamina en chapas recién laminadas, asfalto, carbón.....	5 000 a 10 000

* Partek Waterblasting Corporation, EE.UU.

de superficies.

Aun cuando es un método actualmente muy difundido en algunas fábricas, investigadores como Hudson (17) consideraban ya 40 años atrás como inadmisibles y fuera de la buena práctica, este sistema, si se quieren obtener superficies preparadas adecuadamente.

El período de intemperie necesario para eliminar toda la escama de laminación depende de su composición y de la agresividad del medio al que ella está expuesta. Puede variar desde unos pocos meses en ambientes industriales altamente contaminados o marinos, hasta años en aquéllos donde la corrosión se produce a velocidades infinitesimales. En los dos primeros casos además, vuelve a repetirse el problema de eliminación de los sulfatos y cloruros en los huecos del "pitting" o en los poros o imperfecciones de la superficie (18). El tratamiento se completa generalmente por cepillado vigoroso manual o mecánico con el cual no es posible eliminar los contaminantes mencionados precedentemente.

El procedimiento da como resultado superficies que son muy difíciles de preparar aún por chorreado (19) e importantes pérdidas de material de base, las que en algunos casos sobrepasan en peso al total de la calamina formada durante el laminado.

ACCION DE LA LLAMA O FLAMEADO

Este método puede ser utilizado como complemento del meteorizado o directamente si el acero no ha estado expuesto a la intemperie y como pretratamiento antes de realizar el chorreado de la superficie. No puede ser considerado únicamente como un proceso de descalaminado, ya que puede actuar también sobre superficies que tengan grandes cantidades de óxidos hidratados, sustancias grasas protectoras mezcladas con polvo, pintura de protección temporaria con óxido debajo de la película, etc.

En el caso del acero nuevo con calamina, el flameado aprovecha la diferencia entre los coeficientes de dilatación del acero y la escama de laminación, que causa tensiones entre ambas superficies, produciéndose el resquebrajamiento y desprendimiento de la capa superior. Al proceso contribuye la disminución de volumen (contracción) que se produce en los óxidos hidratados al perder agua por efecto de la temperatura.

El tipo, forma, tamaño y velocidad de pasaje de la llama

dependen de la geometría de la estructura a tratar. Sobre chapas de acero se utilizan quemadores que formen llamas planas, mientras que las redondas se emplean para lugares poco accesibles (ángulos), uniones solapadas por remaches o soldaduras y bordes, los cuales son siempre difíciles de limpiar uniformemente. Las impurezas restantes (capas de calamina muy adheridas, óxidos en capa fina, polvo atmosférico, etc.), se eliminan por cepillado mecánico, chorreado, etc .

El ángulo de incidencia de la llama puede variar entre 45 y 90 grados y la velocidad de pasaje entre 60 y 300 cm/min. Antes de aplicar la imprimación se debe dejar descender la temperatura por debajo de los 40°C; de esta manera se evita la descomposición o alteración que pueden sufrir algunas de las resinas constituyentes de la pintura y la condensación de humedad sobre el sustrato. Por otra parte la superficie ligeramente caliente aumenta la adhesión del "primer" a la base y acelera su secado, lo que puede ser importante cuando se trabaja en procesos continuos con máquinas automáticas. Además, el calentamiento en este caso favorece el proceso de granallado, obteniéndose mayores velocidades de trabajo y, como consecuencia, un aumento importante en la cantidad de metros cuadrados de material procesado por hora (20).

LIMPIEZA POR METODOS FISICOS

El uso de *disolventes* (tabla VII) como descontaminantes de la superficie se realiza utilizando hidrocarburos aromáticos o alifáticos, que son aplicados sobre la superficie del metal por medio de una *tela*, *cepillo de cerdas blandas* o *brocha*, embebidas en el disolvente y con las cuales se la frota reiteradas veces.

Este método, que sólo se sigue utilizando por mala práctica, elimina únicamente una parte de las sustancias grasas y contaminantes, ya que el disolvente se enriquece rápidamente en ellos y los redistribuye sobre todo el sustrato, con las consecuencias que son de prever cuando se aplica una capa de pintura.

En algunos casos una limpieza más efectiva de la superficie se obtiene mediante el método de *sopleteado vertical a alta presión*, que permite mayor velocidad y mejores condiciones de trabajo. El líquido a alta presión incide a 90 grados sobre la pieza, colocándose debajo una bandeja colectora de dimensiones apropiadas.

En ambos casos, las principales desventajas del proceso son el

TABLA VII
Propiedades características de los disolventes más utilizados

Disolvente	Punto de Inflamación °C	Punto de autoignición °C	Límite explosivo, % en volumen		Concentración máxima aceptable, ppm*
			mínimo	máximo	
Acetona.....	- 14,4	732,5	2,15	13,00	1 000
Benceno.....	- 10,6	583,0	1,40	1,80	100
Cloruro de metileno..	13,3	-	-	-	500
Etanol (99 %).	13,9	561,1	4,00	14,00	1 000
Gasolina.....	- 17,8	259,3	1,00	6,00	500
Metanol.....	11,1	578,5	6,00	36,50	300
Nafta (derivado de la hulla).....	37,8-45,3	234,1	1,00	5,00	200
Nafta (derivado de pe- tróleo).....	< - 17,8	259,3	1,00	5,00	500
Percloroetileno.....	no	0	no	no	100
Tricloroetileno.....	no	0	no	no	100
Tolueno.....	4,4	556,6	1,30	6,70	200
Trementina.....	35,0	-	0,80	1,00	100
Xileno.....	17,2	486,1	1,00	5,30	200
Isopropanol (99 %)...	15,0	625,0	-	-	400

* Valores M.A.C. (maximum allowable concentration), correspondientes a 8 horas de trabajo.

elevado costo de los disolventes, su inflamabilidad y toxicidad, la imposibilidad de eliminar algunos tipos de sales sólo solubles en agua y la difícil disposición del efluente contaminado. Este se debe eliminar sin afectar el medio ambiente, lo que implica usar un sistema de recuperación de alto costo.

Los inconvenientes hasta aquí mencionados pueden subsanarse para el caso de pequeñas piezas, mediante el uso de *disolventes en fase vapor*, en circuito cerrado. En este caso, el artículo a limpiar se suspende en soportes especiales dentro de un recipiente, con pérdidas mínimas, pues existe un sistema de recuperación. Se dejan entrar en el recinto los gases provenientes del disolvente en ebullición, el que condensa en pequeñas gotas sobre la superficie, arrastrando las grasas, aceites y partículas de polvo más livianas. Se utilizan disolventes clorados como el cloruro de metileno, el tricloroetileno o el percloroetileno; el desengrasado no puede prolongarse indefinidamente pues es antieconómico, ya que el factor tiempo no produce una mejor preparación superficial. Cuando la pieza alcanza la temperatura del vapor, éste no sigue condensando sobre la superficie, debiéndose dar por finalizada la operación.

Por otra parte, el enriquecimiento paulatino de estos disolventes en los contaminantes eleva sus respectivos puntos de ebullición (fig. 6). El sobrecalentamiento puede producir reacciones que den lugar a la formación de productos tóxicos y ácido clorhídrico, el que causa intensa corrosión en la instalación (²¹). Este tratamiento no produce el arrastre del polvo denso y sustancias sólo solubles en agua, ya que la película continua formada no tiene la fuerza suficiente como para arrastrarlos o arrancarlos de la superficie.

Cuando la superficie presenta abundante cantidad de estos contaminantes, lo más indicado es el *sopleteado automático a alta presión* dentro de un circuito sellado (que es un proceso discontinuo) o un *sistema de doble fase* (procedimiento continuo combinado) donde la pieza pasa alternativamente por agua (para disolver las sales solubles), disolvente clorado (para disolver grasas y aceites) y nuevo pasaje por agua por inmersión y posterior sopleteado para remover gotas de disolvente y polvo adherido a ellas. Por último, se produce el secado con aire caliente (fig. 7).

Los disolventes clorados deben ser utilizados con precauciones, debido al alto grado de toxicidad del material empleado. Todas las unidades deben ser construidas con circuito sellado para evitar fugas y con sistemas de recuperación, ya que el disolvente utilizado es de alto costo. Además se debe evitar el contacto de los mismos (en especial el tricloroetileno) con productos caústicos, pues pueden formarse sustancias espontáneamente combustibles.

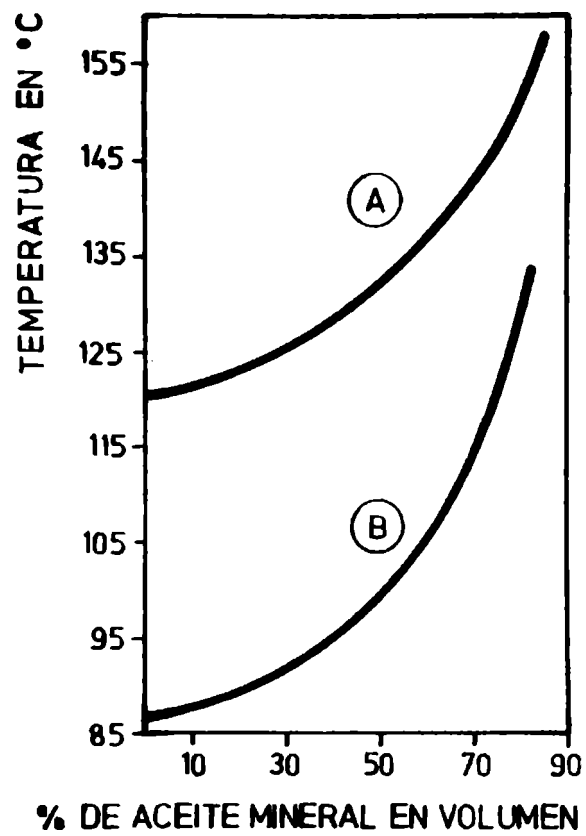


Figura 6.- Elevación del punto de ebullición por efecto del contaminante: A, percloroetileno; B, tricloroetileno

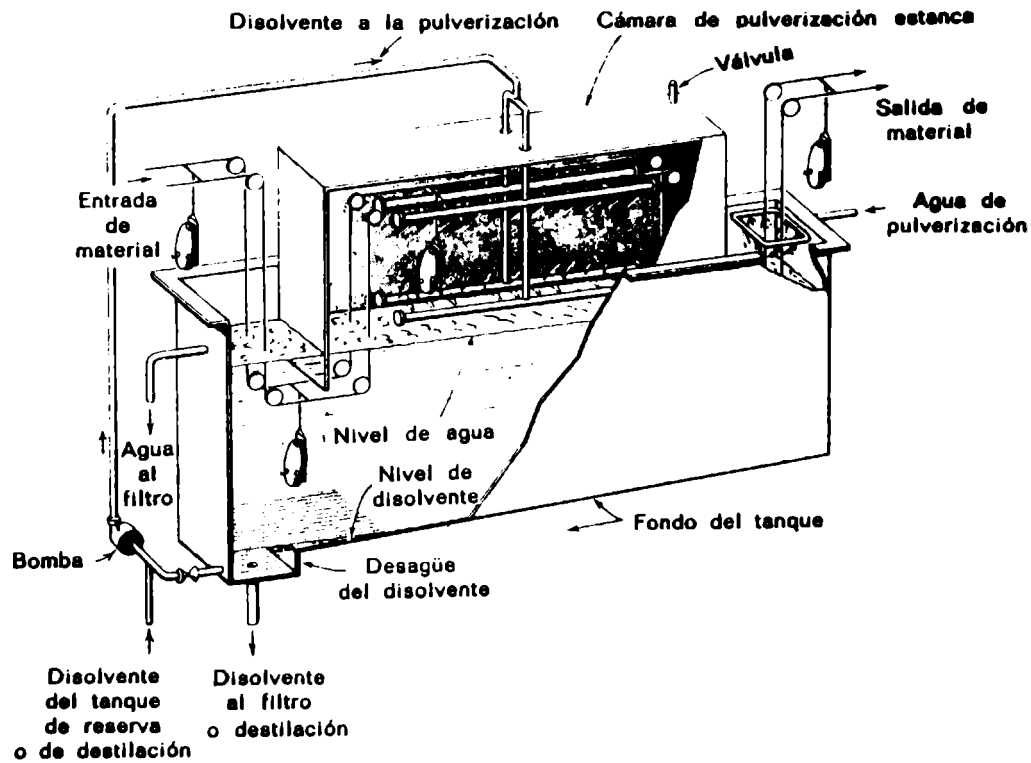


Figura 7.- Limpieza con disolventes. Sistema de doble fase, (E.I. Du Pont de Nemours Co)

LIMPIEZA MEDIANTE PRODUCTOS QUÍMICOS

La limpieza mediante productos químicos busca eliminar polvo y materias extrañas de la superficie del acero.

Hay varios métodos para realizarla: por *detergencia*, desplazando las impurezas y las materias extrañas por agentes tensioactivos de gran afinidad por el metal; por *remoción mecánica*, que en realidad se usa en conjunción con el mencionado precedentemente; por *disolución*, en disolventes como agua, en derivados del petróleo y en disolventes halogenados o alcoholes; y por *reacción química*, para transformarlos en sustancias solubles.

La elección del procedimiento adecuado depende de factores tales como el tipo de contaminante, la naturaleza de la superficie, geometría de la misma, etc.

La *limpieza por detergentes* se puede explicar si se considera el caso particular de la eliminación del aceite protector depositado sobre una superficie de acero lisa. Se debe recordar que un detergente posee una carga electrostática, conformando lo que se denomina "cabeza" de la molécula y una parte no cargada denominada "cola". En los surfactantes no iónicos estas cargas no existen pero el mecanismo es similar, ya que en todos los casos actúan por adsorción.

En el caso que la impureza esté constituida por una sustancia hidrofóbica (caso del carbón suspendido en agua), la orientación es la que se observa en la figura 8.

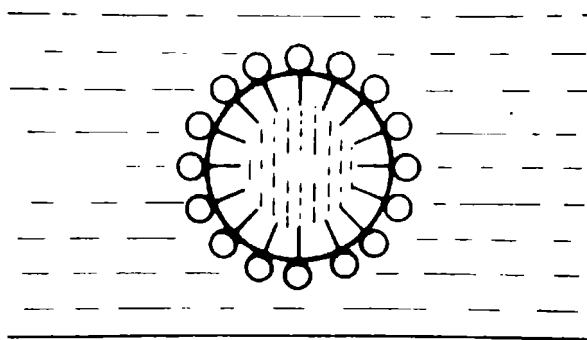


Figura 8

Si la partícula es hidrofílica (caso de la arena húmeda suspendida en disolvente orgánico) la orientación cambia tal como se muestra en la figura 9.

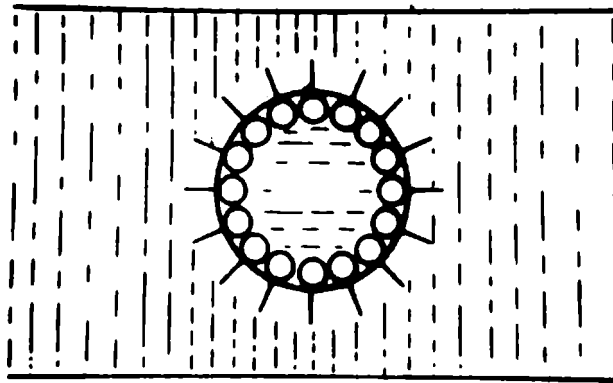


Figura 9

Las partículas tienen esta orientación cuando se agrega el surfactante adecuado.

Una vez lograda la limpieza, que puede acelerarse por agitación o ultrasonido, hay que evitar la redeposición, en especial de partículas carbonosas.

En la industria pueden usarse *tensioactivos no modificados* en conjunción con sales alcalinas, ácidos o disolventes. A pesar de su menor concentración tienen suma importancia en las operaciones de limpieza.

Se clasifican en aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros. Los mejores son mezclas de aniónicos con no iónicos; los catiónicos no se emplean en limpieza.

Los detergentes más conocidos son los *jabones* producidos por reacción de ácidos grasos con álcalis. Poseen largas cadenas hidrocarbonadas que son solubles en aceite y un grupo terminal que está ionizado y es soluble en agua. Son muy sensibles a la presencia de iones metálicos como Ca^{2+} y Mg^{2+} , presentes en aguas duras.

Detergentes intermedios son los *derivados del ácido abietico*, que forman mejores jabones. La reacción permite obtener hasta 80 por ciento de abietato de sodio. Son más solubles que los anteriores, producen menos espuma a alta temperatura y son menos sensibles a los iones calcio y magnesio.

Tensioactivos sintéticos son aquellos derivados del aceite de coco (lauril-sulfato de sodio y fracciones derivadas del petróleo combinadas con benceno y sulfonadas con ácido sulfúrico). Si poseen entre 8 y 10 átomos de carbono se los considera como agentes humectantes, con 12 a 15 como detergentes y con más de 16 como emulsionantes. La atracción por el agua disminuye a medida que aumenta el número de átomos de carbono.

Los surfactantes no iónicos derivan del óxido de etileno (OE) y se clasifican de acuerdo con el número de grupos dentro de la molécula: si EO es 20, es un agente humectante; si EO es

10 es un detergente y si OE es 5 se trata de un emulsionante.

La atracción por el agua disminuye al disminuir OE. Su porción eléctricamente activa atrae el agua y su parte más importante y larga está cargada negativamente. En los catiónicos la porción cargada positivamente es la más larga e importante y repele el agua por lo que son malos limpiadores.

Los tensioactivos no iónicos tienen largas cadenas positivas y negativas y desarrollan su acción en función del medio en que están incorporados (ácido o alcalino).

Los *limpiadores alcalinos* son sales alcalinas mezcladas con tensioactivos; en general se mezclan tres o cuatro sales alcalinas con dos o tres tensioactivos orgánicos. Las mezclas se hacen en función de las impurezas a remover. Por ej. en una mezcla para limpieza de acero se puede agregar soda caústica, para neutralizar impurezas ácidas; silicato de sodio, para dispersar sólidos y ayudar la detergencia; fosfato trisódico, para peptizar el polvo; pirofosfato tetrasódico, por su acción detergente específica sobre partículas de polvo embebidas en aceite; tripolifosfato de sodio, para evitar el efecto de la dureza del agua y facilitar el enjuague; alquil-aril sulfonatos y algún jabón como componente aniónico, ayudados en su acción por un detergente sintético no iónico. Se agrega además carbonato de sodio como reserva de alcalinidad y un electrolito que ayuda la incorporación del surfactante.

Si el metal de base es aluminio, se elimina la soda caústica que produce un gran ataque del metal. En este caso se incrementa el silicato de sodio de la formulación, se reemplaza parte del fosfato trisódico por fosfato disódico para disminuir el pH y se lleva a límites mínimos el carbonato de sodio. Se obtiene así un producto de muy baja alcalinidad y con buen poder limpiador.

TRATAMIENTO POR MEDIO DE ACIDOS MINERALES

Tres son los ácidos utilizados normalmente para el tratamiento de superficies: sulfúrico, clorhídrico y fosfórico. Este último en realidad puede ser considerado como un tratamiento decapante-pasivante, ya que remueve solamente la herrumbre y provee

de una protección adicional (de corta duración) al sustrato.

Los ácidos sulfúrico y clorhídrico actúan tanto sobre la herrumbre como sobre la calamina y su mecanismo de acción varía de acuerdo con la composición relativa de los óxidos presentes en la escama de laminación.

Cuando se consideraron los mecanismos de formación de dicho producto de corrosión a diferentes temperaturas (fig. 1 y 2), se hizo referencia a la porosidad de la capa formada, en relación con los distintos procesos que pueden ocurrir debajo de ella y que contribuyen al deterioro acelerado del sustrato. Dicha porosidad, no deseable en el caso mencionado, es sin embargo muy útil cuando se requiere eliminar escama de laminación y herrumbre de la superficie del acero, antes de aplicar un material graso de protección temporaria o un "shop-primer".

Como se ha mencionado, la calamina varía en su composición en función de la temperatura de laminación; los óxidos superiores o de mayor contenido de oxígeno son insolubles en los ácidos mencionados, mientras que el óxido ferroso se disuelve rápidamente. En este último caso, la porosidad de la calamina beneficia al proceso, ya que el ácido penetra a través de los poros disolviendo el óxido ferroso y produciendo la separación y posterior deposición de los restantes en el fondo de la cuba. La formación de estos lodos insolubles demuestra que el fenómeno puede ser considerado como un caso de desprendimiento de película (fig. 10).

La escama de laminación producida por debajo de 570°C, muestra total ausencia de wüstita en contacto directo con el metal. Sobre la superficie de éste aparece una capa de magnetita, mucho menos soluble en los ácidos minerales; en este caso se produce además un ataque de la superficie metálica con formación de hidrógeno (fig. 11). Las burbujas del gas ejercen una acción mecánica sobre la magnetita favoreciendo desprendimientos parciales de la capa de calamina; el hidrógeno naciente formado en los momentos iniciales reduce los óxidos superiores a otros más fácilmente removibles.

Se producen en consecuencia, dos fenómenos asociados: aumenta el consumo de ácido, con una apreciable disolución del metal, mientras que el desprendimiento parcial de la capa de calamina da lugar a la formación de microceldas electrolíticas, produciéndose corrosión localizada, picado o "pitting". El desprendimiento de hidrógeno sobre la superficie del metal, si bien contribuye a la eliminación de la escama, puede provocar un proceso de fragilización como consecuencia de su absorción por el acero; la magnitud de esta absorción depende del tipo de material tratado y del tiempo de residencia dentro del baño.

El tiempo de residencia puede ser disminuido si se somete



Figura 10.- Efecto del decapado sobre la escama de laminación producida entre 700-1250°C

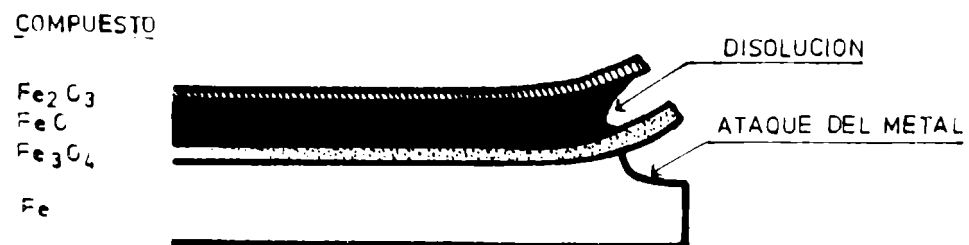


Figura 11.- Efecto del decapado sobre la escama de laminación producida por debajo de los 570°C

el acero a una acción de rotura mecánica de la capa de calamina por medio de rodillos diseñados para que se produzca en ella una gran deformación superficial. La intensidad de la presión y la velocidad de pasaje dependen fundamentalmente de las propiedades mecánicas de la escama de laminación (la que varía con el espesor y la porosidad inicial) y de la distribución y proporción relativa de los óxidos que la componen. Se produce de esta manera un gran cuarteado y desprendimiento parcial o total de la capa, facilitando el acceso del ácido de la interfase acero-calamina. Así tomando como ejemplo el ácido sulfúrico, en la concentración de 16 por ciento en peso y manteniendo este valor constante, la velocidad de trabajo se incrementa entre 1 y 6 veces con respecto al método de ataque directo de la calamina, dependiendo dicho incremento de la temperatura de trabajo (fig. 12).

Composición de los baños de decapado

El *ácido sulfúrico* es un agente decapante que se utiliza en concentraciones que varían entre 5 y 25 por ciento en volumen, aumentando la velocidad de ataque a medida que aumenta la concentración. Por encima de 25 por ciento disminuye la velocidad de reacción, mientras que el parámetro temperatura influye de tal manera que el tiempo de residencia o de decapado disminuye a la mitad por cada 10°C de aumento de la temperatura entre 65 y 85°C (fig. 13), cuando se mantiene constante la concentración de ácido. La cantidad de hierro disuelto aumenta considerablemente con el aumento del tiempo de residencia (figura 14).

Durante el tiempo que dura el decapado, debe mantenerse constante la cantidad de ácido dentro del baño, verificando por métodos físicos (densidad) o químicos (análisis) el contenido de materia activa de la solución y reponiendo el ácido consumido.

El *ácido clorhídrico*, se utiliza en todos aquellos casos en que el sulfúrico es poco efectivo, como en el caso del óxido que se forma en atmósferas altamente corrosivas, si han sufrido algún tipo de deshidratación previo al decapado o cuando los productos de corrosión se desarrollan sobre superficies recubiertas con aceites o grasas anticorrosivas de protección temporaria y con una larga exposición a la intemperie. El ácido clorhídrico forma rápidamente cloruros con todos los metales presentes (más solubles que los correspondientes sulfatos), penetrando además con más rapidez a través de los poros de la calamina. Esta mayor tendencia al decapado hace que pueda utilizárselo a temperatura ambiente o con calentamiento hasta un máximo de 40°C; por encima de esta temperatura desprende cloruro de hidrógeno altamente corrosivo y que tiene una mayor tendencia que el sulfúrico a producir corrosión localizada (picado o "pitting").

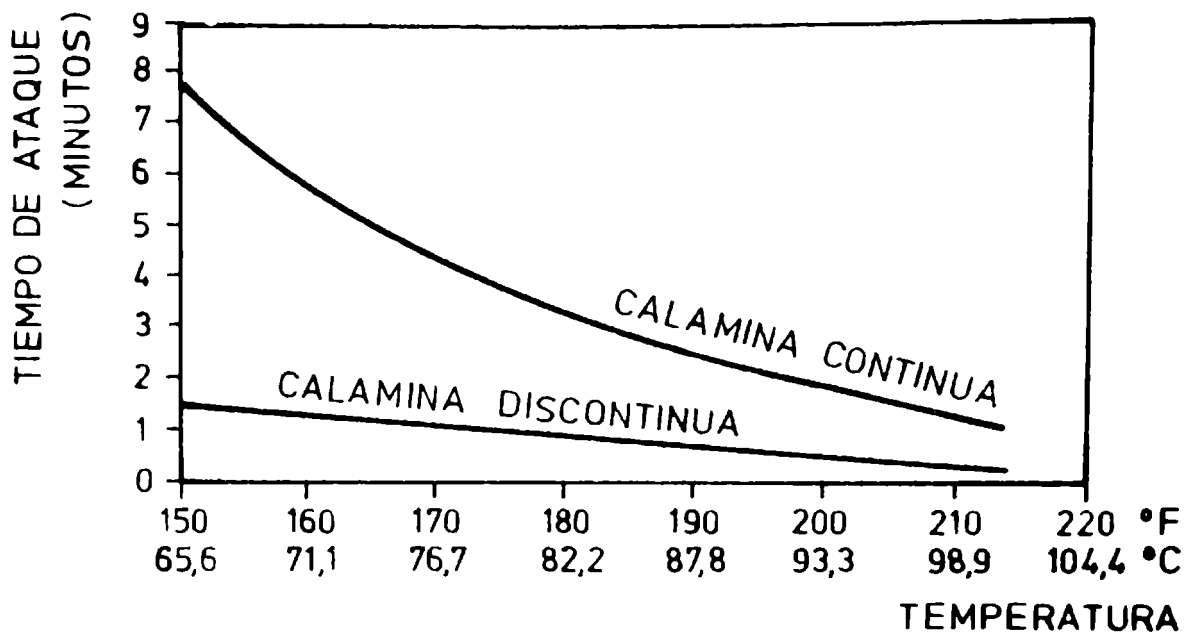


Figura 12

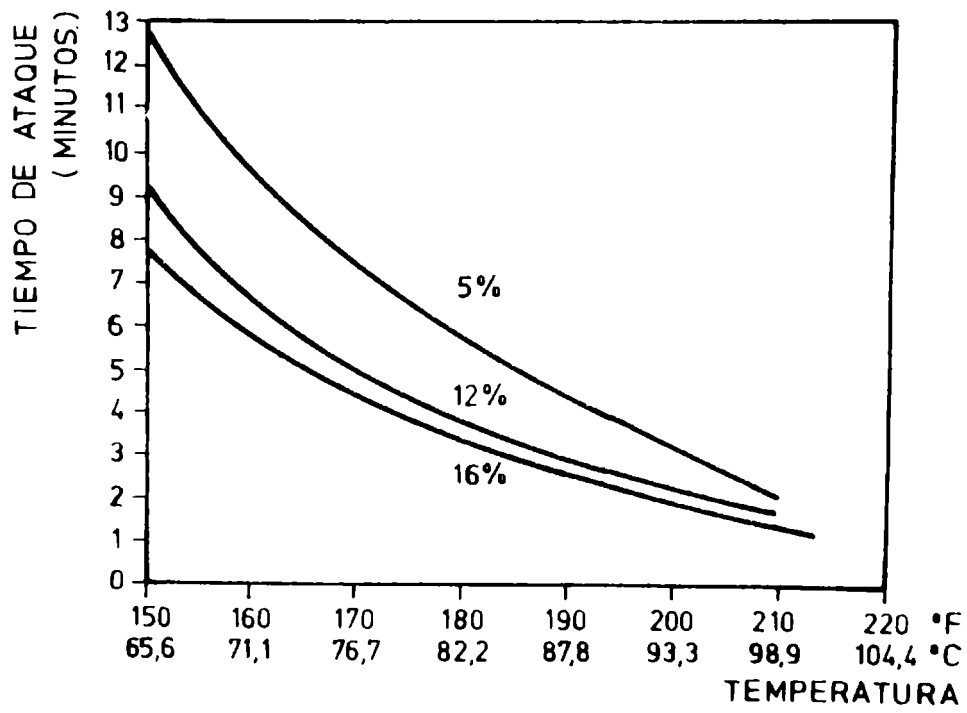


Figura 13

En general se lo emplea en altas concentraciones, ya que una parte de ácido clorhídrico comercial suele diluirse con tres partes de agua; los baños más comunmente usados contienen partes iguales en volumen de ácido y de agua. La principal desventaja del uso de los ácidos mencionados precedentemente, reside en la tendencia que tienen ambos a dejar trazas de sulfatos y cloruros dentro de los poros de la superficie, con las consecuencias que ya han sido explicadas sobre la película de pintura. Es por ello que se recomiendan diferentes tratamientos complementarios para producir la eliminación de dichas sales: lavado con agua caliente, seguido de una neutralización con solución de hidróxido de sodio diluida y nuevo lavado con agua caliente para limpiar totalmente la superficie (21). La otra solución es el lavado con ácido fosfórico diluido y en caliente para eliminar los productos potencialmente corrosivos y nuevo lavado con agua caliente (22).

Activadores, acelerantes e inhibidores de decapado

Cuando la superficie a tratar está libre de escama de laminación y óxidos de gran volumen o aparece a simple vista como completamente desoxidada, es necesario sin embargo realizar un tratamiento de decapado que elimine la fina capa de óxido invisible que seguramente se ha formado sobre el sustrato y provea a la superficie de una pequeña rugosidad. Este tratamiento repercute sensiblemente sobre el comportamiento del sistema protector en especial si éste es de bajo espesor, al eliminar de la superficie los contaminantes presentes, produciendo un "mordentado", que mejora el anclaje o adhesión de la imprimación anticorrosiva que se aplique; en este caso se emplean los *agentes activadores*.

Estos se utilizan en bajas concentraciones (máx. 2 % en peso) y son generalmente ácidos orgánicos fuertes como el oxálico o el tricloroacético o ácidos orgánicos débiles como el cítrico, acético o hidroxiacético, los que actúan como *secuestrantes* de iones metálicos. Para regular la reacción suele usárselos conjuntamente con secuestrantes neutros, tales como el gluconato de sodio-ácido glucónico, ácido cítrico-citrato de sodio, oxalato de amonio-ácido oxálico, etc. (23).

Los *aceleradores de reacción* se utilizan cuando el sustrato es un acero especial, que impide la acción normal del ácido sulfúrico o clorhídrico durante el decapado. La aceleración puede realizarse aun cuando el sistema trabaje en las condiciones habituales de concentración, temperatura y agitación. Son productos patentados que suelen agregarse en concentraciones no superiores al 2 por ciento. Spring (23), menciona los ferricianuros de sodio o de potasio en dichas concentraciones, para el

caso de aceros comunes, mientras que recomienda para acero inoxidable y aceros de mediana aleación compuestos tales como el tiosulfato de sodio, hiposulfito de sodio o sulfito de sodio (0,5-2 %), que se emplean conjuntamente con el ácido sulfúrico.

Sin embargo, el uso más generalizado en este tipo de tratamientos es el de *inhibidores de corrosión*, en especial en el caso de aceros con calamina parcialmente desprendida o zonas aisladas de oxidación, que favorecen la formación de pilas galvánicas.

Estos productos actúan disminuyendo la velocidad de disolución del metal y deben ser seleccionados de forma tal que tengan poco o ningún efecto sobre la reacción química principal de disolución de los óxidos presentes. Se emplean compuestos tales como la anilina, quinoleína, derivados del petróleo y del alquitrán de hulla, gelatina, etc. La figura 15 indica cómo varía la velocidad de ataque del metal en función del tiempo, para una muestra decapada sin inhibidor y para otras tratadas con baños que contienen dichos productos en su composición.

Empleo de ácido fosfórico como agente decapante

Este ácido se utiliza como agente decapante en todas aquellas piezas que están moderadamente oxidadas, sin calamina presente, ya que sólo en estos casos es efectivo. Se trata de un ácido relativamente débil, si se lo compara con el sulfúrico o clorhídrico.

Tiene la ventaja sobre los nombrados en último término de no dejar residuos potencialmente peligrosos sobre el sustrato (sulfatos y cloruros), ya que en los huecos y poros se suele depositar una capa de fosfatos de hierro complejos, que no tienen influencia sobre la película de pintura debido a su gran estabilidad. Las pinturas toleran además algo de este ácido libre sobre la superficie, considerándolo no peligroso cuando queden cantidades de alrededor de 54 mg/m² debajo de ella. De los tres ácidos hasta aquí considerados, es el que menor tendencia tiene a producir corrosión localizada ("pitting") pudiéndose establecer la siguiente tendencia, de menor a mayor:

fosfórico → sulfúrico → clorhídrico

Se lo emplea a temperatura ambiente, en concentraciones que varían entre 5 y 15 % en peso, de acuerdo a la cantidad de óxidos que tenga adherida la superficie. Es especialmente recomendable para trabajos de repintado en estructuras parcialmente corroídas, con la ventaja de eliminar el óxido formado y proveer

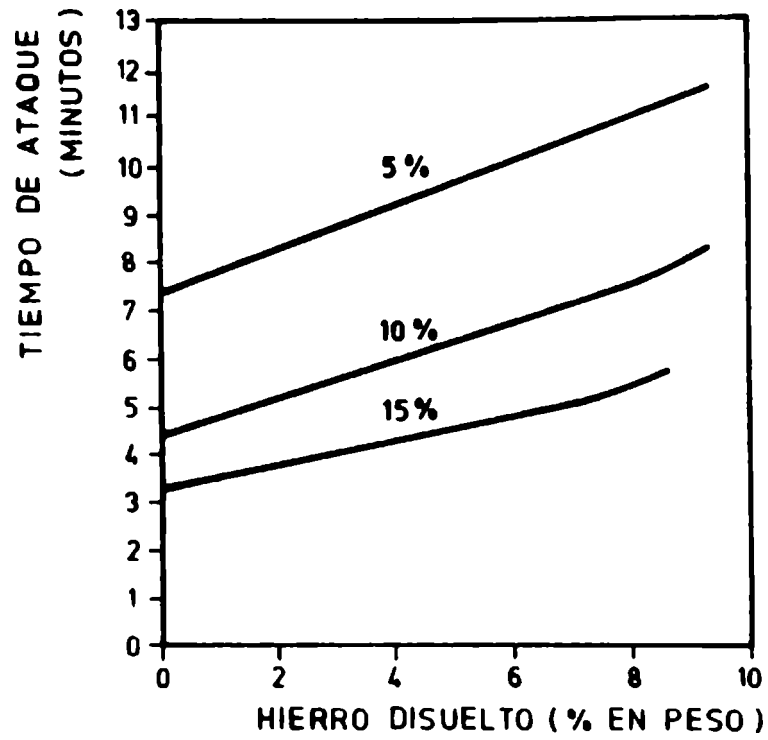


Figura 14.- Cantidad de hierro disuelto en función del tiempo de residencia

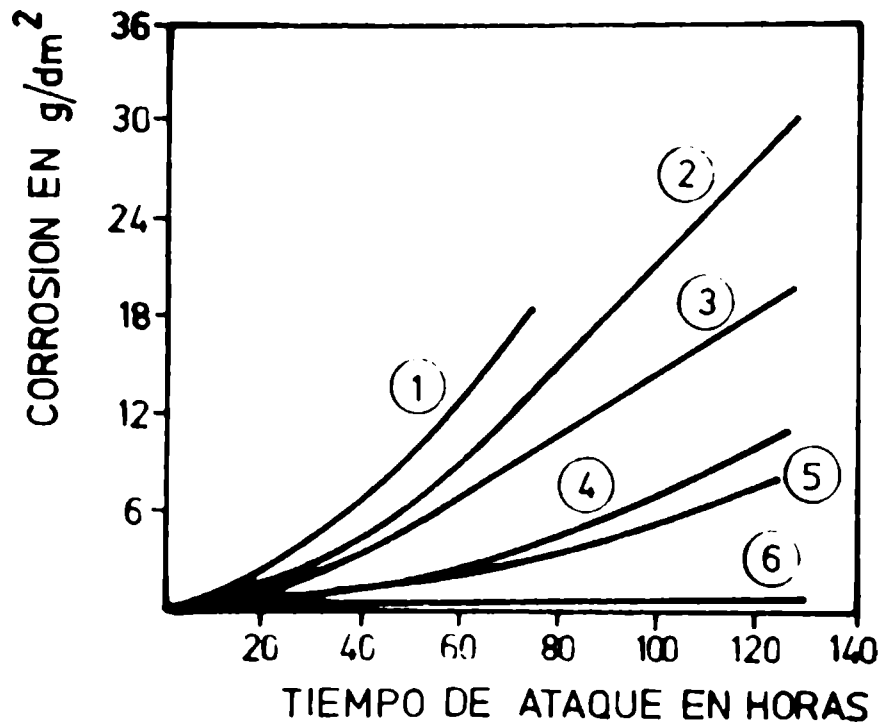


Figura 15.- Efecto de los inhibidores: 1) sin inhibidor; 2) anilina; 3) quinoleína; 4) derivados de petróleo; 5) gelatina; 6) derivados del alquitrán

de una resistencia adicional a la corrosión hasta el momento en que se reponga la capa de antióxido.

No debe confundirse el uso del *ácido fosfórico* en estas condiciones con la *fosfatización*. Este último proceso se realiza con soluciones que contienen fosfatos ácidos de hierro, cinc o manganeso o una mezcla de ellos, que produce sobre el sustrato una capa fina, cristalina y continua de fosfato de dichos cationes. Esta capa, firmemente adherida, forma una barrera protectora efectiva que impide la acción del medio agresivo hasta el momento del pintado y además mejora la adhesión de la imprimación a la base. De estos compuestos se hablará cuando se considere el tema pretratamiento de superficies.

CEPILLADO Y PICARETEADO

Estos métodos se emplean cuando se realizan operaciones complementarias al meteorizado y flameado o el sustrato va a ser pintado sin exigencias muy altas de calidad, cuando se realizan operaciones de mantenimiento preventivo de estructuras durante la etapa constructiva o cuando se debe efectuar el repintado de superficies con varios años de servicio, donde se han producido desprendimientos parciales en zonas críticas de la estructura (refuerzos soldados o remachados, ángulos o lugares poco accesibles, etc.).

Como el empleo de estas máquinas es suficientemente conocido, en la tabla VIII se mencionan las más utilizadas y se agrega una breve descripción de las tareas que se pueden realizar y su campo de aplicación sobre sustratos diferentes al hierro, como son por ejemplo la mampostería y la madera.

CHORREADO CON MATERIALES ABRASIVOS

Estos métodos son superiores a los descriptos precedentemente (a excepción del "pickling"), ya que se obtienen superficies completamente libres de herrumbre y calamina.

TABLA VIII

Herramientas más utilizadas para la preparación de superficies por medios mecánicos

Tipo de herramienta	Impulsión	Velocidad del motor, r.p.m.	Tareas que puede realizar	Tipo de superficie sobre la que puede ser usada	Observaciones
Pulidoras rotativas con cuchillas de alambre acerado.	Eléctrica	2 800-4 250	Remoción de pintura vieja, óxidos superficiales y capas finas de calamina, sin peligro de producir rayaduras o desprendimientos en sustratos blandos.	Madera, mampostería, acero, concreto, piedra, fibrocemento.	Para evitar la producción de polvo, debe mojarse la superficie antes de comenzar el trabajo.
Pulidoras rotativas de disco con cuchillas dentadas.	Eléctrica o neumática	1 500-5 000	Remoción de contaminantes sólidos, pintura vieja y capas gruesas y duras de calamina y herrumbre.	Mampostería, concreto y materiales afines más duros que para el caso anterior. Acero y fundición; no pueden utilizarse sobre madera.	No produce polvo por tener circuito aspirador.
Herramienta rotativa con impacto de agujas.	Neumática	1 200	Remoción de contaminantes, pintura vieja y capas gruesas y duras de calamina y herrumbre. Se pueden obtener superficies a metal blanco.	Concreto, piedra y acero. En general, materiales de mayor dureza que para los casos anteriores.	No produce polvo por tener circuito aspirador incorporado.
Martillos de agujas y picaretas.	Neumática	--	Remoción de contaminantes, sólidos, pintura vieja y capas finas de óxido en superficies de difícil acceso. Limpieza de escamas en soldaduras eléctricas, remaches, pernos, conductos, ángulos, etc.	En superficies de acero, torres, etc. Alternativamente puede ser usado para limpiar o dar rugosidad a superficies de concreto.	El polvo se retira de la superficie por soplado.

En la práctica industrial hay tres formas de limpiar el acero por chorreado con materiales abrasivos: *arenado seco*, donde el abrasivo es impulsado por aire a alta presión a través de una boquilla hacia la superficie a preparar y la impulsión puede realizarse por presión directa o por succión; *arenado húmedo*, que puede realizarse por succión o mezcla en la boquilla (método de baja presión) o por presión directa (método de alta presión); y *granallado* en circuito cerrado, ya que se usan granallas de acero esféricas o angulares, de alto costo, que deben ser recuperadas, separadas del polvo, herrumbre y trozos de calamina y recicladas.

Cada uno de los métodos enumerados tiene un campo de aplicación, que viene delimitado por la forma, tamaño, tipo de estructura, instalaciones disponibles, grado de preparación exigido y características del lugar donde se realiza el trabajo.

Así por ejemplo, si se trata de piezas o trozos de estructuras relativamente pequeñas, el arenado seco puede ser una solución más económica que el granallado, si se dispone de aire a presión en abundancia dentro de la fábrica.

En cambio, si el trabajo ha de realizarse en lugares abiertos (como en el caso del repintado de estructuras muy deterioradas), cerca de instalaciones donde se emplean aparatos de precisión o circula constantemente el personal, se prefiere el arenado húmedo, que no permite gran dispersión del material, que pueda afectar instalaciones o la salud de dicho personal.

Por último, para la preparación de superficies con alto grado de calidad y trabajando en serie, como en el caso de los astilleros (donde se tratan grandes cantidades de chapas y perfiles) se utiliza el chorreado con granalla de acero esférica o angular, en circuito cerrado y con aplicación automática de la pintura.

En cualquiera de los casos mencionados precedentemente es necesario tener en cuenta que se producen dos fenómenos asociados: un gran aumento de la superficie libre del metal debido a la aparición de un *perfil de rugosidad* (al que haremos mención más adelante) y una consecuente activación de la superficie, la que debe ser protegida inmediatamente para evitar su rápida oxidación.

Se detallarán a continuación cada uno de los métodos mencionados, para luego tratar la repercusión que, sobre la capa de pintura, pueda tener la diferente rugosidad de la superficie de base.

ARENADO SECO

El método consiste en utilizar aire, que imparte a las par-

tículas abrasivas la energía cinética necesaria para que lleguen a la superficie con la fuerza y velocidad suficientes como para eliminar los contaminantes que se encuentran sobre ella. Dichas partículas abrasivas pueden estar constituidas por arena de distinto tipo y tamaño de grano, escorias de fundición, etc., y su alimentación al circuito puede producirse de varias maneras diferentes.

Alimentación por presión directa. En este caso el tanque de alimentación se encuentra bajo presión durante toda la operación de arenado. La arena es forzada a llegar de este modo a una cámara de mezclado, donde es arrastrada por aire que pasa a alta velocidad hacia la boquilla de salida. Es el método más utilizado en la actualidad, ya que se logra un control efectivo del flujo de arena y aire mediante un sistema regulado que permite el trabajo continuo o discontinuo. El procedimiento es tan versátil que con el solo cambio de una boquilla común por otra de diseño especial, es posible hacerlo trabajar como equipo de arenado húmedo.

Alimentación por succión o vacío. La arena llega a la manguera de alimentación por medio de la succión que produce un chorro de aire comprimido a alta velocidad, que pasa a través de una pequeña tobera hacia la boquilla de trabajo. Es usado tanto en grandes estructuras como en cabinas. Como la provisión del abrasivo depende de la succión por aire, el mismo debe estar perfectamente limpio y seco para obtener rendimientos óptimos.

En cualquiera de los dos casos, Skaggs (24) ha demostrado que la eficiencia del equipo depende en realidad de obtener un exacto balance de todas las variables que intervienen en la operación:

a) *Elección de un compresor adecuado*, cuya presión no sea inferior a $6-7 \text{ kg/cm}^2$ y que entregue paralelamente elevados volúmenes de aire ($2,3-9,5 \text{ m}^3/\text{min}$). Cuanto más grande sea el compresor, mayor será el tamaño de la boquilla a utilizar, realizándose el trabajo con mayor rapidez.

b) *Tanque de alimentación de arena.* Debe ajustarse a normas de seguridad, compatibles con un manejo sencillo, rápida recarga del equipo, fácil flujo de abrasivo hacia la válvula mezcladora y facilidad de transporte dentro del área de trabajo; debe poseer una válvula dosificadora adecuada, que mantenga dentro del caudal de aire la proporción necesaria de abrasivo para obtener el grado de preparación superficial exigido con un máximo de rendimiento.

c) *Mangueras de arenado* seleccionadas de manera correcta. En general una regla de buena práctica indica que el diámetro interno de la manguera debe ser 3 a 4 veces mayor que el

TABLA IX

Influencia del tipo de arena sobre la altura máxima del perfil

Tipo de arena silíceas	Tamaño máximo de partícula (n° de tamiz)	Luz de la malla mm	Altura máxima del perfil mm
Muy fina	80	0,177	1,5
Fina	40	0,420	1,9
Media	18	1,000	2,5
Gruesa	12	1,680	2,8

orificio de salida de la boquilla, para obtener bajos valores de fricción y reducir la caída de presión al mínimo.

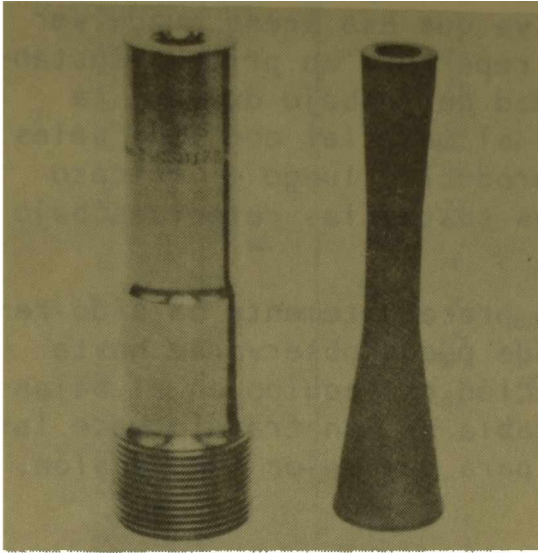


Figura 16.- Parte componente de una boquilla tipo Venturi

d) *Boquillas de arenado*, que pueden ser de materiales cerámicos, fundición, carburo de tungsteno, etc. y cuya vida útil depende del tipo de abrasivo utilizado. El desgaste es 2-3 veces mayor cuando se emplea arena que cuando se trabaja con granallas de acero. El rendimiento depende del tipo de boquilla empleada, siendo mayor en las Venturi que en las de salida recta (fig. 16). Con las primeras se obtienen velocidades de salida del abrasivo de 335 m/s, cayendo este valor a 220 m/s para las segundas. El incremento de producción logrado es entre un 15 y un 70 por ciento superior.

e) *Tipo de arena utilizada*. Tiene fundamental importancia en la operación y un informe técnico preparado por la NACE (25) hace mención de las propiedades abrasivas específicas del material, poniendo especial énfasis en el *tamaño de partícula*, que debe ser uniforme para obtener superficies de rugosidad y ancho de perfil adecuados. Algunas referencias al respecto se dan en la tabla IX (26).

f) *Forma*. Las partículas de forma esférica o redondeada, producen superficies con baja rugosidad, mientras que las de forma angular, dan como resultados sustratos perfectos desde este punto de vista.

g) *Peso específico del material*. Es importante, ya que los materiales de mayor densidad penetran más en la superficie para una misma velocidad de salida. Los abrasivos de alto peso específico, pueden ser utilizados con menores presiones y velocidades de salida y constituyéndose así en materiales más económicos.

h) *Composición química de la arena*. Depende fundamentalmente de la historia del yacimiento geológico del cual proviene (27) y que determina la cantidad de sílice que contiene y por lo tanto, la resistencia a presiones extremas o impacto; en general, la mayoría de las normas exige contenidos que varían entre 90 y 100 por ciento de sílice, debiendo descartarse aquéllas que presenten granos calcáreos, granulometría muy fina o sílice orgánica (tipo diatomeas), pues estas impurezas, más blandas, disminuyen el poder abrasivo (28). Desde este punto de vista, el acceso

fácil a yacimientos locales de arena que provea material a bajo costo, no es argumento suficiente para que se lo utilice. En general, la economía que se opera en los gastos de extracción y transporte puede resultar engañosa, ya que esa arena puede ser muy blanda y de poca pureza, lo que repercute en primera instancia en una disminución de la velocidad de trabajo durante la limpieza de la superficie. Si además el material contiene sales tales como cloruros o sulfatos, se producirá luego el fracaso prematuro del sistema al quedar estas sustancias retenidas bajo la capa de pintura.

En definitiva, lo argumentado precedentemente ha sido resumido por Skaggs en la tabla X, donde puede observarse hasta qué punto influye una correcta selección del equipo en el balance total de la operación. En dicha tabla se han transformado las unidades al sistema métrico decimal para una mejor comprensión.

ARENADO HUMEDO

Una de las principales limitaciones que tienen los métodos de arenado seco, es su utilización en áreas cercanas a talleres donde funcionan maquinarias de precisión, lugares de intensa circulación vehicular o de personal, zonas adyacentes a lugares de trabajo donde se realicen procesos que exijan extremada limpieza, etc. Dichos métodos producen una gran dispersión de polvo y partículas abrasivas (fig. 17), capaces de originar grandes inconvenientes.

Los procesos por vía húmeda son utilizados para la remoción de herrumbre ligera o capas finas de calamina y polvo atmosférico. La presencia de agua limita las pérdidas de metal, imparte una rugosidad controlada a las piezas sobre las cuales actúa y evita la dispersión de polvo, el que cae rápidamente al suelo. Estos métodos se pueden llevar a cabo por tres vías:

a) *Sistema de succión.* La suspensión de abrasivo en agua con constante agitación, es succionada por un Venturi colocado dentro de la pistola de trabajo e impulsada hacia el sustrato a tratar con una velocidad de aproximadamente 210 m/s. Es comúnmente denominado también, método de baja presión.

b) *Sistema de alta presión.* Se denomina también de presión directa, en el cual el abrasivo es impulsado desde un tanque a presión hacia una boquilla de alta velocidad especialmente diseñada, desde donde sale a una velocidad de 520 m/s.

c) *Sistema de mezcla en la boquilla.* Es una variante del sistema de arenado seco por presión directa, ya que el agua y el

TABLA X

Balance comparativo de operación de dos equipos diferentes utilizados por el mismo operador

Equipo.....	A	B
Grado de limpieza.....	NACE N° 3 (comercial bueno)	NACE N° 3 (comercial bueno)
Tamaño del tanque.....	0,93 x 4,18 (long.)	0,93 x 4,18 (long.)
Area interior, m ²	145,8	145,8
Tipo de abrasivo.....	Arena silícea Sewance	Perdigón mineral Alblast
Tipo de compresor.....	Schram, a pistón	Ingersol, diesel rotatorio
Capacidad, m ³ /min.....	3,5	8,9
Manguera de arenado.....	30,48 m, 1" x 2 braid	30,48 m, 1 1/4" x 4 ply
(Tipo y medidas)		3,8 m 1" x 2 braid
Boquilla.....	1/4" (recta)	3/8" (Venturi)
Presión de boquilla, kg/cm ² .	4,5 - 5,3	6,8
Abrasivo utilizado, total...	6 200	3 925
Velocidad de limpieza, m ² /h.	18.5	40,5

abrasivo llegan a la boquilla por separado, mezclándose directamente detrás de la boquilla de salida o justamente en ella. Este sistema permite su adaptación a equipos de arenado seco, aunque la cantidad de polvo que produce es mayor que en los dos casos anteriores.

En cualquiera de los procesos mencionados, y especialmente en aquellos casos en que el abrasivo circula por las cañerías en forma de barro, es necesario controlar el *tamaño de partícula* de tal forma que la misma, mediante la ayuda de agentes tensioactivos, se mantenga en suspensión a lo largo de todo el recorrido.

El *contenido de material abrasivo* dentro de la suspensión varía entre 40 y 60 por ciento en peso, de acuerdo al método empleado y con la presión o succión de trabajo. Esto determina una descarga de material de 4,5-7,0 kg/min, con una vida media del abrasivo de 30-50 horas, la que depende de su dureza y del tipo de superficie a tratar.

El arenado húmedo presenta el inconveniente de producir la rápida oxidación de la superficie expuesta del acero si no se le agregan al barro o al agua inhibidores de corrosión. Se ha encontrado que son efectivas mezclas de fosfato de amonio y nitrato de potasio (relación 4:1), en proporciones de 1 kg por tonelada de material o soluciones de ácido crómico, cromato de sodio o dicromato de potasio (0,2 % en peso), debiéndose incrementar esta cantidad si se produce la oxidación rápida de la superficie; estos materiales deben ser utilizados cuidadosamente por parte del personal que realice las tareas, el que debe emplear sistemas de protección industrial adecuados. La pasividad de la superficie se mantiene por un tiempo limitado, por lo que se debe aplicar, una vez producido el secado, una imprimación anticorrosiva. El "wash primer", debido al contenido de agua de su formulación, puede constituir una solución efectiva para la protección de la superficie así preparada, aún cuando la misma no haya secado completamente.

GRANALLADO (GRANALLAS METALICAS)

Este sistema puede ser definido como un método de trabajo en frío, mediante el cual se envía un chorro de granallas de acero a alta velocidad sobre la superficie libre del metal, en condiciones controladas.

El golpeteo continuo del material abrasivo provoca el desprendimiento de las impurezas adheridas a la superficie del acero. Complementariamente esta acción aumenta la resistencia a la fatiga del material y descarga tensiones residuales provenientes del proceso de elaboración, mejorando las condiciones de adherencia del revestimiento protector, al conferirle al sustrato una cierta rugo-

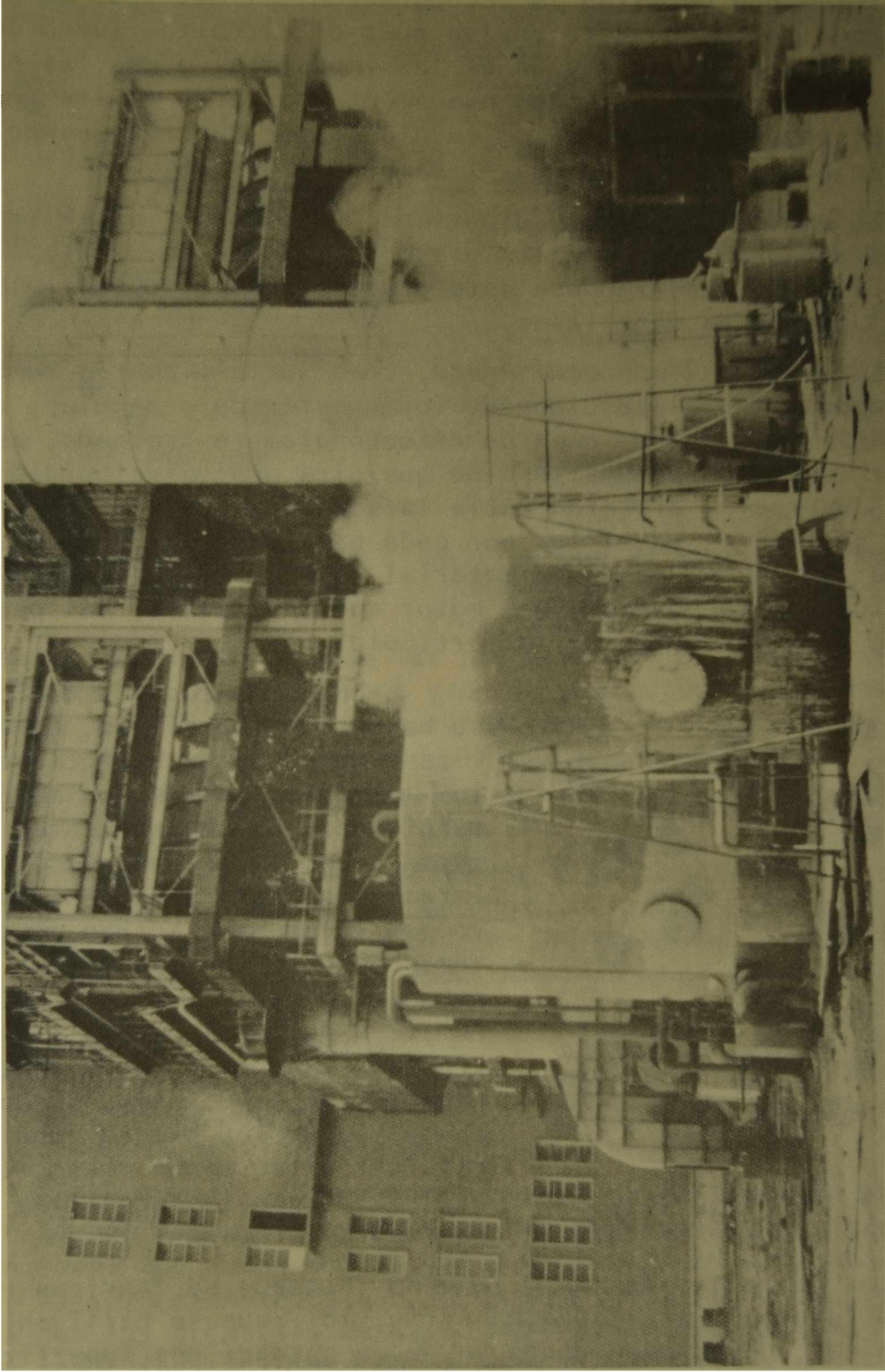


Figura 17. - Dispersión de polvo durante la operación de un equipo para arenado seco

sidad.

Este tipo de tratamiento se utiliza en pequeña o mediana escala, en cabinas individuales o recintos cerrados, diseñados de tal forma que permitan la recuperación del material abrasivo, que es de alto costo. Este vuelve pues al circuito, luego de sufrir un proceso de separación de las impurezas, granallas partidas, óxidos y polvo, actuando nuevamente hasta un límite impuesto por el tamaño de partícula, cuyo desgaste hace la operación poco eficiente, lo que obliga al cambio de abrasivo.

Su empleo en gran escala tiene lugar en los astilleros y fábricas que requieren un alto grado de calidad en la preparación de superficies, realizándose este proceso una vez que el acero llega al parque de materiales.

En el *granallado centrífugo*, como suele llamarse también a esta operación, el perdigón de forma esférica o angular, de acero o hierro fundido, o en su defecto alambre troceado, es tomado por los vanos de una turbina que gira a alta velocidad (2 000 -3 000 rpm) y dirigido hacia la superficie a tratar. La velocidad periférica adquirida por cada partícula es de alrededor de 60-70 m/s y el gasto de material depende de las medidas de la turbina, de la potencia del motor que la impulsa, del peso específico y de la dureza de la partícula.

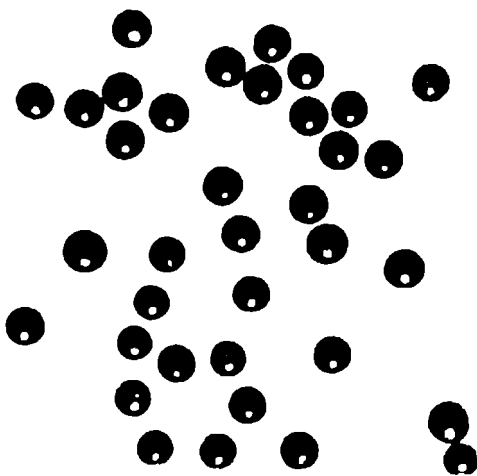


Figura 18.-Granalla esférica de acero fundido tratado

En estos casos y debido a su bajo peso específico, no se utiliza arena, ya que cualquiera de los materiales abrasivos metálicos mencionados precedentemente, tiene mayor poder de penetración, una más larga vida útil, producen menos polvo que la arena y actúan menos severamente sobre los materiales que componen la instalación. El rendimiento relativo es similar para el alambre troceado y acero fundido tratado y superior en ambos casos al obtenido cuando se emplea hierro fundido. Por resultar el de menor costo, las más utilizadas son las granallas de acero fundido tratado (²⁹).

Las granallas de acero fundido tratado, se fabrican en dos formas diferentes: las *esféricas* (fig. 18), que se utilizan en todas aquellas operaciones donde se desea obtener una superficie poco rugosa y uniforme, y las *angulares* (fig. 19), empleadas en aquellos trabajos donde se requiere un decapado profundo de la superficie y un sustrato con determinada rugosidad.

Ambos tipos son elaborados en tamaños nominales determinados,

según norma SAE J-444, con mínimos de partículas muy exigentes, ya que varían entre 70-85 por ciento para granalla esférica (S-70 a S-780) y entre 60-80 por ciento para granalla angular (G-80 a G-10), variando su tamaño nominal entre 0,2 y 2,0 mm para ambos casos. Se obtiene esta composición granulométrica por



Figura 19.- Granalla angular de acero fundido tratado

tamizado. Los tipos de alambre de acero en trozos están especificados en la norma SAE 34441 y su diámetro de acuerdo a ella es de 0,5 mm para el tipo CW-20 (mínimo especificado) hasta 1,6 mm para el CW-62 (máximo de la citada norma).

Las máquinas centrífugas no funcionan con un solo tamaño de granalla, sino que lo hacen con mezclas de ellas, denominadas *mezclas operativas*.

Según Espinosa (30), las mezclas operativas más idóneas son aquellas que están formadas por tres tamaños de granallas (grandes, medianas y pequeñas), siendo las primeras las encargadas de la eliminación de los contaminantes y de la obtención de una cierta rugosidad y las últimas de lograr una buena cobertura de la superficie a limpiar. La acertada dosificación, hace el proceso más económico, al mejorar la calidad que se obtiene de una superficie tratada (tabla XI).

Por lo tanto, ya que parte de la granalla se elimina cuando por abrasión ha alcanzado un tamaño mínimo y es arrastrada por el sistema separador, será necesario el agregado de granalla nueva en tamaño y cantidad suficiente como para mantener la eficiencia de dicha mezcla. Esto deberá realizarse mediante análisis granulométricos periódicos en lugares predeterminados de la máquina y la frecuencia con que éstos se realicen depende en buena medida de los grados de preparación de superficies requeridos, que deben ser compatibles con el nivel de producción a alcanzar.

Las especificaciones sobre granallas de acero de ambos tipos exigen además diferentes grados de dureza Rockwell C, la que se logra en todos los casos por tratamientos térmicos adecuados. Sin embargo, la selección en base a su dureza debe realizarse teniendo en cuenta que las granallas de mayor dureza son susceptibles de ocasionar mayor inestabilidad en la mezcla operativa y una frecuencia también mayor de reposición del abrasivo.

Estas máquinas de granallado automático son esencialmente

TABLA XI

Diferentes distribuciones granulométricas en granallas esféricas para chorreado
 Tamaño nominal 1,2 mm (Tipo S-460)*

Malla del tamiz (mm)	Buena distribución		Mala distribución	
	Granos, en peso %	Cantidad de granos por kg	Granos, en peso %	Cantidad de granos por kg
1,2	35	39 000	85	103 000
0,84	25	85 000	10	34 000
0,60	20	185 000	5	46 000
0,42	15	400 000	-	-
0,30	5	373.000	-	-
Total	100	1 082 000	100	183 000

* Según Espinosa de los Monteros A. (30).

autodestructivas, y es necesario realizar planes de mantenimiento preventivo de la instalación que consisten en la revisión periódica y ordenada de los elementos que la componen, como así también el control de su correcto funcionamiento (31). La composición, dureza y resistencia a la abrasión de los materiales empleados en la construcción, las condiciones de trabajo y el nivel de contaminantes de la mezcla operativa, condicionan la duración en servicio de ciertas partes vitales del sistema. El estudio realizado por una empresa especializada en la fabricación de granallas, resume la acción de dichas impurezas sobre partes vitales de la máquina (tabla XII) (29).

RUGOSIDAD SUPERFICIAL Y ESPESOR MINIMO DE IMPRIMACIONES Y ESQUEMA PROTECTOR

Como se ha expresado, las superficies producidas por arenado o granallado son más o menos rugosas y por lo tanto tienen perfiles de diferente magnitud. En cada uno de los casos, el perfil depende de las condiciones iniciales de la superficie, tipo de abrasivo utilizado (en lo inherente a su masa, dureza e indeformabilidad), intensidad del martilleo, duración del mismo y ángulo de incidencia de la granalla sobre la superficie.

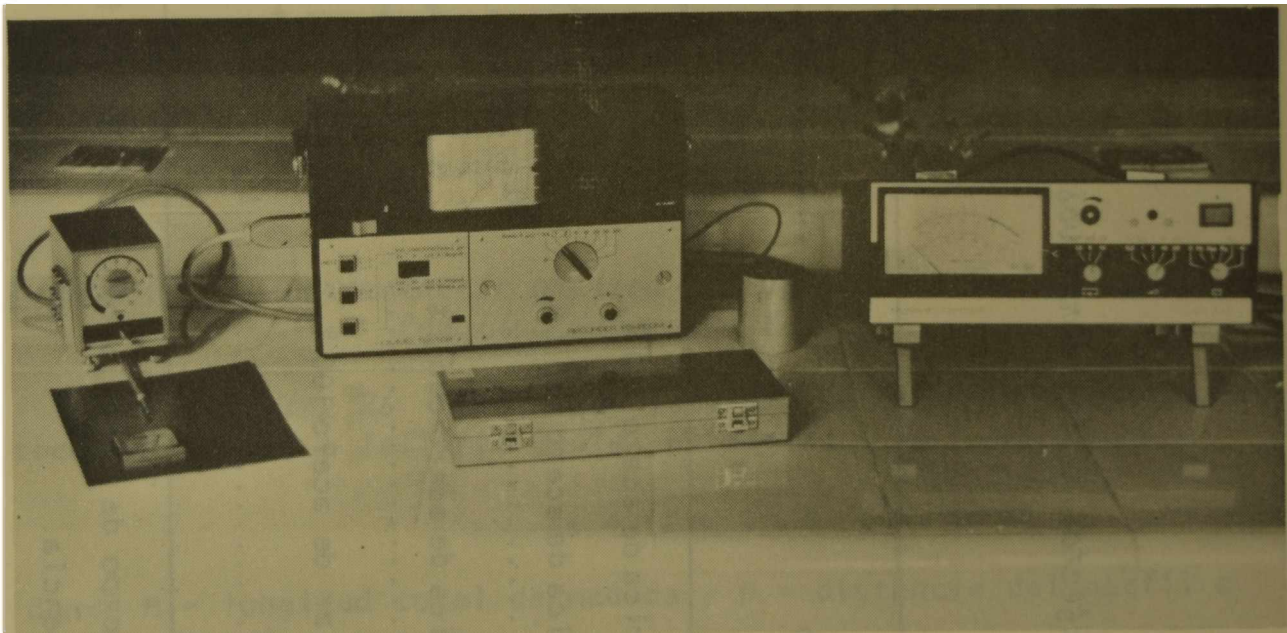


Figura 20.- Medidor de rugosidad superficial Hommel
Tester P3-MZ con graficador

No debe confundirse grado de limpieza (Norma SIS 05 59 00/62 o JSRA 1975) con rugosidad de la superficie; se pueden obtener valores de SIS a 2 1/2 o 3 por ejemplo, con mayor o menor rugosi-

TABLA XII

Efectos de los abrasivos en la vida útil de los componentes de una unidad de disco centrífugo*

Abrasivo	Vida de los diferentes componentes, en horas			
	Hojas	Disco	Caja controlador	Forros cámara
Granalla esférica de acero 100 %.	250	250	400	3 000
Granalla esférica de acero con 1 % arena.....	80 a 100	100	100	2 000
Granalla esférica de acero con 3 % arena.....	15 a 25	50	50	1 500
Granalla angular de acero 100 %.	125 a 150	150	150	1 000 a 1 500
Arena 100 %.....	4 a 6	25		500

* Basada en tiempo de trabajo con disco centrífugo de 495 mm de diámetro y 63,5 mm de ancho y 30 HP de potencia.

dad. Los aparatos utilizados para medir la rugosidad se llaman *rugosímetros*, tales como el Talysurf o el Hommel Tester (fig. 20) que permiten medir este parámetro preestableciendo de antemano la velocidad de desplazamiento del palpador y el largo de acción ("cut off") del mismo. Dicho palpador está constituido por una punta de diamante que recorre la superficie, cuyas inflexiones generan señales electrónicas que son registradas por un galvanómetro o un aparato registrador. En este último caso es necesario conocer el valor de amplificación dado al gráfico en abscisas y ordenadas.

La definición de *rugosidad* o *textura* de una superficie viene determinada en distintas especificaciones, por varios parámetros:

a) *Índice Ra*. Es la distancia media aritmética, llamada también AA (arithmetic average) o CLA (center line average), que se define como el valor medio aritmético de las distancias de los puntos del perfil efectivo a la línea media, dentro de una determinada longitud de medida (l).

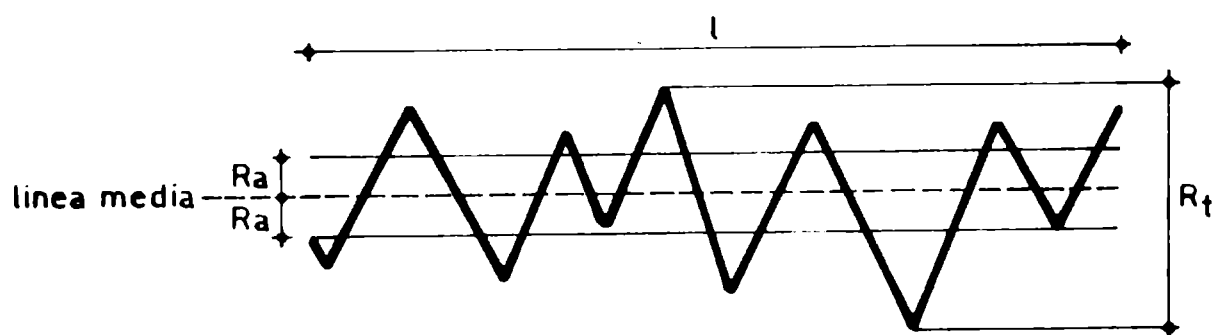


Figura 21.- Interpretación gráfica de los valores R_a y R_t para una longitud de medida l

b) *Índice R_s* (Root mean square). Es el valor medio cuadrático del perfil a la línea media, es decir:

$$R_s = \sqrt{\sum M \cdot D^2 / M}$$

donde M = longitud total de medida y D = distancia del perfil a la línea media.

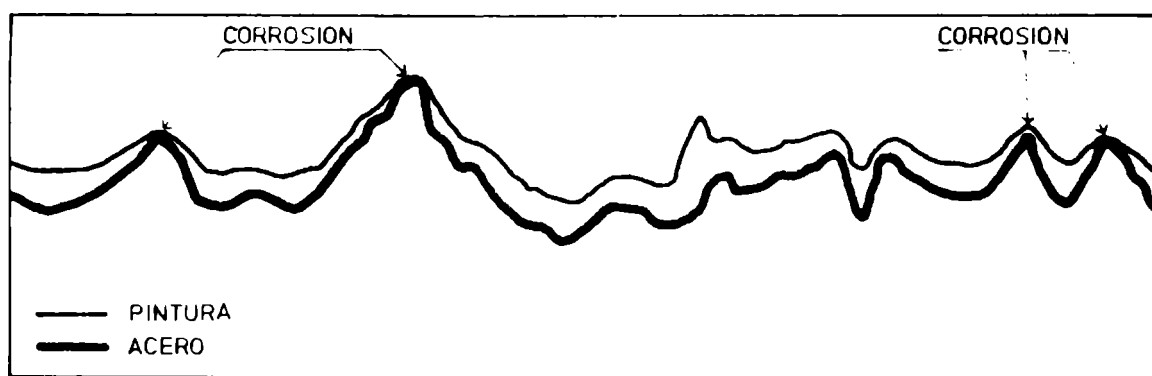
c) *Índice R_t* . Es la mayor distancia, medida normal a la línea media, entre la cresta más alta y el valle más profundo, que no necesariamente son consecutivos.

Truelove (³²), demuestra que los valores definidos en a y b carecen de significación en la determinación del espesor de pe-

lículas de pintura aplicadas sobre superficies rugosas, ya que no tienen en cuenta los picos del perfil más alto (fig. 21), que quedan fuera de medida. El valor a tener en cuenta verdaderamente es el índice R_t .

Según Bustamante (33), una rugosidad perfecta tendría un $R_a=R_t$ (que sería la obtenida en un mecanizado), pero ocurre que para el granallado siempre $R_t > R_a$ y crece con el valor de este último y por lo tanto con el tamaño de la granalla empleada. Además agrega que el R_s es un 11 por ciento mayor que el índice R_a , con lo que se confirma que ambos valores no dan una idea acabada del perfil real de la superficie, que sí se obtiene con los valores del índice R_t . Esto se puede confirmar observando los resultados obtenidos por dicho autor por adiciones de granallas de mayor tamaño dentro de mezclas operativas ya estabilizadas y de comportamiento comprobados (tabla XIII).

Si se toman como válidos los valores de R_a o R_s es probable que se presenten situaciones en las cuales se crea haber alcanzado un espesor de película adecuado y sin embargo no se logran cubrir suficientemente algunos picos, en los cuales comenzará rápidamente a aparecer oxidación (fig. 22).



- Figura 22.- Zonas que sufrirán corrosión por bajo espesor de película sobre los picos

Los bajos espesores que se obtienen sobre los picos no alcanzan a ser detectados por los aparatos de medida normalmente empleados en los astilleros, tales como el Elcometer, Permascope, Inspector o Minitector, en especial en el caso de los "shop-primers".

Un papel muy importante sobre el espesor final de película que se obtiene, juega la perfecta formulación de la pintura a aplicar, ya que hay una cierta tendencia de las imprimaciones de pro-

TABLA XIII

Valores de Ra y Rt obtenidos para diferentes mezclas operativas
Granalla esférica, normalizada según Norma SAE J-444*

Muestra	Ra	Rt
Chapa decapada químicamente	2,54	19,05
Mezclas operativas		
S-230	6,60	36,83
S-230 + 5 % S-280	6,60	48,26
S-230 + 10 % S-280	6,60	39,37
S-280	8,12	48,26
S-280 + 5 % S-330	7,75	45,72
S-280 + 10 % S-330	8,13	43,18
S-330	9,40	49,53
S-330 + 5 % S-390	10,16	58,42
S-330 + 10 % S-390	10,16	52,07

* Según Bustamante (33).

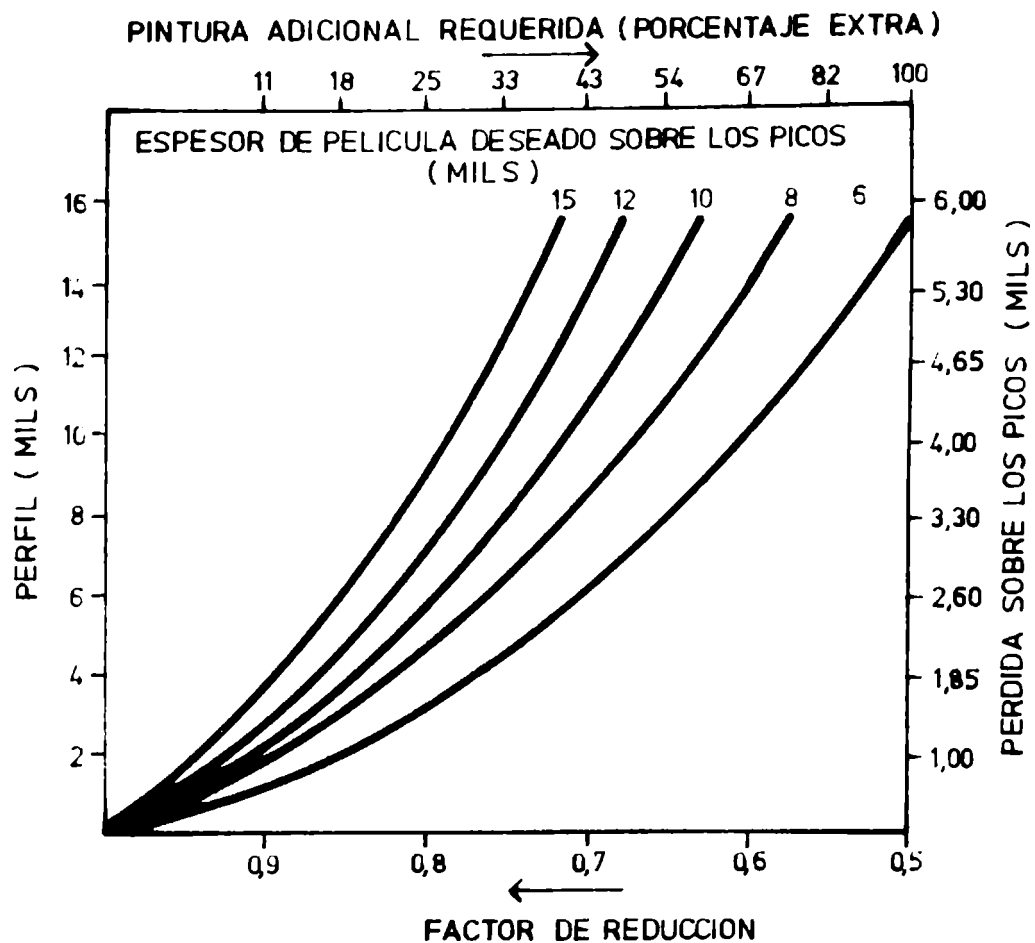


Figura 23.- Gráfico de Truelove para cálculo de la pintura necesaria en función de la rugosidad y el espesor de película deseado

tección temporaria a fluir hacia los valles y dejar al descubierto las puntas, característica que se puede regular confiriéndole una adecuada tixotropía al producto. Aun cuando éste esté bien formulado, el defecto puede aparecer al no tener en cuenta al aumento que se produce en la superficie específica del metal por efecto del granallado ya que muchas veces se toma el espesor con respecto al que se obtiene sobre una chapa decapada químicamente, dejando de lado que el aumento de rugosidad (y por ende de superficie) exige mayor cantidad de pintura a aplicar para alcanzar el espesor adecuado sobre los picos.

Aparece aquí un nuevo elemento a tener en cuenta, de real significación, y que es la *amplitud máxima de pico a valle adyacente* dentro de los límites establecidos por la longitud de muestreo, que condiciona la distribución del "primer" sobre la superficie. Es sorprendente el resultado que se obtiene al medir el perfil de los gráficos con un curvómetro y en una longitud deter-

TABLA XIV

Aumento en la superficie específica del material por efecto del decapado químico y del granallado

Tratamientos	Longitud	Cuadrado de la longitud*	Diferencias	Aumento de la superficie, %
A chapa pulida	68,58	4 703	--	--
B M.O.P. S-230	910	828 100	A - B	76,0
C M.O.P. S-280	975	950 625	A - C	102,0
D M.O.P. S-330	1 030	1 060 900	A - D	126,0

* Proporcionales a las superficies a pintar.

minada para cada uno de ellos; los cuadrados de dicha longitud son proporcionales a las superficies a recubrir pudiéndose observar el aumento porcentual que ha sufrido el sustrato por efectos del granallado (tabla XIV) (33).

Resulta que, si se quiere mantener el espesor de película sobre los picos y controlar la corrosión, es necesario calcular el volumen de pintura adicional a emplear para lograr este efecto; el gráfico práctico desarrollado por Truelove es el que se indica en la figura 23.

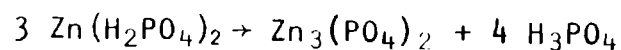
PRETRATAMIENTOS DE SUPERFICIES METALICAS

Cualquier tratamiento de superficie que se emplee produce una activación del sustrato, el que se torna más vulnerable al rápido ataque y oxidación. Cada proceso específico requiere una protección inmediata, sea por vía de aplicación de capas de fosfatos para las chapas decapadas químicamente o una pintura de protección temporaria o una imprimación reactiva para el caso del arenado y granallado.

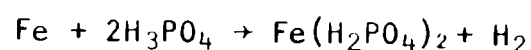
FOSFATIZADO DE UNA CHAPA DECAPADA

El principio de acción de este tipo de tratamiento consiste en la deposición sobre la superficie de una capa de finos cristales dispuestos al azar sobre el sustrato; dicha capa es insoluble y la reacción finaliza recién cuando se han sellado todos los poros del acero de base.

Según Diamond (34), si la solución se ha ajustado muy bien en la concentración de fosfato diácido de cinc a la temperatura de trabajo (100°C), este compuesto se desdobla en el fosfato terciario y ácido fosfórico:



La presencia de hierro en el baño produce dos reacciones:





se reduce la concentración de ácido fosfórico en las inmediaciones del metal, con lo que se sobrepasa el producto de solubilidad de los fosfatos secundarios y terciarios de cinc, los que precipitan sobre la superficie del acero. Es por ello que anteriormente se había explicado que la reacción continuaba hasta que se sellaran todos los poros del sustrato.

La eficacia de este tipo de tratamiento reside en que la pintura aplicada sobre esta capa adhiere firmemente por absorción sobre los poros, atracción iónica por formación de uniones de este tipo e incremento del área superficial libre del metal. Por otra parte, el depósito es compatible con todo tipo de pinturas. La adhesión lograda es mayor que cuando se pinta sobre metal limpio o sobre metal oxidado. La capa de fosfatos evita además el rápido deterioro del sustrato luego del decapado químico y reduce los riesgos de corrosión debajo de la película de pintura.

IMPRIMACIONES REACTIVAS

Se denominan también "wash-coat" o "wash-primer" y se caracterizan por combinar el proceso de fosfatizado y pasivado en una sola operación. Secan muy rápidamente, tienen muy buena adhesión y ofrecen buenas características de resistencia a la corrosión si se exponen durante un tiempo no muy largo a la intemperie sin estar protegidas por otras pinturas. Sobre estas imprimaciones se puede aplicar cualquier tipo de pinturas, incluidas las epoxibituminosas, como ha sido demostrado en un trabajo reciente (³⁵).

Se emplean sobre acero arenado o granallado y sobre superficies adecuadamente desengrasadas en el caso del aluminio, cinc o magnesio. Para los metales no ferrosos se requieren formulaciones especiales.

Chandler (³⁶) ha resumido las interacciones entre los componentes del "wash-primer" y las de los mismos con la superficie metálica (tabla XV), que producen un fosfatizado, imprimación del metal, aumentan la adhesión y reducen la tendencia a la oxidación. Estas imprimaciones reactivas pueden formularse para ser comercializadas en simple y doble envase. Las de doble envase constan de una base compuesta por resina vinílica, cromato o tetroxicromato de cinc, extendedores y disolventes y de un aditivo endurecedor compuesto por ácido fosfórico, alcohol isopropílico y agua, tal como se indica en diversas especificaciones. Pueden consultarse la Navy Sp. MIL-C-15328 A, Fórmula 117 (³⁷) o la

TABLA XV

Interacciones que ocurren durante el secado del "wash primer"

Interacción	Proceso y función
Acido fosfórico, agua, alcohol y metal....	Fosfatizado y humectación
Acido fosfórico, disolvente e iones cromato.....	Fosfatizado y pasivado
Acido fosfórico, disolvente y resina.....	Imprimación fosfatizante
Solución de disolvente e iones cromato....	Película inhibidora de la corrosión
Compuestos orgánicos de cromo y resina....	Compuesto repelente del agua, aumento de la adhesión
Compuestos complejos de cromo y resina....	Agentes organometálicos que aumentan la adhesión

del Steel Structures Painting Council, SSPC-PTs-64 (3⁸).

CONSIDERACIONES SOBRE LA PREPARACION DE SUPERFICIES DE MAMPOSTERIA O MADERA

MAMPOSTERIA NUEVA

Dentro del término mampostería, se incluyen ciertos tipos de piedras artificiales, concreto, mortero de cal-arena-cemento, ladrillos y fibrocemento. Estos materiales se pintan para preservar la estructura de los factores climáticos, los que en términos más o menos breves inducen al desarrollo sobre la superficie de ciertos tipos de hongos y musgos, mientras que la contaminación atmosférica actúa por la presencia de anhídrido sulfuroso, que se transforma en ácido sulfúrico en presencia de agua y oxígeno. En ambos casos, el ataque que sufre la estructura influye no sólo sobre su aspecto decorativo sino que también destruye el material.

Antes del pintado es necesario dejar pasar un cierto tiempo para que el concreto o mortero pierdan la mayor cantidad de humedad posible, ya que debido a la naturaleza alcalina de la superficie destruyen los acabados oleorresinosos por saponificación y aun actúan sobre resinas tan resistentes como el caucho clorado. Ciertos pigmentos como el azul de prusia y algunos pigmentos rojos también pueden verse afectados, con el subsiguiente cambio de color. Por eso se recomienda el uso de selladores resistentes a los álcalis antes del pintado con pinturas convencionales, el uso de pinturas de alta resistencia al medio alcalino, o un tratamiento con ácido clorhídrico diluido, lavado y enjuague.

El mortero de cal y arena, utilizado como terminación para interiores y exteriores, presenta una superficie floja y pulverulenta, que tiende a desgranarse y desprenderse. Cuando se aplican pinturas al látex, no se logra generalmente la suficiente penetración del producto dentro de este tipo de sustrato como para transformarlo en una base sólida al actuar como ligante de las partículas; la consecuencia inmediata es el escamado o desprendimiento total o parcial de la película. En estos casos se recomienda quitar por cepillado o lijado suave las partículas sueltas y utilizar como imprimación una mano diluida del mismo recubrimiento.

Por último, otro defecto muy importante es la aparición

de *eflorescencia*, que no es más que la migración de sales en solución (en especial sulfatos) durante el secado del mortero y que cristalizan sobre la superficie una vez evaporada el agua. Para el caso del mortero en interiores se recomienda especialmente dejar secar éste la mayor cantidad de tiempo posible antes del pintado definitivo. Si es necesario dar un aspecto decorativo al muro interior se recomienda aplicar una mano de pintura de mantenimiento a base de cemento o cal, que permita el libre secado del muro y la salida al exterior de las sales.

Pasado un tiempo prudencial (6-8 meses en ambientes secos y 12-18 meses en lugares húmedos) cesa la eflorescencia y es posible aplicar cualquier tipo de revestimiento (látex o pintura oleorresinosa), sin peligro de que se produzca el rápido deterioro de la película. De otra forma, los cristales crecerían debajo del "film", desprendiéndolo.

REPINTADO DE MAMPOSTERIA

La preparación superficial que exija este tipo de trabajo, dependerá del grado de deterioro alcanzado por el recubrimiento protector, del tipo de estructura, su ubicación y la factibilidad de aplicar el sistema propuesto. Debe quitarse en primer lugar la pintura de aquellas zonas donde la misma presente ampollado, cuarteado o desprendimiento. En el caso que estos defectos afecten a más del 20 por ciento de la estructura o estén localizados, se recomienda la limpieza a fondo hasta alcanzar el sustrato. En este caso se pueden aplicar dos métodos: el arenado a superficie blanca (seco o húmedo) o el lavado con agua a alta presión.

Los principios del arenado son los mismos ya explicados precedentemente. El lavado con agua a presión consiste en la utilización de agua en chorro con presiones del orden de 350-700 kg/cm² (1), lo que produce una velocidad de salida en las boquillas de diseño especial de 400 m/s, suficiente como para desprender los contaminantes, pintura vieja y parte del mortero mal adherido.

Solamente se requiere una fuente de abastecimiento de agua, una bomba de alta presión y mangueras y boquillas de salida adecuadas. Como se puede observar es un equipo muy simple, de bajo costo y de poco consumo de material decapante (ya que son suficientes de 20-60 l/min de agua), es fácil de usar, de alto grado de seguridad (ya que evita la formación de polvos y contaminantes) y prácticamente no produce problemas de eliminación del efluente. Sin embargo este método no da el perfil necesario para obtener un buen anclaje del nuevo revestimiento, por lo cual suele combinarse el chorro de agua con arena muy fina.

Para el caso de paredes que han estado mucho tiempo sin

protección expuestas al exterior, el tratamiento a realizar es el de arenado (seco o húmedo) o limpieza con vapor a presión, para eliminar la suciedad. En ambos casos es necesario reparar las partes de la mampostería que están agrietadas o se han desprendido durante el tratamiento, dejarlas secar y aplicar sobre ellas una capa de revestimiento antialcalino antes de proceder al pintado de la estructura con un producto oleorresinoso.

MADERA NUEVA

En primer lugar se debe tener en cuenta que la madera utilizada tenga el suficiente grado de estacionamiento; se lo considera así cuando el contenido de humedad no sobrepasa el 15-17 por ciento, de acuerdo a la especie utilizada y a la época del año durante la cual la misma ha sido cortada.

No deben pintarse maderas con demasiado contenido de humedad ya que ello puede causar el ampollado, cuarteado, agrietado o desprendimiento de la película de pintura. Los artículos de madera que van a estar sometidos a la acción de materiales de construcción deben ser protegidos con una imprimación selladora que evite la acción deteriorante sobre la misma.

Los nudos y las áreas con exceso de resina deben ser tratados especialmente antes de imprimir, ya que en ellas la inestabilidad dimensional de la madera es mayor, produciéndose pérdida por adhesión y ampollado. Si el revestimiento a utilizar es transparente, se deberá dar un ligero tinte a toda la superficie para uniformar su color y luego proceder a imprimir y dar la primera mano de barniz ⁽³⁹⁾. Para el caso que la protección se realice por revestimientos pigmentados, es conveniente luego de aplicar el sellador, dar una mano de una pintura intermedia de mantenimiento y luego aplicar la terminación correspondiente.

En algunos casos un arenado muy suave de la superficie, seguido de un lijado con abrasivo para madera de grano fino, dan una de las superficies mejor preparadas que se puedan lograr. El procedimiento de pintado posterior es similar a los indicados precedentemente.

Ciertos tipos de madera requieren un blanqueado de la superficie por tratarse de especies de tono muy oscuro o con vetas de colores muy diferentes. Para este tipo de trabajo suelen utilizarse diversos reactivos químicos (tales como agentes oxidantes o reductores) como peróxido de hidrógeno, sales de amonio, hipoclorito de sodio o ácido oxálico.

REPINTADO DE MADERA

Los procedimientos a aplicar son muy diferentes, ya que puede tratarse de estructuras que no han sido protegidas convenientemente de los agentes atmosféricos con películas de barniz o directamente han estado expuestas a la intemperie sin protección alguna. En estos casos se recomienda en primera instancia realizar un blanqueo de la superficie con los reactivos indicados en el punto anterior, para luego aplicar el sellador y las manos de pintura o barniz correspondiente.

En el caso de estructuras con pinturas viejas en buen estado, se recomienda limpiar bien la superficie de polvo y sustancias grasas, realizar un lijado para dar una textura determinada a la pintura y luego proceder a pintar con las terminaciones elegidas. Solamente se debe quitar toda la película si se va a cambiar el tipo de revestimiento protector, ya que pueden producirse serios problemas de compatibilidad.

Si el sistema protector ha fallado completamente y se encuentra cuarteado, agrietado y desprendido es necesario quitarlo por completo, lo que se puede realizar mediante el empleo de removedores orgánicos adecuados, chorro de agua a presión o sustancias alcalinas si se trata de revestimientos saponificables.

REFERENCIAS

- (1) Levinson S., Spindel S.- J. Paint Tech., 40 (520), (521), (522), 1968.
- (2) Garber S.- J. Iron and Steel Inst., 192, Part 2, June 1959.
- (3) Pfeil L.B.- J. Iron and Steel Inst., 119, 501, 1929,
- (4) Paidassi J.- Acta Met., 6, 184, 1958.
- (5) Pfeil L.B.- J. Iron and Steel Inst., 123, 237, 1931.
- (6) Garber S.- J. Iron and Steel Inst., 192, 156, 1959.
- (7) Friend J.N.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 7, 5, 1924.
- (8) Mayne J.E.O.- Of. Digest, 24 (325), 127, 1952.
- (9) Chandler K., Reeve J.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 49, 464, 1966.

- (10) Bruzzoni W., Aznar A., Iñiguez A.- LEMIT-ANALES, 4-1973, 146.
- (11) Barton, Karel.-Protection Against Atmospheric Corrosion. J. Wiley and Sons, London, 1976.
- (12) Evans U.R.- Metallic Corrosion Passivity and Protection. E. Arnold, London, 1946.
- (13) Barton K., Beranek E., Akimov G.V.- Werkstoffe u. Korrosion, 10 (6), 337, 1959.
- (14) McKelvie A.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 60, 227, 1977.
- (15) Imperial Chemical House.- Protección, 5, 1977.
- (16) Spring S.- Industrial Cleaning. Prim Press, Australia, 1974.
- (17) Hudson J.C.- The corrosion of iron and steel. Chapman and Hall, 1940.
- (18) Caprari J.J., Morcillo M. y Feliu S.- El estado de la superficie metálica, factor clave en el comportamiento del revestimiento de pintura. Rev. Iberoam. Corros. y Protec., 10 (3), 45, 1979.
- (19) Fancutt F. et al.- Protección por pinturas de estructuras metálicas. Ed. Blume, Madrid, 1971.
- (20) Rascio V. et al.- Protección de superficies metálicas. Manuales Científicos, nº 1, Serie III, LEMIT, 1977.
- (21) Castellot A., López F.- Pint. y Acab. Indust., 2, 29, 1961.
- (22) Payne H.F.- Organic Coatings Technology. J. Wiley and Sons, London, 1954.
- (23) Spring S.- Preparation of Metals for Painting, Reinhold Publ. Co., London, 1965.
- (24) Skaggs T.D.- Materials Protection, 2 (10), 71-80, 1963.
- (25) NACE.- A report of Tech. Comm.- T-6G. Mat. Prot., 3 (7), 76-80, 1964.
- (26) Guillen M.A.- Corrosión y Protección, 8 (3), 39, 1977.
- (27) Lambert W.R., Mat. Prot., 4 (5), 11-13, 1965.
- (28) Weaver P.- Industrial Maintenance Painting, Edit. NACE, 1976.
- (29) Metapol S.A.- Estudio sobre chorreado por abrasivos, Barcelona, 1976.
- (30) Espinosa de los Monteros A.- Proc. A.I.C.C.N., Madrid, 1977.

- (³¹) de Iceta J.M.- Proc. A.I.C.C.N. Madrid, 1977.
- (³²) Truelove R.K.- J. Oil. Col. Chem. Assoc., 38 (1), 57, 1966.
- (³³) Bustamante Murga M.- Proc. A.I.I.C.N. Madrid, 1977.
- (³⁴) Diamond H.- The application of surface coatings. OCCA, Part IV, Chap. 5, 1965.
- (³⁵) Caprari J.J., del Amo B., Chiesa M. e Ingeniero R.- Influencia del pretratamiento y del esquema de pintado sobre el comportamiento de los revestimientos epoxibituminosos. CIDEPINT-ANALES, 223, 1980.
- (³⁶) Chandler R.- Paint Tech., 26 (4), 14, 1962; 28 (11), 18, 1964.
- (³⁷) Navy Specification MIL-C-15328 A (Form. 117). USA.
- (³⁸) Steel Structures Painting Council.- Specification SSPC-PT 3-64.
- (³⁹) Caprari J.J., del Amo B., Chiesa M. e Ingeniero R.- CIDE-PINT-ANALES, 153, 1980.

EFFECTO DE LAS PROPIEDADES DEL CARBONATO DE
CALCIO SOBRE LA BIOACTIVIDAD DE LAS
PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

ING. QUIM. C. A. GIUDICE*, ING. QUIM. J. C. BENITEZ
Y DR. V. RASCIO**

* Miembro de la Carrera del Investigador Científico de la CIC y
Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT

** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET
y del Comité International Permanent pour la Recherche sur la
Préservation des Matériaux en Milieu Marin; Director del CIDE-
PINT

SUMMARY*

In previous papers, different variables related with antifouling paints behaviour were studied both in service and in raft trials.

High bioactivity formulations were developed employing cuprous oxide as main toxicant dispersed in oleoresinous binders, achieving good fouling control for periods between 12 and 36 months.

The results mentioned were obtained using a natural calcium carbonate as extender. Chemical analysis indicated 80 per cent of this substance, being silica the principal impurity (sample 1).

In the present experimental series the influence of the type of calcium carbonate was established using a precipitated or synthetic pigment, identified as sample 2.

The size of ball mills used in antifouling paints manufacture was another variable studied since it is of main importance on the bioactivity of the final product.

Experiments were carried out both on the hull of war vessels and in painted plates placed in the experimental raft of Puerto Belgrano. After two years of immersion the results obtained showed that the type of calcium carbonate (natural or precipitated) employed influenced significantly on the antifouling action of the paints studied.

For 12 months of immersion and only one period of intense fouling (spring-summer) both in raft and in service, using similar extender volume percentage, the products tested had the same bioactivity.

Otherwise, for periods between 12 and 22 months, with two seasons of intense fouling and in service trials, the behaviour of the samples elaborated with natural calcium carbonate was better than that showed by those prepared with the synthetic one.

Inversely, paints formulated with precipitated calcium carbonate achieved better antifouling properties in raft trials than those prepared with natural extender. It was established that sample 1 has lower oil absorption and less sea water solubility than sample 2, having these properties an influence on

paint bioactivity.

The observations made on ships' hulls allowed to determine a very important thickness reduction on the antifouling coating in samples elaborated with precipitated calcium carbonate. This failure was more evident in those formulated with a binder having Rosin WW/phenolic varnish ratio 5/1 in weight.

Results obtained with paints dispersed in ball mills of 28 and 430 liters capacity with a technology previously optimized showed also similar results in the tests mentioned.

* Giúdice, C. A., Benítez, J. C. & Rascio, V.- Effect of calcium carbonate properties on the bioactivity of antifouling paints. CIDEPINT-Anales, 1982, 69-105.

INTRODUCCION

Las pinturas antifouling se emplean para evitar la fijación de organismos incrustantes, vegetales o animales, en la parte sumergida del casco de las embarcaciones. Estas pinturas solubilizan sustancias tóxicas en contacto con el agua de mar y la cantidad disuelta debe encontrarse por encima de cierto valor crítico, para lograr dicho objetivo. Este valor crítico es característico de cada tóxico en particular.

En etapas previas (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) se han estudiado, en balsas experimentales y en servicio (sobre paneles y en el casco de diversas embarcaciones de la Armada Argentina, respectivamente) diferentes variables de composición que tienen influencia sobre el comportamiento de las pinturas antiincrustantes.

Hasta el presente se han desarrollado formulaciones de elevada bioactividad, empleándose como tóxico fundamental óxido cuproso, dispersado en vehículos de tipo oleorresinoso, caucho clorado, a base de resinas vínicas, etc. Se obtuvo buen control del "fouling" durante 12, 24 ó 36 meses de inmersión en aguas templadas.

Algunos de los excelentes resultados mencionados se lograron utilizando como extendedor tiza natural, con un contenido de carbonato de calcio de 80 por ciento (tabla 1, muestra 1) y cuya principal impureza está constituida por sílice. En el presente trabajo se emplea además carbonato de calcio de precipitación, de elevada riqueza (tabla 1, muestra 2), buscando comparar la toxicidad de las muestras preparadas con ambas materias primas.

Para reproducir las mismas características de bioactividad, se cuidó particularmente la tecnología de elaboración y se controlaron aquellas variables del proceso que inciden al efectuarse el cambio de escala, de planta piloto a semi-industrial. Información importante sobre estos aspectos ha sido también publicada con anterioridad (3).

Hasta el presente, las experiencias en servicio fueron realizadas sobre paneles con una superficie de 16 metros cuadrados cada uno (4 x 4 m), ubicados en los costados babor y estribor de las embarcaciones. Teniendo en cuenta que algunas zonas del casco presentan problemas particulares, esta etapa se planeó de manera de aplicar las pinturas sobre la totalidad de la carena. Se busca de esta manera estudiar el comportamiento de las pinturas antiincrustantes sometidas a diferentes requerimientos, como ser los que se presentan en la proa (mayor erosión) y los efectos galvánicos que ocurren

TABLA I
 CARACTERISTICAS DE LAS MUESTRAS DE CARBONATO DE CALCIO

	Natural (Muestra 1)	De precipitac. (Muestra 2)
Peso específico (g/cm ³).....	2,73	2,60
Dióxido de silicio (%).....	12,26	1,36
Oxido de calcio (%).....	46,80	54,40
Oxido de magnesio (%).....	2,00	0,72
Otros óxidos (R ₂ O ₃ , %).....	0,88	1,88
Pérdida por calcinación (%).....	38,14	41,40
pH de la solución saturada (20°C)	7,2	7,1
Dióxido de carbono (%).....	35,53	42,58
Carbonato de calcio, calculado (%).....	80,75	96,77

en la zona de popa, por la presencia de metales diferentes, y la relación entre dichos efectos y el comportamiento antiincrustante de las pinturas tóxicas.

VARIABLES RELACIONADAS CON
 LAS FORMULACIONES

Un *extendedor* es un pigmento que no tiene poder cubri-
 tivo, por cuanto su índice de refracción es prácticamente simi-
 lar al del ligante de la pintura. Se lo incorpora a las formula-
 ciones con el objeto de complementar las propiedades que asignan
 los pigmentos activos o cubrientes y para reducir costos. En el
 caso particular de las pinturas antiincrustantes, se pueden em-
 plear diferentes extendedores (ferrite, carbonato de calcio, si-
 licato de magnesio, etc.) y según el producto que se utilice pue-
 de cambiar no sólo la bioactividad sino también otras propiedades
 de la película (solubilidad, flexibilidad, adhesión, resistencia
 a la erosión, etc.).

Como ya se indicó anteriormente, en el presente trabajo

TABLA II
COMPOSICION QUIMICA DE LAS PINTURAS*

Nivel de tóxico.....	Alto		Bajo	
	3/1	5/1	3/1	5/1
Resina/plastificante...	3/1	5/1	3/1	5/1
Muestras molino 28 l...	A1	A10	B1	B10
Muestras molino 430 l..	A2	A20	B2	B20
Oxido cuproso.....	11,0	10,9	5,4	5,3
Carbonato de calcio.....	17,3	17,4	27,3	27,2
Estearato de aluminio.....	9,8	9,7	9,6	9,7
Resina colofonia (Rosin WW).....	45,6	51,5	42,6	48,3
Barniz fenólico.....	16,3	10,5	15,1	9,5

* Composición en volumen por ciento sobre película seca; los valores de la relación resina/plastificante se expresan en peso

se han utilizado muestras de carbonato de calcio de distinto tipo, estudiándose los factores que se establecen a continuación.

Influencia del tipo y contenido de carbonato de calcio

Las dos muestras usadas tienen la diferente riqueza en carbonato de calcio indicada en la tabla I.

La diagramación experimental contempla también el uso de dos niveles de concentración, con 17 y 27 por ciento en volumen (tabla II).

Influencia de las propiedades de los diferentes pigmentos empleados

Los pigmentos tóxicos, cuando son de carácter básico, como en el caso del óxido cuproso, reaccionan químicamente con el ácido abiético de la resina colofonia, componente principal del ligante, para formar jabones. Esto afecta la solubilidad de la matriz.

El óxido cuproso, además, por ser un compuesto muy inestable, sufre dismutación durante el proceso de dispersión y molienda. Como consecuencia de ello se forma resinato cúprico, de baja solubilidad, se elimina del medio colofonia y se modifica la relación colofonia/plastificante prevista por el formulador. Queda afectada así la velocidad de disolución de la matriz.

Incorporando primero el carbonato de calcio al ligante y realizando su dispersión y molienda, se forman jabones de calcio. Se evita así, al incorporar posteriormente el óxido cuproso, la reacción de la resina con los iones Cu^{2+} presentes en el medio. El resinato de calcio que se forma en la reacción mencionada en primer término es perfectamente compatible con los demás componentes de la matriz. Dicho compuesto poseería una baja velocidad de disolución y no alteraría significativamente las propiedades de la película de pintura.

Relacionado también con la acción del carbonato de calcio, se ha estudiado la influencia de la *absorción de aceite* por parte de dicho extendedor, así también como la de su *solubilidad en agua de mar*, todo esto dirigido a lograr un mejor conocimiento sobre el funcionamiento de las pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble.

Influencia de la relación colofonia/plastificante

La resina colofonia forma una película de baja elasticidad y poca adhesión. Contiene alrededor de 10 por ciento de material no saponificable y su velocidad de disolución en agua de mar es

elevada.

En las formulaciones estudiadas la colofonia fue plastificada con un barniz fenólico, a fin de regular la lixiviación de los tóxicos y aumentar la adhesión y flexibilidad del "film".

Se utilizaron dos relaciones colofonia/barniz: 3/1 y 5/1 en peso. La reactividad del ligante con el óxido cuproso y con el carbonato de calcio, confiere una solubilidad diferente a cada formulación, influyendo además sobre esta propiedad, como ya se ha indicado, la tecnología de elaboración.

VARIABLES RELACIONADAS CON LOS PROCESOS DE ELABORACIÓN

En los estudios efectuados anteriormente, la elaboración de las pinturas antiincrustantes para los ensayos en balsa o en servicio, se realizó empleando molinos de bolas con recipientes de 3 ó 28 litros, respectivamente. Ello está justificado por razones operativas y económicas.

Al planear las presentes experiencias sobre carena completa se hizo necesario trasladar el proceso de elaboración a escala semi-industrial. Ello obligó a determinar las características operativas de los equipos a emplear, de acuerdo con lo observado en experiencias anteriores (³).

Influencia de las características operativas del molino de bolas

La preparación de las pinturas se realizó en un molino de bolas de porcelana de 430 litros de capacidad. Réplicas de dichas muestras se elaboraron en recipientes de 28 litros. En la tabla III se indican las características operativas de los mencionados equipos.

Influencia de los procesos físicos y químicos involucrados

La elaboración de pinturas antiincrustantes exige determinar, además de los parámetros característicos de los equipos, y de acuerdo a lo ya mencionado, las propiedades físicas y químicas de las formulaciones en estudio.

TABLA III
 CARACTERÍSTICAS DE LOS MOLINOS Y DE LAS BOLAS EMPLEADAS

Capacidad del molino (ℓ)	Largo (mm)	Diámetro (mm)	Relación D/L	Tamaño de las bolas (relación 1/1/1 en peso) (mm)	Peso de bolas (kg)	Carga de pintura (ℓ)	Velocidad de rotación (rpm)
28	330	330	1,00	25/38/50	22	7,0	48
430	600	830	1,04	38/50/75	342	107,5	32

El *tamaño de partícula* de los extendedores influye sobre el tipo de empaquetamiento en la película seca, adquiriendo además significativa trascendencia la relación en volumen existente en la formulación.

La *distribución de tamaño de partícula* en el molino de 28 litros, después de 24 horas de molienda, ya establecida con anterioridad, sirvió de referencia para definir el tiempo de procesamiento de los extendedores en el molino de 430 litros, a fin de obtener productos de buena bioactividad para períodos de inmersión variables entre 12 y 36 meses.

En lo relacionado con la *composición del tóxico* utilizado, la presencia de iones Cu^{2+} generados durante la fabricación del óxido cuproso hace necesario ajustar las condiciones de elaboración de este pigmento para reducir al mínimo dicha impureza o evitar su presencia. Dichos iones, tanto durante la dispersión y molienda como en el estacionamiento posterior, disminuyen la solubilidad del vehículo por formación de un compuesto de fórmula $(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2\text{Cu}$, afectando la bioactividad.

Debido a la importancia que tiene la presencia de estos iones Cu^{2+} en el pigmento, se procedió a un análisis cuidadoso del mismo antes del proceso de elaboración de la pintura y después de realizada la molienda en los molinos de 28 litros (3 horas) y de 430 litros. Esta última se dió por finalizada cuando se alcanzó, en la pintura, un valor de Cu^{2+} similar al de los equipos de menor tamaño.

COMPOSICION DE LAS PINTURAS Y EXPERIENCIAS REALIZADAS

Las formulaciones seleccionadas para esta experiencia corresponden en todos los casos a pinturas de funcionamiento exitoso en ensayos previos.

Se empleó como tóxico fundamental óxido cuproso, con un contenido de 27 y 14 por ciento en peso sobre la pintura.

Los ligantes corresponden a dos relaciones colofonia/plastificante, siendo este último un barniz fenólico cuyas características y proceso de elaboración han sido indicados con anterioridad.

Empleando los citados molinos de 28 y 430 litros se prepa-

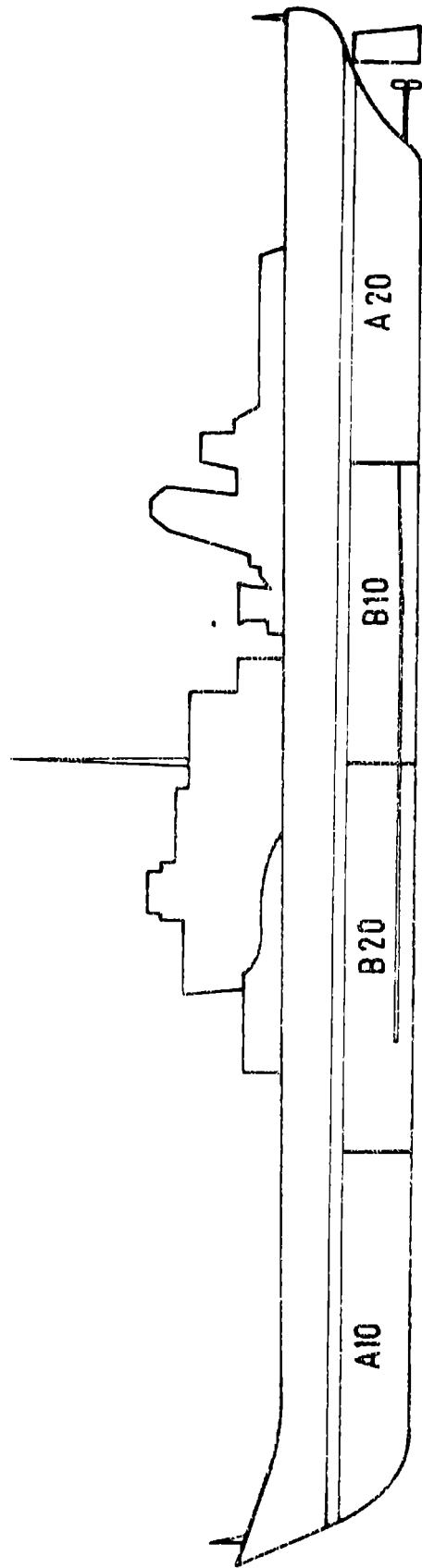


Figura 1.- Distribución de los paneles en el costado babor del destructor Bouchard

ron las ocho muestras cuya composición en volumen, sobre película seca, se indica en la tabla II.

Las cuatro pinturas correspondientes al vehículo de menor solubilidad (relación 3/1, muestras A₁, A₂, B₁ y B₂) fueron ensayadas en la carena del destructor ARA Piedrabuena; las cuatro pinturas de solubilidad mayor (relación 5/1, muestras A₁₀, A₂₀, B₁₀ y B₂₀) se pintaron en el casco del destructor ARA Bouchard.

En ambos ensayos los paneles abarcaron la totalidad de la carena, como se indica en la figura 1, distribuyéndose las cuatro pinturas en el sentido de la eslora y haciendo aplicaciones a babor y estribor. Una pintura quedó en la zona de proa, dos en el centro del barco y otra en la popa.

Una réplica de estas experiencias se efectuó en el remolcador ARA Sanavirón, pero en este caso el ensayo comprendió las ocho pinturas en forma conjunta (figura 2).

Paneles pintados con las mismas muestras se colocaron en la balsa experimental fondeada en la Base Naval Puerto Belgrano.

Por razones ajenas al plan de trabajo, las distintas experiencias fueron iniciadas en diferentes épocas del año, según se indica en el siguiente cuadro:

Barco o balsa	Fecha de iniciación	Duración (meses)	Períodos de "fouling"
Destructor Piedrabuena	Marzo 1979	22	2
Destructor Bouchard...	Agosto 1979	13	1
Remolcador Sanavirón..	Setiem.1979	22	2
Balsa experimental....	Enero 1980	21	2

Se establece el tiempo de duración y el número de períodos de "fouling" intenso de cada ensayo.

Los destructores mencionados navegaron en aguas del Atlántico Sur o estuvieron fondeados en Puerto Belgrano; el remolcador navegó permanentemente en aguas de dicha Base y en la misma estuvo fondeada la balsa experimental.

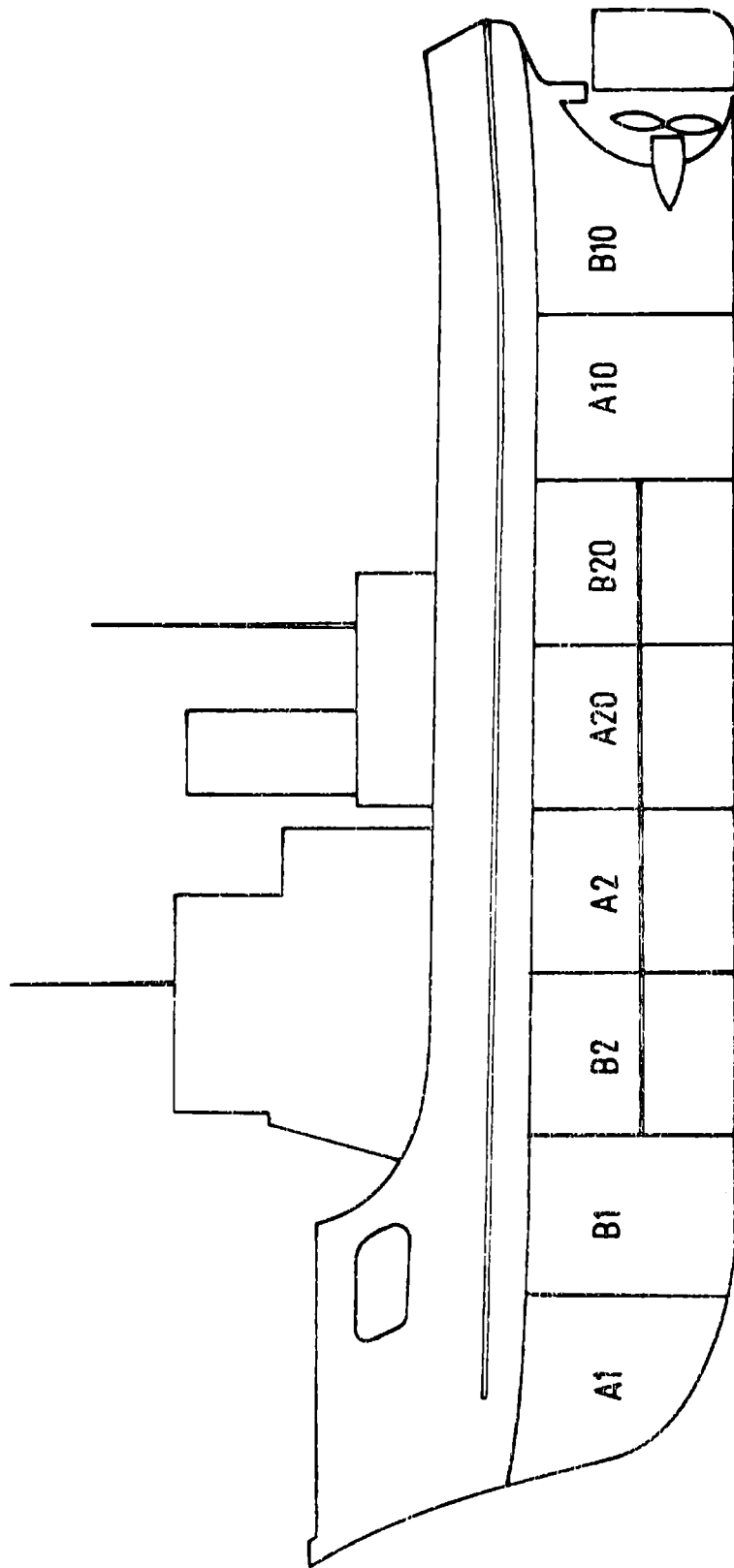


Figura 2.- Distribución de los paneles en el costado babor del casco del remolcador Sanavirón

RESULTADOS OBTENIDOS

Como ya se expresó previamente, las formulaciones consideradas en este trabajo fueron estudiadas con anterioridad en ensayos en balsa y en paneles pintados en el casco de embarcaciones, sin que se observaran diferencias de comportamiento atribuibles a las características operativas de los buques involucrados en las experiencias.

Siendo el medio experimental un factor importante y a fin de reducir su influencia a un mínimo, este estudio se ha circunscrito en aguas del Atlántico Sud y en particular en Puerto Belgrano. Las características de este puerto se conocen como consecuencia de trabajos de Bastida y colaboradores (⁸, ⁹, ¹⁰). Corresponde a zona templada (38°54' S y 62°06' W) y en la misma el ritmo de crecimiento de las diferentes especies animales y vegetales se acentúa en primavera-verano (cinco meses aproximadamente). Por ello se consigna en las tablas no sólo el número de meses de inmersión sino también la cantidad de períodos de "fouling" intenso comprendidos en la experiencia.

Se discutirán a continuación los aspectos más importantes en relación con los resultados obtenidos.

Influencia del tipo y contenido de tiza (extendedor)

El tipo de tiza empleada (las características de las dos muestras se han indicado en la tabla I) incidió significativamente sobre los resultados obtenidos.

Luego de cumplido el primer año de inmersión, ya sea en la experiencia en balsa o en cascos de embarcaciones, se observó que las pinturas antiincrustantes elaboradas con ambos exténdedores presentaban buena bioactividad. En todas las muestras se registraron valores de fijación de "fouling" entre 0 (nada) y 1 (muy poco), como se indica en las tablas IV, V y VI. En las figuras 7, 8 y 9 se muestra además el casco del destructor ARA Bouchard después de 6 y 13 meses de inmersión y en la figura 10, parte superior, la zona de proa del destructor ARA Piedrabuena luego de un año.

Después de los primeros 12 meses comenzaron a manifestarse diferencias significativas de comportamiento. Las pinturas elaboradas con la muestra 1 (tiza natural) presentaron en servicio una bioactividad mayor que las preparadas con la muestra 2 (tiza de precipitación). Particularmente no satisfactorios resultaron los valores de fijación, variables entre 2-3 y 4-5, registrados en el destructor ARA Piedrabuena en la observación correspondiente a 21 meses (figu-

TABLA IV
 FIJACIÓN DE FOULING EN ENSAYOS EN SERVICIO REALIZADOS CON ANTERIORIDAD, MOLINO DE 28 LITROS, TIZA NATURAL *

Embarcación	Pinturas			
	A ₁	B ₁	A ₁₀	B ₁₀
1. UN PERIODO DE FOULING				
Remolcador, 11 meses.....	0	0-1	0	0-1
Destructor, 10 meses.....	0	0	-	-
Crucero, 12 meses.....	0-1	-	0-1	-
Aviso, 14 meses.....	0-1	1	0	0
Destructor, 15 meses.....	0-1	-	0-1	-
Remolcador, 15 meses.....	0	-	0	-
Portaaviones, 17 meses.....	0-1	0	0	0-1
Destructor, 16 meses.....	0	0-1	-	-
2. DOS PERIODOS DE FOULING				
Remolcador, 25 meses.....	0-1	-	0-1	-
Destructor, 20 meses.....	0-1	1-2	-	-
Remolcador, 18 meses.....	1-2	2	1	2

* Clave de la tabla: 0, sin fijación; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso (⁴, ⁵, ⁶)

TABLA V
 FIJACION DE FOULING EN ENSAYOS EN Balsa, MOLINO DE 28 LITROS, TIZA NATURAL, PERIODO 1980-81*

Tiempo de Inmersión	Pinturas			
	A1	B1	A10	B10
6 meses (1 período de "fouling").....	0	0	0-1	0-1
10 meses (1 período de "fouling").....	0-1	0	0-1	0-1
16 meses (1 período de "fouling").....	1-2	1-2	2	1-2
21 meses (2 períodos de "fouling").....	3-4	2-3	2-3	2-3

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

TABLA VI
FIJACION DE FOULING EN ENSAYOS EN SERVICIO Y EN BALSA, TITZA DE PRECIPITACION

	Elaboración en molino de 28 litros					Elaboración en molino de 430 litros				
	A _i	B _i	A ₁₀	B ₁₀	A ₂	B ₂	A ₂₀	B ₂₀	A ₂₀	B ₂₀
1. ENSAYOS EN BARCOS:										
Destrucción Bouchard, 6 meses*										
a) babor.....	-	-	0	0	-	-	0	0	0	0
b) estribor.....	-	-	0	0	-	-	0	0	0	0
Destrucción Bouchard, 13 meses*										
a) babor.....	-	-	0	0	-	-	0	0	0	0
b) estribor.....	-	-	0	0	-	-	0	0	0	0
Destrucción Piedrabuena, 12 meses*										
a) babor.....	1	1	-	-	1	0-1	-	-	-	-
b) estribor.....	0-1	0-1	-	-	0-1	0-1	-	-	-	-
Destrucción Piedrabuena, 22 meses**										
a) babor.....	2-3	2-3	-	-	2-3	2-3	-	-	-	-
b) estribor.....	4-5	4-5	-	-	2-3	2-3	-	-	-	-
Remolcazo Sanavación, 22 meses**										
a) babor.....	2-3	2-3	2-3	3-4	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3
b) estribor.....	2-3	2-3	2-3	***	3-4	2-3	3-4	3-4	2-3	2-3
2. ENSAYOS EN BALSA:										
6 meses*.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10 meses*.....	0-1	0-1	0	0	0-1	0-1	0	0	0	0
16 meses**.....	0-1	0-1	0	0	1-2	0-1	0	0	0	0
21 meses***.....	0-1	0-1	0	0-1	2	0-1	0	0	0	0

* Un período de "fouling" intenso

** Dos períodos de "fouling" intenso

*** Deterioro total del esquema de pintura por roce

ra 10, parte inferior) y en el remolcador Sanavirón en el mismo lapso. Los valores de fijación para la tiza natural (tabla IV) son menores que los registrados con el producto de precipitación (tabla VI).

En balsa experimental y en períodos inferiores a 12 meses no se detectaron diferencias entre las muestras elaboradas con ambos tipos de carbonato de calcio (fijación 0 ó 0-1); en cambio para lapsos de ensayo superiores al indicado se observaron resultados que difieren de los obtenidos en servicio, ya que las muestras preparadas con tiza de precipitación presentaron mejores propiedades anti-incrustantes que las que se fabricaron con tiza natural.

La variable contenido de tiza, para los niveles estudiados, no tuvo ningún efecto sobre el comportamiento de las pinturas.

Influencia de las propiedades del extendedor

La absorción de aceite y la solubilidad en agua de mar de las muestras de tiza utilizadas pueden relacionarse con los resultados logrados en balsa y en servicio.

La absorción de aceite es menor en la muestra 1, tiza natural (30 g/100 g); en la muestra 2, de precipitación, dicho valor asciende a 80 g/100 g. Las determinaciones se efectuaron según la norma IRAM 1075.

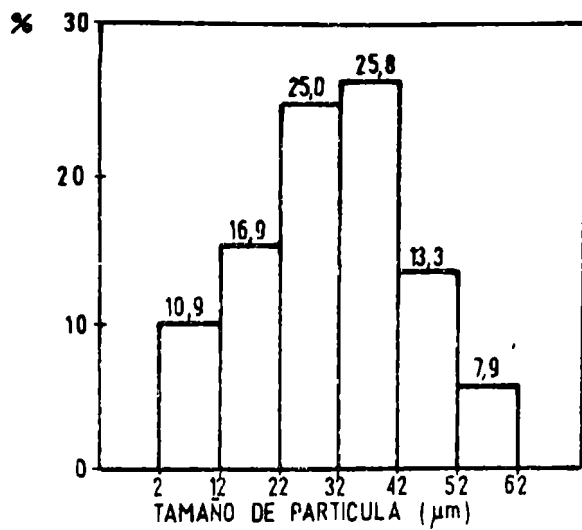
En agua de mar sintética, a una temperatura de 20°C, ambas muestras presentan solubilidades significativamente diferentes:

	Tiza 1	Tiza 2
24 horas, g/l.....	1,020	1,460
48 horas, g/l.....	1,100	1,600
72 horas, g/l.....	1,120	1,600

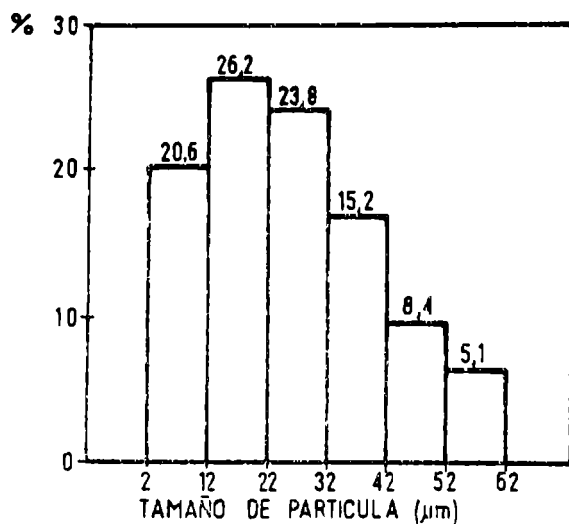
Las observaciones realizadas en el casco de las distintas embarcaciones permitieron establecer que la reducción de espesor de la película anti-incrustante fue mayor en las muestras elaboradas con tiza de precipitación y que dicho efecto se acentuó en las muestras correspondientes a la relación colofonia/barniz 5/1.

El examen de la carena de los dos destructores, luego de 12-13 meses de inmersión mostró que, si bien las mismas estaban limpias y sin incrustaciones, el agotamiento por disolución excesiva del "film" era evidente. Al continuarse el ensayo en el destructor ARA Piedrabuena y en el remolcador ARA Sanavirón, se registró una importante incrustación.

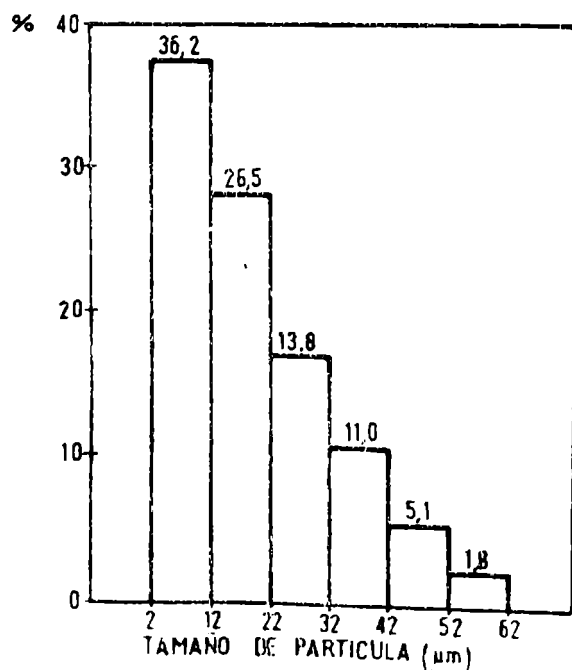
En la balsa experimental en cambio (tabla VI), estas pinturas se comportaron satisfactoriamente durante 21 meses. La única muestra que excedió el valor 1, máximo admisible, fue la A₂ (molino de



2 horas de molienda

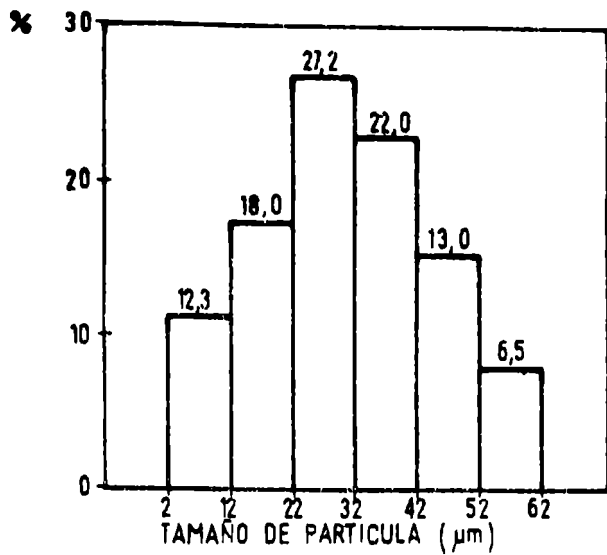


12 horas de molienda

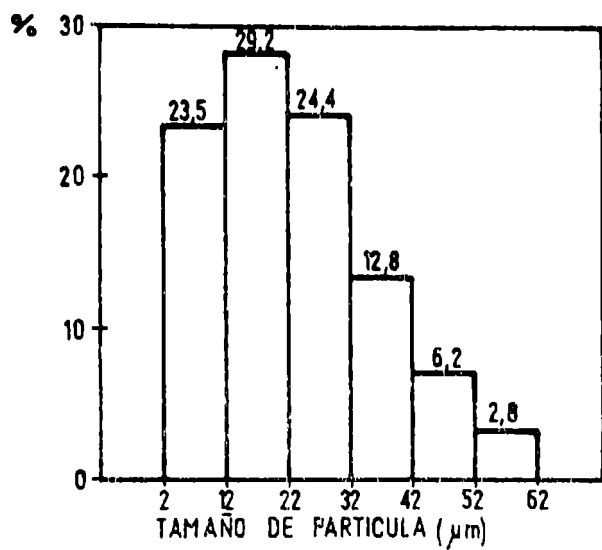


24 horas de molienda

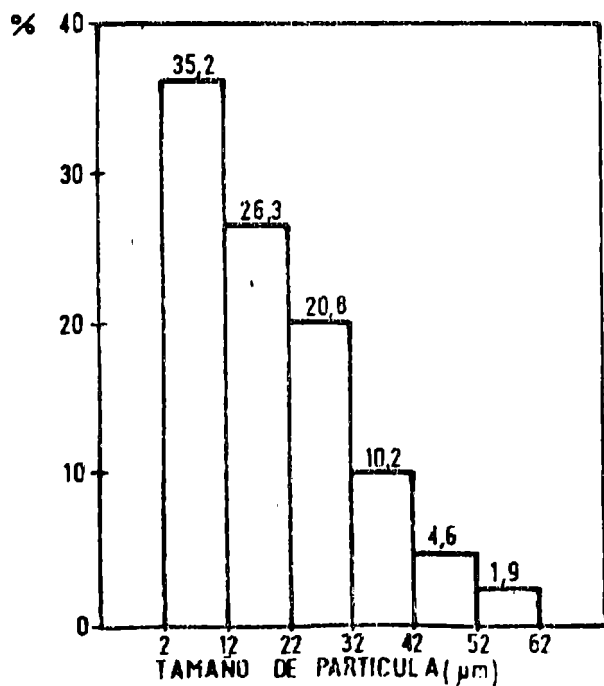
Figura 3.- Distribución del tamaño de partícula del carbonato de calcio de precipitación para diferentes tiempos de molienda (pintura A₁, molino de bolas de 28 litros)



2 h de molienda



12 h de molienda



21 h de molienda

Figura 4.- Distribución del tamaño de partícula del carbonato de calcio de precipitación para diferentes tiempos de molienda (pintura A₂, molino de bolas de 430 litros)

430 litros), que luego de 16 meses ya tenía fijación 1-2.

La tiza natural (menor absorción de aceite y menor solubilidad), proporcionó mejores resultados en servicio (fijación 0 ó 0-1, tabla IV), no habiéndose observado en ningún caso disminución importante de espesor. Esto significa que la lixiviación del tóxico pudo regularse adecuadamente por medio de la disolución de la matriz, sin que la solubilidad del extendedor afectara la bioactividad de la pintura.

La fijación en los paneles del ensayo en balsa, empleando este extendedor, fue algo mayor que en servicio, presentando las diferentes muestras valores 1-2 (16 meses) y 2-3 a 3-4 (21 meses). Esto indicaría un "leaching rate" insuficiente para un ensayo estático como es el que se realiza en la balsa experimental.

La mayor disminución de espesor de la película observada en servicio, para períodos mayores a 12 meses, en las muestras elaboradas con tiza de precipitación, estaría fundamentada en la mayor solubilidad de este extendedor y especialmente en su elevada absorción de aceite. Esto último se traduciría en un aumento de la relación colofonia/barniz fenólico, incrementándose la velocidad de disolución de la película de pintura.

Influencia de la relación resina colofonia/plastificante

Resulta evidente, a través de lo expuesto, que la solubilidad del extendedor y su absorción de aceite deben ser conocidos previamente a la formulación de la pintura. De esa manera se podrá fijar la relación resina colofonia/plastificante más adecuada para que la pintura tenga una correcta bioactividad. Una menor solubilidad de la matriz deberá compensar el mayor contenido de materias solubles de la película a fin de evitar su desgaste prematuro, disminuyendo su eficiencia tóxica.

Influencia de las características operativas de los molinos de bolas empleados y de los procesos físicos y químicos involucrados

Como ya se expresó, las pinturas se prepararon en molinos de bolas de dimensiones y características operativas diferentes. Las condiciones de trabajo de ambos equipos (28 y 430 litros) se definieron en base a correlaciones establecidas previamente (3).

Los resultados de la tabla IV muestran un comportamiento similar, en servicio, de las pinturas preparadas en escala de planta piloto (equipos de 28 litros) y semi-industrial (430 litros).

Al definir estos parámetros de elaboración se ha logrado preparar, empleando molinos diferentes, pinturas antiincrustantes de igual bioactividad partiendo de la misma formulación. Que-

dó así evidenciada la confiabilidad de las correlaciones que afectan el cambio de escala (3).

Esto está indicando las dificultades existentes al pretender elaborar una pintura antiincrustante sobre la base exclusiva de una especificación o cuando se plantea el problema de la transferencia de tecnología al sector productivo.

En el molino de 28 litros, el tiempo de molienda total de los diferentes componentes, excluido el óxido cuproso, fue de 24 horas. En el molino de 430 litros se requirieron 21 horas para lograr una similar distribución de tamaño de partícula del extendedor y obtener así pinturas de igual comportamiento.

Para evaluar el tamaño de partícula se realizaron determinaciones de la velocidad de asentamiento del carbonato de calcio, mediante un análisis por sedimentación (11), que se basa en la aplicación de la ley de Stokes.

Los valores obtenidos se graficaron en forma de histogramas y se presentan en las figuras 3 (tiza de precipitación, molino de 28 litros) y 4 (similar extendedor, molino de 430 litros). En ordenadas se indica el porcentaje de partículas (P) y en abscisas el diámetro (D) de las mismas.

La eficiencia de molienda se establece por medio de momentos coeficientes, que se calculan en base a la expresión:

$$MC = \sum P \cdot D_m$$

en la cual D_m es el diámetro medio de las partículas.

De dicha expresión se deduce que un incremento de los momentos coeficientes corresponde a procesos de dispersión de menor eficiencia.

En el caso particular de la molienda del carbonato de calcio, procesos de similar acción dispersiva se alcanzaron, como ya se estableció más arriba, luego de 24 y 21 horas para los recipientes de 28 y 430 litros, respectivamente.

En la figura 5 se muestra la eficiencia de dispersión en función de los diferentes tiempos de procesamiento en molinos de bolas de la capacidad citada.

Otro de los aspectos importantes considerados en este trabajo está relacionado con la molienda del óxido cuproso (12). Este pigmento tóxico se incorpora en el molino luego de finalizada la dispersión del extendedor. Interesa, cualquiera sea el tamaño del equipo utilizado, lograr que la composición del pigmento tóxico, luego del proceso de dispersión, sea similar. Fundamentalmente esto debe lograrse en cuanto al contenido de óxido cúprico, pues la reacción de esta sustancia con el ligante trae como consecuencia una disminución de la solubilidad de la película.

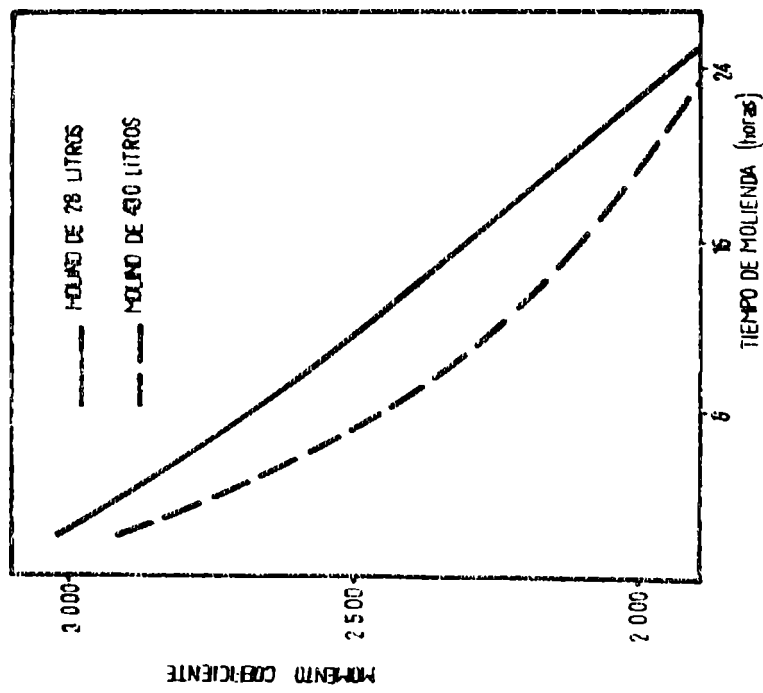


Fig. 5.- Eficiencia de la dispersión (momentos coeficientes) en función de los diferentes tiempos de procesamiento en molino de bolas

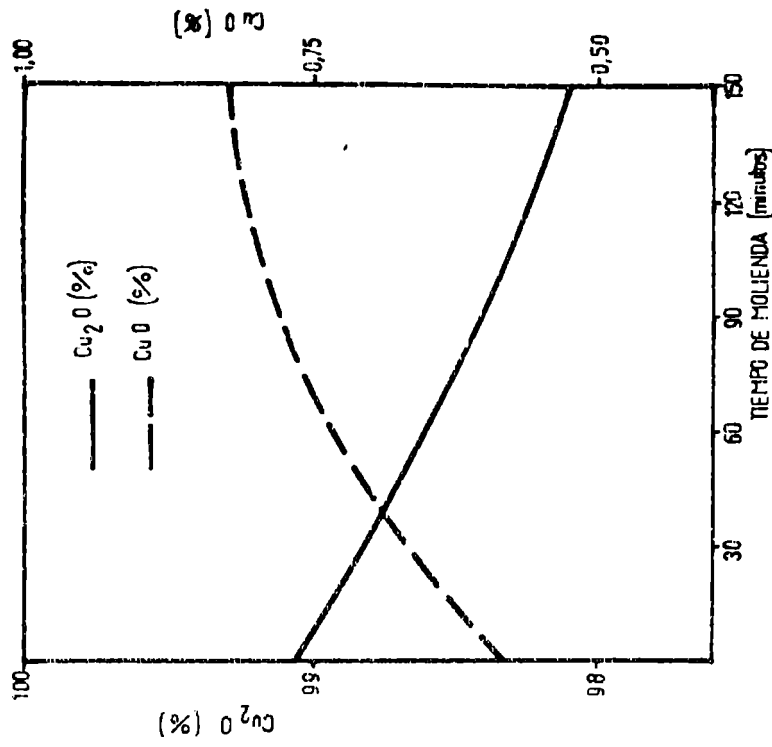


Fig 6.- Composición del pigmento para diferentes tiempos de molienda en molinos de bolas de 430 litros

El óxido cuproso comercial empleado, luego de dos días de elaborado, presentaba la siguiente composición en peso:

Cu ^o	0,15	%
Cu ₂ O.....	99,10	%
CuO.....	0,60	%

Luego de incorporar el óxido cuproso al molino de 28 litros se procedió a dispersar durante 3 horas (este tiempo proporcionó en etapas previas pinturas de buena bioactividad durante 12, 24 y 36 meses). La composición del pigmento, al cabo de dicho lapso, fue:

Cu ₂ O.....	98,20	%
CuO.....	0,82	%

La cantidad de Cu^o es despreciable y se constata que partículas metálicas quedan adheridas a las bolas y paredes del molino.

Operando con el molino de 430 litros y evaluando cada 30 minutos el contenido de óxido cuproso y óxido cúprico se obtuvieron los resultados experimentales que se grafican en la figura 6. Puede verse que después de 150 minutos, el contenido de óxido cúprico en el pigmento adquiere un valor similar al alcanzado en 180 minutos en el molino de 28 litros.

A su vez, los resultados experimentales demuestran que, en ensayos de hasta 21 meses de duración, pinturas preparadas en las condiciones mencionadas tienen igual bioactividad.

Una metodología adecuada para el control de los procesos de dispersión resulta así de gran importancia cuando se busca reproducir las características de bioactividad de una pintura anti-incrustante utilizando equipos de diferentes características.

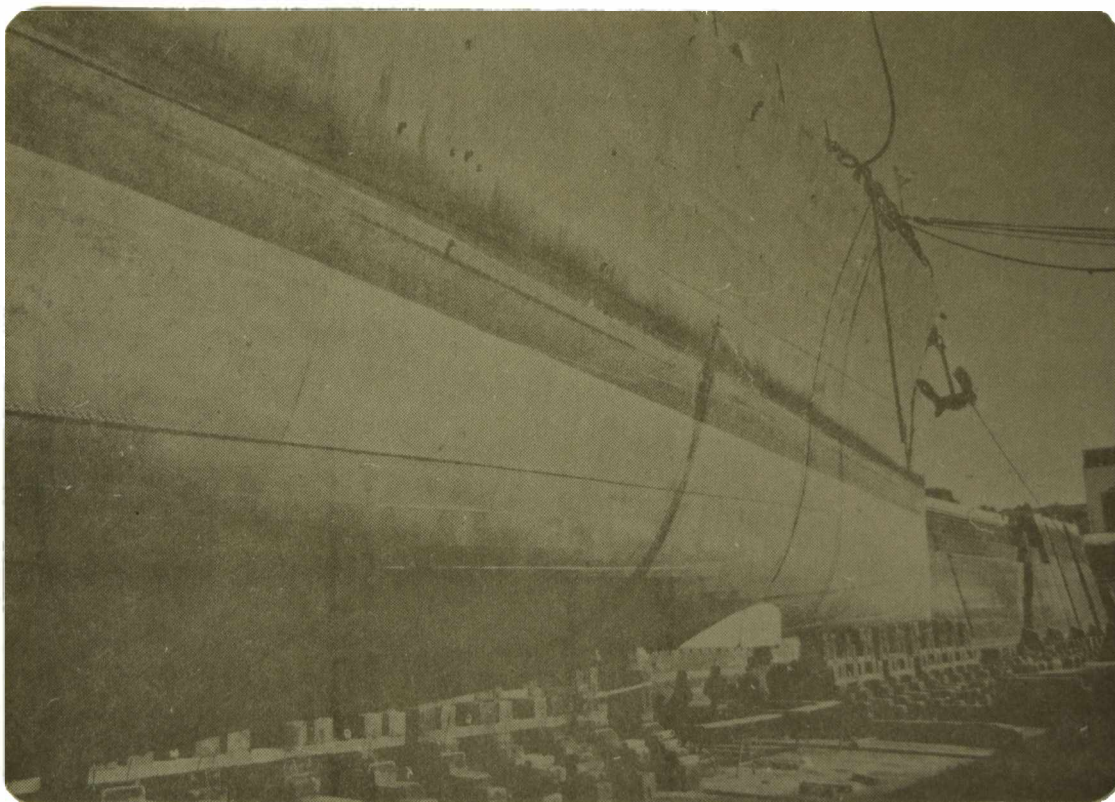
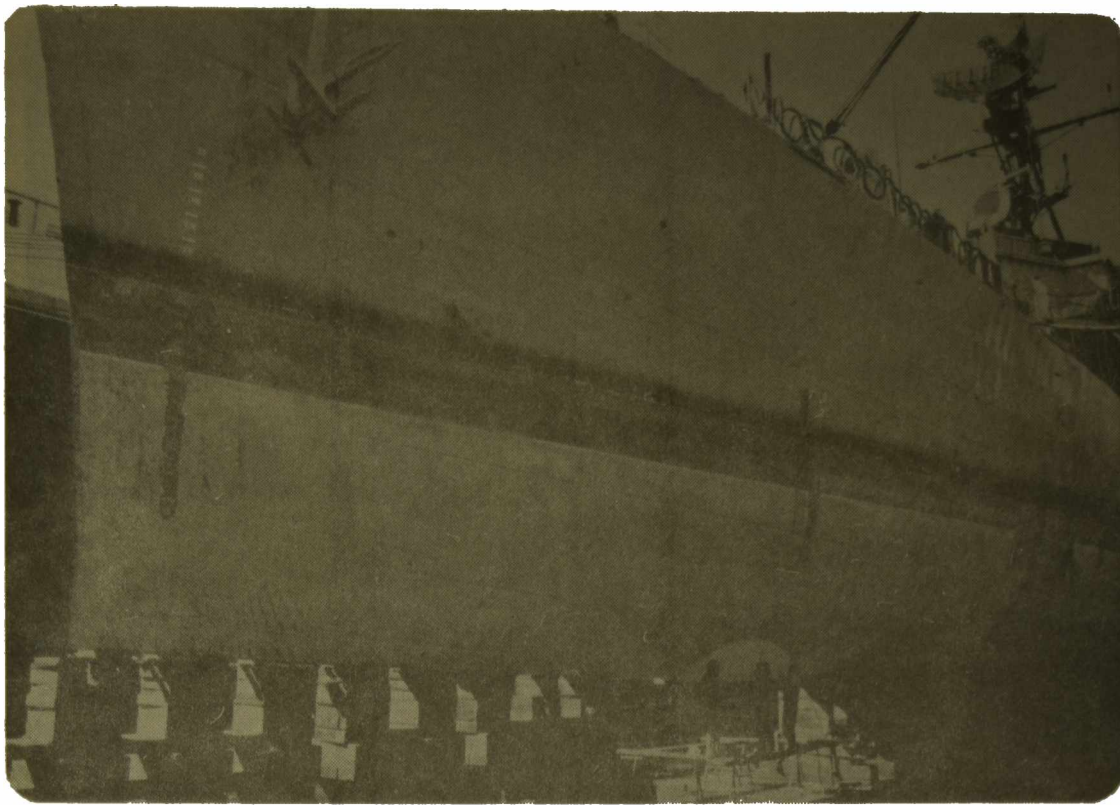
Es necesario hacer resaltar que previo a la aplicación de este tipo de control es necesario definir, para el molino a utilizar, sus características operativas óptimas: carga y tamaño de bolas, espacios intersticiales generados, carga de pintura, revoluciones por minuto del recipiente, etc.

REFERENCIAS

- (1) Rascio, V. y Caprari, J. J.- Corrosión y Protección. Número Extraordinario dedicado al Primer Congreso Nacional de Corrosión y Protección, Madrid, España, 415, 1972.
- (2) Rascio, V. y Caprari, J. J.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 57 (11),

407, 1974.

- (³) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V. y Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153, 1980.
- (⁴) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Presta, M.- Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 11 (2), 23, 1980.
- (⁵) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 61 (10), 383, 1978.
- (⁶) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (8), 282, 1979.
- (⁷) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Presta, M.- Proc. V Intern. Congress on Mar. Corrosion and Fouling, Barcelona, España, 11, 321, 1980.
- (⁸) Bastida, R. y Torti, M. R.- LEMIT-Anales, 3-1971, 45.
- (⁹) Bastida, R., Spivak, E., L'Hoste, S. y Adabbo, H.- Corrosión y Protección, 8 (8-9), 11, 1977.
- (¹⁰) Bastida, R., L'Hoste, S. G., Spivak, E. y Adabbo, H.- Corrosión y Protección, 8 (8-9), 33, 1977.
- (¹¹) Carver, R.- Procedures in Sedimentary Petrology. Wiley & Sons, N. Y., 1971.
- (¹²) Giúdice, C. A., del Amo, B. y Benítez, J. C.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 64 (1), 12, 1981.



*Figura 7.- Destructor Bouchard, 6 meses de inmersión, zona de proa:
arriba, pintura A10, molino de 28 litros; abajo, pintura B20, molino
de 430 litros: fijación 0*

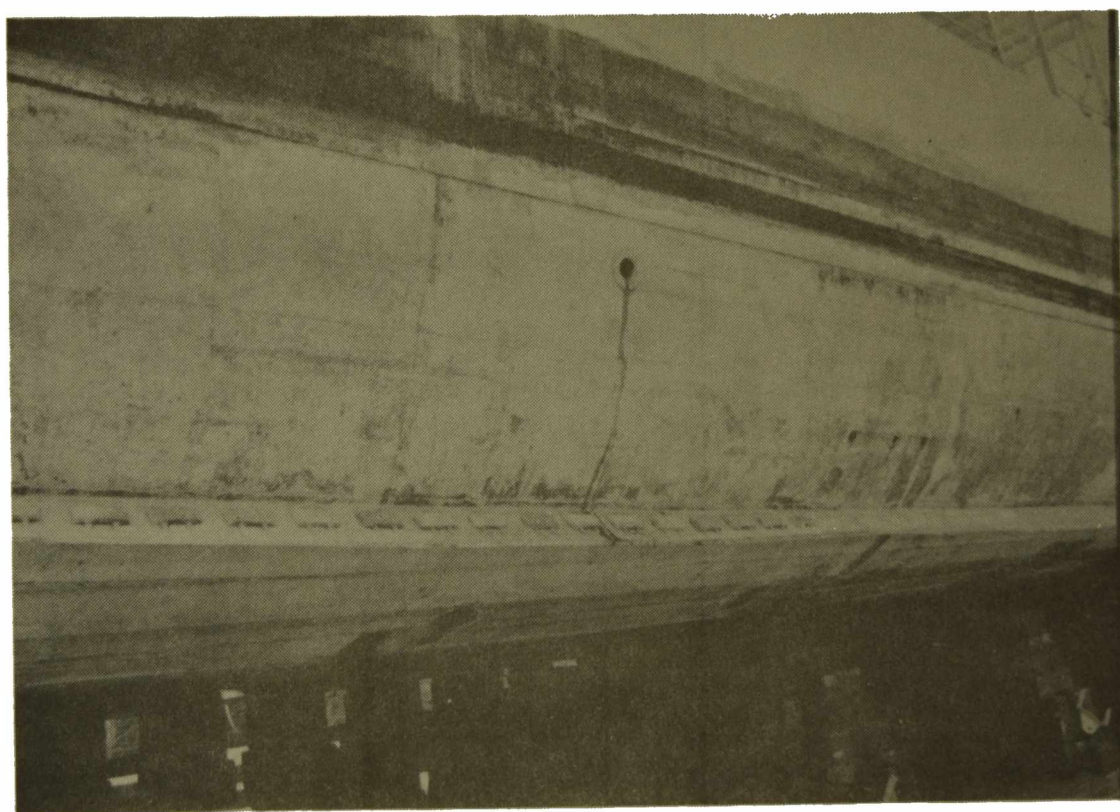


Figura 8.- Destructor Bouchard, 13 meses de inmersión; arriba, pintura A10, abajo, pintura B10. Corresponden a muestras preparadas en molino de 28 litros: fijación 0

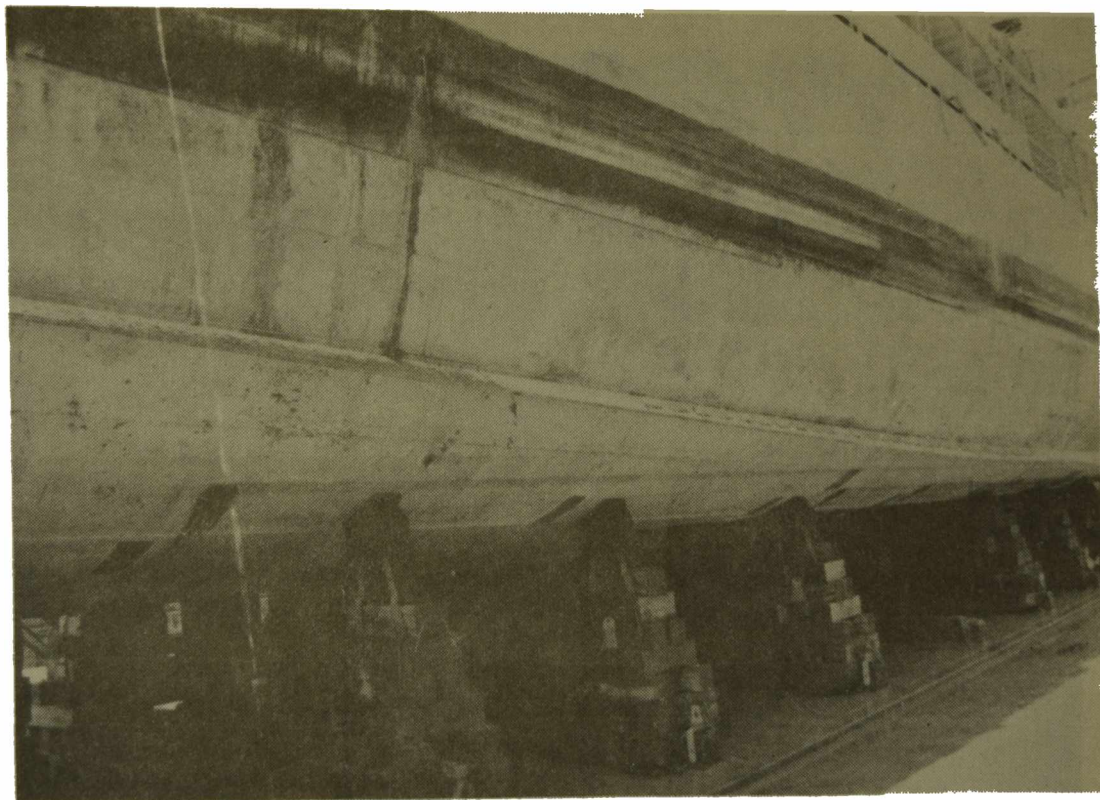
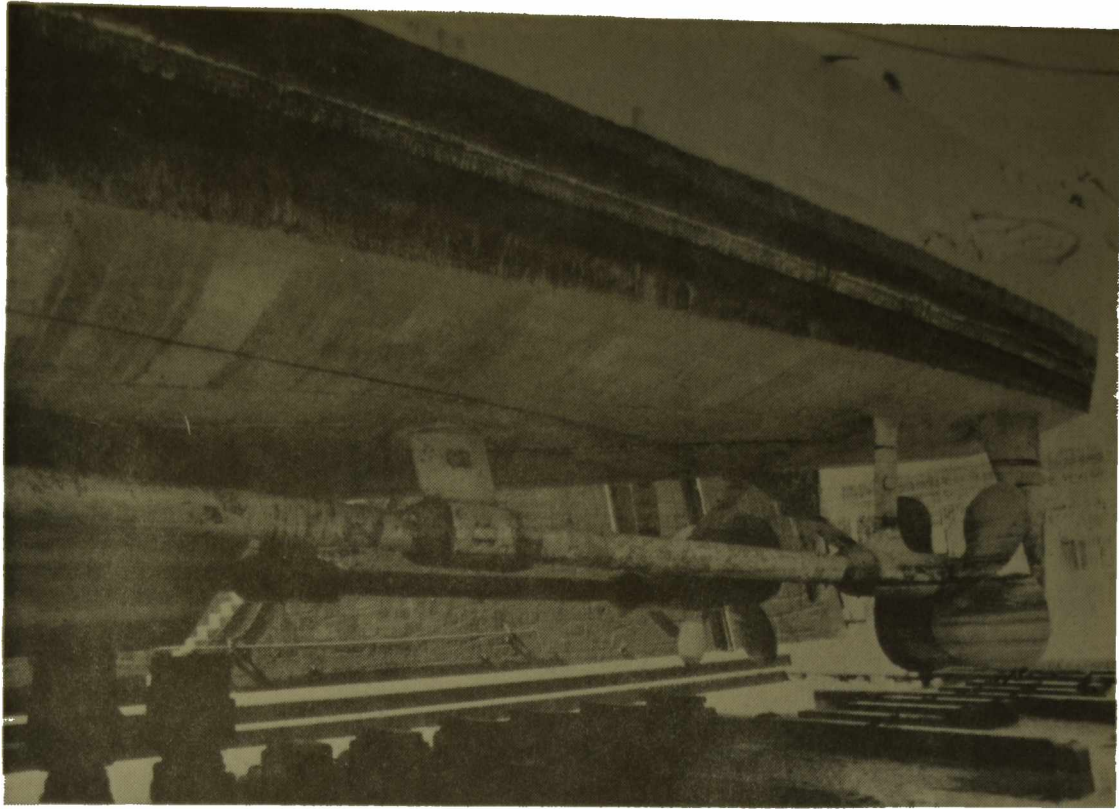


Figura 9.- Destructor Bouchard, 13 meses de inmersión. Arriba, pintura A₂₀, abajo, pintura B₂₀ (alto y bajo contenido de tóxico, respectivamente), preparadas en molino de 430 litros: fijación 0

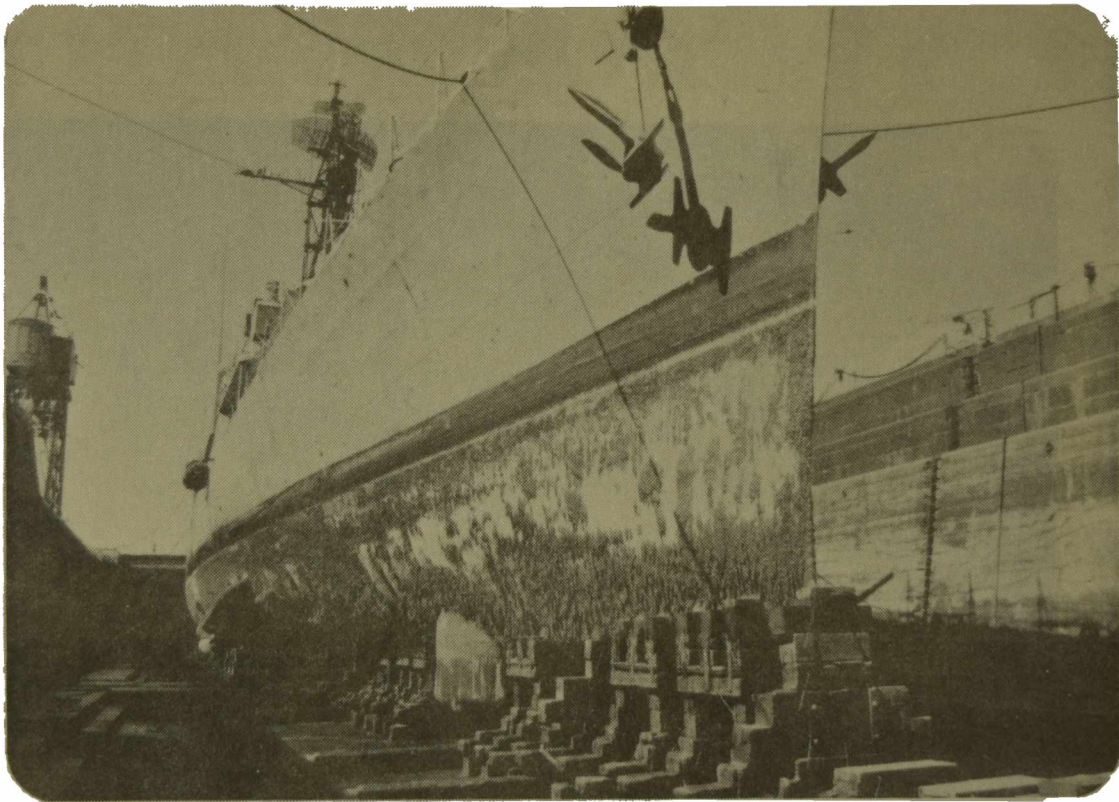
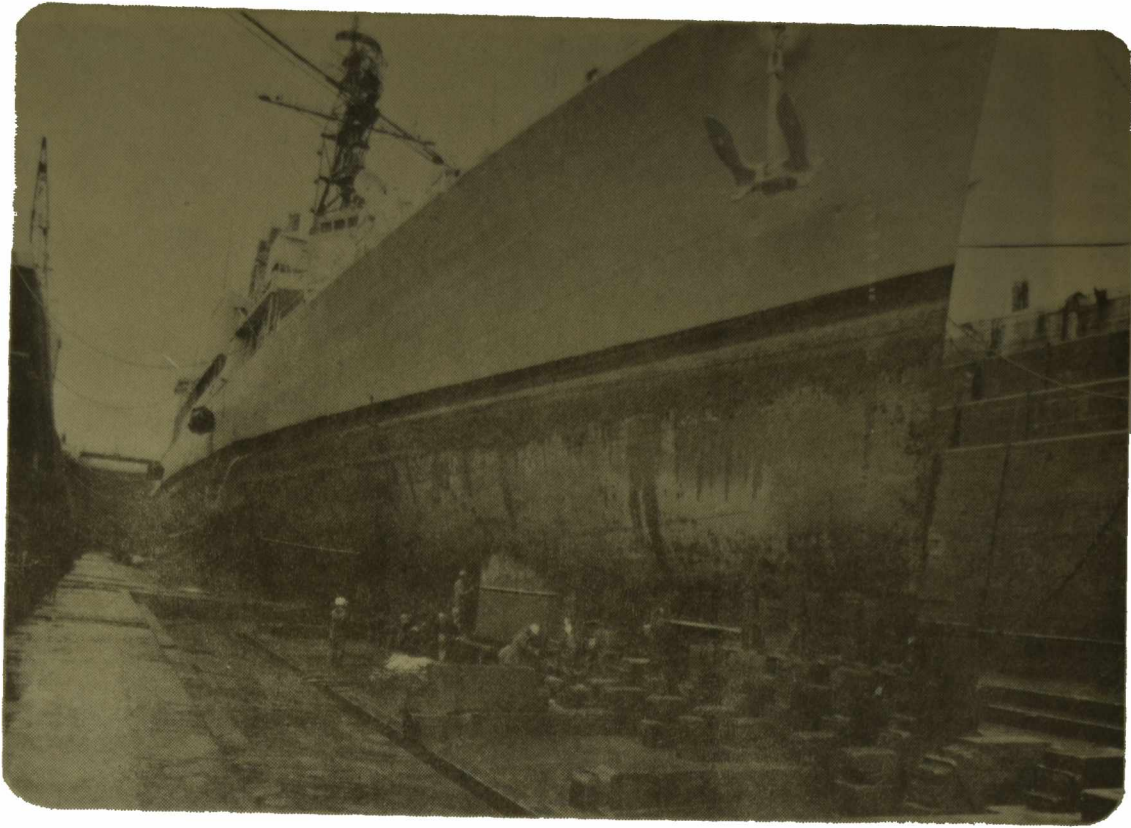


Figura 10.- Destructor Piedrabuena, zona de proa, estribor: arriba, pintura B₂, 12 meses de inmersión (fijación 0-1); abajo, pintura B₂, 22 meses de inmersión (fijación 2-3)

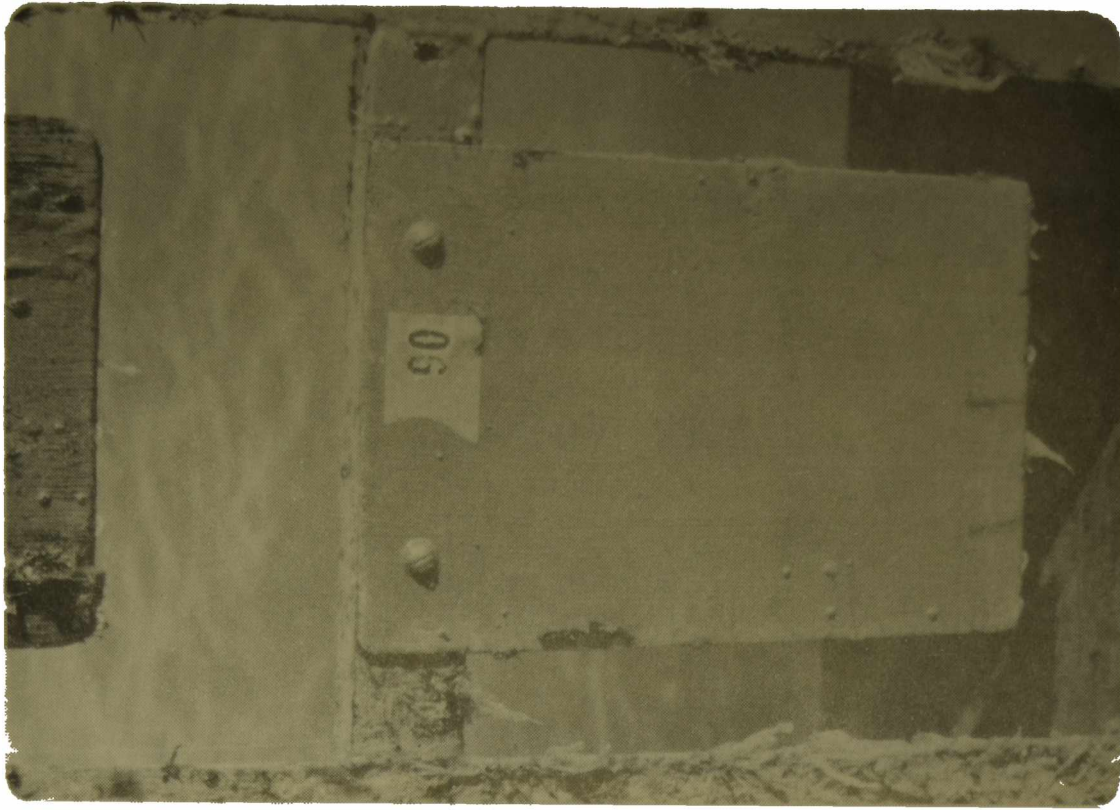
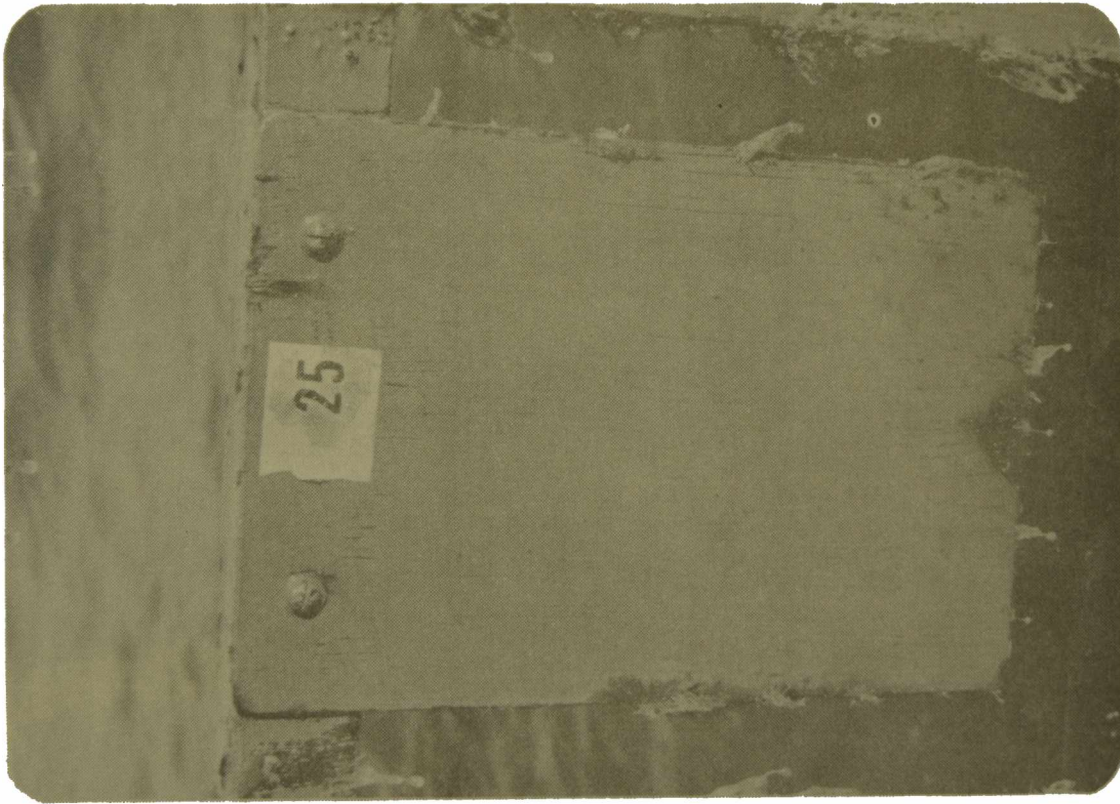


Figura 11.- Ensayo en balsa, 21 meses de inmersión, tiza de precipitación, molino de 28 Litros: pinturas A10 (panel de la izquierda) y B10 (derecha), alto y bajo contenido de óxido cuproso, respectivamente

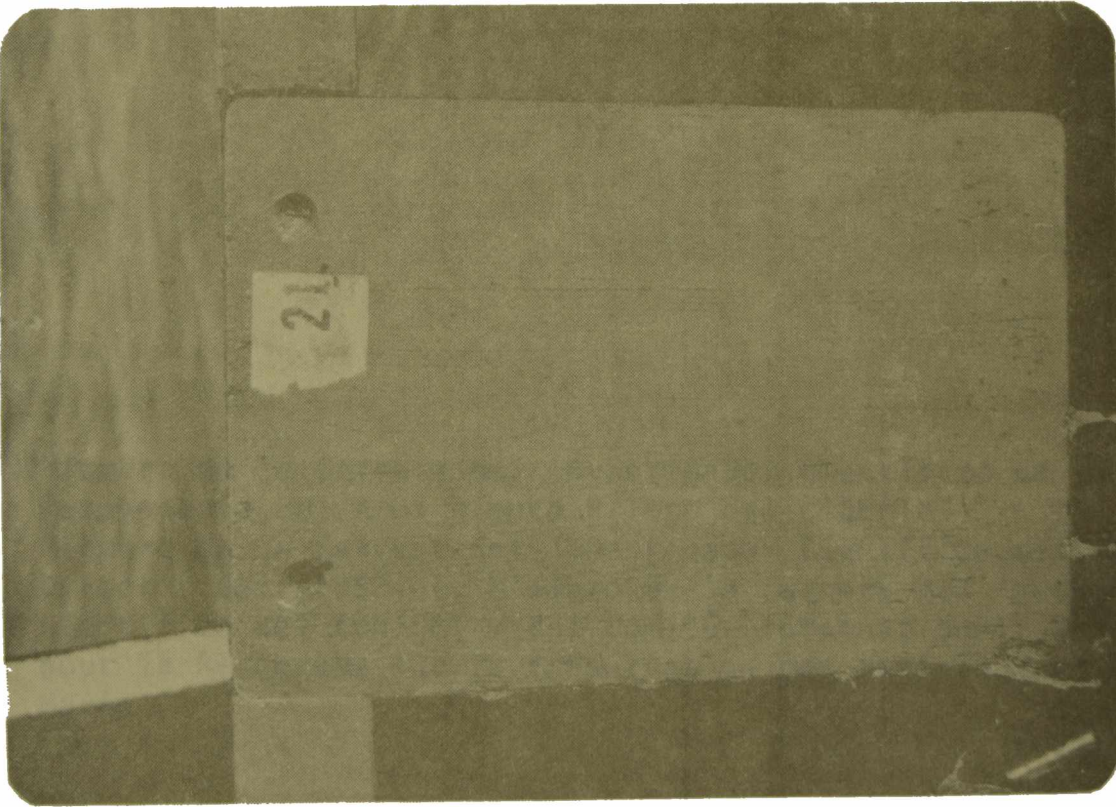


Figura 12.- Ensayo en balsa, 21 meses de inmersión, tiza de precipitación, molino de 430 litros: pinturas A20 (panel de la izquierda) y B20 (derecha), alto y bajo contenido de óxido cuproso, respectivamente

REACTIVIDAD DEL CARBONATO DE CALCIO Y DEL
OXIDO CUPROSO CON LOS COMPONENTES ACIDOS
DEL LIGANTE DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

ING. QUIM. C. A. GIUDICE*, LIC. B. DEL AMO**,
DR. V. RASCIO*** Y TCO. QUIM. R. SANCHEZ

- * Miembro de la Carrera del Investigador Científico de la CIC y Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT
- ** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET
- *** Director del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin

SUMMARY*

Soluble matrix antifouling paints are formulated with sea water soluble acid resins such as Rosin (W), which is usually employed. This resin has two double bonds carbon-carbon and one carboxylic group by molecule; this last one gives to the resin the acidic character and solubility in alkaline solutions. In contact with sea water it forms soluble resins with sodium and potassium ions and insoluble resins with calcium and magnesium ones. Furthermore insoluble resins can be formed both during paint manufacture as soon as in the ageing process during storage. In these cases resins are produced by reaction between the acid resin and calcium and cupric ions which are present in the medium. These compounds decrease film solubility by reduction of uncombined Rosin (W) present in the final product.

The influence of the composition variables (resin, calcium carbonate and cuprous oxide contents), the elaboration variables (dispersion time) and the period of storage are studied. The present research involves the preparation of 24 samples, which were tested in experimental raft.

During manufacture and storage the advance degree of the mentioned reactions was determined evaluating the acidity of the binder, which is due to the uncombined Rosin (W).

The results obtained show that it is possible to prepare matrices of the same solubility starting from different Rosin (W)/plasticizer ratios. Inversely, matrices of different solubility can be obtained from similar binders compositions. Type and content of pigments have a marked influence on the above mentioned behaviour.

Raft trials allowed to establish the different bioactivity existing between paints elaborated with 3 and 12 hours of cuprous oxide grinding, showing the last ones lesser toxicity. During storage paints showed also a reduction in their toxic action due to the reactions between binder and calcium and cupric ions present in the paint.

Antifouling paint bioactivity depends on the leaching rate of the toxicant; this property is related with the type and content of toxic material and extenders as soon as with the matrix solubility. This whole determines paint efficiency in service.

Paints with low content of resin show good behaviour when are formulated with high and medium toxicant content. Furthermore, for the same binder, samples prepared with low toxicant content have poor

bioactivity; in this case leaching rate is lesser than the lethal minimum value.

The best performances were obtained with those paints having high level of uncombined Rosin WW in the binder, for all the different contents of cuprous oxide tested. In this case film thicknesses must be greater to assure the same useful life.

* Giúdice, C. A., del Amo, B., Rascio, V. & Sánchez, R.- Reactivity of calcium carbonate and cuprous oxide with binder acid components in antifouling paints. CIDEPINT-Anales, 1982, 107-131.

INTRODUCCION

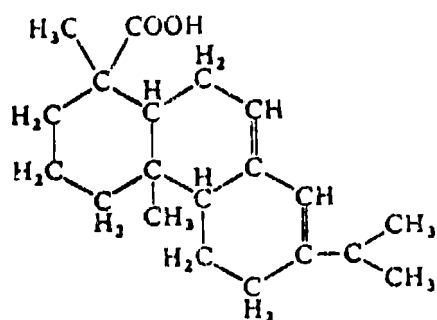
Una pintura antiincrustante eficaz contiene tóxicos, que son liberados de la superficie de la película cuando la misma se pone en contacto con agua de mar. De esta manera se puede controlar la fijación de organismos incrustantes ("fouling") durante lapsos variables. En anteriores trabajos de esta serie (¹, ², ³) se lograron resultados satisfactorios durante 12, 24 ó 36 meses.

En el caso de las pinturas de tipo matriz soluble, la velocidad de disolución de la misma es la variable más importante e incide significativamente en la liberación del o de los tóxicos presentes en la película.

Este tipo de pinturas se formula en base a resinas ácidas, solubles en agua de mar (pH 8,0-8,2) por reacción con los iones presentes, formando sales alcalinas.

El empleo de resina colofonia para la formulación del ligante de estas pinturas se inició a fines del siglo pasado, transcurriendo mucho tiempo hasta que se tuvo un conocimiento exacto de las características estructurales de la misma.

El componente fundamental de esta resina es el ácido abiético, cuya fórmula es la siguiente:



Posee en su molécula dos dobles enlaces carbono-carbono y un grupo carboxilo. Su inestabilidad se debe a los primeros, mientras que el grupo carboxilo es el responsable de la reacción con los iones sodio y potasio del agua de mar, dando compuestos solubles en la misma, o con los iones calcio y magnesio, cuya solubilidad en agua es menor que la de la resina. Como consecuencia de esto último se produce una disminución de la velocidad de disolución de la película.

La reacción con iones divalentes puede ocurrir también durante el proceso de elaboración de la pintura, cuando la resina está en presencia de ciertos pigmentos tóxicos, como el óxido cuproso, o de

TABLA I
COMPOSICIÓN DE LAS PINTURAS ANTINCORUSTANTES (g/100 g)

	Identificación de las pinturas											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Oxido cuproso.....	46,0	27,0	14,0	46,0	27,0	14,0	46,0	27,0	14,0	46,0	27,0	14,0
Carbonato de calcio.....	--	19,0	32,0	--	19,0	32,0	--	19,0	32,0	--	19,0	32,0
Aditivos.....	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Resina colofonia (Rosin W)...	18,0	18,0	18,0	19,8	19,8	19,8	21,6	21,6	21,6	24,0	24,0	24,0
Plastificante.....	9,0	9,0	9,0	6,6	6,6	6,6	5,4	5,4	5,4	4,8	4,8	4,8
Disolventes y diluyentes.....	23,0	23,0	23,0	23,6	23,6	23,6	23,0	23,0	23,0	21,2	21,2	21,2
Relac. resina/plast., en peso	2/1	2/1	2/1	3/1	3/1	3/1	4/1	4/1	4/1	5/1	5/1	5/1

extendedores como el carbonato de calcio (tiza).

Una reacción de este tipo ha sido comprobada en investigaciones anteriores, deduciéndose que resultaría de mucha importancia conocer su grado de avance, tanto durante la molienda como en el posterior almacenamiento del producto envasado y establecer asimismo su influencia sobre la efectividad de la pintura antiincrustante en servicio (⁴, ⁵, ⁶). Con tal fin se ha planeado el presente trabajo.

PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon 12 formulaciones con matriz de tipo oleorresinoso, estudiándose en las mismas los aspectos que se indican a continuación.

1. Influencia de las variables de formulación

El contenido de resina colofonia en el ligante ejerce una importante contribución a la acidez del mismo por el alto contenido de materiales saponificables que posee. Su solubilidad se regula incorporando compuestos de elevado peso molecular, que actúan como plastificantes. En el caso presente se ha utilizado un barniz fenólico, que proporciona además a la película mayor flexibilidad y elasticidad.

Para lograr el objetivo mencionado se utilizaron cuatro relaciones resina colofonia (Rosin WW)/barniz fenólico: 2/1, 3/1, 4/1 y 5/1, en peso, incrementándose la acidez y en consecuencia la solubilidad con el aumento de resina en la formulación.

La incorporación de carbonato de calcio como extendedor provoca una disminución de la acidez del ligante, por formación de un resinato de calcio. Este compuesto no es tan quebradizo como la colofonia y poseería una baja velocidad de disolución en agua de mar (⁷, ⁸, ⁹). La influencia de esta variable se evalúa incorporando diferente proporción de carbonato de calcio a las pinturas, como se indica en la tabla I.

El tóxico empleado, es decir el óxido cuproso, genera por dismutación durante el proceso de dispersión iones Cu^{2+} , que reaccionan con los componentes ácidos formando resinato cúprico insoluble y modificando también la velocidad de disolución de la película (¹⁰). En la tabla I puede observarse que las pinturas se han preparado con tres contenidos diferentes de pigmento tóxico (46, 27 y 14 por ciento), para cada una de las relaciones colofonia/barniz fenólico.

TARLA II
 CONTENIDO DE RESINA COLOFONIA NO COBERTA DURANTE EL PROCESO DE ELABORACION DE LAS PINTURAS
 (expresado en g/100 g)

Pintura n°	Valor Inicial	24 h de molienda (CaCO ₃)	3 h de molienda (CaCO ₃ + Cu ₂ O)	12 h de molienda (CaCO ₃ + Cu ₂ O)
1	18,0	--	10,2	7,0
2	18,0	13,8	10,5	8,1
3	18,0	12,4	10,9	10,2
4	19,8	--	11,1	7,4
5	19,8	15,2	11,5	8,3
6	19,8	13,6	12,0	10,9
7	21,6	--	11,9	7,8
8	21,6	16,6	12,5	9,9
9	21,6	14,9	13,1	11,3
10	24,0	--	13,5	9,0
11	24,0	18,4	13,9	10,3
12	24,0	16,5	14,6	12,1

2. Influencia de las variables de elaboración

También en un trabajo anterior ⁽¹¹⁾ se estudiaron las variables operativas que afectan la dispersión de los pigmentos de las pinturas antiincrustantes y se evaluó la eficiencia de dichos procesos, utilizándose molinos de bolas de diferente capacidad.

En el presente estudio se han empleado molinos de bolas con ollas de 3,3 litros.

La preparación de las muestras de pintura se efectuó incorporando al vehículo el carbonato de calcio y realizando la molienda de este pigmento durante 24 horas. Terminada esta etapa se agregó el óxido cuproso. En una de las series el pigmento tóxico fue dispersado durante 3 horas, mientras que en la otra serie dicho tiempo se extendió hasta 12 horas.

En todos los casos se determinó la acidez inicial del ligante y los valores de la misma luego de 1, 2, 3, 6 y 24 horas de dispersión del carbonato de calcio. Se procedió de la misma manera luego de 3 y 12 horas de agregado el óxido cuproso.

La técnica seleccionada para la determinación de la acidez del vehículo consistió en centrifugar cada una de las muestras de pintura para separar los pigmentos y resíatos presentes, insolubles. A una alcuota diluida del líquido sobrenadante se adicionó una solución hidroalcohólica valorada de hidróxido de potasio, en exceso sobre la cantidad calculada estequiométricamente que era necesaria para neutralizar los ácidos resínicos presentes. Se dejó en contacto durante 24 horas a fin de permitir la reacción total y se valoró luego el álcali libre con solución de ácido clorhídrico de título conocido, empleando fenolftaleína como indicador.

La variación de la acidez del ligante durante la molienda de los pigmentos, expresada en mg de KOH/g, se presenta en las figuras 1, 2, 3 y 4.

El contenido de colofonia no combinada durante el proceso de elaboración se indica en la tabla II, mientras que en la tabla III se estiman cuantitativamente las cantidades formadas de abietato de calcio y abietato de cobre. Los resultados incluidos en estas dos tablas se expresan en gramos de sustancia por 100 gramos de pintura.

3. Influencia del tiempo de envejecimiento por almacenamiento

Las reacciones mencionadas precedentemente para la etapa de elaboración pueden continuar durante el almacenamiento de la pintura en el envase. Si esta reacción es significativa podría modificar la bioactividad de la pintura, reduciendo su efectividad.

TABLA III

FORMACION DE ABIETATO DE CALCIO Y ABIETATO DE COBRE DURANTE EL
 PROCESO DE ELABORACION DE LAS PINTURAS

(expresado en g/100 g)

Pintura n°	3 h de molienda del Cu ₂ O		12 h de molienda del Cu ₂ O	
	Abietato de calcio	Abietato de cobre	Abietato de calcio	Abietato de cobre
1	-	7,3	-	10,3
2	3,8	3,1	3,8	5,4
3	6,0	1,4	6,1	2,1
4	-	8,2	-	10,7
5	4,9	3,4	4,9	6,5
6	5,6	1,5	5,7	2,5
7	-	9,0	-	13,0
8	4,5	3,8	4,6	6,3
9	6,1	1,6	6,3	3,4
10	-	9,8	-	14,1
11	5,1	4,2	5,2	7,6
12	6,8	1,8	7,0	4,1

Para conocer la influencia de esta variable se almacenaron 4 de las muestras (pinturas 2, 5, 8 y 11), todas con un mismo contenido de tóxico (27 por ciento) y diferentes relaciones colofonia/barniz fenólico (2/1, 3/1, 4/1 y 5/1, respectivamente).

El almacenamiento se prolongó durante 25 meses para la totalidad de las muestras, extendiéndose hasta 50 meses en el caso de las pinturas 5 y 11. Los envases se reemplazaron periódicamente a fin de evitar su deterioro.

En las muestras envejecidas se determinó la acidez del ligante (tabla IV) y se calculó el contenido de resina colofonia no combinada (tabla V) y las cantidades de resinato de calcio y resinato de cobre formadas (tabla VI).

ENSAYO EN BALSA

A fin de correlacionar los valores experimentales obtenidos en laboratorio con el comportamiento tóxico de las pinturas, es decir con su efectividad en el medio natural, se efectuó un ensayo de 21 meses de duración en la balsa fondeada en Puerto Belgrano (38°58' S, 62°06' W), zona de la cual se conocen las condiciones hidrológicas y biológicas (12, 13, 14).

Para esta experiencia se utilizaron chapas de acero de bajo tenor en carbono, nuevas, arenadas y sobre ellas se aplicó un esquema anticorrosivo de alta resistencia. Luego se pintaron dos manos de las diferentes pinturas antiincrustantes, con un espesor de película uniforme.

Con el objeto de establecer el comportamiento de las mencionadas pinturas tóxicas, se realizaron observaciones luego de 8, 11, 17 y 21 meses de inmersión. Para calificar la fijación se utilizó la escala 0 a 5 habitual, que se indica detalladamente al pie de la tabla VII; en la misma tabla se presentan los valores de fijación de todas las muestras ensayadas.

Paralelamente se efectuaron controles fotográficos a fin de poder comparar la fijación en los distintos paneles a lo largo de toda la experiencia.

TABLA IV.- ACIDEZ DEL LIGANTE EN PINTURAS ENVEJECIDAS POR ALMACENAMIENTO (mg. KOH/g).

Pintura n°	Valor inicial	25 meses	50 meses
2	62,2	59,8	--
5	69,7	65,4	62,4
8	74,1	65,8	--
11	77,2	66,6	63,3

TABLA V.- CONTENIDO DE RESINA COLOFONIA NO COMBINADA EN PINTURAS ENVEJECIDAS POR ALMACENAMIENTO (g/100 g)

Pintura n°	Valor inicial	25 meses	50 meses
2	10,5	10,1	--
5	11,5	10,8	10,3
8	12,5	11,1	--
11	13,9	12,0	11,4

TABLA VI.- FORMACION DE ABIETATO DE CALCIO Y ABIETATO DE COBRE EN PINTURAS ENVEJECIDAS POR ALMACENAMIENTO (g abietato de cobre/100 g)

Pintura n°	Valor inicial	25 meses	50 meses
2	0,0	0,4	--
5	0,0	0,8	1,3
8	0,0	1,8	--
11	0,0	2,7	3,6

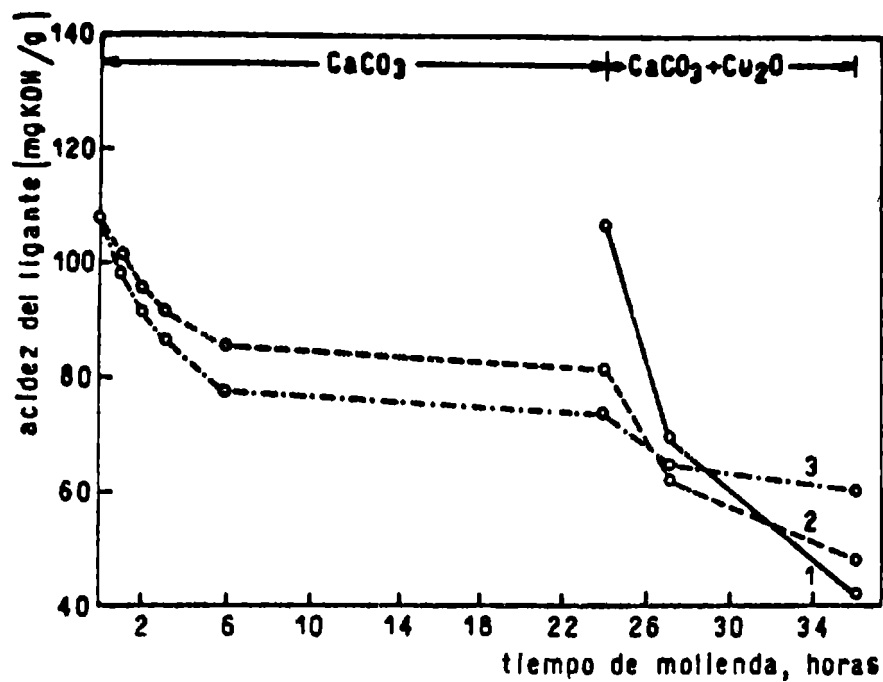


Figura 1.- Variación de la acidez del ligante durante la molienda de los pigmentos; pinturas 1, 2 y 3, relación resina/plastificante 2/1, en peso

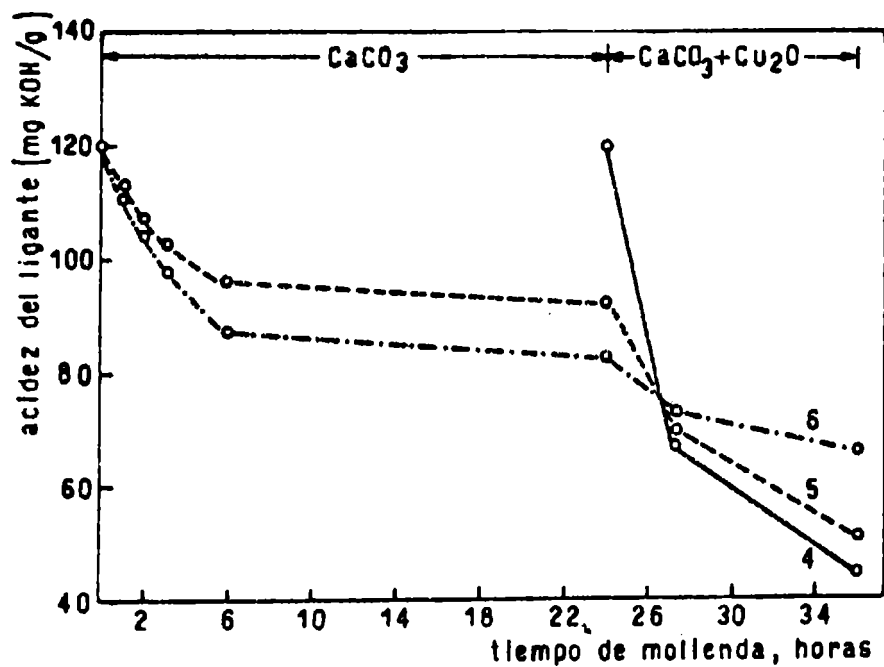


Figura 2.- Variación de la acidez del ligante durante la molienda de los pigmentos; pinturas 4, 5 y 6, relación resina/plastificante 3/1, en peso

RESULTADOS OBTENIDOS

1. Ensayos de laboratorio

Teniendo en cuenta el mecanismo de solubilización en agua de mar de las pinturas oleorresinosas estudiadas, un mayor contenido de resina colofonia sin reaccionar en el ligante, conduce a una mayor velocidad de disolución de la película.

Una solución de resina colofonia (Rosin WW) en una mezcla de aguarrás mineral/tolueno (1/1 en peso), neutralizada, presentó un consumo de 160 mg de hidróxido de potasio por gramo de resina. El plastificante empleado (barniz fenólico) no presentó consumo de solución alcalina.

La misma determinación, realizada en los diferentes vehículos, permitió obtener los siguientes valores:

Relación 2/1 en peso:	106,8 mg KOH/g ligante
Relación 3/1 en peso:	120,1 mg KOH/g ligante
Relación 4/1 en peso:	128,1 mg KOH/g ligante
Relación 5/1 en peso:	133,4 mg KOH/g ligante

Estos resultados son los esperados de acuerdo con el contenido de resina colofonia de cada vehículo.

Los valores citados y los obtenidos durante la dispersión y molienda de los pigmentos se han representado gráficamente en las figuras 1 a 4. Puede observarse que la incorporación de carbonato de calcio produjo una reducción en la cantidad de ácidos resínicos del vehículo (menor consumo de solución de hidróxido de potasio) y que durante las primeras horas de molienda este descenso es proporcional al tiempo transcurrido desde la incorporación del extendedor. Posteriormente no se producen modificaciones importantes y los valores determinados luego de 24 horas no difieren significativamente de aquéllos obtenidos a las 6 horas.

Finalizado el proceso de molienda del extendedor se observa que en algunas de las muestras estudiadas se tiene un consumo de hidróxido de potasio similar para diferente contenido inicial de resina colofonia en el ligante, por la acción neutralizante de la distinta cantidad de tiza incorporada. Así por ejemplo, en las muestras 2 y 6 (19 y 32 por ciento de carbonato de calcio, respectivamente), con valores iniciales de 106,8 y 120,1 mg KOH/g, se registraron valores finales de 81,8 y 82,4 mg KOH/g.

Luego de completada la dispersión del carbonato de calcio

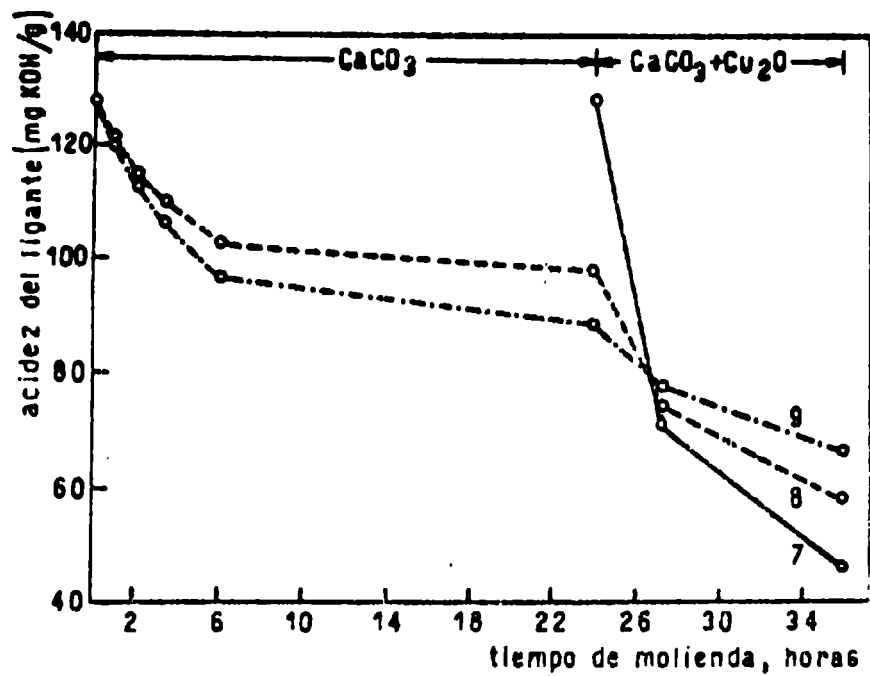


Figura 3.- Variación de la acidez del ligante durante la molienda de los pigmentos; pinturas 7, 8 y 9, relación resina/plastificante 4/1, en peso

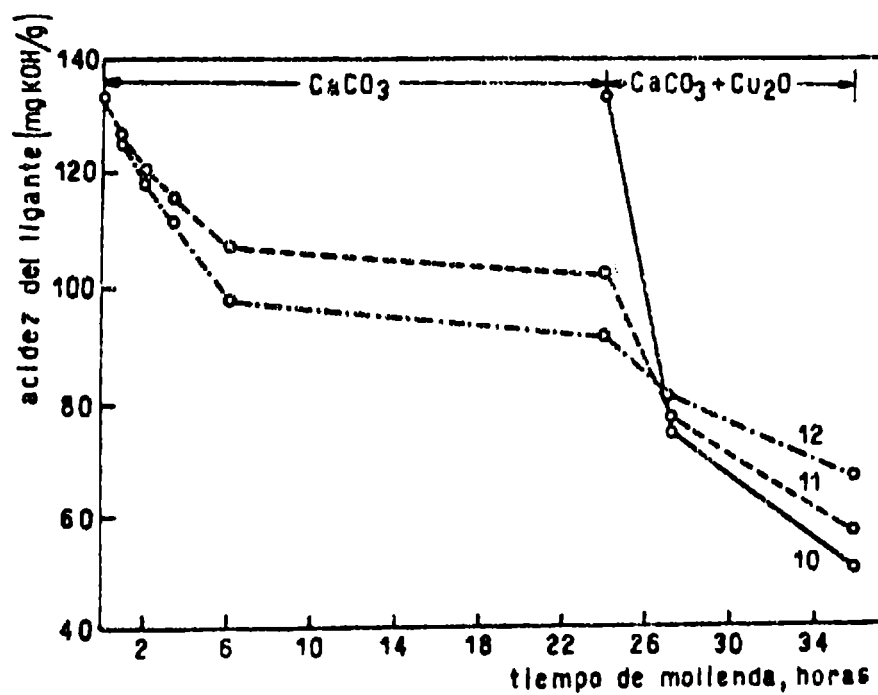


Figura 4.- Variación de la acidez del ligante durante la molienda de los pigmentos; pinturas 10, 11 y 12, relación resina/plastificante 5/1, en peso

se incorporó el óxido cuproso, realizándose determinaciones de los ácidos orgánicos presentes después de 3 y 12 horas de molienda. El óxido cuproso contribuyó a la neutralización del ligante por reacción de los componentes ácidos del mismo con el ion Cu^{2+} generado por dismutación del pigmento tóxico. Este descenso de la acidez del vehículo es muy marcado, como puede verse en las figuras citadas.

Los valores experimentales obtenidos para 24 horas de molienda del extendedor y 3 y 12 horas de molienda del óxido cuproso se indican a continuación (los valores iniciales se mencionaron anteriormente):

Pintura n°	mg KOH/g de ligante, para diferentes tiempos de molienda		
	24 horas, CaCO_3	3 horas, Cu_2O	12 horas, Cu_2O
1	--	60,9	41,8
2	81,8	62,2	48,0
3	73,9	64,5	60,4
4	--	67,3	44,8
5	91,8	69,7	50,3
6	82,4	72,7	66,1
7	--	70,8	46,2
8	98,4	74,1	56,7
9	88,3	77,6	67,0
10	--	74,8	50,0
11	102,2	77,2	57,2
12	91,7	81,1	67,2

De manera similar a lo observado durante la molienda del extendedor, el aumento del contenido de óxido cuproso en la pintura condujo a una mayor reacción con los ácidos resínicos y ello queda evidenciado por medio de la determinación de la acidez residual. Por ejemplo, en el caso de las muestras 10 y 12 (46 y 14 por ciento de óxido cuproso, respectivamente) se tiene una acidez inicial que corresponde a 133,4 mg KOH/g; después de 3 horas de molienda los valores obtenidos son 74,8 y 81,1 mg KOH/g, respectivamente.

El aumento del tiempo de molienda del óxido cuproso evidenció ser una variable de suma importancia en la formación de resinato cúprico, lo que influye en la solubilidad de la pintura al reducirse la cantidad de resina colofonia no combinada. En la muestra 2, con 3 y 12 horas de molienda, se obtuvieron como valores finales 23,9 y 41,3 mg KOH/g.

Los resultados obtenidos indican que productos formulados con contenido similar de resina colofonia pero pigmentados con cantidades diversas de carbonato de calcio y óxido cuproso, como consecuencia de la reacción entre el ligante y los pigmentos, conduce a pinturas de solubilidad diferente en agua de mar.

TABLA VII
FIJACION DE FOULING (%)

Tiempo de Inmersión	Pintura n°											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. Muestras elaboradas con 3 horas de molienda del óxido cuproso:												
8 meses.....	0	0	0	0-1	0	0-1	0-1	0-1	0	0	0	0
11 meses.....	0-1	0-1	1-2	0-1	0-1	1-2	0-1	0-1	0-1	0	0	0
17 meses.....	0-1	1	2-3	0-1	1	2	0-1	0-1	1	0	0	0
21 meses.....	1	1	3	1	1	2-3	0-1	0-1	1-2	0	0	0
2. Muestras elaboradas con 12 horas de molienda del óxido cuproso:												
8 meses.....	1-2	2-3	1	1	2	2	1-2	1	1	1-2	1-2	1-2
11 meses.....	1-2	3	2	2-3	2-3	2-3	2	2	2	2	1-2	1-2
17 meses.....	3	3-4	3-4	3-4	3	2-3	3	2-3	2	2-3	1-2	1-2
21 meses.....	5	4-5	3-4	5	4-5	3	4-5	3	2-3	3	2-3	2-3
3. Muestras elaboradas con 3 horas de molienda del óxido cuproso y envejecidas 25 meses:												
8 meses.....		0-1			0			0-1		0		
11 meses.....		1			0-1			0-1		0-1		
17 meses.....		2			0-1			1		1		
21 meses.....		2			1-2			1-2		1-2		
4. Muestras elaboradas con 3 horas de molienda del óxido cuproso y envejecidas 50 meses:												
8 meses.....					0					0		
11 meses.....					0-1					0-1		
17 meses.....					1					1-2		
21 meses.....					1-2					2		

(e) Escala de fijación: 0, sin fijación; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4, mucho; 5, panel totalmente incrustado

Así por ejemplo, si se consideran las muestras 7 y 9, con relación inicial resina/plastificante 4/1 en peso, el contenido final de resina colofonia libre es de 11,9 y 7,8 g/100 g de pintura (3 y 12 horas de molienda del óxido cuproso, respectivamente) para la muestra 7, y 13,1 y 11,3 g/100 para la muestra 9 (tabla II). La solubilidad de la muestra 9 es, en consecuencia, mayor. Lo mismo ocurre en todos los demás casos.

Inversamente, una velocidad final similar puede lograrse partiendo de ligantes con diferente contenido de resina colofonia. Ello ocurre, como puede verse en la misma tabla citada anteriormente, en las muestras 3 (18 por ciento de colofonia inicial) y 11 (24 por ciento); al cabo de 12 horas de molienda del óxido cuproso se llega, respectivamente, a 10,2 y 10,3 g/100 g.

En relación con el envejecimiento que se produce durante el almacenamiento de la pintura después de elaborada, se observa que al cabo de 25 y 50 meses la disminución de los ácidos resínicos en las muestras elaboradas con 3 horas de molienda del óxido cuproso (tablas IV y V) no tiene la misma magnitud que la establecida en la etapa de preparación de las pinturas.

Considerando la muestra 5, la reducción durante la preparación fue 41,9 por ciento, mientras que la producida en 50 meses fue 10,4 por ciento. También en este caso la disminución de colofonia en el ligante se debe a la formación de resinatos de calcio y de cobre (tabla VI).

2. Ensayos en balsa

En la tabla VII se indican los valores de fijación de "fouling" de las muestras ensayadas en la balsa de Puerto Belgrano, luego de las observaciones realizadas al cabo de 8, 11, 17 y 21 meses de inmersión de los paneles.

Hay una diferencia significativa de bioactividad entre las muestras preparadas con 3 y con 12 horas de molienda del óxido cuproso. Para el juzgamiento se ha utilizado la escala de fijación que figura en la misma tabla, considerándose como de resultado satisfactorio todas las muestras que presentan fijación 1 ó menor.

En las tres primeras observaciones (8, 11 y 17 meses) no se registraron diferencias significativas de comportamiento atribuibles a la diferente relación resina/plastificante del ligante o a la distinta concentración de óxido cuproso. Sólo en las pinturas 3 y 6 se excedió el citado valor 1 de fijación.

Luego de 21 meses, y con dos períodos de "fouling" intenso, las muestras 3, 6 y 9 tienen fijación 3, 2-3 y 1-2, respectivamente; para todas las restantes se registra 0, 0-1 y 1. Puede verse claramente que la fijación disminuye a medida que aumenta la so-

lubilidad del ligante y que para la mayor solubilidad del mismo (relación inicial resina/plastificante 5/1, en peso), todas las muestras tienen fijación 0 (pinturas 10, 11 y 12, figura 5).

Para el lapso citado todas las pinturas elaboradas con 12 h de molienda del óxido cuproso excedieron el límite admisible. Las diferencias son significativas ya a partir de la segunda de las observaciones realizadas (11 meses), variando la fijación entre 1-2 y 3 para cualquiera de las solubilidades y concentración de tóxico ensayadas (figura 6).

El ensayo en balsa de las pinturas elaboradas con 3 horas de molienda del óxido cuproso y almacenadas 25 y 50 meses indica que su eficiencia antiincrustante se ha reducido, con respecto a las recién elaboradas, especialmente cuando se consideran períodos de inmersión prolongados (17 y 21 meses). Un aumento del tiempo de envejecimiento (de 25 a 50 meses) parecería actuar también en el sentido de disminuir la bioactividad (muestra 11).

COMENTARIO FINAL

El ensayo en balsa permitió establecer el diferente comportamiento de las muestras elaboradas con 3 y con 12 horas de molienda, mostrando estas últimas bioactividad menor. De la misma manera, las muestras envejecidas por almacenamiento muestran reducción de sus propiedades antiincrustantes.

Lo expuesto anteriormente debe ser atribuido a la diferente evolución de las reacciones entre el ligante (resina colofonia plastificada) y los pigmentos, tanto durante la molienda como durante el estacionamiento posterior.

La capacidad antiincrustante está relacionada con la velocidad de lixiviación del tóxico y esta depende del tipo y contenido del mismo en la pintura y de la solubilidad de la matriz. Este conjunto de factores define el comportamiento final de cada película.

La diferente bioactividad de las muestras con 3 horas de molienda observada en la balsa experimental se debería a que aquellas pinturas que presentan un bajo tenor de colofonia no combinada y formuladas con el menor contenido de óxido cuproso tendrían un nivel de lixiviación por debajo del valor letal mínimo; en cambio, para el mismo ligante, las muestras formuladas con alto y mediano contenido de tóxico desarrollarían una bioactividad adecuada a pesar de presentar la matriz baja velocidad de disolución.

Las muestras con mayor cantidad de colofonia libre o mayor acidez final requirieron, por este hecho, menor contenido de tóxico para lograr buena bioactividad. Obviamente, para alcanzar la misma vida útil, el espesor de película deberá ser mayor que cuando el contenido de colofonia es bajo.

Lo expuesto está corroborado por el hecho que las muestras 1 (10,2 por ciento de colofonia y 46 por ciento de óxido cuproso) y 3 (10,9 por ciento de colofonia y 14 por ciento de tóxico) presentaron, después de 21 meses de inmersión, fijación 1 (poco) y 3 (regular), respectivamente, mientras que la muestra 12 (14,6 por ciento de colofonia y 14 por ciento de tóxico) no registró fijación (valor 0 de la escala utilizada).

En los casos de 12 horas de molienda, para cada relación resina/plastificante el peor comportamiento corresponde a las muestras con mayor contenido de tóxico, ya que en estos casos, por formación de resinato de cobre, el contenido final de colofonia de la pintura resultó menor.

Las muestras envejecidas en el envase no presentaron un cambio en la eficiencia tóxica tan manifiesto como el observado en el caso de la molienda excesiva del óxido cuproso. Esto se debe a que la formación de resinatos de calcio y de cobre (reacción entre ligante y pigmento) en esta etapa es poco significativa.

REFERENCIAS

- (¹) Rascio, V., Caprari, J. J.- *Industria y Química*, 26 (3), 170, 1968; *Peintures, Pigments, Vernis*, 45 (2), 102, 1969.
- (²) Rascio, V., Caprari, J. J.- *Peintures, Pigments, Vernis*, 45 (11), 724, 1969.
- (³) Rascio, V., Caprari, J. J.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 57 (12), 407, 1974.
- (⁴) Rascio, V., Glúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- *Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección*, 11 (2), 23, 1980.
- (⁵) Rascio, V., Glúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 61 (10), 383, 1978.
- (⁶) Rascio, V., Glúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 62 (8), 282, 1979.

- (⁷) De la Court, F. H., De Vries, H. J.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 56 (8), 388, 1973.
- (⁸) Partington, A., Dunn, P. F.- Paint Technology, 26 (6), 14, 1962.
- (⁹) Partington, A.- Paint Technology, 28 (3), 24, 1964.
- (¹⁰) Giudice, C. A., del Amo, D. B., Benítez, J. C.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 64 (1), 12, 1981.
- (¹¹) Giudice, C. A., Benítez, J. C., Rascío, V., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153, 1980.
- (¹²) Bastida, R., Spivak, E., L'Hoste, S., Adabbo, H.- Corrosión y Protección, 8 (8-9), 11, 1977.
- (¹³) Bastida, R., Spivak, E., L'Hoste, S., Adabbo, H.- Corrosión y Protección, 8 (8-9), 33, 1977.
- (¹⁴) Bastida, R., Lichtschein de Bastida, V.- CIDEPINT-Anales, 55, 1978.

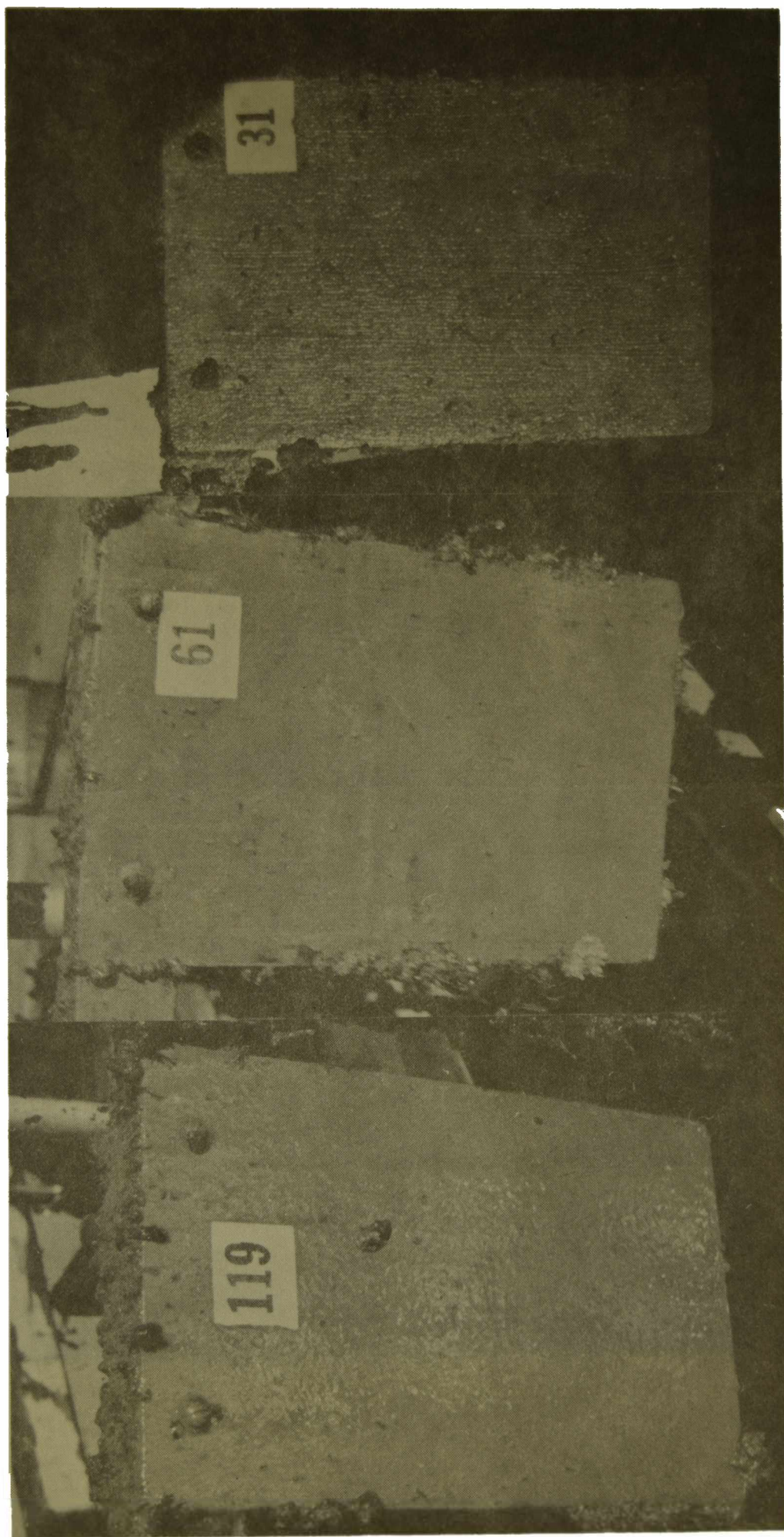


Figura 5.- Pinturas 10, 11 y 12 con 3 horas de molienda para el óxido cuproso (46, 27 y 14 por ciento en peso, respectivamente), luego de 21 meses en la balsa experimental

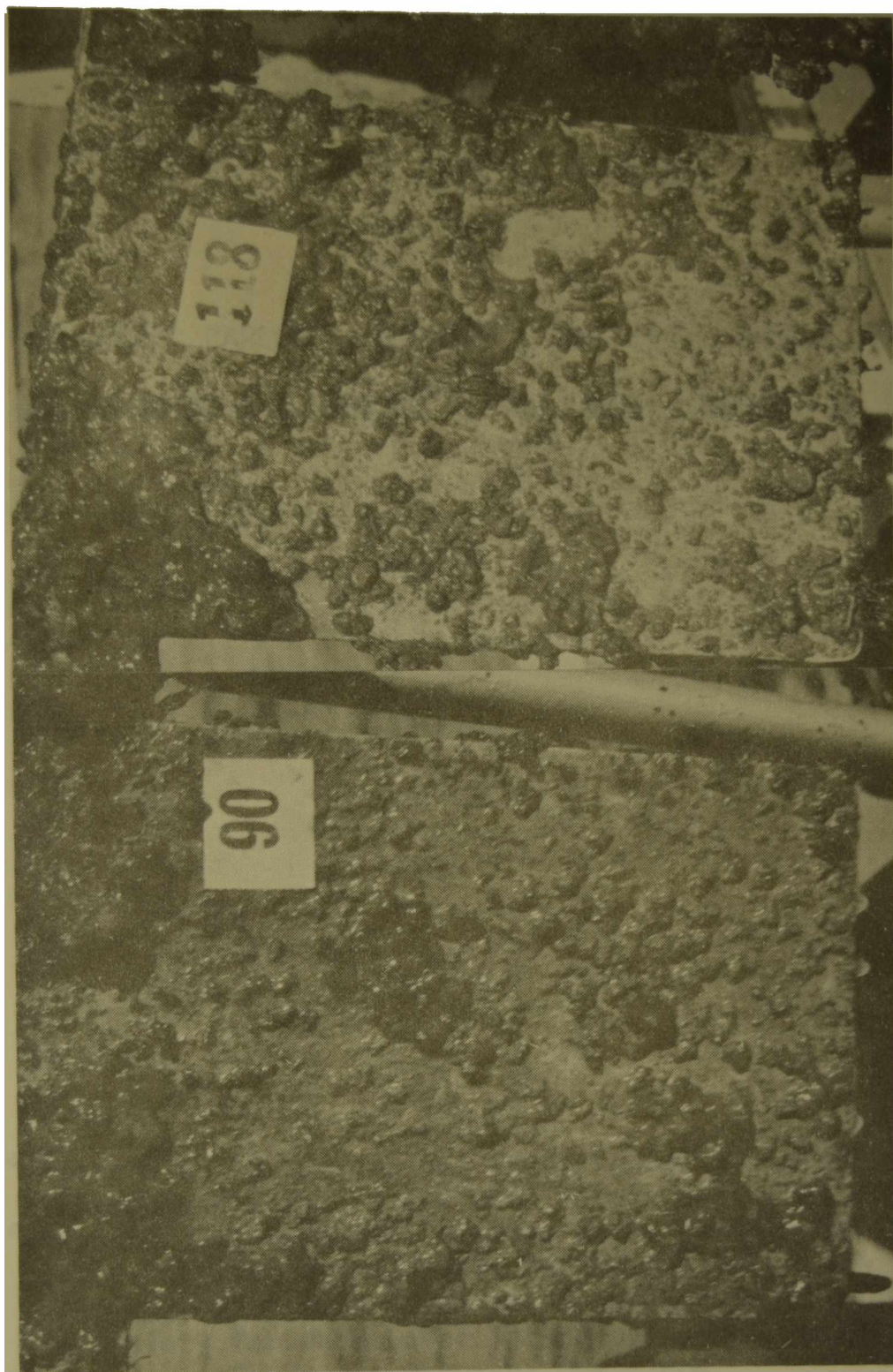


Figura 6.- Pinturas 11 y 12 con 12 horas de molienda del óxido cuproso (27 y 14 por ciento en peso, respectivamente), luego de 21 meses en la balsa experimental

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES TIPO MATRIZ SOLUBLE,
FORMULADAS A BASE DE RESINA COLOFONIA
Y CAUCHO CLORADO

ING. QUIM. CARLOS A. GIUDICE*, ING. QUIM. JUAN C. BENITEZ,
DR. VICENTE J. D. RASCIO** Y TCO. QUIM. OSVALDO N. SINDONI

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

SUMMARY*

The behaviour in service trials of antifouling compositions based on rosin WW and chlorinated rubber grade 20 was studied in this paper. The aim of the research is to obtain paints with good compatibility with chlorinated rubber anticorrosive primers.

The antifouling formulations studied are of the soluble matrix type; solubility of rosin WW was controlled by the incorporation of different quantities of chlorinated rubber resin, adequately plasticized. Rosin WW/chlorinated rubber ratios 1/1 and 2/1 have been tested, the last one correspond to the matrix of greater solubility.

One of the variables considered was the influence of the type and content of plasticizer. The incorporation of a plasticizer affects the physical and chemical properties of the paint film, as adhesion, flexibility at low temperature, tensile strength and extensibility, resistance to sea water, etc.

Different plasticizers were employed. In a first series of paints, tricresyl-phosphate, chlorinated paraffin 42 per cent and chlorinated biphenyl 54 per cent were used. Ten samples were prepared with each plasticizer and with a resin/plasticizer 65/35 ratio by weight. These paints were tested in the bottom of three different destroyers of the Argentine Navy.

The second series of samples, including twelve paints, was tested on another destroyer and on a tugboat. In this case all the samples prepared with different plasticizers were painted in the same ship.

The assessment of the influence of the type and content of the toxicant was made using a wide range of cuprous oxide proportions: 70 to 14 per cent by weight on the dry film in the first series and 25 and 12,5 per cent in the second series.

Reinforcing toxicants were also used in both series of paints: zinc oxide in the first and cuprous arsenate in the second one.

The results obtained with the first group of paints show that after 9, 18 or 23 months of immersion in different destroyers, the paints achieve always good fouling control. In the second series some samples showed satisfactory bioactivity, particularly those prepared with chlorinated paraffin as plasticizer.

Taking into account the variables studied, neither the plasticizers selected for the different rosin WW/chlorinated rubber ratios nor the various cuprous oxide contents employed have allowed to establish clear differences of behaviour.

It is important to remark the good results showed by the paints with low toxicant content (12,5 per cent by weight). This is a very significative economic attainment because reduces the cost of the antifouling formulation.

* Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V. & Sindoni, O.- Antifouling paints of the soluble matrix type, formulated with rosin WW and chlorinated rubber. CIDEPINT-Anales, 1982, 133-153:

INTRODUCCION

En anteriores trabajos se ha hecho mención, en forma reiterada, a las importantes pérdidas que ocasiona el deterioro del esquema de pinturas como consecuencia de la fijación de incrustaciones biológicas, estando afectados por este problema tanto los sustratos fijos (instalaciones portuarias, plataformas fuera de costa) como los móviles (embarcaciones). En todos los casos la acción del "fouling" tiene lugar sobre las partes sumergidas en agua de mar.

Las pinturas siguen constituyendo hasta el presente el método más aceptable económicamente para la protección de grandes estructuras, complementado en muchos casos por la protección catódica. Para lograr formulaciones efectivas se deberá prestar particular atención a la elección de las materias primas adecuadas, de tal manera de obtener la máxima durabilidad en servicio.

En el caso particular de las embarcaciones, que es el que consideraremos en este trabajo, un esquema efectivo aplicado en la carena contribuye a mantener el buque en las mejores condiciones operativas, sin pérdida de velocidad o aumento de consumo de combustible debidos al incremento de la rugosidad del casco. Además pinturas adecuadamente seleccionadas tienden a espaciar los carenados y reducir paralelamente los gastos de alquiler de dique y lucro cesante, ocasionado este último por inmovilización de la embarcación.

El correcto funcionamiento de la pintura antiincrustante debe evitar la fijación de las mencionadas incrustaciones biológicas, no sólo por los problemas mencionados en el párrafo anterior sino también porque el "fouling" contribuye a crear discontinuidades en la película de pintura, permitiendo el acceso del electrolito (agua de mar) al contacto con el metal, produciéndose así la corrosión del mismo. Películas antiincrustantes muy eficientes mantienen esta propiedad por un período de aproximadamente 2 años, y los estudios que se realizan en la actualidad tienden a aumentar dicho lapso.

La capa anticorrosiva, que puede estar constituida por una pintura de fondo y una pintura intermedia, debe acompañar el funcionamiento de una buena pintura antiincrustante, actuando como inhibidora de la corrosión, frente al agua y al oxígeno que pueden atravesar la película. Esto se logra mediante el empleo de pigmentos anticorrosivos y se complementa por el efecto de barrera que proporciona un ligante apropiado. Un esquema anticorrosivo correctamen-

te formulado, preparado y aplicado, deberá proporcionar una película con un espesor adecuado (mínimo 250 μm) y deberá proteger una superficie sumergida por un período no inferior a 5 años. Las investigaciones en desarrollo a nivel mundial apuntan a ampliar ese lapso a 10 años.

En etapas previas los autores han desarrollado formulaciones antiincrustantes de alta toxicidad, empleando ligantes a base de resina colofonia (Rosin WW), plastificada con barniz fenólico. La bioactividad de estas pinturas fue evaluada mediante experiencias en balsa (¹, ², ³) y en la carena de diversas embarcaciones de la Armada (⁴, ⁵, ⁶), manteniendo en algunos casos tanto los paneles como los cascos libres de incrustaciones durante períodos de 24 meses o mayores.

En el presente trabajo se estudian *formulaciones antiincrustantes con ligante a base de resina colofonia y caucho clorado grado 20*. Se busca obtener pinturas con buena compatibilidad y adhesión, para ser aplicadas sobre esquemas anticorrosivos de caucho clorado. El objetivo fundamental es lograr una película de mayor resistencia y durabilidad, teniendo en cuenta que el caucho clorado tiene buen comportamiento frente al agua, ácidos y álcalis. Las pinturas que se obtienen secan al aire más rápidamente que las ensayadas previamente y pueden ser aplicadas con rodillo o con soplete sin aire comprimido.

VARIABLES ESTUDIADAS

a) Influencia del plastificante

La película que proporciona el caucho clorado es dura y frágil, por lo que es indispensable el empleo de un plastificante para lograr flexibilidad y buena adhesión a la superficie.

El tipo y cantidad de plastificante puede afectar las propiedades del caucho clorado, por lo que la selección de este aditivo constituye un punto de particular importancia, ya que su incorporación afectará también la dureza, la resistencia a la tracción, la permeabilidad al vapor de agua, la solubilidad, etc., de la película.

El plastificante debe ser compatible con la resina de caucho clorado, debe tener la mayor inercia química posible y además baja tensión de vapor, a fin de que quede retenido en la película.

En la presente experiencia se emplearon como plastificantes

las siguientes sustancias: *fosfato de tricresilo, parafina clorada 42 por ciento y difenilo clorado 54 por ciento*. Con cada uno de dichos plastificantes se prepararon 10 muestras de pinturas (tabla I). Cada grupo de 10 pinturas de esta primera serie se ensayó en la carena de tres diferentes destructores de la Armada Argentina que, a los efectos de su posterior identificación, se denominaron destructores 1, 2 y 3. Estas pinturas difieren ampliamente en su contenido de pigmentos tóxicos e inertes, como se establecerá más adelante.

Una segunda serie, compuesta por 12 pinturas, se ensayó en el destructor 4 y en un remolcador. En estas muestras (tabla II) se utilizaron todos los plastificantes mencionados, correspondiendo cuatro muestras a cada plastificante.

De los productos citados, el fosfato de tricresilo puede ser considerado como plastificante de tipo saponificable, mientras que los dos restantes son químicamente inertes. Tienen todos buena compatibilidad con la colofonia y con el caucho clorado.

La selección de la relación resina/plastificante se efectuó luego de ensayos prácticos en laboratorio y teniendo en cuenta resultados de experiencias preliminares en servicio (?). Oscila entre 70/30 y 60/40 en peso.

b) Influencia de la solubilidad de la matriz

Todas las pinturas antiincrustantes correspondientes a este estudio son de tipo matriz soluble. La solubilidad en agua de mar de la película es una propiedad que se logra mediante la utilización de resina colofonia del tipo adecuado (Rosin WW).

La velocidad de disolución se regula por la cantidad de caucho clorado plastificado que se incorpora a la formulación. Se utilizaron relaciones colofonia/caucho clorado 1/1 y 2/1, correspondiendo a esta última la matriz de mayor solubilidad. Las relaciones elegidas permiten lograr una alta concentración de tóxico disuelto en la interfase película de pintura/agua de mar, letal para los organismos incrustantes en estado larval.

c) Influencia del tipo y contenido de pigmentos tóxicos

Se emplearon en estas experiencias los mismos tóxicos que en trabajos anteriores. El óxido cuproso se usó por su amplio espectro tóxico y es el veneno fundamental de las pinturas. La acción de refuerzo la confieren el óxido de cinc (primera serie) o el arseniato mercurioso (segunda serie).

El contenido de óxido cuproso de las pinturas de la primera serie varió entre 70,4 y 14,1 por ciento sobre película seca (54,4 y 10,9 por ciento sobre la pintura), en ambos casos en peso.

Tabla I.- Composición de las pinturas anticorrosivas, primera serie (g/100 g de película seca)

	Identificación (*)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Oxido cuproso.....	70,4	56,3	42,2	28,3	14,1	71,4	57,4	42,8	28,6	14,4
Oxido de cinc.....	7,0	5,6	4,2	2,8	1,4	7,1	5,7	4,3	2,9	1,4
Carbonato de calcio.....	-	15,5	31,0	46,3	61,9	-	15,4	31,4	47,0	62,7
Colofonia (Rosin MW).....	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
Caucho clorado (R-20).....	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Plastificante.....	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
Aditivos.....	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9

(*) En las muestras 1 a 10 se utiliza fosfato de tricresilo (destructor 1), en las muestras 11 a 20 parafina clorada 42 por ciento (destructor 2) y en las muestras 21 a 30 difenilo clorado 54 por ciento (destructor 3).

El óxido de cinc se incorporó en la proporción de 10 por ciento, también en peso, en relación al tóxico fundamental.

En la segunda serie se utilizó 12,5 y 25,0 por ciento en peso de óxido cuproso, calculado sobre película seca (10 y 20 por ciento sobre la pintura); el óxido de cinc se incorporó en la proporción ya indicada y se agregó 15 por ciento de arseniato mercurioso, también en relación con el tóxico fundamental.

La reducción en el contenido de óxido cuproso se compensó mediante el empleo de carbonato de calcio como extendedor, a fin de mantener el volumen de pigmento.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las pinturas fueron elaboradas en escala de planta piloto empleando molinos de bolas con recipientes de 28 litros de capacidad. Los vehículos fueron preparados previamente mediante el empleo de una dispersora de alta velocidad ⁽⁸⁾.

Los diferentes componentes fueron molidos durante 24 horas, con excepción del óxido cuproso, que fue agregado 3 horas antes de finalizar dicho proceso.

Las condiciones operativas de los equipos se ajustaron de manera de obtener un producto de características predeterminadas ⁽⁹⁾, cuyas propiedades fueron controladas en el laboratorio ⁽¹⁰⁾.

Las pinturas fueron aplicadas en paneles ubicados en ambos costados (babor y estribor) de cada una de las embarcaciones. En la figura 1 se muestra la distribución de dichos paneles en el caso de uno de los destructores.

Las condiciones operativas y el espesor de película es similar al utilizado con anterioridad.

RESULTADOS OBTENIDOS

Los estudios de comportamiento de pinturas antiincrustantes en carena de embarcaciones o en balsa experimental no permie-

Tabla II.- Composición de las pinturas anticorrosivas, segunda serie (g/100 g de película seca)

	Identificación (*)											
	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
Oxido cuproso.....	12,5	25,0	12,8	25,5	13,0	26,0	13,0	26,1	13,0	26,0	12,9	25,8
Oxido de cinc.....	1,2	2,5	1,3	2,5	1,3	2,6	1,3	2,6	1,3	2,6	1,3	2,6
Arseniato mercurioso.....	1,9	3,8	1,9	3,8	2,0	3,9	2,0	3,9	1,9	3,8	1,9	3,8
Carbonato de calcio.....	54,5	38,8	55,5	39,7	56,6	40,4	56,8	40,5	56,4	40,2	56,1	40,0
Colofonia (Rosin WW).....	10,9	10,9	14,8	14,6	9,9	9,9	14,1	14,1	10,0	10,0	14,6	14,6
Caucho clorado (R-20).....	10,9	10,9	7,4	7,4	9,9	9,9	7,0	7,0	10,0	10,0	7,3	7,3
Plastificante.....	5,9	5,9	4,1	4,1	5,3	5,3	3,6	3,6	5,3	5,3	3,9	3,9
Aditivos.....	2,2	2,2	2,2	2,2	2,0	2,0	2,2	2,2	2,1	2,1	2,0	2,0

(*) En las muestras 31 a 34 se utiliza fosfato de tricresilo, en las pinturas 35 a 38 difenilo clorado 42 por ciento y en las pinturas 39 a 42 difenilo clorado 54 por ciento.

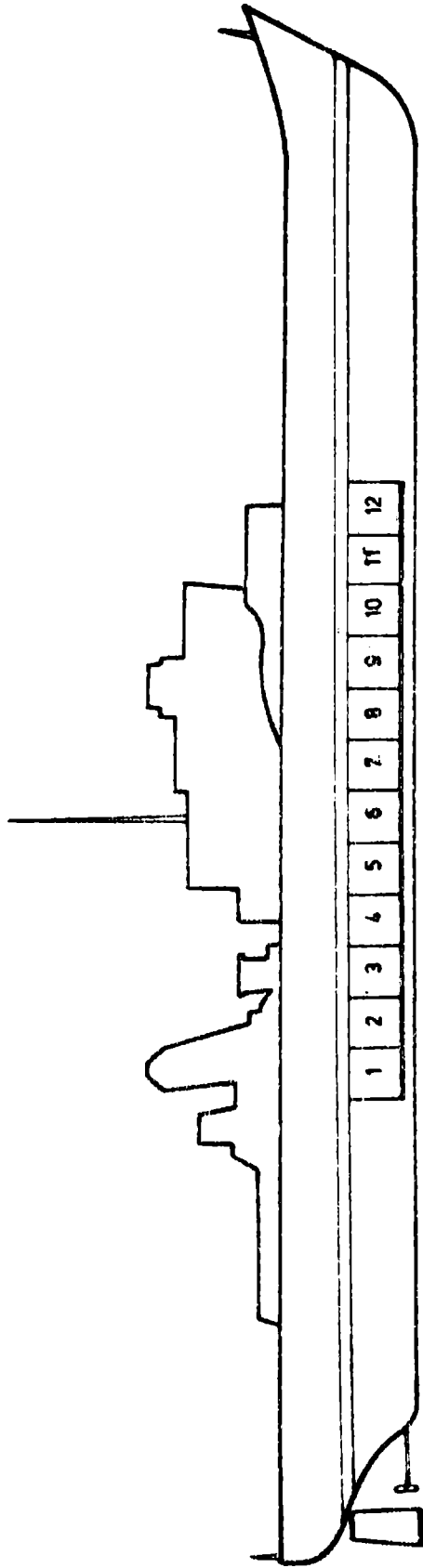


Figura 1.- Ubicación de los paneles correspondientes a la segunda serie de experiencias, destructor 4

ten, obviamente, obtener conclusiones en forma acelerada. Además, y desde un punto de vista secundario, los ensayos en servicio no ofrecen la posibilidad de realizar observaciones parciales de la superficie pintada durante el curso de la experiencia, salvo circunstancias muy particulares, como ha ocurrido en el caso del destructor 4.

En trabajos publicados anteriormente por los autores se ha demostrado que experiencias realizadas en un solo barco son insuficientes para permitir la obtención de conclusiones definitivas. De una embarcación a otra pueden variar las condiciones de pintura y secado de los productos ensayados, la velocidad de desplazamiento de la embarcación, la duración del período de inmersión, la ruta de navegación, la dinámica de las comunidades incrustantes en los diferentes puertos, etc. También resulta difícil comparar, por los mismos motivos, resultados de ensayos realizados en distintos buques y empleando las mismas pinturas. Pese a todos estos inconvenientes, después de numerosas experiencias se puede llegar a optimizar el comportamiento de las formulaciones antiincrustantes y pueden ser considerados como la continuación lógica de los estudios realizados previamente en laboratorio y en balsas experimentales.

En estas experiencias el juzgamiento se ha realizado empleando la misma escala de fijación de "fouling" utilizada en etapas anteriores, que varía desde 0 (superficie no incrustada) hasta 5 (totalmente incrustada), con valores intermedios que se indican en la tabla IV. El valor 1 (poco o raro) es el máximo admitido en estos estudios como límite para la aceptación de una pintura, desde el punto de vista de su eficiencia antiincrustante.

Fotografías tomadas durante y al final de los ensayos permitieron unificar el criterio de evaluación en las diferentes embarcaciones.

Se considerarán a continuación los aspectos más importantes relacionados con los resultados logrados.

En la primera serie (destruidores 1, 2 y 3, tabla III), el ensayo de mayor exigencia fue el realizado en la primera de dichas embarcaciones, ya que tuvo una duración de dos años, que incluyen dos períodos estivales de actividad intensa del "fouling". La experiencia del destructor 2 duró 9 meses y la del destructor 3 se prolongó durante 18. Ambas involucraron un solo período de fijación intenso.

El conjunto de los resultados indica muy buen comportamiento de las pinturas, ya que la fijación registrada sólo excede el valor 1 en la pintura 20, aplicada en el costado babor del destructor 2. En todos los demás casos oscila entre 0, 0-1 y 1. Ello está demostrando que los tres plastificantes elegidos, incorpora-

dos en la *relación caucho clorado/plastificante 65/35* partes en peso, proporcionan pinturas de similar bioactividad.

En lo referente a la solubilidad de la matriz, dada por la *relación resina colofonia/caucho clorado*, puede hacerse resaltar que los valores 2/1 y 1/1 en peso proporcionaron muestras de comportamiento equivalente, con adecuada lixiviación de tóxico.

La *cantidad de material bioactivo*, que varió ampliamente en las muestras de esta experiencia, muestra la posibilidad de formular pinturas antiincrustantes efectivas, para los lapsos indicados, aún con cantidades de tóxico bajas (15,5 por ciento en peso).

Las pinturas antiincrustantes formuladas se aplicaron, en los destructores 1, 2 y 3, directamente sobre el esquema anticorrosivo de tipo oleorresinoso que utiliza la Armada. Se estima que por ese motivo algunas de las muestras registraron fallas de adhesión sobre la pintura de base, lo que provocó desprendimiento parcial de la capa tóxica.

En la segunda serie experimental, a fin de obviar los problemas de evaluación que se presentan en los ensayos sobre diferentes embarcaciones, todas las pinturas se aplicaron sobre el casco del destructor 4 y de un remolcador. Este último, por razones operativas, no ha podido ser observado hasta la fecha en que se preparó la presente comunicación.

Las pinturas de esta serie corresponden, en lo que a *contenido de tóxico fundamental* se refiere, a los tipos de mediano y bajo nivel (25 y 12,5 por ciento). Incluyeron además pequeñas cantidades de óxido de cinc y de arseniato mercurioso como tóxicos de refuerzo (tabla II).

En lo relativo a las características de la matriz, se emplearon *relaciones colofonia/caucho clorado 2/1 y 1/1* en peso, y los mismos *plastificantes* de la primera serie.

Los registros de fijación de "fouling" en los diferentes paneles del destructor 4 se indican en la tabla IV. Se efectuó una observación parcial a los 6 meses (un período de actividad intensa) y una final luego de 18 meses (dos períodos de "fouling").

En la primera inspección, salvo la muestra 35, costado babor, (10 por ciento de óxido cuproso, relación colofonia/caucho 1/1), todas las demás pinturas mostraron comportamiento satisfactorio. Varias muestras presentaban grado de fijación 0 (nada).

En la segunda observación, después de 18 meses, el mejor comportamiento general correspondió a las muestras formuladas con parafina clorada, destacándose en particular las muestras 35 y 36 (figura 2), con resultados similares en babor y estribor. Las pinturas 37 y 38 (figura 3) tienen, en cambio, fijación 0 en babor y 0-1 y 1-2, respectivamente, en estribor.

Tabla III.- Fijación de incrustaciones, primera serie de experiencias

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Muestra.....										
Destructor 1 (setiembre 1977/agos- to 1979):										
Babor.....	0-1	0-1	1	1	1	0-1	0-1	1	1	0-1
Estribor.....	1	0	0-1	0-1	1	0	0	0-1	0-1	0-1
Muestra.....	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Destructor 2 (diciembre 1977/agos- to 1978):										
Babor.....	0	0-1	0-1	0-1	0-1	0	0	0	0	1-2
Estribor.....	0	0	0-1	0-1	0	0	0	0	0	0-1
Muestra.....	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Destructor 3 (marzo 1978-setiembre 1979):										
Babor.....	0-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Estribor.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	0-1

Tabla IV.- Fijación de incrustaciones, segunda serie de experiencias

Muestra.....	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
Destructor 4 (octubre 1978/abril 1979); primera observación:												
Babor.....	0-1	0-1	0-1	0	1-2	0-1	0	0	0	0	0	0
Estribor.....	0-1	0	0	0	0-1	0	0	0	0	0	0	0
Destructor 4 (octubre 1978/marzo 1980); segunda observación:												
Babor.....	1-2	1-2	2	2	1	0-1	0	0	0-1	0-1	0-1	0-1
Estribor.....	0-1	1-2	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1*	1-2*	2-3*	2*	2*	0-1

* Desprendimiento parcial del esquema protector debido a golpes sufridos por el casco

** Escala de fijación: 0, sin fijación; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4, mucho; 5, superficie totalmente incrustada

Las restantes variables no parecen haber influido sobre los resultados. Experiencias de mayor duración podrían proporcionar mayor información sobre este aspecto.

Con respecto al empleo de arseniato mercurioso, este tóxico de refuerzo no parece ser necesario para las condiciones de servicio a las que ha estado sometido el buque empleado. Lo mismo había ocurrido anteriormente con formulaciones de tipo oleorresinoso en las que se utilizó este compuesto.

Corresponde remarcar que en esta experiencia se observan significativas diferencias de comportamiento de las mismas pinturas en ambos costados del buque.

Se debe señalar que el criterio aplicado en la evaluación del comportamiento de las pinturas fue riguroso y similar al que se emplea en ensayos en balsa, a fin de permitir la comparación entre ambos tipos de ensayos. En la práctica el aspecto general del casco de los destructores 1, 2 y 3 era muy bueno y el del destructor 4 podía considerarse como satisfactorio.

La optimización de los parámetros de formulación y elaboración, estudiando en particular el problema de la solubilización de la matriz, factor fundamental del comportamiento en servicio de las pinturas antiincrustantes, permitirá lograr pinturas de mayor vida útil.

CONSIDERACIONES FINALES

1. La velocidad de disolución del ligante, vinculada fundamentalmente con la relación resina colofonia/caucho clorado, seleccionada en ensayos previos en balsa, permitió también en estas experiencias en servicio una adecuada liberación de los tóxicos, a pesar que las condiciones de flujo hidrodinámico difieren significativamente en ambos casos. Períodos de inmersión más prolongados probablemente hubiesen establecidos diferencias de comportamiento entre las formulaciones estudiadas.

2. La buena bioactividad mostrada por la casi totalidad de las muestras incluidas en esta experiencia debe ser atribuido al desarrollo previo efectuado en laboratorio y en ensayos en balsa. El rango de las variables estudiadas no alcanzó para establecer los límites de eficacia de las pinturas y el grado de incidencia de cada una de dichas variables.

3. Un hecho remarcable, desde el punto de vista económico, es que aún las formulaciones de bajo contenido de óxido cuproso propor-

cionan buena protección antiincrustante en lapsos de 18 a 24 meses. El contenido de óxido cuproso incide significativamente en el costo final del producto.

REFERENCIAS

- (¹) Bastida, R., Adabbo, H., Rascio, V.- Corrosion Marine-Fouling, 1 (1), 5-17, 1976.
- (²) Rascio, V., Caprari, J. J., Chiesa, M. J., Ingeniero, R. D.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 60 (5), 161-168, 1977.
- (³) Rascio, V., Caprari, J. J.- J. Coat. Technol., 50 (637), 65-70, 1978.
- (⁴) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 61 (10), 383-389, 1978.
- (⁵) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (8), 282-292, 1979.
- (⁶) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- Corrosión y Protección, 11 (2), 23-29, 1980.
- (⁷) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- Proc. V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones, Barcelona, España, II, 321-328, 1980.
- (⁸) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (8), 282-292, 1979.
- (⁹) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153-162, 1980.
- (¹⁰) Giúdice, C. A., del Amo, B., Benítez, J. C.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 64 (1), 12-19, 1981.

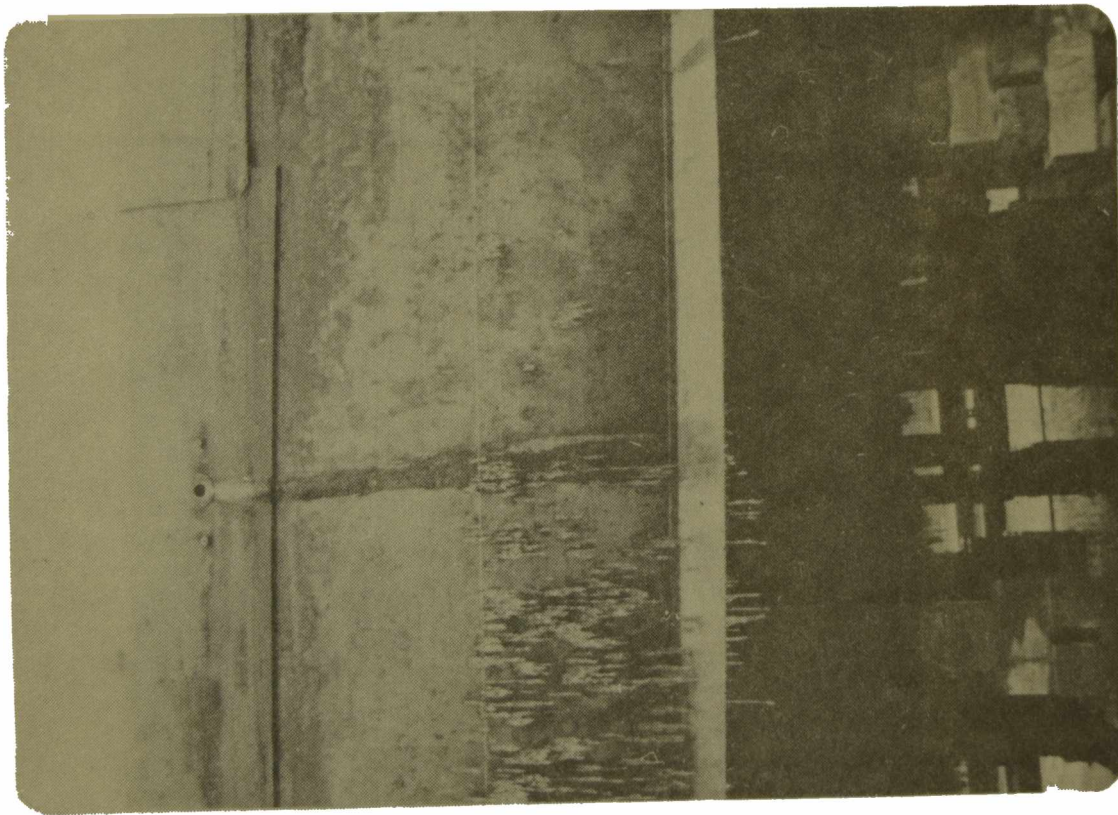


Figura 2.- Destructor 4: pinturas 35 (izquierda) y 36 (derecha), costado babor, fijación de "fouling" 1 y 0-1 respectivamente, después de 18 meses de inmersión

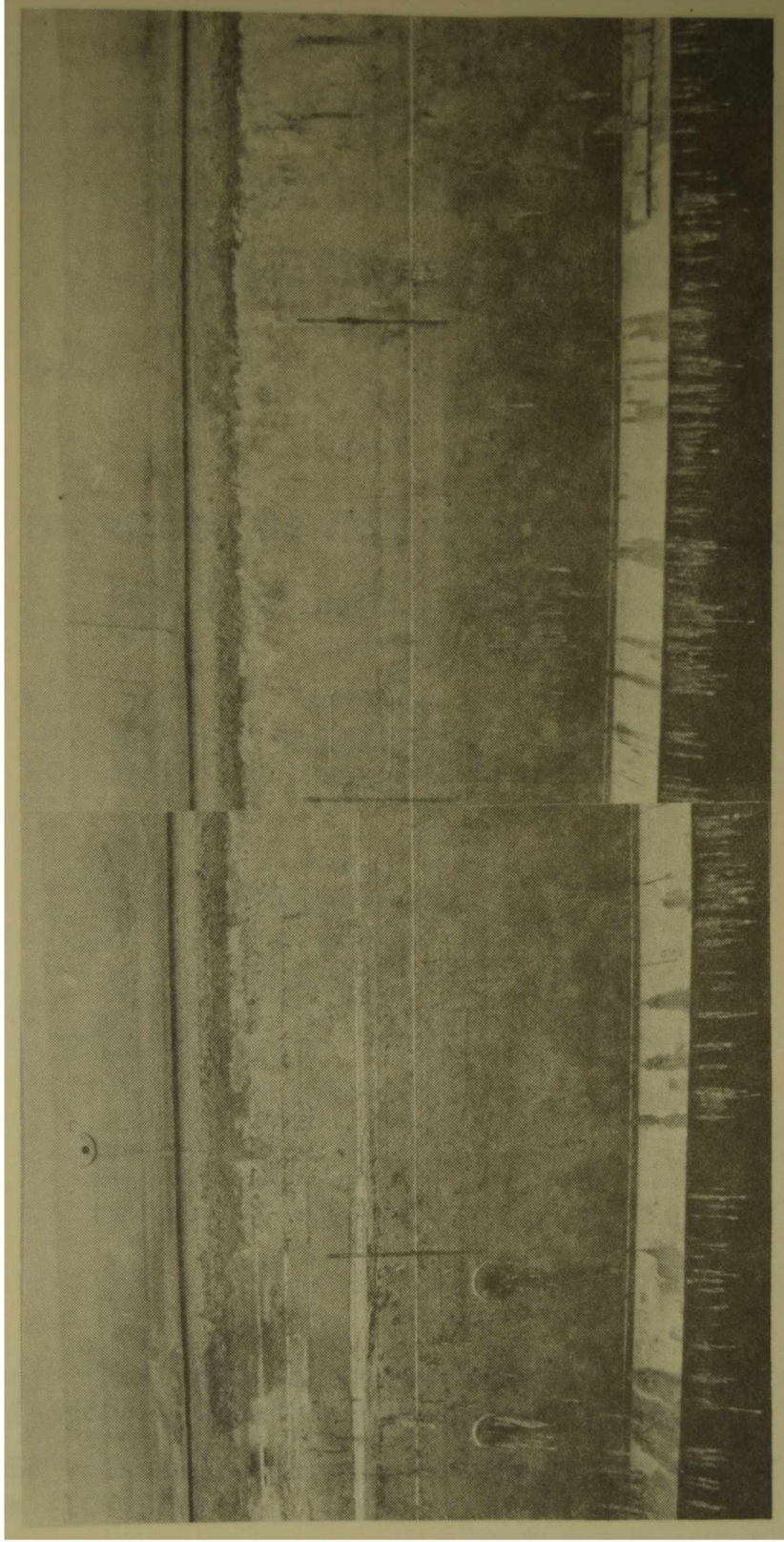


Figura 3.- Destructor 4: pinturas 37 (izquierda) y 38 (derecha), costado babor, sin fijación de "fouling" después de 18 meses de inmersión

ESTUDIOS ECOLOGICOS SOBRE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES
DE PUERTO QUEQUEN (ARGENTINA)
II. CARACTERISTICAS DEL MACROFOULING*

DR. RICARDO BASTIDA** Y LIC. GUSTAVO BRANKEVICH***

* Trabajo realizado por convenio con el Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero (INIDEP)

** INIDEP y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

*** Dirección de la Energía de la Provincia de Buenos Aires (DEBA)

SUMMARY*

The present study has been divided in two papers, one has been published recently and dealt with the problems created by fouling growth in the Quequén Power Station (Buenos Aires Province, Argentina), environmental characteristics of the area, methods of study and general characteristics of microfouling.

In this second part, attention has been given to macrofouling organisms and evolution of the fouling community, providing a general view of the fouling problem and its effects on the cooling systems of the power station. Settlement of fouling organisms was studied on test panels exposed to normal light conditions as well as others receiving no light, in order to identify which species would find suitable conditions to development within the different sectors of the cooling system.

The most important macrofoulers at Puerto Quequén were found to be the following: *Merclerella enigmatica*, *Brachydontes rodriguezii*, *Mytilus platensis*, *Tubularia crocea* and *Gonothyrea loveni*.

Seasons of settlement of these organisms are clearly affected by water temperature; colonization starts with the rise of temperature in spring and ends in autumn, when temperatures start to decrease.

The evolution of the fouling community however, is not affected by variations in water temperature. This aspect was studied by examination of settlement on long-term panels, of which some were exposed to normal illumination conditions and other were suspended in internal sectors receiving no light. Colonization in both sectors presented significant differences, some of which are:

- the different species of Enteromorpha, while dominant in external panels, are completely absent from internal ones;
- *Sagartentus bandae* specimens are very abundant on the lower levels of internal panels, but do not settle on external ones;
- the hydroid *Tubularia crocea*, most abundant on internal panels, is replaced by *Gonothyrea loveni* on the external ones;
- heavy settlement of *Ciona intestinalis*, upon which become attached numerous specimens of *Botryllus schlosseri*, is observed on external panels;
- *Balanus amphitrite* settles readily on external panels in January to March, while poor colonization by this species is observed on internal ones.

The organisms which cause the most serious effects in the

Quequén Power Station, like *Mercierella enigmatica*, *Mytilus platensis* and *Brachydontes rodriguezii*, settle and grow successfully on both internal and external panels.

Seasonal variations in the amount of fouling growth (expressed in terms of weight) follows no definite pattern and biomass values differ from those observed in Mar del Plata and Puerto Belgrano. This can be mainly attributed to the marked seasonal changes in temperature and salinity in the Quequén area, as well as the accumulation of large amounts of sediments during periods of heavy rainfall.

From a qualitative point of view, the fouling communities of Quequén present more similarities with those developing in Puerto Belgrano on account of affinities in certain environmental conditions in both harbours.

* Bastida, R. & Brankevich, G.- Ecological aspects of fouling communities of Puerto Quequén (Argentina). II. Macrofouling. CIDE-PINT-Anales, 1982, 155-193.

INTRODUCCION

En una primera parte del presente trabajo se dieron a conocer las motivaciones de los estudios realizados en la central termoeléctrica de Puerto Quequén, la tipificación ambiental del área, la metodología aplicada y las características del microfouling local (⁵, ⁶).

En esta segunda parte el esfuerzo ha estado centrado en el estudio del macrofouling y la evolución de la comunidad. Ambas partes brindan un panorama suficientemente amplio del fouling de Puerto Quequén y de la repercusión del mismo en los sistemas de refrigeración de la central de DEBA.

En base a estos estudios puede considerarse que se cuenta actualmente con la información básica para poder desarrollar sistemas eficientes de control antifouling o para iniciar ensayos particulares sobre aquellas especies incrustantes que han sido identificadas como las más perjudiciales desde el punto de vista práctico.

CICLOS DE FIJACION DE LOS PRINCIPALES ORGANISMOS INCRUSTANTES

De las especies del macrofouling registradas durante el presente ensayo, se seleccionaron aquellas más significativas para graficar su ciclo de fijación.

Se ha considerado por separado la colonización que se produce en los paneles de las zonas externa e interna (⁵, ⁶), en función de las condiciones ecológicas diferentes que predominan en cada una de ellas.

Los gráficos de fijación de los organismos fueron realizados en base a una escala de abundancia relativa, que incluye cuatro categorías (abundante, frecuente, escasa y rara) y que se indica con trazos de distinto grosor. Los tres niveles de profundidad en que se ubican los paneles han sido denominados B, C y D, siendo el primero el más superficial y el último el más profundo. En cada uno de los gráficos, y a los efectos de realizar comparaciones, se incluye el ciclo de fijación en los paneles externos e internos, que se indica con los subíndices "E" e "I" respectivamente.

Enteromorpha spp. (fig. 1)

Este género está representado en el área de estudio por *Enteromorpha intestinalis* y otra especie aún no identificada.

La etapa inicial de la colonización ha sido considerada en el trabajo referente al microfouling (6), ocupándonos en esta oportunidad de los ejemplares observables a simple vista. El ciclo de colonización se extiende fundamentalmente desde el inicio del ensayo hasta el mes de mayo, con una clara preferencia por los niveles B y C, que son los más iluminados.

La mayor densidad en la fijación durante el presente período se observa en primavera y otoño, notándose una menor densidad durante los meses de más alta temperatura. Estas algas han estado ausentes durante todo este ciclo en los paneles internos. Comparando el ciclo de fijación en su etapa de microfouling (6) con el presente, podemos deducir que los claros que se observan en los niveles C y D en los meses de noviembre, diciembre y enero, corresponden a una exclusión por competencia con el resto de los organismos del fouling más que a una interrupción del ciclo de fijación.

Gonothyrea loveni (fig. 1)

Este hidrozoo presenta ciclos de fijación semejantes en ambas zonas de estudio, tanto en densidad como en duración. La colonización se extiende desde octubre hasta mayo/junio, con un predominio de máxima intensidad correspondiente al mes de noviembre. Se trata pues de organismos eurioicos, capaces de desarrollarse en condiciones ambientales muy variables.

Tubularia crocea (fig. 1)

El ciclo de fijación de esta especie presenta claras diferencias en las dos zonas consideradas. En los paneles externos se observa una colonización poco importante, restringida al mes de abril. En los paneles internos, en cambio, el ciclo de fijación se extiende de enero a abril, con un período de intensa colonización entre enero y febrero.

Las diferencias observadas deben atribuirse a la distinta intensidad luminosa que caracteriza cada uno de los sectores. Ello coincide además con lo observado en ambientes naturales, en donde *Tubularia crocea* coloniza preferentemente zonas de baja iluminación. Debido a dicha característica, este organismo puede desempeñar un papel importante dentro de los sistemas de refrigeración y en inspecciones realizadas en años anteriores fue detectada en forma abundante. Sin embargo, debido a su ciclo de vida breve y a la ausencia de un exoesqueleto calcáreo resulta menos perjudicial

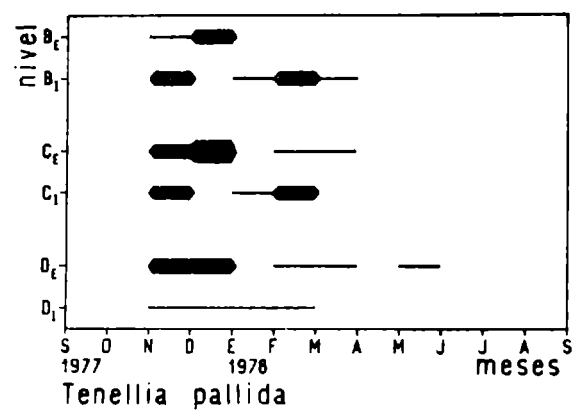
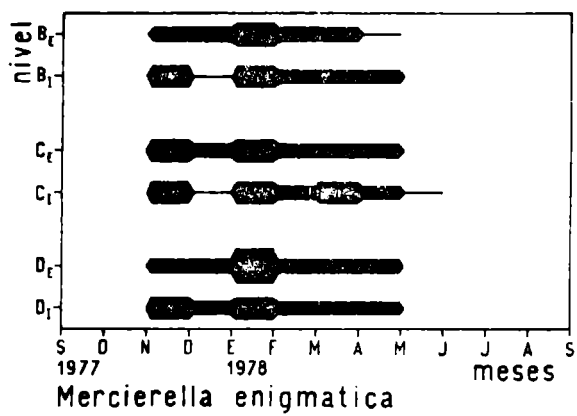
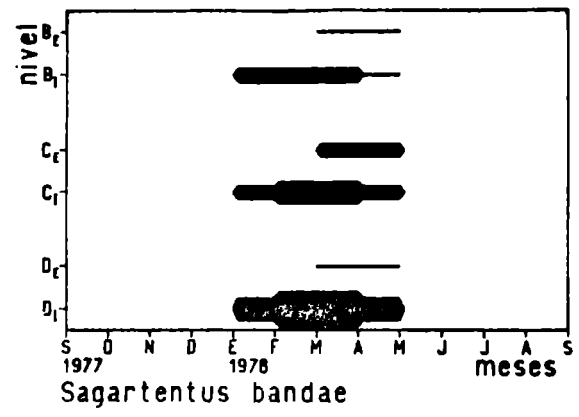
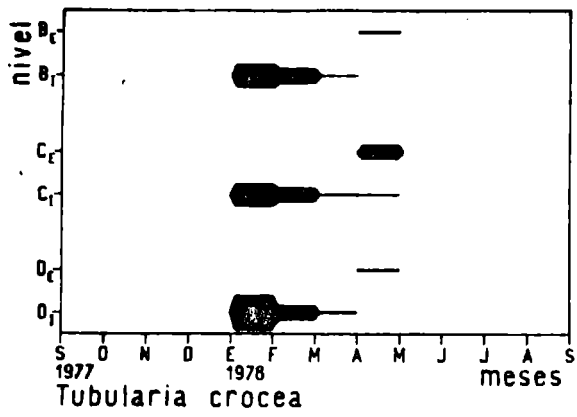
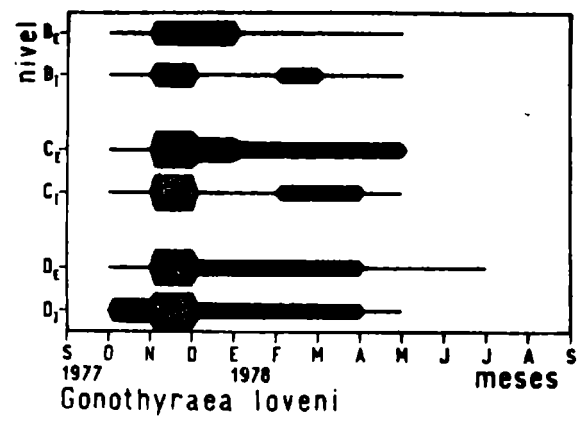
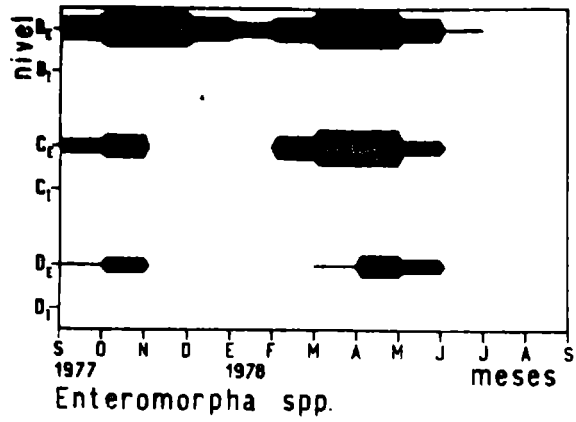


Figura 1.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales

que otras especies detectadas en la zona.

Sagartentus bandae (fig. 1)

Este antozoario presenta también claras diferencias en su ciclo de fijación en ambas zonas. En los paneles externos la fijación se extiende desde marzo hasta mayo y se produce en bajas densidades. En la zona interna el ciclo de colonización es más amplio, extendiéndose desde enero hasta mayo; la colonización se produce en alta densidad principalmente en el panel más profundo. También en este caso el factor determinante de las diferencias observadas es probablemente la luz.

Mercierella enigmatica (fig. 1)

Su presencia tan abundante en las comunidades incrustantes de Puerto Quequén, se debe a las condiciones que prevalecen en la zona y que resultan favorables para el desarrollo de la especie, tales como las bajas salinidades y la moda calma. Durante el presente período su ciclo de fijación se ha extendido entre noviembre y mayo, siendo los registros semejantes en ambas zonas de estudio.

Coincidiendo con lo observado en el puerto de Mar del Plata durante varios años consecutivos, el ciclo de reproducción y fijación de *Mercierella enigmatica* está condicionado por la temperatura del agua (¹). La fijación comienza en noviembre/diciembre, cuando la temperatura media del agua se aproxima a los 15°C, intensificándose la colonización con el aumento de la temperatura durante la época estival y prolongándose mientras la temperatura no descienda de los 15°C.

Este control por parte de la temperatura tiene lugar durante el proceso reproductivo y el desarrollo de las etapas larvales; los ejemplares adultos son capaces de soportar sin mayor inconveniente un amplio intervalo de variación térmica.

Debido a esta relación tan estrecha entre el ciclo de fijación y la temperatura es posible, en base al registro de este último factor, predecir el momento de inicio de la colonización y programar en forma más precisa el sistema de control a aplicar.

Tenellia pallida (fig. 1)

Este nudibranquio vive íntimamente asociado a los campanuláridos, en virtud de que basa su alimentación exclusivamente sobre estos hidozoos; en ellos encuentra también refugio y deposita sus puestas. Por este motivo el ciclo de *Tenellia pallida* siempre es coincidente con el de los campanuláridos. El mismo se extiende entre noviembre y mayo, es decir que se inicia poco después del comienzo de la fijación de campanuláridos y finaliza poco tiempo antes.

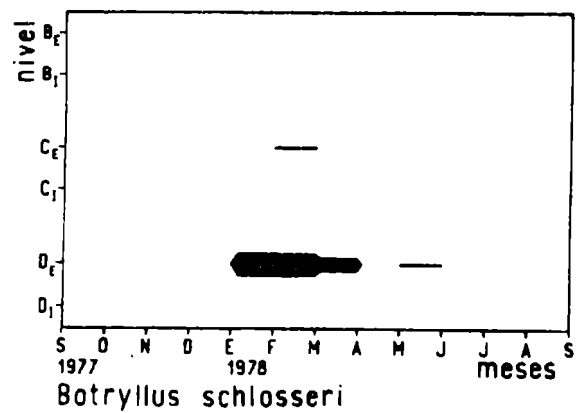
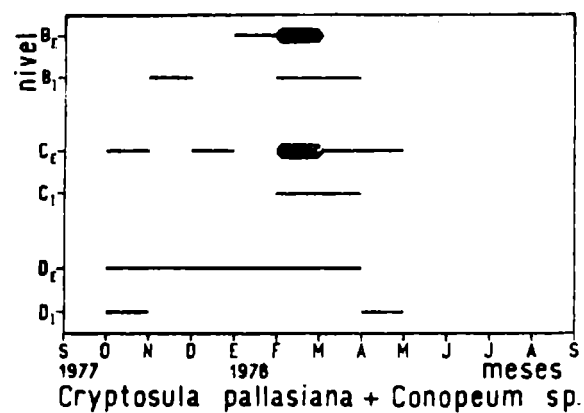
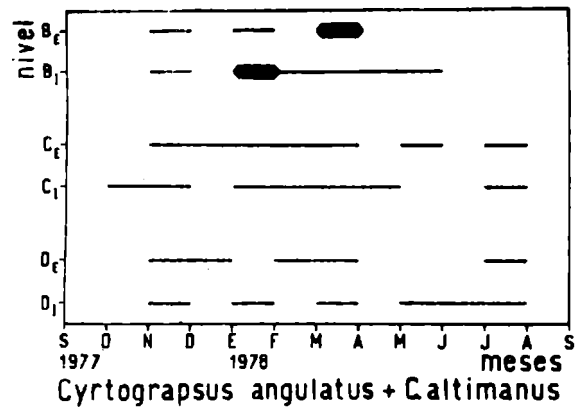
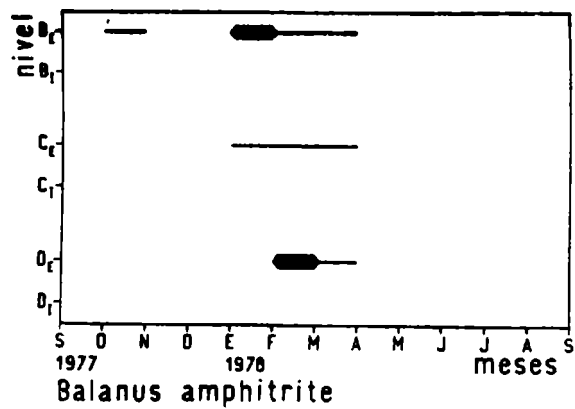
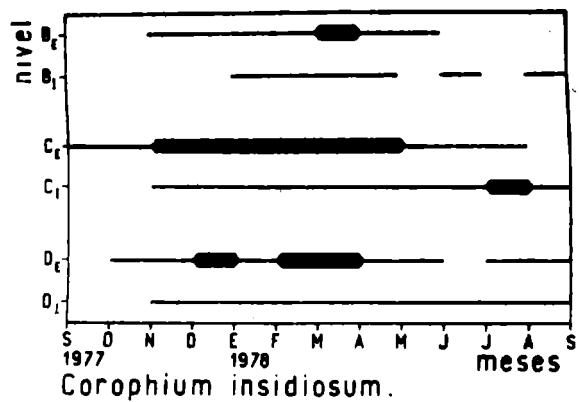
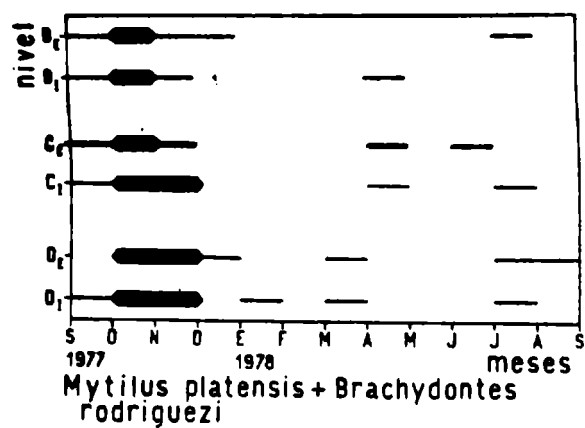


Figura 2.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales

La fijación difiere levemente en ambas zonas, principalmente en lo que se refiere a la abundancia.

Mytilus platensis + *Brachydontes rodriguezi* (fig. 2)

El análisis de las muestras provenientes de paneles mensuales no ha permitido diferenciar ambas especies, ya que se trata en todos los casos de ejemplares juveniles; por tal motivo se las ha graficado en forma conjunta. Cabe señalar que ambas especies han sido registradas en el sistema de refrigeración de la central durante inspecciones realizadas en años anteriores.

Estos organismos pueden ser considerados los más perjudiciales de las comunidades incrustantes locales, ya que sus valvas son las que ocasionan los taponamientos en los tubos de condensación.

El ciclo de fijación se extiende a lo largo de casi todo el año, con algunas interrupciones, tanto en la zona externa como interna pero el período de colonización más intenso transcurre entre octubre y diciembre; durante el resto del año ambas especies se fijan en forma esporádica y en bajas densidades.

Como puede observarse en el gráfico correspondiente, las diferencias entre las dos zonas son mínimas y poco significativas.

Corophium insidiosum (fig. 2)

Este anfípodo se fija a los sustratos experimentales a lo largo de casi todo el año. Existen sin embargo ciertas diferencias en la fijación registrada en ambas zonas; la externa suele ser colonizada en mayor densidad.

La acción perjudicial de este organismo radica fundamentalmente en sus hábitos tubícolas, ya que sus tubos pueden formar tapices de considerable espesor y promover a su vez el asentamiento de otras especies.

Balanus amphitrite (fig. 2)

Constituye uno de los componentes incrustantes más agresivos por sus efectivos sistemas de fijación. Sin embargo se ignora el papel que esta especie desempeña en los sistemas de refrigeración de la central, ya que durante la presente experiencia *Balanus amphitrite* ha sido registrado exclusivamente en los paneles externos. En dicha zona se ha fijado en bajas densidades y con un ciclo que se extiende entre enero y abril.

En otras áreas portuarias (Puerto Belgrano y Mar del Plata) los cirripedios presentan un ciclo de fijación más prolongado, ligado directamente con el aumento de la temperatura de las aguas, así como también una mayor abundancia (1, 2, 8, 13).

TABLA I.- LISTA DE ORGANISMOS DEL MACROFOULING REGISTRADOS SOBRE
 PANELES EXPERIMENTALES EMPLAZADOS EN LA CENTRAL TERMoeLECTRICA DE
 LA DIRECCION DE LA ENERGIA DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES (DEBA)
 EN PUERTO QUEQUEN, PERIODO 1977/78

ALGAS	CRUSTACEOS
<p>Clorofitas</p> <p><i>Enteromorpha intestinalis</i> <i>Enteromorpha</i> sp.</p>	<p>Isópodos</p> <p><i>Idotea</i> sp. <i>Sphaeroma</i> cf. <i>serratum</i> Gnathiidae indet.</p>
<p>CELENERADOS (=CNIDARIOS)</p> <p>Hidrozoos</p> <p><i>Gonothyrea loveni</i> <i>Tubularia crocea</i></p> <p>Antozoos</p> <p><i>Sagartentus bandae</i></p>	<p>Anfípodos</p> <p><i>Caprella</i> sp. <i>Corophium insidiosum</i> Gammaridae indet.</p> <p>Cirripedios</p> <p><i>Balanus amphitrite</i></p>
<p>ANELIDOS</p> <p><i>Halosydna</i> sp. <i>Mercierella enigmatica</i> <i>Polydora ligni</i> Phyllodocidae indet. Spirorbidae indet. Syllidae indet. Errantia indet.</p>	<p>Decápodos</p> <p><i>Cyrtograpsus altimanus</i> <i>Cyrtograpsus angulatus</i></p> <p>TUNICADOS</p> <p><i>Botryllus schlosseri</i> <i>Ciona intestinalis</i></p>
<p>BRIOZOOS</p> <p><i>Bugula flabellata</i> <i>Conopeum</i> sp. <i>Cryptosula pallasiana</i></p>	<p>PECES</p> <p><i>Hypleurochilus fissicornis</i></p>
<p>MOLUSCOS</p> <p><i>Aloidis iheringiana</i> <i>Anachis</i> sp. <i>Brachydontes rodriguezi</i> <i>Mytilus platensis</i> <i>Pododesmus</i> cf. <i>leloiri</i> <i>Tenellia pallida</i> <i>Siphonaria lessoni</i></p>	

Su ausencia en los paneles internos durante la presente oportunidad no significa que esta especie sea incapaz de colonizar las tuberías de refrigeración, ya que ha sido registrada en dicha zona durante inspecciones realizadas en años previos, si bien en bajas densidades.

Cyrtograpsus angulatus + *C. altimanus* (fig. 2)

Son las únicas dos especies de decápodos braquiuros registradas en las comunidades incrustantes locales. La colonización se produce tanto en los paneles externos como internos, con un principal ciclo de fijación correspondiente al verano, hecho que coincide con lo observado durante diversos años en el puerto de Mar del Plata y Puerto Belgrano (^{1, 10, 13}).

Cabe señalar que en Puerto Quequén ambas especies son capaces de fijarse en mínimas cantidades a lo largo del año.

Cryptosula pallasiana + *Conopeum* sp. (fig. 2)

Estas dos especies de briozoos incrustantes han sido graficadas conjuntamente. Durante el presente ensayo, su ciclo de fijación se ha extendido entre octubre y abril. Ambas colonizan tanto los paneles externos como los internos, en bajas densidades; en los primeros, la colonización ha sido levemente más intensa y con menos interrupciones.

Botryllus schlosseri (fig. 2)

Este tunicado colonial ha sido registrado exclusivamente en los paneles externos, por lo cual puede deducirse que las condiciones reinantes en los sistemas de refrigeración no son propicias para su desarrollo.

Presenta un ciclo de fijación que se extiende entre enero y abril, con una colonización complementaria en el mes de mayo. Muestra claras preferencias por colonizar el panel ubicado a mayor profundidad (panel D).

Tal como ocurre con otras especies, su desarrollo se ve favorecido por las bajas salinidades. En Puerto Belgrano, donde también se registran valores de salinidad relativamente bajos, *Botryllus schlosseri* constituye uno de los principales tunicados de las comunidades incrustantes.

EVOLUCION DE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES

A los efectos de conocer la evolución de las comunidades in-

crustáceos de Puerto Quequén, se emplearon paneles acumulativos (5, 6), que permitieron efectuar muestreos cuatrimestrales sucesivos hasta completar el año de estudios; es decir que se conoció el grado de evolución de la comunidad con un máximo de cuatro meses de vida en distintas estaciones del año, previéndose para estudios futuros muestreos anuales. Cabe señalar que en las descripciones que se detallan a continuación no han sido considerados la mayoría de los componentes del microfouling.

PRIMER CUATRIMESTRE (paneles externos)

Un mes de inmersión (26/08/77-20/09/77)

Los paneles se caracterizan por la presencia de la película inicial bien formada, con dominio exclusivo de organismos microscópicos.

Nivel B: Predominan las algas verdes del género *Enteromorpha*, presentando un tamaño pequeño y disminuyendo su número hacia la zona inferior del panel.

Nivel C: La película inicial no cubre totalmente el sustrato. Se observa una pequeña estratificación en las clorofitas, siendo más abundantes en la zona superior del panel.

Nivel D: El sustrato se presenta con un mínimo de fijación; la colonización de las clorofitas es poco frecuente, disminuyendo su número en comparación con los niveles superiores.

Dos meses de inmersión (26/08/77-26/10/77)

Los paneles presentan un cambio en su apariencia general por hallarse cubiertos por detrito, el cual se incrementa hacia los niveles inferiores.

Nivel B: La película inicial está perfectamente formada. Dentro de los componentes puede citarse la presencia de campanuláridos de la especie *Gonothyrea loveni* en forma escasa y mitílidos juveniles en forma frecuente.

Nivel C: Se caracteriza por la dominancia de *Enteromorpha* spp., que forma un cordón en la mitad del panel, donde los organismos llegan a medir 8 cm de longitud; mitílidos y campanuláridos permanecen con la misma frecuencia que en el nivel B.

Nivel D: El detrito es mucho más abundante que en los niveles superiores. Los mitílidos son frecuentes y los campanuláridos escasos, al igual que en los niveles B y C.

Tres meses de inmersión (26/08/77-30/11/77)

La comunidad se ha desarrollado en forma considerable, aumentando el número y diversidad de los organismos en todos los niveles.

Nivel B: El nivel se encuentra cubierto por *Gonothyreaa loveni*, siendo dominante y aumentando su número hacia la zona inferior del panel. Los ejemplares de *Enteromorpha* spp. se encuentran en forma poco frecuente, preferentemente en la zona superior del panel. Los mitílidos juveniles están presentes con una frecuencia menor que en el mes anterior. Comienza la colonización del sustrato por parte de los serpulidos de la especie *Mercierella enigmatica*.

Nivel C: Los campanuláridos dominan este nivel cubriendo la totalidad de la superficie. Se encuentran mitílidos escasamente representados.

Nivel D: La composición del panel es similar al nivel anterior, siendo dominante *Gonothyreaa loveni*; se observan individuos juveniles del tunicado *Ciona intestinalis*, en forma rara.

Cuatro meses de inmersión (26/08/77-28/12/77)

Mercierella enigmatica ha igualado en dominancia a los campanuláridos, que han reducido su número en forma considerable.

Nivel B: Se observan ejemplares de *Enteromorpha* spp. de pequeño tamaño en la mitad superior del panel; *Mercierella enigmatica* y *Gonothyreaa loveni* cubren la superficie restante en forma abundante.

Nivel C: La totalidad de la superficie está cubierta por *Mercierella enigmatica* y *Gonothyreaa loveni*. Los mitílidos son raros en este nivel.

Nivel D: Muy similar al nivel anterior en cuanto a la frecuencia de *Gonothyreaa loveni* y *Mercierella enigmatica*; ha aumentado el número de mitílidos. Se encuentran individuos juveniles de antozoos de la especie *Sagartentus bandae*.

SEGUNDO CUATRIMESTRE (paneles externos)

Un mes de inmersión (28/12/77-30/01/78)

La comunidad está dominada por *Mercierella enigmatica* en todos los niveles de profundidad; es de remarcar la colonización del sustrato por parte de cirripedios de la especie *Balanus amphitrite*.

Nivel B: El panel se encuentra cubierto por *Enteromorpha* spp. de pequeño tamaño. *Mercierella enigmatica* cubre la superficie tendiendo a formar acumulaciones en la zona superior del panel. Por primera vez se observa la colonización del sustrato por parte de *Balanus amphitrite* en este nivel.

Nivel C: *Enteromorpha* spp. cubre la superficie de fijación en forma de finos filamentos. *Mercierella enigmatica* es frecuente

en toda la superficie del panel. *Balanus amphitrite* es raro, observándose un solo ejemplar en el centro del panel.

Nivel D: La especie dominante en este nivel es *Mercierella enigmatica*, que cubre la totalidad de la superficie. Se observan tunicados coloniales de la especie *Botryllus schlosseri* irregularmente distribuidos.

Dos meses de inmersión (28/12/77-01/03/78)

Mercierella enigmatica sigue siendo el organismo dominante de la comunidad; los campanuláridos son frecuentes, aumentando su número en los niveles inferiores. El número de cirrípedos permanece constante.

Nivel B: *Mercierella enigmatica* cubre el panel en forma abundante y heterogénea, prevaleciendo en la mitad superior. *Enteromorpha* spp. es frecuente en las zonas no cubiertas por los serpulidos. *Balanus amphitrite* ha aumentado de tamaño con respecto al mes anterior, no observándose diferencias en su número.

Nivel C: *Mercierella enigmatica* cubre la superficie en su totalidad. *Gonothyrea loveni* ha aumentado en número con respecto al nivel B, tendiendo a cubrir a los serpulidos. *Balanus amphitrite* se encuentra en forma escasa, al igual que pequeñas colonias de briozoos incrustantes de la especie *Cryptosula pallasiana* y *Conopeum* sp. Los mitílidos son raros.

Nivel D: Los campanuláridos son los dominantes en este nivel, observándose una disminución en el número de serpulidos en comparación con los niveles superiores. *Balanus amphitrite*, al igual que los mitílidos, se encuentra presente en forma rara.

Tres meses de inmersión (28/12/77-30/03/78)

Pérdida del sistema de paneles por rotura del enganche de un alma soporte.

Cuatro meses de inmersión (28/12/77-03/05/78)

La comunidad ha evolucionado considerablemente, existiendo una marcada heterogeneidad en los grupos de organismos que la forman. Se observan variaciones en los organismos dominantes, según el nivel de profundidad estudiado.

Nivel B: La comunidad mantiene la composición esbozada en el primer mes de acumulación, diferenciándose básicamente en el número de organismos de cada especie. *Mercierella enigmatica* continúa siendo dominante, prevaleciendo en la zona inferior del panel. En los espacios libres se encuentran ejemplares de *Enteromorpha* spp., de pequeño tamaño. *Balanus amphitrite* es frecuente y no presenta una distribución definida.

Nivel C: *Mercierella enigmatica* forma dos grandes cúmulos en la parte superior e inferior del panel, respectivamente, dejando el centro del mismo con una mínima colonización. *Enteromorpha* spp. presenta tamaños pequeños y ocupa los lugares libres no colonizados por los serpúlidos. Por primera vez se observan hidrozooos de la especie *Tubularia crocea* distribuidos en tres grupos bien diferenciados sobre el panel. Sobre estos hidrozooos se han encontrado individuos pequeños de ascidias de la especie *Ciona intestinalis*. Los mitílidos son frecuentes, ubicados preferentemente sobre los tubos de *Mercierella enigmatica*. La colonización por parte de los cirripedios es escasa, a diferencia del nivel B. Se observan colonias de *Cryptosula pallasiana* y *Conopeum* sp. con frecuencia sobre el sustrato.

Nivel D: Se caracteriza por la espesa capa de organismos que impide completamente divisar el sustrato, siendo *Ciona intestinalis* el principal constituyente de la comunidad. Sobre estos organismos se han depositado colonias de *Botryllus schlosseri* y algas rojas. *Mercierella enigmatica* es escasa, presentando una distribución irregular. *Tubularia crocea* se encuentra restringida al borde del panel. Por debajo de la capa de tunicados se puede observar una colonia de *Cryptosula pallasiana*, ocupando el centro del panel.

TERCER CUATRIMESTRE (paneles externos)

Un mes de inmersión (03/05/78-31/05/78)

La comunidad se presenta integrada principalmente por *Enteromorpha* spp., de pequeño tamaño, disminuyendo su número hacia el nivel inferior.

Nivel B: *Enteromorpha* spp. ha colonizado la superficie en forma homogénea, observándose la presencia de *Zoothamnium* sp. en la zona inferior del panel.

Nivel C: Al igual que en el nivel anterior, *Enteromorpha* spp. y *Zoothamnium* sp. son los organismos dominantes, distribuyéndose en forma homogénea por toda la superficie.

Nivel D: *Zoothamnium* sp. sigue siendo abundante, pero *Enteromorpha* spp. ha reducido su número. Se encuentra a *Gonothyrea lovei* en forma escasa, sin presentar ninguna colonia de importancia.

Dos meses de inmersión (03/05/78-28/06/78)

La comunidad no ha evolucionado en forma notable, perdurando el cuadro bosquejado el mes anterior.

Nivel B: *Enteromorpha* spp. domina este nivel, predominando los individuos de talla pequeña. En el tercio inferior del panel se observan colonias de *Zoothamnium* sp. en forma frecuente.

Nivel C: *Enteromorpha* spp., al igual que en el nivel B, es el

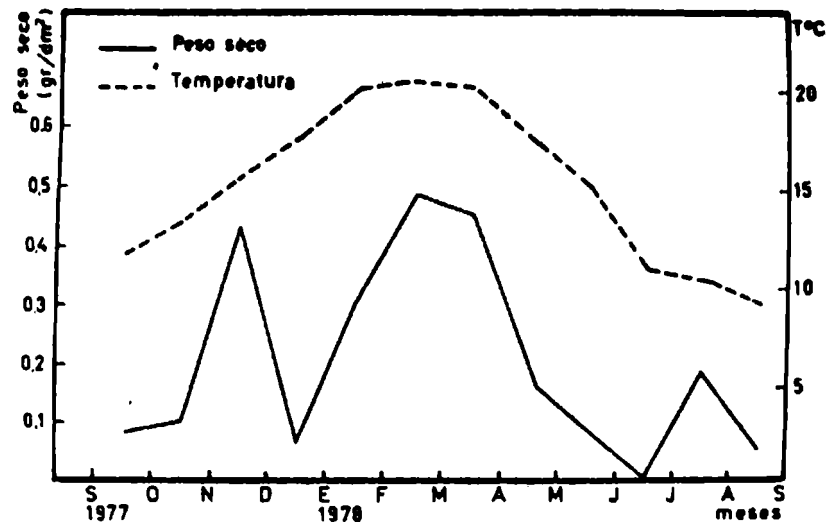


Figura 3.- Fluctuaciones de la temperatura del agua y de la biomasa en paneles mensuales externos (promedio de los valores obtenidos en los niveles B, C y D)

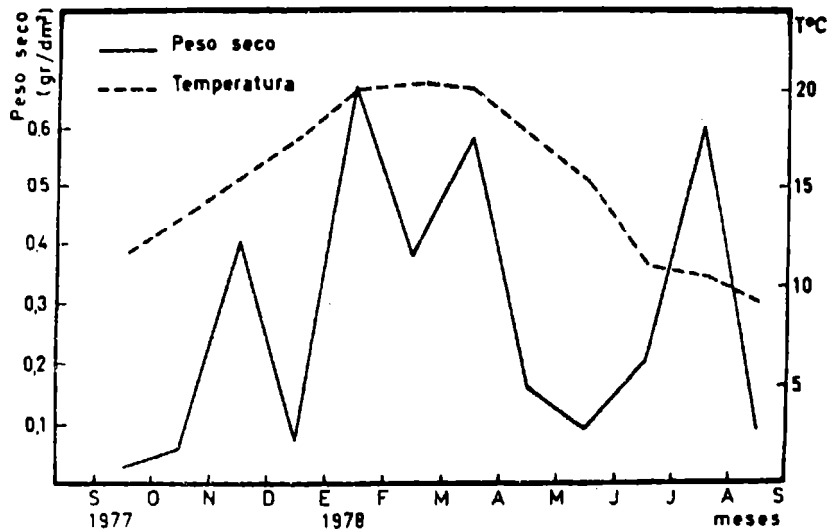


Figura 4.- Fluctuaciones de la temperatura del agua y de la biomasa en paneles mensuales internos (promedio de los valores obtenidos en los niveles B, C y D)

organismo dominante; *Zoothamnium* sp. se encuentra restringido a la mitad inferior del panel.

Nivel D: Se encuentra cubierto por una fina película compuesta principalmente por *Enteromorpha* spp., la que muestra una clara disminución en su número con respecto a los niveles superiores. *Mercierella enigmatica* es escasa y sus individuos presentan un tamaño muy pequeño.

Tres meses de inmersión (03/05/78-02/08/78)

Los paneles se encuentran cubiertos por detrito en forma abundante. La comunidad presenta una mínima evolución, no detectándose ninguna especie dominante.

Nivel B: La superficie de fijación se encuentra contaminada por fuel oil, presentando una escasa colonización por parte de mitílidos juveniles, *Enteromorpha* spp. y *Zoothamnium* sp.

Nivel C: El detrito es abundante, recubriendo a la mayoría de los organismos de la comunidad. Se observan mitílidos juveniles, *Enteromorpha* spp. y *Zoothamnium* sp. en forma rara.

Nivel D: Este nivel es el que presenta mayor diversidad de organismos. *Ciona intestinalis* es de tamaño pequeño y su número es escaso al igual que *Mercierella enigmatica* y *Botryllus schlosseri*. Las algas verdes han reducido su número en forma similar a lo ocurrido en muestreos anteriores cuando se desciende en profundidad.

Cuatro meses de inmersión (03/05/78-30/08/78)

La comunidad ha sufrido una pequeña evolución dada por la colonización del sustrato por *Gonothyrea loveni* en los niveles inferiores.

Nivel B: El panel presenta una mínima colonización, dada principalmente por *Enteromorpha* spp. de pequeño tamaño.

Nivel C: *Enteromorpha* spp. se presenta en toda la superficie de fijación; se observan mitílidos en forma escasa.

Nivel D: Se observan campanuláridos, sin que se formen colonias de importancia. *Mercierella enigmatica* presenta una distribución irregular, siendo su tamaño pequeño. Los mitílidos son escasos.

Durante el primer cuatrimestre la dominancia en la comunidad fue ejercida por diferentes grupos de organismos. En los dos primeros meses es el alga *Enteromorpha* spp. la que prevalece en la comunidad; es de remarcar la aparición de mitílidos en el segundo mes de inmersión, puesto que estos organismos, junto con *Mercierella enig-*

matica son los principales causantes de los problemas en los circuitos de refrigeración de la central.

En los paneles con tres y cuatro meses de inmersión, la comunidad sufre una evolución marcada por el dominio de *Gonothyræa loveni* en el tercer mes y la aparición de *Mercierella enigmatica* en el mismo período, la cual colonizará en forma abundante los paneles pertenecientes al cuarto mes, compitiendo con los campanuláridos en el nivel D. *Enteromorpha* spp. queda restringida a pequeños espacios libres ubicados entre los tubos de serpúlidos y las colonias de campanuláridos.

Como organismos no dominantes podemos citar a *Ciona intestinalis*, que coloniza el sustrato en el tercer mes y *Sagartentus bandae*, que se encuentra bien representada en el cuarto mes. Estas especies han colonizado las superficies de fijación en forma rara durante este período.

El segundo cuatrimestre se caracterizó por el amplio dominio de *Mercierella enigmatica* sobre el resto de los organismos componentes de la comunidad, principalmente en los niveles superiores. Los cirripedios de la especie *Balanus amphitrite* han colonizado el sustrato desde el principio de este período.

Durante el segundo mes de inmersión, *Mercierella enigmatica* es desplazada por *Gonothyræa loveni* en el nivel D, situación que se prolonga hasta el último mes, durante el cual son *Ciona intestinalis* y *Botryllus schlosseri* los dominantes, desplazando a los hidrozooos al borde del panel.

A lo largo de este segundo período de muestreos, se observan las primeras colonias de Briozooos incrustantes de la especie *Cryptosula pallasiana* y *Conopeum* sp., las cuales nunca llegan a ser dominantes.

El tercer cuatrimestre vuelve a caracterizarse por el dominio de *Enteromorpha* spp., compartido con el ciliado *Zoothamnium* sp. Este esquema perdura hasta el cuarto mes de inmersión, en el cual comienza una incipiente colonización por parte de los campanuláridos, preferentemente en el nivel D.

Recapitulando esta serie de datos, puede observarse que durante el segundo cuatrimestre la comunidad presenta la mayor diversidad de especies y abundancia de organismos, lo cual está directamente vinculado con las temperaturas más altas registradas en el año.

Por su parte, el primer cuatrimestre reviste una importancia particular, ya que durante su transcurso se registran por primera vez tres especies altamente agresivas para el sistema de refrigeración de la central: *Mercierella enigmatica*, *Mytilus platensis* y *Brachydontes rodriguezii*.

PRIMER CUATRIMESTRE (paneles internos)

Un mes de inmersión (26/08/77-20/09/77)

La comunidad está constituida por una fina película inicial, compuesta principalmente por detrito y organismos microscópicos.

Nivel B: Presenta una mínima colonización, que corresponde principalmente a ciliados del género *Zoothamnium*. Se observan campanuláridos y mitílidos en forma rara.

Nivel C: La superficie del panel presenta un cuadro similar al bosquejado para el nivel B, aumentando la frecuencia de *Gonothyraea loveni*.

Nivel D: Se mantiene el esquema ya descrito, observándose una disminución en la cantidad de detrito depositado.

Dos y tres meses de inmersión (26/08/77-30/11/77)

No se realizaron los correspondientes muestreos debido a causas funcionales de la central.

Cuatro meses de inmersión (26/08/77-28/12/77)

La dominancia es compartida por *Mercierella enigmatica* y *Gonothyraea loveni*, las cuales se distribuyen en todos los niveles de profundidad.

Nivel B: *Mercierella enigmatica* ha colonizado toda la superficie en forma frecuente, no así *Gonothyraea loveni* que se encuentra restringida a la mitad inferior del panel.

Nivel C: Los campanuláridos cubren la superficie en forma abundante; se observa una reducción en el número de *Mercierella enigmatica* respecto al nivel B. Se encuentran mitílidos juveniles en forma escasa.

Nivel D: Antozoos de la especie *Sagartentus bandae* han colonizado la zona inferior del panel; *Gonothyraea loveni* sigue siendo dominante en este nivel. *Mercierella enigmatica* es frecuente, con una distribución irregular. Los mitílidos son escasos.

SEGUNDO CUATRIMESTRE (paneles internos)

Un mes de inmersión (28/12/77-30/01/78)

La comunidad está dominada por *Mercierella enigmatica*, la cual coloniza todos los niveles.

Nivel B: *Mercierella enigmatica* cubre la superficie en forma frecuente y homogénea. *Gonothyraea loveni* se ubica en la zona inferior izquierda del panel, distinguiéndose colonias en los bordes laterales. *Sagartentus bandae* ha colonizado el tercio inferior en forma escasa.

Nivel C: *Mercierella enigmatica* sigue siendo dominante, aumentando el número comparado con el nivel B. *Gonothyraea loveni*

se observa en forma frecuente, predominando en la zona inferior del panel. *Sagartentus bandae* se distribuye en forma homogénea, presentando individuos de un mayor tamaño que en el nivel superior.

Nivel D: *Sagartentus bandae* ha colonizado en forma homogénea este nivel, produciéndose un aumento significativo en su número. *Mercierella enigmatica* presenta una distribución similar a la del nivel C. Los hidrozooos de la especie *Tubularia crocea* son frecuentes, colonizando gran parte de la superficie de fijación. Los mitílidos son escasos.

Dos meses de inmersión (28/12/77-01/03/78)

La composición de la comunidad permanece constante, produciéndose un aumento en el número de ejemplares.

Nivel B: *Mercierella enigmatica* prevalece sobre los otros organismos; *Gonothyrea Lovén* se presenta en forma escasa, limitándose a los bordes del panel. *Sagartentus bandae* ha aumentado su número en comparación con el mes anterior.

Nivel C: Los campanuláridos cubren la superficie en forma homogénea, depositándose sobre ellos gran cantidad de detrito. *Mercierella enigmatica* forma acumulaciones de organismos en distintos sectores de la superficie. *Sagartentus bandae* es frecuente, distribuyéndose en forma homogénea.

Nivel D: *Sagartentus bandae* es abundante, colonizando el sustrato en toda su extensión. *Gonothyrea Lovén* ha alcanzado en este nivel su mayor número, a diferencia de *Mercierella enigmatica* que sufre una significativa disminución en comparación con los niveles superiores.

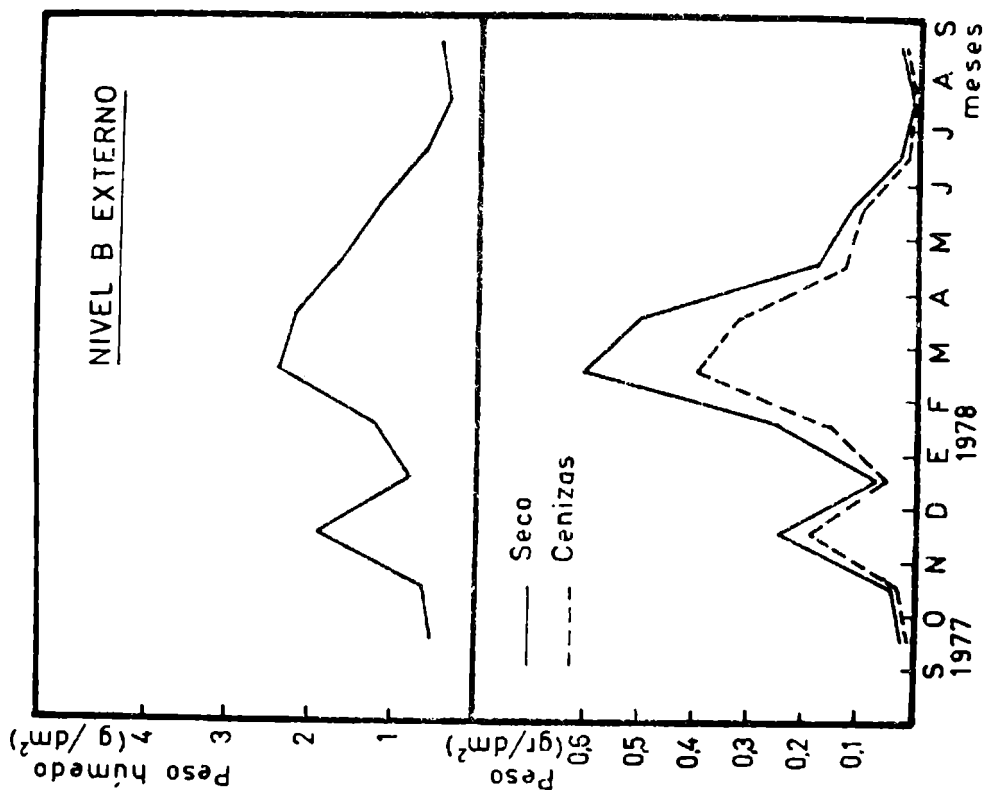
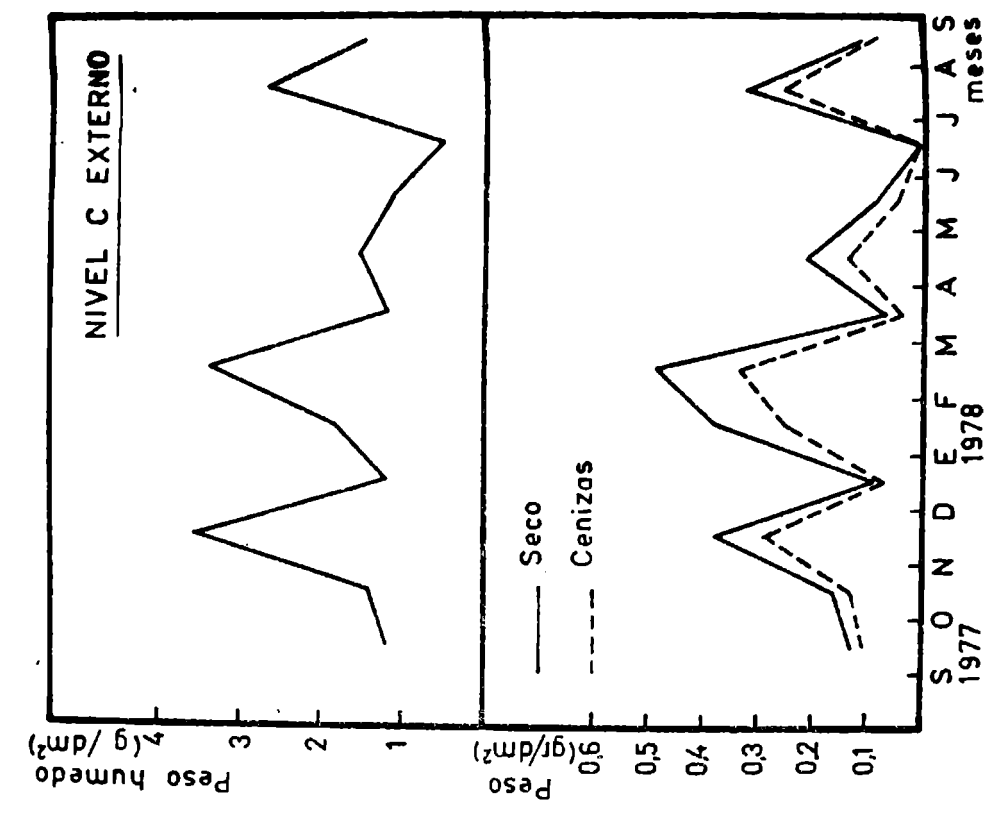
Tres meses de inmersión (28/12/77-30/03/78)

La evolución de la comunidad ha permanecido estable, presentando un cuadro muy similar al del mes anterior. *Mercierella enigmatica* domina el nivel superior, siendo los hidrozooos y *Sagartentus bandae* los que prevalecen en los inferiores.

Nivel B: *Mercierella enigmatica* es abundante y dominante en este nivel. *Sagartentus bandae* es escaso al igual que *Tubularia crocea*, la que se encuentra restringida al borde del panel; en el centro del mismo se observa a *Balanus amphitrite*, si bien en forma rara.

Nivel C: *Sagartentus bandae*, al igual que en muestreos anteriores ha aumentado en número al descender en profundidad. *Mercierella enigmatica* es abundante; *Tubularia crocea* continúa ocupando los bordes del panel, pero con cierta tendencia a colonizar el centro del mismo. Se encuentran colonias de *Cryptosula pallasiana* y *Conopeum* sp., con una distribución irregular.

Nivel D: La comunidad está dominada por los hidrozooos, que cu-



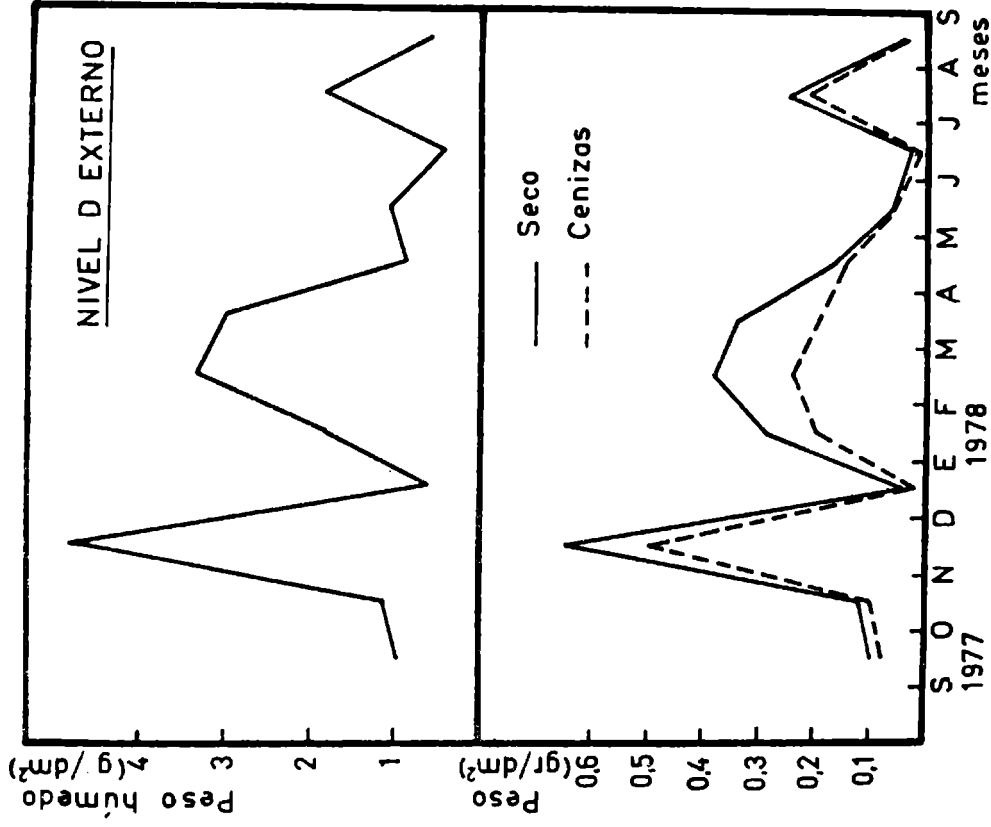


Figura 5.- Fluctuaciones de la biomasa de paneles mensuales externos en cada uno de los niveles de profundidad

bren la totalidad del sustrato. *Sagartentus bandae* es abundante, distribuyéndose en forma homogénea por todo el panel. *Mercierella enigmatica* queda restringida a pequeñas zonas. Se observan mitflidos juveniles en forma escasa y colonias de *Cryptosula pallasiana* en menor número que en el nivel C.

Cuatro meses de inmersión (28/12/77-03/05/78)

No se presentan grandes cambios en la comunidad, observándose únicamente un pequeño aumento en las colonias de *Cryptosula pallasiana*.

Nivel B: *Mercierella enigmatica* domina en este nivel formando compactas acumulaciones de organismos en toda la superficie. *Sagartentus bandae* es frecuente, con diferencias en el tamaño de los individuos. Los hidrozooos son escasos, disponiéndose en la zona inferior del panel. *Cryptosula pallasiana* forma colonias pequeñas con una distribución irregular.

Nivel C: *Sagartentus bandae* y *Mercierella enigmatica* dominan el nivel. *Tubularia crocea* es frecuente, colonizando la totalidad de la superficie. Sobre los tubos de los serpúlidos se encuentran colonias de *Cryptosula pallasiana*.

Nivel D: El organismo dominante en este nivel es *Sagartentus bandae*, produciéndose una disminución en el número de *Mercierella enigmatica*. *Tubularia crocea* es frecuente y ocupa distintos sectores del panel. *Cryptosula pallasiana* forma dos colonias sobre el sustrato. Se encuentran mitflidos juveniles escasamente representados.

TERCER CUATRIMESTRE (paneles internos)

Un mes de inmersión (03/05/78-31/05/78)

Los paneles se encuentran cubiertos por una delgada película compuesta principalmente por detrito y el ciliado *Zoothamnium* sp.

Nivel B: El depósito de detrito es mínimo. *Zoothamnium* sp. es el organismo dominante.

Nivel C: *Zoothamnium* sp. prevalece en toda la superficie del panel, observándose un aumento en la cantidad de detrito depositado.

Nivel D: Muy similar a los dos superiores; *Zoothamnium* sp. cubre la superficie; el detrito es escaso.

Dos meses de inmersión (03/05/78-28/06/78)

La comunidad no presenta mayores diferencias en comparación con el mes anterior, observándose solamente un aumento en la cantidad de detrito depositado.

Nivel B: *Zoothamnium* sp. cubre en forma abundante el panel, existiendo una mayor concentración de organismos en la mitad inferior del mismo.

Nivel C: Muy similar al nivel B, siendo *Zoothamnium* sp. el organismo dominante.

Nivel D: El panel se encuentra cubierto en forma frecuente por *Zoothamnium* sp., que se encuentra distribuido homogéneamente en la superficie.

Tres meses de inmersión (03/05/78-02/08/78)

La comunidad sufre una pequeña evolución, caracterizada por la colonización del sustrato por parte de serpúlidos y mitflidos.

Nivel B: Este nivel se encuentra contaminado por fuel oil, lo que impide el desarrollo normal de la comunidad. El detrito es abundante. Se encuentra *Zoothamnium* sp. en la mitad inferior del panel y un serpúlido juvenil en el margen izquierdo.

Nivel C: La acumulación de detrito es menor en este nivel. El organismo dominante es *Zoothamnium* sp. y cabe destacar la colonización del sustrato por mitflidos juveniles.

Nivel D: Este nivel presenta una gran similitud con los superiores, donde *Zoothamnium* sp. es dominante. *Mercierella enigmatica* se presenta en forma rara, al igual que los mitflidos.

Cuatro meses de inmersión (03/05/78-30/08/78)

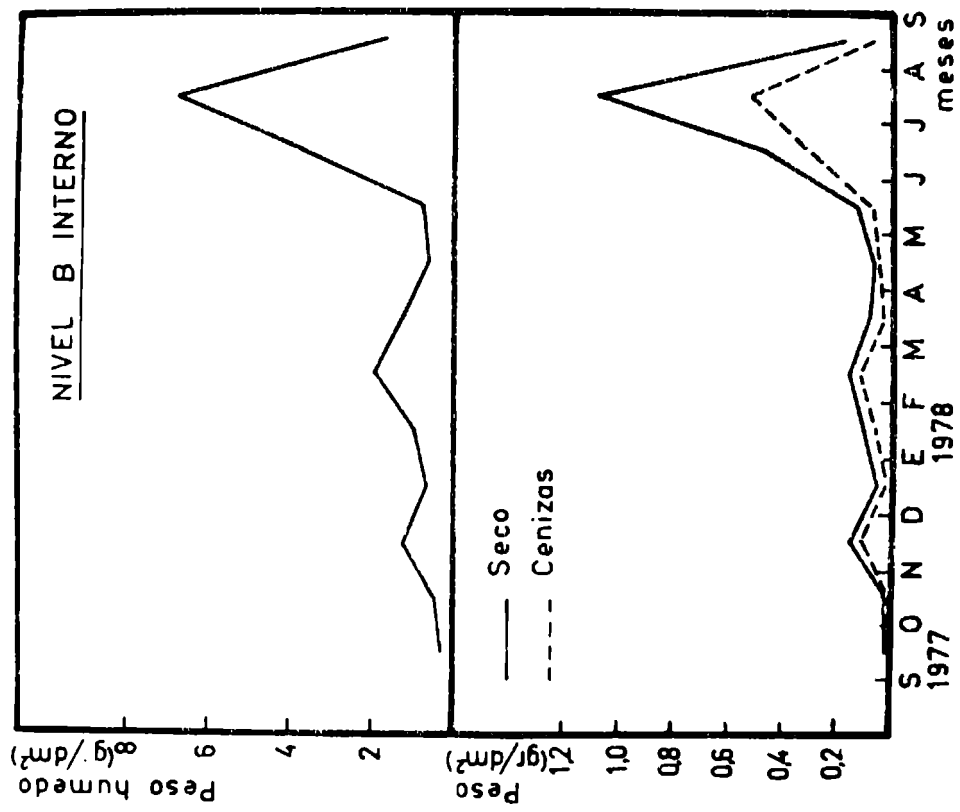
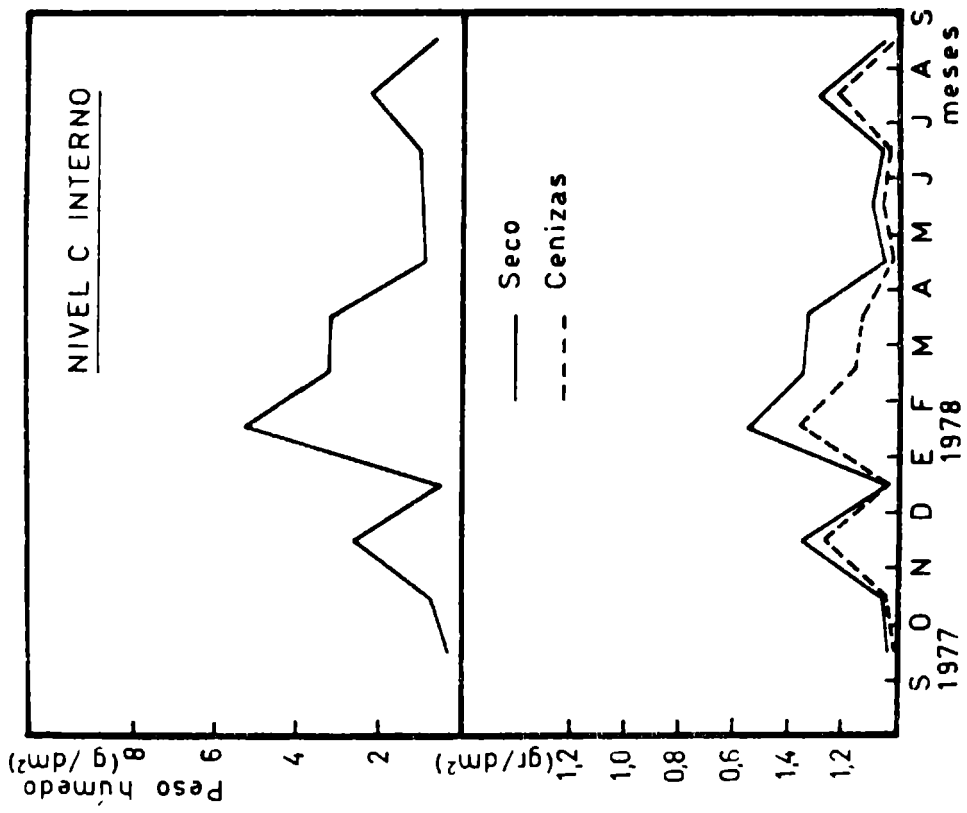
La comunidad presenta una composición similar a la registrada el mes anterior, sin variantes en las especies colonizadoras. El detrito depositado ha permanecido estable.

Nivel B: *Zoothamnium* sp. es el organismo dominante, cubriendo la superficie en forma homogénea. Se observan individuos juveniles de *Mercierella enigmatica* dispersos sobre el panel.

Nivel C: Presentan una composición similar al nivel B, siendo *Zoothamnium* sp. el organismo dominante. *Mercierella enigmatica* se encuentra en forma rara, al igual que otro poliqueto de la familia Spirorbidae.

Nivel D: Aumenta el número de serpúlidos en forma poco significativa, observándose una proporción similar en la colonización de estos últimos con respecto a los espirórbidos.

Durante el primer cuatrimestre la comunidad presenta en su comienzo una película o "film" inicial constituido principalmente por detrito y organismos microscópicos, en particular el ciliado



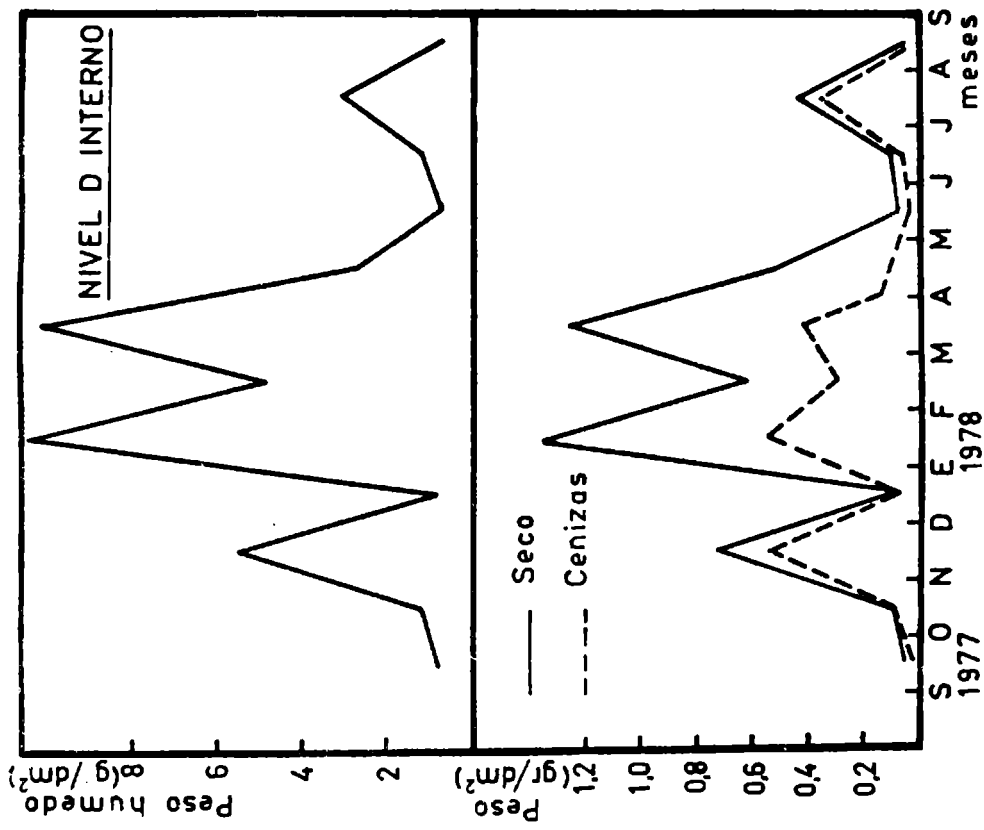


Figura 6.- Fluctuaciones de la biomasa de paneles mensuales internos en cada uno de los niveles de profundidad

Zoothamnium sp. Se observan en forma rara mitílidos y serpúlidos. Luego se produce una etapa que se caracteriza por el dominio de *Mercierella enigmatica* y *Gonothyrea loveni* sobre los otros grupos de organismos. En el último nivel se observa la colonización de la superficie por *Sagartentus bandae*, que se constituye en especie dominante en etapas posteriores.

En el transcurso del segundo cuatrimestre se producen las mayores acumulaciones de organismos sobre los paneles. La evolución de la comunidad durante este período se manifiesta en un aumento en el número de organismos, puesto que los grupos que han colonizado los sustratos en el primer mes se mantienen hasta el final.

Mercierella enigmatica domina ampliamente los niveles superiores, disminuyendo su número hacia el nivel inferior. Ocurre lo inverso con *Sagartentus bandae*, que prevalece en las zonas profundas, reduciendo su número hacia la superficie. Los hidozoos también sufren una gradación en la cantidad de colonias por nivel, aumentando en forma considerable hacia los niveles más profundos. En los paneles con un grado mayor de evolución, se aprecia el desplazamiento de *Gonothyraea loveni* por parte de *Tubularia crocea*. Los briozoos incrustantes nunca llegan a ser dominantes en ninguno de los niveles.

El tercer cuatrimestre se caracteriza por la mínima colonización. Al igual que en el comienzo de la experiencia, *Zoothamnium* sp. es el organismo dominante. Esta merma en la fijación se mantiene hasta el cuarto mes, durante el cual se observa un incremento en la colonización del sustrato por distintos grupos de organismos tales como serpúlidos, mitílidos y campanuláridos.

FLUCTUACIONES DE LA BIOMASA EN LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES

Con la finalidad de determinar las características de las comunidades incrustantes desde un punto de vista cuantitativo, se analizaron los valores de biomasa registrados tanto sobre paneles mensuales como acumulativos. A través de los primeros se obtuvieron los valores de biomasa alcanzados luego de 30 días de inmersión a lo largo de un período anual. De acuerdo al programa de muestreo aplicado en este ensayo, los paneles acumulativos brindaron datos de biomasa de la comunidad a lo largo de tres períodos cuatrimestrales sucesivos de inmersión.

Los estudios realizados en otras áreas portuarias de la pro-

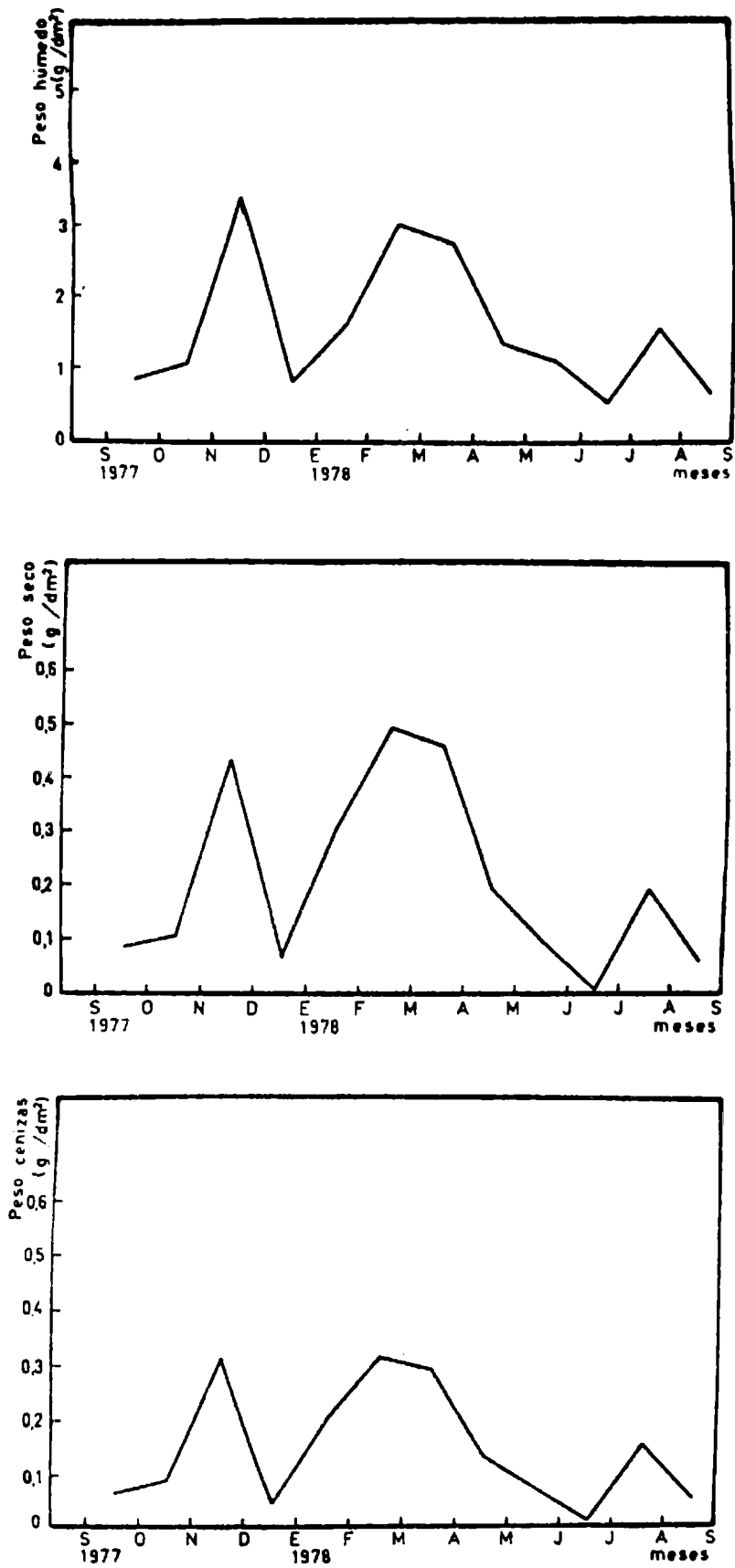


Figura 7.- Fluctuaciones de la biomasa de paneles mensuales externos (promedio de los valores obtenidos en los niveles B, C y D)

vincia de Buenos Aires han indicado claramente la influencia que ejerce la temperatura del agua sobre la biomasa y el grado de complejidad de las incrustaciones en los paneles de tipo mensual (¹, ¹³). Vale decir que durante los períodos de elevada temperatura se registraron los valores máximos de biomasa, mientras que a temperaturas mínimas corresponden valores muy bajos de biomasa y estados poco evolucionados de la comunidad.

Observando los gráficos que relacionan biomasa (expresada en peso seco) con temperatura media del agua (fig. 3 y 4) de los paneles externos e internos, se ve que se producen fluctuaciones en los valores de biomasa que se apartan del esquema observado en otros puertos (puerto de Mar del Plata y Puerto Belgrano). La biomasa correspondiente a los paneles externos (fig. 3) va ascendiendo junto con la temperatura, pero entre diciembre y enero se produce un brusco descenso que no se correlaciona con los valores de la temperatura del agua. Este descenso es real y no es el resultado de promediar los valores de biomasa de los distintos niveles de profundidad. Analizando la figura 5, puede observarse que en cada uno de los niveles queda registrado este descenso en la biomasa.

Este fenómeno se ha debido en parte a que entre noviembre y diciembre se produjo una intensa colonización de *Mercierella enigmatica*, descendiendo bruscamente durante el mes siguiente, para volver a incrementarse durante enero/febrero. Estas fluctuaciones, que han repercutido sobre los valores de biomasa, pueden deberse a circunstancias diversas, entre ellas cambios bruscos, no registrados, en las condiciones ambientales.

A partir del mes de enero, la biomasa aumenta hasta alcanzar sus valores máximos en coincidencia con las máximas temperaturas de febrero/marzo (⁵, ⁶), para luego descender nuevamente junto con la temperatura. Sin embargo, entre julio y agosto se produce un incremento que también resulta inesperado, considerando las bajas temperaturas de esos meses.

Este pico no corresponde a un aumento real de la biomasa, sino que se debe a la gran cantidad de detrito que se acumula en los paneles, como consecuencia de un mayor arrastre de sedimentos por grandes crecidas del río.

El valor máximo de biomasa (expresado en peso seco) en los paneles externos, es de aproximadamente 0,5 g/dm², valor que resulta bajo si se lo compara con los registros en el puerto de Mar del Plata (3,48 g/dm² para 1973-1974 y 6,75 g/dm² para 1976-1977) (¹³).

Analizando la curva de biomasa de los paneles internos en relación con la temperatura (fig. 4), se observa que se produce el descenso ya mencionado entre diciembre y enero. Este descenso queda también registrado en cada uno de los niveles de profundidad (fig. 6). En cuanto al incremento que se observa entre julio y agosto, también se repite en cada uno de los niveles, pero en forma más intensa en

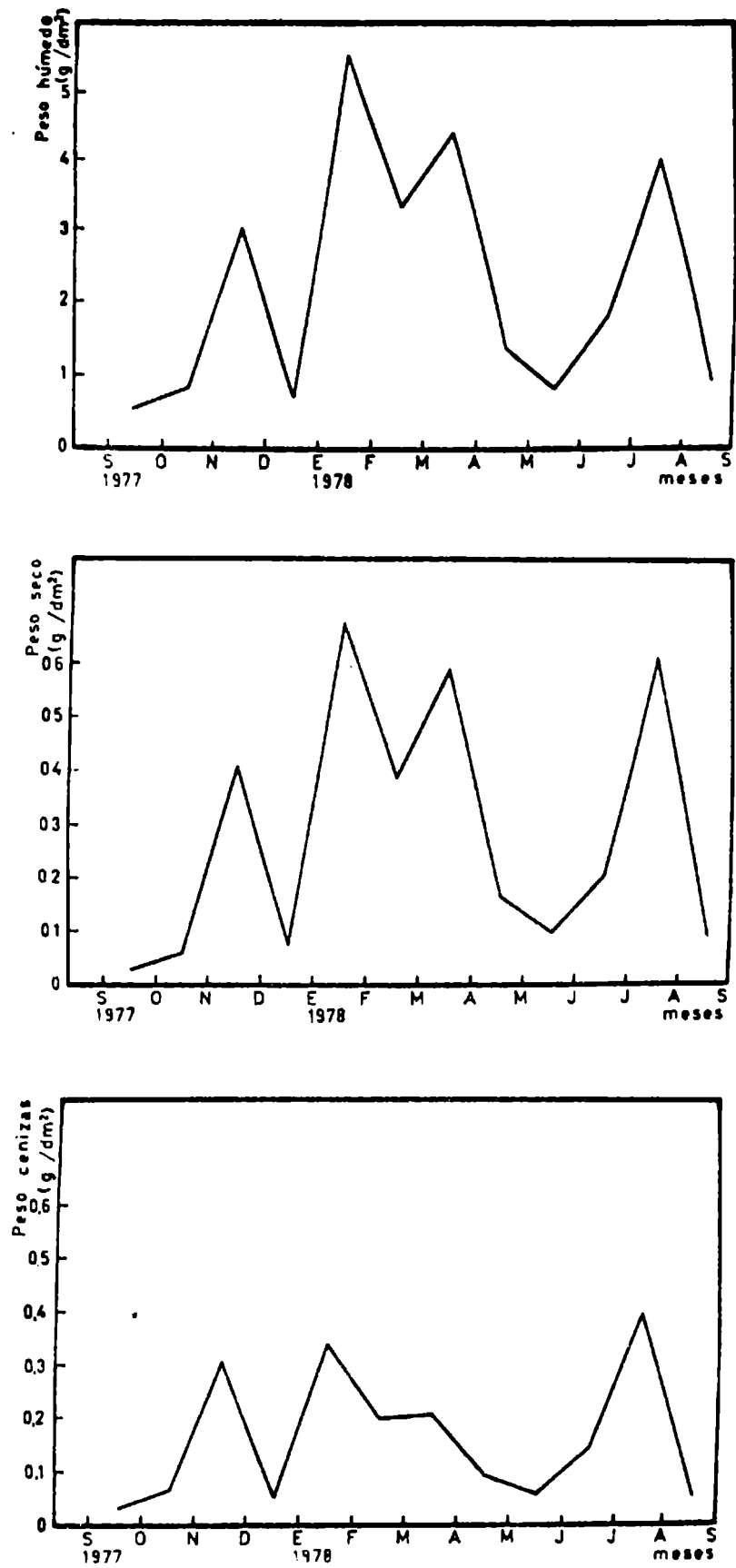


Figura 8.- Fluctuaciones de la biomasa de paneles mensuales internos (promedio de los valores obtenidos en los niveles B, C y D)

el nivel B. Con respecto al valor máximo de biomasa (expresado en peso seco) en los paneles internos, se observa que es levemente más alto que el registrado en los paneles externos (aproximadamente $0,65 \text{ g/dm}^2$ en peso seco).

En cuanto a los paneles acumulativos, en los externos (fig. 9) puede observarse durante el primer cuatrimestre que la biomasa de la comunidad va aumentando paulatinamente hasta llegar a un máximo al tercer mes de inmersión, seguido de un descenso en el cuarto mes. Durante el segundo cuatrimestre se produce un incremento muy importante en la biomasa al segundo mes de inmersión, que culmina con un valor máximo de aproximadamente $5,6 \text{ g/dm}^2$ (peso seco) al completarse el cuatrimestre. En el tercer cuatrimestre el incremento de biomasa es más lento, con un máximo al tercer mes de inmersión y un leve descenso en el último mes.

De los tres niveles de profundidad analizados, el valor máximo de biomasa se obtiene en el panel D durante el segundo cuatrimestre (fig. 11).

En los paneles internos (fig. 10), durante el primer cuatrimestre la biomasa de la comunidad va aumentando en forma paulatina, hasta llegar a un valor máximo al final del período de inmersión. Durante el segundo cuatrimestre, el valor máximo de biomasa se obtiene a los 60 días de inmersión (aproximadamente $6,9 \text{ g/dm}^2$ en peso seco), produciéndose un paulatino descenso durante los dos últimos meses. En el tercer cuatrimestre el aumento de biomasa se produce más lentamente, llegando a un valor máximo al tercer mes de inmersión para luego descender durante el cuarto y último mes.

Al igual que en los paneles externos, el valor máximo de biomasa corresponde al nivel D y se produce durante el segundo cuatrimestre (fig. 12).

El análisis comparativo de los paneles externos e internos indica que no existen mayores diferencias entre ambos.

Según lo observado en el puerto de Mar del Plata y en Puerto Belgrano, la biomasa de paneles acumulativos guarda una relación menos estrecha con el factor temperatura, ejerciendo una influencia directa exclusivamente durante los primeros meses de evolución de la comunidad (^{1,13}). Dado que durante el presente ensayo los paneles acumulativos han permanecido sumergidos por períodos cuatrimestrales, la influencia de la temperatura resulta bastante evidente. Es por ello que en todos los niveles de profundidad estudiados, los valores más altos de biomasa corresponden al período estival, mientras que los mínimos se producen en los meses más fríos.

Cabe señalar que el pico que se registra durante el tercer cuatrimestre responde a una sobrevaloración de la biomasa acumu-

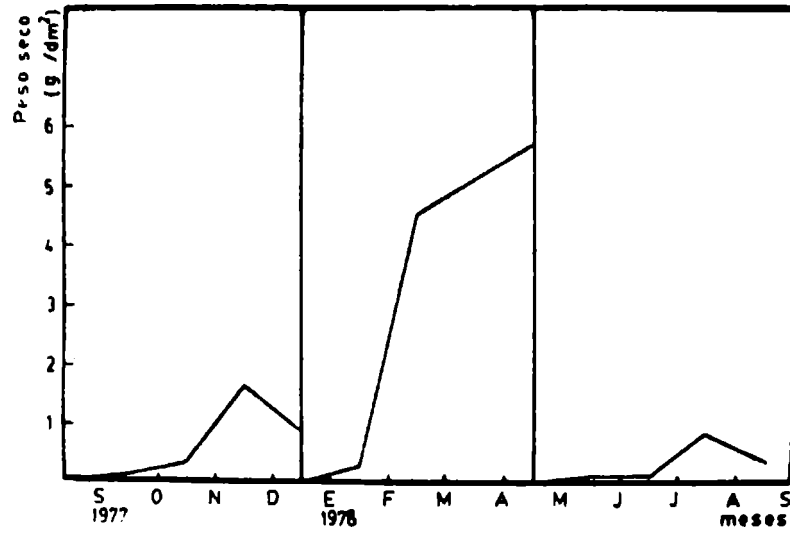


Figura 9.- Fluctuaciones de la biomasa de paneles acumulativos externos (promedio de los valores obtenidos en los niveles B, C y D)

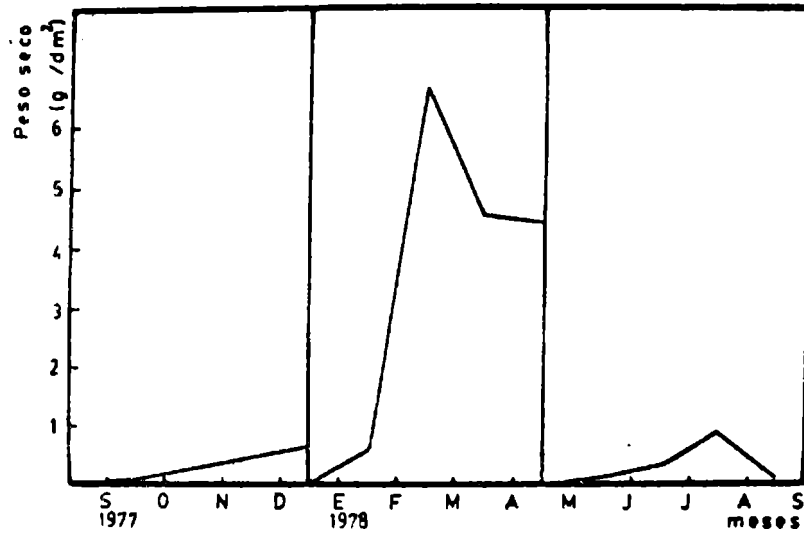


Figura 10.- Fluctuaciones de la biomasa de paneles acumulativos internos (promedio de los valores obtenidos en los niveles B, C y D)

lada, debido a la presencia de abundante detrito depositado durante grandes crecientes del río, ya señaladas anteriormente. Por la metodología empleada resulta imposible separar ambas fracciones en forma adecuada.

Los valores de biomasa obtenidos durante este ensayo sobre paneles acumulativos en períodos cuatrimestrales han resultado notablemente inferiores a los obtenidos en el puerto de Mar del Plata y en Puerto Belgrano en períodos semejantes. Esto no significa que en lapsos más prolongados de inmersión la comunidad no pueda alcanzar valores de biomasa comparables a los otros puertos mencionados.

CONSIDERACIONES GENERALES

La zona de Puerto Quequén se caracteriza por presentar condiciones hidrológicas particulares en virtud de la influencia recíproca que se establece entre masas de agua de origen continental y marino. Estas características de tipo estuarial hacen que se produzcan marcadas variaciones en ciertos factores ambientales, como la salinidad, a lo largo del día y del año (5, 6). Dichas condiciones favorecen, a su vez, el notable desarrollo de las poblaciones locales de *Mercierella enigmatica*, una de las especies de macrofouling más perjudiciales para los sistemas de refrigeración de la central emplazada en la zona.

La calidad de las aguas portuarias, en cambio, resulta superior a la de otros puertos, en virtud del limitado desarrollo industrial alcanzado hasta el momento y el buen sistema de renovación de las mismas.

La comunidad incrustante analizada, si bien presenta características peculiares de la zona, probablemente resulte más afín a la de Puerto Belgrano que a la de Mar del Plata.

Los ciclos de fijación de las principales especies estudiadas permiten tener una idea de las épocas del año en que los organismos colonizan los sustratos artificiales y el grado de intensidad con que pueden hacerlo. A su vez, el análisis paralelo de la fijación en los paneles externos e internos, ha permitido detectar cuales son las especies que encuentran condiciones propicias para su desarrollo en los sistemas de refrigeración. Esta información resulta de especial interés para el régimen que deberá seguir la central termoeléctrica en la aplicación de sistemas de control antiincrustante.

De las especies del macrofouling analizadas, las que podrían encontrarse con mayor frecuencia en los sistemas de refrigeración

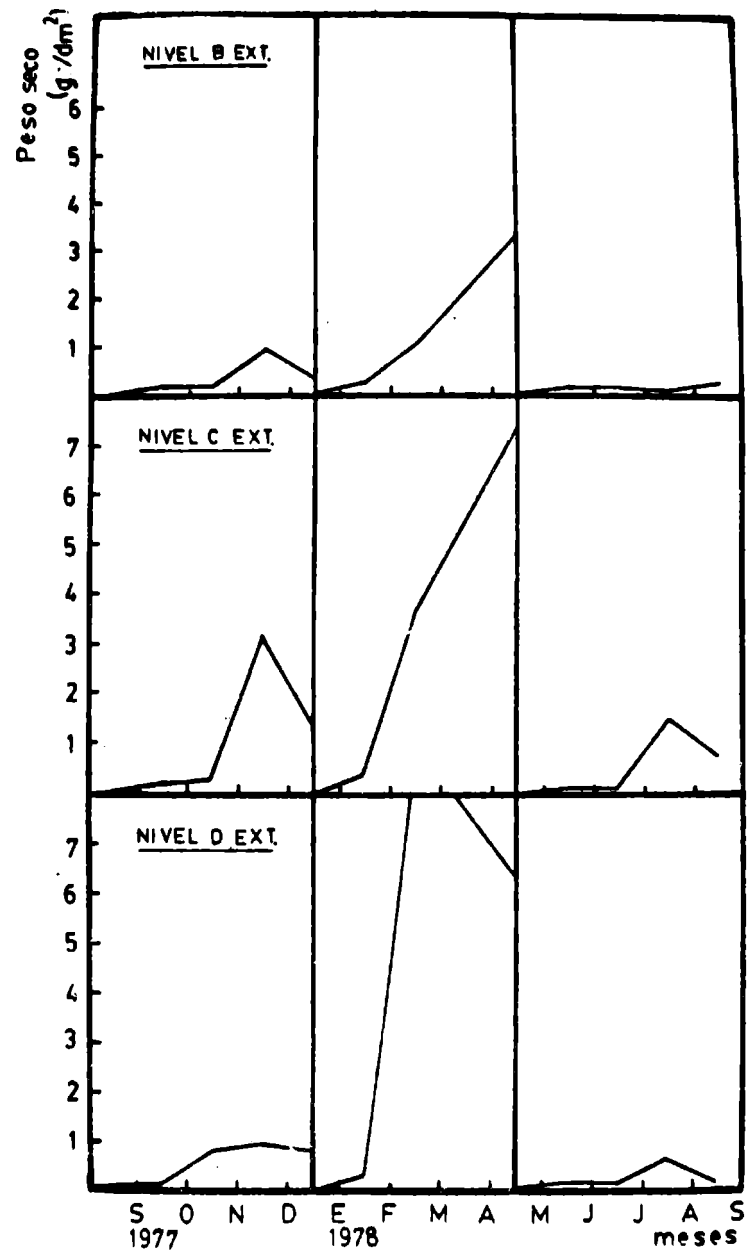


Figura 11

Fluctuaciones de la biomasa de paneles acumulativos externos
 en cada uno de los niveles de profundidad

serían: *Mercierella enigmatica*, *Brachydontes rodriguezi*, *Mytilus platensis*, *Tubularia crocea* y *Gonothyraea loveni*. En términos generales los ciclos de fijación de estos organismos están influenciados por la temperatura del agua, comenzando con el calentamiento de las mismas en primavera y prolongándose hasta su enfriamiento en otoño.

El desarrollo posterior de la comunidad suele estar al margen de las fluctuaciones térmicas del agua. Para el estudio de su evolución en el tiempo se utilizaron paneles acumulativos (⁵, ⁶), ubicados en las zonas ya señaladas.

Haciendo una comparación del desarrollo de la comunidad en los paneles externos e internos, se observa una correlación entre las especies que han colonizado los sustratos, tiempo en que lo lograron y abundancia de organismos en los diferentes niveles de profundidad.

Las diferencias más significativas entre los organismos que han colonizado ambas zonas son:

- la dominancia de *Enteromorpha* spp. en los paneles externos durante gran parte del año, siendo nula en los internos;
- la abundancia de *Sagartentus bandae* en los niveles inferiores internos, no existiendo en los externos;
- el predominio de *Tubularia crocea* en la zona interna, comparada a la dominancia de *Gonothyraea loveni* en el exterior;
- la gran acumulación de *Ciona intestinalis* en los niveles inferiores externos, no encontrándose ningún ejemplar en el interior;
- la relación existente entre *Ciona intestinalis* y *Botryllus schlosseri* como su epibionte en los sistemas externos;
- la presencia de *Balanus amphitrite* en forma rara en los paneles internos, colonizando los externos en forma frecuente durante los meses de enero a marzo.

Considerando las especies más perjudiciales para el normal funcionamiento de la central, como son *Mercierella enigmatica*, *Mytilus platensis* y *Brachydontes rodriguezi*, existe una total correlación en la colonización y desarrollo de estos organismos en los dos lugares elegidos para el ensayo.

El panorama general de Puerto Quequén con respecto a los valores de biomasa registrados sobre los paneles experimentales ha resultado bastante complejo y se aparta, en cierta medida, de lo observado en el puerto de Mar del Plata y en Puerto Beigrano. Ello se debe, fundamentalmente, a los cambios que se producen, tanto en la temperatura como en la salinidad y el aporte de sedimentos du-

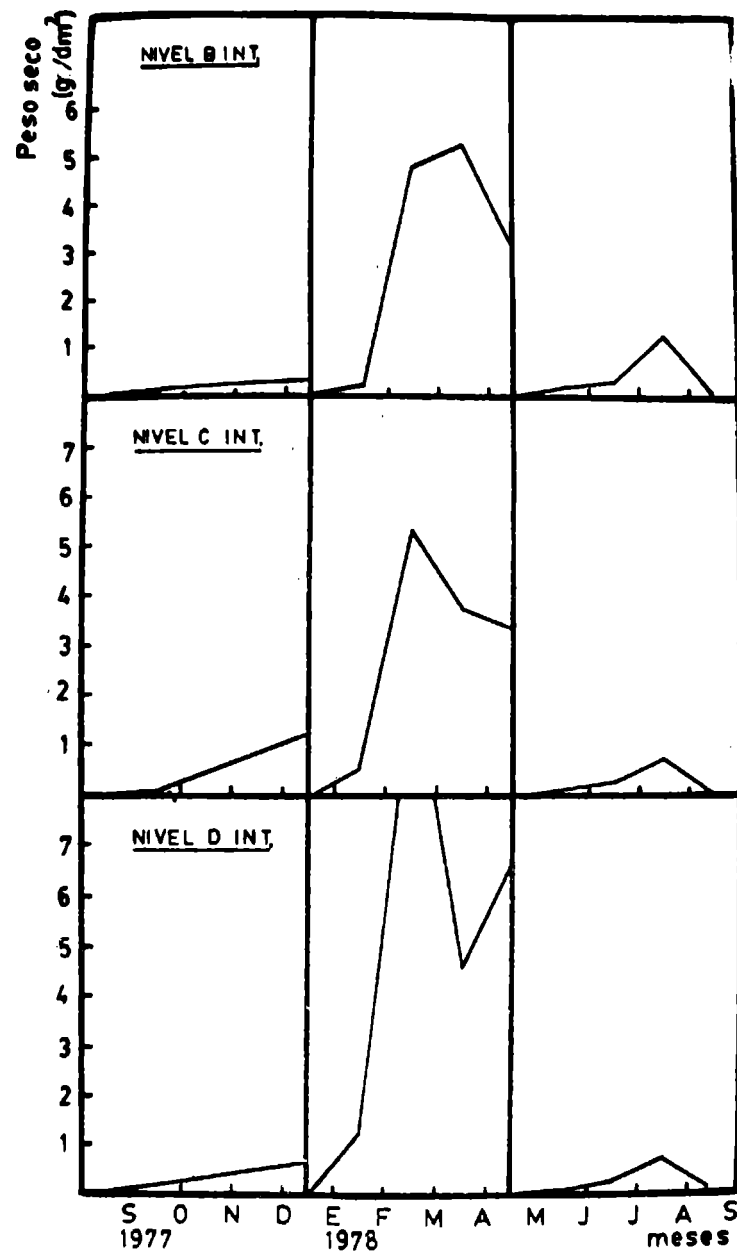


Figura 12:

Fluctuaciones de la biomasa de paneles acumulativos internos en cada uno de los niveles de profundidad

rante períodos de grandes crecientes del río Quequén.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al personal de DEBA, CIDEPINT e INIDEP, que colaboró de diversas formas en el desarrollo del presente estudio; a la Dra. Zulma A. de Castellanos, por sus atenciones y facilidades de trabajo brindadas en la Facultad de Ciencias Naturales y Museo de La Plata; y a la Lic. Victoria Lichtschein de Bastida por su ayuda en la elaboración del manuscrito.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) Bastida, R., 1970.- Las incrustaciones biológicas de las costas argentinas. La fijación mensual en el puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. LEMIT, 4-1970: 1-55.
- (²) Bastida, R., 1971.- Las incrustaciones biológicas del puerto de Mar del Plata, período 1966/67. Rev. Mus. Arg. Csas. Nat. B. Rivadavia, Hidrobiol., 3 (2): 203-285.
- (³) Bastida, R., 1972.- Studies on the fouling communities along Argentine coasts. Proc. 3rd. Int. Congr. Mar. Corros. and Foul. (Gaythersburg, Maryland): 1-17.
- (⁴) Bastida, R., 1978.- Las incrustaciones biológicas (fouling) y su acción de deterioro sobre las estructuras sumergidas. CIDEPINT-Anales: 57-101.
- (⁵) Bastida, R. y G. Brankevich, 1980.- Estudios ecológicos preliminares de las comunidades incrustantes de Puerto Quequén (Argentina). V Congreso Int. de Corrosión Marina e Incrustaciones, 19-23 de mayo de 1980, Barcelona, España; Sección Biología Marina: 113-138.
- (⁶) Bastida, R. y G. Brankevich, 1981.- Estudios ecológicos sobre las comunidades incrustantes de Puerto Quequén (Argentina). I. Características del microfouling. CIDEPINT-Anales: 201-232.
- (⁷) Bastida, R., M.E.T. de Mandri, V.L. de Bastida y M. Stupak, 1980. Ecological aspects of marine fouling at the port of Mar del Plata (Argentina). V Congreso Int. de Corrosión Marina e Incrustaciones, 19-23 de mayo de 1980, Barcelona, Es-

paña; Sección Biología Marina: 299-320.

- (⁸) Bastida, R., E. Spivak, S. L'Hoste y H. E. Adabbo, 1974.- Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. I. Estudio de la fijación sobre paneles mensuales, período 1971/72. Corrosión y Protección, España, 8 (8): 11-31.
- (⁹) Bastida, R. y M. E. Stupak, 1979.- Las diatomeas de las comunidades incrustantes del puerto de Mar del Plata. CIDEPINT-Anales: 91-167.
- (¹⁰) Bastida, R. y M. R. Torti, 1971.- Estudio preliminar de las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano (Argentina). LE-MIT-Anales, 3-1971: 45-75.
- (¹¹) Boltovskoy, E. y A. Boltovskoy, 1968.- Foraminíferos y Tecamebas de la parte inferior del río Quequén Grande, provincia de Buenos Aires, Argentina (sistemática, distribución, ecología). Rev. Mus. Arg. Csas. Nat. B. Rivadavia, Hidrobiol., 2 (4): 127-172.
- (¹²) Servicio de Hidrografía Naval, 1958.- Derrotero Argentino, parte II, H. 202, Público, 373 pp.
- (¹³) Stupak, M. E., R. Bastida y P. Arias, 1980.- Las incrustaciones biológicas del puerto de Mar del Plata (Argentina), período 1976/77. CIDEPINT-Anales: 173-231.
- (¹⁴) Woods Hole Oceanographic Institution, 1952.- Marine fouling and its prevention. U. S. Naval Institute, Annapolis, Maryland, 388 pp.

DISOLUCION Y ADSORCION DE HIDROCARBUROS EN GLICEROL
ESTUDIADA POR CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO

DR. REYNALDO CESAR CASTELLS*,

DR. ELEUTERIO L. ARANCIBIA** Y DR. ANGEL M. NARDILLO***

* Responsable del Area Cromatografía del CIDEPIINT; Profesional Principal de la Comisión de Investigaciones Científicas (CIC)

** Becario de la CIC; Facultad de Ciencias Exactas, UNLP

*** División Química Analítica, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP

SUMMARY*

Hydrocarbon solutes are retained in gas-chromatographic columns containing glycerol as stationary phase by two simultaneous processes: solution in the bulk liquid and adsorption on the liquid/gas interface. The retention volumes of fourteen hydrocarbons were measured in six columns containing different loadings of glycerol on Chromosorb P and at four temperatures in the range 24-34°C. The analysis of the experimental data permitted the obtention of partition and adsorption coefficients, enthalpies, entropies and free energies of solution and adsorption, as well as the bulk solution and surface phase activity coefficients at infinite dilution.

Adsorption at the interface is responsible for most of the alkanes and olefins retention; for aromatics, partition can be more important than adsorption, depending on the size of the substituent chains, and cycloalkanes show an intermediate behaviour. As a consequence, solution thermodynamic properties calculated for alkanes and olefins are affected by larger errors than the corresponding values for aromatics. An error analysis demonstrates that the adsorption thermodynamic properties are more reliable for most of the solutes.

The solutes can be divided in two groups according with the values of their enthalpies and entropies of solution: alkanes and olefins in one group, and aromatics and cycloalkanes in the other. To explain the differences between both groups, a solution mechanism is proposed in which solutes of the first group have the capacity of inducing an increase in the number or size of hydrogen bonded structures. As the formation of hydrogen bonds is an exothermic process, solutes of the first group can exhibit large, negative partial molal enthalpies of solution, in spite of weak solute-solvent interactions. These interactions are stronger for aromatics, but their structures induction capacity is lower; as a consequence, their heats of solution are less negative.

The surface of glycerol behaves as low energy surface towards all the hydrocarbons studied. All of the adsorption thermodynamic properties suggest the picture of a bidimensional gas for the adsorbed phase, with the molecules retaining all their rotational degrees of freedom. In the cases of benzene, toluene and cyclohexane, the films display a very high mobility, indicating that vibrational contributions to the entropy of the adsorbed molecules can not be neglected.

Both the bulk and the adsorbed phase exhibit strong positive deviations from the ideal reference behaviour, as indicated by

the values of the respective activity coefficients. In analogy with other stationary phases of high polarity, there is an excellent correlation between both sets of activity coefficients.

* Castells, R. C., Arancibia, E. L. & Nardillo, A. M.- Dissolution and adsorption of hydrocarbons in glicerol, studied by gas-liquid chromatography. CIDEPINT-Anales, 1982, 195-213.

INTRODUCCION

El estudio de la disolución y de la adsorción de hidrocarburos en solventes polares es interesante desde diversos puntos de vista (1, 2, 3). En primer lugar algunos de estos solventes son empleados en procesos separativos en la industria petroquímica y el conocimiento de los coeficientes de actividad de hidrocarburos de diversas familias a dilución infinita es importante con el fin de comparar las selectividades y capacidades de los diversos solventes y para aplicar métodos de correlación basados en extensiones de la teoría de soluciones regulares (4). En segundo lugar, los solventes polares, especialmente los altamente hidroxilados, constituyen un nexo interesante entre el agua, con todas sus complicaciones y problemas aún no resueltos y líquidos mejor comprendidos, del tipo no asociado; en los últimos años se ha aplicado un gran esfuerzo en el estudio de interacciones soluto-agua, tanto en el seno de soluciones como en interfases (5, 6), fundamentalmente para entender el comportamiento de sustancias biológicamente importantes. Finalmente existía interés en investigar la relación entre las no idealidades de mezclas en fase solución y en interfases, medidas por sus respectivos coeficientes de actividad a dilución infinita (7).

La cromatografía gaseosa es la herramienta ideal para llevar a cabo un estudio de este tipo. Conder, Locke y Purnell (8) han realizado un análisis exhaustivo de todas las fuentes posibles de retención cromatográfica. De este estudio se concluye que, cuando no es factible la adsorción sobre la superficie del soporte sólido y en condiciones de dilución infinita, el volumen de retención neto, V_N , adopta la forma

$$V_N = K_L V_L + K_A A_L \quad (1)$$

en la que K_L es el coeficiente de partición líquido/gas, V_L es el volumen de la fase líquida estacionaria, K_A es el coeficiente de adsorción sobre la interfase líquido/gas y A_L es el área superficial de la fase estacionaria líquida.

Tal como ha sido discutido en otro trabajo (1), los sistemas constituidos por un hidrocarburo, una fase estacionaria altamente polar y un soporte sólido derivado de tierras de diatomeas y no modificado, cumplen todos los requisitos que exige la ecuación (1). Los valores de K_L y K_A pueden obtenerse en la forma originariamente descrita por Martín (9) y a partir de su variación con la temperatura se pueden calcular todas las funciones termodinámicas de solución y adsorción.

En ese trabajo se analiza el comportamiento retentivo de un grupo de hidrocarburos representativos, usando glicerol como fase estacionaria. Algunos años atrás Cruickshank et al (¹⁰) usaron esta fase estacionaria con el benceno como único soluto. Su objetivo era estudiar la influencia de la solubilidad del gas portador en la fase estacionaria sobre el volumen de retención y su conclusión fue que con los gases normalmente empleados se cometía un error despreciable al suponerlos insolubles a temperatura ambiente.

PARTE EXPERIMENTAL

El equipo, técnicas y procedimientos empleados ya han sido descritos (¹, ²). Como gas portador se usó nitrógeno, secado por pasaje a través de una columna conteniendo Tamiz Molecular 5 A. Entre la trampa y el inyector, se intercaló una precolumna, de 0,25 pulgadas de diámetro externo y 50 cm de longitud, rellena con 20 % en peso de glicerol sobre Chromosorb P y sumergida en el mismo baño termostático que la columna analítica.

El glicerol era de la marca Carlo Erba y se lo purificó por percolación a través de una columna rellena con Tamiz Molecular 4 A. Como soporte sólido se utilizó Chromosorb P 60/80, lavado con una mezcla de ácidos clorhídrico y nítrico concentrados. Los rellenos se prepararon por la técnica seca descrita en un trabajo anterior (¹) y los polvos resultantes se empaquetaron por aspiración dentro de tubos de acero inoxidable de 0,25 pulgadas de diámetro externo y 1,5 m de longitud. En la tabla I se reseñan las características de las seis columnas estudiadas.

Los hidrocarburos eran de diversos orígenes, todos de una pureza superior al 99 % y se los usó tal como se recibieron. Los solutos se inyectaban individualmente, acompañados con una pequeña cantidad de metano, por medio de jeringas Hamilton de 10 μ l, tomando muestras de los vapores en equilibrio con el líquido en frascos cerrados y a temperatura ambiente; el tamaño de muestra era del orden de 10^{-2} μ mol, representando la menor muestra compatible con el ruido del instrumento. Para todos los mecanismos de retención posibles se alcanzaba la región en que se cumple la ley de Henry, tal como lo demostró la excelente simetría de los picos.

Se usaron caudales de gas portador de entre 15 y 50 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ de modo de obtener tiempos de retención razonables. Cada columna fue operada a cuatro temperaturas, dentro del rango 24-34°C. Para cada combinación soluto/columna/temperatura, el tiempo de retención empleado en los cálculos era la media de no menos de cuatro inyecciones. Los tiempos de retención ajustados se midieron sobre el papel

Tabla I
Características de las columnas

%	0,325	7,082	9,412	12,09	17,33	19,30
W	10,335	10,826	10,640	10,151	11,700	12,130
V _L	0,0502	0,0563	0,0748	0,0961	0,1377	0,1534
A _L	12400	11800	10500	8910	6420	5510

% porcentaje, peso en peso, de glicerol en el relleno

W gramos de relleno total en la columna

V_L cm³ de glicerol por gramo de relleno, a 25°C

A_L cm² de superficie líquida por gramo de relleno

del registrador, entre el pico de metano y el máximo del pico del soluto.

Las columnas se preacondicionaron pasando a través de ellas un pequeño flujo de nitrógeno, a temperatura ambiente, durante 24 horas.

RESULTADOS

Los volúmenes de retención netos se calcularon en la forma usual ⁽¹¹⁾ a partir de los tiempos de retención ajustados y de las condiciones experimentales. Los gráficos de volumen de retención por gramo de relleno, V_N° , contra porcentaje de fase estacionaria, que no se incluyen por razones de brevedad, demuestran que la retención no puede ser explicada para ninguno de los solutos por un único mecanismo. En consecuencia y por los motivos adelantados en la introducción, analizaremos nuestros resultados en términos de partición y de adsorción sobre la interfase líquido gas.

El volumen de retención neto es afectado por la temperatura de acuerdo con la ecuación:

$$\ln V_N = - \frac{\Delta H_s}{RT} + \text{constante} \quad (2)$$

en la que ΔH_s es el calor de sorción. Para el tipo de sistemas que se está discutiendo, el calor de sorción está relacionado con las entalpías molares parciales de solución (ΔH_K°) y de adsorción (ΔH_A°) por la expresión ⁽¹²⁾:

$$\Delta H_s = \left\{ \frac{V_L}{V_N} \right\} K_L \Delta H_K^\circ + \left\{ \frac{A_L}{V_N} \right\} K_A \Delta H_A^\circ \quad (3)$$

Al realizar un análisis por cuadrados mínimos de los volúmenes de retención obtenidos en cada columna, sobre la base de la ecuación (2) se encuentra que:

- a) los resultados experimentales y los interpolados difieren en un 0,7 % como máximo;
- b) los valores de las desviaciones típicas porcentuales de los calores de sorción, $100 s(\Delta H_s)/\Delta H_s$, oscilan entre 0,5 y 1,5 %;
- c) cuando se grafican los valores de los calores de sorción en contra del porcentaje de fase estacionaria en el relleno, no se

detecta ninguna tendencia, siendo sus desviaciones respecto a la media del mismo orden que su error experimental; este hallazgo no es sorprendente, siendo el comportamiento que podía preverse ⁽¹²⁾ a menos que los calores de solución y de adsorción difirieran en más de 3 Kcal.mol⁻¹.

Los valores de A_L se calcularon siguiendo la propuesta de Martire et al. ⁽¹³⁾, en la forma detallada en una publicación anterior ⁽¹⁾. Para calcular V_L se usó la compilación de Riddick y Bunger ⁽¹⁴⁾ de datos de densidad del glicerol a distintas temperaturas. Los valores de K_L y K_A se obtuvieron determinando por cuadrados mínimos las pendientes de los gráficos de V_N^o/A_L vs V_L/A_L y de V_N^o/V_L vs A_L/V_L respectivamente. Los intervalos de confianza al nivel del 95% se calcularon convencionalmente a partir de las desviaciones típicas de las pendientes y de los factores t de Student correspondientes.

Las energías libres, entalpías y entropías standard se calcularon, respectivamente, por las ecuaciones (4), (5) y (6):

$$\Delta G_k^o = \Delta G_k^o + RT \ln (RT/v_2^o) = - RT \ln K_L + RT \ln (RT/v_2^o) \quad (4)$$

$$\Delta H_k^o = \Delta H_k^o - RT (1 - \eta_2 T) = RT^2 \left\{ \frac{\partial \ln K_L}{\partial T} \right\} - RT (1 - \eta_2 T) \quad (5)$$

$$\Delta S_k^o = (\Delta H_k^o - \Delta G_k^o) / T \quad (6)$$

en las que v_2^o es el volumen molar y η_2 el coeficiente de expansión térmica de la fase estacionaria. Meyer ⁽¹⁵⁾ ha demostrado que las funciones termodinámicas calculadas de este modo corresponden a la transferencia de un mol de soluto desde una fase vapor ideal a la presión de 1 atm a una solución hipotética en la que está con una fracción molar unitaria pero obedeciendo la ley de Henry. En este estado standard particular el soluto sólo experimentará interacciones con el solvente y para comparar éstas con las interacciones soluto-soluto puede emplearse el calor latente de condensación, ΔH_L^o , a condición de que las desviaciones del vapor saturado respecto del comportamiento ideal sean despreciables. Los calores latentes de condensación fueron tomados de la compilación de Dreisbach ⁽¹⁶⁾. En la tabla II se han reunido las propiedades termodinámicas de solución a 25°C; los rangos de confianza para ΔH_k^o al nivel del 95 % se calcularon de acuerdo a la propuesta de Castells ⁽¹²⁾.

Las ecuaciones (7), (8) y (9) se usaron para calcular, respectivamente, las energías libres, entalpías y entropías molares standard de adsorción:

$$\Delta G_A^o = - RT \ln (p^+/\pi^+) K_A \quad (7)$$

$$\Delta H_A^o = RT^2 \left\{ \frac{\partial \ln K_A}{\partial T} \right\} \quad (8)$$

TABLA II
 FUNCIONES TERMODINAMICAS DE DISOLUCION DE LOS VAPORES EN GLICEROL A 25°C

Soluto	K_L	$-\Delta H_k^\circ$ kcal.mol ⁻¹	$-\Delta S_k^\circ$ e.u.	$-\Delta H_L^\circ$ kcal.mol ⁻¹	$-\Delta S_L^\circ$ e.u.	$\gamma^{b,e}$
n-Hexano	1,11 ± 0,16	7,8 ± 1,4	30	7,5	25	1520
n-Heptano	7,14 ± 0,50	9,1 ± 1,9	33	8,7	29	2030
n-Octano	7,14 ± 1,38	10,9 ± 2,3	37	9,9	33	2540
n-Nonano	19,0 ± 3,20	13,2 ± 2,5	43	11,1	37	3110
1-Hexeno	1,44 ± 0,20	7,9 ± 1,3	30	7,4	25	948
1-Hepteno	3,28 ± 0,58	9,0 ± 1,8	32	8,6	29	1380
1-Octeno	8,01 ± 1,57	10,7 ± 2,3	36	9,7	33	1870
Ciclohexano	2,07 ± 0,18	5,4 ± 0,7	21	7,9	26	1250
Metilciclohexano	2,92 ± 0,41	6,8 ± 1,1	25	8,5	28	1890
Etilciclohexano	6,68 ± 1,20	8,6 ± 1,9	29	9,7	32	2930
Benceno	20,4 ± 0,5	6,9 ± 0,3	21	8,1	27	131
Tolueno	30,0 ± 0,3	7,9 ± 0,3	24	9,1	30	297
Etilbenceno	43,2 ± 1,0	8,8 ± 0,4	26	10,1	34	612
n-Propilbenceno	63,5 ± 3,7	10,1 ± 0,8	30	11,0	37	1180

$$\Delta S_A^\circ = (\Delta H_A^\circ - \Delta G_A^\circ) / T \quad (9)$$

donde p^+ es la presión en el estado gaseoso standard y π^+ es la presión superficial en el estado standard adsorbido. Como estado gaseoso standard se adoptó un vapor ideal a $p^+ = 1$ atm y como estado standard adsorbido el propuesto por Kemball y Rideal⁽¹⁷⁾: una fase bidimensional ideal de 6 Angstroms de espesor. En estas condiciones $\pi^+ = 0,068$ dina.cm⁻¹. En analogía con los estudios de disolución, las únicas interacciones que la molécula de adsorbato experimentará en este estado standard serán con la superficie y se podrá comparar interacciones adsorbato-superficie con las adsorbato-adsorbato, a través de los calores latentes de condensación. La tabla III resume los resultados obtenidos para adsorción.

Los coeficientes de actividad en las soluciones infinitamente diluidas se calcularon con la ecuación:

$$\gamma^{b,\infty} = RT / p_1^\circ v_2^\circ K_L \quad (10)$$

en la que p_1° es la presión de saturación del soluto. No se aplicaron correcciones por no-idealidad de la fase vapor dado que a la temperatura y presión de nuestros experimentos la determinación de K_L a partir de mediciones efectuadas en varias columnas introducía en los valores de los coeficientes de actividad una incertidumbre bien superior que dichas correcciones. Para calcular los coeficientes de actividad superficial a dilución infinita se usó la ecuación (7):

$$\gamma_1^{\sigma,\infty} = \frac{RT \exp \{a_1^\circ (\sigma_2^\circ - \sigma_1^\circ) / RT\}}{p_1^\circ (K_L v_2^\circ + K_A a_2^\circ)} \quad (11)$$

en la que σ_2° y σ_1° representan la tensión superficial de la fase estacionaria y del soluto, respectivamente; a_2° y a_1° son las correspondientes áreas superficiales por mol, aproximadas por la relación $a_1^\circ = (v_1^\circ)^{2/3} N^{1/3}$, donde N es el número de Avogadro. Los resultados para ambos coeficientes de actividad pueden leerse en las tablas II y III.

DISCUSION

Estimación de errores

En la tabla IV se han reunido los porcentajes de retención.

Tabla III

FUNCIONES TERMODINAMICAS DE ADSORCIÓN DE LOS VAPORES SOBRE GLICEROL A 25°C

Soluto	$\chi_A \times 5$ cm	$-\Delta H_A^\circ$ kcal.mol ⁻¹	$-\Delta G_A^\circ$ kcal.mol ⁻¹	$-\Delta S_A^\circ$ e.u.	$-\left(\frac{d^2 \ln p}{dT^2}\right)$ e.u.	$\gamma^{0,10}$
n-Hexano	7,13 ± 0,18	6,8 ± 0,4	4,20	8,8	9,2	62,5
n-Heptano	18,9 ± 0,60	7,9 ± 0,4	4,77	10,3	9,3	88,9
n-Octano	49,8 ± 1,6	8,7 ± 0,5	5,34	11,1	9,4	129,0
n-Nonano	133,0 ± 2,0	9,4 ± 0,4	5,93	11,8	9,6	181,0
1-Hexeno	7,44 ± 0,25	6,6 ± 0,4	4,22	7,9	9,1	43,2
1-Hepteno	19,8 ± 0,70	7,6 ± 0,5	4,79	9,6	9,3	62,6
1-Octeno	51,8 ± 1,9	8,6 ± 0,5	5,37	11,0	9,4	91,2
Ciclohexano	6,08 ± 0,24	6,4 ± 0,5	4,10	7,8	9,1	42,7
Metilciclohexano	13,5 ± 0,50	7,2 ± 0,4	4,57	8,7	9,3	64,2
Etilciclohexano	34,9 ± 1,3	7,9 ± 0,5	5,13	9,3	9,4	95,1
Benceno	9,64 ± 0,47	6,2 ± 0,5	4,37	6,0	9,1	14,6
Tolueno	27,5 ± 0,30	7,2 ± 0,3	4,99	7,5	9,2	23,6
Etilbenceno	68,0 ± 0,80	8,1 ± 0,3	5,53	8,6	9,4	35,4
n-Propilbenceno	166,0 ± 3,0	9,1 ± 0,3	6,06	10,5	9,5	57,5

por adsorción interfasial a 25°C en las columnas con mayor y menor concentración de fase estacionaria. Los hidrocarburos estudiados, a excepción de los aromáticos, son muy escasamente solubles en glicerol. Obviamente, la precisión en las propiedades termodinámicas calculadas para un mecanismo dado será más pobre cuanto menor sea la contribución de ese mecanismo a la retención total.

Este efecto se hace notorio al comparar los intervalos de confianza porcentuales para ambos K. En el caso de K_L dicho intervalo es de entre 1 y 5 % para aromáticos, pero se eleva a 14-20 % para el resto de los hidrocarburos; en el caso de K_A , entre 1 y 4 % para todos los solutos, independientemente del tipo. En consecuencia, las funciones termodinámicas de adsorción se determinarán con una razonable precisión para todos los solutos pero el significado de las propiedades de solución de hidrocarburos no aromáticos no deberá ser sobreestimado.

Las desviaciones típicas porcentuales de los calores de sorción oscilan entre 0,5 y 1,5 %; este es un valor sumamente aceptable en términos de precisión cromatográfica (¹⁸). Sin embargo, cuando se calculan los errores de ΔH_k° y ΔH_A° de acuerdo con el método propuesto en una publicación anterior (¹²), se obtienen los siguientes valores:

- en el caso de ΔH_k° entre 3,5 y 8 %, con el mayor valor para benceno;
- entre 1 y 6 % para las entalpías de solución de aromáticos y 14-20 % para el resto de los hidrocarburos.

Estos errores son inherentes al método usado para discriminar entre contribuciones por adsorción y por partición a la retención total, ya que la dependencia de esta última propiedad respecto a la temperatura puede medirse con una precisión muy aceptable. Por supuesto, el método aplicado en el cálculo de los errores de ΔH_k° y ΔH_A° representa el punto de vista más pesimista y los errores reales probablemente sean menores. De todos modos, los investigadores en esta área deben ser muy cautelosos al extraer conclusiones a partir de los valores de sus funciones termodinámicas.

Propiedades de solución

Nuestros valores para las propiedades de solución de alcanos, olefinas y cicloalcanos están afectados por grandes errores. Sin embargo, y sin olvidar la limitación indicada, pueden señalarse algunas interesantes tendencias, de tipo cualitativo, que permiten dividir a los solutos en dos grupos: alcanos y olefinas por un lado y aromáticos y cicloalcanos por el otro.

En primer lugar, los calores molares parciales de solución de los solutos del primer grupo con consecuentemente más negativos que los correspondientes calores de con-

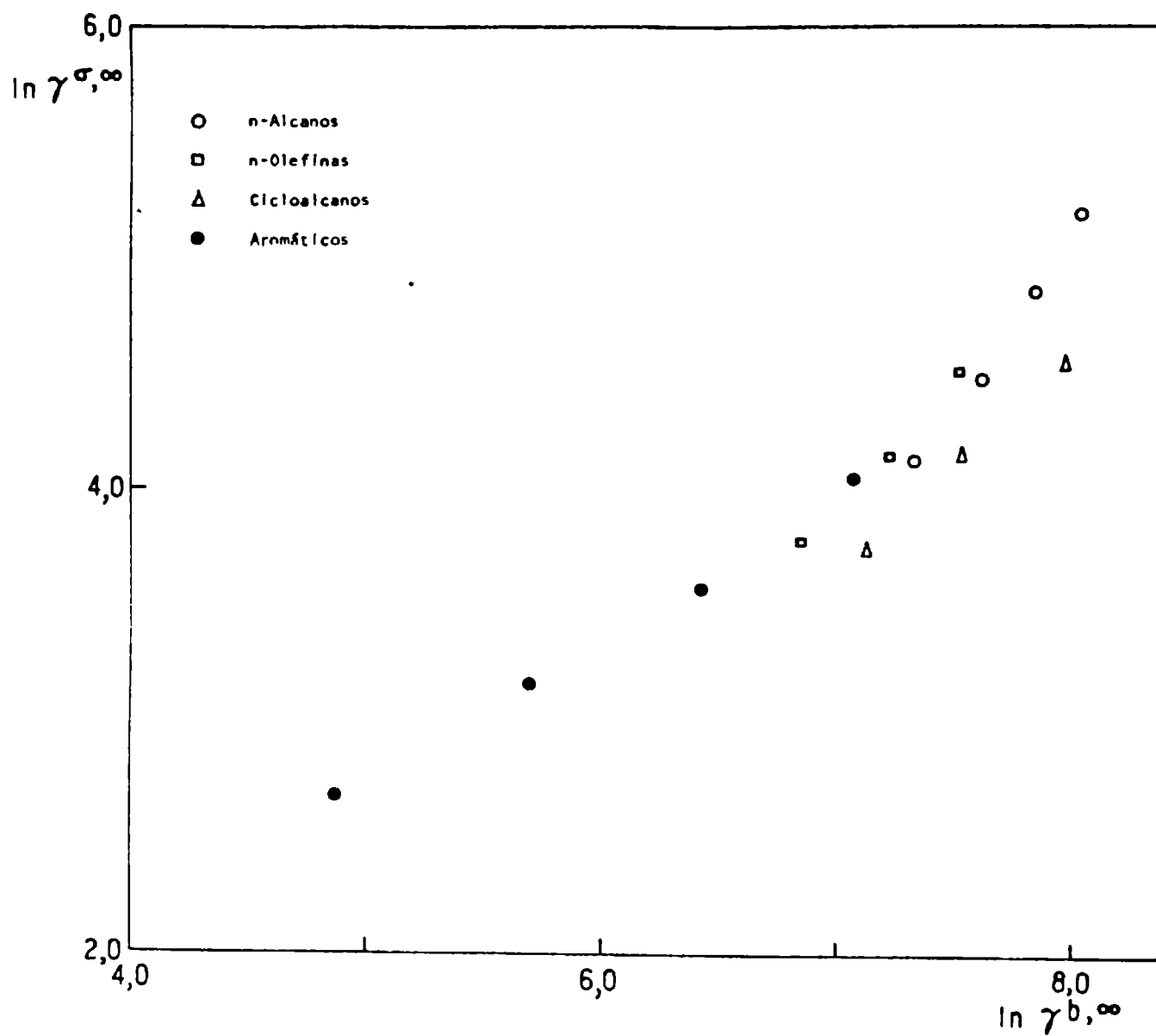


Figura 1

Coefficientes de actividad en solución y superficiales de los hidrocarburos a dilución infinita en glicerol a 25°C

TABLA IV
 CONTRIBUCION PORCENTUAL DE LA ADSORCION
 AL VOLUMEN DE RETENCION A 25°C

Solute	Columna	
	6,325 % w/w	19,30 % w/w
n-Hexano	94,0	69,7
n-Heptano	94,4	71,0
n-Octano	94,3	71,1
n-Nonano	94,0	72,2
1-Hexeno	92,7	64,8
1-Hepteno	93,7	68,1
1-Octeno	94,1	69,5
Ciclohexano	87,9	50,9
Metilciclohexano	91,7	62,0
Etilciclohexano	92,5	64,8
Benceno	54,4	14,4
Tolueno	69,5	24,7
Etilbenceno	79,4	36,1
n-Propilbenceno	86,2	48,7

densación, mientras que lo opuesto ocurre con los solutos del segundo grupo. Para solutos del grupo de los alcanos las interacciones soluto-solvente son aparentemente más intensas que las interacciones soluto-soluto y lo contrario acontecería para solutos del grupo de los aromáticos. Esto está en contraposición con el comportamiento que sería dable esperar sobre la base de estructuras moleculares.

De acuerdo con nuestra elección de estados standard, la diferencia entre la entropía molar parcial de solución (ΔS°) y la entropía molar de condensación ($\Delta S_L^{\circ} = \Delta H_L^{\circ} / T$) es igual al cambio de entropía para la transferencia de un mol de soluto desde el estado de líquido real puro a una solución hipotética en la que está a una fracción molar unitaria pero obedeciendo la ley de Henry. Cuando se computan estas diferencias se obtienen valores negativos para alcanos y olefinas y positivos para aromáticos y cicloalcanos.

El comportamiento de los hidrocarburos de cadena lineal puede interpretarse como un aumento del orden como consecuencia de la disolución. Hacen muchos años desde que Frank y Evans (¹⁹) postularon que las moléculas de agua que rodean a una molécula de soluto forman microregiones congeladas ("témpanos"); la molécula de soluto induce a un aumento en el "orden" total del agua. Las ideas de Frank y Evans han sido motivo de muchas discusiones a lo largo de estos años siendo que en la actualidad son aceptadas, en líneas generales, como una interpretación coherente de hechos experimentales (²⁰, ²¹).

Para las soluciones de hidrocarburos en glicerol podría postularse un fenómeno análogo; el orden sería una consecuencia de un aumento en el número o en el tamaño de estructuras preexistentes, constituidas a través de puentes de hidrógeno. Siendo la formación de uniones de hidrógeno un proceso exotérmico, un soluto capaz de inducir la formación de estructuras en el solvente podría exhibir calores molares parciales de solución altamente negativos a despecho de interacciones soluto-solvente relativamente débiles. Los autores conjeturan que los hidrocarburos de cadena lineal poseen una mayor capacidad para inducir la formación de estructuras que las moléculas cíclicas de aromáticos y cicloalcanos. Las interacciones soluto-solvente podrían ser más intensas para solutos del segundo grupo, pero los del primero podrían, por este mecanismo, exhibir calores molares de solución más negativos.

Propiedades de adsorción

Una comparación de la tercera columna de la tabla III con la quinta columna de la tabla II revela que los calores de adsorción son menos negativos que los correspondientes calores de condensación para todos los solutos estudiados. Esto es una reiteración de un comportamiento ya observado para la adsorción sobre agua (²²,

²³), formamida (¹) y glicoles (², ³), que sugiere que las superficies de estos líquidos altamente polares se comportan como superficies de baja energía frente a vapores no polares.

Siguiendo a Kemball (²⁴), hemos comparado los valores experimentales de las entropías de adsorción con los valores obtenidos suponiendo que el proceso de adsorción consiste simplemente en la pérdida de un grado de libertad traslacional; con este fin se usa la ecuación de Sackur-Tetrode para la entropía de traslación de un gas tridimensional en conjunto con la ecuación de Kemball para la entropía de traslación bidimensional. Los resultados de este cálculo pueden leerse en la sexta columna de la tabla III. Parece existir una coincidencia aproximada entre ambos conjuntos de resultados, sugiriendo la imagen de un gas bidimensional para la fase adsorbida, en la que las moléculas retendrían todos sus grados de libertad rotacional.

- Estimamos que las entalpías de adsorción obtenidas tienen errores de entre 300 y 500 cal.mol⁻¹ y de entre 1 y 2 e.u. para las entropías correspondientes. A despecho y por encima de estos errores, tanto las diferencias entre los calores de adsorción y de condensación por un lado, como las diferencias entre entropías experimentales y teóricas, por el otro, parecen señalar que benceno, tolueno y ciclohexano, en orden decreciente, dan origen a películas de muy alta movilidad, configurando casos de lo que Kemball (²⁵) ha denominado "adsorción super-móvil", en la que no pueden desprejiciarse las contribuciones vibracionales a la entropía de las moléculas adsorbidas.

Coefficientes de actividad

Tanto las mezclas en solución como las existentes sobre la interfase gas/líquido exhiben desviaciones fuertemente positivas en relación al comportamiento ideal, como lo demuestran los valores de los respectivos coeficientes de actividad a dilución infinita. En ambas fases las mayores desviaciones corresponden a alcanos y las menores a aromáticos; olefinas y cicloalcanos muestran un comportamiento intermedio. Dentro de cada familia, las no-idealidades crecen con la longitud de la cadena hidrocarbonada.

En la figura 1 se ha graficado $\ln \gamma^{g,\infty}$ vs $\ln \gamma^{l,\infty}$ usando los valores determinados a 25°C. Si bien existe una tendencia definida de alinear los solutos de cada tipo sobre una recta individual, todos los puntos experimentales podrían alinearse sobre una recta común con un coeficiente de correlación de 0,950. Este comportamiento sugiere que las no idealidades en ambas fases son resultado del mismo grupo de factores y que las interacciones moleculares juegan en superficie un papel análogo que en solución.

Finalmente, el glicerol muestra una elevada selectividad para separar aromáticos del resto de los hidrocarburos, pero su ca-

pacidad es tan baja que se constituye en un solvente sin futuro industrial.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue patrocinado por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires. E. L. A. agradece a la CIC por la Beca de Iniciación otorgada.

REFERENCIAS

- (1) Castells, R. C.- An. Asoc. Quím. Arg., 64, 1, 1976.
- (2) Arancibia, E. L., Catoggio, J.- Chromatogr., 197, 135, 1980.
- (3) Arancibia, E. L., Catoggio, J.- Chromatogr., in press.
- (4) Kumar, R., Prausnitz, J. M.- En "Weissberger: Techniques of Chemistry, Vol.8, Part 1, Solutions and Solubilities". M. R. J. Dack, Editor, J. Wiley & Sons, N. Y., 1975, Chapter V.
- (5) Franks, F.- "Water; a Comprehensive Treatise", Vol. 1-4, Plenum Press, N.Y., 1974.
- (6) Hartkopf, A., Karger, B. L.- Account Chem. Res., 6, 209, 1973.
- (7) Eon, C., Guiochon, G.- J. Colloid Interface Sci., 45, 521, 1973.
- (8) Conder, J. R., Locke, D. C., Purnell, J. H.- J. Phys. Chem., 73, 700, 1969.
- (9) Martin, R. L.- Anal. Chem., 33, 347, 1961; *ibid.*, 35, 116, 1963.
- (10) Cruickshank A. J. B., Gayney, B. W., Hicks, C. P., Letcher, T. M., Moody, R. W., Young, C. L.- Trans. Faraday Soc., 65, 1014, 1969.
- (11) Conder, J. R., Young, C. L.- "Physicochemical Measurements by Gas Chromatography". J. Wiley & Sons, N. Y., 1979, Chapter II.
- (12) Castells, R. C.- J. Chromatogr., 111, 1, 1975.
- (13) Martire, D. E., Pecsok, R. L., Purnell, J. H.- Trans. Faraday Soc., 61, 2496, 1965.
- (14) Riddick, J. A., Bunger, W. B.- "Organic Solvents, Vol. II, Technique of Chemistry". Wiley-Interscience, N. Y., 3rd. ed., 1970.

- (15) Meyer, E. F.- J. Chem. Educ., 50, 191, 1973.
- (16) Dreisbach, R. R.- "Physical Properties of Chemical Compounds".
Advances in Chemistry Series, Vol. 15, 1955; Vol. 22, 1959,
American Chemical Soc., Washington D. C.
- (17) Kemball, C., Rideal, E. K.- Proc. Roy. Soc. London, Ser. A,
187, 53, 1946.
- (18) Ver ref. (11), pp. 166 y 436.
- (19) Frank, H. S., Evans, M. W.- J. Chem. Phys., 13, 507, 1945.
- (20) Shinoda, K., Fujihira, M.- Bull. Chem. Soc. Jpn., 41, 2612,
1968.
- (21) Shinoda, K.- J. Phys. Chem., 81, 1300, 1977.
- (22) Karger, B. L., Sewell, P. A., Castells, R. C., Hartkopf.- J.
Colloid Interface Sci., 35, 328, 1971.
- (23) Karger, B. L., Castells, R. C., Sewell, P. A., Hartkopf, A.-
J. Phys. Chem., 75, 3870, 1971.
- (24) Kemball, C.- Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 187, 73, 1946.
- (25) Kemball, C.- "Advances in Catalysis", Vol. II, Academic Press,
N. Y., 1950, pp. 233.

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD SUPERFICIALES Y EN
SOLUCION EN MEZCLAS DE NO ELECTROLITOS,
ESTUDIADOS POR CROMATOGRAFIA GASEOSA

DR. REYNALDO CESAR CASTELLS*

DR. ELEUTERIO L. ARANCIBIA** Y DR. ANGEL M. NARDILLO***

- * Responsable del Area Cromatografía del CIDEPIINT; Profesional Principal de la Comisión de Investigaciones Científicas (CIC)
- ** Becario de la CIC y Facultad de Ciencias Exactas, UNLP
- *** División Química Analítica, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP

SUMMARY*

When chromatographic retention results from a combination of partition in the bulk stationary phase and of adsorption on the liquid/gas interface, both the partition and the adsorption coefficients of the solute at infinite dilution can be obtained by measuring its retention volumes in a series of columns containing different loadings of the liquid stationary phase on the same solid support. Surface and bulk activity coefficients are thermodynamic parameters that characterize deviations of both phases from the ideal behaviour, and that can be calculated by means of some pure solute properties and of its partition and adsorption coefficients.

A former paper by two french authors carried on these lines claimed that, in spite of large differences between the bulk activity coefficients of several solutes at infinite dilution in thiodipropionitrile (TDPN), there were only minor differences between the corresponding surface activity coefficients. According with these authors, surface activity coefficients were mainly a function of the molecular shape, and the molecular-interactions played a completely different role in the surface than in the bulk. This was quite a curious behaviour, as curious was the fact that while all the bulk mixtures exhibited positive deviations from Raoult's Law, their surface counterparts displayed negative deviations from the ideal reference behaviour.

The present authors have recalculated all the activity coefficients for the aforementioned systems, finding out that the surface activity coefficient experiment solute to solute variations almost as important as those experienced by the bulk activity coefficients. Furthermore, when the logarithm of the surface activity coefficient is plotted against the logarithm of the bulk one, the points split into two straight lines, one for the hydrocarbons and the other for the oxygenated compounds.

Calculations of this type, carried out with the experimental data of the present authors for several hydrocarbons in formamide and three glycols, show an analogous behaviour, with excellent correlation coefficients. All the experimental evidence indicates that the point of view of the french authors is totally erroneous and that the same group of physical factors account for the non-idealities in both phases.

By applying the parallel layer model of Prigogine to the surface phase and the equation of Flory and Huggins for the activity coefficient in the bulk phase, it is possible to calcula-

te the fraction of the number of bulk nearest neighbours that remain as nearest neighbours on the surface. The result is that molecules on the surface of formamide and TDPN have approximately 60 % of the number of neighbours that they have in the bulk, while this value is 50 % for molecules on the surface of glycols.

* Castells, R. C., Arancibia, E. L. & Nardillo, A. M.- Surface and Bulk Activity Coefficients of Non-electrolytic Mixtures Studied by Gas Chromatography. CIDEPINT-Anales, 1982, 215-226.

INTRODUCCION

Ciertas combinaciones soluto/fase líquida estacionaria dan lugar a retención cromatográfica por procesos simultáneos de disolución y de adsorción sobre la interfase gas/líquido. Este efecto, descubierto por Martín (1) en 1961 y luego recopilado por Martire (2), ha sido escasamente usado para estudiar las propiedades de la interfase gas/líquido. Son excepciones el trabajo de Karger y colaboradores sobre las propiedades superficiales del agua (3, 4, 5) y un trabajo de Eon y Guiochon (6) analizando datos experimentales de otros autores en términos de coeficientes de actividad superficial.

Los autores han estudiado una serie de fases estacionarias altamente polares, usando como solutos hidrocarburos de diferentes tipos (7, 8, 9). En sistemas de esta clase el volumen de retención neto por gramo de relleno (V_N) puede expresarse:

$$V_N = K_L V_L + K_A A_L \quad (1)$$

donde V_L es el volumen y A_L el área superficial expuesta por la fase líquida estacionaria por gramo de relleno; K_L es el coeficiente de partición del soluto entre la fase líquida y el gas ($= C^b/C^g$) y K_A su coeficiente de adsorción, igual a la concentración del soluto en exceso en la superficie (en comparación con su concentración en el seno de la solución), dividida por su concentración en la fase gas. Ambos coeficientes pueden determinarse, a través de la ecuación (1), midiendo V_N en una serie de columnas conteniendo diferentes concentraciones de una fase estacionaria sobre un mismo soporte sólido.

El formalismo termodinámico necesario para estudiar el equilibrio entre una fase superficial y una solución fue discutido por Everett (10). Cuando se adopta la convención simétrica para los coeficientes de actividad en ambas fases, el potencial químico del componente 1 en la fase superficial, μ_1^σ , puede escribirse:

$$\mu_1^\sigma = \mu_1^\circ + RT \ln \gamma_1^\sigma x_1^\sigma - (\sigma - \sigma_1^\circ) \bar{a}_1 \quad (2)$$

expresión en la que \bar{a}_1 es el área molar parcial del componente 1 en la superficie, σ y σ_1° representan la tensión superficial de la solución y del componente 1 puro, γ_1^σ y x_1^σ son el coeficiente de actividad superficial y la fracción molar superficial y μ_1° es el potencial químico del componente 1 puro a la temperatura y presión de la solución. Combinando la ecuación (2) con la expresión

bien conocida para el potencial químico del componente 1 en solución en términos del coeficiente de actividad γ^b , Eon y Guiochon demostraron que K_A y K_L están relacionados por la ecuación:

$$K_A = \left(\frac{v_2^\circ}{a_2^\circ} \right) \left\{ \left(\frac{\gamma_1^{b,\infty}}{\gamma_1^{\sigma,\infty}} \right) \exp \left[a_1^\circ \left(\frac{\sigma_2^\circ - \sigma_1^\circ}{RT} \right) \right] - 1 \right\} K_L \quad (3)$$

en la que se ha supuesto una condición de dilución infinita para el soluto 1 en ambas fases durante el experimento cromatográfico, permitiendo así la sustitución de la tensión superficial de la solución, σ , por la tensión superficial de la fase estacionaria pura, σ_2° . Debido a la imposibilidad de medir \bar{a}_1 por experiencias independientes, se le sustituye por a_1° , que es el área molar del soluto puro; v_2° es el volumen molar de la fase estacionaria.

Como γ_1^b está relacionado con K_L a través de ecuaciones muy conocidas en cromatografía⁽¹¹⁾, la ecuación (3) permite calcular el coeficiente de actividad del soluto a dilución infinita, si se dispone de una forma de computar a_1° y a_2° . Siguiendo una aproximación usual en química de superficies, se han calculado dichas áreas usando los volúmenes molares y el número de Avogadro.

En el modelo de capas paralelas de Prigogine y colaboradores⁽¹²⁾, el potencial químico del componente 1 en la fase superficial de una solución regular de moléculas de diferente tamaño que yacen paralelas a la superficie líquido/vapor, está expresado por:

$$\begin{aligned} \mu_1^\sigma = \mu_1^\circ + RT \left\{ \ln \phi_1^\sigma + \left(1 - \frac{1}{r^\sigma} \right) \phi_2^\sigma \right. \\ \left. + \chi_l (\phi_2^\sigma)^2 + \chi_m (\phi_2^b)^2 \right\} - (\sigma - \sigma_1^\circ) a_1^\circ \quad (4) \end{aligned}$$

donde ϕ_i es la fracción de área del componente i , definida por analogía con la fracción volumétrica ϕ_i^b , r^σ es la relación a_2°/a_1° entre las áreas moleculares, y χ es el parámetro de interacción.

El término $\chi_l (\phi_2^\sigma)^2$ toma en cuenta interacciones entre moléculas superficiales, y el término $\chi_m (\phi_2^b)^2$ corresponde a interacciones de moléculas en la superficie con moléculas en el sustrato líquido. En este modelo, mientras una molécula en solución está rodeada por z vecinas inmediatas, una molécula en superficie tiene $(1+m)z$ vecinas inmediatas, lz de ellas en la misma camada y mz en el sustrato líquido subyacente.

Combinando las ecuaciones (2) y (4) y suponiendo que el soluto está en dilución infinita, obtenemos:

$$\ln \gamma_1^{\sigma, \infty} = \ln (1 / r^{\sigma}) + (1 - \frac{1}{r^{\sigma}}) + (m + 1) \chi \quad (5)$$

mientras que para el soluto infinitamente diluido en la fase solución es posible escribir, siguiendo a Flory (13), la expresión:

$$\ln \gamma_1^{b, \infty} = \ln (1 / r) + (1 - \frac{1}{r}) + \chi \quad (6)$$

en la que r es un parámetro de tamaño molecular relativo que puede ser aproximado por el cociente v_2^0/v_1^0 entre volúmenes molares.

CONSECUENCIAS Y APLICACIONES

La literatura no contiene muchos ejemplos de determinación simultánea de K_A y K_L que nos permitan intentar una correlación entre coeficientes de actividad superficiales y en solución. Eon y Guiochon (6) aplicaron la ecuación (3) a los datos experimentales de Chatterjee, King y Karger (5) para clorometanos con agua y a los datos de Pecsok y colaboradores para hidrocarburos y algunos compuestos oxigenados con tiodipropionitrilo (TDPN). En ambos casos hallaron que los coeficientes de actividad superficiales permanecían prácticamente invariables a pesar de considerables cambios en los valores de los coeficientes de actividad en solución. Más aún, mientras todas las soluciones exhibían desviaciones fuertemente positivas respecto de la ley de Raoult, todas las mezclas superficiales mostraban fuertes desviaciones negativas en relación al comportamiento ideal. Su interpretación de estos hechos fue que los coeficientes de actividad superficial dependían principalmente de la forma de las moléculas y que el papel de las interacciones moleculares era diferente en la superficie que en el seno de la solución.

En este trabajo se han recalculado los coeficientes de actividad superficial usando las tablas de Eon y Guiochon para coeficientes de partición y de adsorción y las propiedades de las sustancias puras resumidas en sus tablas II y V. Para los clorometanos en agua se obtuvieron los siguientes valores de $\gamma^{\sigma, \infty}$: 64 para tetracloruro de carbono, 9,0 para cloroformo y 4,1 para dicloroetileno.

En la tabla I de este trabajo se han resumido los resul-

TABLA I

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD EN SOLUCION Y SOBRE LA INTERFASE
GAS-LIQUIDO DE VARIOS SOLUTOS EN TDPN A 25°C

Soluto	γ^b, ∞	γ^σ, ∞
n-Hexano.....	105	14,6
n-heptano.....	156	18,7
Iso-octano.....	191	18,5
2,3-Dimetilbutano.....	85,3	13,2
2-Metilpentano.....	103	14,1
3-Metilpentano.....	90,7	13,7
1-Hexeno.....	44	9,82
Ciclopentano.....	29	8,73
Metilciclopentano.....	49	11,3
Ciclohexano.....	44,6	11,1
Ciclohexeno.....	17,8	7,02
Benceno.....	3,4	3,07
Eter dietílico.....	8,8	3,69
Acetona.....	1,48	0,77
Acetato de etilo.....	3,60	1,24
Metiletilcetona.....	1,85	1,16

tados obtenidos para TDPN, los cuales demuestran claramente que los coeficientes de actividad superficial varían casi tanto como los coeficientes de actividad en solución. Más aún, cuando los datos para TDPN son graficados en la forma de $\ln \gamma^{\sigma, \infty}$ vs. $\ln \gamma^{b, \infty}$ se obtienen dos rectas, una para hidrocarburos (con un coeficiente de correlación de 0,994) y otra para compuestos oxigenados (con un coeficiente de correlación de 0,984). Para ambas familias de sistemas los resultados de Eon y Guiochon pueden obtenerse invirtiendo las tensiones superficiales en el exponencial de la ecuación (3).

Frente a esta fuerte evidencia de la existencia de una correlación entre ambos coeficientes de actividad, los autores han recurrido a sus propios datos experimentales para un mayor número de hidrocarburos con formamida (FA) (7), di y trietilenglicol (DEG y TEG) (8) y etilenglicol (EG) (9). Los resultados se han reunido en la tabla II. Las propiedades de los hidrocarburos se tomaron del trabajo de Dreisbach (15) y las de las fases estacionarias de la compilación de Riddick y Bunger (16).

El comportamiento de los hidrocarburos en estas cuatro fases estacionarias y en TDPN es análogo: los gráficos de $\ln \gamma^{\sigma, \infty}$ en contra de $\ln \gamma^{b, \infty}$ son rectas, con coeficientes de correlación de 0,994 para FA, 0,996 para EG, 0,956 para DEG y 0,946 para TEG.

Este comportamiento sugiere que los mismos factores que son responsables de las no-idealidades para las mezclas en solución, están operando en las mezclas superficiales. Con el objeto de obtener una mejor comprensión de estos efectos, se han calculado los componentes no-combinatoriales de ambos coeficientes de actividad por medio de las ecuaciones (5) y (6). Los valores de χ y de $\chi(1+m)$ fueron omitidos de las tablas de este trabajo por razones de brevedad; el cociente entre ambos valores será una estimación de $(1+m)$ para un par soluto-fase estacionaria dado, o sea la fracción del número de vecinos inmediatos en solución que permanecen como vecinos inmediatos en superficie. Cuando se calculan dichos cocientes se encuentran los siguientes valores medios y límites de confianza (17) a un nivel de confiabilidad de 95 % para $(1+m)$: $0,627 \pm 0,012$ en FA, $0,490 \pm 0,005$ en EG, $0,524 \pm 0,036$ en DEG y $0,526 \pm 0,050$ en TEG. De acuerdo con estos resultados, las moléculas sobre la superficie de TDPN o FA tienen un número de vecinos inmediatos que es aproximadamente el 60 % del correspondiente valor en el seno de la solución y este número cae a aproximadamente 50 % sobre la superficie de los glicoles.

CONCLUSION

Existe una buena correlación para los sistemas estudiados.

TABLA II
COEFICIENTES DE ACTIVIDAD EN SOLUCION Y SOBRE LA INTERFASE GAS-LIQUIDO A 25°C

Fase estacionaria	FA		EG		DEG		TEG	
	γ^b, ∞	γ^d, ∞	γ^b, ∞	γ^d, ∞	γ^b, ∞	γ^d, ∞	γ^b, ∞	γ^d, ∞
SOLUTO								
n-Hexano.....	1240	76,9	598	22,0	110	8,34	67,0	6,18
n-Heptano.....	2220	110	1020	23,6	166	10,5	98,5	7,55
n-Octano.....	3880	163	1730	39,2	250	13,3	143	9,28
n-Nonano.....	6410	230	2850	53,5	372	16,9	208	11,5
Isooctano.....	2280	134	1150	32,8	195	11,6	117	8,15
Ciclohexano.....	492	54,4	253	17,2	50,9	6,40	30,8	4,86
Metilciclohexano.....	914	79,1	542	21,5	79,2	8,10	46,8	5,84
Etilciclohexano.....	1710	188	773	29,7	117	10,4	67,1	7,33
1-Hexeno.....	536	48,0	290	15,9				
1-Hepteno.....	1010	70,4	507	21,6	83,5	7,60	49,5	5,46
1-Octeno.....	1850	103	914	28,6	129	9,69	74,1	6,79
Ciclohexeno.....	222	26,2	128	12,5	26,0	5,03	15,6	3,81
Benceno.....	52,3	15,2	32,3	5,64	6,48	2,90	3,80	2,57
Tolueno.....	102	22,0	61,7	7,90	10,4	4,31	6,01	3,33
Etilbenceno.....	196	32,0	112	10,3	16,2	5,43	9,31	3,80
Isopropilbenceno.....	334	44,7	184	13,4	24,3	6,08	13,7	4,24
o-Xileno.....	176	31,7	107	10,7	15,5	6,09	8,68	4,63
m-Xileno.....	214	33,6	124	11,2	17,6	5,94	9,89	4,30
p-Xileno.....	208	33,9	123	11,2	17,5	5,95	9,85	4,29

entre los coeficientes de actividad en solución y superficiales; las interacciones moleculares juegan el mismo papel en superficie que en solución. No se detectó nada parecido con una dependencia exclusiva de $\gamma^{\sigma, \infty}$ respecto a forma molecular, a pesar de que esta posibilidad no puede ser totalmente excluida hasta que sea estudiado un mayor número de sistemas. El modelo molecular de Prigogine es promisorio para la interpretación de estos sistemas y hasta donde los autores conocen, nunca había sido contrastado contra una cantidad tan grande de datos experimentales.

La cromatografía gaseosa ha demostrado, una vez más, ser una herramienta excelente para el estudio de sistemas de no-electrolitos a dilución infinita, que es la condición en la cual se obtienen conclusiones más interesantes acerca de interacciones moleculares.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue patrocinado por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, E. L. A., agradece a la CIC por la Beca de Iniciación otorgada.

REFERENCIAS

- (¹) Martín, R. L.- Anal. Chem., 33, 347, 1961; *ibid.* 35, 116, 1963.
- (²) Martire, D. E.- In "Progress in Gas Chromatography" (J. H. Purnell, Ed.), pp. 93-120, Interscience, N. Y., 1968.
- (³) Karger, B. L., Sewell, P. A., Castells, R. C. y Hartkopf, A.- J. Colloid Interface Sci., 35, 328, 1971.
- (⁴) Karger, B. L., Castells, R. C., Sewell, P. A. y Hartkopf, A.- J. Phys. Chem., 75, 3780, 1971.
- (⁵) Chatterjee, A., King, J. W. y Karger, B. L.- J. Colloid Interface Sci., 41, 71, 1972.
- (⁶) Eon, C. y Guiochon, G.- J. Colloid Interface Sci., 45, 521, 1973.
- (⁷) Castells, R. C.- An. Asoc. Quím. Arg., 64, 155, 1976.
- (⁸) Arancibia, E. L. y Catoggio, J. A.- J. Chromatogr., 197,

- 135, 1980.
- (9) Arancibia, E. L. y Catoggio, J. A.- J. Chromatogr., en prensa.
 - (10) Everett, D. H.- Trans. Faraday Soc., 60, 1803, 1964; *ibid*, 61, 2478, 1965.
 - (11) Purnell, J. H.- "Gas Chromatography", p. 207, John Wiley & Sons, N. Y., 1967.
 - (12) Defay, R., Prigogine, I., Bellemans, A. y Everett, D. H.- "Surface Tension and Adsorption", Chap. XIII, Longmans, London, 1966.
 - (13) Flory, P. J.- "Principles of Polymer Chemistry", Chap. XII, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953.
 - (14) Pecsok, R. L., de Yllana, A. y Abdul Karim, A.- Anal. Chem., 36, 452, 1964.
 - (15) Dreisbach, R. R.- "Physical Properties of Chemical Compounds", Advances in Chemistry Series, Vol. 15, 1955 and Vol. 22, 1959. American Chemical Society, Washington, D. C.
 - (16) Riddick, J. A y Bunger, W. B.- "Organic Solvents", 3rd. Ed., J. Wiley & Sons, N. Y., 1970.
 - (17) Davies, O. L.- "Statistical Methods in Research and Production", Chapt. 7, 3rd. Ed., Oliver & Boyd, Edimburg, 1957.

NOTA TECNICA

CONTROL DE CARACTERISTICAS DE INHIBIDORES DE
CORROSION POR MEDIO DE ENSAYOS ELECTROQUIMICOS

DR. VICENTE F. VETERE*

* Profesional Principal del CONICET; Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión del CIDEPIINT; Profesor de Química Analítica, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

SUMMARY*

The purpose of this paper is to develop a rapid and precise methodology for the evaluation of characteristics of corrosion inhibitors in pre-established service conditions, which allows to adjust the concentrations in a refrigerating liquid of a thermoelectric central. It is a completely general method, independent of the chemical nature of the metal, chemical composition of the inhibitor or characteristics of the medium.

Seven inhibitors produced by the domestic industry were tested applying potentiostatic and potentiodynamic techniques combined with measures at open circuit.

From the potentiostatic curves, the velocity of attack of the metal was calculated and these results were compared with those obtained measuring the lost of weight. Good correlation was established and the time for the determination was reduced from 30 to 2 days. A top anodic current density of $0,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ was established as a quantitative measure of the effectiveness of the inhibitor.

The measures of the potential at open circuit indicate that for potentials more positives than $-200 \text{ mV vs e.c.s.}$, steel is adequately protected by the inhibitor. The use of this criteria is advisable in the workshop, where usually the only equipment available is a pH-meter to be used in the control of inhibitor dosification.

* Vetere V. F.- Electrochemical tests applied to the control of the characteristics of corrosion inhibitors. CIDEPINT-Anales, 1982, 227/238.

El presente trabajo fue realizado a requerimiento de la Dirección de la Energía de la Provincia de Buenos Aires (DEBA), organismo que contribuyó con su apoyo económico. Se publica con la autorización explícita de su Gerencia de Explotación.

OBJETIVO

El presente estudio se realizó con el objeto de desarrollar una metodología rápida y precisa para evaluar la aptitud de un inhibidor frente a condiciones de servicio pre-establecidas, determinar rápidamente las características de las diferentes partidas o ajustar la dosificación en usina.

Se debe hacer notar que para la aplicación de estas técnicas no es necesario conocer la naturaleza química del inhibidor, del medio o del metal a proteger. De todas maneras, para la realización del ensayo se utiliza un medio de composición conocida y como metal a proteger se emplea hierro.

Para el desarrollo del trabajo se emplean técnicas electroquímicas tales como: a) medidas de potencial a circuito abierto, b) curvas potenciodinámicas y c) curvas potencióstáticas.

Los resultados se comparan con los obtenidos en ensayos de pérdida de peso.

El medio utilizado es en todos los casos una solución acuosa de cloruro de sodio de 6,3 g/l. La temperatura de trabajo es de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, salvo para el ensayo de coagulación que se describe más adelante.

Los inhibidores empleados son productos comerciales (7 muestras) y fueron provistos por la Dirección de la Energía de la Provincia de Buenos Aires, a cuyo requerimiento se efectuó este trabajo. La descripción de los mismos (el número de muestra que se le asigna) y la dosificación aconsejada por el fabricante, se indican en la tabla I.

ENSAYOS REALIZADOS

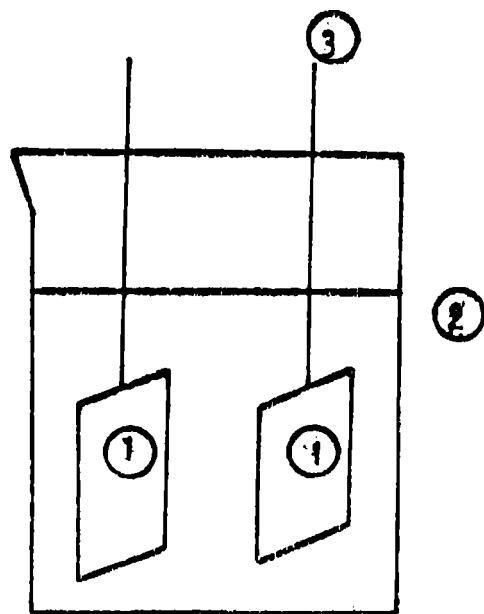
1. Ensayos testigo de pérdida de peso

Las probetas se construyeron con chapas de acero SAE 1010 de $2 \times 3 \times 0,2$ cm, con los bordes libres de rebabas y con los cantos redondeados. Se pulieron con lija n° 600, se desengrasaron con alcohol-éter, se secaron y pesaron. Se sumergieron luego en la solución correspondiente y se suspendieron por medio de hilos de plástico, según se indica en la figura 1.

Al cabo de 60 días se sacaron las probetas del líquido, se

TABLA I
INHIBIDORES ENSAVADOS

Identificación de procedencia	Dosificación del inhibidor
Muestra 1	200 g/l
Muestra 2	5 %
Muestra 3	2 %
Muestra 4	1 %
Muestra 5	3 %
Muestra 6	3 %
Muestra 7	3 %



Referencias:

1. Probeta
2. Vaso de vidrio de 400 ml
3. Soportes de plástico

Figura 1

eliminan los productos de corrosión adheridos con un paño de fibra plástica, se lavaron con agua, luego con alcohol-éter, se secaron y pesaron.

Los resultados promedio de triplicados, expresados en pérdida de peso absoluta y en pérdida en miligramos por cm^2 y por año se indican en la tabla II.

TABLA II

Muestra n°	Pérdida total g	Pérdida en $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$
1	0,0001	0,05
2	0,0114	6,0
3	0,0342	17,0
4	0,2944	149,2
5	0,0495	22,6
6	0,0563	28,5
7	0,006	3,0

Por el grado de corrosión observado, las muestras 1 y 7 presentan un ataque despreciable, las número 2 y 3 un ligero ataque,

5 y 6 regular ataque y la 4 un deterioro muy pronunciado.

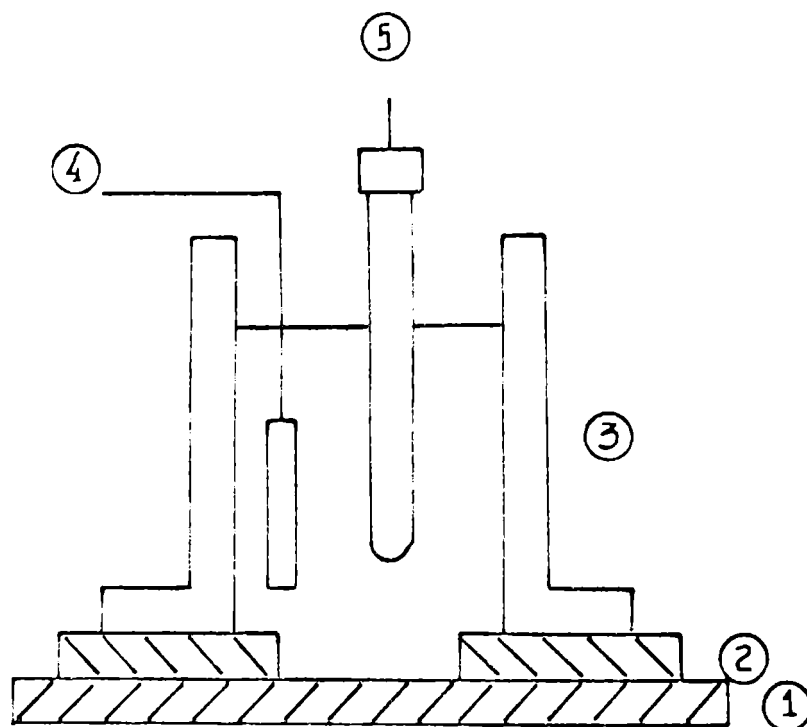
2. Ensayos electroquímicos

Como *electrodo de trabajo* se utilizaron chapas de acero SAE 1010 de 10 x 40 x 0,2 cm, pulidas con lija n° 600 y desengradadas con tricloroetileno.

El área expuesta fue un círculo de 1,7 cm de diámetro y el resto de la lámina se enmascaró con láminas de plástico autoadhesivo.

Para contener el líquido se fijó sobre la máscara un tubo de cloruro de polivinilo (PVC) de 5 cm de diámetro y 10 cm de altura, utilizando un adhesivo epoxídico.

Como contraelectrodo se utilizó una chapa de acero inoxidable de 1 x 10 x 0,1 cm y como electrodo de referencia uno de calomel saturado. El esquema del conjunto aparece en la figura 2.



Referencias:

1. Chapa de acero (electrodo de trabajo)
2. Máscara de plástico
3. Tubo de plástico
4. Contra-electrodo
5. Electrodo de referencia

Figura 2

En el sistema así preparado se colocaron las soluciones a ensayar y se dejaron en contacto dos días, sin agitación. Transcurrido ese tiempo se realizaron las siguientes determinaciones:

a) *Medida del potencial de reposo*

Se realizó la medida por medio de un voltímetro de alta impedancia (tipo pH-metro), con condiciones de circuito abierto. Los resultados promedio pueden verse en la tabla III.

b) *Curvas potencioestáticas*

Se realizaron a partir del potencial de reposo en el sentido anódico, con incrementos de potencial de 25 mV y hasta un sobrepotencial de 150 mV. A partir de los 50 mV se establece una corriente límite que se toma como criterio de velocidad de ataque. Los resultados, expresados en términos de densidad de corriente y en $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$, aparecen en la tabla III.

Como puede apreciarse, la pérdida de material, calculada a partir de los ensayos de pérdida de peso (tabla II) concuerda satisfactoriamente con los valores obtenidos a partir de las medidas de densidad de corriente anódica (tabla III).

c) *Curvas potenciocinéticas*

Se realizaron a partir del potencial de reposo, con una velocidad de barrido de $4 \text{ mV} \cdot \text{seg}^{-1}$ en el sentido anódico. En la figura 3 pueden observarse las curvas obtenidas.

Este tipo de curvas da una idea cualitativa del comportamiento de los distintos inhibidores, observándose que las que exhiben mejores características son las muestras 1 y 7, siguen luego 2 y 3, después 5 y 6 y finalmente la n° 4.

3. *Ensayos a altas temperaturas*

Se efectuaron los siguientes:

a) *Pérdida de peso*

Se determinó la pérdida de peso luego de 60 días, con ciclos de calentamiento de 8 horas a 85°C por día. No se obtuvieron diferencias sustanciales con respecto a los registrados a temperatura ambiente.

b) *Ensayo de coagulación*

Se realizó calentando a 85°C en ciclos de 8 horas, durante 5 días. Sólo coaguló la muestra 6, al cabo de una hora de calentamiento.

Por no disponer de otras muestras que presentaran este fenómeno no resultó posible definir un tiempo de ensayo menor al de 5

TABLA III

Muestra n°	Potencial de reposo mV vs e.c.s.	i_1 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	i_1 mg Fe $\cdot\text{cm}^{-2}$ $\cdot\text{año}^{-1}$
1	- 112	0,007	0,06
2	- 250	0,7	6,4
3	- 308	2,0	18,0
4	- 574	16,5	151,0
5	- 500	4,8	25,6
6	- 500	3,2	29,3
7	- 180	0,4	3,3

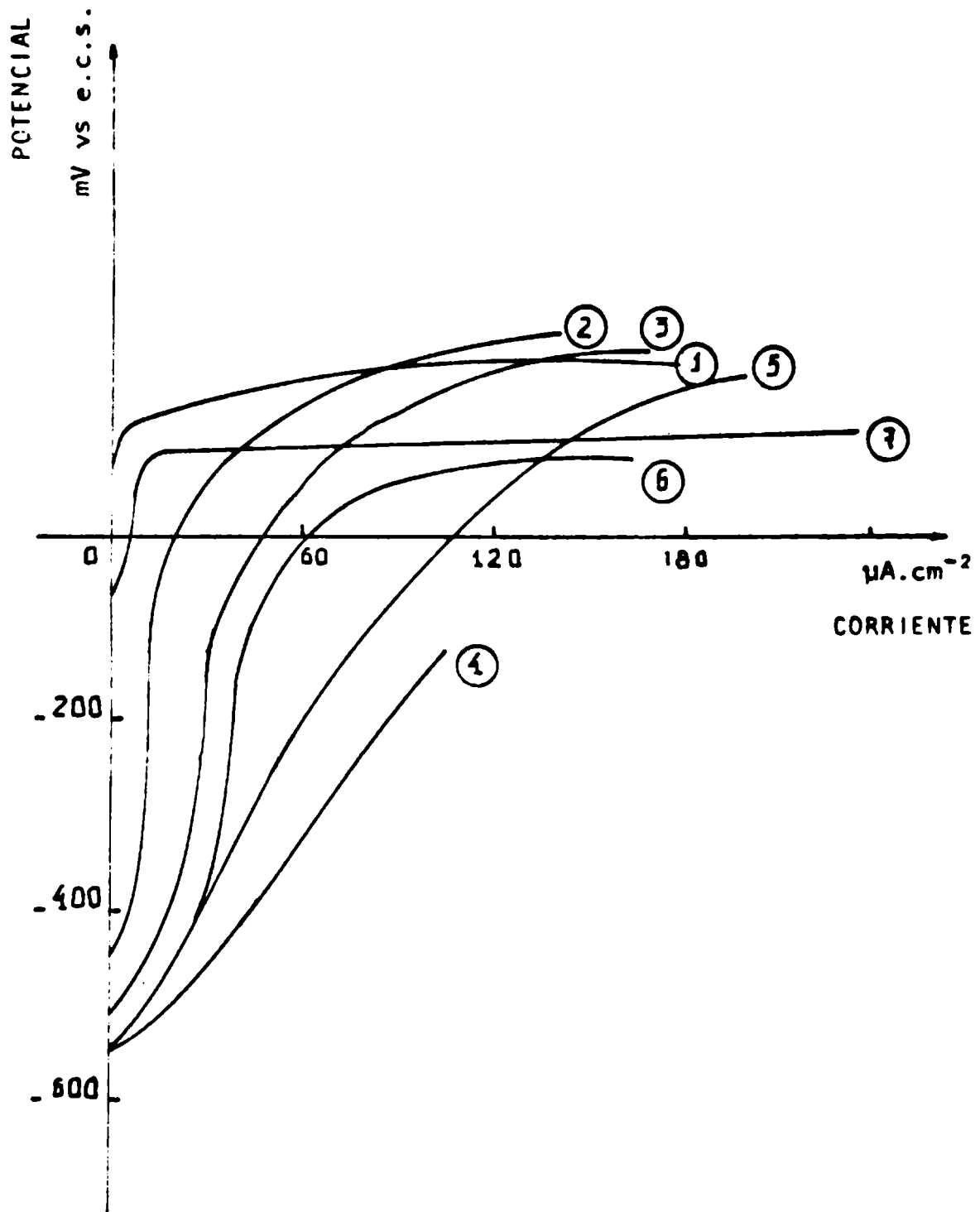


Figura 3

días inicialmente propuesto.

CONCLUSIONES

Los métodos que se proponen para evaluar la aptitud de los inhibidores para circuitos de refrigeración son: a) medidas del potencial de reposo; b) curvas potencioestáticas.

La medida del potencial de reposo da una información cualitativa del comportamiento del inhibidor. De acuerdo con las experiencias realizadas, este potencial no debe ser inferior a los -200 mV vs e.c.s. A valores más negativos la protección es deficiente. Este ensayo puede utilizarse en las usinas para controlar la concentración de inhibidor en el agua de refrigeración.

Las curvas potencioestáticas dan una medida cuantitativa, comparable a la que se obtiene por ensayos de pérdida de peso. Para considerar que un inhibidor actúa correctamente, la densidad de corriente límite anódica no debe superar los $0,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Este ensayo es particularmente útil para evaluar el poder inhibidor de diferentes muestras presentadas en una licitación y controlar la calidad del producto adjudicado, en el momento de su recepción. Estos ensayos se realizan en el breve lapso de 2 días.

BIBLIOGRAFIA

Frauenhofer, J. A.- Concise Corrosion Science. Portcullis Press, England, 1977.

Fontana, M. G. & Greene, N. D.- Corrosion Engineering. McGraw-Hill, N. Y., 1967.

Bockris, J. O. & Reddy, A. K.- Modern Electrochemistry. Plenum Press, N. Y., 1970.

Vetere, V., Popovsky, C. y Carbonari, R.- Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 12 (5)27-39, 1981.

**INTRODUCCION AL ESTUDIO DE LAS
PINTURAS ANTICORROSIVAS AL AGUA**

ING. QUIMICOS ALBERTO C. AZNAR* Y RICARDO A. ARMAS**

- * Responsable del Area Propiedades Fisicoquímicas de Películas de Pintura; Profesional Principal del CONICET
- ** Profesional Asistente del CONICET

SUMMARY*

Emulsion anticorrosive paints used for steel protection include in its composition water like solvent.

The solvents usually employed in paint technology have a high degree of pollution and elevated costs. For this reason in these paints they were replaced by water.

Emulsion paints can be easily applied by brush or roller as soon as by immersion methods. Water is also employed for dilution and for cleaning the implements used for application, with a significative costs reduction.

From the technological point of view two aspects can be considered in relation with the use of water-soluble anticorrosive primers. Firstly, during application and drying must not produce oxidation of the metallic surface; secondly, it is necessary to obtain stable formulations to avoid alterations during storage (reactions between pigments and binders, modifications of pH or viscosity, rupture of the emulsion, etc.).

The dry film will have similar characteristics to those obtained with products based on oils or resins solubles in organic solvents. These properties are fundamentally good adhesion, flexibility and low permeability of the coat.

The paints studied in this work were prepared in laboratory, employing corrosion-inhibitive pigments. Binders were prepared with emulsions of acrylic and vinyl resins, plasticized with emulsified alkyd resins. Different resin/plasticizer ratios were employed to establish this influence over flexibility and adhesion of the film formed.

Different tests were performed to establish the physical and mechanical characteristics of the coat (water resistance, washability, elongation, adhesion, etc.).

Corrosion inhibitive properties were evaluated by outdoor exposure in different service conditions (industrial and marine environment) and the results were compared with those obtained with accelerated methods as salt fog test and exposition in temperature and high humidity cabinet.

Other variable studied was surface preparation. Steel plates SAE 1010 were used, pickling, phosphating and sandblasting them to degree Sa 2¹/₂ (SIS 05 59 00-67). The influence of the use of vinyl wash-primer was also considered.

Different finishing coats were employed: synthetic enamel,

polyurethanic paints, hypalon and emulsified acrylic products.

From the results obtained it is possible to establish a good correlation between outdoor exposure in the marine environment and the salt fog test. Paint behaviour was determined fundamentally by binder properties and barrier effect due to the high thicknesses of the systems employed.

* Aznar, A. C. & Armas, R. A. - Introduction to the study of water emulsion anticorrosive primers. CIDEPINT-Anales, 1982, 239-259.

INTRODUCCION

Si bien la utilización de pinturas emulsionadas data de más de 30 años, las formulaciones desarrolladas han estado destinadas fundamentalmente a uso decorativo en interiores. Actualmente existen también en el mercado productos para exterior.

En este trabajo se consideran las pinturas emulsionadas para la protección anticorrosiva del acero. Con respecto a los productos sintéticos convencionales, la diferencia más significativa radica en el hecho de que se reemplazan disolventes costosos y de grado de contaminación elevado, por agua.

Las pinturas se preparan en forma de una emulsión de alta viscosidad, que se diluye con agua, pudiendo ser aplicadas con facilidad por medio de los instrumentos usuales (pincel, rodillo, etc.) y también por inmersión. Todo el instrumental puede ser limpiado con agua, lo que reduce costos y resultan además menos agresivas para los operarios, especialmente cuando se trabaja en ambientes cerrados y con poca ventilación.

Una emulsión es un sistema heterogéneo formado por dos líquidos no miscibles entre sí; tienen dos fases líquidas, una denominada fase continua y la otra es la fase dispersa.

De acuerdo con la naturaleza de estas fases, se distinguen dos tipos de emulsiones: cuando un aceite u otro material orgánico constituye la fase dispersa, se trata de una emulsión del tipo O/W (aceite en agua); si el agua forma la fase dispersa, se trata de una emulsión W/O (agua en aceite).

El sistema tiene un tercer componente fundamental que es el agente emulsivo, que tiene dos funciones principales: una es la de reducir en gran medida la tensión superficial entre las dos fases del sistema y otra, estabilizar la emulsión al producir una unión entre la fase dispersa y la continua. En la práctica estos efectos se traducen en una marcada reducción del trabajo necesario para lograr la emulsificación, lográndose emulsiones con mayor proporción de fase dispersa y menor tamaño de gota.

Con respecto al desarrollo de pinturas anticorrosivas al agua, se deben tener en cuenta dos aspectos desde el punto de vista tecnológico. En primer lugar, durante la aplicación y secado, el medio acuoso no debe producir oxidación del metal de base, generalmente acero; en segundo lugar, se deben lograr formulaciones con buena estabilidad, para que no se produzcan alteraciones durante el almacenamiento (se debe evitar reactividad con los pigmentos, modificaciones del pH o de la viscosidad, etc.).

Al producirse la evaporación del agua, una vez aplicadas, la película deberá ser lisa y homogénea y poseer propiedades de resistencia similares a las que se obtienen con productos elaborados por disolución de aceites y/o resinas en disolventes alifáticos o aromáticos (buena adherencia al sustrato, dureza, elasticidad, baja permeabilidad, etc.).

La elección de los aditivos a incorporar (emulsionantes, espesantes, agentes antiespuma) debe ser cuidadosa, para no afectar las propiedades mencionadas más arriba.

En este trabajo se han estudiado formulaciones de pinturas anticorrosivas al agua elaboradas con pigmentos inhibidores de la corrosión y con pigmentos cubrientes (dióxido de titanio); el vehículo está constituido por emulsiones de naturaleza acrílica o vinílica, con el agregado de una emulsión de resina alquídica. Esta última cumple la función de plastificante de las resinas citadas en primer término y por su carácter altamente polar mejora la adhesión a la superficie ferrosa.

PREPARACION DE LOS VEHICULOS

Como base para la preparación de los vehículos a utilizar en las formulaciones anticorrosivas, se emplearon dos tipos de emulsiones de resinas, una acrílica y otra vinílica. Las características generales de dichas emulsiones son las siguientes:

Resíduo seco.....	50 %
pH.....	7,5-8,0
Diámetro de partícula.....	0,1-0,2 μm
Densidad.....	1,08 g.cm^{-3}

Estas emulsiones, aplicadas sobre una superficie no absorbente, forman una película de buen brillo y dureza y de elevada resistencia al agua. Su flexibilidad es baja y no cumplen el ensayo de elasticidad de la norma IRAM 1109 (cuarteo por doblado sobre mandril de 6 mm de diámetro, después de 4 días de secado). Ensayadas por medio de la técnica al corte, presentan poca adhesión.

Como plastificante, a fin de eliminar los inconvenientes mencionados, se utilizó una resina alquídica emulsionada, con lo cual se mejoró flexibilidad y adhesión y se lograron las características de dureza y resistencia al agua exigibles para una pintura destinada a la protección anticorrosiva del acero.

La emulsión alquídica se preparó empleando un molino coloidal Lilliput de 7000 rpm. Se partió de una resina alquídica en só-

lución al 65 % en tolueno-aguarrás y de una solución jabonosa neutra de morfolina. La operación se comenzó a 100°C, y luego de 5 o 6 recirculaciones, manteniendo la temperatura a 80-85°C, se logra una adecuada fluidez y tamaño de gota adecuado (inferior a 1 µm); la viscosidad final de la emulsión es de 5 poise a 20°C. En estas condiciones puede reducirse la viscosidad incorporando agua con simple agitación.

El empleo de este plastificante externo permite la obtención de un vehículo al cual pueden incorporarse sin dificultad pigmentos anticorrosivos, tanto de tipo básico como solubles.

Para lograr una correcta relación resina/plastificante, se incorporaron diferentes cantidades de emulsión alquídica a las emulsiones acrílica y vinílica. Dichas relaciones se indican en la tabla I.

TABLA I.- RELACIONES RESINA/PLASTIFICANTE

Acrílicas plastificadas con resina alquídica	Vinílicas plastificadas con resina alquídica
AA-5	VA-5
AA-10	VA-10
AA-15	VA-15

En dicha tabla la primera letra corresponde a la resina de la emulsión de base (acrílica, A o vinílica, V) y la segunda a la utilizada para plastificar (alquídica, A); los números corresponden a la concentración de esta última (5, 10 y 15 %). Dichas letras identifican a los seis vehículos empleados.

Para la preparación de los vehículos se emplearon, como ya se expresó anteriormente, agentes tensioactivos filmógenos, humectantes, espesantes, preservadores y agentes antiespuma, en las proporciones que se indican en la tabla II, con el objeto de favorecer la coalescencia entre las partículas y lograr así una película homogénea y lisa, que pueda formarse aún a baja temperatura.

Los vehículos preparados deben tener además buenas propiedades de humectación a fin de permitir una adecuada dispersión de los pigmentos a incorporar, logrando además pinturas con buenas condiciones de aplicabilidad y nivelación y que no tengan asentamiento o ataque microbiano durante el almacenamiento.

ENSAYOS PRACTICADOS SOBRE LOS VEHICULOS PREVIO A LA PREPARACION DE LAS PINTURAS

Sobre los vehículos preparados se realizaron determinaciones de resistencia al agua, a la abrasión húmeda, elongación y resistencia al rayado.

a) *Resistencia al agua*

Para efectuar este ensayo se pintaron paneles de hojalata y luego de 24 horas de secado se sumergieron en agua destilada. Después de 24 horas de inmersión se observaron inmediatamente de extraídos del agua, comprobándose blanqueo de la película en la totalidad de las muestras, lo que es índice de absorción de agua. En un período de 2 a 4 horas este blanqueo desaparece.

La imbibición de agua producida, apreciable por el cambio de color de la película, es un hecho común en la generalidad de los vehículos para pinturas y en los barnices. Como no se ha producido un ataque significativo del "film", ello permite suponer que, desde el punto de vista de esta propiedad, la película formada funcionará correctamente.

b) *Resistencia a la abrasión húmeda*

Para la realización de este ensayo se extendieron películas de las emulsiones en estudio, con un espesor uniforme de 150 μ m, sobre vidrio despulido, empleando un extendedor (IRAM 1109, método B XV). Luego de 24 horas de secado se procedió a realizar el ensayo de abrasión húmeda, el cual se prolongó hasta alteración de la parte central del panel. Se obtuvieron los valores siguientes:

Vehículo AA-5	4100 oscilaciones dobles
Vehículo AA-10	3500 oscilaciones dobles
Vehículo AA-15	2500 oscilaciones dobles
Vehículo VA-5	2500 oscilaciones dobles
Vehículo VA-10	2500 oscilaciones dobles
Vehículo VA-15	1600 oscilaciones dobles

De los mencionados valores puede deducirse la tendencia a la reemulsificación, en función de la cantidad de plastificante empleado en la formulación.

c) *Elongación*

Con los vehículos se realizaron extendidos de manera de

obtener películas de 100 μm de espesor. Las mismas se ensayon en un dinamómetro, sin envejecimiento y luego de envejecidas por medio de calor seco (70°C, 100 horas). El calentamiento indicado provoca la exudación parcial o total del plastificante y en consecuencia influye sobre la elasticidad. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Vehículo	Elongación sin envejecer	Elongación con envejecimiento
AA-5	120 %	55 %
AA-10	280 %	120 %
AA-15	380 %	160 %
VA-5	420 %	200 %
VA-10	560 %	250 %
VA-15	720 %	280 %

La reducción de elasticidad luego del envejecimiento es muy marcada en las diferentes muestras.

d) Resistencia al rayado

Se utilizó un equipo Scratch Tester. Este ensayo determina la carga, en gramos, necesaria para producir una impronta en la película, lo cual proporciona una medida comparativa de la dureza de la misma. También en este caso se realizaron determinaciones sin y con envejecimiento, empleándose para éste último el método citado en c). Se obtuvieron los siguientes resultados:

Vehículo	Resistencia al rayado sin envejecer	Resistencia al rayado con envejecimiento
AA-5	100	150
AA-10	100	150
AA-15	50	100
VA-5	80	150
VA-10	50	100
VA-15	50	80

En todos los casos se ha producido un aumento de la dureza por envejecimiento.

TABLA III
COMPOSICION DE LOS PIGMENTOS ANTICORROSIVOS
(g/100 g)

	I	II	III	IV	V
Oxido de cinc.....	-	-	-	-	30
Cromato básico de cinc..	29	29	-	18	17
Silicocromato básico de plomo.....	-	-	39	20	-
Minio.....	-	-	-	20	-
Dióxido de titanio.....	39	-	-	-	-
Oxido férrico.....	-	39	29	10	21
Talco.....	14	14	14	14	14
Tiza.....	18	18	18	18	18

PIGMENTOS UTILIZADOS EN LAS FORMULACIONES

Las composiciones de pigmento se presentan en la tabla II. Como pigmentos inhibidores se emplearon los más usuales en formulaciones anticorrosivas: óxido de cinc, cromato básico de cinc, silicocromato básico de plomo y minio. Como pigmentos destinados a mejorar otras propiedades de la película (poder cubritivo, dureza) se emplearon dióxido de titanio y óxido férrico.

TECNOLOGIA DE ELABORACION DE LAS PINTURAS

En una primera etapa se procedió a empastar la mezcla de pigmentos con una solución hidroalcohólica al 10 %, a la que se incorporó 2 % de metil-etil-celulosa como espesante. Esta operación se realizó en una dispersora Vortex, trabajando a 5000 rpm, durante aproximadamente 30 minutos.

Se obtuvo una pasta cuyo grado de molienda es de 3 (cuna IRAM).

Luego se redujo la velocidad a 1000 rpm y se incorporó el vehículo ya preparado en forma lenta; se mantuvo la agitación durante 10 minutos y se logró con esto una completa homogeneización.

Antes del envasado se incorporó a la pintura terminada una solución de hidróxido de amonio y polifosfato de sodio, de manera de mantener el pH entre 8,0 y 8,2.

PROPIEDADES DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS

Se realizaron las determinaciones que se indican a continuación, a fin de determinar las características más importan-

tes de las pinturas preparadas:

a) *Composición de las pinturas*

El contenido de pigmento de las diferentes pinturas es de 33,4 %.

b) *Aplicabilidad o pintabilidad*

En todos los casos se produce una completa humectación de la chapa de acero y lo mismo ocurre cuando se aplica otra capa sobre la primer mano de pintura. La película puede ser lijada entre manos.

c) *Aspecto de la superficie pintada*

En ningún caso se observan irregularidades o marcas de pincel pronunciadas.

d) *Tiempo de secado*

Las muestras tienen un tiempo de secado al tacto de 1 hora 30 minutos; el secado duro se produce en 4 horas.

e) *Brillo*

Medido en el aparato Hunter Lab D48D, unidad a 60°, proporciona en todos los casos valores inferiores a 10 (superficie mate).

f) *Resistencia a la abrasión húmeda*

Para pinturas elaboradas en base a emulsiones de resinas acrílicas se obtienen en todos los casos valores superiores a 6000 oscilaciones dobles. En el caso de las pinturas con vehículos vinílicos los valores son levemente superiores a 4000 oscilaciones dobles. El ensayo se realizó según norma IRAM 1109, método B-XV.

g) *Resistencia al agua*

La película no presenta alteración luego de 24 horas de secado y 24 horas de inmersión en agua destilada, a temperatura ambiente.

h) *Elasticidad*

Las pinturas se aplicaron sobre hojalata y luego de 24 horas de secado se doblaron sobre mandrill de 3 mm. Observada la zona de doblado con 10 X, no presenta cuarteo.

i) *Adhesividad*

Ensayadas las muestras según norma IRAM 1109, no hay desprendimiento del reticulado.

j) *Compatibilidad con la pintura de terminación*

Se utilizaron cuatro pinturas de terminación diferentes: de base alquídica, acrílica, poliuretánica y elastomérica. En ningún caso se observó remoción de la película de pintura anticorrosiva, así como tampoco arrugado ni sangrado.

PREPARACION DE LOS
PANELES PARA ENSAYO

Con el objeto de establecer la influencia de las características de la superficie a pintar, se prepararon paneles de acero (SAE 1010) con: decapado; fosfatizado; arenado a grado ASa 2 1/2 (SIS 05 59 00-1967); y arenados de manera similar y con aplicación de "wash-primer" vinílico.

Sobre las cuatro superficies mencionadas se aplicaron tres esquemas de pintado:

	Pintura de fondo	Pintura de terminación
Esquema n° 1....	1 mano	2 manos
Esquema n° 2....	2 manos	2 manos
Esquema n° 3....	2 manos	3 manos

Todas las pinturas fueron aplicadas a pincel, dejando secar 24 horas entre manos.

Para los ensayos en cámara de niebla salina, cámara de temperatura y humedad y exposición a la Intemperie en La Plata (ambiente semi-industrial), se utilizaron paneles pintados con los esquemas 1 y 2.

Para el ensayo de exposición a la Intemperie en Mar del Plata se emplearon los esquemas 2 y 3. Estos últimos tienen mayor espesor de película que el esquema 1, lo que se justifica por tratarse de un ensayo en clima marino.

Como productos de terminación se utilizaron los siguientes productos comerciales: a) esmalte sintético según Norma IRAM 1107, color blanco, brillante; b) esmalte poliuretánico de doble envase,

de curado químico, blanco brillante; c) pintura a base de Hypalon (polietileno clorosulfonado), blanco brillante; d) esmalte al agua, blanco brillante, preparado con el vehículo AA-5 y con dióxido de titanio como pigmento.

ENSAYOS ACELERADOS DE CORROSION Y ENVEJECIMIENTO

a) Ensayo en cámara de niebla salina

Una de las series de paneles, preparadas como se indicó anteriormente y con un corte en diagonal (de manera de eliminar la película y exponer el sustrato), fue sometida a pulverización con niebla salina en forma continua (solución de cloruro de sodio al 5 %, 35°C), de acuerdo con el método establecido en la norma IRAM 121.

Los paneles fueron observados luego de 200 horas de prueba. Se pudo comprobar oxidación a partir del corte, en poca gradación, en las pinturas preparadas con los vehículos AA-5 y VA-5, cuya base fue sometida a fosfatizado previo al pintado. El resto de las pinturas no presentó alteración.

Luego de 300 horas de exposición se dio por terminado el ensayo y se procedió a eliminar la película de pintura. Los resultados de la observación realizada se presentan en la tabla IV.

b) Ensayo en cámara de humedad y temperatura controlada

Paneles similares a los del ensayo anterior se expusieron en un ambiente saturado de humedad, con una temperatura variable entre 42 y 48°C (ciclos de 30 minutos y posterior enfriamiento, para provocar condensación). Los paneles se colocan con una leve inclinación, a diferencia del ensayo de niebla salina, en el cuál están en posición vertical.

Luego de 200 horas de exposición en esta cámara no aparece oxidación en el panel de base, pero se produce ampollado de la pintura de terminación. Como esta alteración no tiene lugar en la exposición a la intemperie, se desestimó este ensayo para el juzgamiento en laboratorio de las propiedades de las pinturas anticorrosivas en estudio.

c) Exposición a la intemperie

Se expusieron paneles en un ambiente semi-industrial (La Plata) y en un clima marino (Mar del Plata), durante 2 años.

Luego de la exposición en La Plata no se observó en los paneles ningún tipo de alteración, tanto en lo relativo a protección anticorrosiva como vinculado con las propiedades de las pinturas de terminación (cuarteado, agrietado, ampollado).

En los paneles correspondientes al ensayo al exterior en clima marino se presenta, luego de eliminada la película de pintura, un grado variable de ataque. El mismo se indica en la tabla V. Tanto en esta como en la tabla IV, el grado de ataque ha sido calificado de la siguiente manera:

- 10 Superficie metálica sin oxidación
- 8 Muy poca oxidación
- 6 Poca oxidación
- 4 Regular oxidación
- 2 Mucha oxidación
- 0 Superficie metálica totalmente oxidada

El ataque tiene relación fundamentalmente con las características del vehículo, razón por la cual en esta tabla no se ha considerado cada pigmento en particular, pues esta variable de formulación no influyó sobre el comportamiento del esquema protector.

Tampoco en la exposición en clima marino se observaron fallas en la pintura de terminación.

CONSIDERACIONES SOBRE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Del examen de los resultados de las tablas IV y V, que corresponden respectivamente al ensayo en cámara de niebla salina (300 horas) y a la exposición al exterior en Mar del Plata (2 años), se deduce que hay buena correlación entre ambas experiencias, tanto en los paneles que no presentan oxidación como en la similitud del grado de ataque de los paneles con oxidación. Se trata en consecuencia de ensayos válidos para juzgar el poder inhibidor de los esquemas anticorrosivos desarrollados.

La preparación de la superficie metálica influye muy significativamente sobre el comportamiento de las pinturas anticorrosivas. Cuando se utiliza acero decapado, chapa nueva, los resultados son en general inferiores a los que se logran con el mismo tipo de chapa pero sometida a la operación de arenado. Ello puede deberse a la mayor adhesión de las pinturas por la mayor rugosidad superficial.

El uso de un 'wash-primer' vínflico sobre chapa arenada

no mejoró significativamente, en estas experiencias, el comportamiento de los fondos anticorrosivos, lo que no concuerda con observaciones realizadas en anteriores trabajos. En el caso de los paneles decapados y luego fosfatizados se observa oxidación generalizada, presumiblemente por formación de sales no estables durante el mencionado pretratamiento.

No hay diferencias significativas de comportamiento en función de los distintos pigmentos empleados, siendo el vehículo el factor más importante en relación con el comportamiento de las pinturas. Ello indica que el efecto de barrera del "film" predomina sobre la acción inhibidora de la pintura de fondo. El vehículo de mejor comportamiento es el constituido por la emulsión acrílica, plastificada con emulsión alquídica.

Las pinturas antióxido de fondo formuladas permiten la aplicación de diferentes tipos de pinturas de terminación, sin que se produzca remoción de la película anticorrosiva. Las pinturas de terminación que proporcionan cubiertas de mayor impermeabilidad (sintéticas y poliuretánicas) tienen mejor comportamiento que las que forman películas más permeables.

El aumento del espesor del esquema de pintado mejora la resistencia a la corrosión.

REFERENCIAS

- Acle, J. A. y No, M.- Sistema "Duplex" acero galvanizado en continuo-resinas acrílicas en emulsión. *Corrosión y Protección*, 7 (1), 29-38, 1976.
- Aronson, P. D.- Some aspects of Film Formation Emulsion Paints. *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 57 (2), 59-82, 1974.
- Bondy, C. & Coleman, M. M.- Film Formation and Film Properties obtained with Acrylic, Styrene/Acrylic and Vinyl Acetate/Veo Va copolymer emulsions. *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 53 (7), 555-577, 1970.
- Flick, E. W.- *Water-based Paint Formulations*. Ed. Noyes Data Corp., New Jersey, 134 pp., 1975.
- Levine, E. & Kuzma, E. J.- Polyacrylate-modified Water-borne Alkyds. *J. Coat. Technol.*, 51 (657), 35-48, 1979.
- Martens, Ch.- *Emulsion and Water-soluble Paints and Coatings*. Ed. Reinhold Publishing Corp., N. Y., 52-72, 1964.
- Mercurio, A. & Flynn, R.- Latex-based All-surfaces Primers. *J. Coat. Technol.*, 51 (654), 45-51, 1979.
- Toral, M. T.- *Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos*. Ed. Urmo (Bilbao, España), 110-122, 1973.

TABLA IV
EXPOSICIÓN EN CÁMARA DE NIEBLA SALINA, 300 HORAS

Tipo de superficie.....	ARENADA			DECAPADA			DECAPADA-FOSFATIZADA			ARENADA-WASH PRIMER		
	S	P	L	S	P	L	S	P	L	S	P	L
Pinura de terminación.....	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Esquema de pintado.....	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
VEHICULO VA-5:												
Oxidación centro panel.....	8	10	10	6	8	6	8	8	6	6	8	8
Oxidación bordes panel.....	6	8	8	4	6	4	6	4	4	4	6	6
Progreso oxidación bordes....	8	8	8	8	8	8	6	8	6	6	8	8
Progreso oxidación corte.....	4	6	6	4	4	4	4	4	4	4	4	6
VEHICULO VA-10												
Oxidación centro panel.....	10	10	10	6	10	6	8	6	6	6	10	10
Oxidación bordes panel.....	6	10	8	6	6	4	6	4	4	4	6	6
Progreso oxidación bordes....	10	10	10	8	8	6	8	8	6	6	10	10
Progreso oxidación corte.....	6	6	6	4	4	4	4	4	4	4	4	6
VEHICULO VA-15												
Oxidación centro panel.....	10	10	10	8	10	8	10	6	6	6	10	10
Oxidación bordes panel.....	6	10	10	6	10	6	8	6	6	6	6	8
Progreso oxidación bordes....	10	10	10	8	10	8	8	8	6	6	10	10
Progreso oxidación corte.....	6	8	8	6	6	6	6	6	6	6	6	6

Tipo de superficie..... Pintura de terminación.... Esquema de pintado.....	ARENADA			DECAPADA			DECAPADA-FOSFATIZADA			ARENADA-WASH PRIMER																
	S	P	M	L	S	P	M	L	S	P	M	L														
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2		
VEHICULO AA-5																										
Oxidación centro panel....	6	10	8	10	8	8	10		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8		
Oxidación bordes panel....	8	10	10	6	8	8	8		8	10	10	6	8	8	8		8	10	10	6	8	8	8	8	8	
Progreso oxidación bordes.	8	10	8	10	6	8	8		8	8	8	8	6	8	8		8	8	8	8	6	8	8	8	8	
Progreso oxidación corte..	4	6	4	6	4	4	4		4	4	4	6	2	4	2	4		2	4	2	4	2	2	2	2	4
VEHICULO AA-10																										
Oxidación centro panel....	10	10	10	10	10	10	10		10	10	10	10	10	10	10		10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Oxidación bordes panel....	8	10	8	10	6	8	8		8	10	10	6	8	8	8		6	6	6	4	6	6	6	6	6	
Progreso oxidación bordes.	10	10	10	10	10	10	10		10	10	10	10	10	10	10		8	8	8	8	6	8	8	8	8	
Progreso oxidación corte..	6	6	6	4	6	6	6		6	6	6	4	4	4	4		4	6	4	6	2	4	2	4	4	
VEHICULO AA-15																										
Oxidación centro panel....	10	10	10	10	10	10	10		10	10	10	10	10	10	10		6	8	6	8	6	8	6	8	6	
Oxidación bordes panel....	10	10	10	8	10	8	10		10	10	10	8	8	8	8		6	8	6	8	6	6	6	6	6	
Progreso oxidación bordes.	10	10	10	10	10	10	10		10	10	10	10	10	10	10		8	8	8	8	8	8	8	8	8	
Progreso oxidación corte..	6	8	6	8	6	8	6		6	8	6	8	6	6	6		6	6	6	4	6	4	6	4	6	

Clave de la tabla: Tipo de pintura de terminación: S (sintética); P (poliuretánica); M (Hypalon); L (látex)
Grado de ataque: 10 (sin oxidación); 8 (muy poco); 6 (poco); 4 (regular); 2 (mucho); 0 (superficie de base totalmente oxidada)

TABLA V
EXPOSICIÓN EN AMBIENTE MARINO (Mar del Plata, 2 años)

Tipo de superficie.....	ARENADA						DECAPADA						DECAPADA-FOSFATIZADA						ARENADA-WASH-PRIMER									
	S	P	H	L	S	L	S	P	H	L	S	P	H	L	S	P	H	L	S	P	H	L						
Pintura de terminación..	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3				
Esquema de pintado.....	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3				
VEHICULO VA-5																												
Oxidación centro panel...	8	10	8	10	6	6	8	8	8	6	6	6	6	2	4	2	4	2	4	8	10	8	10	6	6			
Oxidación bordes panel...	4	6	4	6	4	4	4	6	4	6	4	4	4	4	4	6	2	4	4	6	4	6	4	6				
Progreso oxidación bordes	6	6	6	6	6	6	4	6	4	6	4	4	4	6	6	4	6	4	4	4	6	4	4					
Progreso oxidación corte.	4	4	4	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	4	4	4	4	4	4				
VEHICULO VA-10																												
Oxidación centro panel...	10	10	10	6	10	8	10	8	10	8	10	6	8	8	2	4	2	4	2	4	10	10	10	10	8	10		
Oxidación bordes panel...	6	6	8	6	6	6	6	6	8	4	6	4	6	4	4	4	6	4	4	6	8	8	6	6	6			
Progreso oxidación bordes	8	10	10	6	10	8	10	8	8	10	8	8	6	6	6	8	8	4	4	6	8	10	10	6	8	10		
Progreso oxidación corte.	4	6	4	6	4	4	6	4	4	4	4	4	4	4	2	4	4	4	2	4	4	6	4	4	4	4		
VEHICULO VA-15																												
Oxidación centro panel...	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	8	10	4	4	4	4	6	4	2	4	10	10	10	10	10	10
Oxidación bordes panel...	8	8	8	6	8	8	8	8	6	8	4	6	6	6	4	4	4	6	4	6	4	6	8	8	8	6	6	6
Progreso oxidación bordes	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	8	8	8	8	6	8	10	10	10	10	10	10		
Progreso oxidación corte.	4	6	6	4	6	4	6	4	4	6	4	2	4	4	4	4	4	4	2	2	2	2	6	6	6	6	6	6

Tipo de superficie.....	ARENADA			DECAPADA			DECAPADA-FOSFATIZADA			ARENADA-WASH PRIMER		
	S	P	H	S	P	H	S	P	H	S	P	H
Pintura de terminación..	2	3	2	2	3	2	2	3	2	2	3	2
Esquema de pintado.....	3	2	3	3	2	3	3	2	3	2	3	2
VEHICULO AA-5												
Oxidación centro panel...	10	10	10	8	8	8	8	10	8	8	8	8
Oxidación bordes panel...	6	6	6	4	6	6	4	4	6	6	4	6
Progreso oxidación bordes	8	10	8	10	6	10	6	10	8	8	4	6
Progreso oxidación corte.	4	4	4	4	4	4	2	4	2	4	2	4
VEHICULO AA-10												
Oxidación centro panel...	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Oxidación bordes panel...	8	8	8	6	8	6	8	6	8	6	8	6
Progreso oxidación bordes	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Progreso oxidación corte.	4	6	4	6	4	6	4	4	4	4	4	4
VEHICULO AA-15												
Oxidación centro panel...	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Oxidación bordes panel...	8	10	8	10	6	8	10	6	8	6	8	6
Progreso oxidación bordes	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Progreso oxidación corte.	6	6	6	4	6	6	4	4	4	4	4	4

Clave de la tabla: Tipo de pintura de terminación: S (sintética); P (poliuretánica); H (Hypalon); L (látex)
Grado de ataque: 10 (sin oxidación); 8 (muy poco); 6 (poco); 4 (regular); 2 (mucho); 0 (superficie de base totalmente oxidada)

ACCION DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES TIPO
MATRIZ SOLUBLE SOBRE LOS COMPONENTES
VEGETALES Y ANIMALES DEL FOULING *

LIC. MIRTA ELENA STUPAK**

- * Trabajo realizado con beca de perfeccionamiento del CONICET y por convenio con el Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero (INIDEP)
- ** Responsable del Area Incrustaciones Biológicas del CIDEPINT

SUMMARY*

In previous papers different aspects related of the fouling of Mar del Plata's harbour have been analyzed. Initially, local communities were typified studying their annual cycles in order to consider at a second stage the toxicant resistance of the vegetal components. In this way it was able to study systematically diatoms and Chlorophyta Enteromorpha, establishing identification keys and making graphics of the settlement cycles for both groups.

Different ecological evaluations in relation with control systems were considered and the present research is connected with this aspect since it refers to antifouling paints behaviour at ships' water line, as it is a favorable zone to the settlement of fouling algae, which produces many problems for navigation.

The research was carried out at the experimental raft anchored at Mar del Plata's harbour, using sandblasted steel panels protected with a high resistance anticorrosive primer. Then, two antifouling coats based on cuprous oxide as main toxicant (with different concentration of this pigment) were applied. In some of the formulations mercurous arsenate was used as complementary poison. An oleoresinous binder was used in all cases (rosin WW plasticized with a phenolic varnish) and calcium carbonate was employed as extender; two samples were formulated replacing this pigment by red iron oxide.

Inert acrylic sandblasted plates were employed as non toxic surfaces to determine settlement characteristics of the different species of the harbour. Settlement produced each 30 days (monthly) and annual fixation were analyzed and relative abundance is presented in different tables. Both control and painted panels remained partially submerged from January 1979 to January 1980.

A general description of the panels refers to the most aggressive and conspicuous organisms; the comments about settlement processes corresponds to four months periods. Biomass values of the control plates were graphically presented as soon as Enteromorpha settlement degree over both control and painted plates.

At the beginning of the experience the formation of a typical algae belt was observed on the water line of the control panels, corresponding to different species of Enteromorpha (E.

flexuosa, E. intestinalis and E. prolifera) which are displaced by Polysiphonia sp at the end of the immersion period. On the painted panels Enteromorpha settlement was less important in the first months, increasing when the efficiency of the paints diminished.

Referring to the animal fouling, the Bryozoa Bugula stolonifera and Bowerbankia gracilis, colonial hydroids, and Polydora ligni polychaeta were the most representative ones. Barnacles did not colonize considerably the inert plates as in previous periods; in painted panels they did not reach neither a complete development nor a strong adherence to the substrate.

* Stupak, Mirta E.- Action of soluble matrix antifouling paints on the vegetal and animal components of the marine fouling. CIDEPINT-Anales, 1982, 261-309.

INTRODUCCION

En trabajos anteriores se han analizado diferentes aspectos vinculados con las comunidades incrustantes del Puerto de Mar del Plata. Inicialmente se tipificaron las comunidades locales y se estudiaron sus ciclos anuales a los efectos de tener un panorama completo del problema, para pasar, en esta segunda etapa, al estudio particular de los componentes vegetales de alta resistencia tóxica. De esta forma pudo concretarse el estudio sistemático de la clorofita del género *Enteromorpha*, como así también de las diatomeas, confeccionándose para ambos grupos claves de reconocimiento, gráficos de sus ciclos de fijación y se efectuaron diferentes consideraciones de índole ecológica en relación con los estudios sobre sistemas de control.

El presente trabajo está íntimamente vinculado con este último aspecto ya que está referido al comportamiento de pinturas antiincrustantes de composición conocida a nivel de línea de flotación, zona donde suelen concentrarse los componentes vegetales del fouling, produciendo serios problemas en las embarcaciones.

En esta oportunidad se han empleado formulaciones a base de óxido cuproso como tóxico principal. El mismo fue empleado en distintas concentraciones y en algunas de las muestras se reforzó mediante el agregado de arseniato mercurioso.

Cabe señalar que las experiencias sobre sistemas de control a nivel de línea de flotación resultan de sumo interés práctico, no existiendo al respecto mayores antecedentes a nivel mundial. En nuestro país se cuenta con un único estudio preliminar, realizado por investigadores del CIDEPINT e INIDEP (Rascio y Bastida, 1972).

AREA DE ESTUDIO

El puerto de Mar del Plata constituye, sin duda alguna, la zona portuaria mejor estudiada de nuestro país desde el punto de vista de las incrustaciones biológicas. Ello se debe tanto a su importancia como zona portuaria como también por la comprobada agresividad del fouling local, que hace que los ensayos se efectúen bajo condiciones realmente severas. De esto se infiere que el éxito que se puede lograr con los sistemas de control aplicados, asegure de antemano su efectividad en otras áreas portuarias menos agresivas.

vas.

Las características de la zona han sido ampliamente descritas en trabajos previos (Bastida, 1971 a y b; Bastida et al., 1977; Stupak et al., 1980), lo que hace innecesario insistir en este aspecto.

En cuanto a las condiciones ambientales registradas durante este último período, pueden resumirse de la siguiente manera: temperatura media máxima del agua superficial, 22,6°C en el mes de febrero; media mínima, 7,6°C en julio. La amplitud media es, en consecuencia, de 15°C, valor menor que el del período 1966/67 (18,9°C) pero semejante al de años anteriores.

Con respecto al pH, se obtuvieron valores por debajo de los normales para el agua de mar, oscilando los mismos alrededor de 7,5. Esto es debido a procesos de eutroficación del área portuaria.

Se comprobó también en esta oportunidad que la salinidad, al igual que en períodos anteriores, no presenta grandes variaciones a lo largo del año, obteniéndose valores alrededor de 33,0 g ‰.

MATERIALES Y METODOS

Para la realización del presente estudio se empleó la balsa fondeada en el puerto de Mar del Plata.

El desarrollo de los aspectos vinculados con el comportamiento de las pinturas antiincrustantes se realizó empleando paneles de acero, de 15 x 63 cm, que fueron arenados y protegidos con un esquema anticorrosivo de alta resistencia. Se aplicaron luego dos manos de las pinturas antiincrustantes cuya composición de pigmento se indica en la tabla I. En todos los casos el vehículo es de tipo oleorresinoso (colofonia plastificada con un barniz fenólico). Todas las muestras fueron preparadas especialmente para esta experiencia.

Los paneles permanecieron parcialmente sumergidos a lo largo de un período anual (enero de 1979 a enero de 1980), efectuándose observaciones mensuales directamente sobre la balsa, durante las cuales se obtuvieron los correspondientes registros fotográficos en blanco y negro y en color de cada uno de los paneles; esto permitió confeccionar un catálogo que documenta el comportamiento de las pinturas a través del citado ciclo anual.

Para analizar la fijación del fouling sobre estos paneles y dado que deben mantenerse sin mayores alteraciones hasta su llegada al laboratorio, se obtuvieron submuestras representativas, sin producir modificaciones significativas en la comunidad incrustante de ca-

TABLA I
COMPOSICION DE PIGMENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

Pintura	Tóxico	Extendedor
14	Cu_2O (46,0 %)	CaCO_3
20	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{AsO}_4\text{Hg}_3$ (46,0 %)	CaCO_3
31	Cu_2O (24,9 %)	CaCO_3
35	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{AsO}_4\text{Hg}_3$ (24,9 %)	CaCO_3
32	Cu_2O (15,1 %)	CaCO_3
36	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{AsO}_4\text{Hg}_3$ (15,1 %)	CaCO_3
33	Cu_2O (7,5 %)	CaCO_3
37	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{AsO}_4\text{Hg}_3$ (7,5 %)	CaCO_3
34	Cu_2O (25,0 %)	Fe_2O_3
38	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{AsO}_4\text{Hg}_3$ (25,0 %)	Fe_2O_3

da uno. Estas submuestras fueron fijadas en formol y observadas posteriormente en laboratorio bajo lupa y microscopio. Resultó de especial interés el estudio de los integrantes vegetales, por tratarse de una experiencia dedicada exclusivamente al nivel de línea de flotación.

Para poder realizar la comparación con los procesos de fijación natural se emplearon paneles de acrílico inerte, arenados. Por medio de los mismos se analizó la fijación producida cada 30 días (paneles mensuales) y la sucesión a lo largo de todo el ensayo (paneles acumulativos). Tanto los paneles acumulativos como los mensuales fueron extraídos de la balsa y transportados en bolsas de polietileno para realizar su estudio en laboratorio.

A los efectos de cuantificar el fouling se aplicó en todos los casos una escala de abundancia relativa ya empleada en trabajos anteriores, y que incluye cuatro grados: A, abundante; F, frecuente; E, escaso; R, raro.

Con los resultados obtenidos se confeccionaron tablas en

las que figuran los organismos que se fijaron y la abundancia relativa observada. En la descripción general del fouling de cada panel sólo se hace referencia a los organismos más conspicuos y agresivos. Los restantes se citan en la tabla correspondiente a cada caso.

Con el fin de simplificar el detalle de los procesos de fijación, los comentarios de los mismos están referidos a períodos cuatrimestrales.

Para permitir comparaciones directas con estudios previos sobre comportamiento de pinturas antiincrustantes, se ha aplicado en el análisis final de la fijación vegetal y animal, una conversión de la escala de abundancia relativa empleada, de acuerdo al siguiente detalle: 0, sin fijación; 1, raro; 2, escaso; 3, frecuente; 4, abundante; 5, totalmente incrustado.

La biomasa de los paneles testigo se determinó por medio del peso húmedo, graficándose los valores a los efectos de observar las fluctuaciones que se produjeron a lo largo del ensayo.

RESULTADOS

1. PANELES TESTIGO MENSUALES

Los datos de la fijación producida mensualmente sobre los paneles se acrílico inertes se presentan en la tabla III. Sólo se hará una breve referencia a la colonización de los organismos más agresivos.

Entre los mismos cabe citar a las distintas especies de *Enteromorpha*, que tienen un ciclo de fijación anual pero que ingresan en forma importante en los meses más cálidos, principalmente durante el primer y el último mes de la experiencia (5-1-79/5-2-79 y 5-12-79/5-1-80). En el panel testigo acumulativo la fijación algal no fué tan conspicua debido a los procesos de competencia espacial presentados por los organismos animales en las distintas etapas de la sucesión, esquema que se repitió en los paneles pintados, en los que se sumó la acción de los tóxicos.

Con respecto a *Polysiphonia* sp., se observó un corto período de colonización y en muy baja densidad, mientras que en el testigo acumulativo estuvo mejor representada. Esto se debe a su lento crecimiento, que permite que sus ejemplares logren importancia dentro de la comunidad en períodos mayores de un mes.

La mayoría de los organismos animales necesita más tiempo para colonizar en forma importante un sustrato, por su ritmo de crecimiento lento, por sus necesidades tróficas y por las modificaciones físicoquímicas que dicho sustrato va sufriendo.

En el caso de los briozoos, *Bugula stolonifera* y *Bowerbankia gracilis*, que configuran ciclos estacionales de fijación muy cortos, , llegan a ser organismos dominantes de la comunidad en determinadas etapas de la sucesión de los paneles acumulativos.

En los campanuláridos y *Polydora ligni* se observan ciclos de fijación prácticamente anuales y su desarrollo es rápido, por lo

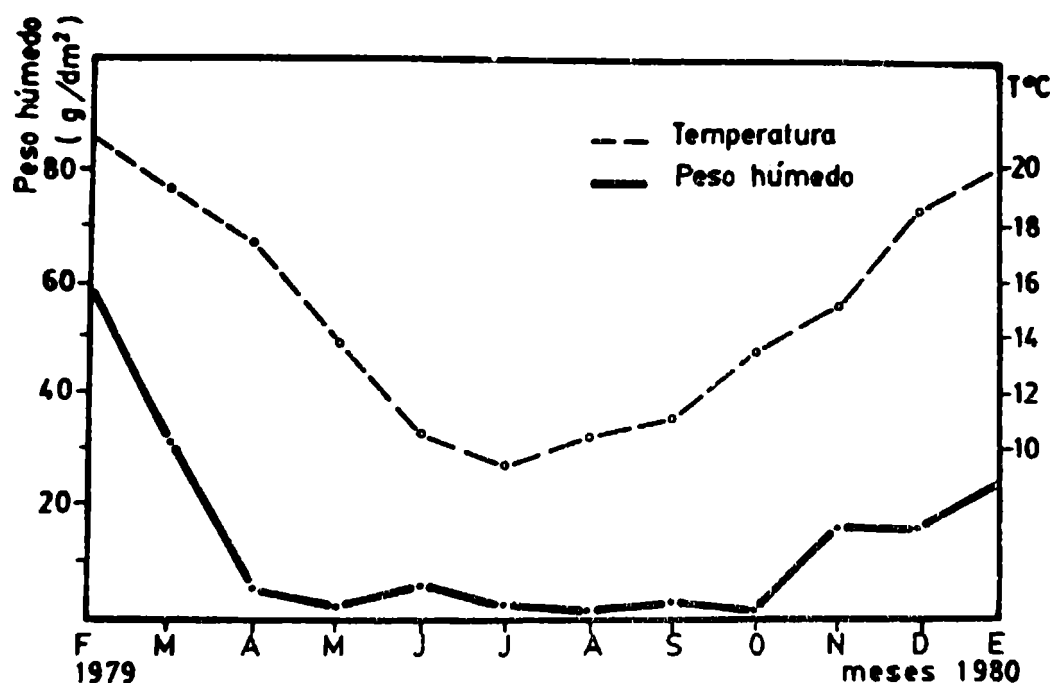


Fig. 1.- Biomasa del fouling de paneles mensuales y temperatura media del agua del puerto de Mar del Plata

cual pueden llegar a caracterizar la comunidad en el lapso de un mes.

En cuanto a la curva de biomasa de paneles mensuales (fig. 1), se observa que existe gran relación entre la misma y la temperatura media del agua, tal como se ha visto en experiencias anteriores (Bastida et al., 1977; Stupak et al., 1980). El valor más alto (59,56 g/dm², tabla II) se obtuvo en el mes de enero, siendo mayor que en los ensayos de 1973/74 (30,92 g/dm², febrero-marzo) y 1976/77 (49,41 g/dm², enero-febrero).

TABLA II

BIOMASA DE LOS PANELES MENSUALES

<i>Periodo de inmersión</i>	<i>Peso húmedo, g/dm²</i>
5-1-79/5-2-79	59,56
5-2-79/5-3-79	31,52
5-3-79/5-4-79	5,35
5-4-79/5-5-79	2,17
5-5-79/5-6-79	5,65
5-6-79/5-7-79	2,17
5-7-79/5-8-79	1,74
5-8-79/5-9-79	2,61
5-9-79/5-10-79	1,30
5-10-79/5-11-79	15,87
5-11-79/5-12-79	15,22
5-12-79/5-1-80	23,04

BIOMASA DE LOS PANELES ACUMULATIVOS

<i>Mes de inmersión</i>	<i>Peso húmedo g/dm²</i>	<i>Mes de inmersión</i>	<i>Peso húmedo g/dm²</i>
1	59,56	7	88,91
2	171,74	8	153,04
3	55,65	9	100,00
4	21,09	10	240,00
5	52,83	11	221,74
6	80,43	12	114,13

2. PANELES TESTIGO ACUMULATIVOS

Debido a que la experiencia se inició en la época más cálida del año, durante el primer mes de inmersión la densidad de colonización fue muy abundante. El film de diatomeas y protozoos que caracteriza la comunidad en las primeras etapas fue bruscamente desplazado por organismos macroscópicos (tabla IV).

Desde el principio del primer cuatrimestre, las especies de *Enteromorpha* (*Enteromorpha flexuosa*, *E. intestinalis* y *E. prolifera*) alcanzaron un alto nivel de desarrollo, formando el típico cinturón algal a nivel de línea de flotación. En el mismo se fijaron también pocos especímenes de *Polysiphonia* sp., que presenta un crecimiento mucho más lento.

Entre los animales más representativos cabe mencionar a las colonias de campanuláridos y *Bugula stolonifera*. Se registraron en menor densidad *Tubularia crocea* y *Polydora ligni*, y también pocos ejemplares de cirripedios, que al cuarto mes cumplen su ciclo de vida dejando los caparzones vacíos adheridos al sustrato. Se fijaron además algunos pocos ejemplares de *Mytilus platensis* que no logran colonizar en forma importante ni se desarrollan de la manera observada en el período 1976/77 (Stupak et al., 1980).

El rápido crecimiento de los organismos que ingresaron durante el primer mes de inmersión, sumado a los que se incorporaron en el segundo, se manifiesta claramente por un aumento de la bio-



Fig. 2.- Biomasa de los paneles acumulativos

masa (fig. 1, tabla II). En los dos meses siguientes los valores de biomasa descienden por producirse desprendimientos de aquellos organismos que han cumplido su ciclo vital y también por el excesivo peso de la comunidad. En el cuarto mes de la experiencia se obtiene el menor valor de peso húmedo, 21,09 g/dm².

Durante el segundo y tercer cuatrimestre la comunidad vuelve a presentar componentes semejantes a los del primer período, siendo las colonias de campanuláridos, *Bugula stolonífera*, *Bowerbankia gracilis* y *Polydora ligni* los organismos dominantes.

Con respecto al cinturón algal, en los últimos meses se observó una disminución en la densidad de *Enteromorpha*, cuyos ejemplares fueron desplazados por *Polysiphonia*, esquema de tipo sucesional y con implicancias de competencia espacial, lo que fue comprobado en trabajos previos (Bastida, 1971a; Bastida et al., 1977; Stupak et al., 1980).

3. PINTURA 14 (Cu₂O, 46,0 %; extendedor, CaCO₃)

En la figura 3 se muestra, en forma comparativa, la fijación de *Enteromorpha* sobre esta pintura y sobre el panel testigo. La lista y la abundancia relativa de los organismos aparece en la tabla V.

Durante los primeros cuatro meses de inmersión, sobre este panel se produjo baja densidad de colonización. El film inicial estuvo constituido por diatomeas (*Navicula grevillei*, *Navicula* spp. y *Licmophora abbreviata* entre las mejor representadas) y por el protozoo sésil *Zoothamnium* sp. Se fijaron además pocos ejemplares de *Enteromorpha flexuosa*, *E. prolifera* y *E. intestinalis*, colonias de campanuláridos, *Tubularia crocea* y *Polydora ligni*. Pocos cirripedios y *Bugula stolonífera* formaron parte de la comunidad durante un corto período.

En el segundo y tercer cuatrimestre no se observaron cambios notables en la composición de la comunidad, mientras que *Polydora ligni* decreció en importancia.

Debido al escaso desarrollo de los ejemplares de *Enteromorpha*, no se logró formar el típico cinturón algal, incorporándose a las especies citadas anteriormente *Enteromorpha lingulata*. A partir del décimo mes, el espacio fue compartido por pocos especímenes de *Polysiphonia* sp.

A pesar de que la fijación ocurrida ha sido menor a la del panel testigo, no se puede conceptuar a esta pintura como eficiente, otorgándosele un valor 2 para la fijación vegetal y 4-5 para la animal (tablas XV y XVI).

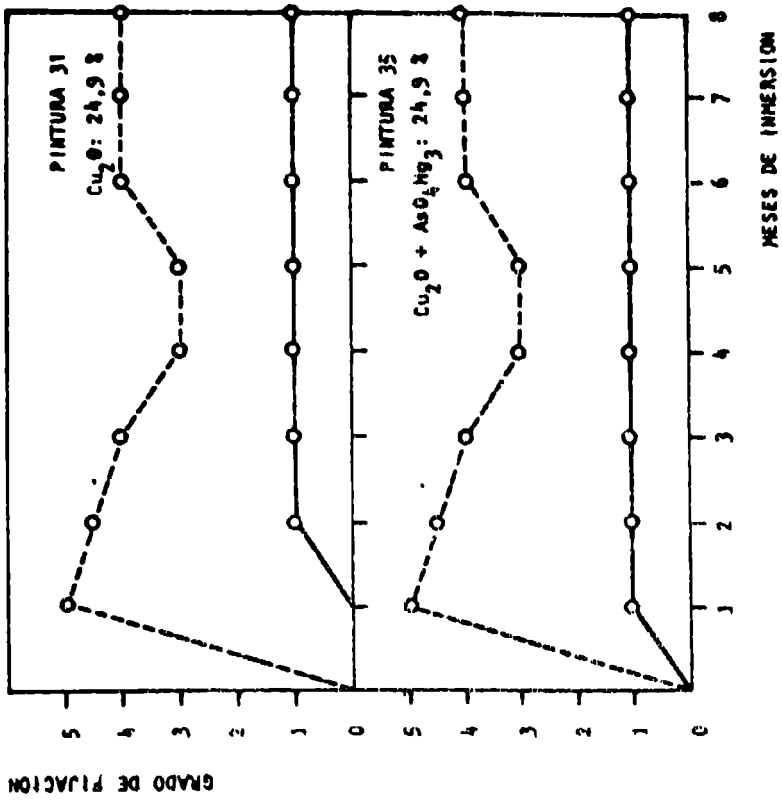


Figura 3

Grado de fijación de Enteromorpha sobre panel testigo (línea punteada) y sobre paneles pintados (línea llena), para 8 meses de inmersión; extendedor, carbonato de calcio

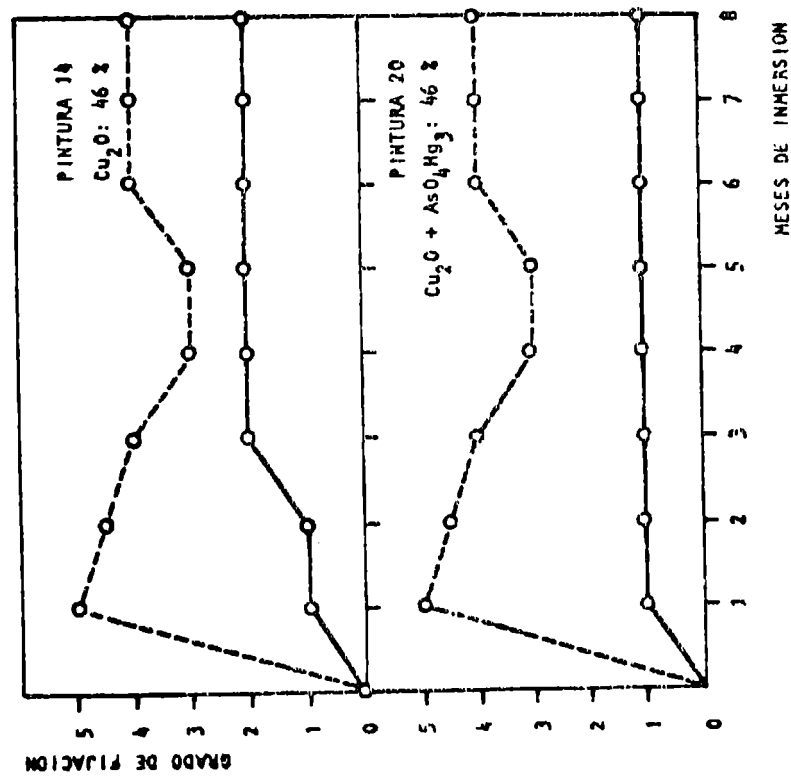


Figura 4

4. PINTURA 20 ($\text{Cu}_2\text{O} + \text{AsO}_4\text{Hg}_3$, 46,0 %; extendedor CaCO_3)

En la figura 3 se ha graficado la fijación de *Enteromorpha* sobre este panel; puede compararse así la diferencia observada con relación a la pintura 14. La lista y la abundancia relativa de los organismos presentes en el panel de la pintura 20 se presentan en la tabla VI.

Durante el primer cuatrimestre, la comunidad estuvo caracterizada por las diatomeas, que constituyen la película inicial (*Pinnularia* sp., en general poco silificadas y *Navicula* spp.), Escasos ejemplares de *Enteromorpha flexuosa* y *E. prolifera* se fijaron en este primer período, así como también pocos organismos animales: *Polydora ligni*, *Tubularia crocea* y cirripedios. Los campanuláridos, que ingresaron a partir del segundo mes de inmersión, no llegan a caracterizar la comunidad, como ocurrió en la mayoría de los casos estudiados.

Recién a partir de la mitad del segundo cuatrimestre *Polydora ligni* logra colonizar en forma importante, siendo la especie dominante hasta la finalización de la experiencia.

Con respecto a las distintas especies de *Enteromorpha* se observó que se fijaron en baja densidad, por lo que no se llegó a formar el cinturón algal, ubicándose en la línea de flotación en forma de mechones y compartiendo el espacio con *Polysiphonia* sp. en los dos últimos meses del período estudiado.

Debido a que se fijaron muy pocas algas, corresponde el valor 2 para la fijación vegetal y 3 para la fijación animal.

5. PINTURA 31 (Cu_2O , 24,9 %; extendedor CaCO_3)

Durante los primeros cuatro meses de la experiencia (fig. 4, tabla VII), la fijación sobre este panel ha sido escasa. Se ha formado el típico film inicial, constituido por diatomeas (*Pinnularia* sp., *Licmophora abbreviata*, *Pleurosigma* sp., *Navicula Grevillei*) y por el ciliado sésil *Zoothamnium* sp. Los ejemplares de *Pleurosigma* aparecen como en los dos paneles anteriores, poco silificados y deformados, probablemente por efecto del tóxico. Ingresaron también en este primer período *Enteromorpha flexuosa* y *E. prolifera*, que no alcanzan gran desarrollo. Los pocos cirripedios que se registraron no se adhieren fuertemente al sustrato, cumpliendo su ciclo de vida en forma muy rápida.

En el segundo cuatrimestre se produce una importante colonización por parte de *Polydora ligni* y colonias de campanuláridos, pero en ningún momento alcanzan la densidad observada en el panel

testigo.

Los ejemplares de *Enteromorpha* prácticamente no se han desarrollado ni han ingresado nuevos contingentes. Recién a partir del noveno mes se hace más notable su presencia, distribuyéndose en grupos muy pequeños en la parte superior.

En el último cuatrimestre *Polydora ligni* es la especie más representativa, siguiéndole en importancia las colonias de campanuláridos y *Tubularia crocea*. Con respecto a los briozoos, se observó que estuvieron muy poco representados. Pocos talos de *Polysiphonia* sp. comparten el espacio de *Enteromorpha*.

Se ha calificado como 2 el grado de fijación para los organismos vegetales y 4 para el de los animales.

6. PINTURA 35 ($\text{Cu}_2\text{O} + \text{AsO}_4\text{Hg}_3$, 24,9 %; extendedor, CaCO_3)

Durante los primeros cuatro meses de inmersión (fig. 4, tabla VIII), la comunidad estuvo caracterizada principalmente por una fina película constituida por diatomeas (*Licmophora abbreviata*, *Navicula grevillei*, *Navicula* spp. y *Pinnularia* sp. poco silificadas) y por protozoos (*Zoothamnium* sp. y *Acineta* sp.). Pocos macroorganismos ingresaron en esta primera etapa: *Enteromorpha flexuosa*, *Polydora ligni* y campanuláridos. *Bugula stolonifera* y algunos cirripedios fueron registrados al principio, pero no lograron desarrollarse.

En el segundo cuatrimestre, *Polydora ligni* y las colonias de campanuláridos son los organismos que caracterizan la comunidad, continuando tal dominancia hasta el final del ensayo, compartida con *Bowerbankia gracilis*.

Con respecto a *Enteromorpha*, se observó que su crecimiento se efectuó en los últimos cuatro meses, compartiendo el espacio con escasos talos de *Polysiphonia* sp., sin llegar a constituir el cinturón algal.

De acuerdo a la escala de valores utilizada, para el grado de fijación vegetal le corresponde el valor 2 y 4-5 para la fijación animal; por dicho motivo no puede ser considerada como eficiente esta muestra de pintura.

7. PINTURA 32 (Cu_2O , 15,1 %; extendedor, CaCO_3)

El típico film inicial que se formó al comienzo del ensayo (fig. 5, tabla IX) tuvo como principales representantes a las diatomeas: *Licmophora abbreviata*, *Grammatophora marina* y *Synedra* sp.

Durante el primer cuatrimestre se fijaron ejemplares de *Enteromorpha flexuosa*, *E. prolifera* y *E. intestinalis*, los que no logran formar el típico cinturón algal debido a su normal desarrollo en las etapas de la sucesión. En este primer período colonizaron en forma importante *Polydora ligni*, campanuláridos y *Tubularia crocea*. *Bugula stolonifera*, cirripedios y *Mytilus platensis* son organismos que ingresaron a la comunidad en esta etapa pero cumplen rápidamente sus ciclos de vida.

En el segundo y tercer cuatrimestre la comunidad estuvo dominada por *Polydora ligni*, campanuláridos y *Tubularia crocea*.

Con respecto al cinturón algal, donde predominan distintas especies de *Enteromorpha*, comparte el espacio con el alga roja *Polysiphonia* sp. a partir del décimo mes; debido a la baja densidad en que se presentó, no logró desplazar a las algas verdes.

Esta pintura ha sido muy poco eficiente, especialmente en lo referente a controlar la fijación vegetal (valor 3-4); con respecto a la fijación animal tiene un valor 5.

8. PINTURA 36 ($Cu_2O + AsO_4Hg_3$, 15,1 %; extendedor, $CaCO_3$)

Al principio de la experiencia el film estuvo caracterizado por la presencia de *Pinnularia* sp., *Licmophora abbreviata* y *Synedra* sp. Desde el comienzo se observó la presencia de *Enteromorpha flexuosa*, *E. prolifera* y *E. intestinalis*, en baja densidad (fig. 5, tabla X). Ingresaron además en los primeros cuatro meses campanuláridos, *Tubularia crocea*, *Polydora ligni*, cirripedios, *Bugula stolonifera* y *Mytilus platensis*; Los tres últimos organismos citados no logran desarrollarse normalmente, por lo cual desaparecen de la comunidad en el período siguiente.

Durante el segundo cuatrimestre la dominancia de la comunidad estuvo dada por *Polydora ligni* y las colonias de campanuláridos, que son a su vez los organismos más importantes hasta el final de la experiencia, compartiendo con *Bugula stolonifera* y *Bowerbankia gracilis* la dominancia de los últimos cuatro meses.

Con respecto a *Enteromorpha*, se observó recién a partir del octavo mes la formación de un angosto cinturón que comparte con pocos ejemplares de *Polysiphonia* en los últimos meses de la experiencia.

El valor de fijación algal es 3 y 4 el de la fijación animal; se considera a esta pintura como poco eficiente.

9. PINTURA 33 (Cu_2O , 7,5 %; extendedor, $CaCO_3$)

Durante el primer cuatrimestre (fig.6, tabla XI) la comunidad estuvo caracterizada por diatomeas (*Licmophora abbreviata*, *Synedra*

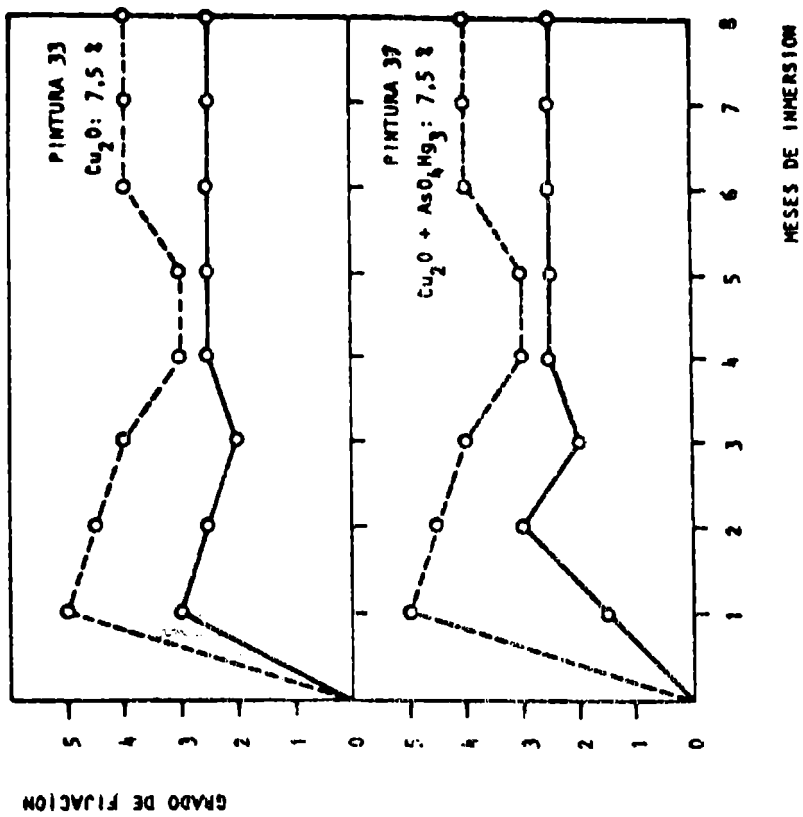


Figura 6

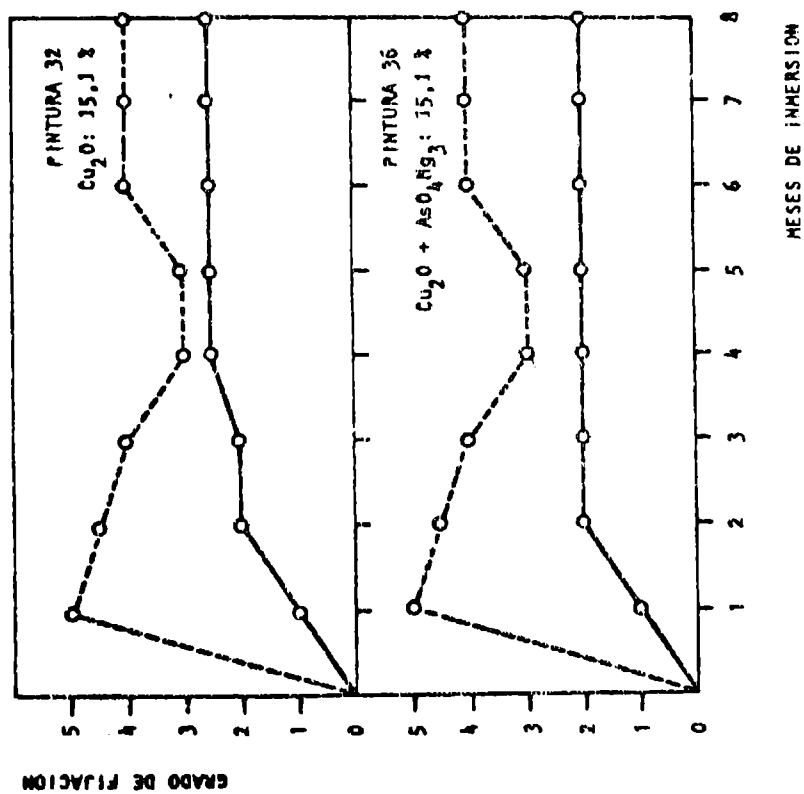


Figura 5

Grado de fijación de Enteromorpha sobre paneles testigo (línea punteada) y sobre paneles pintados (línea llena), para 8 meses de inmersión; extendedor, carbonato de calcio

y *Grammatophora marina*) y por protozoos (*Zoothamnium* sp. y ciliados libres). Se observó desde el principio un angosto cinturón algal de *Enteromorpha prolifera*, *E. flexuosa* y *E. intestinalis*. Debajo del mismo se situaron *Bugula stolonifera*, campanuláridos, *Tubularia crocea*, *Balanus amphitrite* y *Polydora ligni*. Debido al rápido crecimiento muchos organismos cumplieron su ciclo vital y por el propio peso que sustentaba la comunidad se produjeron desprendimientos, dejando visible el sustrato al cumplirse el mes de inmersión y observándose bases calcáreas y caparazones vacíos de cirripedios.

En el segundo cutrimestre se produce la recolonización principalmente por parte de *Polydora ligni* y las colonias de campanuláridos, quienes comparten la dominancia de la comunidad; le siguen en importancia *Bugula stolonifera* y *Tubularia crocea*.

En el último cuatrimestre, los campanuláridos disminuyen su densidad, mientras que *Bugula stolonifera* y *Bowerbankia gracilis* la aumentan, por lo cual la comunidad queda caracterizada en esta etapa por *Polydora ligni* y los briozoos.

Con respecto a los especímenes de *Enteromorpha*, se observó que a partir del cuarto mes disminuyen su densidad, quedando igualmente formado un angosto cinturón que durante el último período fue compartido con *Polysiphonia* sp.

De acuerdo a la escala de valores dada, para el grado de fijación vegetal corresponde el valor 3 y para la animal 4-5.

10. PINTURA 37 ($Cu_2O + AsO_4Hg_3$, 7,5 %; extendedor, $CaCO_3$)

Durante el primer cuatrimestre, además de haberse formado la película inicial caracterizada por diatomeas (*Licmophora abbreviata*, *Synedra* sp.) y pocos protozoos, han colonizado *Enteromorpha prolifera*, *E. intestinalis* y *E. flexuosa*, *Polydora ligni*, *Tubularia crocea*, cirripedios y *Mytilus platensis*, cuyos ejemplares no logran desarrollarse y permanecen sólo durante el primer mes de la experiencia (fig. 6, tabla XII). En esta etapa la comunidad estuvo caracterizada por *Bugula stolonifera*, *Polydora ligni* y por las colonias de campanuláridos.

En el segundo cuatrimestre decaen las colonias de *Bugula stolonifera* y aumentan las de los campanuláridos, que junto a *Polydora ligni* dominan la comunidad. Es durante este período que se esboza un angosto cinturón algal constituido por las especies de *Enteromorpha* ya citadas.

En el último cuatrimestre *Bugula stolonifera* aparece en forma notoria y en menor densidad *Bowerbankia gracilis*; durante esta etapa, estos briozoos secundan la dominancia de *Polydora ligni* y los campanuláridos.

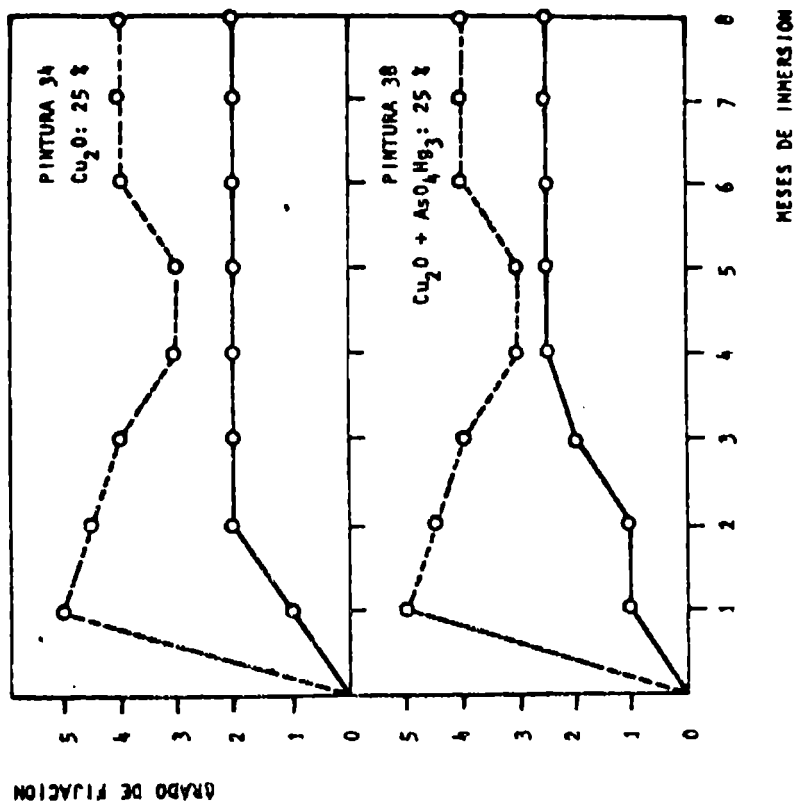


Figura 7

Grado de fijación de Enteromorpha sobre paneles testigo (línea punteada) y sobre paneles pintados (línea llena), para 8-meses de inmersión; extendedor, óxido férrico

Con respecto al cinturón algal, al final de la experiencia se observó que *Bryopsis plumosa* y *Polysiphonia* sp. ingresaron al espacio dejado libre por *Enteromorpha*.

En cuanto a la fijación vegetal, para esta pintura corresponde el valor 3 y para la animal, 4-5.

11. PINTURA 34 (Cu_2O , 25,0 %; extendedor Fe_2O_3)

A pesar que esta pintura tiene mediana concentración de tóxico, se la trata al final por poseer un extendedor diferente al de las muestras consideradas con anterioridad (fig. 7, tabla XIII).

Durante los primeros cuatro meses la fijación en este panel ha sido relativamente baja. Estuvo caracterizada por una fina película de diatomeas (*Licmophora abbreviata*, *Synedra* sp.) y protozoos (principalmente *Zoothamnium* sp.). Ingresaron desde un principio *Enteromorpha flexuosa*, *E. prolifera* y *E. intestinalis*. Lograron fijarse además pocos cirripedios, que antes de alcanzar un desarrollo notable murieron, dejando sus caparazones vacíos adheridos al sustrato. *Bugula stolonifera* y *Polydora ligni* colonizaron en forma poco importante.

A partir del segundo cuatrimestre se formó una franja muy angosta de *Enteromorpha*, que no llega a configurar el típico cinturón algal. En esta etapa ingresan frecuentes colonias de campuláridos, que junto con *Polydora ligni* dominan la comunidad.

En el último cuatrimestre la comunidad siguió dominada por los mismos organismos citados en el anterior, sumándose *Bugula stolonifera*, *Bowerbankia gracilis* y *Tubularia crocea*.

Debido a la baja densidad de *Enteromorpha* y al poco desarrollo de la misma, corresponde el valor 2 para la fijación vegetal y 4-5 para la animal.

12. PINTURA 38 ($Cu_2O + AsO_4Hg_3$, 25,0 %; extendedor Fe_2O_3)

Al igual que en el caso anterior, esta pintura posee mediano contenido de tóxico, y se considera conjuntamente con la anterior por poseer ambas el mismo extendedor (fig. 7, tabla XIV).

Durante el primer cuatrimestre la comunidad estuvo caracterizada por una película constituida por diatomeas (*Pinnularia* sp. poco silificadas, *Licmophora abbreviata* y *Synedra* sp.) y protozoos. Pocos macroorganismos ingresaron en esta etapa, y los mismos no cubrieron en forma homogénea el sustrato. Cabe mencionar entre ellos

a *Enteromorpha flexuosa*, *E. intestinalis*, *E. prolifera* y *Polydora ligni*.

A partir del segundo cuatrimestre, ingresaron numerosas colonias de campanuláridos, que junto a *Polydora ligni* fueron los organismos dominantes. Los especímenes de *Enteromorpha*, debido a su baja densidad, sólo formaron una franja muy fina a la altura de la línea de flotación.

En el último cuatrimestre se incorporaron escasas colonias de *Bugula stolonifera*, *Bowerbankia gracilis* y *Tubularia crocea*, que secundan la dominancia de la comunidad dada por *Polydora ligni* y por los campanuláridos.

Con respecto a *Enteromorpha*, que no llegó a configurar un cinturón conspicuo, compartió el espacio durante los últimos meses del ensayo con escasos ejemplares de *Polysiphonia*.

A esta pintura le corresponde el valor 3 para la fijación vegetal y 4-5 para la animal.

BIBLIOGRAFIA

- Bastida, R., 1971 a.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. Rev. Mus. Arg. Cs. Nat. B. Rivadavia, Hidrobiol., 111 (2): 203-285.
- Bastida, R., 1971 b.- Las incrustaciones biológicas de 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 Adabbo, H. E., 1975.- Fijación de fouling en el puerto de Mar del Plata (período 1969/70). LEMIT-Anales, 3: 1-40.
- Bastida, R., Mandri, M. E. T. de, Bastida, V. L. de y Stupak, M. E., 1977.- Aspectos ecológicos de las comunidades incrustantes (fouling) del puerto de Mar del Plata, período 1973/74. CIDEPINT-Anales: 119-202.
- Bastida, R. y Stupak, M. E., 1979.- Las diatomeas de las comunidades incrustantes del puerto de Mar del Plata. Clave para su reconocimiento. CIDEPINT-Anales: 91-167.
- Bliding, C., 1963.- A critical survey of European taxa in Ulvales. I. *Capsosiphon*, *Percursaria*, *Blidingia*, *Enteromorpha*. Opera botánica, Soc. Bot. Lund., 8 (3): 1-160.

- Borasso, A. L., 1975.- Los géneros *Enteromorpha*, *Blidingia* y *Per-cursaria* (Algae, Chlorophyta) en las costas atlánticas argentinas. *Darwiniana*, 19 (2-4): 285-312.
- Celan, M. et Florian, V., 1975.- Nouvelles contributions à la connaissance des Enteromorphes du littoral roumain de la mer Noire. *Cercetari marine*, 8: 82:89.
- Chapman, V. J., 1961.- The marine algae of Jamaica. Part I. Myxophyceae and Chlorophyceae. Inst. Jamaica, Kingston.
- Joly, A. B., 1957.- Contribução ao conhecimento da flora ficologica marinha da Baía de Santos e arredores. *Fac. Fil. Cienc. e Letras, USP, Bol.* 217, Bot. 14: 1-196.
- Joly, A. B., 1965.- Flora marinha do litoral Norte do Estado de Sao Paulo e regioes circunvizinhas. *Fac. Fil. Cien. e Letras, USP, Bol.* 294, Bot. 21: 1-393.
- Joly, A. B., 1967.- Generos de algas marinhas da costa Atlantica Latino-Americana. Editora da USP, Sao Paulo.
- Kapraun, D. F., 1970.- Field and cultural studies of *Ulva* and *Enteromorpha* in the vicinity of Port Aransas, Texas. *Cotr. in Mar. Sci.*, 15: 205-285.
- Parriaux, H., 1977.- Les Enteromorphes du Bassin d'Arcachon. *Soc. Phycol. de France, Bull.* 22: 161-176.
- Rascio, V. y Bastida, R., 1972.- Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. V. Acción de los tóxicos sobre algas a nivel de línea de flotación. *LEMIT-Anales*, 4: 43-71.
- Setchell, W. A. and Gardner, N. L., 1919.- The Marine Algae of the Pacific coast of North America. Part II. Chlorophyceae. *Uni.Cali. Bot.*, 8 (2): 139-374.
- Stupak, M. E., Bastida, R. O. y Arias, P. J., 1980.- Las Incrustaciones biológicas del puerto de Mar del Plata (Argentina), período 1976/77. *CIDEPINT-Anales*: 173-231.
- Taylor, W. R., 1939.- Algae collected by the "Hassler", "Albatros" and Schmitt Expeditions, II. Marine algae from Uruguay, Argentina, Falkland Islands and the Strait of Magellan. *Papers of the Michigan Academy of Sc., Arts and Letters*, 24 (1), 127-164.
- Taylor, W. R., 1957.- Marine algae of the Northeastern coast of North America. *Univ. Michigan Stud. Sci. Ser.* 13 (2nd. ed.), IX, 589 pp., 60 pls. Ann Arbor, Michigan.
- Taylor, W. R., 1960.- Marine algae of the Eastern Tropical and Sub-tropical coast of the America. *Univ. Michigan Stud. Sci. Ser.*, 21, 879 pp., 80 pls., Ann Arbor, Michigan.
- Yoshida, K., 1970.- Studies on germilings development and life his-

tory in Ulvaceae and Monostromaceae. Part I, Publ. Seto Mar. Biol. Lab., XVII (6): 403-428.

Yoshida, K., 1970.- Studies on germling development and life history in Ulvaceae and Monostromaceae. II. Publ. Seto Mar. Biol. Lab., XVIII (4): 243-273.

AGRADECIMIENTOS

La autora expresa su agradecimiento al Dr. V. Rasco por sus sugerencias en la redacción del texto, al Dr. R. Bastida por su orientación y al Sr. P. Arias por su colaboración técnica; también se agradece al INIDEP por haber brindado el lugar de trabajo y al personal de Servicios Marítimos de la Base Naval Mar del Plata por la ayuda prestada en la realización de los muestreos.

TABLA III
LISTA Y ABUNDANCIA RELATIVA DE LOS ORGANISMOS PRESENTES EN LOS PANELES TESTIGO MENSUALES

	5-2-79	5-3-79	5-4-79	5-5-79	5-6-79	5-7-79	5-8-79	5-9-79	5-10-79	5-11-79	5-12-79	5-1-80
ALGAS												
Diatomeas												
<i>Actinopterygion</i> sp.	R	R										
<i>Achnanthes</i> sp.	R	R										
<i>Amphora</i> sp.												
<i>Biddulphia aurita</i> var. <i>obtusula</i>	R								A	F	E	R
<i>Biddulphia chinensis</i>												
<i>Biddulphia mobilensis</i>												
<i>Coscinodiscus</i> sp.	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
<i>Grammatophora malina</i>	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
<i>Liomphora abbreviata</i>	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
<i>Melosira</i> sp.												
<i>Navicula sulcata</i>	R	R										
<i>Navicula grevillei</i>	R	R										
<i>Navicula</i> spp.	R	R										
<i>Nitzschia closterium</i>	R	R										
<i>Nitzschia seriata</i>	R	R										
<i>Pinnularia</i> sp.	R	R										
<i>Pleurosigma</i> sp.	R	R										
<i>Rhizosolenia</i> sp.	R	R										
<i>Skeletonema costatum</i>	R	R										
<i>Stephanopyxis turris</i>	R	R										
<i>Synedra</i> sp.	R	R										
<i>Thalassiosira</i> sp.	R	R										
<i>Thalassiothrix frauenfeldii</i>	R	R										
Clorofites												
<i>Enteromorpha</i> spp.	A	F	F	A	F	R	E	R	F	F	F	A
<i>Ulothrix pseudoflaccida</i>		R										
Cianofites	E	F	R	E			R					
Rodofites												
<i>Polydiphonia</i> sp.	R	R								R	R	

TABLA IV
LISTA Y ABUNDANCIA RELATIVA DE LOS ORGANISMOS PRESENTES EN LOS PANELES TESTIGO ACUMULATIVOS

	5-2-79	5-3-79	5-4-79	5-5-79	5-6-79	5-7-79	5-8-79	5-9-79	5-10-79	5-11-79	5-12-79	5-1-80
ALGAS												
Diatomeas												
<i>Actinopterychus</i> sp.	R											
<i>Achnanthes longipes</i>		R										
<i>Amphioxys</i> sp.												
<i>Biddulphia aurita</i> var. <i>obtusata</i>	R											
<i>Biddulphia chinensis</i>												
<i>Biddulphia mobilienalis</i>												
<i>Coscinodiscus</i> sp.		R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
<i>Grammatophora maslina</i>		R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
<i>Liocostion abbreviata</i>		R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
<i>Melosira</i> sp.												
<i>Melosira sulcata</i>												
<i>Navicula grevillei</i>												
<i>Navicula</i> spp.												
<i>Nitzschia closterium</i>												
<i>Nitzschia setulata</i>												
<i>Plinularia</i> sp.												
<i>Pleurosigma</i> sp.												
<i>Rhizosolenia</i> sp.												
<i>Skeletonema costatum</i>												
<i>Stephanopyxis turris</i>												
<i>Synedra</i> sp.												
<i>Thalassiosira decipiens</i>												
<i>Thalassiosira frauenfeldii</i>												
Clanofites	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
Clorofitas												
<i>Bagopsis plumosa</i>												
<i>Enteromorpha</i> spp.	A	F	E	R	R	E	R	F	E	R	R	R
Redofites												
<i>Polydipnomia</i>			R	R		R			R	R	E	E

PROTOZOOS															
Dinoflagelados	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ciliados															
<i>Acineta</i> sp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ciliados libres	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cochlosoma</i> sp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Ephelata</i> sp.	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Favella</i> sp.	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Lachnospira</i> sp.	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Tintinnopsis</i> spp.	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Vorticella</i> sp.	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Zoothamnium</i> sp.	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CELENTERADOS															
Campanulídeos	F	F	A	A	A	A	F	F	A	F	F	F	F	F	F
<i>Tubularia chocea</i>	E	E	E	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
NEMATODES															
ROTIFEROS															
ANELIDOS															
Poliquetos															
<i>Cirratulus cinctatus</i>	-	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
<i>Polydora ligni</i>	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
<i>Typosyllis</i> sp.	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BRIOZOOS															
<i>Rovenbarbia gracilis</i>	-	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F
<i>Bugula stolonifera</i>	F	F	A	A	A	A	F	F	A	A	A	A	A	A	A
<i>Conopeum</i> sp.	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MOLUSCOS															
<i>Mytilus platensis</i>	E	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
<i>Siphonaria lessona</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Tenella pallida</i>	E	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
CRUSTACEOS															
Cirripedios															
TUNICADOS															
<i>Clona intestinalis</i>	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

TABLA VII

LISTA Y ABUNDANCIA RELATIVA DE LOS ORGANISMOS PRESENTES EN EL PANEL CON LA PINTURA 31 (Cu20, 24, 9 8; extendedor, CaCO₃)

	5-2-79	5-3-79	5-4-79	5-5-79	5-6-79	5-7-79	5-8-79	5-9-79	5-10-79	5-11-79	5-12-79	5-1-80
ALGAS												
Diatomeas												
<i>Actinopterychus</i> sp.....				R		E						R
<i>Achnanthes longipes</i>				R		R						R
<i>Amphora</i> sp.....						R						
<i>Biddulphia aurita</i> var. <i>obtus.</i>									F	E		
<i>Biddulphia chinensis</i>							R					
<i>Cocconeodiscus</i> sp.....							R					
<i>Coscinodina</i> sp.....												
<i>Chaetoceros</i> sp.....												
<i>Dytilum brightwellii</i>												
<i>Guamatophora marina</i>			R	R	R	R	R	F	F	E	E	E
<i>Licmophora abbreviata</i>												
<i>Melosira</i> sp.....												
<i>Navicula grevillei</i>												
<i>Navicula</i> spp.....												
<i>Nitzschia closterium</i>												
<i>Nitzschia longissima</i>												
<i>Nitzschia seriata</i>												
<i>Pinularia</i> sp.....	A	A	A	F	A	F	A	R	R	R	F	E
<i>Pleurosigma</i> sp.....	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	E
<i>Rhizosolenia</i> sp.....												
<i>Skeletonema costatum</i>												
<i>Stephanopyxis turris</i>												
<i>Synedra</i> sp.....												
<i>Thalassiosira decipiens</i>												
<i>Thalassiothrix frauenfeldii</i>												
<i>Triceratium favius</i>												
Cianofitas												
Clorofitas												
<i>Euteleomorphia</i> spp.....		R	R	R	R	R	R	E	F	F	F	E
Rodofitas												
<i>Polyisiphonia</i> sp.....										R	R	R

TABLA VIII

LISTA Y ABUNDANCIA RELATIVA DE LOS ORGANISMOS PRESENTES EN EL PANEL CON LA PINTURA 35 (Cu₂O + As₂O₃ Hg₂, 24,9 %; extendedor, CaCO₃)

	5-2-79	5-3-79	5-4-79	5-5-79	5-6-79	5-7-79	5-8-79	5-9-79	5-10-79	5-11-79	5-12-79	5-1-80
ALGAS												
Diatomeas												
<i>Achnanthes longipes</i>	R	-	-	R	R	-	R	-	R	-	-	-
<i>Amphora</i> sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Biddulphia aurita</i> var. <i>obtusa</i>	-	-	-	-	-	R	R	-	-	-	-	-
<i>Biddulphia chinensis</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Biddulphia mobilensis</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Coccinodiscus</i> sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Coscinosira</i> sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Ditylum brightwellii</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Gammatophora maxima</i>	A	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
<i>Licmophora abbreviata</i>	E	E	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
<i>Melosira</i> sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Melosira sulcata</i>	E	F	E	R	R	R	R	R	R	R	R	R
<i>Navicula grevillei</i>	F	F	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
<i>Navicula</i> spp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Nitzschia closterium</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Pinnularia</i> sp.....	F	E	F	R	R	R	R	R	R	R	R	R
<i>Pleurosigma</i> sp.....	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
<i>Rhizosolenia</i> sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Skeletonema costatum</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Stephanopyxis turris</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Symedra</i> sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Thalassiosira decipiens</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Thalassiosira frauenfeldii</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cianofitas</i>	-	-	-	E	R	-	-	-	-	-	-	-
Clorofitas												
<i>Enteromorpha</i> spp.....	F	E	E	E	E	R	R	R	R	F	E	R
Rodofitas												
<i>Polydiphonia</i> sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	F	E	E

PROTOZOOS										
Dinoflagelados.....	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ciliados										
<i>Acinetula</i> sp.....	E	R	R	-	-	-	-	-	-	-
Ciliados libres.....	R	R	R	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cothurnia</i> sp.....	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Favella</i> sp.....	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Lachymania</i> sp.....	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Podophrya</i> sp.....	-	R	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Tintinnopsis</i> spp.....	-	R	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Vorticella</i> sp.....	-	F	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Zoothamnium</i> sp.....	E	F	E	-	-	-	-	-	-	-
CELENTERADOS										
Campanuláridos.....	-	-	-	-	F	F	F	F	R	E
<i>Tubularia clocea</i>	-	-	-	-	R	R	-	-	-	-
NEMATODES.....										
ROTIFEROS.....	R	E	A	-	E	F	F	F	R	F
AMELIBIOS.....										
Poliquetos										
<i>Cirratulus cinnatus</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	R	R
<i>Polydora ligni</i>	-	R	E	-	F	F	F	F	R	F
<i>Typosyllis</i> sp.....	-	-	R	-	-	-	-	-	-	-
BRIOZOOS										
<i>Bowerbankia gracilis</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	E
<i>Bugula stolonifera</i>	-	E	R	-	-	-	-	-	-	-
MOLUSCOS										
<i>Tenella pallida</i>	-	R	-	-	-	-	-	-	R	-
CRUSTACEOS										
Copepodos.....	-	R	E	-	-	-	-	-	E	R
Isópodos.....	-	-	R	-	-	-	-	-	-	R
Cirripedios.....	-	R	R	-	-	-	-	-	-	-
TUNICADOS										
<i>Ciona intestinalis</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	R	B

PROTOZOOS										
Dinoflagelados.....	R	-	R	-	-	-	-	-	-	-
Ciliados										
<i>Acinetia</i> sp.....	R	-	R	-	-	-	-	-	-	-
Ciliados libres.....	-	R	-	R	-	-	-	-	-	-
<i>Cothurnia</i> sp.....	-	R	-	R	-	-	-	-	-	-
<i>Epelota</i> sp.....	-	R	-	R	-	-	-	-	-	-
<i>Favella</i> sp.....	R	-	R	-	-	-	-	-	-	-
<i>Lacymaria</i> sp.....	-	R	-	R	-	-	-	-	-	-
<i>Tintinnopsis</i> spp.....	R	-	R	-	-	-	-	-	-	-
<i>Vorticella</i> sp.....	-	R	-	R	-	-	-	-	-	-
<i>Zoothamnium</i> sp.....	E	-	R	-	-	-	-	-	-	-
CELENTERADOS										
Campanulíridos.....	-	R	-	R	-	-	-	-	-	-
<i>Tubularia crocea</i>	-	R	-	R	-	-	-	-	-	-
NEMATODES										
.....	R	-	R	-	-	-	-	-	-	-
ROTIFEROS										
.....	-	R	-	R	-	-	-	-	-	-
AMELIDOS										
Poliquetos										
<i>Cirratulus cirratus</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Platone</i> sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Polydora ligni</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Typosyllis</i> sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BRIOZOOS										
<i>Bowerbankia gracilis</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Bugula stolonifera</i>	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MOLUSCOS										
<i>Mytilus platensis</i>	-	R	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Tenella pallida</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CRUSTACEOS										
Copepodos.....	E	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isópodos.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cirripedios.....	-	R	-	-	-	-	-	-	-	-
TUNICADOS										
<i>Ciona intestinalis</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

PROTOZOOS										
Dinoflagelados.....	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ciliados										
Acinetia sp.....	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ciliados libres.....	-	E	R	R	E	E	R	R	-	-
Cochrania sp.....	-	-	R	R	-	-	-	-	-	-
Ephelesia sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Favella sp.....	E	R	R	-	-	-	-	-	-	-
Lachymania sp.....	R	R	-	-	-	-	-	-	-	-
Tintinnopsis spp.....	R	R	E	R	R	R	R	R	-	-
Vorticella sp.....	-	-	R	R	R	R	R	R	-	-
Zoothamnium sp.....	F	R	R	E	F	F	F	F	R	F
CELENTERADOS										
Campanulídeos.....	F	R	R	F	F	F	A	F	E	E
Tubularia crocea.....	E	E	R	R	R	E	R	F	R	R
NEMATODES.....										
ROTIFEROS.....	R	E	F	F	F	F	F	F	A	F
ANELÍDOS										
Poliquetos										
Cirratulus cirratus.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polydora ligni.....	R	E	F	F	-	-	-	-	R	R
Typosyllis sp.....	R	E	R	R	-	-	-	-	R	R
BRIÓZOOS										
Bowerbankia gracilis.....	-	R	R	-	-	-	-	-	E	E
Bugula stolonifera.....	F	E	E	F	F	E	E	E	F	F
MOLUSCOS										
Mytilus platensis.....	-	E	R	-	-	-	-	-	-	-
Tenella pallida.....	R	R	-	-	-	-	-	-	E	R
CRUSTACEOS										
Copépodos.....	E	E	R	R	-	-	-	-	-	-
Isópodos.....	R	R	R	-	-	-	-	-	-	-
Anfípodos.....	-	E	-	-	-	-	-	-	-	-
Cirripédios.....	R	R	-	-	-	-	-	-	-	-
TUNICADOS										
Clona intestinalis.....	R	R	R	-	-	-	-	-	-	-

LISTA Y ABUNDANCIA RELATIVA DE LOS ORGANISMOS PRESENTES EN EL PANEAL CON LA PINTURA 37 (Cuq0 + Au04Hg, 7,5 %; extendedor CaCO3)

	5-2-79	5-3-79	5-4-79	5-5-79	5-6-79	5-7-79	5-8-79	5-9-79	5-10-79	5-11-79	5-12-79	5-1-80
ALGAS												
Diatomeas												
<i>Actinopterychia</i> sp.....	-	-	-	R	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Achnanthes</i> (<i>A. gipes</i>).....	-	-	R	R	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Biddulphia aurita</i> var. <i>obtusata</i>	-	-	R	-	R	-	-	-	F	-	R	R
<i>Biddulphia chinensis</i>	-	-	R	-	R	-	-	-	-	-	R	-
<i>Biddulphia nobiliana</i>	-	-	R	-	R	-	-	-	-	-	R	-
<i>Coscinodiscus</i> sp.....	R	R	R	R	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Coscinosira</i> sp.....	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Ditylum brightwellii</i>	R	R	R	R	E	R	F	R	F	R	E	R
<i>Grammatophora marina</i>	R	F	R	E	E	F	E	F	E	E	R	R
<i>Licmophora abbreviata</i>	F	-	-	R	R	R	R	R	E	R	R	-
<i>Melosira</i> sp.....	A	-	-	R	R	R	-	-	-	-	-	-
<i>Melosira sulcata</i>	-	-	-	-	R	-	-	-	-	-	-	-
<i>Navicula guillelmi</i>	-	-	-	-	R	-	-	-	-	-	-	-
<i>Navicula</i> spp.....	R	-	-	-	R	-	E	-	-	-	-	-
<i>Nitzschia seriata</i>	-	-	-	-	R	-	-	-	-	-	-	-
<i>Pinnularia</i> sp.....	-	R	-	F	R	E	R	R	R	E	E	E
<i>Pleurosigma</i> sp.....	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
<i>Rhizosolenia</i> sp.....	-	-	-	-	R	-	-	-	-	-	-	-
<i>Skeletonema costatum</i>	E	R	R	R	R	R	R	R	E	E	E	R
<i>Stephanopyxis turris</i>	-	R	R	R	R	R	-	-	-	-	-	-
<i>Synedra</i> sp.....	-	F	A	F	A	R	R	-	-	-	-	-
<i>Thalassiosira decipiens</i>	-	-	R	R	R	R	E	-	-	-	-	-
<i>Thalassiosira frauenfeldii</i>	-	-	R	-	-	-	R	-	-	-	-	-
Cianofites	E	-	-	R	-	-	R	-	-	R	-	-
Clorofites												
<i>Bryopsis plumosa</i>	-	-	-	R	R	-	-	-	-	-	-	-
<i>Enteromorpha</i> spp.....	R	F	E	F	F	F	E	E	E	E	E	E
Rodofites												
<i>Polydiphonia</i> sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	R	R	R

TABLA XIII
LISTA Y ABUNDANCIA RELATIVA DE LOS ORGANISMOS PRESENTES EN EL PANEL CON LA PINTURA 34 (CugO, 25,0 %; extendedor, FegO3)

	5-2-79	5-3-79	5-4-79	5-5-79	5-6-79	5-7-79	5-8-79	5-9-79	5-10-79	5-11-79	5-12-79	5-1-80
ALGAS												
Diatomeas												
<i>Actinocyclus</i> sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	R
<i>Achnanthes longipes</i>	-	-	R	R	R	R	-	R	-	-	-	-
<i>Biddulphia aurita</i> var. <i>obfusa</i>	-	-	R	-	-	R	-	-	F	E	R	-
<i>Biddulphia chinensis</i>	-	-	R	-	-	R	-	-	-	-	-	-
<i>Biddulphia mobilensis</i>	-	-	R	R	R	R	R	R	-	-	-	R
<i>Coccolodiscus</i> sp.....	-	R	R	R	R	R	R	R	R	-	-	R
<i>Chaetoceros</i> sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	R	-	-	-
<i>Grammatophora marina</i>	R	R	R	E	R	R	F	R	F	R	E	E
<i>Liomphora abbreviata</i>	E	R	R	R	R	R	R	F	F	E	R	R
<i>Melosira</i> sp.....	-	-	R	-	-	R	R	R	E	R	R	R
<i>Melosira sulcata</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	R
<i>Navicula grevillei</i>	F	E	-	-	-	-	F	E	R	E	-	R
<i>Navicula</i> spp.....	-	-	-	-	-	-	-	E	-	-	-	R
<i>Nitzschia closterium</i>	-	-	-	-	-	-	-	E	-	-	-	R
<i>Pinnularia</i> sp.....	-	-	-	R	R	R	R	R	-	-	-	-
<i>Pleurosigma</i> sp.....	-	-	F	R	R	R	R	R	E	E	R	E
<i>Skeletonema costatum</i>	-	E	R	R	R	R	R	R	E	E	F	E
<i>Stephanopyxis turris</i>	-	-	R	R	R	R	R	R	E	-	-	E
<i>Synedra</i> sp.....	-	F	F	E	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Thalassiosira decipiens</i>	-	-	R	R	R	R	R	R	-	-	-	-
<i>Thalassiosira frauenfeldii</i>	-	-	R	R	R	R	R	R	-	-	-	-
<i>Triceratium favus</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	R	-	-	-
Clorofitas												
<i>Enteromorpha</i> spp.....	R	E	F	F	E	R	R	E	E	E	R	R

PROTOZOOS											
Ciliados											
Acinetia sp.....	E	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ciliados libres.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cothurnia sp.....	E	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ephelota sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Favella sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lacymania sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tintinnopsis spp.....	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Vorticella sp.....	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zoothamnium sp.....	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F
CELEENTERADOS											
Campanuláridos.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tubularia caeca.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NEMATODES											
ROTIFEROS.....	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
ANELIDOS											
Poliquetos											
Cirratulus cirratus.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pisone sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polydora ligni.....	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
Typosyllis sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BRIOZOOS											
Bowerbankia gracilis.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bugula stolonifera.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MOLUSCOS											
Mytilus platensis.....	E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tenella pallida.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CRUSTACEOS											
Copépodos.....	E	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
Isópodos.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Anfípodos.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cirripedios.....	-	R	E	E	E	E	E	E	E	E	E
TUNICADOS											
Ciona intestinalis.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

TABLA XIV
LISTA Y ABUNDANCIA RELATIVA DE LOS ORGANISMOS PRESENTES EN EL PANEI CON LA PINTURA 38 (Cu₂O + As₂O₃, 25,0 %; extendedor FegO₃)

	5-2-79	5-3-79	5-4-79	5-5-79	5-6-79	5-7-79	5-8-79	5-9-79	5-10-79	5-11-79	5-12-79	5-1-80
ALGAS												
Diatomeas												
<i>Achnanthes longipes</i>	-	-	-	-	R	R	R	R	R	-	-	-
<i>Biddulphia aurita</i> var. <i>obtus</i>	-	-	-	-	R	-	-	-	F	-	-	-
<i>Biddulphia chinensis</i>	-	-	-	-	R	-	-	-	-	-	-	-
<i>Biddulphia mobilensis</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cocconeidiscus</i> sp.....	R	-	R	-	-	R	R	R	R	R	R	-
<i>Chaetoceros</i> sp.....	-	R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Gammatophora marina</i>	R	R	R	E	E	E	E	F	F	E	E	R
<i>Licmophora abbreviata</i>	E	E	R	R	F	E	F	F	R	R	R	R
<i>Melosira</i> sp.....	-	-	-	-	R	E	R	R	R	R	R	R
<i>Melosira sulcata</i>	-	-	-	-	-	R	-	-	-	-	-	-
<i>Navicula grevillei</i>	-	-	E	R	R	R	-	-	-	-	-	-
<i>Navicula</i> spp.....	-	E	-	R	-	-	F	E	-	-	-	-
<i>Pinnularia</i> sp.....	F	E	R	F	E	E	R	R	R	E	E	E
<i>Pleurosigma</i> sp.....	-	-	-	R	R	R	R	R	R	E	E	E
<i>Rhizosolenia</i> sp.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Skeletonema costatum</i>	R	E	E	R	R	E	R	F	E	E	R	R
<i>Stephanopyxis turris</i>	-	F	F	A	R	F	R	R	-	-	-	-
<i>Synedra</i> sp.....	-	R	-	R	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Thalassiosira decipiens</i>	-	-	-	R	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Thalassiothrix frauenfeldii</i> ..	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Triceratium favius</i>	-	-	-	-	-	R	-	-	-	-	-	R
Cianofitas	-	-	-	E	R	-	-	-	-	-	-	-
Clorofitas												
<i>Enteromorpha</i> spp.....	R	R	F	E	E	E	E	E	E	E	E	E
Rodofitas												
<i>Polydipnomia</i> sp.....	-	-	-	-	-	-	-	R	E	E	E	E

TABLA XV
GRADO DE FIJACION DE Enteromorpha (enezo 1979/enezo 1980)

Pintura n°	Contenido de tóxico	Tipo de tóxico	Extendedor	Meses de Inmersión y grado de fijación (*)														
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12			
14	46,0 %	Cu ₂ O	CaCO ₃	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
20	46,0 %	Pu ₂ O + As ₂ O ₃ , Hg ₂	CaCO ₃	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
31	24,9 %	Cu ₂ O	CaCO ₃	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
35	24,9 %	Cu ₂ O + As ₂ O ₃ , Hg ₂	CaCO ₃	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
32	15,1 %	Cu ₂ O	CaCO ₃	1	2	2	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3
36	15,1 %	Cu ₂ O + As ₂ O ₃ , Hg ₂	CaCO ₃	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
33	7,5 %	Cu ₂ O	CaCO ₃	3	2-3	2	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3
37	7,5 %	Cu ₂ O + As ₂ O ₃ , Hg ₂	CaCO ₃	1-2	3	2	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3
34	25,0 %	Cu ₂ O	Fe ₂ O ₃	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
38	25,0 %	Cu ₂ O + As ₂ O ₃ , Hg ₂	Fe ₂ O ₃	1	1	2	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3
Panel testigo Inerte, acumulativo				5	4-5	4	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

(*) Clave de la tabla:-
 0: sin fijación
 1: raro
 2: escaso
 3: frecuente
 4: abundante
 5: totalmente incrustado

TABLA XVI
GRADO DE FIJACION DE FOULING ANIMAL (eneo 1979/eneo 1980)

Pintura n°	Contenido de tóxico	Tipo de tóxico	Extendedor	Meses de Inmersión y grado de fijación (*)												
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
14	46,0 %	Cu ₂ O	CaCO ₃	1	1	2	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4-5
20	46,0 %	Cu ₂ O + As ₂ O ₃ Hg ₂	CaCO ₃	1	1	2-3	2	2-3	4	4	4	4	4	4	4	3
31	24,9 %	Cu ₂ O	CaCO ₃	1	2	2-3	2	2	3-4	3-4	4	3-4	2-3	3-4	4	4
35	24,9 %	Cu ₂ O + As ₂ O ₃ Hg ₂	CaCO ₃	1	1	2	2	2	3-4	3-4	4	3	3	4	4	4-5
32	15,1 %	Cu ₂ O	CaCO ₃	1	2	3-4	2-3	3-4	4	4	4	3-4	4	4	4-5	5
36	15,1 %	Cu ₂ O + As ₂ O ₃ Hg ₂	CaCO ₃	1	1	3	2	3	4	4	4	3-4	3-4	4	4-5	4
33	7,5 %	Cu ₂ O	CaCO ₃	4	4	4	4	3	3-4	3-4	4	4	4	4	4-5	4-5
37	7,5 %	Cu ₂ O + As ₂ O ₃ Hg ₂	CaCO ₃	2-3	4	4	3-4	4	4	4	4	4	4	4	4-5	4-5
34	25,0 %	Cu ₂ O	Fe ₂ O ₃	1	1	3	2	2	3-4	3-4	4	3-4	3-4	4	4	4-5
38	25,0 %	Cu ₂ O + As ₂ O ₃ Hg ₂	Fe ₂ O ₃	1	1	1-2	2	3	4	4	4	4	4	4	4-5	4-5
Panel testigo Inerte, acumulativo				5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

(*) Clave de la tabla.:

- 0: sin fijación
- 1: raro
- 2: escaso
- 3: frecuente
- 4: abundante
- 5: totalmente incrustado

MEDIDA DEL EFECTO DE BARRERA DEL SISTEMA
ACERO NAVAL/CINTA PLASTICA/AGUA DE MAR ARTIFICIAL
CON TECNICAS DE CORRIENTE ALTERNA

ING. QUIM. ALEJANDRO R. DI SARLI* Y

DR. JOSE J. PODESTA**

* CIDEPINT; Profesional Asistente de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

** Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)

SUMMARY*

The objective of the present work is to study the electrode impedance response of naval steel sheets coated with commercial plastic tapes of different characteristics, immersed in artificial sea water. For all tapes used in each test, was swept a large range of frequency to prove the possibility to apply this simple, rapid, reproducible, little disturber of electrochemical interface and then relatively non destructive technique in the following of corrosion processes developed during aging of metal/adhesive-plastic tape/aggressive medium system. Such a following is attained separating the contribution of each stage, which govern this processes and determining the precise physico-chemical significance of them, as consequence that the different electrochemical reactions that take place between the coated metal and the aggressive medium have particular relaxation times which can be separated by changing the frequency of the very small voltage signal necessary to disturb the system and so to carry out the measures.

For the mentioned measures we employ a Hewlett-Packard impedance vector measurer Model 4800 A in the frequency range from 5 Hz to 5×10^5 Hz, with 2.7, 27, 270 and 2700 mV of effective voltage for impedance module $|Z|$ ranges among $0-10^4$, 10^4-10^5 , 10^5-10^6 and 10^6-10^7 Ω respectively.

In this instrument, for each chosen frequency, the $|Z|$ value and phase angle ϕ , from which the real $[Z']$ and imaginary $[Z'']$ part of the impedance can be calculated and represented in the Nyquist diagram using frequency as parameter, are directly readings.

By comparing the results obtained for three intact plastic tapes A, B and C arise a generally highly capacitive behavior to 270 days after immersion at room temperature, in agreement of features pointed out in table I respect to their effectiveness to perform the barrier effect. To simulate the actual conditions which can be submitted these systems, were initially altered by means of a pointed instrument, needle type, to facilitate the direct contact metal-solution.

In such conditions the corrosion potential (E_{corr}) tends at more negative values (actives) to coating C, become steady during 28 days; on the other hand the samples A and B present less negative values but more oscillating.

The impedance diagrams for these systems show different behavior: with exception of tape B, whose highly capacitive

response have been maintained, the A and C samples show a decrease in the resistive component, sufficient to enable the determination of the failure ionic resistance value (R) by the high frequency semi-circle extrapolation (table II).

The capacities (C) calculated in the maximum of each semi-circle are coincident with those reported previously for other authors. At low frequency, for sample A, the point tends to align in a straight line subtending an angle close to 45° with respect to the real axis, as a demonstration of the existence of diffusion controlled processes.

Subsequently, it was made a second hole and therefore a longitudinal notch with the objective above mentioned. The results show that the three schemes used with intact coating oppose an excellent barrier effect to passage of aggressive medium but when artificial failures are present, the scheme B is the more efficient, followed by A and thereafter with a deficient behavior of C. It was assumed that the inhibitor action, due to different composition of the adhesive primer, is the reason by which the coating B is more efficient.

* Di Sarli, A. R. & Podestá, J. J.- Barrier effect measurements for naval steel/plastic tape/artificial sea water system with A.C. techniques. CIDEPINT-Anales, 1982, 311-330.

INTRODUCCION

La mayoría de las cañerías son usualmente protegidas contra la corrosión en su parte exterior mediante recubrimientos adecuados. Estas cubiertas pueden ser de distintos materiales, aplicados en variadas formas con espesores delgados o gruesos, de acuerdo a las circunstancias del medio corrosivo.

Los recubrimientos considerados como gruesos incluyen a cubiertas obtenidas por pintado con compuestos derivados del alquitrán, recubrimientos bituminosos, encintado con películas de distintos productos plásticos (polietileno, cloruro de polivinilo, etc.), con incorporación de adhesivos a base de caucho sintético, que pueden o no contener agentes inhibidores de la corrosión metálica.

Las cubiertas consideradas finas incluyen variados esquemas de pinturas.

Cualquiera sea el tipo de recubrimiento empleado, el costo, derivado de la preparación de la superficie así como del método empleado para la aplicación de dichas cubiertas, es de una importancia capital para que el esquema seleccionado funcione como barrera protectora durante el mayor tiempo posible.

Es lógico suponer que independientemente del tipo de recubrimiento aplicado, el fenómeno de corrosión se desarrollará en aquellas áreas del mismo que presenten fallas, generalmente ocasionadas por mala adhesión, raspaduras, deficiente solapado, en el caso de cintas que cubren por arrollamiento a la cañería, y por inadecuado transporte y almacenamiento de las mismas. Otro factor importante sobre el sistema es la aplicación de protección catódica, que siempre se utiliza en este tipo de instalaciones, cuando se trabaja con excesivos potenciales de protección que llevan a la generación de hidrógeno molecular y aumento de pH en la interfase metal/cubierta, con el consiguiente amollamiento y despegue del sistema protector.

En el presente trabajo se estudia la impedancia de electrodos de chapa de acero naval recubiertos con tres tipos diferentes de cintas plásticas comerciales, sumergidas en agua de mar artificial en un amplio intervalo de frecuencias, con el objeto de demostrar la aplicabilidad de esta técnica electroquímica no destructiva en el seguimiento de los procesos de corrosión desarrollados en el sistema metal/adhesivo-cinta plástica/medio agresivo.

TABLA I
 CARACTERISTICAS DE LAS CINTAS PLASTICAS

Cinta.....	A	B	C
Material capa soporte.....	Polietileno	PVC	Polietileno
Espesor capa soporte (mm).	0,30	0,20	0,30
Material adhesivo.....	Caucho butílico	caucho butílico (con inhibidor)	Caucho butílico
Espesor adhesivo (mm).....	0,20	0,30	0,20
Espesor total cinta (mm)...	0,50	0,50	0,50
Resist. de aislación (Ω)..	1×10^{15}	$> 10^{12}$	$> 10^{15}$
Contenido de humedad (%)..	0,02	$< 0,4$	$< 0,4$
Permeabilidad al vapor de agua ($\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$).....	0,5	< 3	$< 0,2$

PARTE EXPERIMENTAL

La celda electroquímica compuesta de tres compartimientos independientes aislados eléctricamente con p.t.f.e. (teflón), era de vidrio pyrex, como se muestra esquemáticamente en la figura 1.

Cada una de las tres celdas, con capacidad de 120 ml, unidas con "O-rings" para asegurar su estanqueidad, poseían dos bocas esmeriladas para asegurar la ubicación de los electrodos auxiliar y de referencia. Como electrodos de trabajo se emplearon chapas de acero naval SAE 1020, de 8 x 8 x 0,2 cm, previamente desengrasadas y con una rugosidad suficiente para el buen anclaje de las cintas

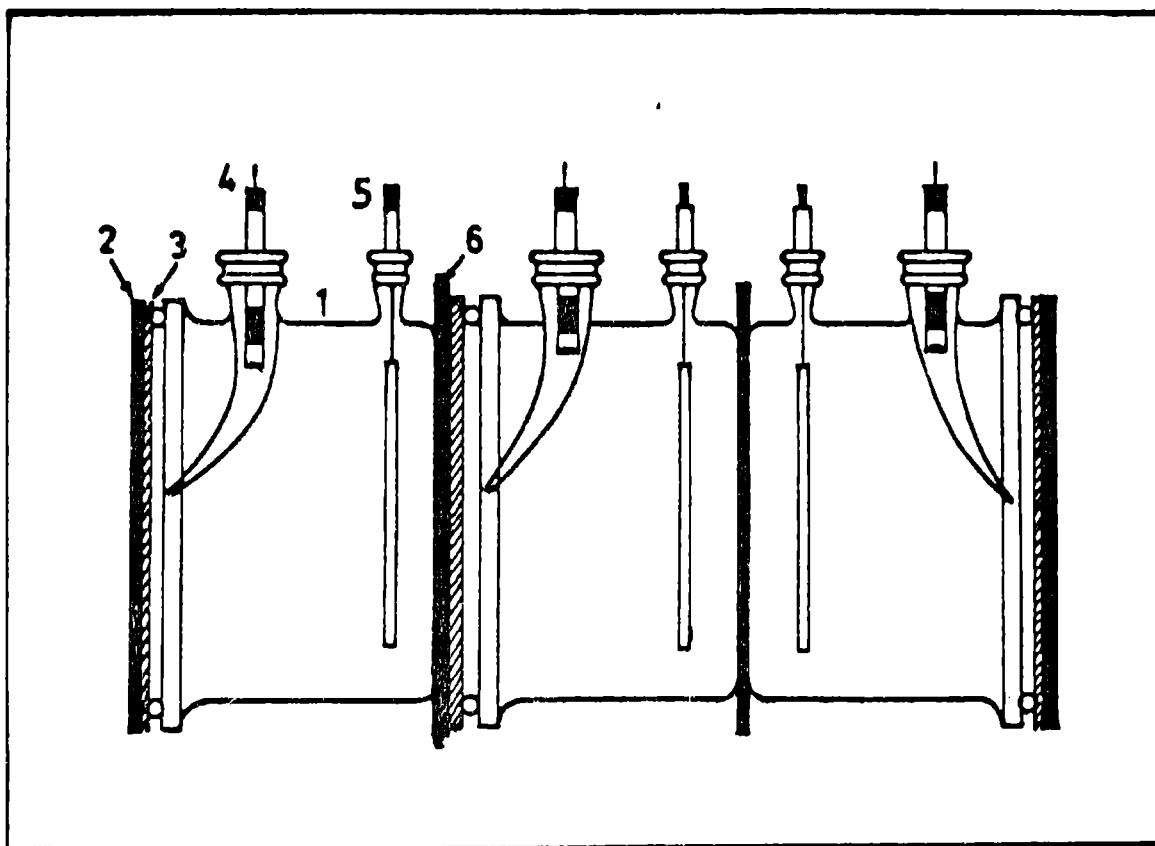


Figura 1.- 1, celda; 2, acero; 3, cinta plástica; 4, electrodo de referencia; 5, contraelectrodo; 6 aislación de teflón

plásticas. La aplicación de las mismas, cuyas características se describen en la tabla I, se realizó ejerciendo presión sobre las chapas, previa aplicación de los adhesivos recomendados específicamente para cada tipo de cinta y cuidando que el solapamiento en-

TABLA II

Tiempo (días)	Cinta A			Cinta B			Cinta C		
	Ecorr/ECS (V)	R (KΩ)	C (pFcm ⁻²)	Ecorr/ECS (V)	R (KΩ)	C (pFcm ⁻²)	Ecorr/ECS (V)	R (KΩ)	C (pFcm ⁻²)
Hasta 270	---	0,66.10 ³	16	---	1,10 ²	7	---	0,26.10 ³	9
1. CINTA PLASTICA INTACTA									
8	- 0,506	26	26	- 0,054	6,85	13	- 0,460	7,7	15
13	- 0,496	275	36	- 0,050	20	13	- 0,514	12,7	17
20	- 0,483	110	30	- 0,062	14	14	- 0,560	9,5	12
24	- 0,503	85	28	- 0,045	19,5	11	- 0,590	12,8	24
28	- 0,284	79	40	- 0,019	42	9	- 0,616	10,7	16
2. CINTAS PLASTICAS CON UNA PERFORACION NORMALIZADA									
3	- 0,640	20	23	- 0,560	0,045	17	- 0,626	19	14
5	- 0,622	23,5	27	- 0,586	0,00325	14	- 0,641	25,8	15
10	- 0,620	25	29	- 0,450	7	12	- 0,652	26	13
17	- 0,640	57	32	- 0,580	0,080	15	- 0,640	27	16
3. CINTAS PLASTICAS CON DOS PERFORACIONES NORMALIZADAS									
0,21	- 0,430	88	37	- 0,580	50	10	- 0,608	0,38	5.10 ⁶
1	- 0,416	98,5	28	+ 0,004	50	8	- 0,658	0,58	8.10 ⁶
4	- 0,315	106	35	+ 0,013	56	11	- 0,669	0,47	0,6.10 ⁶
7	- 0,683	0,52	310	+ 0,070	38	10	- 0,684	0,47	10.10 ⁶
15	- 0,621	1,12	26	- 0,657	0,0019	26	- 0,657	0,40	15.10 ⁶
4. CINTAS PLASTICAS CON DOS PERFORACIONES NORMALIZADAS Y CORTE LONGITUDINAL									

tre dos tiras continuas fuese suficientemente ancho y hermético para asegurar su impermeabilidad. El área de contacto electrodo protegido/solución fue, para cada uno de los tres sistemas, de 20,7 cm². Como electrodos auxiliares y de referencia se usaron alambres enrollados de níquel con cubierta de rodio metálico, de 5 μm de espesor, con un área geométrica de c.a. 20 cm² y electrodos de calomel saturado (ECS), respectivamente.

El electrolito, agua de mar artificial, se preparó según norma ASTM D-1141-75, sin incorporación de metales pesados y con ajuste de pH al valor 8,20 a temperatura ambiente.

El módulo de impedancia y el ángulo de fase para un sistema de dos electrodos, se midieron entre 5 y 5.10⁵ Hz con un medidor vectorial de impedancia Hewlett-Packard modelo 4800 A, con valores de tensión eficaz de 2,7; 27; 270 y 2700 mV, para intervalos de impedancia (Z) entre 0-10⁴, 10⁴-10⁵, 10⁵-10⁶, y 10⁶-10⁷ Ω, respectivamente. Los valores de capacidad (C) medidos a la frecuencia del máximo en el plano complejo de impedancias, se calcularon analíticamente.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los diagramas de impedancia de las figuras 2 a 11 representan la componente en fase de la impedancia (Z'), en función de la componente fuera de fase, imaginaria (Z''), a diferentes frecuencias para cada sistema en el potencial de corrosión (E_{corr}).

Los electrodos de acero naval con cubierta de las cintas A, B y C intactas, seguidos a lo largo de 270 días de inmersión, mostraron un comportamiento marcadamente capacitivo en el intervalo de frecuencias utilizado (figuras 2, 3 y 4), que puede ser simulado por un circuito equivalente formado por un capacitor cuya reactancia sea poco significativa frente a la magnitud de la resistencia de un resistor en paralelo, que en las condiciones de la operación resulta de varios MΩ (tabla II). Este hecho es indicativo de que las cubiertas plásticas no presentaban grandes defectos en su textura ni en la unión por solapado. El valor de los potenciales de corrosión de los sistemas no pudo ser medido ya que la impedancia en estudio fue superior en todos los casos a la del instrumento de lectura, de tipo digital.

Con el objeto de estudiar el comportamiento de las películas-adhesivo con fallas, se practicó con un elemento punzante tipo aguja, con presión constante, un orificio destinado a permitir el

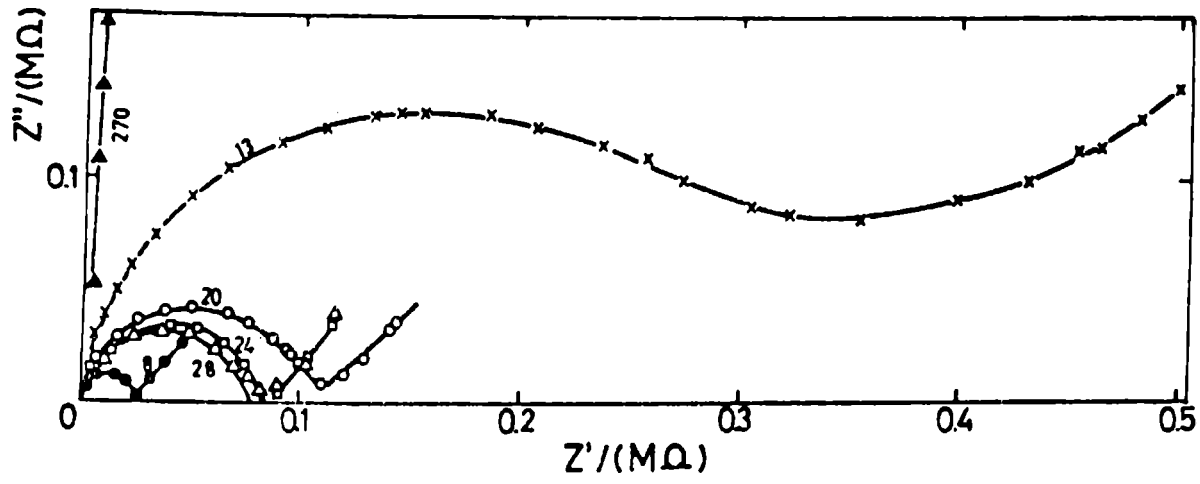


Figura 2' (arriba)

Diagramas de impedancia para el recubrimiento A (cinta intacta y cintas con 1 perforación)

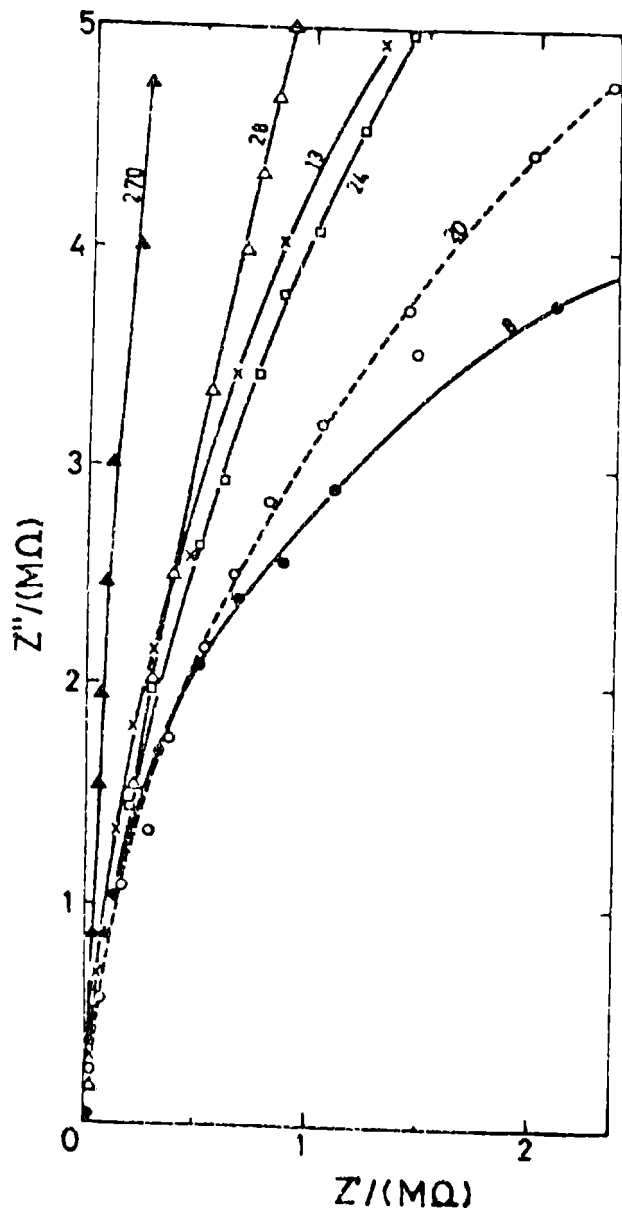


Figura 3 (derecha)

Diagramas de impedancia para el recubrimiento B (cinta intacta y cintas con 1 perforación)

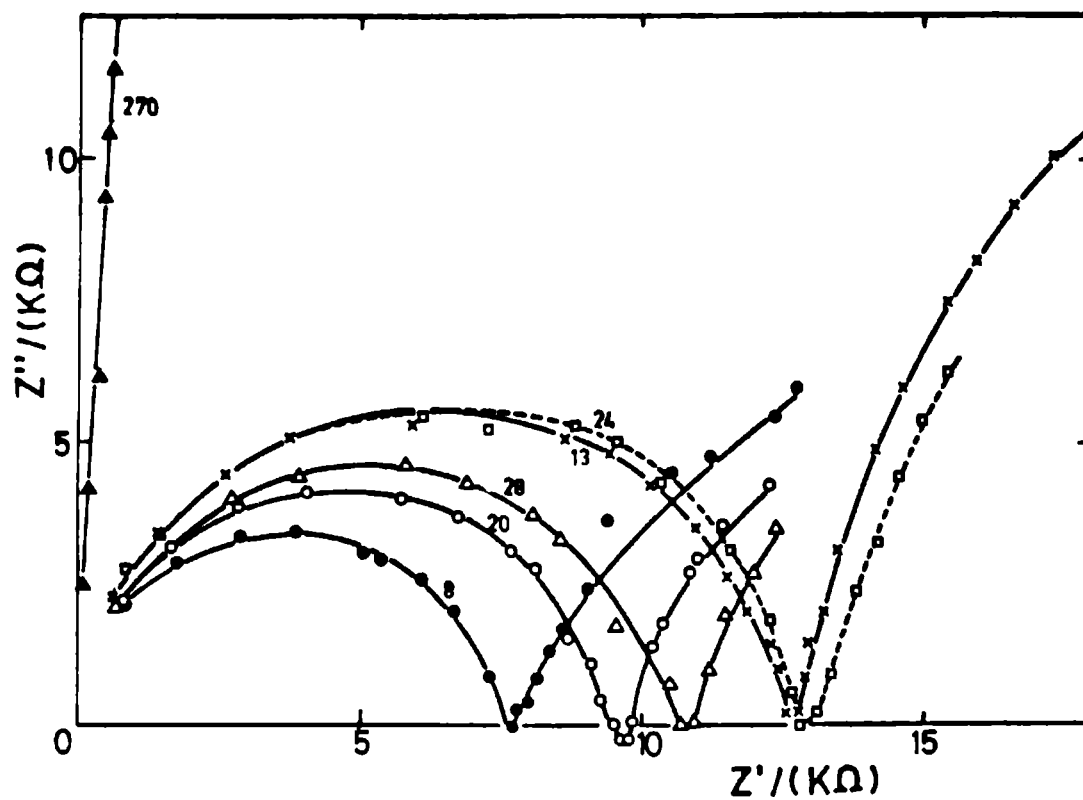


Figura 4.- Diagramas de impedancia para el recubrimiento C (cinta intacta y con una perforación)

- Referencias:
- ▲ cinta intacta
 -
 - ×
 - cintas con 1 perforación
 -
 - △

Nota: en las figuras 2, 3 y 4, los números sobre las curvas corresponden al tiempo de inmersión en días

contacto directo acero naval/electrolito. En estas condiciones fue posible la medida del E_{corr} de cada electrodo, en función del tiempo de inmersión.

Cada sistema presentó variaciones. Así, para el revestimiento C, el potencial tiende a valores más activos (negativos), para estabilizarse a los 28 días a $-0,616$ V/ECS (tabla II). Las muestras A y B en cambio, si bien presentan valores negativos, estos son más bajos y fluctuantes con el tiempo de inmersión, especialmente para el revestimiento B.

Los diagramas de Impedancia resultantes de los sistemas A, B y C con la falla producida en cada uno de ellos se muestran en las figuras 2, 3 y 4 para un tiempo máximo de inmersión de 28 días. Con excepción del sistema B, cuyo comportamiento altamente capacitivo se mantuvo durante ese lapso, las probetas A y C mostraron una disminución en la componente resistiva, posibilitando así la extrapolación de las curvas de forma de hemicírculos, entre $7,7$ y $12,8$ $K\Omega$ para la cinta C y $26-275$ $K\Omega$ para la A.

Los valores de capacidad entre 9 y 40 $pF.cm^{-2}$, calculados a partir del máximo, son coincidentes con los dados por otros autores (¹, ²).

Para el caso de la muestra A, la respuesta a bajas frecuencias tiende a alinear los puntos del espectro de impedancia en una recta de 45° , excepto a los 13 días de inmersión, atribuible a un proceso controlado por difusión (³). Este efecto es claramente reproducible, descartándose la posibilidad que pueda deberse a una dispersión en el valor de la impedancia como consecuencia de su inestabilidad en el tiempo que demanda la medida. El sistema con la cinta B mostró el comportamiento altamente capacitivo de los sistemas no dañados hasta los 270 días. A medida que transcurrió el tiempo de inmersión, con excepción de los 13 días, los valores tienden a más capacitivos cuanto mayor es el tiempo.

Para el sistema C aparece un segundo arco resistivo-capacitivo correspondiente al proceso de transferencia de carga no definido completamente por las limitaciones en frecuencias del instrumento de medida.

Luego de 28 días las celdas se desarmaron para una inspección visual en la zona donde se alteraron los recubrimientos por un instrumento punzante. Los tres recubrimientos presentaron manchas de corrosión localizada en las perforaciones, siendo más acentuadas en la cinta C, en la que se observó aparente despegue en las zonas adyacentes por efecto de expansión de los productos originados.

Las figuras 5, 6 y 7 definen el comportamiento de los tres sistemas anteriormente usados, a los que se practicó una segunda perforación con la técnica ya mencionada. Los valores de los E_{corr} , resistencia en las fallas (R) y capacitancias (C), están incluidos en

la tabla II. La muestra B, con valores de E_{corr} muy negativos, lleva a una concordancia con la disminución en tres órdenes de magnitud de la R, con excepción de la medida a los 7 días de inmersión. Los sistemas A y C, con E_{corr} estabilizado entre $-0,62$ y $-0,64$ V/ECS, presentan valores de R crecientes en función del tiempo, destacándose para el C valores superiores a los obtenidos con una perforación. A bajas frecuencias, la respuesta para el revestimiento C corresponde a un control difusional, mientras que para el A se observaron cambios con tendencia a definir un segundo arco resistivo-capacitivo correspondiente a un control activado para los primeros días de inmersión, hasta definir la impedancia de Warburg para tiempos mayores. Este efecto se supone que ocurre debido a fenómenos de bloqueo por los productos de corrosión.

El comportamiento de la película B lleva a definir por extrapolación dos arcos, hasta los 5 días de inmersión, cuyo significado ya se ha mencionado; sin embargo el segundo arco presentó una distorsión a bajas frecuencias atribuible a la interacción de las constantes de tiempo de los procesos de corrosión, distribuidas en las dos perforaciones ⁽¹⁾, para luego aparecer la recta de Warburg. A tiempos mayores de 10 días el sistema evoluciona nuevamente a altamente resistivo capacitivo, no sólo por bloqueamiento sino también por el efecto del adhesivo con inhibidor.

Al desarmarse nuevamente las celdas se observaron en las dos perforaciones de cada sistema, acumulación de productos originados por corrosión, repitiéndose las características ya mencionadas para el caso de una perforación, siendo aún más acentuado para la muestra C, la que presentó una mancha circular del nuevo orificio, de aproximadamente 1 cm de diámetro.

La última serie de ensayos consistió en simular el comportamiento de una grieta en las cintas anteriormente dañadas, realizándose la misma mediante una herramienta cortante bien afilada, con un corte de 1 cm de longitud por 0,01 cm de ancho.

Las figuras 8, 9 y 10 muestran el comportamiento de los tres sistemas mediante diagramas de impedancia. Los resultados obtenidos para cada una de las tres muestras, luego de 14 días de inmersión, son totalmente diferentes.

El sistema A (figura 8), hasta los 4 días de inmersión, dió un semicírculo de alta frecuencia atribuido a la cinta plástica, acompañado a menores valores de frecuencia por el arco correspondiente al proceso faradaico desarrollado en las fallas y notablemente distorsionado por su interacción con la recta difusional por un lado y el arco debido al recubrimiento, por el otro. A tiempos mayores, para observar la respuesta de frecuencia en el plano complejo, fue necesario cambiar los órdenes de magnitud de las coordenadas debido a la drástica caída de las resistencias óhmicas y faradaicas de los tres sistemas en estudio, y en el espectro de frecuencias sólo se pudo graficar la parte final del semicírculo,

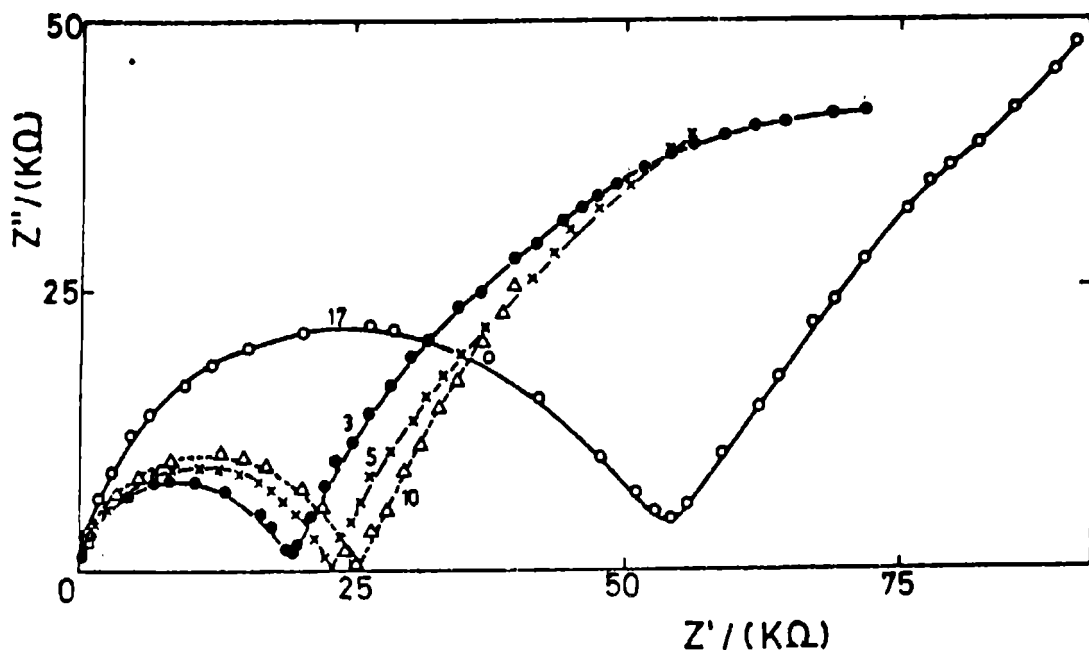


Figura 5.- Diagramas de impedancia para del recubrimiento A (cinta con 2 perforaciones)

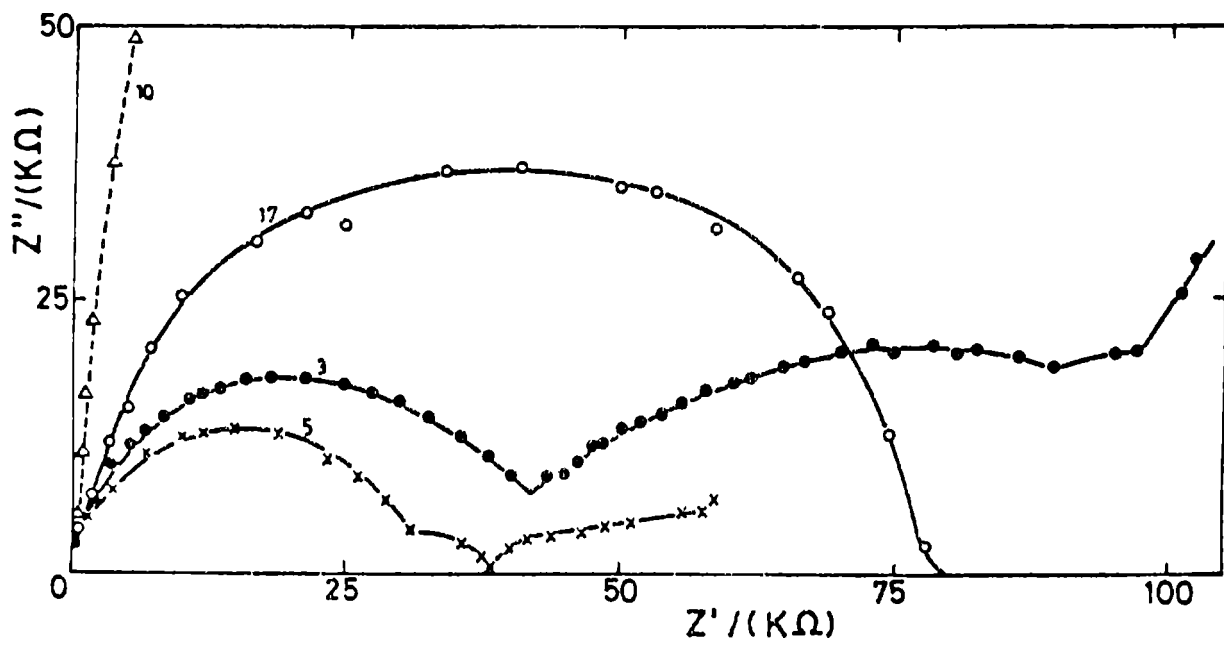


Figura 6.- Diagramas de impedancia para el recubrimiento B (cinta con 2 perforaciones)

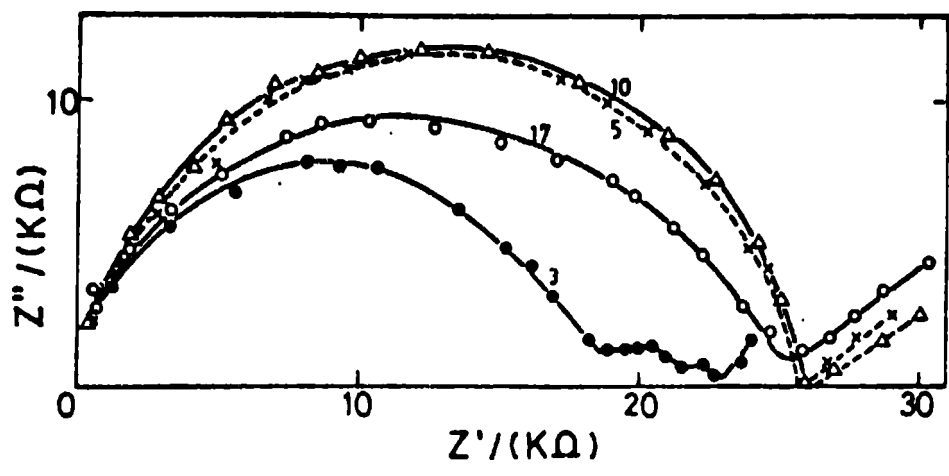


Figura 7.- Diagramas de impedancia para el revestimiento C 1
(cinta con 2 perforaciones)

Referencias: ●
 × cintas con 2 perforaciones
 △
 ○

Nota: en las figuras 5, 6 y 7, los números sobre las curvas corresponden al tiempo de inmersión en días

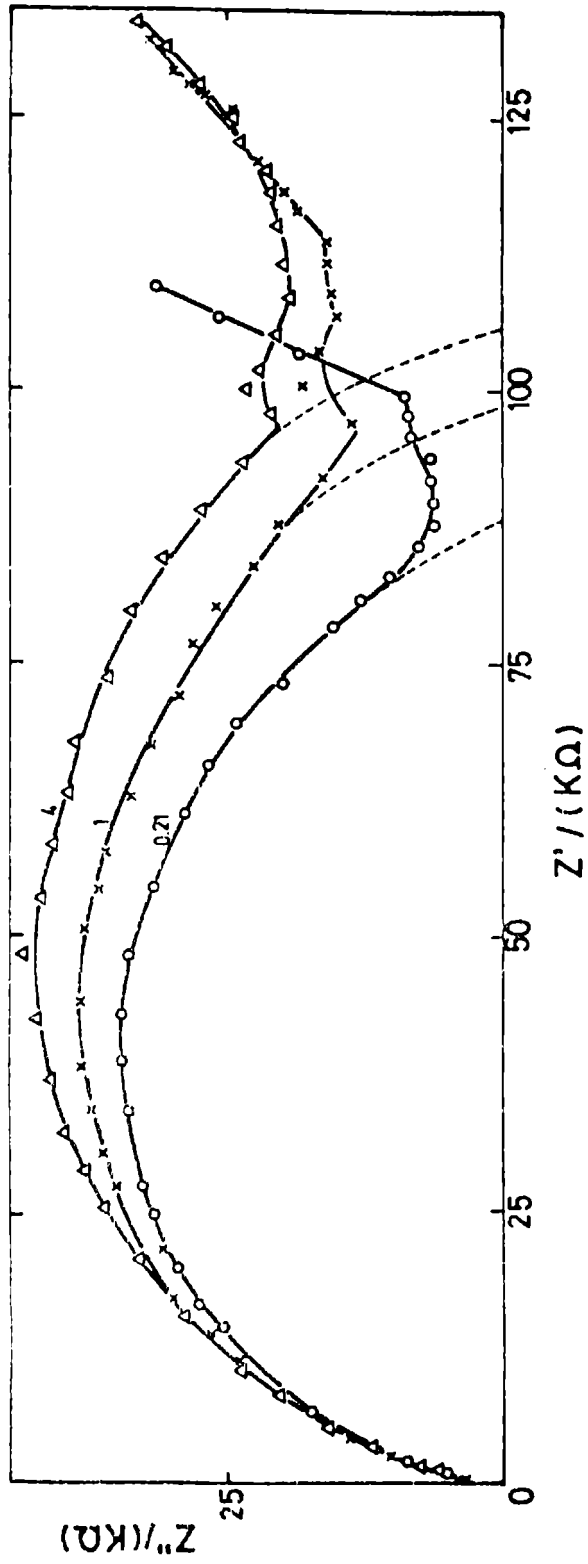


Figura 8.- Diagramas de impedancias para el recubrimiento A
(cinta con 2 perforaciones y corte longitudinal)

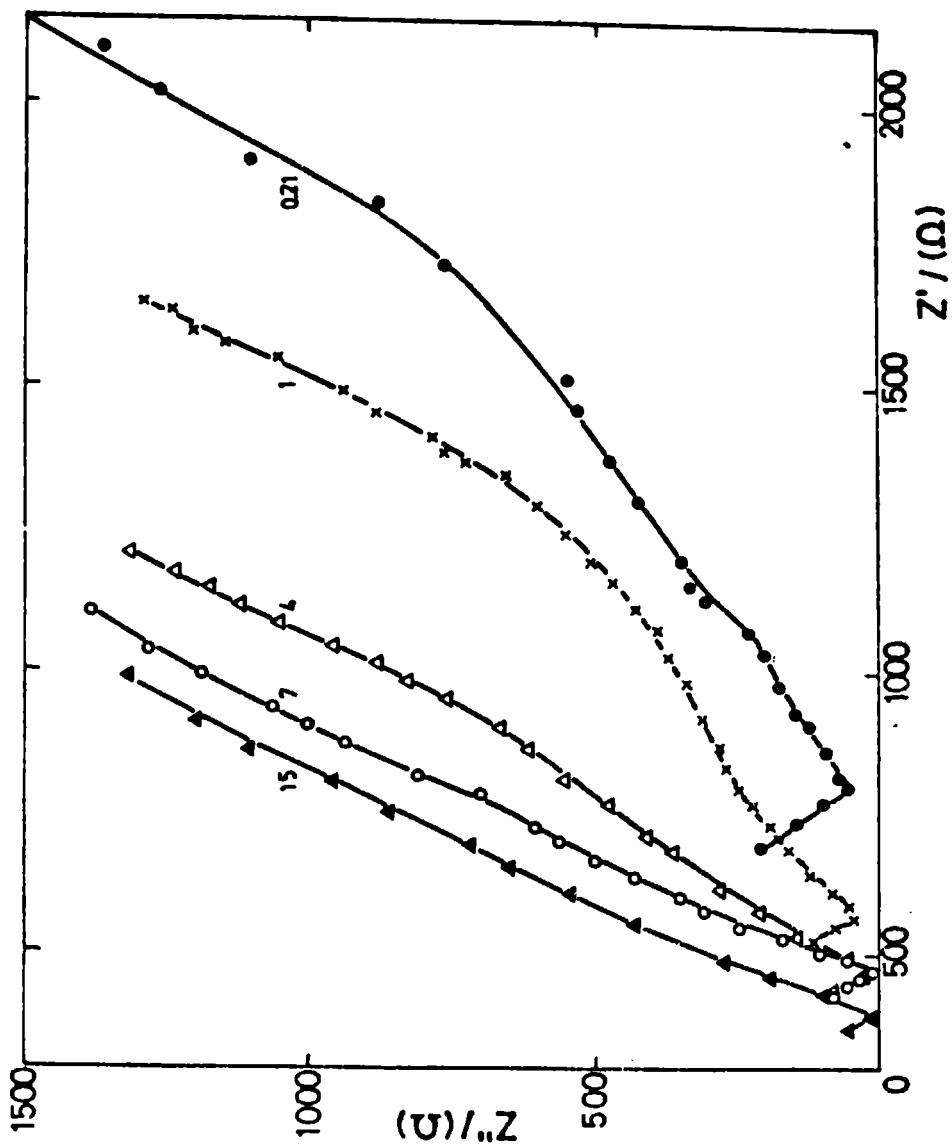
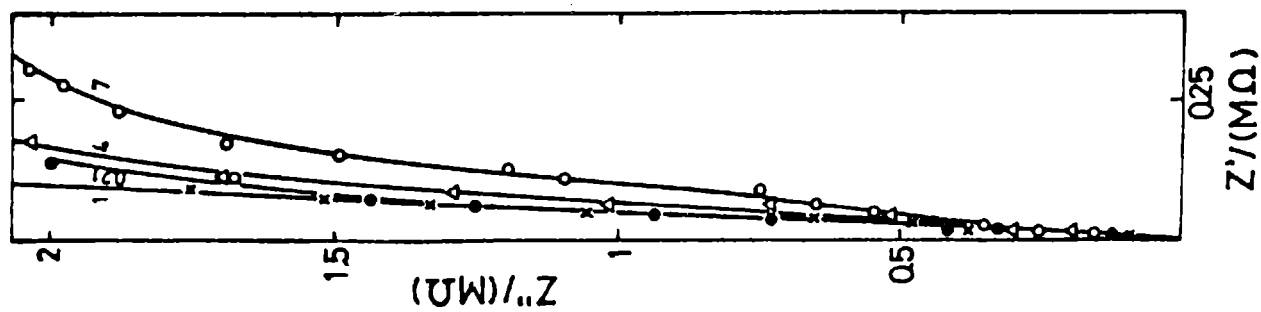


Figura 10 (arriba).- Diagramas de impedancia para el recubrimiento C (cintas con 2 perforaciones y corte longitudinal)

Figura 9 (izquierda).- Diagramas de impedancia para el recubrimiento B (cintas con 2 perforaciones y corte longitudinal)

Nota.- En las figuras 8, 9 y 10, Los números sobre las curvas corresponden al tiempo de inmersión en días



seguida por la recta de Warburg..

La muestra B (figura 9) mostró un comportamiento altamente capacitivo hasta los 10 días de inmersión, para luego disminuir bruscamente la componente resistiva de $38 \text{ M}\Omega$ a los 7 días a $1,94 \text{ K}\Omega$ para los 15 días, acompañada por cambios en el E_{corr} de $+ 0,07 \text{ V}$ a $- 0,65 \text{ V/ECS}$.

La muestra C (figura 10), para los 14 días de inmersión, mostró el extremo final del semicírculo de alta frecuencia desplazándose con el tiempo hacia el origen, con una disminución de la resistencia global de la falla. A bajas frecuencias se observó una fuerte interacción entre el arco correspondiente al proceso faradaico y la recta de Warburg del proceso difusional, existiendo probablemente un control mixto que tiende al de transferencia de materia a medida que aumenta el tiempo. Las bajas resistividades obtenidas son indicativas de una velocidad de corrosión significativa, concordante con los valores muy negativos de los potenciales de corrosión.

Para el cálculo de las capacidades en aquellos casos donde la extrapolación de la componente imaginaria no era posible debido al pequeño arco definido del semicírculo total, se empleó el diagrama de Bode ($\log |Z|$ vs $\log \omega$), extrapolando a $\omega = 1$ (6).

La observación microscópica del sustrato, una vez despegadas las cintas, permitió diferenciar el tipo de ataque sobre el acero naval. Las muestras A y B sólo presentaron zonas de corrosión estrictamente definidas en las tres fallas producidas ex-profeso, mientras que para la C las áreas corroidas se distribuyeron en todas direcciones por debajo de la cubierta.

CONCLUSIONES

1. Cuando existe corrosión en el sistema metal/recubrimiento protector/medio agresivo, tienen lugar otros procesos eléctricos y electroquímicos, cuyas contribuciones relativas se desarrollan con el envejecimiento del mismo. La desventaja de las medidas con corriente continua reside en que reflejan simultáneamente la totalidad de esos procesos, desde los más lentos hasta los más rápidos, pero la definición del significado físico de los valores obtenidos exige la separación de las diferentes contribuciones involucradas. El análisis del espectro de impedancia de la celda en un amplio intervalo de frecuencias, obtenido al perturbar el sistema con una señal de tensión sinusoidal de baja amplitud, permite tal separación de procesos

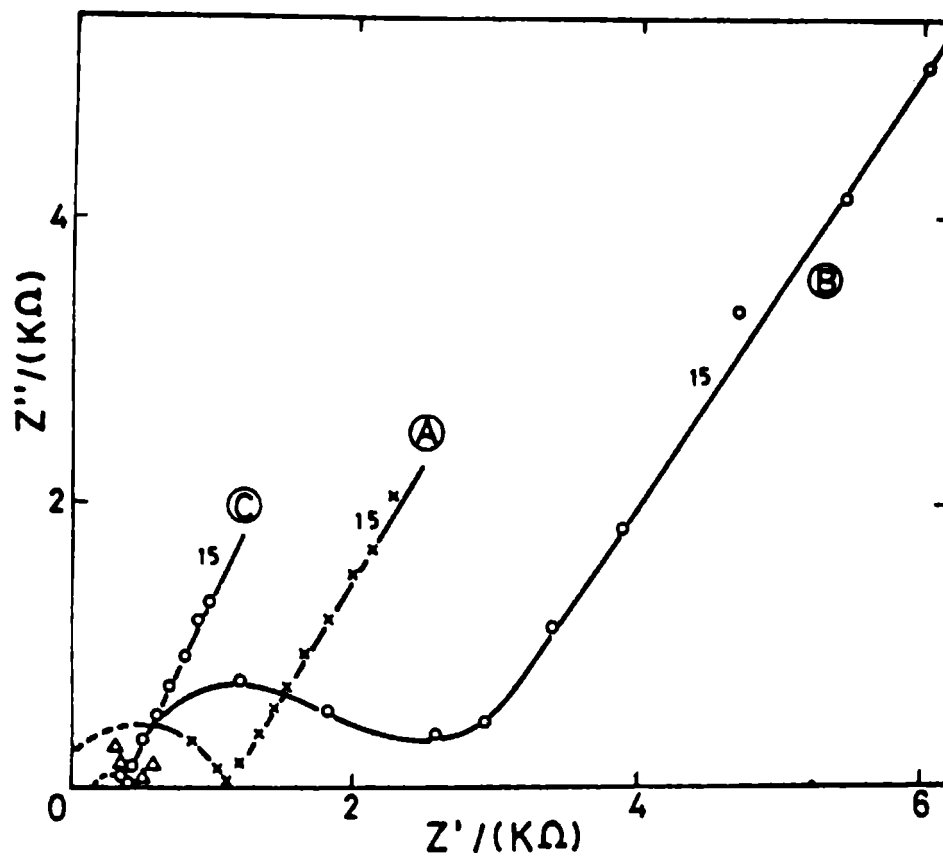


Figura 11.- Diagramas de Impedancia para los recubrimientos A, B y C con dos perforaciones y corte longitudinal, a los 15 días de inmersión

de acuerdo a sus respectivos tiempos de relajación, con tal que éstos no sean demasiado cercanos,

2. Los tres recubrimientos, empleados sin alteración de su superficie, tienen un comportamiento similar, con un excelente efecto de barrera,

3. La aplicación de la técnica electroquímica de impedancia faradaica como ensayo no destructivo, permite diferenciar el comportamiento como cubiertas de cintas plásticas para sustratos metálicos, cuando los mismos poseen defectos o roturas que facilitan el contacto entre el metal y el medio agresivo.

4. Los parámetros de la tabla II muestran que el esquema B es el más eficiente, siguiéndole el A y luego, con mal comportamiento,

el C, en las condiciones experimentales descritas y para las fallas artificiales consideradas. Esto se explicaría por la existencia de un agente inhibidor en el adhesivo del sistema B, mientras que el desfasaje entre A y B podría atribuirse a un diferente grado de adhesión respecto al sustrato metálico.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Callow, L. M. & Scantlebury, J. O.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 64, 119 (1981).
- (2) Callow, L. M. & Scantlebury, J. O.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 64, 140 (1981).
- (3) Mansfeld, F.- Corrosion (NACE), 37, 301 (1981).
- (4) Piens, M. & Verbist, R.- NACE, Meeting Corrosion Control by Organic Coatings, Pennsylvania, Aug. 1980.
- (5) Piens, M. & Verbist, R.- Proc. XV FATIPEC Conf., Amsterdam, 1980.
- (6) Sluyters, J. H.- Rec. Trav. Chimie, 79, 1092 (1960).

Este ejemplar se terminó de
imprimir el día 20 de julio
de 1982

SERVICIOS CALIFICADOS QUE PRESTA EL CENTRO

Estudios y asesoramiento sobre problemas de corrosión de materiales en contacto con medios agresivos.

Estudios y asesoramiento sobre protección de los mencionados materiales por medio de cubiertas orgánicas (pinturas), inorgánicas (silicatos) o metálicas (galvanizado, cromado, niquelado).

Estudios sobre protección de metales, maderas, hormigones, plásticos, etc., empleados en estructuras de edificios, puentes, diques, instalaciones industriales, instalaciones navales, etc.

Estudio de medios agresivos.

Asesoramiento sobre diseño de estructuras y selección de los materiales a utilizar.

Diseño de esquemas de protección de acuerdo a las diferentes condiciones de servicio.

Formulación de recubrimientos para protección de superficies y estructuras.

Suministro de información sobre tecnología de preparación de superficies metálicas y no metálicas.

Estudio de operaciones y procesos involucrados en la preparación de pinturas y revestimientos protectores.

Preparación, a requerimiento de usuarios, de pinturas en escala de laboratorio o de planta piloto.

Normalización, en casos especiales no cubiertos por IRAM.

Formación y perfeccionamiento de personal científico calificado.

Transferencia de conocimientos a la industria, organismos estatales, universidades, etc., a través del dictado de conferencias, cursos, etc.

SERVICIOS NO CALIFICADOS

Control de calidad para la industria de pinturas (pigmentos, aceites, resinas, aditivos, etc.).

Control de calidad de pinturas, barnices y materiales para revestimiento, a requerimiento de fabricantes o usuarios.

Ensayos de resistencia a agentes corrosivos o de envejecimiento acelerado.

Control de calidad de materiales para señalización vial.

Suministro de documentación a través del servicio de reprografía del Centro.

Análisis de metales, cementos, calces y materiales para edificios, materiales refractarios y arcillas, minerales, etc.