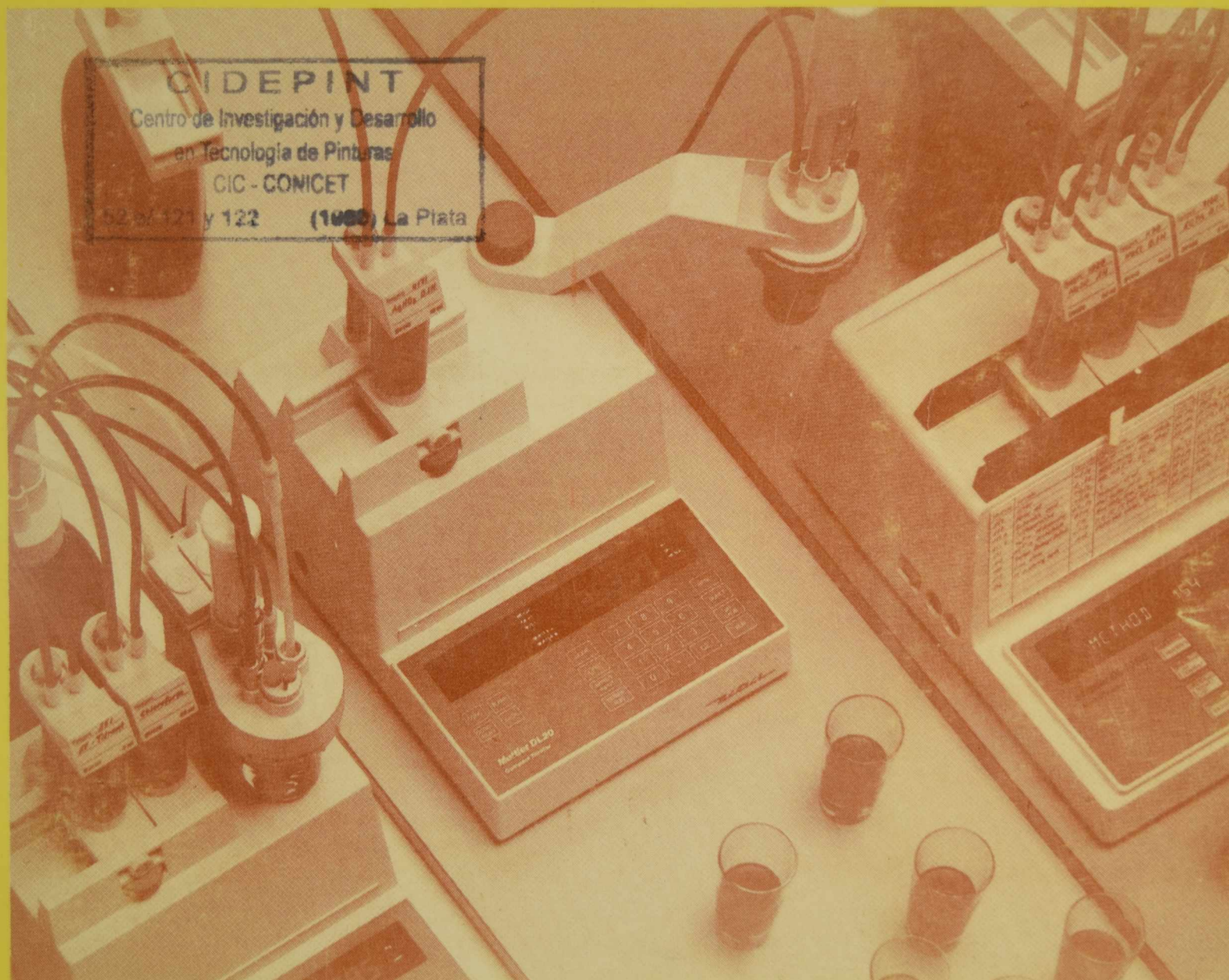


# cidepint

ISSN - 0325 - 4186



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

**ANALES 2/1986**

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

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

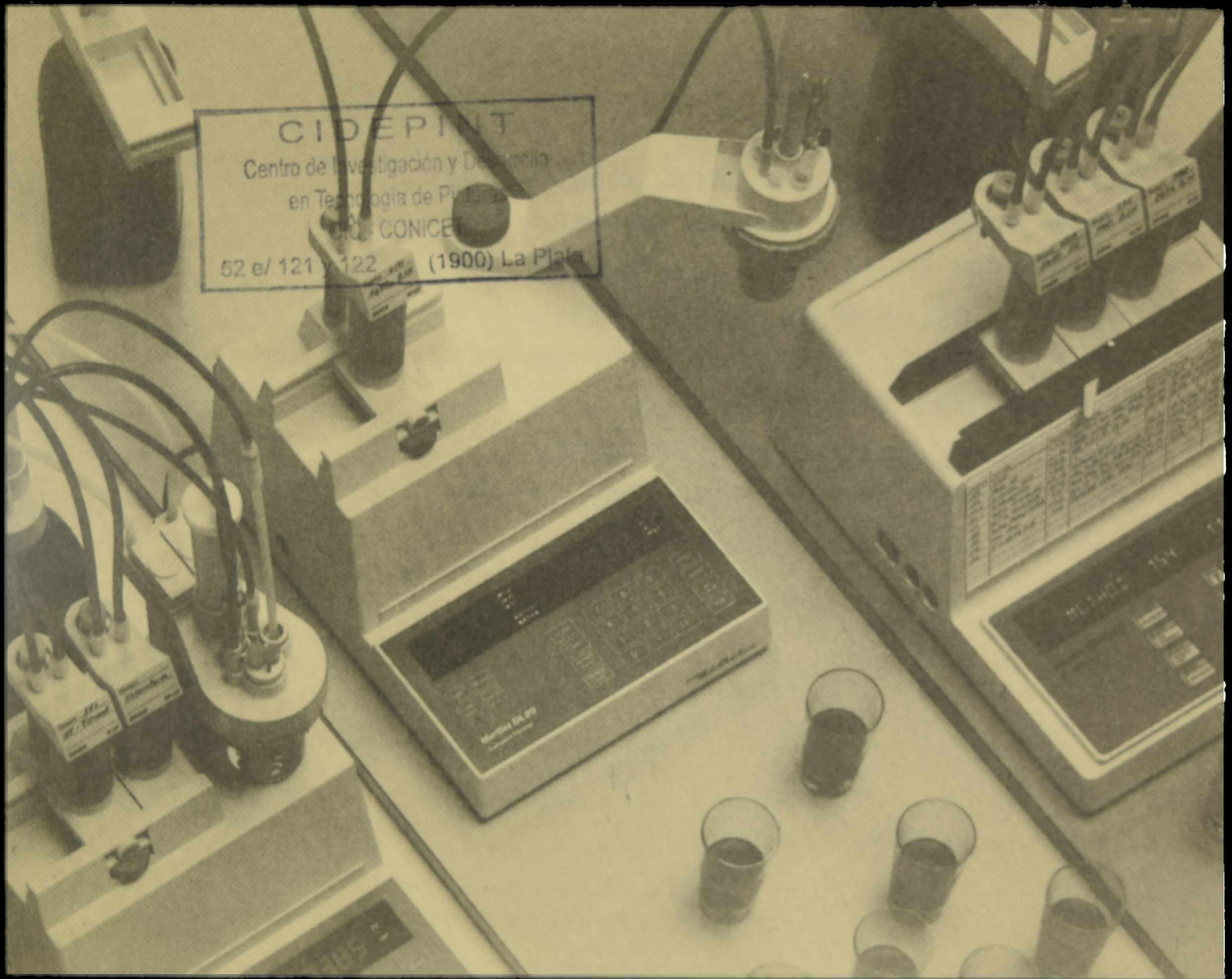
Desarrolla sus actividades en las siguientes áreas de investigación: estudios electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión; propiedades físicoquímicas de películas de pintura; propiedades protectoras de películas de pintura; planta piloto; análisis orgánico; química analítica general, cromatografía e incrustaciones biológicas.

Durante los últimos veinticinco años los trabajos realizados se han publicado en diferentes revistas nacionales e internacionales: Anales de la Asociación Química Argentina, Revista de Ingeniería, Revista Latinoamericana de Ingeniería Química y Química Aplicada y Revista del Museo de Ciencias Naturales Bernardino Rivadavia (Argentina); Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección (España); Journal of Coatings Technology, Industrial Engineering Chemistry Product Research and Development, Journal of Solution Chemistry, Journal of Chromatography, Journal of Chromatographic Science, Journal of Colloid and Interface Science y Journal of Physical Chemistry (EE.UU.); Marine Biology (Alemania Occidental); Journal of the Oil and Colour Chemists' Association y Journal of Chemical Technology and Biotechnology (Gran Bretaña); Progress in Organic Coatings (Suiza); Revista de la Sociedad Química de México (México); Peintures, Pigments, Vernis y Corrosion-Marine Fouling (Francia).

Otros trabajos han aparecido en Anales y Proceedings de diferentes Congresos Internacionales: Seminario Nacional de Corrosao (Brasil); Protection of Materials in the Sea (India); ACS Organic Coatings and Applied Polymer Science (EE.UU.); Congress on Metallic Corrosion (Brasil, Alemania Occidental, Canadá); Congress on Marine Corrosion and Fouling (Francia, EE.UU., Grecia, España); Congreso Nacional de Corrosión y Protección (España); etc.

# cidepint

ISSN - 0325 - 4186



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

**ANALES 2/1986**



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



---

DIRECTOR

---

Dr. Vicente J. D. Rascio

---

RESPONSABLES DE AREAS

---

Dr. Vicente F. Vetere

Estudios electroquímicos aplicados a problemas  
de corrosión y anticorrosión

Ing. Quím. Alberto C. Aznar

Propiedades fisicoquímicas de películas de pintura

Ing. Quím. Juan J. Caprari

Propiedades protectoras de películas de pintura

Ing. Quím. Carlos A. Giúdice

Estudios en planta piloto

Lic. Mirta E. Stupak

Incrustaciones biológicas

Dr. Reynaldo C. Castells

Cromatografía

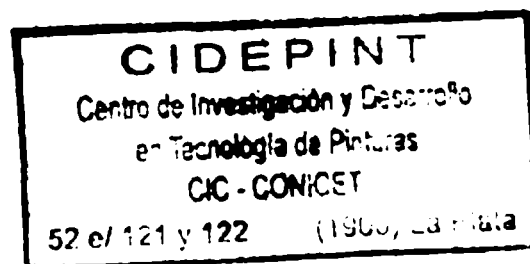
Lic. Raúl Pérez Duprat

Espectrofotometría

Tco. Quím. Rodolfo R. Iasi

Absorción atómica





Editor: CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO EN TECNOLOGIA DE PINTU-  
RAS  
52, entre 121 y 122  
1900 - La Plata  
Argentina  
Teléfonos 021-3-1141/44 y 021-21-6214.



- pág. 1            DESARROLLOS ACTUALES EN LAS TECNICAS DE PROTECCION Y  
MANTENIMIENTO DE ESTRUCTURAS OCEANICAS  
  
J. J. Caprari
- pág. 23            BIOACTIVIDAD DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES TIXOTROPICAS  
BASADAS EN RESINA COLOFONIA Y CAUCHO CLORADO.  
  
C. A. Giúdice  
J. C. Benitez  
B. del Amo  
V. Rascio
- pág. 41            ESTUDIOS ECOLOGICOS SOBRE LAS COMUNIDADES INCRUSTAN-  
TES DE LA TOMA DE AGUA DE LA CENTRAL ELECTRICA NECO-  
CHEA (PUERTO QUEQUEN, ARGENTINA), PERIODO 1981-82  
  
G. Brankevich  
J. L. Flaminio  
R. Bastida
- pág. 101            APLICACION DE TECNICAS CON CORRIENTE ALTERNA PARA LA E-  
VALUACION DE LIGANTES PARA PINTURAS ANTICORROSIVAS. I.  
INFLUENCIA DEL TIPO DE PLASTIFICANTE EN FORMULACIONES  
A BASE DE CAUCHO CLORADO  
  
A. R. Di Sarli  
E. E. Schwiderke
- pág. 115            APLICACION DE TECNICAS CON CORRIENTE ALTERNA PARA LA E-  
VALUACION DE LIGANTES PARA PINTURAS ANTICORROSIVAS. II.  
INFLUENCIA DE LA COMPOSICION QUIMICA  
  
A. R. Di Sarli  
E. E. Schwiderke  
J. J. Podestá
- pág. 133            FUNDAMENTOS MATEMATICOS PARA EL CALCULO DE LA PERMEA-  
BILIDAD AL AGUA DE PELICULAS ORGANICAS SOPORTADAS POR  
UN SUSTRATO METALICO  
  
E. E. Schwiderke  
A. R. Di Sarli

- pág. 151 ESTUDIO DE INTERACCIONES POLIMERO-SOLVENTE POR CROMA-  
TOGRAFIA GASEOSA. SISTEMAS CONSTITUIDOS POR HIDROCAR-  
BUROS Y ALCOHOLES CON POLI(ACETATO DE VINILO)
- R. C. Castells  
G. D. Mazza  
E. L. Arancibia
- pág. 171 APLICACION DE TECNICAS CON CORRIENTE ALTERNA PARA LA E-  
VALUACION DE LIGANTES PARA PINTURAS ANTICORROSIVAS. III.  
INFLUENCIA DEL ESPESOR DE PELICULA.
- A. R. Di Sarli  
E. E. Schwiderke  
J. J. Podestá
- pág. 193 TOXICIDAD Y RIESGOS EN LA INDUSTRIA DE LA PINTURA. PRE-  
VENCION Y MEDIDAS DE SEGURIDAD
- C. A. Giúdice  
B. del Amo

APENDICE

MEMORIA DE LAS ACTIVIDADES DEL CIDEPINT, AÑO 1985

# DESARROLLOS ACTUALES EN LAS TECNICAS DE PROTECCION Y MANTENIMIENTO DE ESTRUCTURAS OCEANICAS\*

J. J. CAPRARI\*\*

- \* Trabajo presentado a la Conferencia Internacional ECOR'84 y Primer Congreso Argentino de Ingeniería Oceánica, Buenos Aires, Octubre de 1984.
- \*\* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pinturas del CIDEPINT.



---

## SUMMARY\*

---

When anticorrosion techniques are applied to new naval structures, the adequate metallic surface preparation implies the obtention of a substrate free of rust, millscale and in some case previously applied paint films. At the same time the method used must provide an adequate surface roughness, allowing the adhesion of the new protective system to be applied.

Both aspects resulting from the above mentioned operation come together, so that the protective coat may develop its maximum corrosion resistance capacity, since experience indicates that its useful life depends ultimately on a good surface preparation.

The adequate and controlled application of the initial protective system reduces the maintenance work to a minimum, which contributes to diminish the operative costs, increases the structure useful life and prevent loss of profits.

This paper studies that problem from the point of view of the structure maintenance, both for those which have adequate facilities to be transported to a dry dock (ships, buoys, pontoons) as well as for those operating offshore (maintenance in situ). Reference will be made to corrosion (general and pitting) and to grit-blasting, with the subsequent influence on the profile's width and depth and on the performance of the automatic cleaning equipment.

They were also mentioned other methods, such as water pressure jet and cavitation water jet, as well as the new techniques for underwater cleaning and painting, which are now studies worldwide. That methodology implies the necessity of analysis of the different alternatives for the maintenance of offshore structures.

In all cases, the main objective is to obtain the higher efficiency with a sustantial reduction of the operative cost.

---

\* Caprari, J. J.- Present developments in protection techniques and maintenance of oceanic structures. CIDEPINT-Anales, 1 (2-1986).



---

## INTRODUCCION

---

Desde el desarrollo de las estructuras costa afuera ("off-shore"), con la consiguiente instalación de conductos para transporte de petróleo crudo o gas a las zonas continentales, la tecnología de protección en medio marino se ha enfrentado a problemas nuevos, derivados en su mayor parte del desconocimiento de las condiciones de agresividad del medio marino más allá de los puertos y cercanías de la costa, cuyas condiciones hidrológicas y biológicas están en general bien estudiadas.

Al factor mencionado precedentemente se agrega la gran variedad de esquemas de pintado que pueden ser empleados en las diferentes zonas de una estructura, los que deben involucrar tanto propiedades de gran resistencia a la intemperie y agentes climáticos como características de alta inercia frente a los reactivos químicos, a los disolventes, petróleo, grasas y aceites, y aún características antideslizantes, como ocurre en el caso de la pintura de terminación en zonas de circulación o en la pista del helipuerto.

Los sistemas elegidos deben ser de larga vida útil y de fácil repintado, ya que la mayor parte de las estructuras son fijas y por lo tanto las operaciones deben ser realizadas en el lugar, con los medios técnicos disponibles, que no siempre son los más adecuados.

El objeto del presente trabajo es analizar, desde el punto de vista del especialista en protección anticorrosiva por pinturas, las diferentes condiciones de servicio a las que estarán sometidos los sistemas y hacer una prospectiva de los métodos de protección a emplear en el futuro en ciertas áreas conflictivas de la estructura, especialmente aquellas correspondientes a las zonas de salpicado y las sometidas a inmersión alternada por efecto de la fluctuación de mareas.

---

## CONDICIONES DE SERVICIO DE LOS COMPONENTES DE UNA ESTRUCTURA COSTA AFUERA

---

En la actualidad pueden encontrarse diferentes condiciones de servicio para los componentes, ya que se han construido plataformas cuya altura total (parte emergida más parte sumergida) oscila entre 30 metros (Leman; 1967) y 162 metros (Thistle, 1976), lo que trae como consecuencia una gran variación en las propiedades que debe reunir el esquema de pintado<sup>1</sup>.

Las condiciones citadas pueden observarse en la Fig. 1, donde se pueden observar cinco zonas bien definidas de acuerdo a los factores agresivos que inciden sobre la estructura.

a) *Area sometida a la acción de la atmósfera marina*

La misma incluye toda la superestructura de la plataforma, hasta una cuarta parte de los pilares metálicos de sostén. Es una zona donde actúan las sales del medio, las que son depositadas por la bruma y posteriormente secan por efectos del viento, quedando depositadas sobre la superficie en estado sólido. También actúa la radiación ultravioleta de la luz solar. De acuerdo con las condiciones imperantes, ésta es una zona de corrosión suave a moderada (Fig. 1, zona 1).

b) *Area de salpicado superior*

Esta zona es de mayor agresividad que la precedente. Se diferencia del área de salpicado inferior (que se encuentra inmediatamente por encima de la línea de pleamar) en que en este caso el revestimiento es sometido a un estado alternativo de humedecimiento por el agua de mar que salpica y de secado por el aire y el viento, existiendo una alta concentración de oxígeno. Se la considera como un área de corrosión severa (Fig. 1, zona 2).

c) *Area de corrosión máxima*

Incluye a la zona de salpicado inferior y a toda la correspondiente a la variación de marea, hasta la línea de bajamar (Fig. 1, zona 3). Los perfiles normales de corrosión del acero sin protección, para el caso de pilares o patas sostén de estructuras costa afuera, son informadas por LaQue como se indica en el gráfico de la Fig. 2, basados en datos obtenidos en la exposición de acero sin proteger en Kure Beach, North Carolina, EE.UU.<sup>2</sup>.

Una primera zona de corrosión máxima se ubica justo por encima del nivel medio de la pleamar, lugar que se encuentra en contacto continuo con agua de mar saturada de oxígeno y sobre el que influye el movimiento del agua y la temperatura (a mayor movimiento de olas y temperatura mayor corrosión).

Se puede observar luego una caída brusca de la velocidad de corrosión, debido a un efecto protector, ya que ese lugar es el cátodo de una pila de aireación diferencial. El ánodo de la misma se encuentra justo por debajo de la línea de bajamar y se indica en el segundo pico máximo que aparece en la Fig. 2.

A esta acción hay que adicionarle la presencia de gran cantidad de incrustaciones biológicas ("fouling" marino), que se fija en esa zona y actúa como barrera para la difusión de oxígeno hacia el metal y además lo protege de los efectos de las corrientes marinas que circulan a alta velocidad. Si bien ambos mecanismos, según algunos autores, reducen los efectos de la corrosión<sup>2-3</sup>, recientes estudios han demostrado que poseen el efecto contrario si

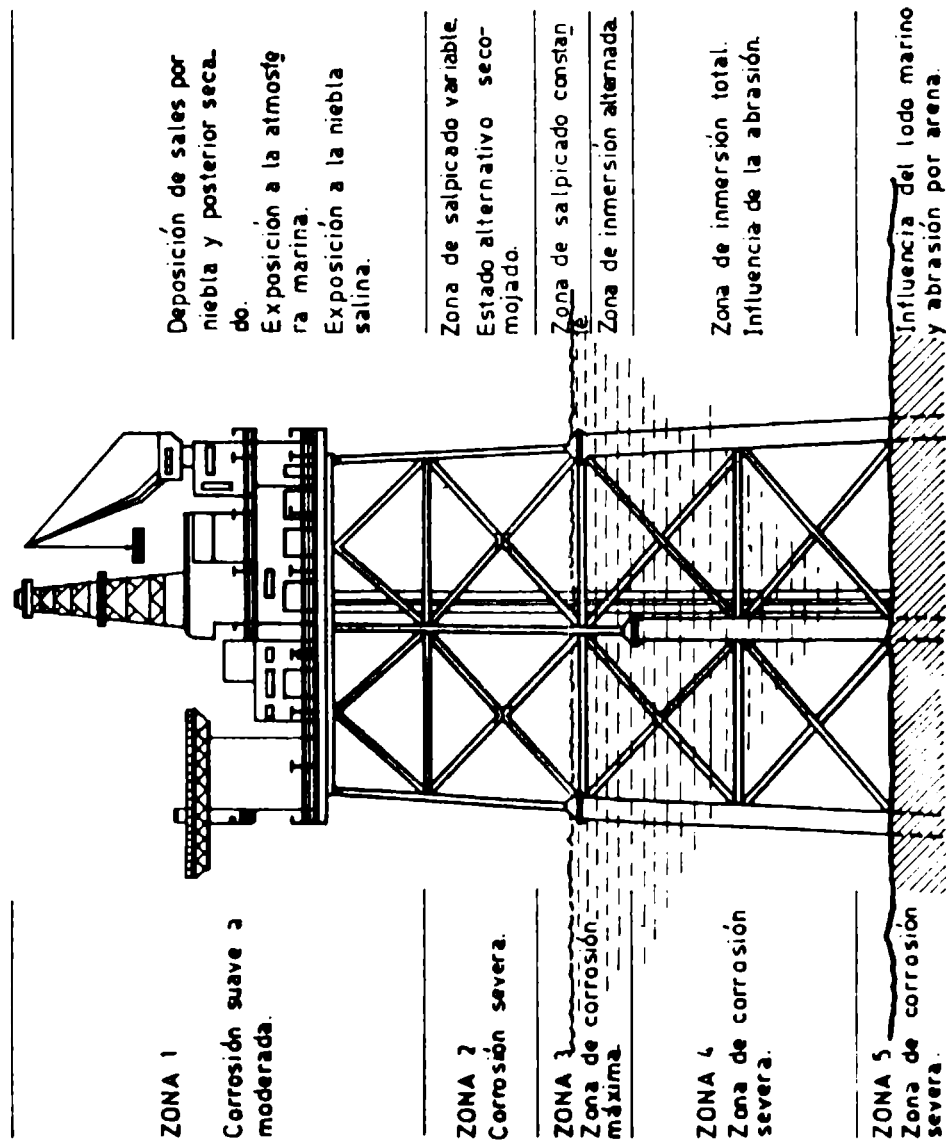


Fig. 1.- Condiciones de servicio de los componentes de una estructura costera afuera ("off-shore")

la biomasa se vuelve suficientemente densa y activa como para excluir definitivamente el oxígeno de la zona, generando condiciones anaeróbicas.

Las bacterias reductoras de sulfato toman el control del proceso de corrosión, manteniendo un nivel constante de acción por formación de una capa de sulfuros del orden de los 70  $\mu\text{m}$ . Se ha demostrado que la combinación de los niveles naturales de sulfato contenidos en el agua de mar con el alimento que entrega la actividad biológica normal de los organismos incrustantes, proveen las condi-

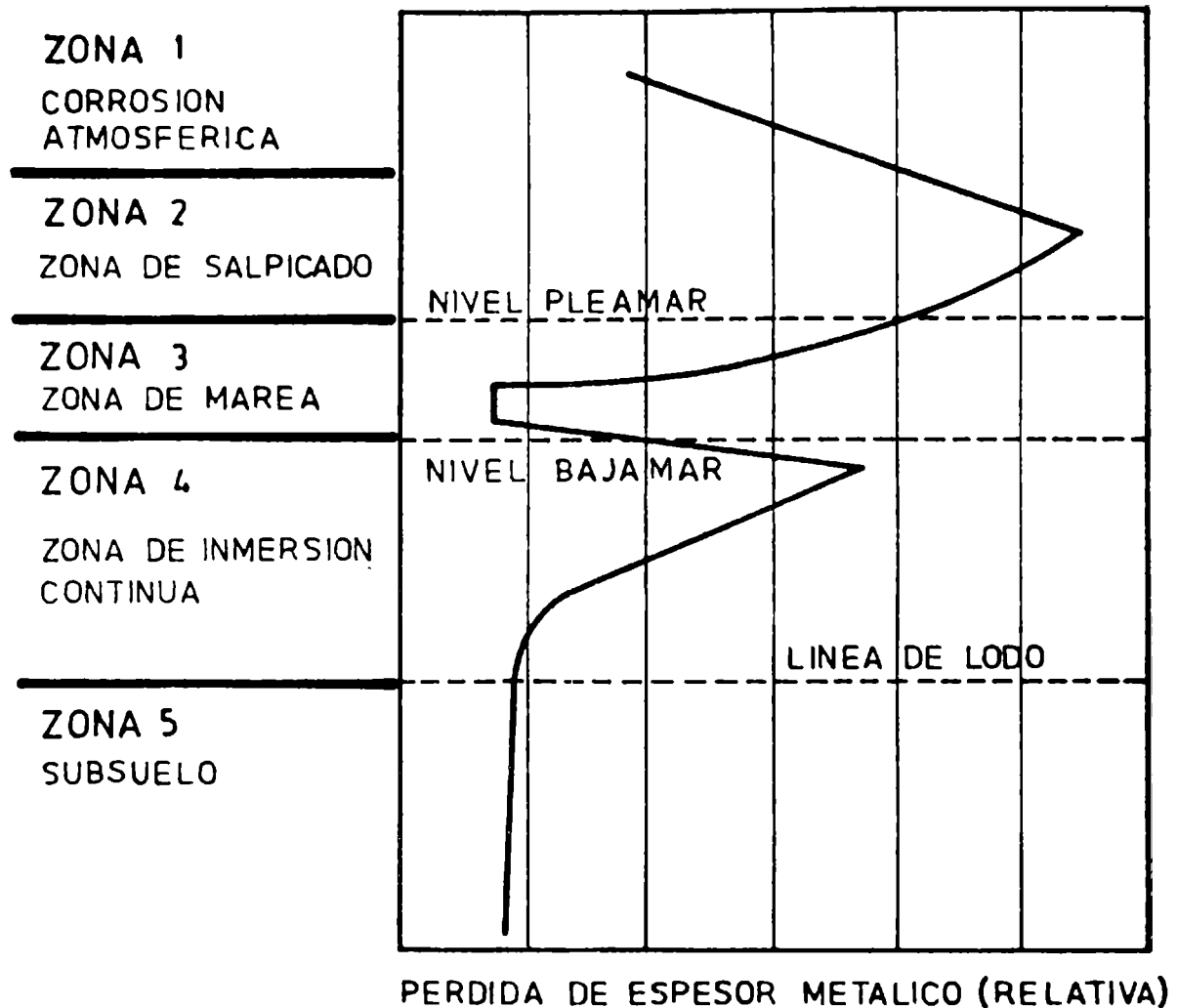


Fig. 2.- Perfiles normales de corrosión del acero sin protección, según La Que<sup>2</sup>

ciones necesarias para mantener por largo tiempo la acción destructora de dichas bacterias, ya que en esta zona tienen menor efecto las variaciones cíclicas que llevan a producir el desprendimiento de la comunidad incrustante, como ocurre en los casos de inmersión permanente<sup>4</sup>.

c) *Area de inmersión continua*

Cualquier objeto sumergido en el mar es rápidamente colonizado

por organismos incrustantes de diferentes características. Una de las causas de este fenómeno es la escasez de fondos duros (rocas, toscas, etc.) presentes en el mar, lo que implica que los organismos adaptados a vivir sobre dichos fondos deben competir fuertemente entre sí para obtener el espacio vital sobre el cual fijarse y llevar a cabo su ciclo evolutivo. Esto provoca que cualquier superficie artificial sumergida en el medio marino que provea un sustrato duro sea aprovechada por el "fouling". Este se desarrolla con mayor facilidad en ambientes portuarios y aguas costeras, debido a la mayor cantidad de larvas en dichas zonas y a la mayor disponibilidad de materia orgánica que aportan los desechos industriales y humanos y que se constituyen en una fuente de alimento adicional que acelera el desarrollo. El menor movimiento de las aguas favorece la fijación de ciertas especies, mientras que la variedad estructural, complejidad y tamaño de las plataformas y construcciones costa afuera (cilindros, ángulos, planchuelas, etc.) y orientaciones diversas (áreas expuestas a la luz o en sombra constante, zonas protegidas de las corrientes de agua veloces o expuestas a ellas, etc.) provoca una gran variedad de situaciones, que influyen sobre la fijación.

Este caso es particularmente importante debido a que las zonas sumergidas de la plataforma carecen de protección antiincrustante. Por lo tanto la pintura es sometida a una acción mecánica intensa, que influye sobre su capacidad anticorrosiva. Estudios realizados por varios autores sobre el desarrollo del "fouling" en estructuras "off-shore" en el Mar del Norte<sup>5-6</sup>, llevan a considerar que en estas condiciones el tipo de comunidad incrustante y su velocidad de crecimiento es función de variables tales como la zona del mar considerada, la concentración de nutrientes y oxígeno, el nivel de luz (profundidad), la temperatura, la fuerza de las olas, las corrientes de agua y las características de las mareas.

Freeman<sup>4</sup> clasifica al "fouling" de acuerdo a su naturaleza en limo, que no contribuye al aumento de peso de la estructura, pero que como componente del microfouling puede influir sobre los fenómenos de corrosión microbiológica y corrosión por fatiga. Las incrustaciones calcáreas o duras, dentro de las que se incluye a todo organismo de densidad elevada y con caparazón, como los cirripedios, serpulidos (gusanos formadores de tubos) y moluscos (mejillones), se adhieren fuertemente a la superficie y en muchos casos logran deteriorar la película protectora. Finalmente considera las incrustaciones no calcáreas o blandas (anémonas, ascidias, algas), con un nivel de adhesión intermedio entre el del limo y el de los organismos duros.

Las algas se incluyen en esta clasificación pero su presencia está restringida a los niveles con la cantidad de luz necesaria para su supervivencia y desarrollo. Estudios realizados por Pipe<sup>7</sup> demuestran que en el Mar del Norte las diferentes especies presentes varían de zona a zona y según los distintos niveles de las estructuras, aunque en inmersión total predominan cirripedios, mo-

luscos y anémonas y la adherencia al sustrato del conjunto depende fundamentalmente de la consolidación de las bases calcáreas sobre la superficie en que se fijan.

Desde el punto de vista mecánico, una alta densidad de fijación provoca un aumento de peso que reduce los márgenes de seguridad calculados para la estructura. Esto se debe a que se incrementa el área y sección de las patas, alterándose además las características superficiales. Ambos cambios aumentan la resistencia a las olas y corrientes y el peso total de la plataforma, y el diámetro de los soportes puede llegar a tener 250-300 mm por encima del diseño original<sup>8</sup>.

El aspecto corrosión es de naturaleza compleja, y su análisis resulta dificultoso mediante medidas de laboratorio. Estudios realizados sobre acero desnudo demuestran que los organismos calcáreos tienden a producir corrosión localizada, mientras que el efecto inicial de la comunidad fijada, antes de que aumente su espesor como para producir condiciones anaeróbicas, es el de reducir la corrosión generalizada, ya que la rapidez de este proceso es función de la velocidad de circulación del agua con respecto a la superficie, una vez superada la velocidad crítica (5 m/s). Por debajo de dicha velocidad la corrosión no se produce o progresa muy lentamente.

La comunidad incrustante impide el libre contacto al eliminar la interfase metal/agua de mar, mientras que al alcanzar un espesor suficiente se crean las condiciones anaeróbicas que favorecen la acción de las bacterias reductoras de sulfato.

Esta zona es protegida actualmente por pintado, mediante protección catódica o por una combinación de ambos procedimientos. La falta de pintura antiincrustante implica la acción directa de las incrustaciones biológicas sobre la capa de pintura anticorrosiva, produciendo su deterioro gradual e interfiriendo en el funcionamiento de la protección catódica.

Se tienen así las condiciones ideales para que se produzcan puntos de corrosión localizada, con los riesgos mecánicos que ello implica si se tiene en cuenta lo difícil que se torna su reparación. El aumento de espesor que se produce en la capa de incrustación tiene un límite, sobrepasado el cual la comunidad se desprende, arrastrando consigo en algunos casos el esquema protector y dejando metal expuesto, el que se corroerá con rapidez mientras no se realice la reparación del área afectada.

La corrosión producida por fatiga afecta las patas de sostén, en especial en uniones soldadas tubulares, fenómeno que es favorecido por el medio salino circundante. Su estudio en condiciones de laboratorio es difícil, debido a las distorsiones introducidas en el sistema por la presencia del "fouling", lo que impide prever la intensidad, velocidad y gravedad del deterioro. Por otra parte, las condiciones del medio son modificadas por los diferentes organis-

mos; p. ej., la presencia de algas modifica el pH, ya que absorben oxígeno durante el día y exhalan dióxido de carbono durante la noche, lo que aumenta la acidez del medio.

#### d) *Area de subsuelo*

En la misma se considera la zona denominada línea de lodo (mud line) y la porción enterrada de los pilares de sostén (Fig. 1, zona 5). Según Uhlig<sup>3</sup>, esta es una región donde se produce corrosión acelerada por la presencia de una celda de aireación diferencial, el efecto abrasivo debido al movimiento de la arena y la influencia de las bacterias sulfatoredutoras. Se estima que la agresividad del medio, en esta zona, es dos a tres veces superior a la del área de inmersión continua.

---

## LA PROTECCION DEL SECTOR EXPUESTO A LA INTEMPERIE

---

Definidas las condiciones de agresividad existentes en las diferentes zonas de la estructura, se debe considerar ahora cuáles son los sistemas apropiados para protegerla inicialmente y establecer los esquemas de pintado que se deben aplicar.

En lo referente a preparación de la superficie metálica, se pueden alcanzar en taller altos niveles de calidad, ya que se utilizan máquinas automáticas que permiten obtener grado Sa 2 <sup>1</sup>/<sub>2</sub> de la Norma Sueca SIS 05 59 00/1967. Para este grado de limpieza, la rugosidad máxima ( $R_m$ ) recomendada (diferencia máxima existente entre picos y valles no adyacentes) debe oscilar entre 30 y 50  $\mu m$ , asegurando de esa manera una buena adhesión de la imprimación al sustrato y por consiguiente la de todo el sistema protector.

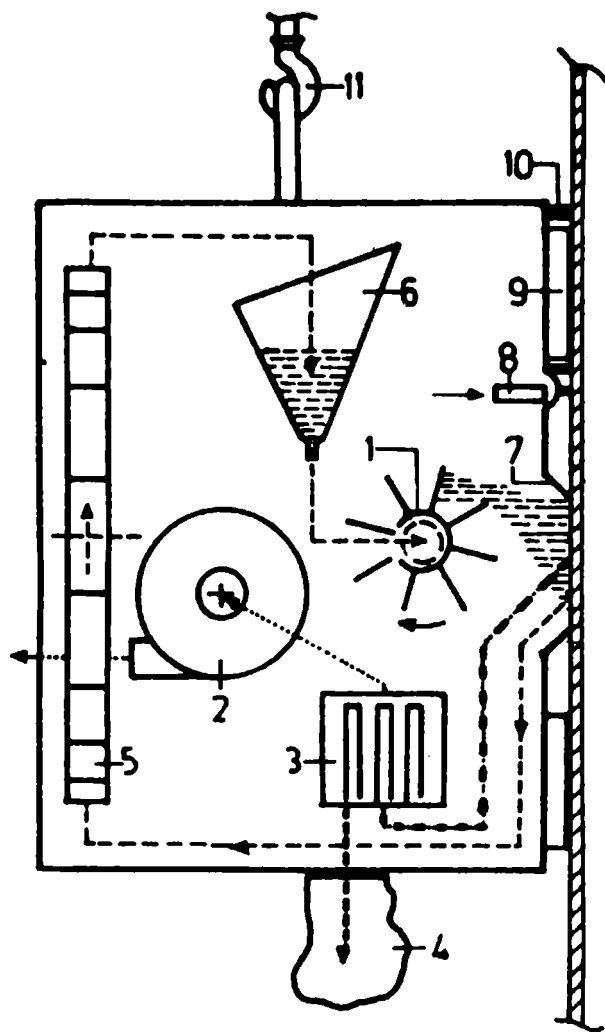
La protección del sector de la estructura que configuran las zonas 1 y 2 de la Fig. 1 puede ser de larga vida útil si se emplean sistemas de alta resistencia. McEwan<sup>9</sup> ha realizado un estudio de la duración de dos esquemas de protección aplicados sobre carenas de embarcaciones, en función del porcentaje de superficie que ha sido necesario volver a granallar para reparar las averías encontradas en cada ingreso del buque a dique seco (Tabla I).

Si bien no son ejemplos provenientes directamente de estructuras "off-shore", los mismos demuestran las diferencias existentes entre un esquema convencional y uno de alta resistencia. Los resultados comparativos se indican en la tabla mencionada, y se puede apreciar que para el primer caso, a los cuatro años es necesario renovar todo el sistema, mientras que ello se produce luego de transcurridos ocho en el segundo.

TABLA I

RESULTADOS COMPARATIVOS ENTRE ESQUEMAS DE PINTADO

	SISTEMA CONVENCIONAL	SISTEMA DE ALTA RESISTENCIA
	<p>Tratamiento: granallado Sa 2<sup>1/2</sup>, tres capas (150 µm) de pintura anticorrosiva bituminosa, una capa de pintura antiincrustante</p>	<p>Tratamiento: Granallado Sa 2<sup>1/2</sup>, dos capas (250 µm) de pintura epoxibituminosa, una capa de pintura antiincrustante</p>
Período de observac.	% de superficie afectada	% de superficie afectada
1 año	20	0
2 años	30	2
4 años	100	6
6 años	20	10
8 años	70	100



1. Centrífugo.
2. Ventilador.
3. Filtro de polvo.
4. Bolsa de polvo.
5. Elevador de abrasivo.
6. Alimentador.
7. Boquilla.
8. Martillos neumáticos.
9. Imanes permanentes.
10. Guías de movimiento horizontal.
11. Soporte de grúa.

---- Abrasivo  
 -.-.- Polvo  
 ..... Aire

Fig. 3.- Equipo de DeVries para la preparación de superficies en puntos o zonas aisladas o en cordones de soldadura<sup>10</sup>

Las condiciones de inmersión son más exigentes que la exposición a la intemperie, por lo que no es exagerado decir que la protección anticorrosiva de lo que podríamos llamar superestructura, debe llevar a resolver el problema para toda la vida útil de la estructura costa afuera, con sólo mínimas tareas de mantenimiento, para reponer el sistema protector en lugares aislados donde el mismo pueda estar dañado.

Para este tipo de preparación de superficies en puntos aislados puede utilizarse el equipo de DeVries<sup>10</sup> que se indica en la Fig. 3. El mismo consiste en un sistema de arenado o granallado a circuito cerrado, que puede suspenderse en el costado de la superestructura y llevar a metal blanco todas las zonas dañadas o toda la longitud de un cordón de soldadura. Luego se repone el sistema protector en los lugares citados y se aplica una capa completa de la pintura de terminación a toda la estructura, reforzando así la protección.

Se estima que con un tratamiento de este tipo puede lograrse

TABLA II  
SISTEMAS DE PINTADO RECOMENDADOS PARA LA PROTECCIÓN DE LA ZONA DE CORROSIÓN SUAVE A MODERADA

Área a proteger	Esquema de pintado	Número de capas	Espesor de película (µm)
	Arenado Sa 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>		
	Imprimación anticorrosiva	1	30-40
Superestructura, costados, barandas y grúas	Pintura intermedia inerte tipo alto espesor	2	150-170
	Pintura de terminación	1	30-50
	Arenado Sa 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>		
	Imprimación anticorrosiva "zinc-rich" epoxídica o cinc-silicato de etilo	1	40-60
Cubierta de helipuerto, áreas de circulación exterior	Pintura intermedia inerte, epoxídica, selladora	2	60-80
	Pintura terminación epoxídica antideslizante	1	400-500
	Arenado Sa 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>		
	Imprim. antic. epoxi-minio	1	30-40
Pilones metálicos de sostén y parte inferior de la plataforma	Pint. intermedia epoxídica tipo alto espesor	3	200-250
	Pintura terminación epoxídica tipo alto espesor	1	70-80

una buena protección de la superestructura hasta la zona de salpicado superior, utilizando con ese fin algunos de los sistemas que se mencionan en la Tabla II.

En la zona de superestructura, costados, barandas y grúa se pueden emplear sistemas vinílicos, caucho clorado y sus mezclas con resinas fenólicas, resinas alquídicas y alquid-fenólicas, etc., teniendo en cuenta los espesores que se indican en dicha tabla.

---

## PROTECCION DEL AREA DE CORROSION MAXIMA Y DE INMERSION TOTAL

---

Las operaciones de inspección y los trabajos de mantenimiento de las zonas de inmersión parcial o total de las estructuras costa afuera son tareas riesgosas y de alto costo. La presencia de incrustaciones biológicas dificulta la observación de la superficie a fin de determinar deterioro mecánico, que afecte su continuidad, y pueda provocar ataque localizado ("pitting"). Se debe remover el "fouling" mediante procedimientos mecánicos, a fin de acceder a la superficie de la película de pintura o a la superficie de base en caso de que aquélla haya sido deteriorada.

Tres son los métodos más empleados para realizar la limpieza de esta zona: el cepillado neumático, el chorro de agua a presión y el chorro de agua cavitante. Los dos primeros pueden ser realizados manualmente, aunque en la actualidad se emplean vehículos de operación remota (ROVs) que permiten máxima seguridad y rápida operación.

Estos vehículos han revolucionado la industria de servicios submarinos y se han adelantado con respecto a aquéllos que necesariamente deben ser tripulados o a los sistemas de buceo individual para grandes profundidades, ya que éstos exigen largos períodos de descompresión del personal que los opera, luego de realizado el trabajo. Se puede así realizar la inspección de muchos kilómetros de cañerías o toda la porción sumergida de una estructura costa afuera, reduciendo el riesgo de accidentes.

El desarrollo actual de las plataformas para exploración o explotación de petróleo en el mar implica alcanzar mayores profundidades, sobrepasándose en algunos casos los límites en los cuales puede emplearse la limpieza comercial convencional. Las compañías petroleras calculan que entre 50 y 80 por ciento del tiempo total de buceo se emplea en la limpieza de incrustaciones biológicas, remoción parcial de productos de corrosión y pintura deteriorada y mal adherida, antes de aplicar las técnicas de ensayos no destructivos (NDT).

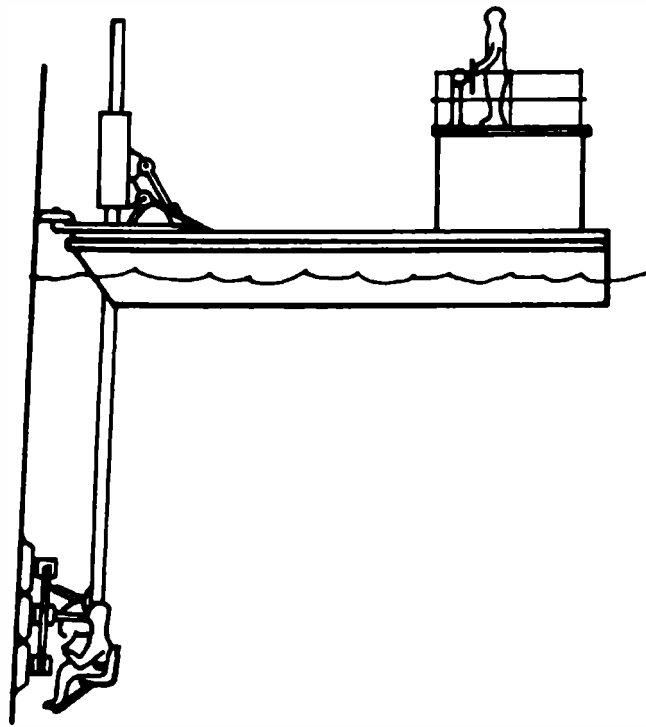


Fig. 4.- Limpieza bajo agua por cepillado, según Trotman<sup>11</sup>

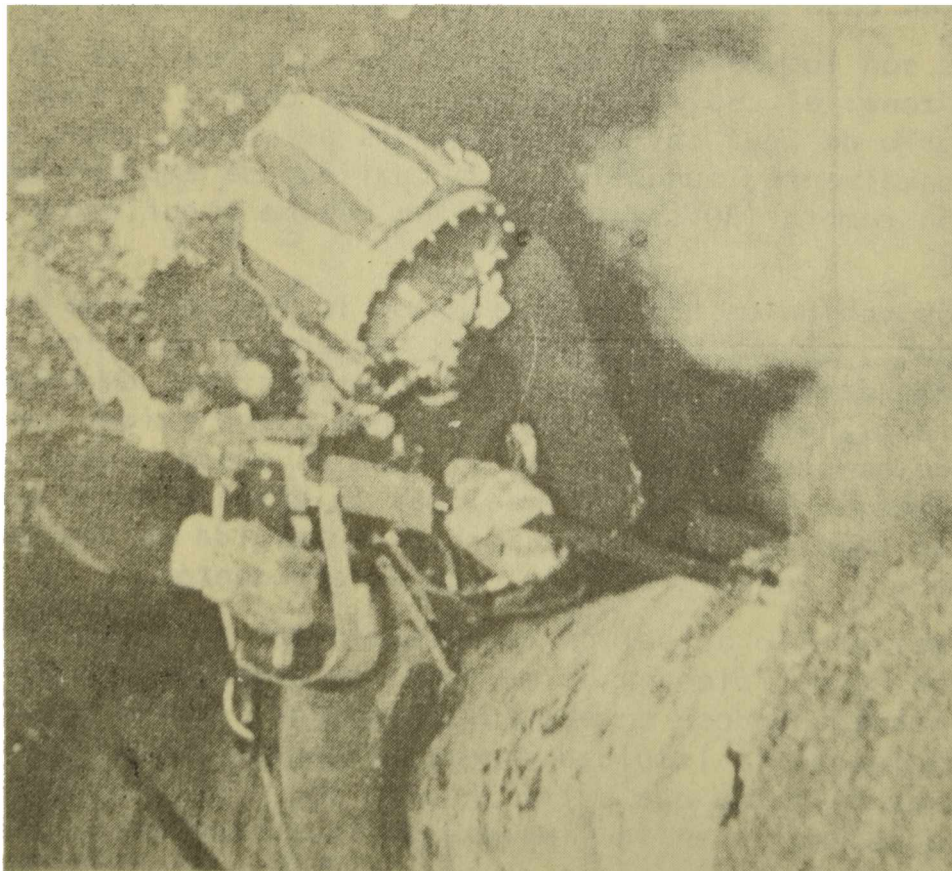


Fig. 5.- Remoción de incrustaciones de la superficie de una cañería por chorro de agua a presión<sup>12</sup>

Goodfellow<sup>1</sup> indica que en el año 1978, el trabajo total de limpieza implicaba no menos de 130 horas/vehículo, con un costo básico de 40 000 libras esterlinas, lo que incluye movilización hasta el lugar, estadía en el sitio y trabajo de operarios. A estos costos hay que agregarles gastos de inspección, ingeniería y reparaciones, lo que llevaría el total de una inspección anual a alrededor de 250 000 libras esterlinas.

---

## SISTEMAS DE PREPARACION DE SUPERFICIES

---

### *Cepillado*

Esta operación es dificultosa, ya que el cepillo está acoplado al vehículo mediante un manipulador y es desplazado por toda la estructura. Los principales problemas se encuentran cuando la zona es agitada por las olas y la comunidad incrustante es muy densa, lo que produce variaciones hidrodinámicas que desvían la acción de la herramienta. En lugares de poca profundidad y en zonas relativamente calmas podría emplearse el cepillado descrito por Trotman<sup>11</sup> y que se muestra en la Fig. 4.

### *Limpieza con chorro de agua a presión*

Cuando es impulsada a muy alta velocidad, el agua se convierte en una herramienta poderosa para mejorar la eficiencia de las operaciones de limpieza, tanto en calidad como en la superficie horaria de trabajo realizado. Con los equipos desarrollados actualmente se alcanzan presiones de hasta 20 000 psi, penetrando el chorro de agua en lugares e intersticios donde no llegan las herramientas normales (Fig. 5).

Con una presión de 1 000 a 2 000 psi se asegura la remoción de algas y del "fouling" poco adherido y con 7 000 a 10 000 psi la de cirripedios, óxido, pintura y depósitos blandos<sup>12</sup>.

### *Limpieza con chorro de agua cavitante*

Los ingenieros que diseñan equipos hidrodinámicos (bombas, hélices, cañerías, etc.) tienen muy presentes los perjuicios que causan los fenómenos de cavitación, tanto en lo relativo al aspecto general como a lo relacionado con la disminución de la resistencia de una pieza o estructura o a la posible reducción de la eficiencia operativa.

En los últimos años se han realizado esfuerzos para desarrollar

Tabla III.- Especificaciones de la boquilla para limpieza de plataformas "off-shore"

Boquilla		Orificio de la boquilla		Presión de la bomba		Potencia de la bomba		Caudal	
Cant.	Tipo	mm	pulg	MPA	psi	Kw	Hp	l/m	gpm
1	OCC*	2,3	0,090	68,5	10 000	75	100	52,2	13,8

\* Cavitación por orificio cilíndrico central

procedimientos tendientes a estimular el comienzo de un proceso de cavitación controlada, mediante el flujo de agua a través de boquillas de diseño especial, de modo de obtener el efecto a una cierta distancia de la salida, transformando el poder destructor en una fuerza aprovechable con fines industriales<sup>13</sup>.

Los principales parámetros que se deben tener en cuenta en la elección de estos equipos son la velocidad de limpieza ( $m^2/h$ ), el tamaño de la boquilla (cm) y la presión de trabajo (psi), su configuración y modo de operación, la distancia hasta el objeto (cm) y el ángulo de ataque (grados).

Los resultados obtenidos durante el año 1983, cuando se realizaron operaciones en el Golfo de México con un sistema OMIS (Offshore Maintenance and Inspection System) (Fig. 6), constituido por un equipo de observación remota PROES 1000 y una boquilla de configuración cilíndrica (Fig. 7), cuyas características principales se indican en la Tabla III, se han obtenido rendimientos de 1,1 a 1,4  $m^2/h$  promedio, para una limpieza subacuática a metal blanco, operando a profundidad de hasta 91 metros.

Es necesario hacer notar que el rendimiento mencionado en el párrafo anterior es un promedio sobre un período prolongado de tiempo, que incluye el lapso correspondiente a la relocalización y ajuste del equipo.

Se estima que una velocidad de  $0,9 m^2.h^{-1}$  hace económicamente rentable el sistema, que es competitivo frente a los tradicionales operados por el hombre y que alcanzan una profundidad máxima de 24 metros<sup>14</sup>.

Este equipo también se puede utilizar en forma combinada con arena, produciendo de esta manera un hidroarenado de alta eficiencia.

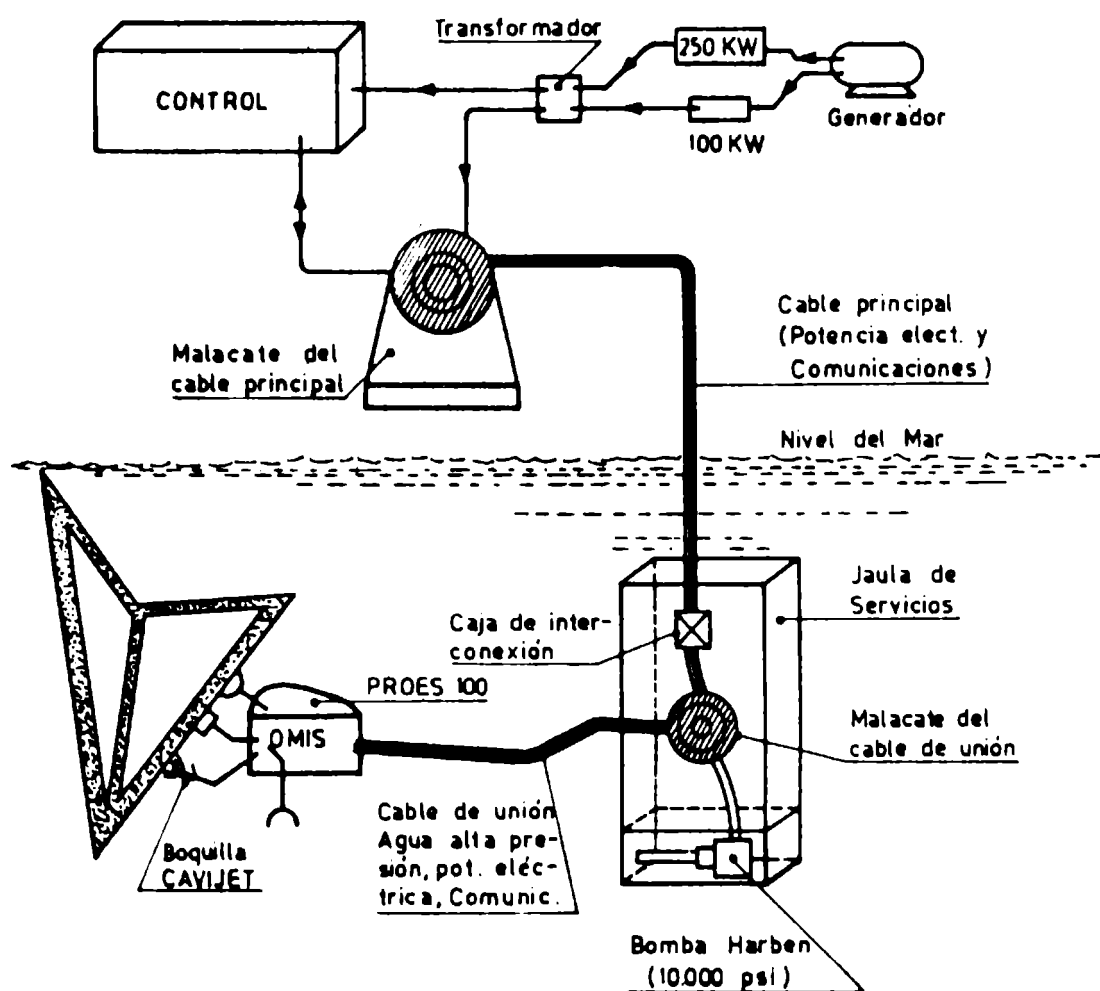


Fig. 6.- Sistema OMIS de limpieza bajo agua que utiliza un vehculo de operaci3n remota (ROV) <sup>14</sup>

---

## REPARACION Y REPINTADO BAJO AGUA

---

Como se ha mencionado, la inspecci3n visual no destructiva sobre zonas de nodos y soldaduras exige la limpieza a fondo de la superficie met3lica, la que queda as3 expuesta a un nuevo y r3pido ataque corrosivo.

La construcci3n de este tipo de estructuras ha tra3do como consecuencia el desarrollo de un nuevo y complejo sistema de mantenimiento bajo agua, que incluye nuevos m3todos de preparaci3n de superficies, como los mencionados precedentemente, y que se han desarrollado con mayor rapidez que los revestimientos destinados a ser aplicados bajo agua.

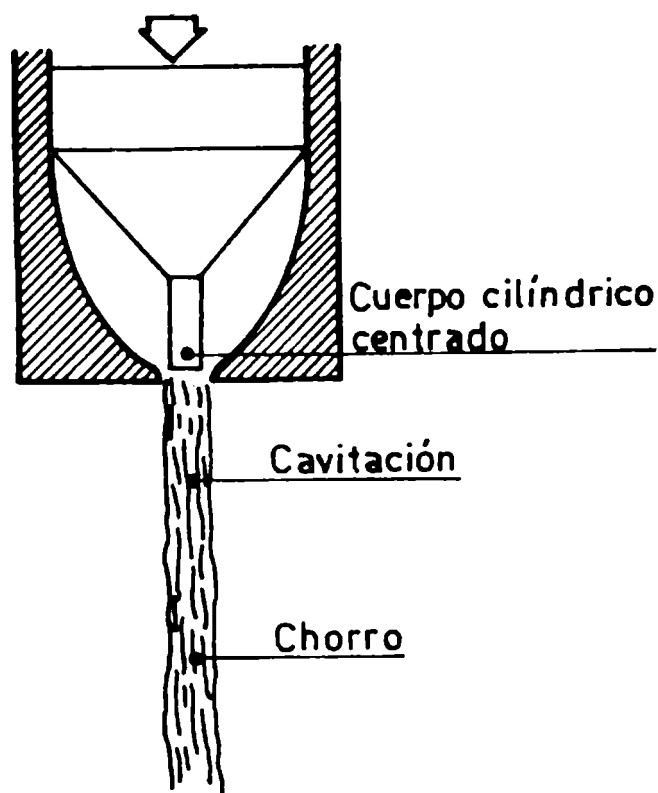


Fig. 7.- Boquilla de configuración cilíndrica para la limpieza de superficies por chorro de agua cavitante<sup>13</sup>

Esto se debe principalmente a la falta de métodos adecuados, tema sobre el cual se está trabajando actualmente en forma intensiva. La idea general que predomina es la de realizar una preparación de superficie complementaria luego de terminadas las operaciones de inspección y reparación y el inmediato pintado con un método automático a pincel, aplicando recubrimientos especiales. Se debe producir simultáneamente el desplazamiento del agua y la deposición de la pintura sobre la superficie, la que se encontrará ligeramente humedecida.

Es evidente que las pinturas base solvente no resuelven el problema y una alternativa interesante la constituyen las resinas epoxídicas líquidas que permiten elaborar pinturas libres de solvente y compatibles con el medio acuoso.

Según Kik<sup>15</sup>, una pintura anticorrosiva para mantenimiento y reparación de estructuras costa afuera debería cumplir con las siguientes condiciones: constituir un sistema monocapa aplicable bajo agua a pincel, a temperaturas entre 5 y 20°C, sobre superficies hidroarenadas; poseer alta resistencia a la acción de las corrientes y olas, antes, durante y luego del secado; contener productos que favorezcan el desplazamiento del agua de la interfase pintura/sustrato; proporcionar altos espesores de película (300  $\mu\text{m}$  o más); secar por un mecanismo que involucre una reacción química, a temperaturas entre 0 y 20°C; y, finalmente, desarrollar buena adhesión al sustrato, poseer buena resistencia desde el punto de vista mecánico y fisicoquímico y proporcionar buena protección anticorrosiva.

Los estudios deberán orientarse hacia la selección de resinas, endurecedores, pigmentos y aditivos, teniendo en cuenta que la presencia de agua complica el problema y que ésta comienza a actuar sobre el producto no bien el mismo es aplicado, dificultando el secado y la adhesión de la película.

Como estas estructuras no se protegen con pintura antiincrustante, es muy importante el endurecimiento rápido de la película aún a bajas temperaturas a fin de evitar su deterioro por la fijación de incrustaciones biológicas de tipo calcáreo.

En el futuro podría desarrollarse una protección antiincrustante sobre la base de formulaciones epoxídicas que incluyan compuestos organoestánicos u organoplúmbicos, incorporados en forma directa o formando parte de la estructura del polímero. Dada su importancia, este tema será objeto de estudios en un futuro próximo.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- (1) Goodfellow, R.- Maintenance of Maritime Structures. Proc. Conf. organized by the Institution of Civil Engineers, London (1977).
- (2) LaQue, F.- Marine Corrosion, Causes and Prevention. J. Wiley & Sons Inc., N.Y. (1948).
- (3) Uhlig, H.- Corrosion Handbook. New ed. 1978. J. Wiley & Sons Inc., N.Y.
- (4) Freeman, J.- The Marine Fouling of Fixed Offshore Instalations. OTP-1, Department of Energy, London, UK (1977).
- (5) Ralph, R.- Marine Fouling of Platforms in the Northern North Sea. Proc. 2nd. Int. Conf. on Behaviour of Offshore, Paper 92, London, UK (1979).
- (6) Houghton, D.- Ocean Management, 4, 347 (1978).
- (7) Pipe, A.- The Fouling of Fixed Structures. Marine Laboratory, University of Strathclyde (1979).
- (8) U.K. Department of Energy. Guidance on the Design and Construction of Offshore Instalations, London (1976).
- (9) McEwan, H.- Conventional versus Sophisticated Coatings. Corrosion in Marine Environment. International Source Book 1, 89, Hemisphere Publ. Corp., N.Y. (1977).
- (10) de Vries D.- Automatic Derusting Equipment for Hull Steel Preparation. Corrosion in Marine Environment. International Source Book 1, 65, Hemisphere Publ. Corp., N.Y. (1977).

- (11) Trotman, D.- Underwater **Cleaning**. Corrosion in Marine Environment. International Source Book 1, 99, Hemisphere Publ. Corp., N.Y. (1977).
- (12) Partek Waterblasting Corp.- Houston, USA (1977).
- (13) Conn, A. & Rudy, S.- A Cavitating Water Jet for Fouling Removal. Proc. 4th. Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Juan-les-Pins, France (1976).
- (14) Conn, A. et al.- Some Usual Applications for Cavitating Water Jets. Proc. 7th. Int. Symposium on Jett Cutting Techniques. Canadá (1984).
- (15) Kik, L.- New possibilities of Offshore Maintenance. Proc. V Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Barcelona, España (1980).

BIOACTIVIDAD DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES  
TIXOTROPICAS BASADAS EN RESINA COLOFONIA  
Y CAUCHO CLORADO

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

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



---

## SUMMARY\*

---

Binders with high dissolution rate ( $10-20 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ) lead to more trustable paints according to the enlarging the immersion period, having a reserve of toxicant to assure a long useful life. This implies the convenience of applying thick coats and the use of thixotropic products becomes a necessity.

The fundamental objective of this work was the formulation and the elaboration of antifouling paints giving the desired final thickness with a reduced number of coats and having the dry film suitable physicochemical properties and adequate characteristics for the protection of structures submerged in sea water.

Studied formulation variables were WW rosin/chlorinated rubber (grade 10), which defines the binder dissolution rate and the rheological agent content (castor oil), which influences the paint thixotropic behaviour.

Red cuprous oxide, zinc oxide and natural calcium carbonate were used as pigments.

Tests were made in the laboratory to evaluate abrasion resistance, adhesion and elongation. Binders dissolution rate of the different paints in artificial sea water was determined and also the rheological parameters of the samples before and after the addition of the castor oil gel. Service tests were performed on a light destroyer and on an aircraft carrier, during 15 months.

Experimental results pointed out that all the samples showed an adequate bioactivity in the ships trials and a good behaviour in the different laboratory tests.

---

\*

Giúdice, C. A., Benítez, J. C., del Amo, B. & Rascio, V.- Bioactivity of antifouling paints containing castor oil as thixotropic agent. CIDEPINT-Anales, 23 (2-1986).



---

## INTRODUCCION

---

En el casco de las embarcaciones, el objetivo fundamental de la pintura de terminación aplicada en la zona permanentemente sumergida (carena) es la de proporcionar protección antiincrustante, es decir prevenir la fijación del "fouling" marino. Un correcto funcionamiento y una adecuada bioactividad de esta pintura reducen la fricción durante el desplazamiento, permiten mantener la continuidad del esquema protector y, en consecuencia, la eficacia del mismo.

En una pintura antiincrustante de tipo matriz soluble, el tóxico y la matriz se disuelven simultáneamente. Por consiguiente, la velocidad de liberación del tóxico define la capacidad biocida de la pintura antiincrustante que es función, entre otras variables, de la naturaleza química del ligante, ya que la velocidad de disolución de éste regula la solubilización del tóxico.

Estudios intensivos sobre este problema realizados anteriormente por los autores han permitido establecer que formulaciones eficaces al cabo de lapsos prolongados de inmersión incluyen ligantes con una velocidad de disolución del orden de  $20-30 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$  y mediano contenido de óxido cuproso (25 por ciento en peso sobre pintura). El empleo de ligantes con esta elevada velocidad de disolución asegura buena protección durante períodos de 12, 18 ó 24 meses; cumplido dicho lapso, la película se agota en forma parcial o por zonas, y comienza a verificarse el proceso de fijación de los organismos incrustantes<sup>1-2</sup>.

Un incremento del poder protector podría lograrse con una mayor reserva de tóxico, obteniendo altos espesores de película seca de pintura antiincrustante (180-200  $\mu\text{m}$ ). Este propósito puede cumplirse con varias manos de una pintura antiincrustante convencional (procedimiento éste antieconómico ya que incrementa el costo de aplicación y el tiempo de estadía en dique seco) o bien utilizando una pintura de tipo tixotrópico, que permite obtener dicho espesor final con un menor número de capas.

Normalmente el agregado de un agente tixotrópico imparte características particulares a la pintura, reuniendo en un mismo producto el elevado poder cubritivo, la satisfactoria resistencia al chorreado y el alto espesor de película por mano, así como también buenas propiedades de nivelación, fácil pintabilidad y adecuada adhesión a la superficie de base.

El objetivo principal del presente trabajo fue formular y elaborar pinturas antiincrustantes tixotrópicas, de adecuadas propiedades fisicomecánicas, aptas para la prevención de las incrustaciones biológicas de estructuras sumergidas en agua de mar.

---

## VARIABLES ESTUDIADAS

---

Se han considerado, con el fin de alcanzar el objetivo propuesto, las variables de formulación que se indican más abajo.

### RELACION RESINA COLOFONIA TIPO WW/CAUCHO CLORADO GRADO 10

Para obtener ligantes con diferente velocidad de disolución en agua de mar se seleccionaron distintas relaciones resina colofonia (rosin WW)/ caucho clorado (grado 10). En la Tabla I, donde se indica la composición porcentual en peso de las diferentes pinturas diseñadas, puede observarse que las muestras A, B y C presentan un contenido creciente de coligante (relaciones 2/1; 1,5/1 y 1/1, en peso).

La parafina clorada 42 por ciento fue empleada en todas las muestras como plastificante, con el fin de mejorar las características de flexibilidad y adhesión de la película de pintura antiincrustante. Se utilizó una relación caucho clorado/plastificante 70/30, en peso.

### CONTENIDO DE AGENTE GELANTE

El aditivo reológico orgánico empleado fue el aceite de ricino hidrogenado estabilizado (castor oil), incorporado a la pintura en forma de gel luego de finalizado el proceso de dispersión de los pigmentos. Dicho gel fue preparado previamente activando el aditivo en xileno (15 por ciento en peso) mediante la aplicación de un esfuerzo de corte, a una temperatura de 40-45°C, hasta alcanzar una estructura coloidal estable.

La cantidad de gel seleccionada para adicionar a cada pintura, expresada en gramos por 100 gramos de pintura, fue de 4,0 (muestras A1, B1, C1), 5,3 (muestras A2, B2, C2), 6,7 (muestras A3, B3, C3) y finalmente 8,0 (muestras A4, B4 y C4) (Tabla I).

### COMPOSICION DE LAS PINTURAS

En todas las muestras se empleó óxido cuproso rojo, cuya acción tóxica sobre los organismos del "fouling" ha sido comprobada en trabajos previos<sup>3-5</sup>. Las muestras se formularon con aproximadamente 26 por ciento de dicha sustancia, valor expresado en peso sobre la pintura. Esta concentración permite lograr una adecuada compatibilización entre comportamiento en servicio y costo del producto.

También se empleó en las formulaciones óxido de cinc (10 por ciento con respecto al óxido cuproso) y carbonato de calcio natural (33 por ciento en peso sobre la pintura). Este extendedor tiene un

TABLA I

COMPOSICIÓN DE LAS PINTURAS EXPERIMENTALES, g/100 g

Muestra.....	A	B	C
Oxido cuproso.....	25,8	25,8	25,8
Oxido de cinc.....	2,6	2,6	2,6
Carbonato de calcio.....	33,2	33,2	33,2
Resina colofonia (rosin WW).....	10,7	9,3	7,5
Caucho clorado (grado 10).....	5,3	6,2	7,5
Parafina clorada 42 %.....	2,3	2,8	3,3
Xileno.....	16,0	16,0	16,0
Solvesso 100.....	4,1	4,1	4,1
<hr/>			
Relación colofonia/caucho clorado..	2/1	1,5/1	1/1
<hr/>			
Gel de castor oil incorporado a 100 g de pintura.....	Pintura A0 Pintura A1 Pintura A2 Pintura A3 Pintura A4	Pintura B0 Pintura B1 Pintura B2 Pintura B3 Pintura B4	Pintura C0 Pintura C1 Pintura C2 Pintura C3 Pintura C4

alto contenido porcentual de material silíceo.

Los restantes componentes de las muestras preparadas se indican en la Tabla I, ya citada.

---

## PREPARACION DE LAS MUESTRAS

---

La elaboración de las pinturas se realizó en escala de laboratorio, empleando un molino de bolas de porcelana con jarras de 28 litros de capacidad. La tecnología de elaboración tuvo en consideración las características operativas del molino<sup>6</sup>, a fin de lograr una adecuada distribución de tamaño de partícula de los pigmentos y una controlada relación entre éstos y el ligante<sup>7-8</sup>.

La incorporación del aditivo reológico a las pinturas, realizada luego de la dispersión de los pigmentos en el mencionado molino de bolas, se efectuó empleando un equipo de alta velocidad y seleccionando una temperatura de trabajo comprendida entre 40 y 45°C, a fin de permitir que se desarrollaran al máximo sus características tixotrópicas.

---

## ENSAYOS REALIZADOS Y RESULTADOS

---

### COMPORTAMIENTO MECANICO DE LA PELICULA DE PINTURA

Sobre la película seca se determinó la resistencia a la abrasión empleando un aparato Taber Abraser (ASTM D-1044-78, 500 vueltas, 500 g de carga, abrasivo CS-10), la adhesión con un Elcometer Modelo 104 y la elongación con un mandril cónico (ASTM D-522-41).

Para los ensayos mencionados se emplearon chapas de acero SAE 1010 arenadas al grado A Sa 2 1/2 (SIS 05 59 00/67), con una rugosidad máxima (Rm) de 40 µm. En el ensayo de elongación se utilizaron chapas de 0,5 mm de espesor, mientras que para la determinación de la adhesión y la resistencia a la abrasión se seleccionaron chapas de 1,8 mm.

Los paneles fueron protegidos con una mano de pintura intermedia pigmentada con óxido férrico y con un vehículo a base de caucho clorado y barniz fenólico (relación 1/1 en peso, 20-25 µm de espesor de película seca). Esta pintura fue usada en el ensayo de inmersión previo a la aplicación de las muestras antiincrustantes.

Después de 24 horas de secado se aplicó la pintura tóxica expe-

rimental (25-30  $\mu\text{m}$ ), dejando transcurrir 24 horas antes de la iniciación de los ensayos. Tanto el pintado como dichos ensayos fueron realizados en condiciones controladas de temperatura ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) y humedad relativa ( $70 \pm 5 \%$ ).

Los resultados obtenidos indicaron buen comportamiento de todas las muestras. Así p.ej., los valores de elongación con el mandril cónico estuvieron comprendidos entre 17,2 y 28,1 por ciento; los de adhesión a la pintura intermedia variaron entre 6 y 11  $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$  y los de resistencia a la abrasión (medida por la pérdida de peso de la película) entre 181,2 y 233,1 mg.

La pintura intermedia registró una elongación de 30,2 por ciento (mayor que los valores correspondientes a las pinturas antiincrustantes) y 14  $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$  de adhesión al sustrato metálico, valor éste también superior al de las pinturas tóxicas.

### VELOCIDAD DE DISOLUCION DEL LIGANTE

La metodología empleada para determinar la velocidad de disolución de los ligantes extraídos de las pinturas fue cuidadosamente detallada en un trabajo anterior<sup>9</sup>.

Los resultados experimentales correspondientes a las determinaciones de la velocidad de disolución de los diferentes ligantes en agua de mar artificial, evaluada a través de la pérdida de peso de paneles recubiertos con una película de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ , permitieron establecer un valor inicial elevado para los tres ligantes formulados, alcanzándose posteriormente un estado que podría definirse como estacionario, con valores del orden de 14,8; 13,6 y 12,8  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ , respectivamente, para A, B y C. El ligante A, con relación 2/1, fue el que más rápidamente alcanzó el estado estacionario de disolución; luego lo hizo el B (1,5/1) y finalmente el C (1/1).

Además, la extensión del período estacionario fue mayor en el primer caso y disminuyó en los correspondientes a las otras dos relaciones.

Luego de 22 meses de inmersión, todos los ligantes presentaron una aceptable velocidad de disolución: 12,1; 10,9 y 10,0  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ , considerando el orden indicado precedentemente. La disolución de los componentes solubles de la película condujo a un incremento porcentual de las sustancias insolubles en la matriz remanente, lo que fundamenta el mencionado descenso de la velocidad de disolución a medida que transcurre el tiempo de inmersión.

### PROPIEDADES REOLOGICAS DE LAS PINTURAS

Se realizaron determinaciones comparativas de las propiedades reológicas de las diferentes muestras, antes y después de la incorporación del agente gelante.

TABLA II  
 CARACTERISTICAS REOLOGICAS DE LAS PINTURAS ESTUDIADAS

Pintura	$\tau_0$ (dinas.cm <sup>-2</sup> )	$\eta_\infty$ (poise)	$x_t$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{exp}$ ( $\mu\text{m}$ )
A0	2,51	2,88	16	20-25
A1	4,84	2,87	31	55-60
A2	7,37	2,92	48	85-90
A3	9,52	2,65	63	110-120
A4	11,82	2,20	81	140-150
B0	2,53	2,86	17	20-25
B1	3,98	2,81	26	50-55
B2	7,11	2,68	47	90-95
B3	8,72	2,63	58	110-120
B4	10,07	2,41	69	130-140
C0	2,58	2,83	16	20-25
C1	5,02	2,80	32	55-60
C2	6,88	2,71	46	85-90
C3	8,51	2,58	57	115-125
C4	11,12	2,50	76	145-155

Un viscosímetro Rotovisco-Haake RV2 fue empleado para los ensayos, seleccionando el rotor NV, cabezal doble DMK 50/500 y engranaje intermedio ZG10. Se trabajó a  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

A partir de la ecuación de Casson, modificada por Asbeck ,

$$\eta^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} + \tau_0^{1/2} \gamma^{-1/2}$$

donde  $\eta$  es la viscosidad de la muestra correspondiente a un gradiente de velocidad  $\gamma$ , se evaluaron gráficamente la viscosidad a alta velocidad de corte  $\eta_\infty$  (ordenada al origen de la recta) y el esfuerzo de corte  $\tau_0$  para que la muestra comience a fluir (pendiente de dicha recta).

Un fluido newtoniano presenta una línea recta de pendiente cero, mientras que uno tixotrópico muestra dos líneas diferentes, que se obtienen cuando la viscosidad se mide aplicando gradientes de velocidad crecientes y decrecientes.

Los dos parámetros, viscosidad a infinito gradiente de velocidad  $\eta_\infty$  y el esfuerzo de corte  $\tau_0$  están relacionados con importantes propiedades de la pintura: el primero de ellos indica aproximadamente la viscosidad para aplicación a pincel, rodillo y soplete, mientras que el segundo está relacionado, entre otras cosas, con la resistencia al chorreado y el nivelado de la película.

La ecuación de Casson presenta ligeras limitaciones a muy bajas y a muy altas velocidades de corte. Sin embargo, y a pesar de ello, es frecuentemente empleada en trabajos aplicados, por la satisfactoria correlación  $\tau$  vs  $\gamma$  que exhiben diversos sistemas.

Las características reológicas mencionadas, obtenidas con muestras diluidas (hasta un 3 por ciento, calculado sobre la pintura) a fin de ajustar los valores de  $\tau_0$  y  $\eta_\infty$ , se indican en la Tabla II. Dichos resultados, correspondientes a la etapa de recuperación de las pinturas, es decir a valores decrecientes de  $\gamma$ , fueron calculados a partir de los valores adecuados de viscosidad vs gradiente de velocidad, empleando la ecuación de Casson.

En la Fig. 1 se observa la viscosidad del ligante A en función del gradiente de velocidad, para cada uno de los niveles de agente gelante seleccionados. Curvas similares fueron obtenidas para las muestras B y C.

Los comparables valores de  $\eta_\infty$  a velocidades crecientes y decrecientes, para cada una de las muestras, permite expresar que el proceso de dispersión de los pigmentos fue satisfactorio, lográndose agregados con reducido número de partículas discretas y adecuada estabilidad<sup>10</sup>.

En lo referente al aspecto aplicación de una pintura, el valor de la viscosidad, medido al gradiente de velocidad involucrado en esta etapa (aproximadamente  $10^4 \text{ s}^{-1}$ ), debe oscilar entre 0,5 y 4,0 poise<sup>11</sup>. Los resultados experimentales de  $\eta_\infty$  para las diferentes mues-

tras estuvieron comprendidos entre los mencionados límites (Tabla II), lo cual asegura una adecuada pintabilidad del producto considerado.

En lo referente a los valores adecuados de  $\tau_0$  (etapa de recuperación del sistema), a fin de compatibilizar fundamentalmente los requerimientos de nivelación de la película recién aplicada y la ausencia de cortinado de la misma, están comprendidos entre 4 y 10  $\text{dinas.cm}^{-2}$ . Los resultados experimentales se encuentran entre los límites mencionados, con excepción de las muestras elaboradas con mayor contenido de gel (A4, B4, C4) que excedieron sólo ligeramente el valor máximo mencionado (Tabla II).

Además, resulta importante señalar que se observó un aumento de  $\tau_0$  con el incremento de la concentración de agente gelante. A través de la expresión  $\tau_0 = \rho g \chi_t$  (donde  $\rho$  es la densidad de la pintura y  $g$  la aceleración de la gravedad) se calculó el espesor crítico teórico de película húmeda,  $\chi_t$  (máximo valor que puede ser aplicado sin que se produzcan chorreaduras).

Se observa que un requerimiento de mayor espesor de película, con adecuada resistencia al chorreado, puede alcanzarse incrementando el valor  $\tau_0$  de la pintura.

Con el fin de contrastar los valores teóricos de película húmeda calculados, se realizaron determinaciones experimentales de resistencia al chorreado. Estas determinaciones se llevaron a cabo aplicando la pintura con espesores crecientes sobre un sustrato vertical y evaluando visualmente el momento en que la chorreadura se hace perceptible. Los resultados de este ensayo también se incluyen en la Tabla II.

En general, el espesor de película crítica experimental  $\chi_{\text{exp}}$  resultó sensiblemente mayor que el teórico; esta diferencia está fundamentada en el hecho de que la ecuación empleada para calcular el espesor de película teórico no tiene en consideración la evaporación del disolvente y sus consecuencias, tales como la reducción de espesor, el enfriamiento de la superficie, etc.

Los valores de  $\tau_0$  evaluados a través de la expresión de Casson con  $\gamma$  decrecientes, también influyen sobre el nivelado de la película.

Desde el punto de vista teórico, un mejor nivelado puede alcanzarse disminuyendo el valor  $\tau_0$  de la pintura a un valor nulo. Sin embargo en la práctica esto debe compatibilizarse con la resistencia al chorreado requerida según los espesores a aplicar.

Finalmente, cabe mencionar que todas las muestras presentaron una correcta nivelación con el espesor crítico experimental correspondiente a la película húmeda, en tiempos inferiores a los 10 minutos.

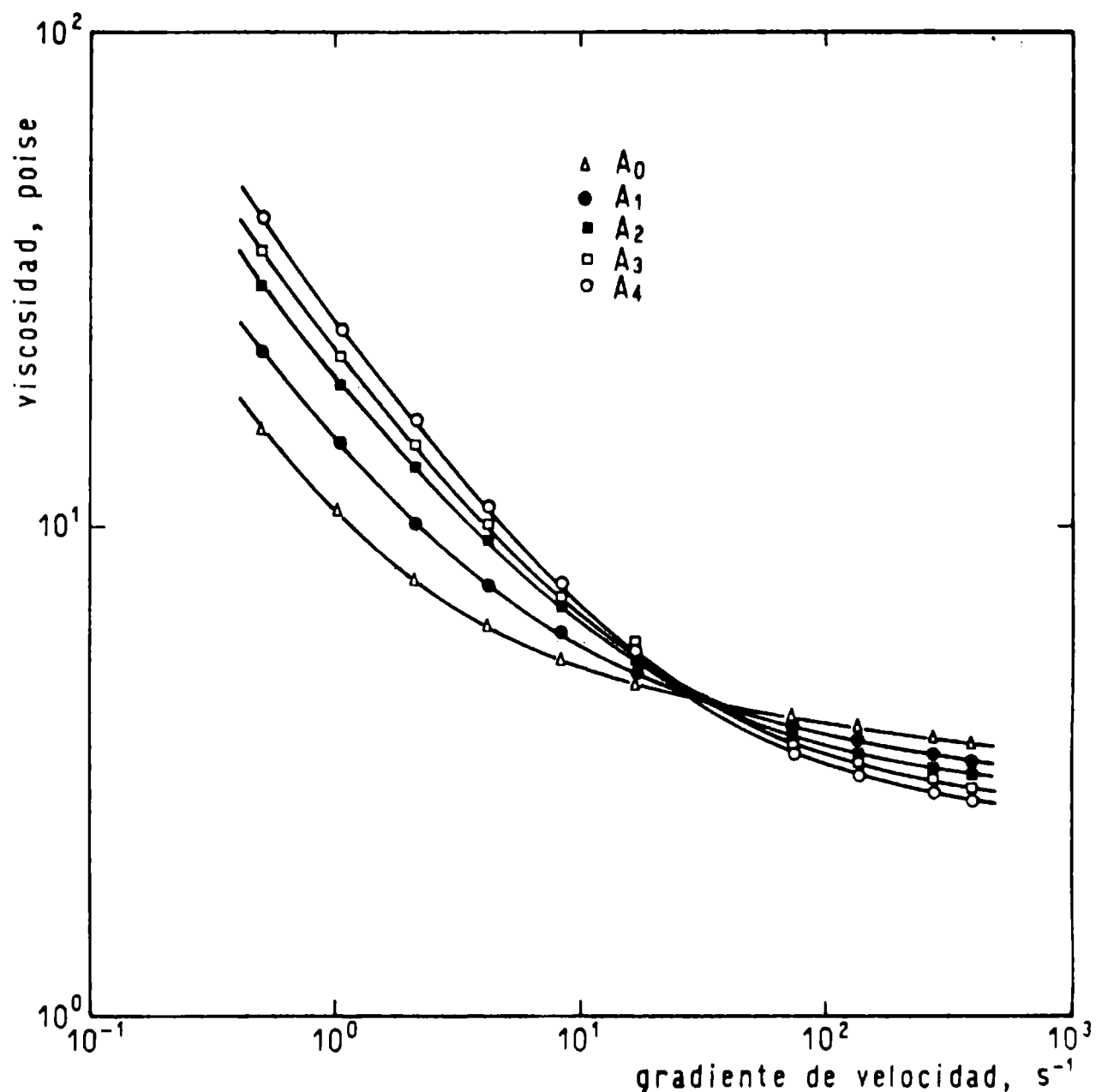


Fig. 1.- Viscosidad de las muestras basadas en el ligante A (relación colofonia/caucho clorado 2/1), en función del gradiente de velocidad, para diferente contenido de castor oil

#### BIOACTIVIDAD EN ENSAYOS DE INMERSION

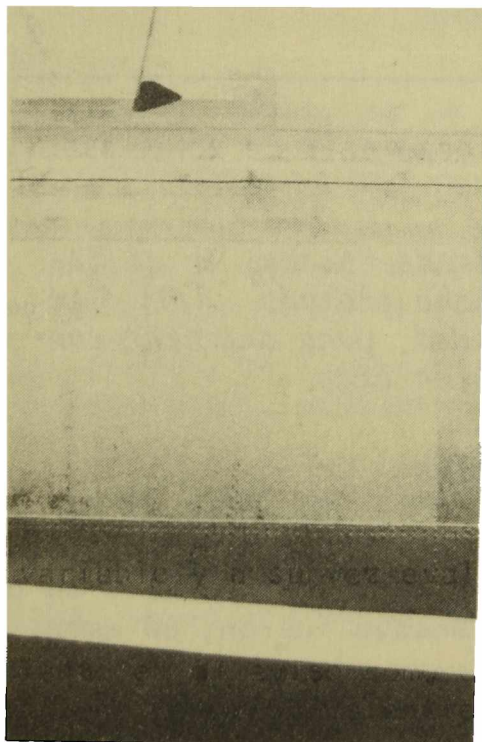
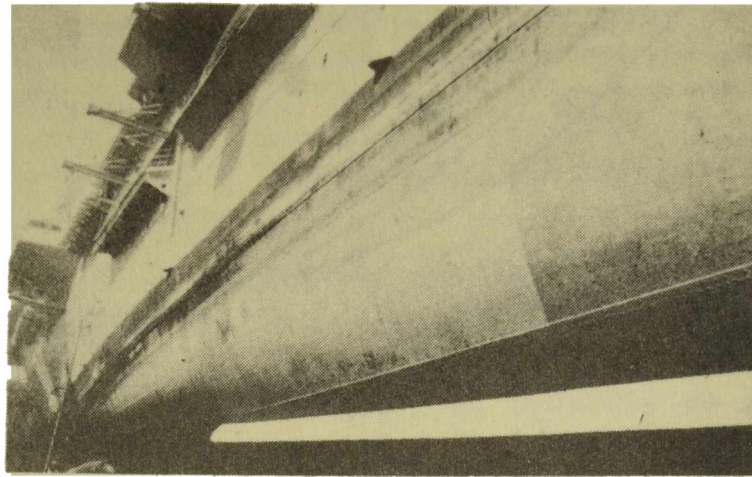
Las experiencias se realizaron en dos embarcaciones de características operativas diferentes: un aviso (ARA Sobral) y un portaaviones (25 de Mayo). Los períodos de ensayo fueron, en ambos casos, de 15 meses de inmersión.

La pintura anticorrosiva utilizada en la carena de las citadas embarcaciones fue de tipo oleorresinoso. Sobre la misma se aplicó una mano de pintura intermedia de igual composición que la empleada en los ensayos de laboratorio, a fin de eliminar la influencia de

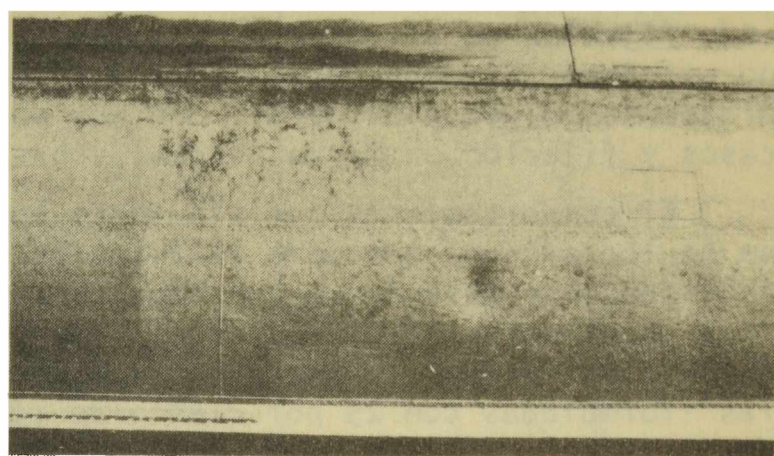
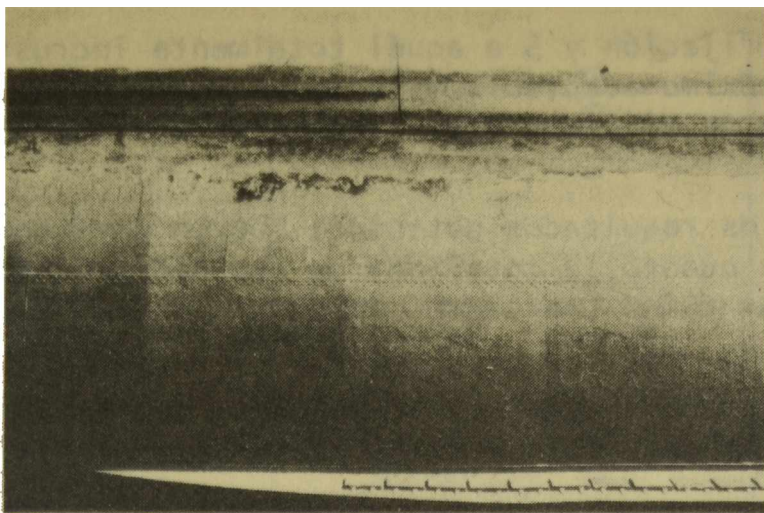
esta variable y a su vez evaluar el comportamiento en servicio del sistema aplicado.

Tanto en el aviso como en el portaaviones los paneles abarcaron la zona comprendida entre la línea de flotación y la aleta antirrolido. Las pinturas se aplicaron sobre ambas bandas, e invirtiendo el orden.

El pintado estuvo a cargo de operadores expertos de la Base Naval Puerto Belgrano, empleándose un equipo de pulverización sin aire comprimido y obteniéndose un espesor de película seca de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ . El número de manos de los diferentes paneles



*Fig. 2.- Vista panorámica del costado estribor del portaaviones (arriba) y de un panel correspondiente a la pintura A2, costado babor de la misma embarcación (abajo), fijación 0-1*



*Fig. 3.- Paneles correspondientes a la pintura B2 (arriba, fijación 0) y a la muestra C4 (abajo, fijación 0-1), costado babor del aviso*

fue variable, de acuerdo con las características particulares de cada una de las muestras. El tiempo de secado entre manos y el correspondiente a la última capa (previo a la inmersión) fue de 24 horas.

La experiencia se realizó en paralelo en ambas naves tanto en lo relativo a la fecha de iniciación como a la de terminación, lo que facilitó la comparación final de los resultados obtenidos, quedando como única diferencia entre ambos casos lo relacionado con las características operativas de las embarcaciones. Tanto el aviso como el portaaviones tuvieron lapsos prolongados de navegación en mar abierto.

En la observación final, realizada después de 15 meses de inmersión, el juzgamiento de la fijación de incrustaciones biológicas (que permite evaluar el grado de bioactividad o eficiencia "antifouling" de cada pintura), se efectuó empleando la escala habitual, que se consigna al pie de la Tabla III. En ella el valor 0

corresponde al panel sin fijación y 5 a aquél totalmente incrustado. Se fijó como límite máximo aceptable fijación 1 (poco o raro), lo que corresponde a 80 % de eficiencia de la pintura antiincrustante.

En el portaaviones los resultados obtenidos fueron particularmente significativos, por cuanto la totalidad de las pinturas presentaron fijación 0 (nada) ó 0-1 (muy poco), como se aprecia en la Fig. 2.

En la experiencia efectuada en el aviso las pinturas tuvieron fijación 0, 0-1 ó 1, y ninguna de las muestras excedió este último valor (Fig. 3).

Lo expuesto precedentemente significa que la totalidad de las muestras cumplió con las exigencias del ensayo (fijación 1 ó menor), siendo importante puntualizar además que en ningún caso se ha observado fijación de cirripedios u otros organismos incrustantes de tipo calcáreo. El poco "fouling" presente estuvo limitado a protozoos, diatomeas, algas y briozoos, con muy poco desarrollo en todos los casos y fijación en forma parcial sobre la superficie considerada.

El comportamiento satisfactorio considerado permite deducir que se ha logrado una adecuada lixiviación del óxido cuproso, lo que es indispensable para lograr un buen control del "fouling". Esto significa que las distintas relaciones resina colofonia/caucho clorado utilizadas han proporcionado matrices que, en el caso de estas pinturas (formuladas con 25 por ciento de tóxico), tienen todas una satisfactoria velocidad de disolución.

En cuanto al castor oil empleado como agente gelante en cantidades crecientes en las distintas formulaciones de cada ligante, parece no tener influencia sobre la bioactividad de las pinturas, lo que sólo podrá ser confirmado en oportunidad de realizar ensayos más prolongados. Por consiguiente, concentraciones de agente gelante de 1,0 a 1,2 por ciento serían las más convenientes, ya que permiten obtener un alto espesor de película húmeda por mano (110-150  $\mu\text{m}$ ) con adecuada nivelación y sin que se produzca cortinado.

Es necesario resaltar que un espesor de película de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  es suficiente para impedir la incrustación del casco, quedando al término de las experiencias un espesor final remanente, que induce a pensar que la vida útil supera los 15 meses, lapso al cual esta investigación ha debido restringirse por las tareas de mantenimiento preventivo que realiza la Armada en las embarcaciones utilizadas.

Como complemento de todo lo expuesto anteriormente puede mencionarse que las pinturas exhibieron un tiempo de secado breve, pero compatible con el método de pulverización empleado; presentaron buena compatibilidad con las condiciones ambientales existentes en el dique de carena y, finalmente, manifestaron buena estabilidad en el envase durante un período de 12 meses.

TABLA III

FIJACION DE "FOULING" EN LOS PANELES EXPERIMENTALES\*

Pintura.....	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
<i>Pontaviones, 15 meses:</i>												
Babor.....	0-1	0-1	0	0-1	0-1	0	0	0	0	0	0	0-1
Estribor.....	0	0-1	0	0	0	0-1	0	0	0-1	0	0-1	0
<i>Aviso, 15 meses:</i>												
Babor.....	0-1	0-1	1	0-1	0-1	0-1	0	0-1	0-1	1	1	0-1
Estribor.....	0-1	1	0-1	0-1	1	0-1	0-1	1	1	0-1	1	1

\* Clave de la Tabla: 0, sin fijación  
 0-1, muy poco  
 1, poco  
 2, escaso  
 3, regular  
 4, abundante  
 5, panel totalmente incrustado

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento Talleres Generales y al Laboratorio de la Base Naval Puerto Belgrano por el apoyo prestado durante la realización de las experiencias; y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Secretaría de Ciencia y Técnica (SECYT) y Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID) por el apoyo económico.

---

## REFERENCIAS

---

- (1) Giúdice, C. A., del Amo, B. y Rascio, V.- Proc. 9th. International Congress on Metallic Corrosion, Toronto, Canadá, Tomo II, 510 (1984).
- (2) del Amo, B., Giúdice, C. A. y Rascio, V.- J. Coat. Technol., 56 (720), 63 (1984).
- (3) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 61 (10), 383 (1978).
- (4) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (8), 282 (1979).
- (5) Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Rascio, V.- Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, XV (1), 16 (1984).
- (6) Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Rascio, V.- Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, XV (2), 21 (1984).
- (7) Giúdice, C. A., del Amo, B. y Benítez, J. C.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 64 (1), 12 (1981).
- (8) Giúdice, C. A., del Amo, B., Rascio, V. y Sánchez, R.- J. Coat. Technol., 55 (697), 23 (1983).
- (9) Giúdice, C. A., del Amo, B., Rascio, V. y Sindoni, O.- CIDEPINT-Anales, 119 (1986).
- (10) Cutrone, L.- J. Coat. Technol., 56 (708), 59 (1984).
- (11) Patton, T. C.- J. Coat. Technol., 40 (522), 301 (1968).

ESTUDIOS ECOLOGICOS SOBRE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES  
DE LA TOMA DE AGUA DE LA CENTRAL ELECTRICA NECOCHEA,  
(PUERTO QUEQUEN, ARGENTINA), PERIODO 1981-82\*

G. BRANKEVICH\*\*, J. L. FLAMINIO\*\*\* Y R. BASTIDA\*\*\*\*

- \* Trabajo realizado por Convenio con el INIDEP (Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero).
- \*\* Dirección de la Energía de la Prov. de Buenos Aires (DEBA).
- \*\*\* Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UNMDP).
- \*\*\*\* INIDEP y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).



---

SUMMARY\*

---

The present paper aims at laying ecological and biological basis for the effective implementing of antifouling controls at the Necochea Power Station (Buenos Aires Province, Argentina).

This study was carried out from February 1981 to January 1982. Tests were performed at the power station water intake.

A diversity index was applied to obtain a representation of the annual fluctuation of fouling in the area, micro and macrofouling being considered independently. Calculated diversity values were correlated with mean monthly-water temperature.

Sample affinity was analyzed, micro and macrofouling being treated separately in order to determine their degree of interaction regarding community behaviour.

The sample mussel population found in different sections of the cooling system was studied because of practical reasons.

Settlement cycles of the main fouling species were graphed and the ecological succession of the community was examined.

\* Brankevich, G., Flaminio, J. L. y Bastida R.- Ecological studies of fouling communities on water intake of Necochea Central Power Station (Puerto Quequén, Argentina), perid 1981/82. CIDEPINT-Anales, 41 (2-1986).



---

## INTRODUCCION

---

El presente trabajo constituye una nueva contribución al conocimiento de las comunidades incrustantes de Puerto Quequén, sobre las cuales se viene investigando en forma ininterrumpida desde 1977. Estos estudios tienen como principal finalidad sentar las bases biológicas y ecológicas que permitan una efectiva aplicación de sistemas de control antifouling en la Central Termoeléctrica emplazada en la zona.

En esta oportunidad el estudio abarcó el período comprendido entre los meses de febrero de 1981 y enero de 1982, llevándose a cabo los ensayos en el sector Toma de Agua de la Central.

Por primera vez se aplicaron índices de diversidad para obtener un panorama de su fluctuación anual en el fouling de la zona, considerando en forma independiente el micro y macrofouling. Complementariamente, los valores calculados de diversidad fueron analizados en correlación con la temperatura media mensual del agua.

En forma similar a lo realizado en ensayos previos <sup>(1)</sup> se efectuó un análisis de afinidad entre las muestras obtenidas, tratando también por separado el micro y macrofouling, a los efectos de determinar las interacciones de ambos en el comportamiento general de la comunidad.

Debido a la importancia que los mitílidos encierran desde el punto de vista práctico, se efectuó un análisis poblacional de las muestras obtenidas en distintos sectores del sistema de refrigeración.

Los ciclos de fijación de las principales especies del fouling fueron graficados como en estudios anteriores, a la vez que la comunidad fue analizada en su sucesión ecológica.

---

## AREA DE ESTUDIO

---

Como se ha detallado en estudios anteriores <sup>(2, 3)</sup>, el área está caracterizada por condiciones hidrológicas peculiares debido a la influencia recíproca que se establece entre la masa de agua de origen marino y los aportes fluviales. Esta característica típicamente estuarial, condiciona marcadas variaciones tanto diarias como estacionales en los factores ambientales, principalmente en lo que respecta a la salinidad del agua.

Por tratarse de una zona templada, las variaciones térmicas a lo largo del año son muy amplias resultando los valores registrados similares a los de estudios previos (1, 3). La curva de temperatura media del agua (Fig. 1) presentó una variación anual de aproximadamente 10°C; el valor máximo absoluto se registró en febrero, con 22°C, mientras que el mínimo absoluto fue de 8,8°C, en julio. La amplitud térmica máxima para un mismo mes fue de 4°C y se registró en los meses de junio y diciembre.

Las marcadas variaciones observadas en la curva de salinidad (Fig. 2) responden a lo ya señalado para este ambiente. Los valores medios han oscilado entre 9,2 ‰ y 21 ‰, coincidiendo en forma general con lo observado en los estudios anteriores ya citados.

Los valores de pH se han mantenido por encima de 8 a lo largo de todo el año, indicando la ausencia de procesos importantes de contaminación por materia orgánica.

---

## METODOLOGIA

---

La metodología de muestreo empleada en el presente trabajo fue básicamente igual a la utilizada anteriormente, pero la ubicación de los paneles testigo se restringió a la zona externa (Toma de Agua), donde se llevaron a cabo muestreos mensuales y acumulativos.

El análisis del material obtenido en cada uno de los meses estudiados, fue procesado independientemente, según perteneciera al macro o microfouling.

En el primero de los casos se procedió a la identificación, separación y recuento de la totalidad de los individuos pertenecientes a los distintos grupos registrados. En los casos donde la operación de recuento exigía una técnica demasiado engorrosa, ya sea por tratarse de organismos coloniales o por haber sufrido deterioro en sus estructuras que impidían la correcta individualización, se recurrió a la aplicación de una escala de abundancia relativa que incluye cuatro categorías (abundante, frecuente, escaso y raro). A su vez los valores numéricos de abundancia fueron transformados a la escala relativa, para poder realizar las comparaciones respectivas. Una vez separados los organismos pertenecientes al macrofouling, el material restante se utilizó para la identificación y recuento de las especies pertenecientes al microfouling. Para tal fin, primeramente se igualaron los volúmenes de las distintas muestras, llevándolos a 200 ml y por medio de agitación mecánica se logró la homogeneización del contenido de los mismos. Bajo estas condiciones se pipeteó una gota de 0,03 ml del material a estudiar, con la cual se realizó el preparado.

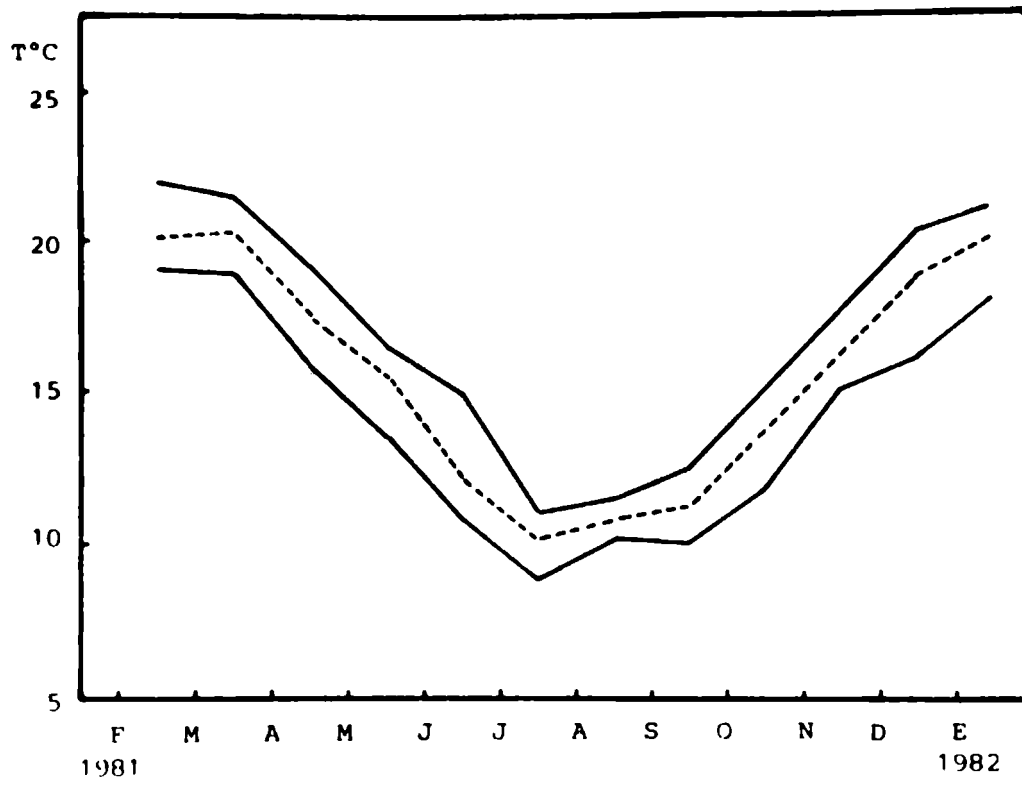


Fig. 1.- Temperatura máxima, media y mínima del agua

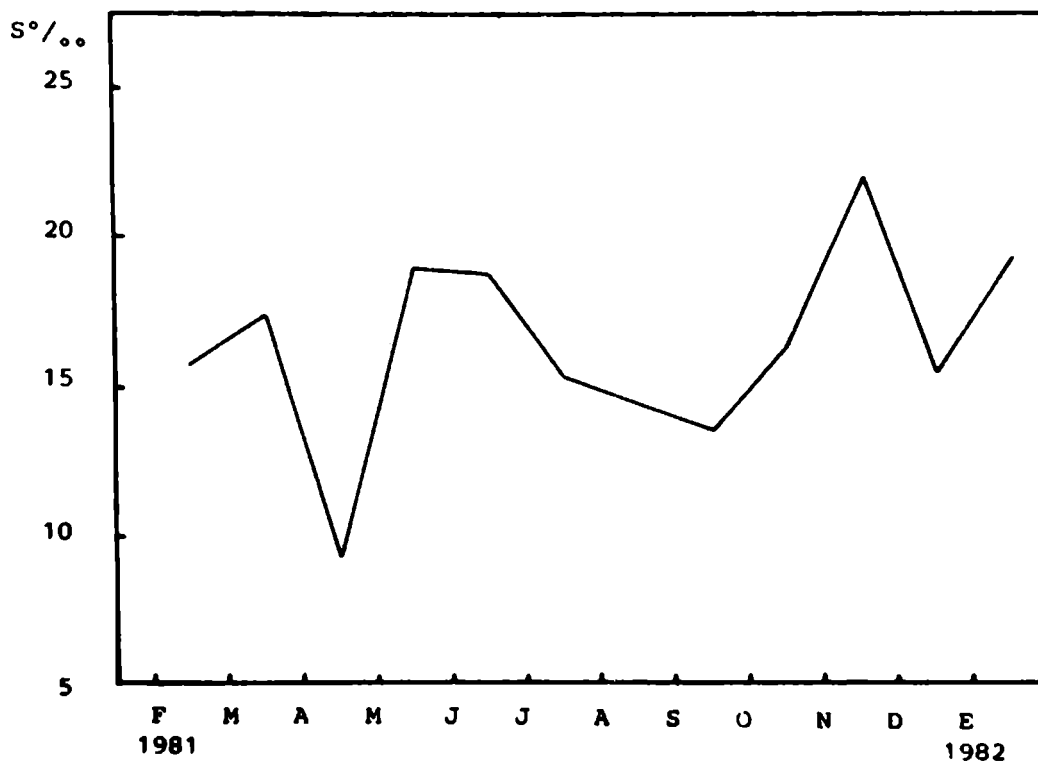


Fig. 2.- Salinidad máxima, media y mínima

Para cada muestra se montaron cuatro preparados, dos de los cuales fueron utilizados para la observación previa de la abundancia relativa de cada especie en la muestra y en los dos restantes se efectuaron recuentos sobre diez campos distribuidos al azar sobre cada cubreobjetos de 22 x 22 mm, totalizando veinte campos por cada panel. El aumento fue de 400 X.

Al igual que lo aplicado en el tratamiento de las muestras de macrofouling, los organismos coloniales del microfouling fueron relevados únicamente en base a la escala de abundancia relativa. Los copépodos, incluidos dentro del microfouling, han presentado una gran diversidad en la zona, razón por la cual su evaluación ha sido realizada en conjunto, aplicando la escala de abundancia relativa.

En base a las especies componentes del micro y macrofouling y al número de individuos registrados en cada una de las muestras se calcularon los valores de diversidad ( $H'$ ), empleando para tal fin el índice de Shannon Weaver (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>). A su vez se llevó a cabo el análisis de la correlación entre la temperatura media mensual del agua y la diversidad calculada en el micro y macrofouling en forma independiente, por medio del coeficiente de correlación por rangos de Kendall,  $\tau$  (<sup>6</sup>).

El grado de afinidad entre las muestras fue analizado en base a métodos cuali y cuantitativos. Para ello se aplicó el coeficiente de comunidad (CC) de Jaccard (<sup>5</sup>, <sup>7</sup>) y el índice de Czekanowski (<sup>7</sup>) respectivamente, confeccionando con los valores obtenidos diagramas de "trellis" (<sup>5</sup>) y dendrogramas (<sup>8</sup>) para cada uno de los grupos analizados.

Dada la importancia que revistió la colonización de mitílidos durante el ciclo estudiado, se realizó un análisis poblacional sobre el sistema acumulativo a catorce meses, en los dos últimos niveles de profundidad. Dicho análisis consistió en la separación de ambas especies presentes, recuento y medición de la longitud total de cada individuo, realizando posteriormente histogramas con los valores registrados.

Paralelamente a la extracción de los paneles acumulativos a catorce meses, se pudieron obtener muestras de uno de los canales de refrigeración de la Central, coincidiendo el período de funcionamiento del mismo con la permanencia del sistema acumulativo en la zona.

La razón expuesta precedentemente permitió llevar a cabo la comparación entre las distintas muestras de mitílidos desarrolladas sobre los paneles acumulativos y dentro del canal señalado. Para ello se aplicó en un primer momento el Test de Bartlett (<sup>6</sup>), lo que permitió conocer el grado de homogeneidad; luego se llevó a cabo el Análisis de Varianza en los casos donde fue posible, aplicando el Test de Muestras Heterogéneas en los restantes.

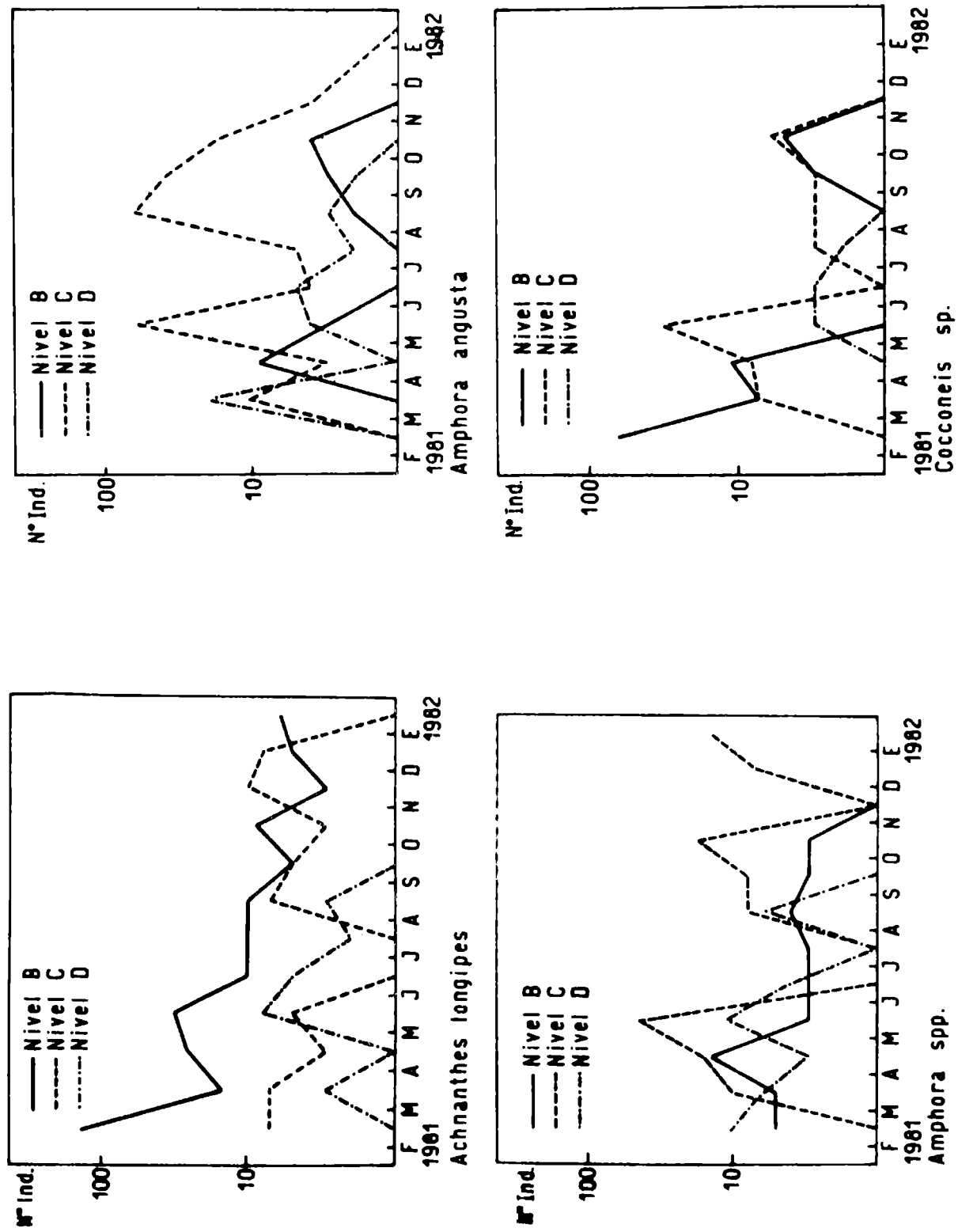


Fig. 3.- Número total de individuos en 20 campos tomados al azar sobre dos preparados

---

## RESULTADOS

---

### CICLOS DE FIJACION SOBRE PANELES MENSUALES

En base al análisis de los sustratos de renovación mensual ha sido posible determinar los ciclos de fijación de las principales especies incrustantes. En esta oportunidad, y como complemento de los datos de frecuencia relativa (Fig. 6 y 9), se llevó a cabo el censo directo de los individuos pertenecientes a los distintos grupos taxonómicos registrados, permitiendo esto conocer con mayor exactitud las fluctuaciones anuales de las especies observadas.

La graficación de los datos obtenidos por recuento directo se realizó en base a una escala logarítmica, sumando 1 al dato numérico ( $n$ ), para salvar la indefinición matemática del valor cero (0). Por consiguiente cada punto representado corresponde a la función  $n + 1$ . De esta manera, en los meses en que no fue registrado ningún ejemplar, se graficó el número de individuos mediante el valor 1.

Los tres niveles de profundidad en que se ubicaron los paneles se denominaron B, C y D, siendo el primero el más superficial y el último el más profundo.

Al igual que en estudios anteriores (<sup>1</sup>, <sup>3</sup>, <sup>9</sup>), la división de microfouling y macrofouling adoptada no es homóloga a la división tradicional del bentos de comunidades naturales, considerando dentro del microfouling a los organismos comprendidos desde bacterias (no contempladas en este estudio) hasta estadíos larvales de invertebrados y copépodos, mientras que en el macrofouling queda comprendido el resto de los organismos presentes en la comunidad.

A continuación se describen las especies que han presentado un ciclo de fijación factible de ser graficado. Otras especies que han aparecido en forma esporádica se incluyen en la lista respectiva (Tabla IV), pero no se han realizado comentarios sobre las mismas.

#### MICROFOULING

##### *Achnanthes longipes* (Fig. 3 y 6)

El ciclo de fijación de esta especie ha abarcado la totalidad del año de estudio, evidenciando clara estratificación batimétrica. La mayor frecuencia se registró en los niveles superiores, particularmente en el B.

La comparación del presente ciclo con los registros de ante-

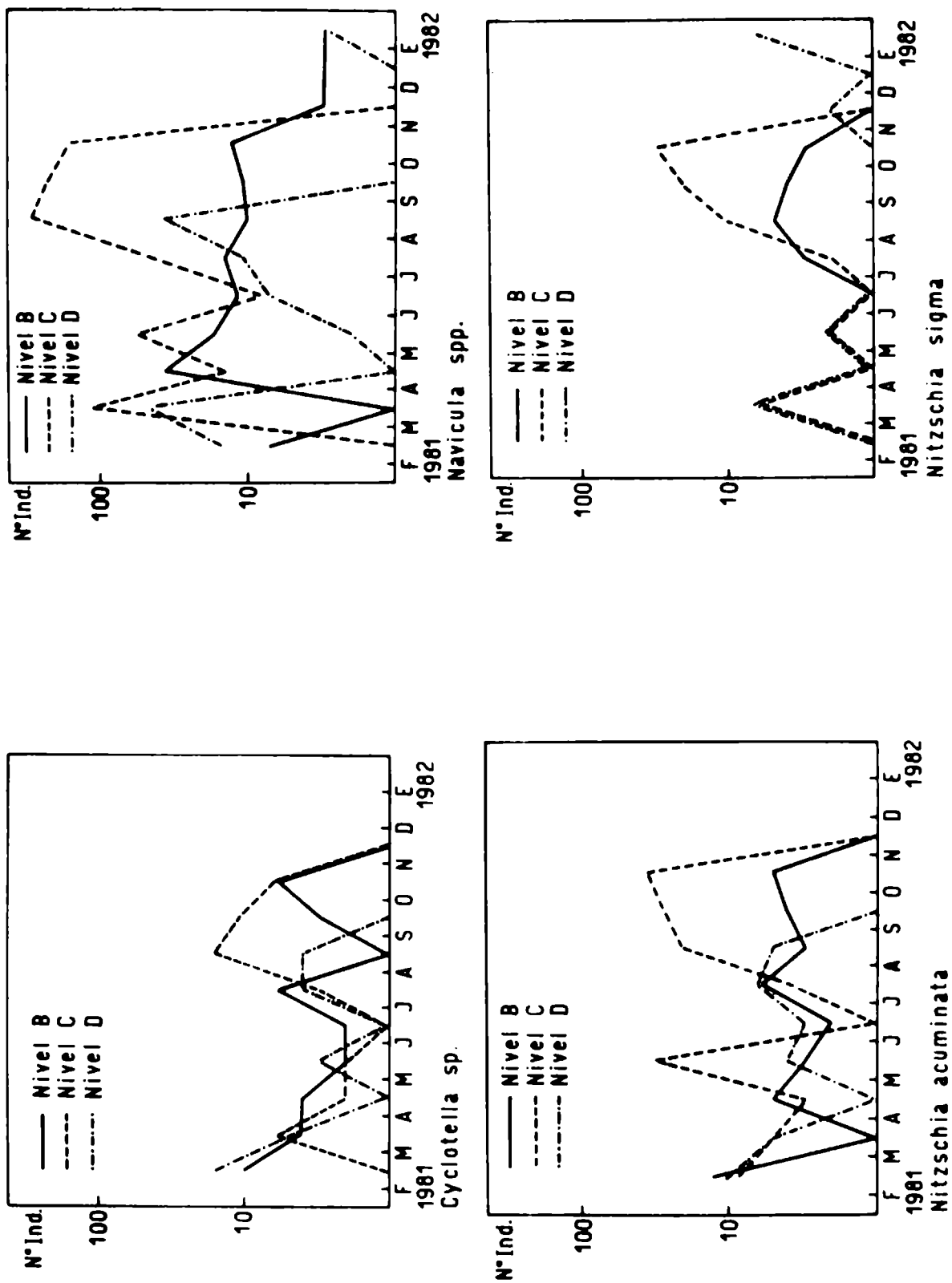


Fig. 4.- Número total de individuos en 20 campos tomados al azar sobr dos preparados

rios estudios permitió establecer una gran similitud entre ellos, correspondiendo en todos los casos al mes de febrero la mayor colonización de esta diatomea en la zona.

*Amphora angusta* (Fig. 3 y 6)

Esta diatomea fue registrada por primera vez desde que se iniciaron los estudios en P. Quequén; es una especie litoral marina, que se encuentra principalmente en mares templados y fríos (10).

La colonización de los distintos niveles de profundidad por esta especie presentó una clara preferencia por el intermedio (C), siendo las épocas de mayor colonización las correspondientes a fines del otoño y principio de la primavera. En los niveles B y D esta especie estuvo presente preferentemente en otoño, pero sin llegar a tener la importancia observada en el nivel mencionado previamente.

*Amphora* spp. (Fig. 3 y 6)

A diferencia de lo observado en estudios previos (1, 3), durante el presente período se registró este género en forma significativa a través de varias especies no definidas hasta el momento.

Las diatomeas de este género han colonizado los paneles a lo largo de todo el año, con excepción del mes de noviembre, siendo rara su presencia en junio y julio. Al igual que lo observado con *Amphora angusta*, la mayor colonización se presentó en el nivel C, con máxima fijación en otoño.

*Cocconeis* sp. (Fig. 3 y 6)

Durante el presente estudio, este género ha sido registrado a lo largo de casi todo el año, correspondiendo al primer cuatrimestre las máximas frecuencias. La preferencia de estas diatomeas por los niveles superiores, apreciada en estudios anteriores, se ha confirmado en el presente, ya que la mayor concentración de individuos se observa en los paneles B y C.

*Cyclotella* sp. (Fig. 4 y 6)

Este género había sido citado para la zona, pero sin haber presentado una frecuencia significativa sobre los sustratos experimentales.

En el presente estudio, esta diatomea ha colonizado preferentemente los niveles superiores, observándose una mayor abundancia en su número durante el fin del verano, invierno y primavera.

*Melosira sulcata* (Fig. 6)

En el presente período esta especie se registró en forma esporádica y en bajas densidades, sin llegar a configurar un ciclo de colonización definido. Esta característica confirma lo observado en anteriores estudios, donde tampoco presentó un claro período de fijación. La preferencia por algún nivel en particular no se ha

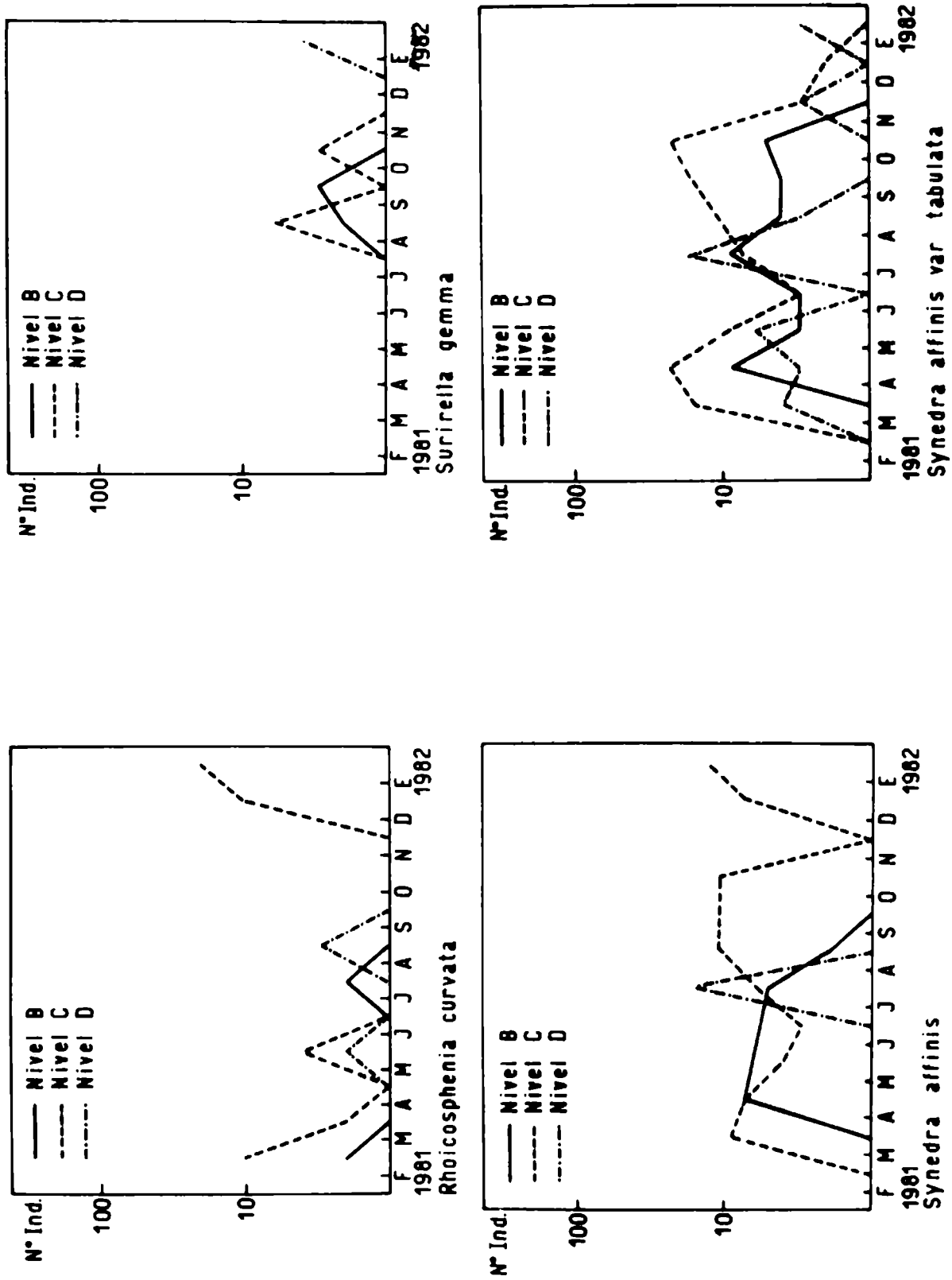


Fig. 5.- Número total de individuos en 20 campos tomados al azar sobre dos preparados

observado, registrándose en proporciones similares en todos ellos.

*Melosira* spp. (Fig. 6)

Además de la especie citada precedentemente, existen por lo menos dos más del género *Melosira* aún no definidas. La presencia de las mismas sobre los sustratos artificiales abarcó la totalidad del año de estudios, en coincidencia con los registros previos obtenidos en la zona. El período de mayor fijación se extendió de agosto a febrero, con clara preferencia por el nivel C.

*Navicula* spp. (Fig. 4 y 6)

Este género ha sido nuevamente uno de los mejores representados dentro del grupo de las diatomeas. Su presencia sobre los sustratos experimentales se ha extendido a lo largo de todo el período del ensayo. El nivel C fue el de mayor colonización, abarcando ésta desde marzo hasta octubre. El nivel B presentó un ciclo similar, pero con menor número de individuos, y una disminución aún mayor se observó en el D. Esta zonación vertical ya había sido observada anteriormente.

*Nitzschia acuminata* (Fig. 4 y 6)

Esta especie, típica de aguas dulces y salobres (<sup>10</sup>) es citada por primera vez como integrante de las comunidades incrustantes de P. Quequén. En este período esta diatomea fue registrada a lo largo de todo el año, con excepción del trimestre noviembre-enero. El nivel C fue el de mayor colonización, especialmente en mayo y en el período agosto-octubre.

*Nitzschia sigma* (Fig. 4 y 6)

Como en estudios anteriores esta especie estuvo representada en los sustratos artificiales con un ciclo de fijación irregular. El período agosto-octubre fue el de mayor colonización, principalmente en el nivel C. Durante el resto del año se registró en forma ocasional y en bajas densidades. Comparando con ciclos previos, hay coincidencia en las épocas de mayor fijación, con una preferencia por los niveles más iluminados.

*Rhoicosphenia curvata* (Fig. 5 y 6)

La colonización por parte de esta especie fue significativa en el período diciembre-febrero y en el nivel C. De la comparación con ciclos anteriores surge coincidencia con el período 1977/78, no resultando similar al registrado durante 1978/79.

*Surirella gemma* (Fig. 5 y 6)

Este género fue citado en anteriores estudios tanto en los sustratos artificiales como en las muestras de plancton. En la presente etapa se identificó la especie *S. gemma*, que presentó un breve ciclo de fijación, sin que el número de individuos registrado fuera altamente significativo. La mayor abundancia se observó en agosto, nivel C.

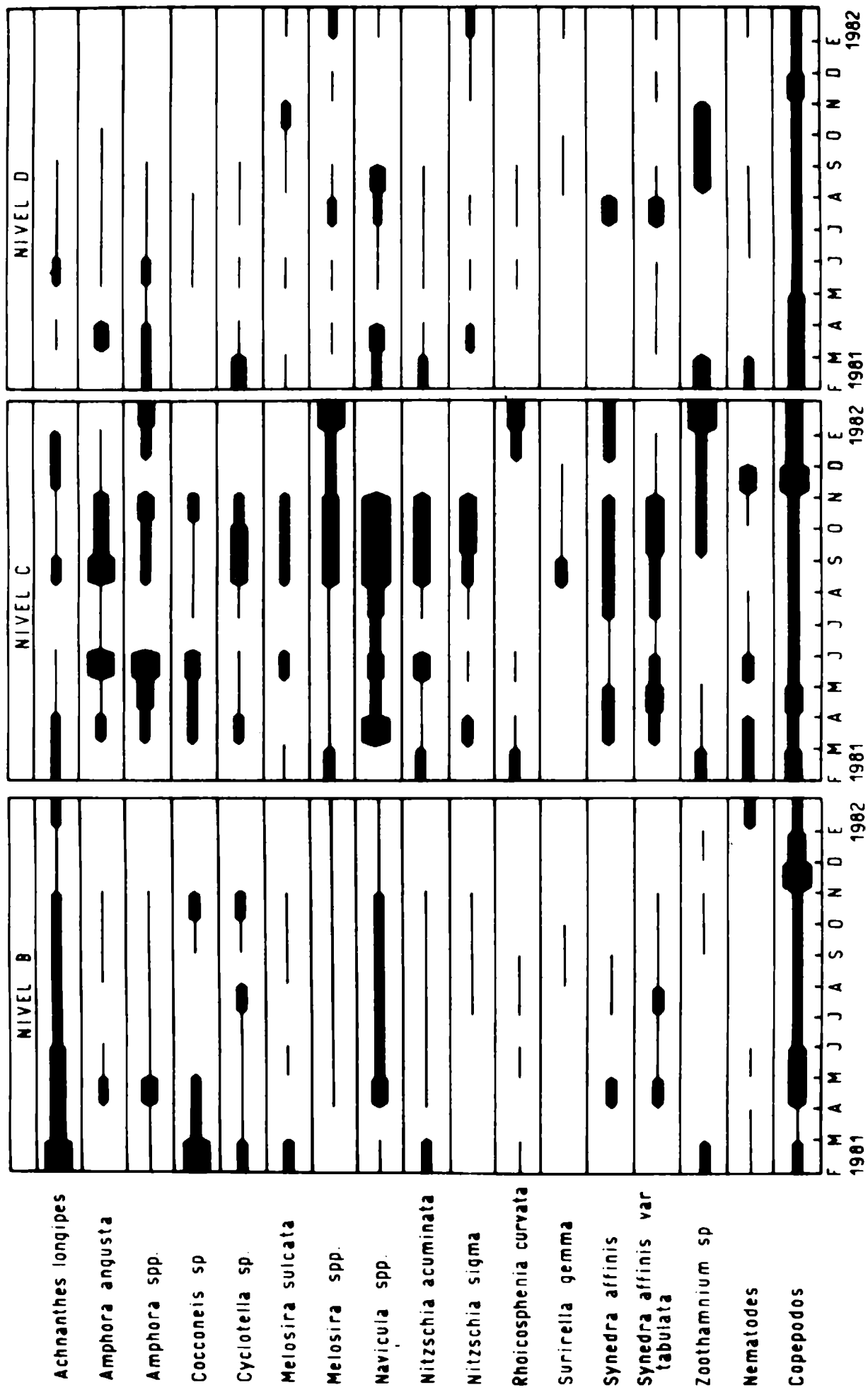


Fig. 6.- Ciclos de fijación

### *Synedra affinis* (Fig. 5 y 6)

Si bien este género fue citado anteriormente, no se había llevado a cabo hasta el presente su determinación a nivel específico. Esta diatomea es una especie característica de aguas marinas y salobres, observándose también en estado subfósil en los sedimentos del área abarcada por el antiguo ensanche del estuario del Río de la Plata, como así también en los sedimentos del platense del curso inferior de los arroyos de la provincia de Buenos Aires que desembocan en el Atlántico <sup>(11)</sup>.

La colonización durante el presente estudio se produjo preferentemente en el nivel C, presentando tres períodos principales de fijación: marzo-abril, julio-octubre y diciembre-enero. Su abundancia a lo largo de este año no llegó a ser significativa, no superando el rango de escaso en la escala de frecuencia relativa.

### *Synedra affinis* var. *tabulata* (Fig. 5 y 6)

Al igual que lo ocurrido con la especie anterior, esta diatomea ha sido clasificada por primera vez dentro de las incrustaciones biológicas de Puerto Quequén. Su ciclo de fijación abarca casi todo el año de estudio, con dos períodos de mayor colonización (marzo-mayo y julio-octubre). La preferencia batimétrica correspondió al nivel C, observándose su presencia en forma discontinua en B y D.

### *Zoothamnium* sp. (Fig. 6)

Este ciliado colonial presentó un ciclo de fijación estacional, abarcando en forma general los meses de primavera y verano. Comparando con los estudios previos realizados en la zona se observa coincidencia en la preferencia por la colonización de los niveles inferiores, registrándose un acortamiento significativo en el período de fijación durante este último año.

### Nematodes (Fig. 6)

La colonización de los sustratos experimentales por parte de estos organismos no presentó un patrón definido. La mayor abundancia se registró en el nivel C (febrero, marzo, mayo y noviembre). Las densidades observadas fueron menores con respecto a ciclos anteriores registrados en el puerto de Mar del Plata <sup>(12,13)</sup>.

### Copépodos harpacticoideos (Fig. 6)

La graficación de las especies componentes de este grupo se realizó en forma conjunta por razones de orden práctico. Integran este grupo los géneros *Ameira*, *Amphiascus*, *Dactilopodia*, *Harpacticus*, *Laophonte*, *Nitocra*, *Paralaophonte* y *Tisbe*.

Coincidentemente con lo observado en años anteriores la colonización se produjo a lo largo de todo el estudio sin establecerse preferencia batimétrica. El período de mayor fijación fue el comprendido entre los meses de noviembre y abril, siendo el primero de los citados el de mayor abundancia.

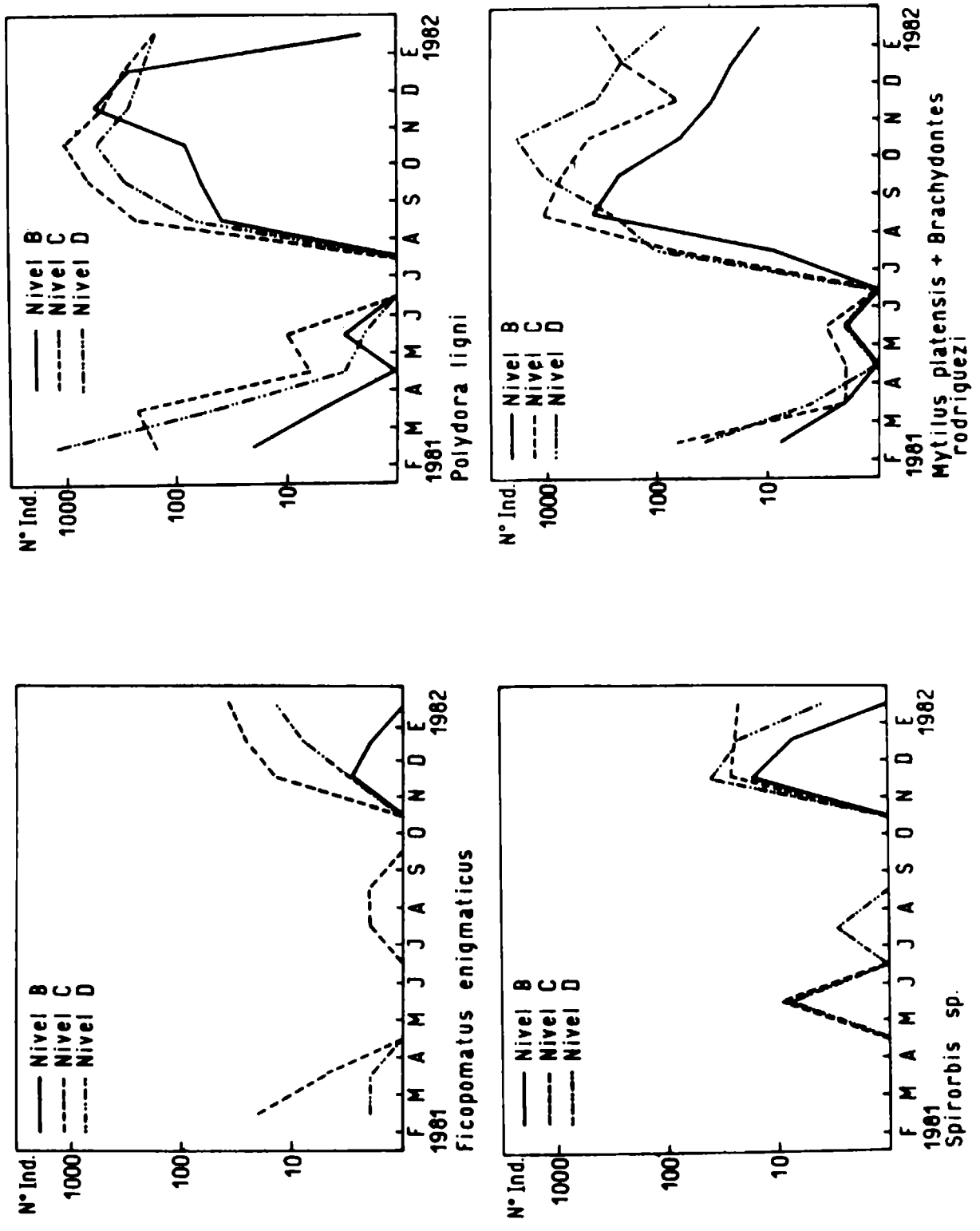


Fig. 7.- Número total de individuos en cada uno de los niveles de profundidad

## MACROFOULING

### *Enteromorpha* spp. (Fig. 9)

La colonización de los sustratos artificiales por parte de estas clorofitas se extendió a lo largo de todo el período de estudio, incrementándose su abundancia durante la primavera. La principal especie de este género fue *Enteromorpha intestinalis*. La preferencia por la fijación en los niveles superiores, observada en estudios anteriores se registró nuevamente en el presente, confirmando la estrecha relación que existe entre estas algas y la intensidad lumínica.

### *Ulva lactuca* (Fig. 9)

Esta especie fue identificada por primera vez en la zona como componente de la comunidad incrustante local, aun cuando ya había sido citada por Bastida (14) en el fouling del puerto de Mar del Plata.

Su ciclo de fijación fue típicamente estacional, presentando su mayor abundancia durante el verano. Es importante remarcar que el único nivel colonizado fue el B, indicando una zonación extrema con requerimientos lumínicos superiores a los del género *Enteromorpha*, coincidiendo con lo ya señalado para Mar del Plata (12, 14).

### *Gonothyrea loveni* (Fig. 9)

La colonización de los paneles experimentales por parte de estos campanuláridos se ha extendido en forma general desde julio hasta marzo, siendo el período de mayor fijación octubre-febrero. Como en estudios previos se observó preferencia por la colonización de los niveles inferiores, coincidiendo también las épocas en las cuales se lo registró con mayor intensidad.

### *Tubularia crocea* (Fig. 9)

La colonización de esta especie presenta un ciclo estacional (enero y febrero). En cuanto a las preferencias batimétricas de este hidrozoo, se la observa en los niveles inferiores, principalmente en el D. Estas diferencias en la zonación pueden atribuirse a la distinta intensidad lumínica que caracteriza a cada nivel, coincidiendo con lo observado en ambientes naturales y con registros anteriores en la zona.

### *Ficopomatus enigmaticus* (Fig. 7 y 9)

Esta especie, citada en estudios anteriores como *Mercierella enigmatica*, ha presentado un claro ciclo de fijación estacional (noviembre-marzo). El análisis comparativo entre los presentes registros y los anteriores de la zona demostró una coincidencia en el inicio de la colonización de este serpúlido, y una gran similitud en la extensión del período durante el cual se lo encuentra en los sustratos experimentales.

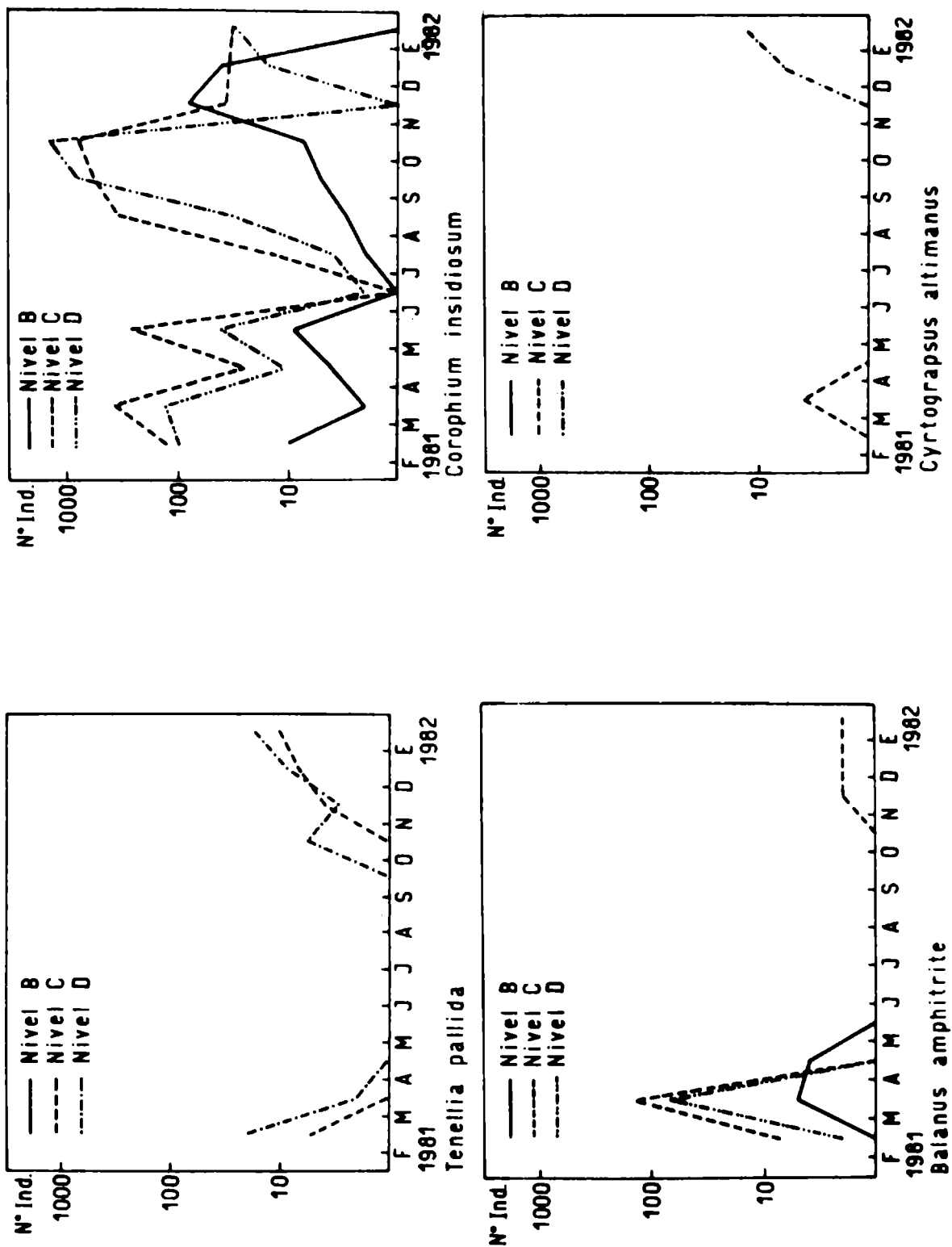


Fig. 8.- Número total de individuos en cada uno de los niveles de profundidad

*Polydora ligni* (Fig. 7 y 9)

Su presencia en los paneles experimentales se extendió a lo largo de todo el año de estudio, con excepción de los meses de junio y julio. El presente ciclo de fijación ha sido mucho más claro que el observado durante 1978/79. Se registró una preferencia por los niveles C y D. Esta especie del macrofouling es una de las que ha presentado mayor cantidad de ejemplares por nivel, siendo uno de los organismos dominantes de este período.

*Spirorbis* sp. (Fig. 7 y 9)

El ciclo de fijación de este género no había sido analizado en estudios anteriores de la zona por no haber presentado patrones de colonización factibles de ser graficados. En el presente ensayo *Spirorbis* sp. presentó un período de colonización estacional, abarcando fines de la primavera y principio del verano, aunque también se observaron ejemplares en forma escasa durante mayo y julio. La preferencia batimétrica de este organismo coincidió con la tendencia general observada en el resto de los poliquetos analizados, colonizando con mayor abundancia los niveles inferiores.

*Bowerbankia* sp. (Fig. 9)

Este género se cita por primera vez en la zona. Su período de fijación fue típicamente estacional, abarcando los meses de enero y febrero. En esta oportunidad se registró una preferencia por colonizar el nivel intermedio (C), con una frecuencia superior a la observada en B y D.

*Conopeum* sp. (Fig. 9)

Si bien este briozoo se mencionó en períodos anteriores, nunca tuvo un claro ciclo de fijación, debido a lo escaso de su presencia en los paneles mensuales. Durante el presente estudio, su período de colonización se restringió principalmente a los meses de enero y febrero, observándose únicamente en los niveles inferiores.

*Cryptosula pallasiana* (Fig. 9)

Al igual que los dos géneros mencionados anteriormente, este briozoo presentó un ciclo de fijación estacional cuya mayor abundancia corresponde al mes de enero y en los niveles inferiores. Debe destacarse que *Cryptosula pallasiana* estuvo muy bien representada en los paneles acumulativos, formando colonias incrustantes de aspecto laminar. Este fenómeno no se registró en los paneles mensuales, donde se presentó en densidades sensiblemente menores debido a su lento crecimiento, hecho que coincide con observaciones realizadas por Bastida y Lichtschein en Puerto Belgrano (15).

*Brachydontes rodriguezii* + *Mytilus platensis* (Fig. 7 y 9).

Estas dos especies se graficaron en forma conjunta, dado que su individualización presenta dificultades por tratarse de ejemplares de muy pequeña talla. El ciclo de fijación abarcó casi todo el

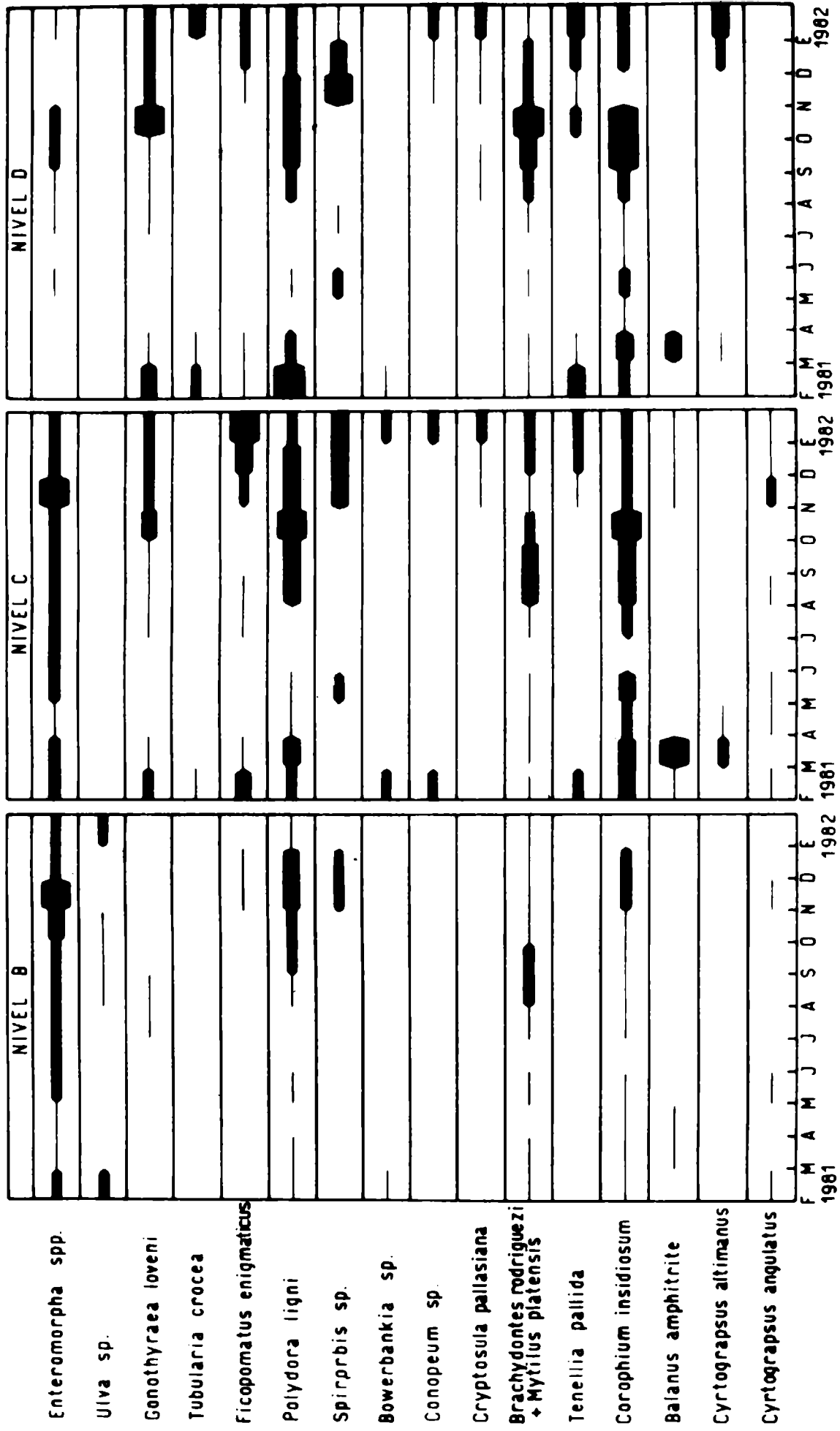


Fig. 9.- Ciclos de fijación

año, presentando una abundancia nunca antes registrada en la zona. Los meses de mayor colonización fueron los comprendidos entre agosto y enero, con clara preferencia por los niveles inferiores.

En base al análisis de este ciclo y a la comparación con los registrados anteriormente en la zona, podemos caracterizar a los últimos cinco meses del año y en especial al mes de octubre como los más importantes a tener en cuenta durante la aplicación de sistemas de control tendientes a inhibir la fijación de estos organismos en el circuito de refrigeración de la central.

*Tenellia pallida* (Fig. 8 y 9)

Se trata de una especie típicamente estacional, cuya fijación está íntimamente ligada a la presencia de los campanuláridos, entre los cuales vive y se alimenta. Durante el presente estudio, este nudibranquio colonizó los sustratos experimentales desde octubre hasta marzo, presentando una mayor densidad en enero y febrero. Al igual que lo observado anteriormente, la fijación más intensa se registró en los niveles inferiores.

*Corophium insidiosum* (Fig. 8 y 9)

Este anfípodo colonizó los sustratos experimentales durante casi todo el año, registrándose en forma más abundante en los niveles C y D. En comparación con ensayos previos, se observa un mayor número de ejemplares y una mayor extensión en el período de permanencia en forma significativa sobre los paneles.

*Balanus amphitrite* (Fig. 8 y 9)

Esta especie registró un ciclo de fijación estacional que se inicia en noviembre y finaliza en abril. La frecuencia de colonización fue baja, salvo en el mes de marzo, donde se llegó a valores superiores a 100 ejemplares en el nivel C. Esta característica en la colonización de los sustratos artificiales fue observada anteriormente <sup>(12)</sup>, coincidiendo en gran medida el número máximo de ejemplares con las temperaturas máximas del agua en la zona.

*Cyrtograpsus altimanus* (Fig. 8 y 9)

La graficación en forma independiente de esta especie se realiza por primera vez en la zona, ya que hasta el presente fue citada conjuntamente con *Cyrtograpsus angulatus* <sup>(1, 9)</sup>. El ciclo de fijación abarcó en forma general el verano, con excepción del mes de febrero, y preferentemente los niveles inferiores.

*Cyrtograpsus angulatus* (Fig. 9)

Esta especie presentó un ciclo de fijación más irregular que el de la anteriormente citada. Su presencia sobre los sustratos experimentales se extendió durante el verano, y en forma esporádica al principio y fin del otoño.

## ANÁLISIS DE DIVERSIDAD EN EL MICROFOULING Y MACROFOULING EN PANELES MENSUALES

Recién en los últimos años se han realizado análisis de diversidad en comunidades incrustantes de otras latitudes. Hasta el presente es poco lo que se sabe al respecto sobre nuestras comunidades bentónicas naturales y nada se ha hecho sobre este tema en relación con las comunidades incrustantes de los puertos argentinos.

Tradicionalmente dentro del fouling se efectuaban comparaciones entre distintas zonas en base al número de especies integrantes de la comunidad. Esto, aunque no siempre, servía para dar una idea de la complejidad y agresividad de las incrustaciones.

El concepto ecológico de diversidad va más allá de una simple enumeración de especies y habla de la real participación de ellas dentro de la comunidad y del estado de esta última.

En el presente trabajo los valores de diversidad fueron calculados en base al índice de diversidad de Shannon Weaver ( $H'$ ), respetando la homogeneidad en el tamaño de las muestras a comparar. Es por ello que el análisis del micro y macrofouling se realizó en forma independiente, dado que los valores de diversidad en el primero de dichos grupos están referidos a muestras tomadas al azar sobre 20 campos en dos preparados, mientras que en el macrofouling fue posible realizar un censo total de sus componentes en cada uno de los niveles de profundidad. Por otra parte, interesaba analizar por separado la diversidad del micro y macrofouling, en virtud de la distinta incidencia que ambos tienen desde el punto de vista práctico.

### MICROFOULING

Los valores de diversidad ( $H'$ ) en el microfouling han presentado, a lo largo del año, una fluctuación entre 0 y 2,80 (Fig. 10), siendo los promedios anuales por niveles, para B, 2,15, para C, 2,06 y para D, 1,67. Esta gradación entre el nivel inferior y el superior puede responder a que la mayoría de las especies componentes del microfouling registradas en esta oportunidad han pertenecido al grupo de las diatomeas, las que encuentran en el nivel B las mejores condiciones para su desarrollo, ya que el mismo es el que posee mayor exposición a la luz.

En forma general, las fluctuaciones de la diversidad a lo largo del año en cada uno de los niveles, no han presentado un patrón definido. Este hecho se pudo comprobar al realizar la correlación de estos valores con uno de los parámetros ambientales más importantes en la regulación de esta comunidad, como es la temperatura del agua.

El análisis de la correlación entre la diversidad media mensual entre niveles (Fig. 12) con la temperatura media mensual del agua, se llevó a cabo mediante el coeficiente de correlación por rangos de Kendall,  $\tau$  (6), el que indicó un valor de -0,3511 para las

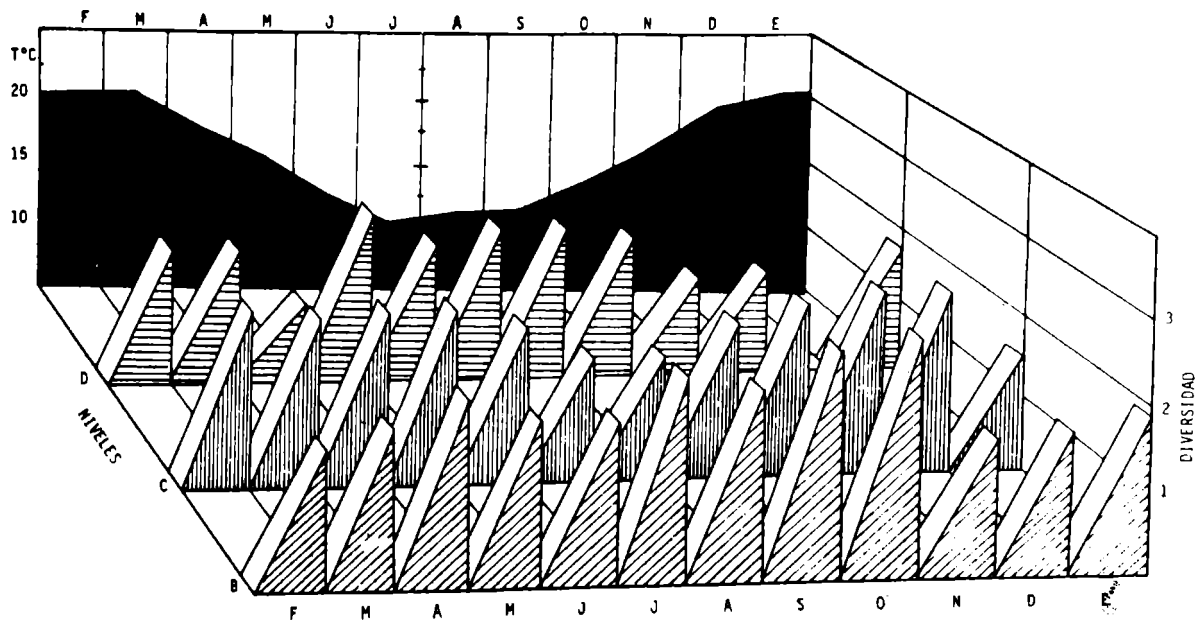


Fig. 10.- Diversidad ( $H'$ ) mensual del microfouling en cada uno de los niveles de profundidad

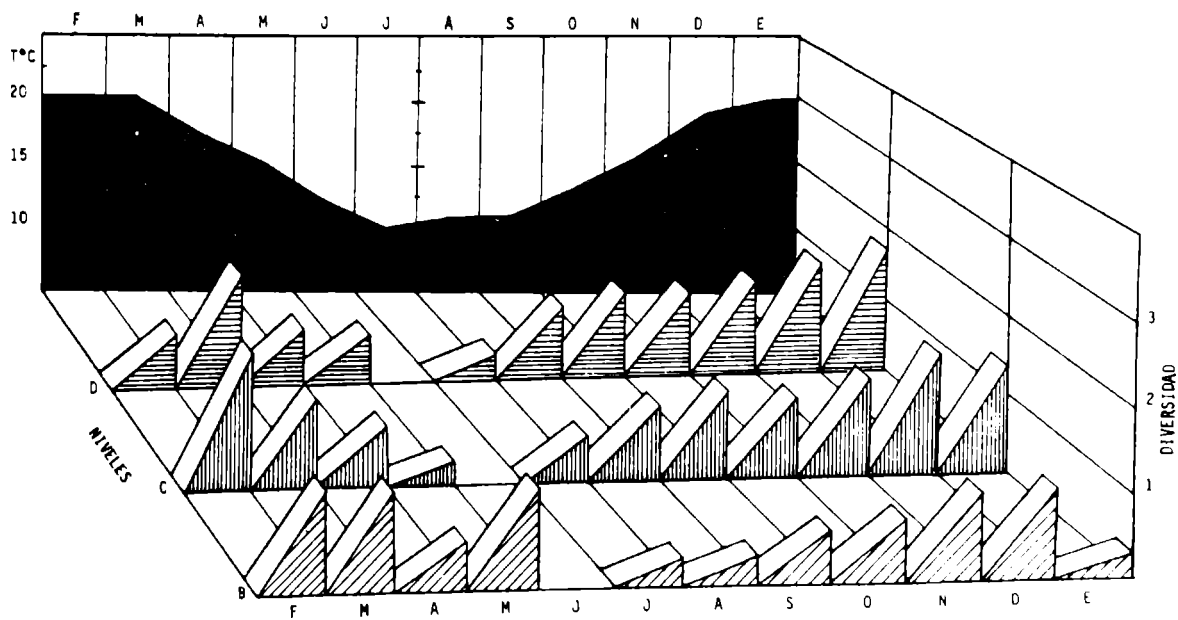


Fig. 11.- Diversidad ( $H'$ ) mensual del macrofouling en cada uno de los niveles de profundidad

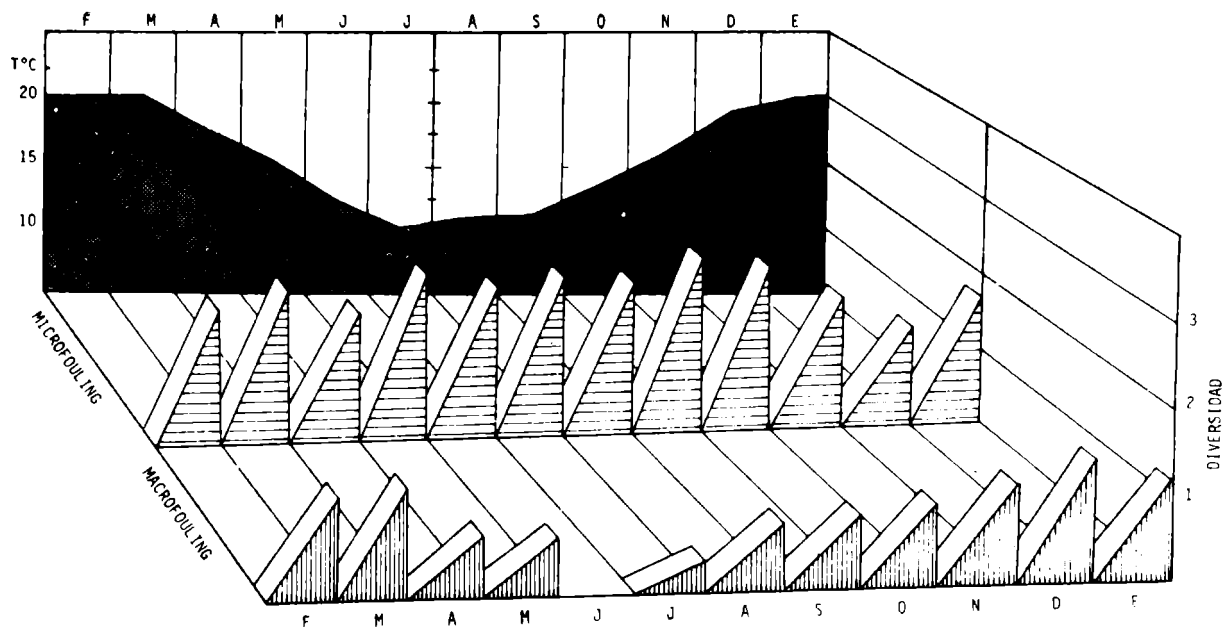


Fig. 12.- Diversidad ( $H'$ ) media mensual del microfouling y del macrofouling

variables citadas siendo el  $\tau_{crit} = 0,4332$  y  $\tau_{crit} = 0,5693$ .  
 $0,05$   $0,01$

De lo expuesto se puede concluir que dichas variables no están linealmente correlacionadas.

### MACROFOULING

Los valores de diversidad ( $H'$ ) a lo largo del período de estudio han fluctuado, para el macrofouling, entre 0 y 1,76 (Fig. 11), presentando valores medios anuales por niveles de: B, 0,74; C, 1,01 y D, 0,93.

A diferencia de lo observado en el microfouling, los niveles que han presentado valores de diversidad más elevados han sido los inferiores y predominantemente el nivel C. Esta diferencia nos indicaría una preferencia de los macrocomponentes por zonas más estables en la columna de agua, sin las condiciones adversas que le ofrece el nivel superior, como son la excesiva iluminación y la periódica exposición al aire producida por las fluctuaciones de la marea sobre la citada superficie <sup>(1)</sup>.

Las variaciones observadas en la diversidad a lo largo del año en cada uno de los niveles (Fig. 11) han presentado en forma general valores más altos durante épocas cálidas, en comparación con las estaciones frías.

Esta observación fue confirmada aplicando el coeficiente de correlación por rangos de Kendall. La correlación entre la diversidad media mensual entre niveles (Fig. 12) y la temperatura media mensual del

agua, indicó en esta oportunidad un valor 0,6060, siendo superior a los valores críticos mencionados anteriormente y confirmando la correlación positiva existente entre las variables.

El análisis llevado a cabo sobre el micro y macrofouling de paneles mensuales presentó diferencias en las variaciones de sus valores de diversidad a lo largo del año. Mientras que las especies componentes del microfouling no manifiestan una correlación con la temperatura del agua, las del macrofouling condicionaron sus variaciones con este factor. Esta característica diferencia los grupos analizados con respecto a sus respuestas a un parámetro ambiental importante.

### EVOLUCION DE LA COMUNIDAD SOBRE PANELES ACUMULATIVOS

Con el objeto de comparar y reunir mayor información respecto de los procesos sucesionales de la comunidad, se procedió al análisis macroscópico global de los paneles acumulativos ubicados en el sector Toma de Agua de la Central mencionada. La información recopilada fue comparada con la de años previos y con muestreos llevados a cabo dentro de los canales de refrigeración de la Central.

Durante el primer mes de inmersión y luego de formarse el film inicial, se observó el desarrollo de algas verdes en los niveles superiores, pertenecientes a los géneros *Enteromorpha* y *Ulva*, las que disminuyeron su densidad con el aumento de la profundidad. El nivel D fue colonizado en forma frecuente por hidrozoos campanuláridos pertenecientes a la especie *Gonothyrea loveni*, compartiendo el sustrato con ejemplares de *Tubularia crocea*.

En el segundo mes de inmersión persistió la fijación de *Enteromorpha* spp. en el nivel superficial, en tanto la comunidad se hizo más compleja en los niveles inferiores. A su vez, se produjo el ingreso de nuevas especies, tales como el briozoo *Cryptosula pallasiana*, el serpúlido *Ficopomatus enigmaticus* e individuos juveniles de *Balanus amphitrite* en el nivel C. *Tubularia crocea* incrementó su número simultáneamente con la disminución de *Gonothyrea loveni* en el nivel D.

En el tercer mes, la comunidad en su conjunto no ha variado notablemente y sólo se registró un leve incremento de las especies que se habían fijado anteriormente, tales como *Ficopomatus enigmaticus*, *Cryptosula pallasiana* y *Balanus amphitrite*. La población de campanuláridos continuó decreciendo en forma significativa.

Durante el cuarto mes, sobre el típico cinturón de *Enteromorpha* spp., en el nivel B, que se incrementó levemente, se encontraron varios ejemplares de *Balanus amphitrite*, que evidenciaron de esta manera una expansión en cuanto a la zonación batimétrica registrada hasta el momento.

En el quinto y sexto mes continuó el incremento de *Enteromorpha* spp, manteniéndose estable la población de *Balanus amphitrite*

y reapareciendo *Gonothyrea loveni*, cuya abundancia aumenta sensiblemente en los niveles más profundos.

Durante el transcurso del séptimo y octavo mes de inmersión se observó en el panel B una declinación en la población de *Enteromorpha* spp., en tanto comenzó a aumentar el número de ejemplares de *Balanus amphitrite*. En el nivel C se apreció una comunidad de fisonomía diferente, dominada por *Enteromorpha* spp. y *Gonothyrea loveni*, que incrementó su abundancia en el panel D. Asociados a estos hidrozoo se observaron individuos muy juveniles de mitílidos, que encuentran en estas colonias un sustrato adecuado para fijarse.

En el nivel B del noveno mes continuó la disminución de *Enteromorpha* spp, manteniéndose constante el número de *Balanus amphitrite*. En los niveles inferiores la comunidad llegó al máximo desarrollo, caracterizada principalmente por el hidrozoo *Gonothyrea loveni*, que alcanza en el nivel D una significativa abundancia, cubriendo la totalidad del panel. En íntima relación con esta especie se observaron mitílidos juveniles en forma abundante, los que al igual que en el mes anterior, aprovecharon las colonias de campanuláridos para aumentar la colonización. Cabe destacar que el período durante el cual la comunidad llegó a su maduración es comparable al registrado en estudios anteriores en la zona, donde el desarrollo máximo de la comunidad se produjo a los diez meses, pese a que los muestreos del presente ensayo comenzaron en diferentes fechas.

Durante el décimo mes, como consecuencia del aumento de densidad de *Gonothyrea loveni* se produjo el desprendimiento de la comunidad por su propio peso. El espacio libre dejado en los paneles C y D permitió la recolonización de otras especies, tales como *Ficopomatus enigmaticus*, que ya había sido registrada anteriormente, el tunicado *Ciona intestinalis*, que ingresa como nuevo integrante de la comunidad, y un gran número de ejemplares de mitílidos, que dominaron en esta nueva etapa.

En el undécimo y duodécimo mes, la mitad inferior del panel C y la totalidad del panel D, quedaron totalmente cubiertas por los mitílidos, los que en un fenómeno de competencia espacial desplazaron a los tunicados y serpúlidos con los que compartían el sustrato. En el nivel B, se observó una disminución aún mayor en el número de ejemplares de *Enteromorpha* spp., permaneciendo sobre el mismo los cirripedios de la especie *Balanus amphitrite*, los que colonizaron el sustrato en períodos previos.

Debido al gran desarrollo observado en la población de mitílidos en comparación con registros anteriores, se decidió prolongar el monitoreo de los sustratos acumulativos para poder observar los pasos sucesivos de la comunidad y la participación que estos organismos tuvieron en ella.

Al cabo de dos meses más de inmersión, se observó un incremento en la talla de los mitílidos fijados en los niveles C y D, registrán-

dose paralelamente una disminución en el número de los mismos, producida por el inicio del desprendimiento de la población. En el nivel B se observó una gran densidad de *Balanus amphitrite*, constituyéndose en la especie dominante en el citado panel.

En forma coincidente al muestreo llevado a cabo en el decimo-cuarto mes de inmersión, fue desagotado uno de los canales de refrigeración de la Central. Este hecho resultó oportuno para efectuar un análisis comparativo entre la población de mitílidos desarrollada en diferentes zonas de la tubería y los paneles acumulativos a catorce meses. Estas comparaciones pudieron llevarse a cabo ya que la puesta en servicio del canal luego de su limpieza total coincidió con la iniciación de los ensayos en la zona de toma de agua. Las muestras del canal fueron obtenidas en dos sectores del mismo: a) Sector de Bombas (cercano a la Toma de Agua) y b) Sector de Condensadores (alejado significativamente de la toma de agua).

En resumen, las zonas comparadas fueron las siguientes:

Zona 1: Nivel C del sistema acumulativo.

Zona 2: Nivel D del sistema acumulativo.

Zona 3: Sector de Bombas.

Zona 4: Sector de Condensadores.

El procesamiento de cada una de las muestras obtenidas consistió en la separación de las dos especies de mitílidos (*Brachydontes rodriguezii* y *Mytilus platensis*) y el recuento y la medición de cada individuo.

Con los datos obtenidos se confeccionaron histogramas de frecuencia (Fig. 13, 14, 15 y 16); posteriormente se analizó el grado de homogeneidad en las distribuciones de frecuencia entre pares de muestras, utilizando para tal fin el Test de Bartlett (6). Una vez calculados los valores de homogeneidad se llevó a cabo el Análisis de Varianza en los casos donde fue posible, aplicando el Test de Muestras Heterogéneas en los restantes.

Los resultados de las comparaciones llevadas a cabo entre distintas zonas se resumen en las Tablas I y II.

En la Tabla I, correspondiente a las muestras de *Brachydontes rodriguezii*, se observa que la totalidad de los valores calculados son altamente significativos, indicando una diferencia notoria entre las muestras con respecto a la variable considerada (largo total).

En la Tabla II, confeccionada en base al análisis de las muestras de *Mytilus platensis*, también se observa que la mayoría de los resultados son altamente significativos, a excepción de las comparaciones entre las zonas 1 y 2, donde hay similitud. La comparación entre las muestras de la zona externa (1 y 2) con las internas (3 y 4) y entre estas últimas entre sí indicó una diferencia altamente significativa en todos los casos.

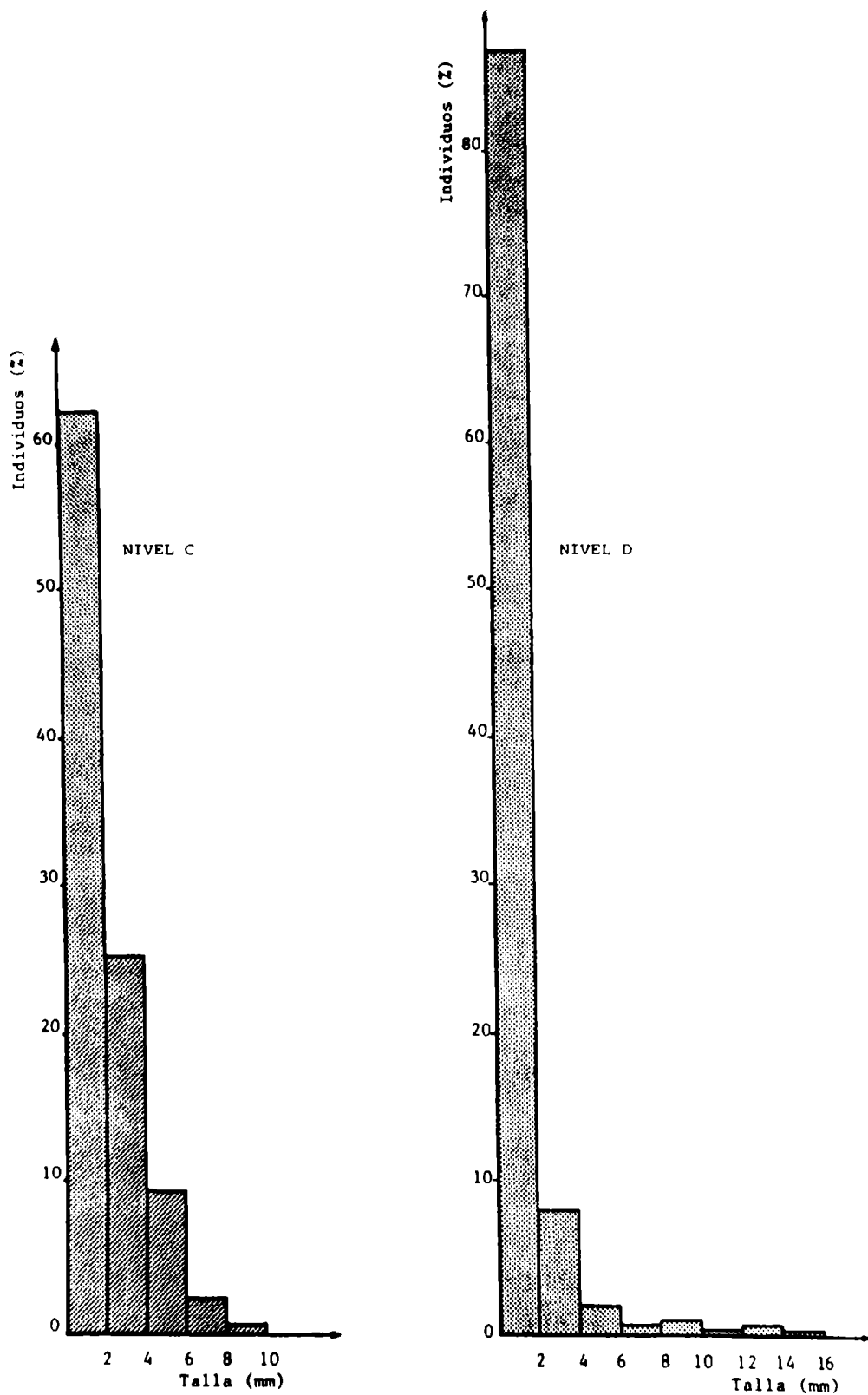


Fig. 13.- Distribución de frecuencia de las tallas de *Brachydontes rodriguezii* sobre paneles acumulativos a 14 meses

En base a las diferencias observadas en el análisis de las muestras de *Brachydontes rodriguezii* y *Mytilus platensis* entre las distintas zonas consideradas, se podría suponer la existencia de diferentes

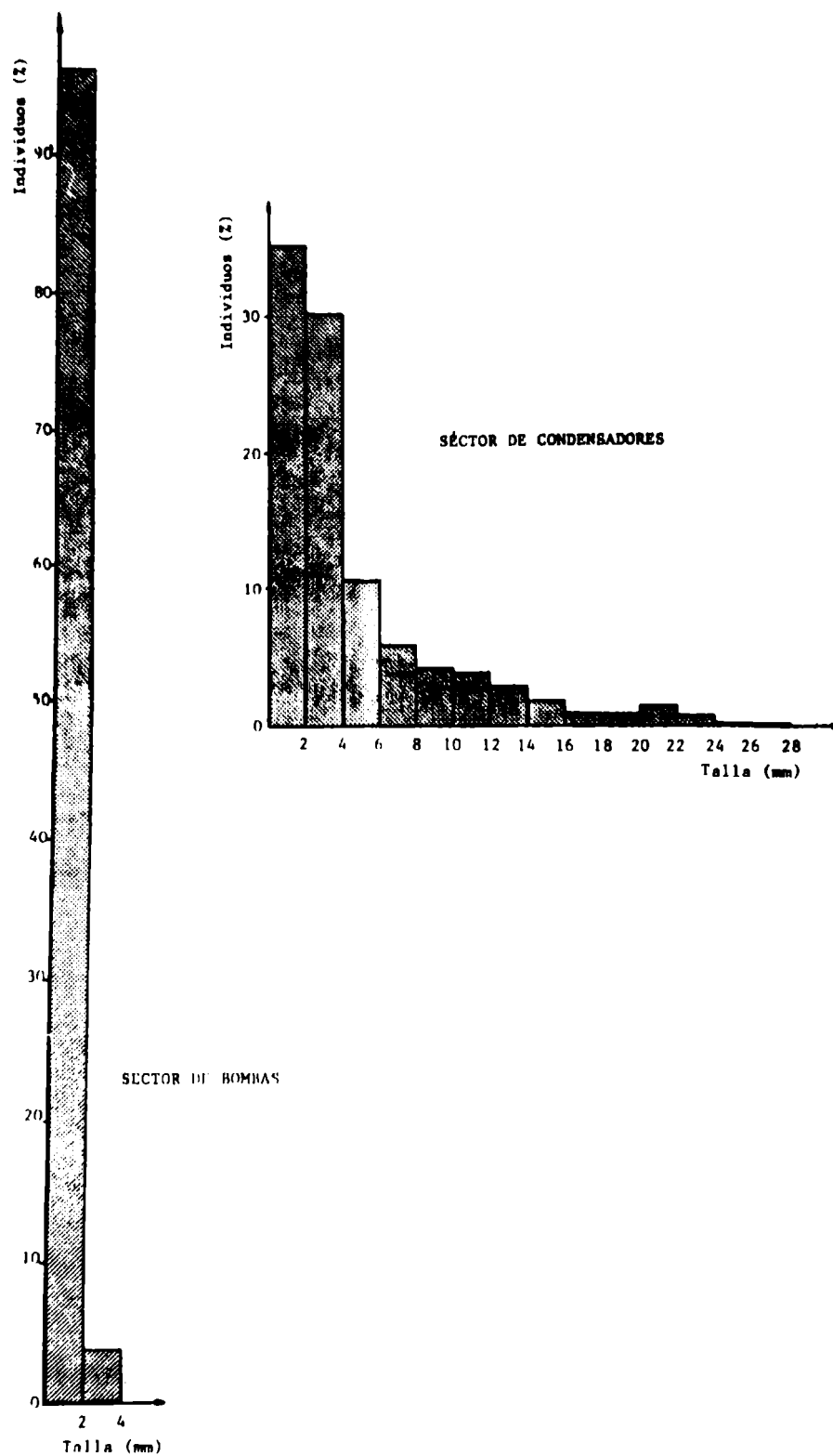


Fig. 14.- Distribución de frecuencia de las tallas de *Brachydontes rodriguezii* en los Sectores de Bombas y Condensadores

contingentes colonizadores. Esta suposición no sería correcta ya que las larvas fijadas en las tres zonas (Toma de Agua, Sector de Bombas y Sector de Condensadores) pertenecerían a un mismo contingente colonizador, que habría ingresado a la Central transportado por el

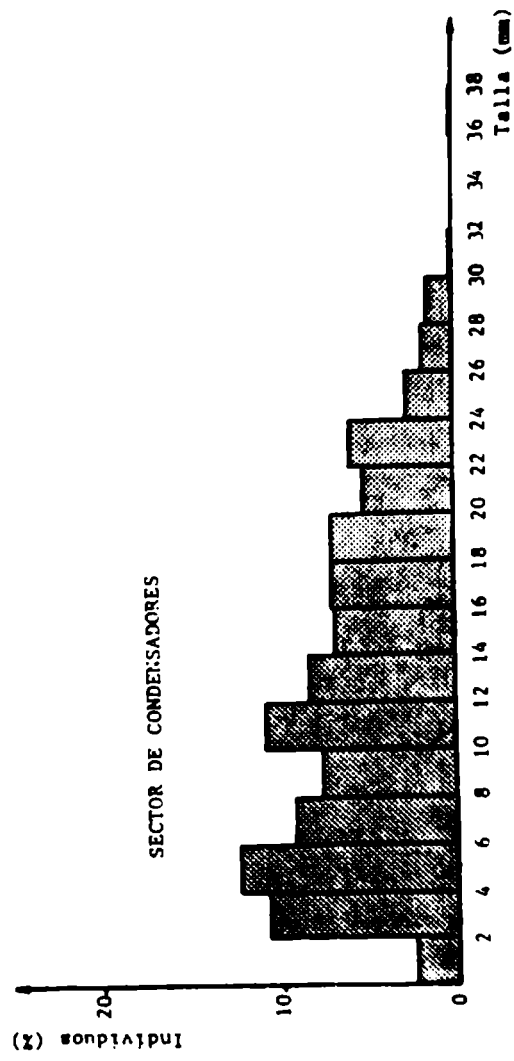
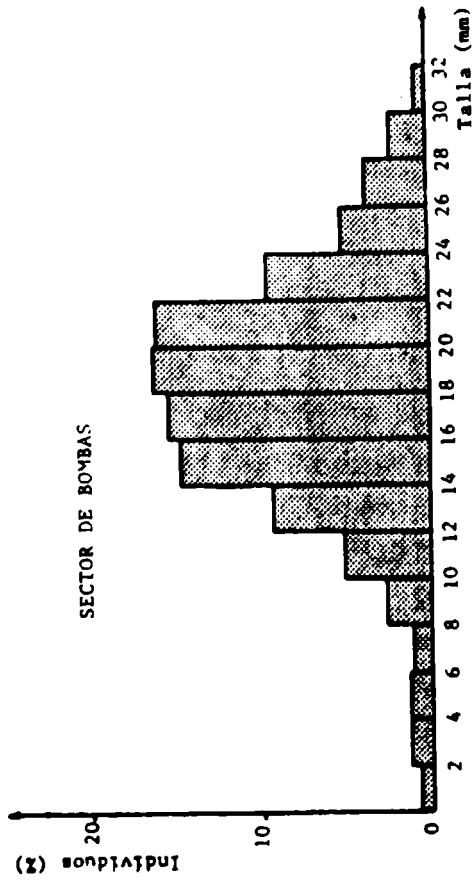
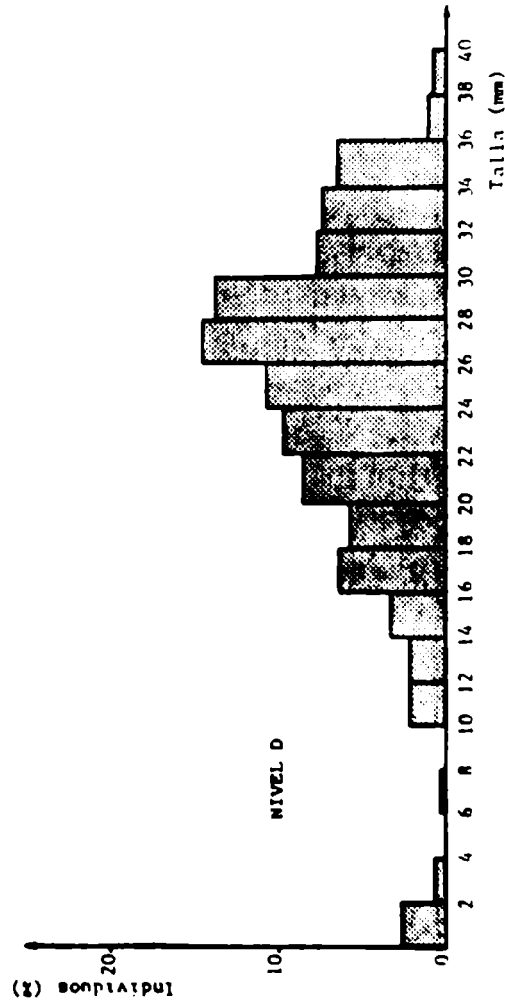
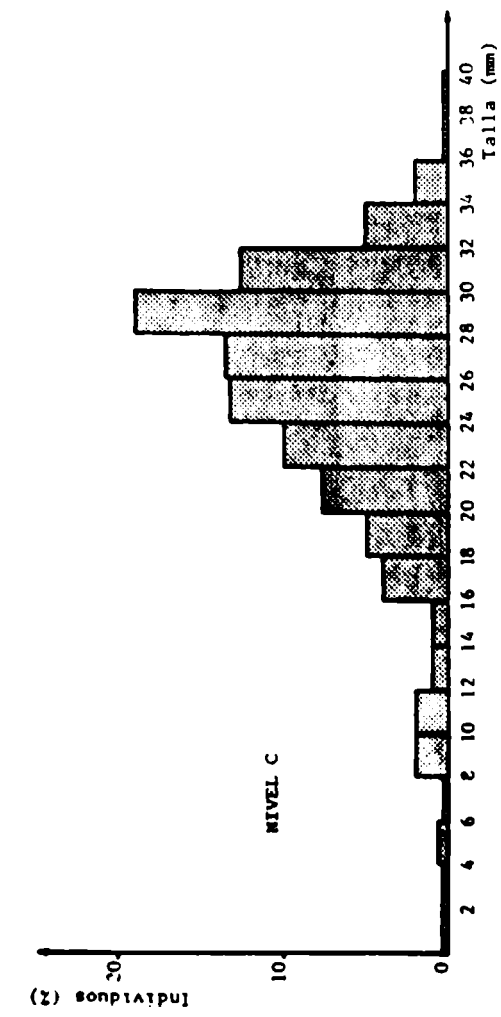


Fig. 15.- Distribución de frecuencia de las tallas de *Mytilus platensis* sobre paneles acumulativos a 14 meses

Fig. 16.- Distribución de frecuencia de las tallas de *Mytilus platensis* en los Sectores de Bombas y Condensadores

río Quequén.

La razón fundamental de las diferencias encontradas es, a criterio de los autores, producida por las variaciones de las condiciones ambientales desde la Toma de Agua hasta los Condensadores. Uno de los principales factores que incidiría en el desarrollo de estas especies sería la variación en el flujo de agua, que ve incrementada su velocidad desde el sector de bombas en adelante. Este aumento en la velocidad y el cambio de flujo laminar a turbulento condicionaría un ambiente adverso para el normal crecimiento de estas especies.

Por último, si se comparan las poblaciones de *Brachydontes rodriguezii* y *Mytilus platensis* entre sí (Fig. 13 a 16), se observa que la primera está caracterizada por una gran abundancia de individuos juveniles en todas las zonas, lo cual permite suponer que *Brachydontes rodriguezii* comenzaría su ciclo en un período posterior al de *Mytilus platensis*.

La relación entre ambas especies, en por ciento de individuos (Tabla III) fue similar en casi todas las zonas estudiadas, no observándose en general el predominio de ninguna de ellas.

#### ANÁLISIS DE LA AFINIDAD ENTRE LAS MUESTRAS OBTENIDAS

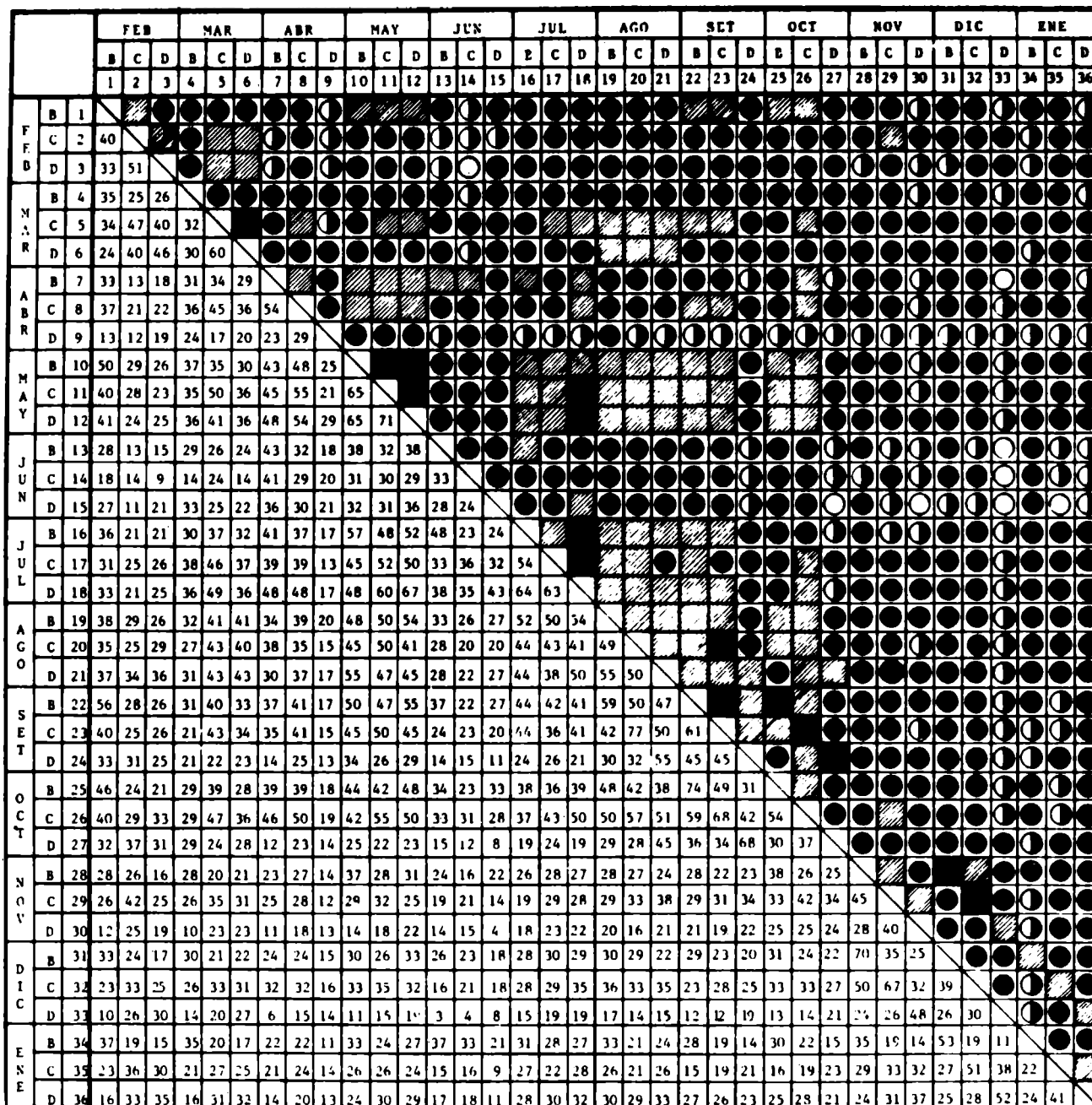
Una vez concretados los análisis cuali y cuantitativos de las muestras obtenidas, se determinó el grado de afinidad existente entre las mismas a lo largo del período estudiado.

Para ello se utilizó el coeficiente de comunidad (CC) de Jaccard (5, 7), que evalúa la afinidad entre muestras teniendo en cuenta la presencia o ausencia de las especies halladas en las mismas, permitiendo obtener un panorama del grado de afinidad en base a aspectos cualitativos.

Con el objeto de profundizar aún más en el estudio de las posibles relaciones existentes entre las muestras, se aplicó el índice de Czekanowski (7), que mide el grado de afinidad entre las mismas pero teniendo en cuenta la abundancia de cada una de las especies componentes de la muestra.

Estos dos índices miden la similitud en la escala de 0 a 1, llevándose posteriormente los valores obtenidos a porcentajes y graficándolos en matrices de similitud (8) o diagramas de "trellis" (5). Con la finalidad de observar la relación entre muestras y grupos de muestras, en base a su afinidad, se confeccionaron dendrogramas (8) indicando en el eje de las abscisas la totalidad de las muestras analizadas y sobre el eje de las ordenadas se situaron los valores de afinidad en una escala porcentual.

En forma similar a lo realizado en estudios anteriores, el grado de afinidad entre las muestras fue analizado teniendo en cuenta en un primer momento la totalidad de la comunidad en estu-



○ 1-9%    ◐ 10-19%    ● 20-39%    ▨ 40-59%    ■ 60-100%

Fig. 17.- Diagrama de "trellis" (valores obtenidos aplicando el C.C. de Jaccard, considerando el total de especies de la comunidad).

dio, dividiendo posteriormente los componentes del micro y macrofouling y llevando a cabo su análisis en forma individual.

a) AFINIDAD ENTRE LAS MUESTRAS CONSIDERANDO EN FORMA CONJUNTA LAS ESPECIES COMPONENTES DEL MICRO Y MACROFOULING

Indice de Jaccard (Fig. 17 y 18)

Los valores de afinidad obtenidos mediante el índice de Jaccard,

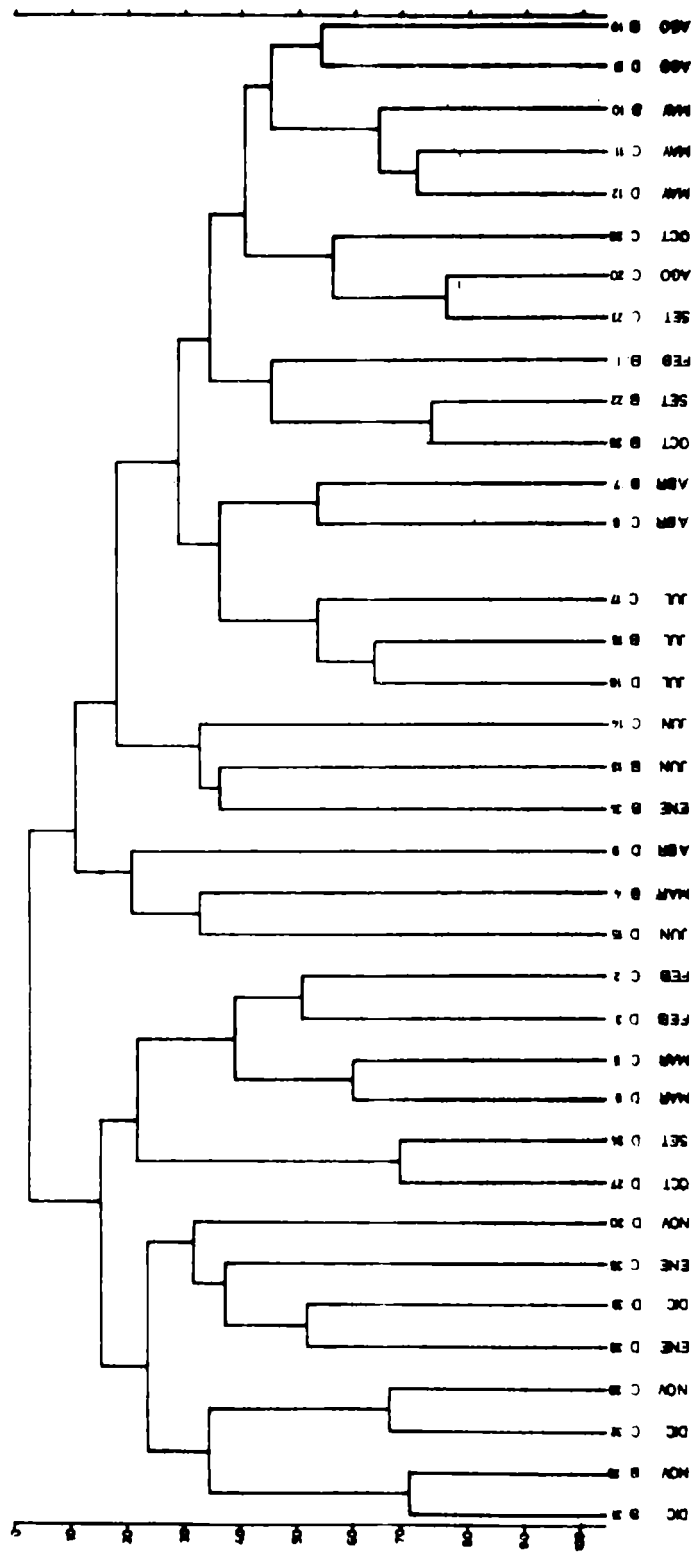


Fig. 18.- Análisis de agrupación en base al C.C. de Jaccard, considerando el total de las especies de la comunidad

en su mayoría fueron bajos.

En la matriz conformada con los mismos (Fig. 17) se puede observar en forma general una mayor afinidad entre las muestras pertenecientes al otoño, invierno (excepto el mes de junio) y principios de primavera. Los meses correspondientes a fines de primavera y verano, comparados entre sí y con los restantes meses del año, mantienen bajas afinidades a lo largo del período estudiado.

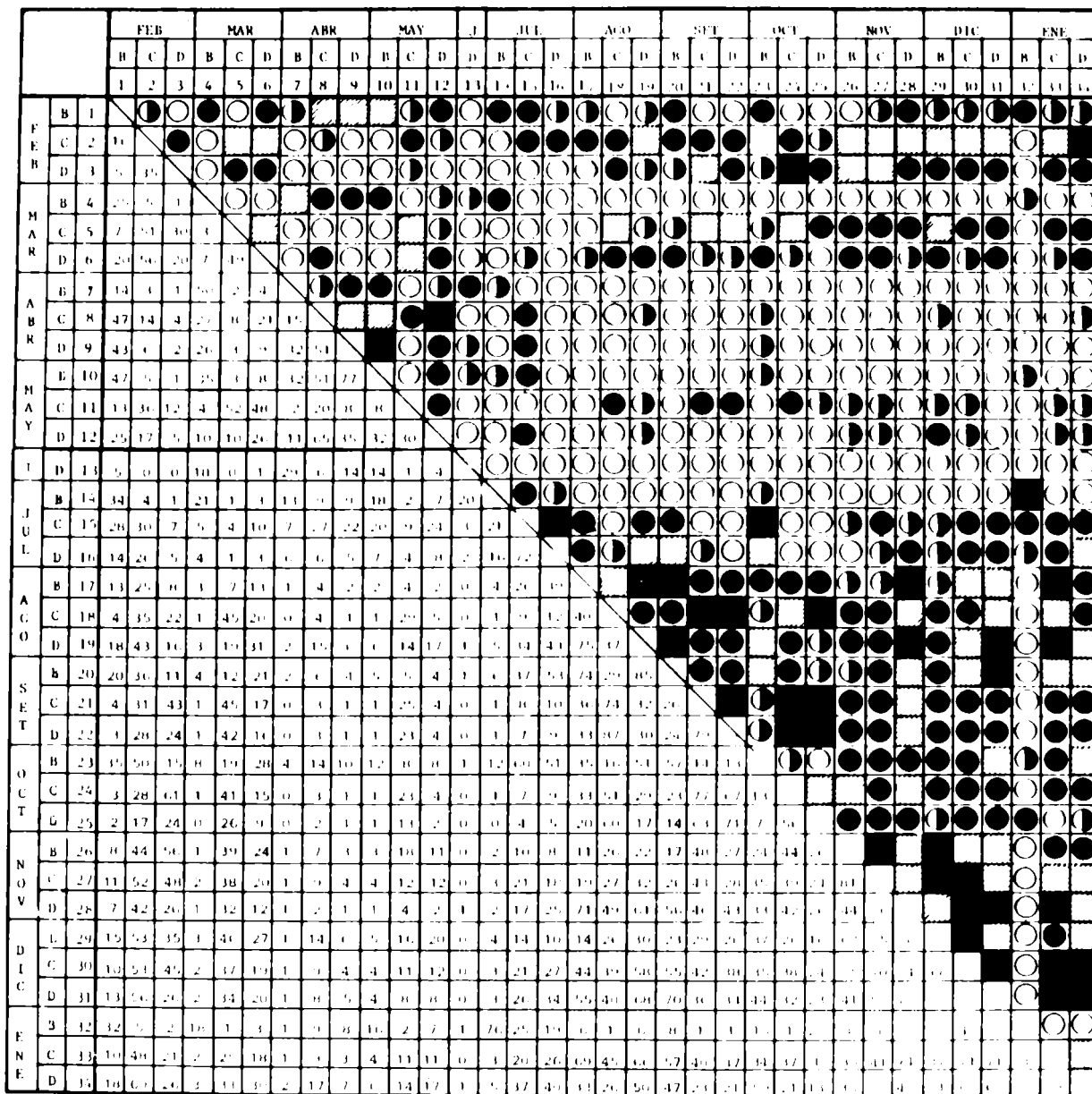
En forma particular se observa una mediana afinidad entre los niveles C y D de marzo, B y C de abril, todos los de mayo, julio, agosto, setiembre y los niveles B y C de octubre.

Analizando el dendrograma respectivo (Fig. 18) se puede observar la formación de dos grandes grupos de muestras, con un muy bajo nivel de afinidad entre sí. El primero está compuesto por las muestras 31, 28, 32, 29, 36, 33, 35, 30, 27, 24, 6, 5, 3 y 2, y el segundo por las muestras 15, 4, 9, 34, 13, 14, 18, 16, 17, 8, 7, 25, 22, 1, 23, 20, 26, 12, 11, 10, 21 y 19. Si se observan detalladamente los meses y niveles a que pertenece cada una de las muestras citadas, se pueden englobar dentro del primer gran grupo los meses de fines de primavera, verano y principios de otoño, con algunas excepciones en los niveles B. En cambio, en el segundo gran grupo, quedarían incluidos los meses correspondientes a otoño, invierno y principio de primavera. A su vez cada uno de estos grupos en el dendrograma se dividen en subgrupos, conjuntos, subconjuntos y núcleos a medida que aumenta la afinidad entre muestras o grupos de muestras. El análisis detallado de cada una de estas divisiones excedería el objetivo del presente trabajo, por lo cual se hará referencia únicamente a los núcleos que han presentado un mayor nivel de afinidad. Entre éstos se pueden citar los niveles C correspondientes de agosto y setiembre, que presentaron un grado de afinidad del 77 %. Una situación similar ocurrió con los niveles B de setiembre y octubre, con 74 % de afinidad y posteriormente le siguieron los niveles B de noviembre y diciembre, con 70 %. A continuación se ubicaron, con 68 %, los niveles D de setiembre y octubre.

De esta forma se ve que las muestras que han presentado mayores afinidades corresponden al período que abarca fines del invierno y principio de primavera, entre niveles iguales, pero al comparar niveles distintos entre sí, la afinidad disminuye sensiblemente, evidenciando una estratificación desde el punto de vista cualitativo entre las especies presentes.

#### *Índice de Czekanowski (Fig. 19 y 20)*

Los valores de afinidad calculados en base al índice de Czekanowski y representados en la matriz correspondiente (Fig. 19), han alcanzado, en forma general, valores altos al comparar los niveles C y D de julio, todos los de agosto, setiembre, octubre, noviembre y diciembre y los C y D de enero, acentuándose aún más las afinidades entre los tres últimos meses.



○ 1-9,9%    ◐ 10-19,9%    ● 20-39,9%    ▨ 40-59,9%    ■ 60-100%

Las muestras B, C y D corresponden a las muestras 1, 2 y 3 respectivamente.

Fig. 19.- Diagrama de "trellis" (valores obtenidos aplicando el índice de Czekanowski, considerando el total de las especies de la comunidad)

En el dendrograma respectivo (Fig. 20) se pueden delimitar dos grandes grupos compuestos por las siguientes muestras: 18, 17, 25, 22, 21, 19, 33, 32, 30, 35, 11, 5, 6, 26, 23, 24, 20, 27, 29, 26, 31, 36, 2 y 3, el primero, y 15, 14, 34, 12, 6, 9, 16, 13, 10, 7, 4 y 1, el segundo. Este agrupamiento nos indica una división entre las muestras pertenecientes a fines del invierno, primavera y verano con las correspondientes al otoño y principios del invierno. Se visualiza claramente una mayor cantidad de núcleos con altos valores de similitud en el primer gran grupo, en relación con el segundo.

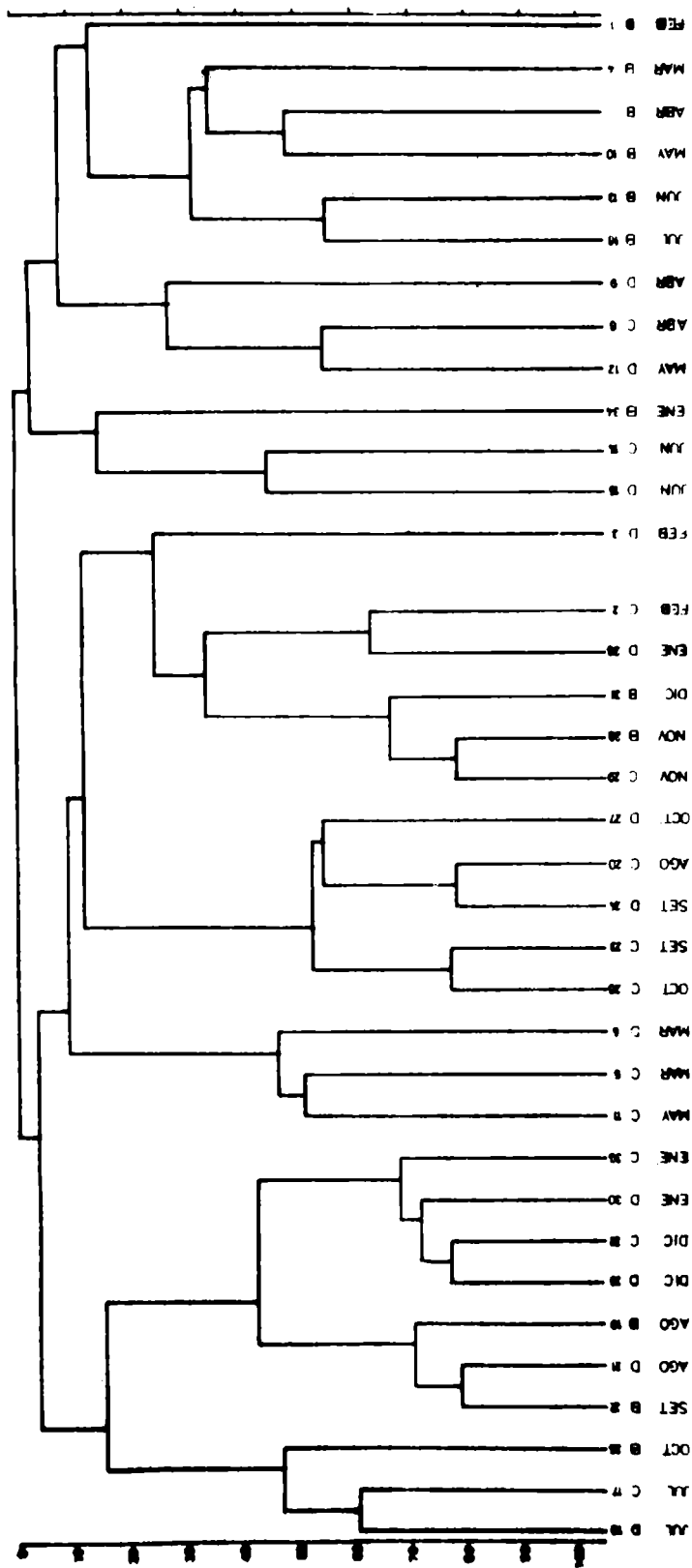
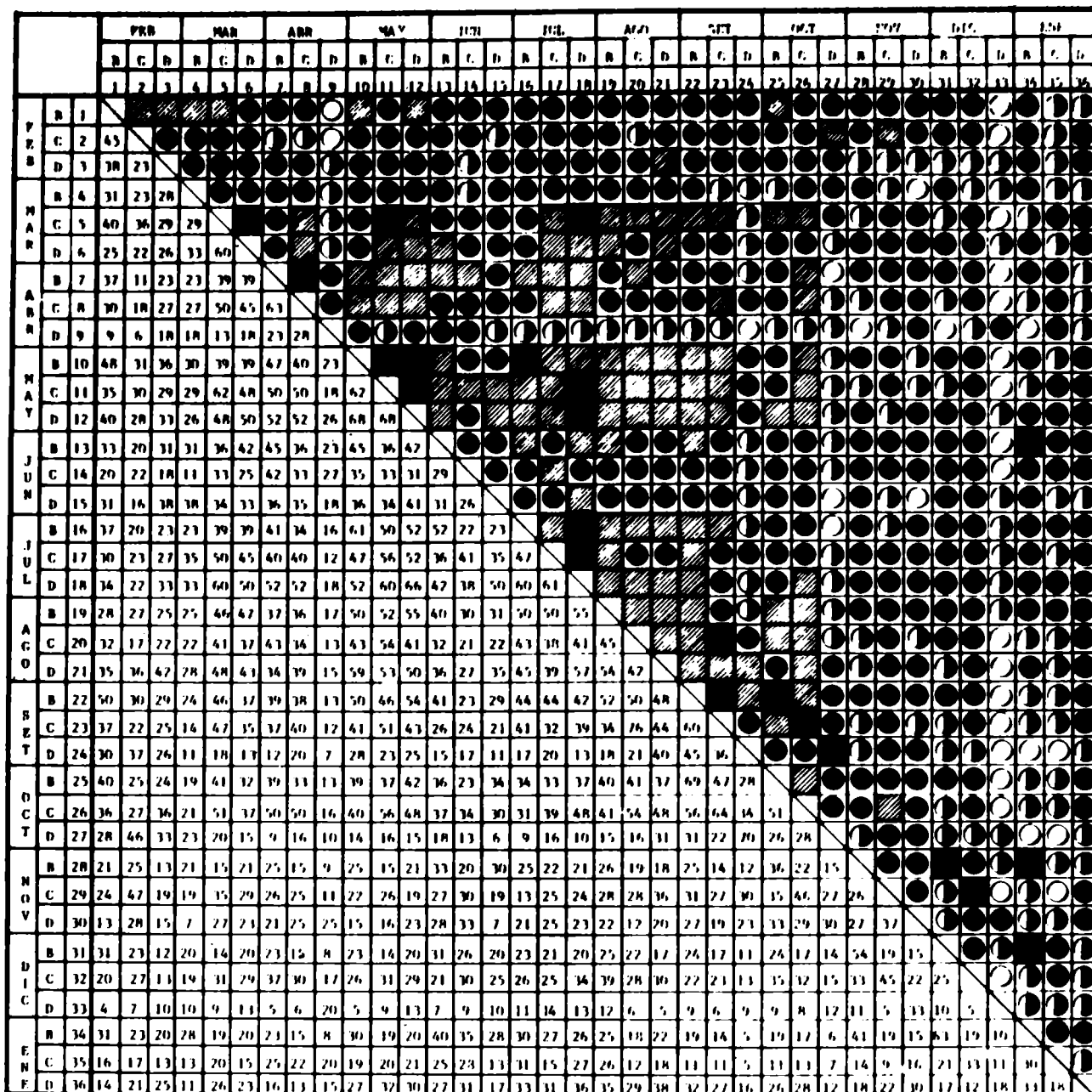


Fig. 20.- Análisis de agrupación en base al Índice de Czekanowski, considerando el total de las especies de la comunidad



○ 1-9, %    ◐ 10-19, %    ◑ 20-39, %    ▒ 40-59, %    ■ 60-100

Fig. 21.- Diagrama de "trellis" (valores obtenidos aplicando el C.C. de Jaccard considerando las especies del microfouling)

b) AFINIDAD ENTRE LAS MUESTRAS CONSIDERANDO LAS ESPECIES DEL MICROFOULING

Indice de Jaccard (Fig. 21 y 22).

Analizando el diagrama de "trellis" efectuado en base a los valores calculados por este índice (Fig. 21) se aprecia una mayor afinidad entre los niveles C y D de marzo, B y C de abril, todos los de mayo, julio, agosto, setiembre y los niveles B y C de octubre. Los res-

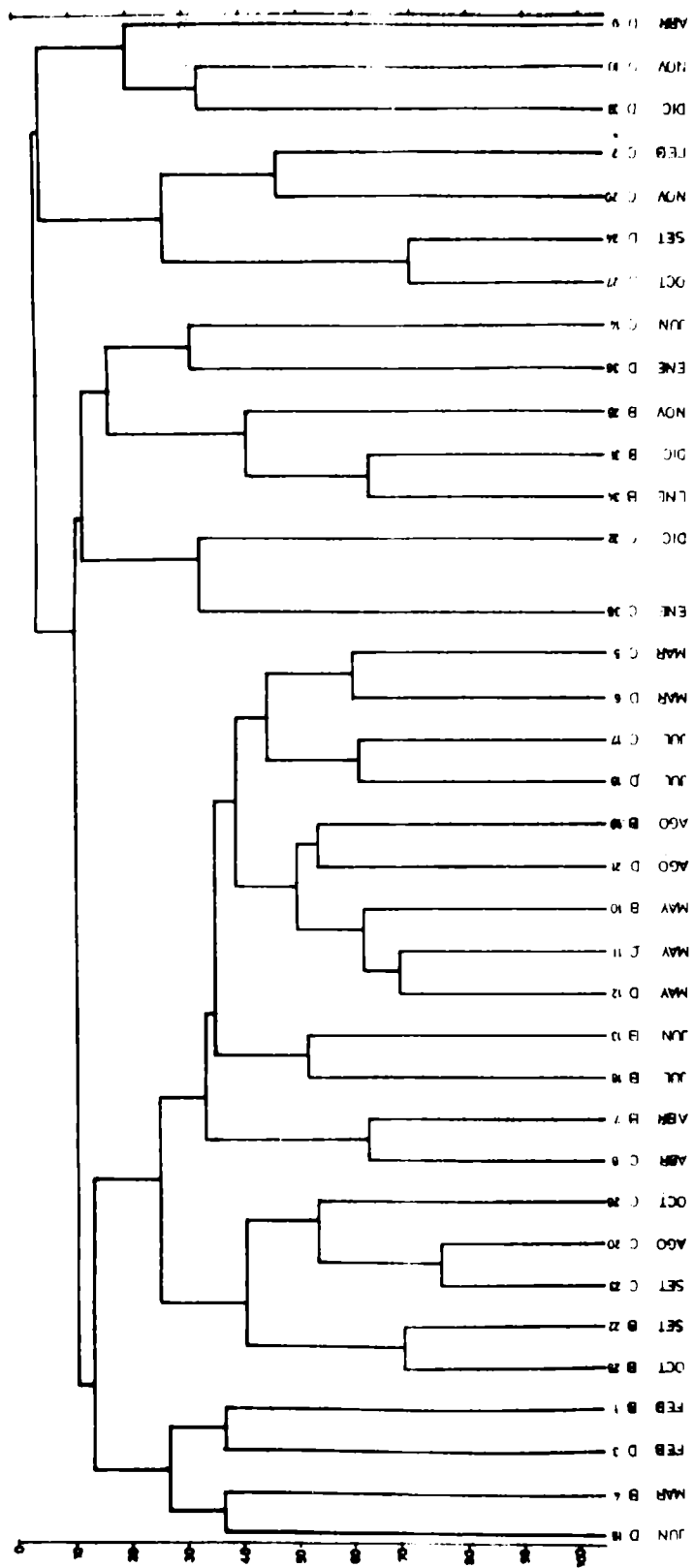
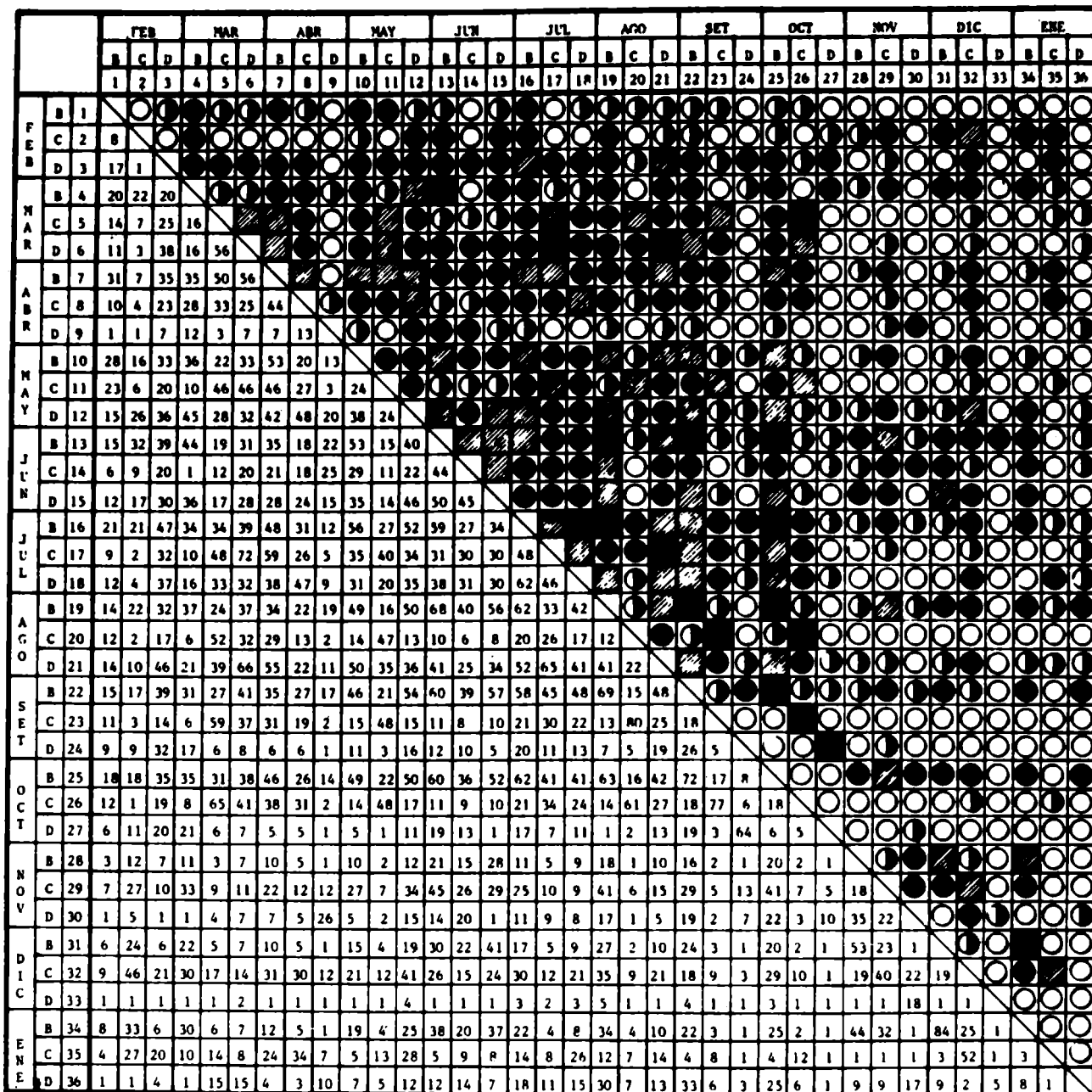


Fig. 22. - Análisis de agrupación en base al C.C. de Jaccard, considerando las especies del microfouling



1-9%   
 10-19%   
 20-39%   
 40-59%   
 60-100%

Fig. 23.- Diagrama de "trellis" (valores obtenidos aplicando el Índice de Czekanowski, considerando las especies del microfouling)

tantes meses presentaron valores más bajos de afinidad, tanto en la comparación entre ellos como con el resto de los meses del año.

Al analizar el dendrograma (Fig. 22) se distinguen dos grandes grupos de muestras, menos evidentes que en los casos anteriores. La composición de los mismos es la siguiente: el primero corresponde a las muestras 15, 4, 3, 1, 25, 22, 23, 20, 26, 8, 7, 16, 13, 12, 11, 10, 21, 19, 18, 17, 6, 5, 35, 32, 34, 31, 26, 36, 14, y el segundo compuesto por las muestras 27, 24, 20, 2, 33, 30 y 9. A su vez, den-

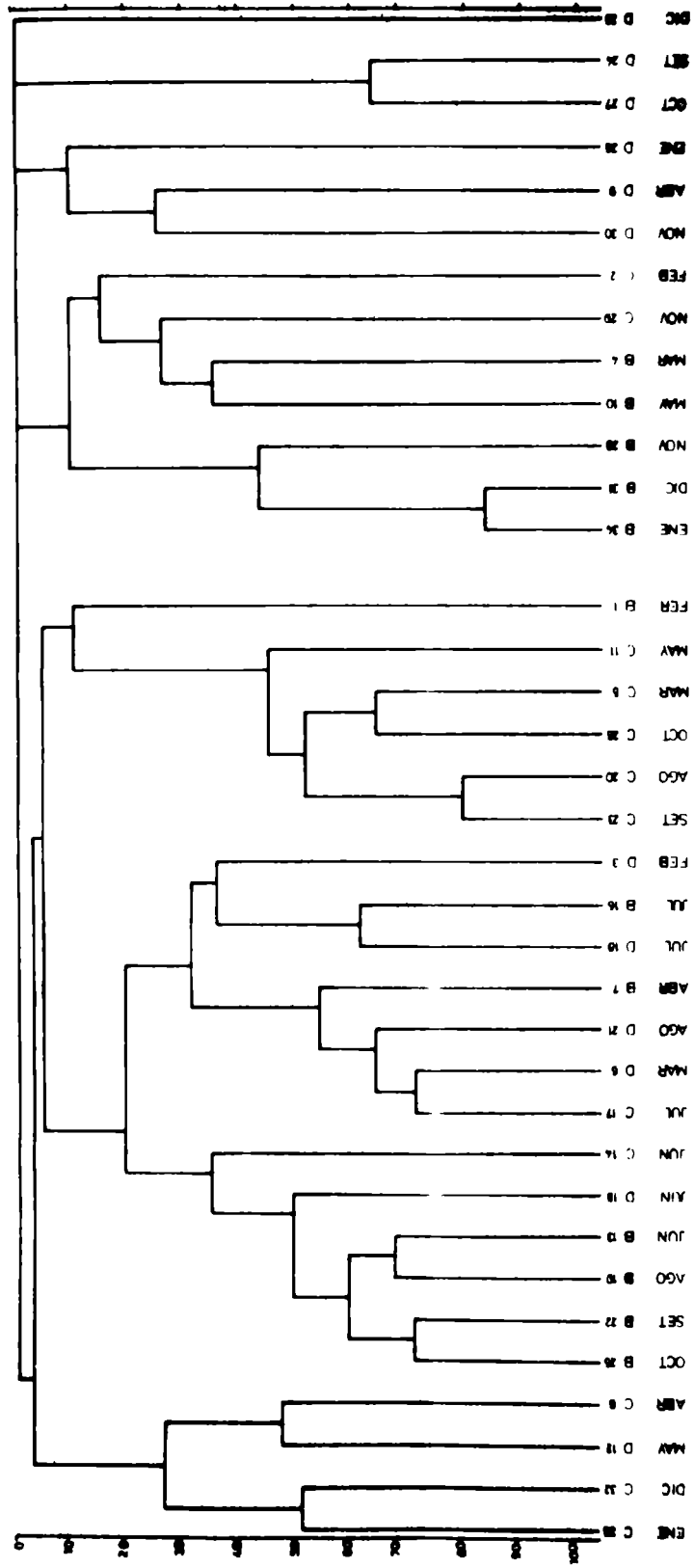


Fig. 24.- Análisis de agrupación en base al Índice de Czekanowski, considerando las especies del microfouling

tro del primer grupo se observa una clara división entre dos subgrupos que es importante destacar ya que la unión entre ellos se realiza por un nivel de afinidad muy bajo. El primero abarcaría desde la muestra 15 a la 5 y el segundo de la 35 a la 14. Teniendo en cuenta esta última división, se podría considerar en forma general, una agrupación entre las muestras pertenecientes al otoño, invierno y principios de primavera, otra agrupación entre las muestras del verano y, por último, un grupo de muestras aisladas, que generalmente han pertenecido a niveles inferiores.

Observando detalladamente los grupos que han presentado una mayor afinidad, se evidencia la relación entre niveles de profundidad iguales y sucesivos en el tiempo como, por ejemplo, los niveles C de agosto y setiembre (76 %), los B de setiembre y octubre (69 %), los D de setiembre y octubre (70 %), entre los más representativos. Esta característica indica una diferencia en la colonización de los sustratos desde el punto de vista batimétrico, produciéndose una zonación de microfouling en la zona estudiada.

#### *Índice de Czekanowski (Fig. 23 y 24)*

El diagrama de "trellis" correspondiente (Fig. 23) presenta una distribución de afinidades semejante a la observada en la matriz elaborada en base al índice de Jaccard. Sin embargo, hay una mayor diferenciación entre los valores de afinidad, disminuyendo aún más los menores e incrementándose en algunos casos los mayores.

En el dendrograma respectivo (Fig. 24) se puede observar la formación de tres grupos de muestras y una tendencia a la formación de núcleos entre niveles iguales de profundidad. Tal es el caso de los niveles B de setiembre-octubre (72 %), C de agosto-setiembre (84 %) y B de diciembre-enero (84 %), entre los que han presentado valores más altos de afinidad.

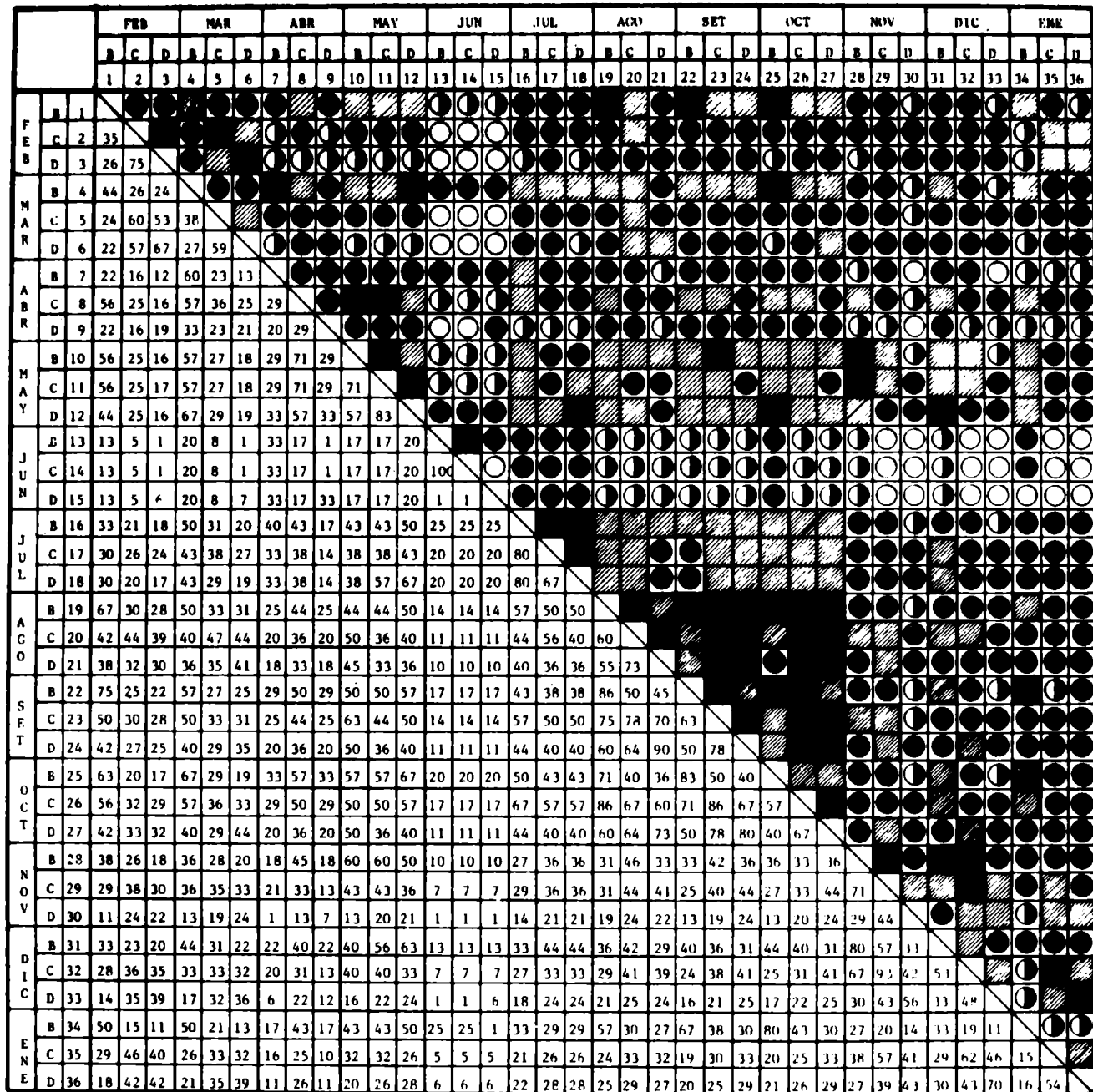
Esta característica en la agrupación de las muestras, ya observada al aplicar el índice de Jaccard, confirma la zonación del microfouling en la zona.

#### *c) AFINIDAD ENTRE LAS MUESTRAS CONSIDERANDO LAS ESPECIES COMPONENTES DEL MACROFOULING*

##### *Índice de Jaccard (Fig. 25 y 26)*

En el diagrama de "trellis" (Fig. 25) se puede observar una gran afinidad entre los meses de agosto, setiembre y octubre, relacionándose también, pero en menor grado, con el mes de julio.

En el dendrograma respectivo (Fig. 26) se vuelve a observar la relación existente entre el trimestre agosto-octubre, al comparar principalmente los niveles inferiores (muestras 24, 21, 27, 26, 23 y 20). El mes de julio en su totalidad (muestras 16, 17 y 18) se relaciona con el trimestre citado, pero con un nivel de afinidad menor.

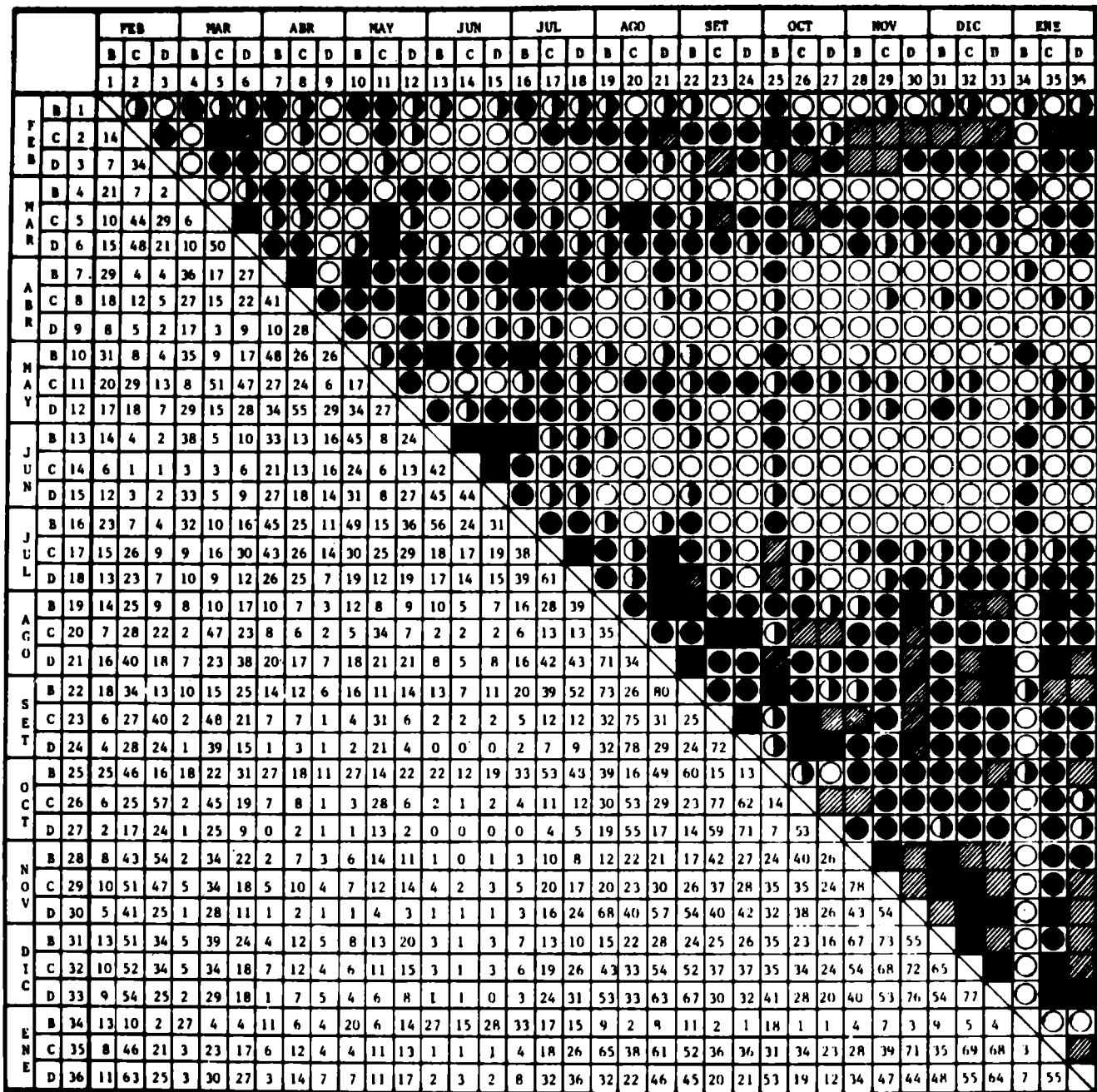


○ 1-9,9%    ◐ 10-19,9%    ◑ 20-39,9%    ◒ 40-59,9%    ◓ 60-100

Fig. 25.- Diagrama de "trellis" (valores obtenidos aplicando el C.C. de Jaccard, considerando las especies del macrofouling)

Centrando la atención en los núcleos que han presentado valores más altos de afinidad, se puede observar que en general están compuestos por niveles iguales de profundidad y sucesivos en el tiempo, como es el caso de los niveles B de agosto-setiembre, D de agosto-setiembre, C de setiembre-octubre, C de noviembre-diciembre y D de diciembre-enero. La relación entre niveles de un mismo mes se detecta únicamente en los meses fríos (junio, B y C; julio, B y D).





○ 1-9%    ◐ 10-19%    ◑ 20-39%    ◒ 40-59%    ◓ 60-100%

Fig. 27.- Diagrama de "trellis" (valores obtenidos aplicando el Índice de Czekanowski, considerando las especies del macrofouling)

Índice de Czekanowski (Fig. 27 y 28)

En base al diagrama de "trellis" (Fig. 27) se observa en forma general que la ubicación de las mayores afinidades corresponden al período comprendido entre los meses de julio y enero. Dentro del mismo, a su vez, se verifica la relación existente entre los meses de agosto, setiembre y octubre entre sí, y los meses de noviembre, diciembre y enero, no observada claramente en el diagrama similar

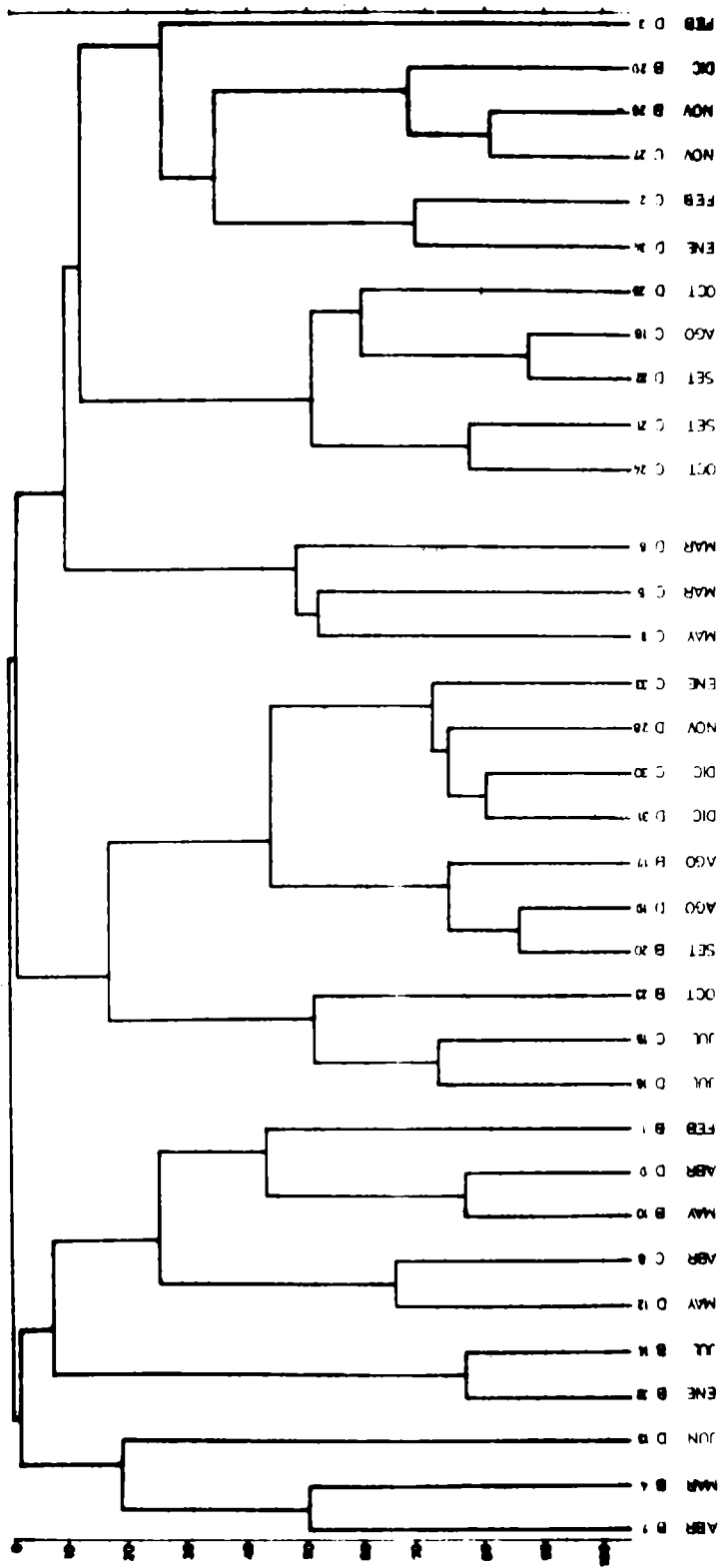


Fig. 28.- Análisis de agrupación en base al Índice de Czekanowski, considerando las especies del macrofouling

correspondiente a los valores obtenidos con el índice de Jaccard.

Al analizar el respectivo dendrograma (Fig. 28), se aprecia que los valores de afinidad en los núcleos formados son menores que los observados al aplicar el índice de Jaccard. A su vez, la tendencia a relacionar meses sucesivos e iguales niveles de profundidad (índice de Jaccard) se mantiene parcialmente al analizar el trimestre agosto-octubre (muestras 19, 20, 21, 24, 18 y 22). En el trimestre noviembre-enero esta relación es secundaria, prevaleciendo la formación de núcleos constituidos por niveles distintos pertenecientes a un mismo mes, como es el caso de los niveles B y C de noviembre y C y D de diciembre.

#### CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA AFINIDAD ENTRE LAS MUESTRAS

En base a los valores de afinidad, se observaron diferencias en el agrupamiento de las muestras, según se considere la comunidad total o se la subdivide en micro y macrofouling.

Considerando que los resultados del análisis de la comunidad son una consecuencia de la interacción del micro y macrofouling (<sup>1</sup>), se hará referencia primeramente a cada una de estas divisiones para luego efectuar el análisis del conjunto de la comunidad.

El microfouling, dentro de una consideración general, ha presentado durante el período marzo-octubre sus máximos valores de afinidad. Las agrupaciones de las muestras son semejantes, tanto al aplicar el índice de Jaccard como el de Czekanowski, si bien los valores calculados en base a este último fueron más extremos que los obtenidos por el primero. En base a los dendrogramas correspondientes, pudo apreciarse la tendencia a la formación de núcleos de alta afinidad entre muestras pertenecientes a iguales niveles de profundidad y sucesivos en el tiempo, deduciendo por ello que el microfouling presentaría una zonación vertical y variaciones a lo largo del año sin responder a un patrón definido.

En el macrofouling, la agrupación entre las muestras de alta afinidad presentó variaciones según se aplique el índice de Jaccard o el de Czekanowski. Mediante el primero se obtuvo un diagrama de "trellis" relativamente homogéneo, registrándose las mayores afinidades entre las muestras pertenecientes al período julio-octubre. En el diagrama de "trellis" realizado en base al índice de Czekanowski se evidencia la formación de un grupo de muestras de mediana y alta afinidad, pertenecientes al período agosto-enero, que a su vez se subdividen en dos trimestres (agosto-octubre y noviembre-enero), con altas afinidades entre los meses componentes de cada subgrupo. El primero de los trimestres citados coincide con lo observado en la matriz de similitud confeccionada con el índice cualitativo, pero el segundo recién se aprecia con claridad al realizar su similar en base al índice cuantitativo. Otra de las diferencias registradas en-

tre ambos índices reside en la formación de los grupos con alta afinidad en los dendrogramas. En Jaccard éstos se formaron entre niveles de profundidad iguales y sucesivos en el tiempo, al igual que lo observado en el trimestre agosto-octubre de Czekanowski; pero en el período noviembre-enero de este último, las mayores afinidades se apreciaron entre niveles pertenecientes al mismo mes.

En el estudio global de la comunidad (micro y macrofouling) es donde se registraron las mayores diferencias al aplicar ambos índices. Si se considera el diagrama de "trellis" construido en base al índice de Jaccard se observa que las afinidades más altas corresponden a fines del otoño, invierno y principios de primavera, coincidiendo con lo registrado en el análisis individual del microfouling. Los valores más altos de afinidad obtenidos en base al índice de Czekanowski corresponden en su mayoría a primavera y verano, coincidentemente con lo observado en el estudio del macrofouling. Por lo tanto puede afirmarse que el microfouling ha tenido mayor influencia sobre el total de la comunidad al aplicar el índice de Jaccard, y el macrofouling al aplicar el índice de Czekanowski.

Estas diferencias en ambos índices al estudiar la comunidad en su conjunto se deberían principalmente a:

- La supremacía del microfouling en número de especies, con respecto al macrofouling.
- La diferencia en el tamaño de la muestra entre el micro y el macrofouling.
- El mayor número de ejemplares por especie que presenta, en determinadas épocas el macrofouling en comparación con el microfouling.

Tomando en cuenta estas características y habiendo analizado los resultados de ambos índices en el estudio global de la comunidad, se observa que el índice cualitativo fue influenciado por el grupo que presentó un mayor número de especies; en cambio el cuantitativo lo fue por aquél que poseía un mayor número de individuos por especie. Por lo expuesto, en análisis futuros de afinidad en la comunidad, se debería tener en cuenta el grado de sensibilidad de los índices a utilizar, tratando de reducir al mínimo la influencia debida a la diferencia de tamaño de las muestras entre micro y macrofouling.

---

## CONCLUSIONES

---

La caracterización ambiental de la zona de estudio, durante el período 1981/82, ha coincidido con las observaciones llevadas a cabo en estudios previos. La temperatura del agua alcanzó su máximo valor

durante el mes de febrero (22°C) mientras que el mínimo fue registrado en el mes de julio (8,9°C). La salinidad presentó amplias variaciones, como ya se registrara anteriormente, y el pH se mantuvo constante con valores ligeramente superiores a 8, indicando ello la ausencia de procesos importantes de contaminación.

En base al análisis de los sustratos de renovación mensual, ha sido posible determinar los ciclos de fijación de las principales especies incrustantes del micro y macrofouling. Considerando en principio el microfouling, las diatomeas han sido el grupo de organismos que presentó el mayor número de especies e individuos. Algunas especies conformaron ciclos similares a los de años previos, como es el caso de *Achnanthes longipes*, *Melosira sulcata* y *Nitzschia sigma*; otras ampliaron sus períodos de fijación, como *Cocconeis* sp., *Amphora* spp. y *Cyclotella* sp., en tanto que *Rhoicosphenia curvata* redujo su período de colonización.

Durante el presente estudio se registraron cinco especies de diatomeas no citadas con anterioridad sobre los paneles experimentales. Ellas son: *Amphora angusta*, *Nitzschia acumminata*, *Surirella gemma*, *Synedra affinis* y *Synedra affinis* var. *tabulata*.

Las diatomeas presentes en mayor número fueron, en esta oportunidad, *Achnanthes longipes*, *Amphora angusta*, *Amphora* spp., *Cocconeis* sp. y *Navicula* spp., siendo este último el género más importante en la zona de muestreo.

Los protozoos pertenecientes al género *Zoothamnium* fueron los organismos más importantes del grupo, confirmando lo observado en estudios previos en la zona y en otros puertos de la costa atlántica.

Dentro de los crustáceos el grupo de copépodos fué el que presentó mayor abundancia a lo largo del estudio.

Al analizar el macrofouling se observó que los géneros *Enteromorpha* y *Ulva* fueron, dentro de las clorofitas, los mejor representados. Ambos colonizaron los niveles superiores, directamente relacionados con la mayor iluminación de los mismos, como se observó anteriormente en la zona y en Mar del Plata.

Los hidrozooos de las especies *Gonothyrea loveni* y *Tubularia crocea* evidenciaron claros ciclos estacionales, colonizando los sustratos artificiales durante los meses de primavera-verano y mostrando una preferencia por los niveles inferiores.

Otro de los grupos importantes en el presente estudio fue el de los anélidos. Dentro de éstos, las principales especies registradas fueron *Ficopomatus enigmaticus*, *Spirorbis* sp. y *Polydora ligni*. Las dos primeras presentaron ciclos estacionales, a diferencia de *Polydora ligni*, que fue registrada a lo largo de casi todo el año y en densidades elevadas, constituyendo una de las especies dominantes de la comunidad.

Los mitílidos *Brachydontes rodriguezii* y *Mytilus platensis* comen-

zaron a colonizar los paneles experimentales en forma significativa a partir del mes de agosto, prolongando su colonización hasta fines de enero. En base a lo observado en el presente ciclo y comparando con otros previos, se puede caracterizar a los últimos meses del año (principalmente octubre) como los más importantes a tener en cuenta durante la aplicación de sistemas de control antifouling en la Central.

Las variaciones en los valores de diversidad ( $H'$ ), calculados para el micro y macrofouling, han presentado diferencias según se considere uno u otro grupo. En el microfouling, al analizar los promedios anuales por niveles (B, 2,15; C, 2,06; D, 1,67) se puede observar que los valores más altos se encuentran en los niveles superiores. Llevando a cabo el mismo análisis para el macrofouling (B, 0,74; C, 1,01; D, 0,93) se observa que son los niveles inferiores los que presentan mayor diversidad.

Estas diferencias responderían a que la mayoría de las especies componentes del microfouling son diatomeas, las que encuentran en los niveles superiores las mejores condiciones para su desarrollo. En cambio los macrocomponentes han preferido zonas más estables de la columna de agua, sin las variaciones que se observan en el nivel superior.

Otras de las diferencias registradas entre micro y macrofouling son las variaciones en los valores de diversidad a lo largo del año. Mientras que las especies componentes del microfouling no han presentado correlación con la temperatura del agua, las del macrofouling mostraron relación con este factor en lo relativo a sus variaciones.

La evolución de la comunidad sobre los paneles acumulativos estuvo caracterizada por la fijación y desarrollo de especies pioneras, registrándose como dominantes *Enteromorpha* spp. en el nivel superior y *Gonothyrea loveni* en los inferiores; la maduración de la comunidad y el posterior desprendimiento de algunos de sus componentes principales, tal como ocurrió con los campanuláridos a los diez meses de inmersión; y la recolonización de los sustratos libres por mitílidos, por coincidir con su período reproductivo el citado desprendimiento.

En base al análisis de las muestras de *Brachydontes rodriguezii* y *Mytilus platensis* de las distintas zonas consideradas (Toma de Agua, Sector de Bombas y Sector de Condensadores), se pudo observar una diferencia significativa entre las mismas. Uno de los principales factores que incidiría en las variaciones registradas sería el cambio de velocidad de flujo del agua desde la Toma de Agua hasta los Condensadores. Este factor condicionaría un ambiente adverso para el normal crecimiento de estas especies, desde el sector de Bombas en adelante.

La disminución en el tamaño de los organismos se observa más claramente en las muestras de *Mytilus platensis*, ya que la pobla-

ción de *Brachydontes rodriguezi* ha presentado una gran abundancia de individuos juveniles en todas las zonas, lo cual permite suponer un retraso en su ciclo de fijación con respecto a *Mytilus platensis*. La relación en número de individuos entre ambas especies fue similar en casi todas las zonas estudiadas, no observándose en la mayor parte de los casos un predominio de alguna de las especies analizadas.

En base a los valores de afinidad se observaron diferencias en el agrupamiento de las muestras, según se considere la comunidad total o se la subdivide en micro y macrofouling. A su vez, la utilización de un índice cuantitativo, produjo valores más extremos que los calculados en base al índice cualitativo, en cada uno de los casos considerados.

Del análisis individual del micro y macrofouling, se pudo determinar que el primero tuvo mayor influencia sobre el total de la comunidad al aplicar el índice de Jaccard, y el macrofouling al aplicar el índice de Czekanowski.

Tomando en cuenta la diferencia en el tamaño de la muestra entre el micro y macrofouling y habiendo analizado los resultados de ambos índices en el estudio global de la comunidad, se observa que el índice cualitativo fue influenciado por el grupo que presentó un mayor número de especies, mientras que el cuantitativo lo fue por aquél que poseía mayor número de individuos por especie.

Por lo expuesto precedentemente, en futuros análisis de afinidad en la comunidad se debería tener en cuenta el grado de sensibilidad de los índices a utilizar, tratando de reducir al mínimo la influencia debida al tamaño de las muestras entre micro y macrofouling.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean prestar su agradecimiento al Lic. Daniel Martínez (IADO-UNS), al personal de DEBA y al del Laboratorio de Comunidades Bentónicas e Incrustaciones Biológicas del INIDEP, que colaboró en diversas formas en la realización del presente estudio.

---

#### BIBLIOGRAFIA

---

- (1) Brankevich, G., Bastida, R. y Martínez, D.- Estudios ecológicos sobre las comunidades incrustantes de la Central Eléctrica Necochea (Puerto Quequén, Argentina). CIDEPINT-Anales, 175 (1985).
- (2) Bastida, R. y Brankevich, G.- Estudios ecológicos preliminares sobre las comunidades incrustantes de Puerto Quequén (Argentina).

- V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones Biológicas, II, Biología Marina, 113, Barcelona, España (1980).
- (3) Bastida, R. y Brankevich, G.- Estudios ecológicos sobre las comunidades incrustantes de Puerto Quequén (Argentina), I. Características del microfouling. CIDEPINT-Anales, 199 (1981).
  - (4) Margalef, R.- Ecología. Editorial Omega, Barcelona, España (1974).
  - (5) Stirn, J.- Manual of Methods in Aquatic Environment Research. FAO Fisheries Technical Paper, 209, 70 pp. (1981).
  - (6) Sokal, R. y Rohlf, F.- Biometría, Principios y Métodos Estadísticos en la Investigación Biológica. Blume Ed., España, 819 pp. (1979).
  - (7) Lie, U.- Methods in quantitative syn-ecology. Memorias del Seminario sobre Ecología Bentónica y Sedimentación de la Plataforma Continental del Atlántico Sur. UNESCO, 201 (1979).
  - (8) Crisci, J. y López Armengol, M.- Introducción a la Teoría y Práctica de la Taxonomía Numérica. Monografía n° 26 de la OEA, 132 pp. (1983).
  - (9) Bastida, R. y Brankevich, G.- Estudios ecológicos sobre las comunidades incrustantes de Puerto Quequén (Argentina). II. Características del macrofouling. CIDEPINT-Anales, 156, 1982.
  - (10) Frenguelli, J.- Diatomeas de la Bahía de San Blas, Prov. de Buenos Aires. Rev. Mus. La Plata (n.s.), I, Bot., (5), 251, (1938).
  - (11) Frenguelli, J.- Diatomeas marinas de la costa atlántica de Miramar, Prov. de Buenos Aires. Mus. Nac. Hist. Nat. B. Rivad., 36, 243, 1930.
  - (12) Bastida, R., Mandri, M. E. T. de, Bastida, V. L. de y Stupak, M.- Aspectos ecológicos de las comunidades incrustantes (fouling) del Puerto de Mar del Plata, período 1973/74. LEMIT-Anales, 3, 120, 1977.
  - (13) Stupak, M. E., Bastida, R. y Arias, P.- Las incrustaciones biológicas del puerto de Mar del Plata (Argentina), período 1976/77. CIDEPINT-Anales, 173, 1980.
  - (14) Bastida, R.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67 (1a. parte). LEMIT (La Plata), 1 (1968).
  - (15) Bastida, R. y Lichtschein de Bastida, V.- Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. III. Estudio de los procesos de epibiosis registrados sobre paneles acumulativos. CIDEPINT-Anales, 57 (1978).

TABLA I

COMPARACION ENTRE LAS MUESTRAS DE Brachydontes rodriguezii OBTENIDAS EN LAS ZONAS 1, 2, 3 y 4

Zonas comparadas	Test de Bartlett $\chi^2$ observado	Análisis de varianza F observado	Test de muest.heterogéneas F observado
1/2	4,13 *	--	14,97 **
1/3	155,58 **	--	71,72 **
1/4	370,99 **	--	157,27 **
2/3	185,01 **	--	7,75 **
2/4	288,43 **	--	216,15 **
3/4	506,04 **	--	20,11 **

Tamaño de las muestras: Zona 1 = 312; Zona 2 = 288; Zona 3 = 163; Zona 4 = 760

\* Diferencia significativa ( $P < 0,05$ )

\*\* Diferencia altamente significativa ( $P < 0,01$ )

TABLA II

COMPARACION ENTRE LAS MUESTRAS DE *Mytilus platensis* OBTENIDAS EN LAS  
ZONAS 1, 2, 3 y 4

Zonas comparadas	Test de Bartlett $\chi^2$ observado	Análisis de varianza F observado	Test de muest. heterogéneas F observado
1/2	7,00 **	--	2,02
1/3	6,49 *	--	323,51 **
1/4	9,33 **	--	863,01 **
2/3	32,82 **	--	193,21 **
2/4	0,02	584,90 **	--
3/4	53,28 **	--	265,33 **

Tamaño de las muestras: Zona 1 = 302; Zona 2 = 383; Zona 3 = 671; Zona 4 = 832

\* Diferencia significativa ( $P < 0,05$ )

\*\* Diferencia altamente significativa ( $P < 0,01$ )

Sin asterisco, diferencia no significativa

TABLA III  
 RELACION PORCENTUAL ENTRE LAS ESPECIES *Brachydontes rodriguezii*  
 y *Mytilus platensis*

(%)

Zonas.....	1	2	3	4
<i>Brachydontes rodriguezii</i> .....	50,82	50,44	18,57	47,73
<i>Mytilus platensis</i> .....	49,18	49,56	81,43	52,27







MESES	F		M		A		M		J		J		A		S		O		N		D		E	
	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD	BCD
NIVELES																								
<i>Idothea</i> sp.								X						XX	XX	XX	X	XX	XX	XX		X		X
<i>Sphaeloma</i> cf. <i>senatum</i>	XX	X																						
Anfípodos																								
<i>Caprella</i> sp.			X																					
<i>Corophium</i> <i>insidiosum</i>	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	X	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX
Gammaridae indet.	XXX	X																						
Cirripedios																								
<i>Balanus</i> <i>amphitrite</i>	XX	XXX	X																					
Decápodos																								
<i>Cyrtognapaus</i> <i>altimanus</i>		XX	X																					
<i>Cyrtognapaus</i> <i>angulatus</i>	XX		X	XX																				
TUNICADOS																								
<i>Botryllus</i> <i>schlozeri</i>																								
<i>Ciona</i> <i>intestinalis</i>																								
Didemnidae indet.																								



APLICACION DE TECNICAS CON CORRIENTE ALTERNA PARA  
LA EVALUACION DE LIGANTES PARA PINTURAS ANTICORROSIVAS

I. INFLUENCIA DEL TIPO DE PLASTIFICANTE EN  
FORMULACIONES A BASE DE CAUCHO CLORADO

A. R. DI SARLI\* Y E. SCHWIDERKE\*\*

\* CIDEPINT y Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC).

\*\* Becario del CONICET en el INIFTA; Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones.



---

## SUMMARY\*

---

The results obtained from faradaic impedance measurements with alternating current (AC) in function of the immersion time, for naval steel/organic coating/artificial sea water systems, were employed to determine the influence of the type of plasticizer on the degradation processes of chlorinated rubber based varnishes.

The comparative study was carried out using as plasticizers tricresyl-phosphate, chlorinated paraffin 42 % or chlorinated biphenyl 54 %.

The development of the electrical parameters (ionic resistance and dielectric capacitance) that command the protective behaviour of the organic film as well as the corrosion potential of base metal allowed to conclude that the most efficient mixture resin/plasticizer was obtained employing chlorinated rubber and chlorinated biphenyl.

IR spectroscopy showed that the systems with chlorinated paraffin and chlorinated biphenyl incorporate sulfate anion of the medium in the samples submitted to the passage of electric current. X-Ray analysis proved that the composition of the corrosion products, mainly  $\alpha$  and  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was independent of the varnishes formulation.

---

\* Di Sarli, A. R. & Schwiderke, E. E.- Application of techniques with AC in the evaluation of binders for anticorrosive coatings. I. Influence of plasticizer type in formulations based on chlorinated rubber. CIDEPINT-Anales, 101, 2-1986.



---

## INTRODUCCION

---

Las características de un ligante (dureza, resistencia a la tracción, flexibilidad, adhesividad, permeabilidad al agua) pueden modificarse incorporando a las formulaciones aditivos denominados plastificantes, cuyo empleo permite lograr un adecuado balance de propiedades, cuando se requieren películas de alta resistencia<sup>1</sup>.

En estado de película, el polímero está constituido por una sucesión de cadenas moleculares vinculadas entre sí por uniones secundarias originadas en centros activos existentes en ellas. Por lo tanto el plastificante debe tener la propiedad de neutralizar las uniones mencionadas, reemplazando las uniones polímero-polímero por otras polímero-plastificante, más débiles<sup>2-3</sup>.

De la manera indicada se incrementan los grados de libertad de cada cadena respecto de las demás, lográndose así una mayor elasticidad.

Los plastificantes pueden ser polares o no polares. El carácter polar del plastificante determina que el mecanismo de plastificación sea similar a aquél por el cual una resina se disuelve en un disolvente, es decir se lo puede considerar como un disolvente no volátil. Se introduce así una ventaja adicional, como es la de poder reemplazar parte de las materias volátiles en una formulación obteniéndose productos con mayor contenido de sólidos y en consecuencia, mayor espesor en la película depositada sobre el sustrato<sup>4</sup>.

Los plastificantes no polares ejercen su acción reduciendo las fuerzas de atracción entre las cadenas, por una separación física de las mismas<sup>2-3</sup>. Este tipo de plastificante siempre es empleado en forma conjunta con los polares. Tal es el caso de la parafina clorada 70 por ciento (sólida), considerada como una resina dura, que se utiliza en formulaciones económicas. Este plastificante inerte se mezcla con otras parafinas cloradas para aumentar la resistencia del sistema a los agentes químicos, sin modificar sustancialmente las propiedades mecánicas<sup>5</sup>.

La eficiencia química de un plastificante depende de los grupos funcionales presentes en la estructura. Estos contribuyen a definir la compatibilidad, permanencia y estabilidad del producto en presencia de la resina. Si no se alcanzan estas propiedades, las características satisfactorias iniciales se van perdiendo por efecto del envejecimiento<sup>6</sup>.

La eficiencia física queda determinada por una buena adhesividad de la película, baja solubilidad al agua del plastificante, bue-

na resistencia a la humedad, poca tendencia a la difusión, etc.<sup>7</sup>.

Algunos resultados experimentales<sup>8</sup> muestran que un exceso de plastificante aumenta la permeabilidad, y que, a igual plastificación, la permeabilidad decrece al aumentar el peso molecular de un determinado tipo de plastificante. Rudram y Sherwood<sup>9</sup> establecieron valores de permeabilidad al oxígeno y vapor de agua según los cuales las películas de caucho clorado sin pigmentar tenían permeabilidades al vapor de agua del mismo orden que las de poliuretano y epoxy-poliamida, y que en todas éstas ese parámetro era menor que en películas a base de resina fenólica y de aceites de tung o de linaza. La permeabilidad al oxígeno era también mucho menor que en las películas tradicionales.

La incorporación de plastificantes tiene un marcado efecto sobre la permeabilidad del "film" de caucho clorado. En cambio el uso de ligantes de diferente grado de viscosidad afecta sólo sus propiedades mecánicas.

El objeto de este trabajo es presentar un breve estudio comparativo sobre el comportamiento de los parámetros eléctricos que expresan la evolución de películas a base de caucho clorado, con distintos plastificantes incorporados, cuando se las sumerge en un medio altamente agresivo para el sustrato metálico.

Con ese fin se han empleado ensayos de laboratorio no destructivos, sustentados en la técnica de impedancia, la medida del potencial de corrosión y la inspección visual, cuyos resultados son comparados con los datos obtenidos para sistemas semejantes en ensayos en servicio no electroquímicos.

También se busca establecer, a través de espectrometría IR y rayos X, si la aplicación de corriente alterna en un amplio intervalo de frecuencias conduce a cambios en la composición química y estructura de la resina formadora de película y en los productos de corrosión formados en sistemas metal/película orgánica/medio agresivo.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

### *a) Preparación de los electrodos*

Se emplearon chapas de acero SAE 1020 de 20 x 8 x 0,2 cm (de composición porcentual, en peso, C, 0,18; Si, 0,02; Mn, 0,58; S, 0,03; P, 0,03; resto Fe). La superficie fue arenada a blanco al grado Sa 2 <sup>1</sup>/<sub>2</sub>-3, según la Norma SIS 05 59 00/1967. El perfil de rugosidad de la superficie, determinado mediante un rugosímetro Hommel Tester P3-MZ con graficador, mostró que la mayor distancia

entre la cresta más alta y el valle más profundo tenía un valor promedio de 24  $\mu\text{m}$ .

TABLA I  
COMPOSICION DE LAS MUESTRAS Y ESPESOR DE  
PELICULA SECA OBTENIDO

Tipo de membrana	Composición (g/100g)	Espesor promedio ( $\mu\text{m}$ )
A	Caucho clorado 20 cP	52
	Parafina clorada	22
	Tolueno	26
B	Caucho clorado 20 cP	52
	Fosfato de tricresilo	22
	Tolueno	26
C	Caucho clorado 20 cP	52
	Difenilo clorado 54 %	22
	Tolueno	26

Las chapas arenadas se desengrasaron con tolueno y se recubrieron con las muestras cuyas formulaciones se indican en la Tabla I, utilizando un extendedor de acero inoxidable.

Luego de mantener las probetas en un ambiente cerrado a la atmósfera, el espesor de película seca se midió por corrientes de Foucault, utilizando como referencia una superficie arenada desnuda.

#### b) Celdas electroquímicas

Sobre cada panel se fijaron, distanciados entre sí por 1-1,5 cm, tres tubos cilíndricos de cloruro de polivinilo de 10 cm de longitud, 5 cm de diámetro y con su borde inferior aplanado, en el que se aplicó un adhesivo epoxídico. El área geométrica de cada celda fue 20  $\text{cm}^2$ .

Se utilizó como electrodo auxiliar un cilindro de grafito de área geométrica similar, y como referencia un electrodo de calomel saturado.

#### c) Electrolito

Se empleó agua de mar artificial, preparada según norma ASTM D-1141-52 (sin incorporación de metales pesados), con un pH 8,2, es decir similar al del agua normal natural, no contaminada.

#### *d) Medidas electroquímicas*

El potencial de corrosión fue medido en las tres celdas de cada panel a distintos tiempos de inmersión. En cambio, sólo en dos de las celdas se midieron el módulo de impedancia  $|Z|$  y el ángulo de fase  $\phi$  en el potencial de corrosión, a frecuencias entre 5-5.10<sup>5</sup> Hz, para lo cual se empleó un medidor del vector de impedancia Hewlett Packard Modelo 4800 A. Una tercera celda se reservó para estudios comparativos que se detallan más adelante.

El tratamiento de datos se ejecutó mediante una computadora Olivetti P 6060, usando el sistema de procesamiento MEDIMP<sup>10</sup>.

#### *e) Estudios con IR y rayos X*

Por medio de la técnica de rayos X se analizaron cualitativamente los productos de corrosión generados en las distintas celdas ensayadas.

Por otra parte se compararon los espectros IR pertenecientes a muestras de película sin sumergir y luego de permanecer en contacto con el electrolito, sometidas o no al pasaje de corriente alterna.

---

## RESULTADOS

---

#### *Medidas electroquímicas*

Durante los primeros cuarenta días de inmersión, la evolución del potencial de corrosión (Fig. 1) muestra un comportamiento diferente en cada uno de los sistemas ensayados.

En el sistema A, que es el de mayor espesor, se observa un valor inicial de - 0,02 V/ECS, que luego se desplaza rápida y continuamente varios cientos de milivoltios en sentido negativo, hasta alcanzar - 0,5 V/ECS, valor alrededor del cual fluctúa levemente; el sistema C, parte de - 0,48 V/ECS, haciéndose después más positivo en varios cientos de milivoltios, oscilando finalmente alrededor de - 0,22 V/ECS.

El sistema B mostró una rápida corrosión, habiéndose ensayado sólo durante 29 días, en los cuales el potencial de corrosión se mantuvo en el intervalo - 0,6 a - 0,7 V/ECS.

A partir de los 40 días y hasta los 180 días, los potenciales de corrosión de A y C mostraron períodos de gran inestabilidad (variaciones de cientos de milivoltios), seguidos por otros de significativa

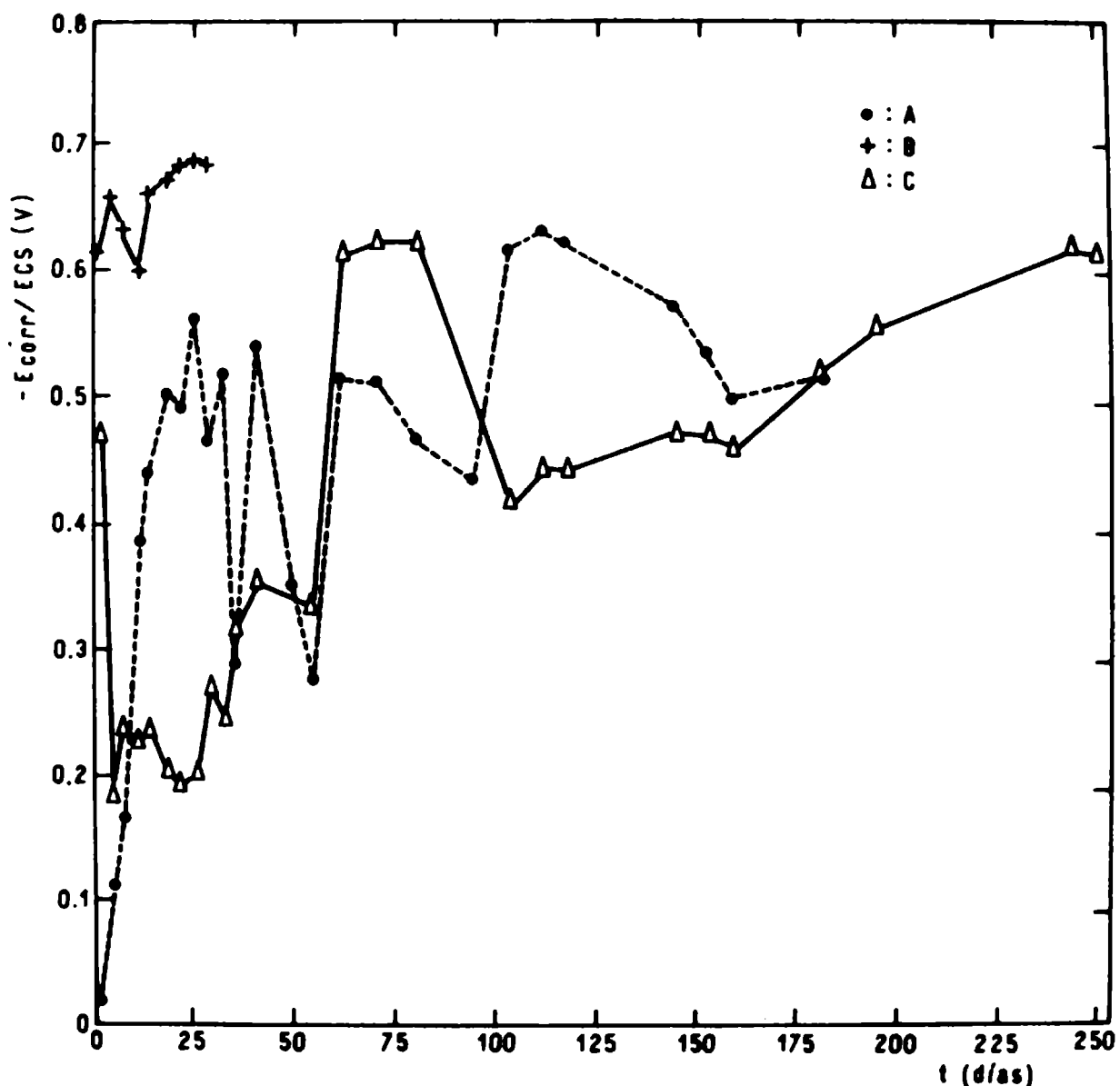


Fig. 1.- Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) vs tiempo de inmersión (días)

estabilidad (variaciones entre 10 y 20 milivoltios).

Desde los 180 y hasta los 250 días sólo se experimentó con el ligante C, mostrando su potencial de corrosión un desplazamiento continuo hacia valores más negativos.

Para la determinación de los parámetros eléctricos ( $R_m$ ,  $C_m$ ), que definen el comportamiento protector de la película, se utilizaron en cada ensayo el diagrama de Nyquist y algoritmos de ajuste sobre los datos experimentales.

La Fig. 2 resume los resultados obtenidos para la resistencia iónica  $R_m$  ( $\Omega\text{cm}^2$ ) en función del tiempo de inmersión.

La muestra B indica desde el momento de la inmersión y hasta finalizar el ensayo (29 días) bajos valores de  $R_m$  ( $<10^5 \Omega\text{cm}^2$ ), habiéndose observado múltiples áreas de corrosión, cuyos productos

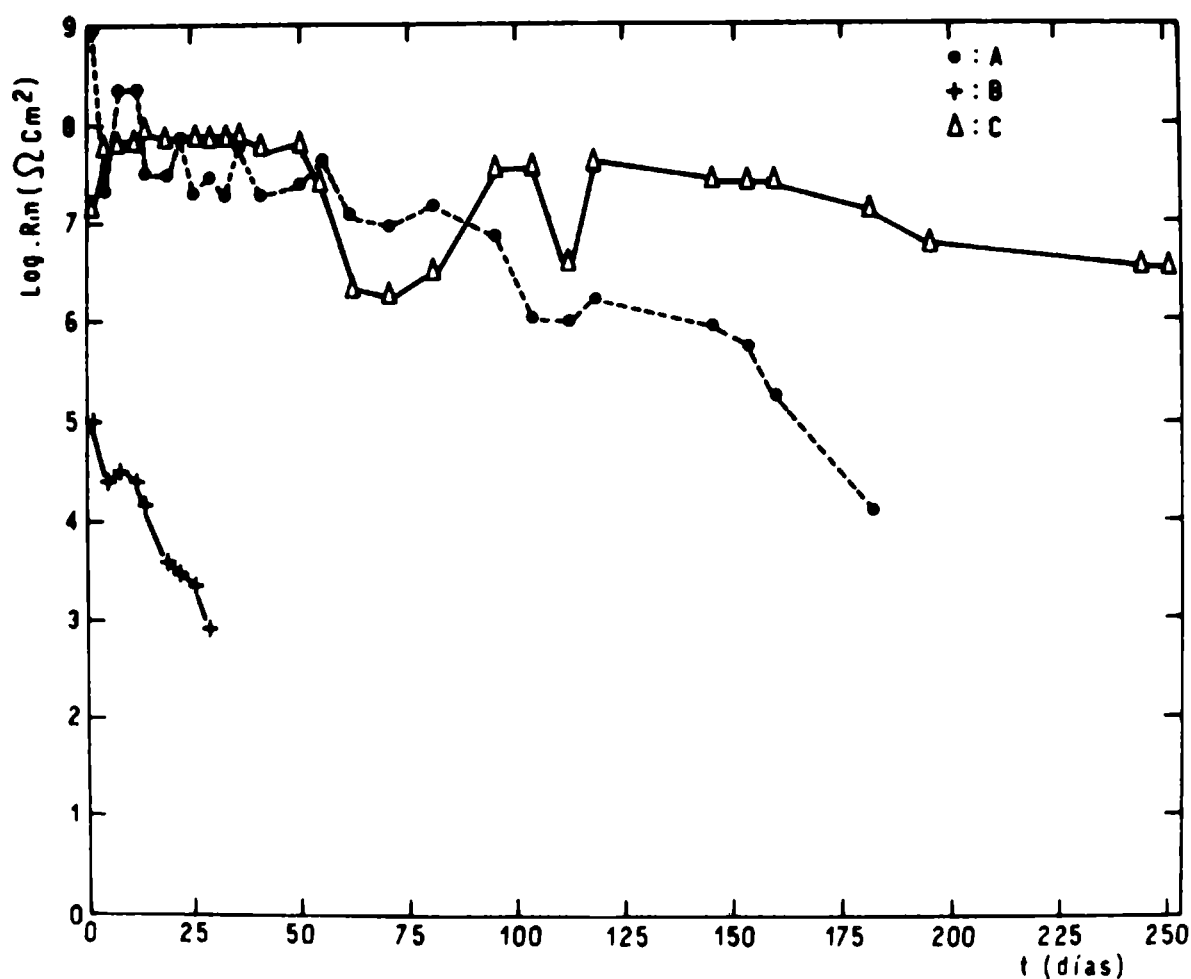


Fig. 2.- Logaritmo de la resistencia iónica de las películas de ligante ( $R_m$ ) vs tiempo de inmersión (días)

se acumularon, en principio, en pequeñas zonas, pero luego se expandieron rápidamente sobre toda la superficie, formando una capa de color amarillo anaranjado.

En cambio, en el caso de los ligantes C, hasta los 250 días, y A, hasta los 130 días, los valores de  $R_m$  se mantuvieron permanentemente por encima de  $10^6 \Omega \text{cm}^2$ . La inspección visual permitió establecer que debajo de la película transparente la superficie metálica se oscurecía en algunos puntos, aparentemente sin desarrollar productos de corrosión masivos ni delaminación o ampollamiento de la película. Luego de 140 días y coincidiendo con la disminución de  $R_m$  a valores inferiores a  $10^6 \Omega \text{cm}^2$ , comenzaron a aparecer, en el caso del ligante A, puntos de corrosión incipientes, cuyo número y la correspondiente acumulación de productos fue creciendo, hasta darse por finalizada la experiencia a los 180 días.

Con respecto a la evolución de la capacidad dieléctrica de las diferentes películas de ligante ( $C_m$ ) con el tiempo de inmersión, que se representa en la Fig. 3, se observa que en el caso de B la capacidad no sólo es mayor que en los otros dos, sino que tam-

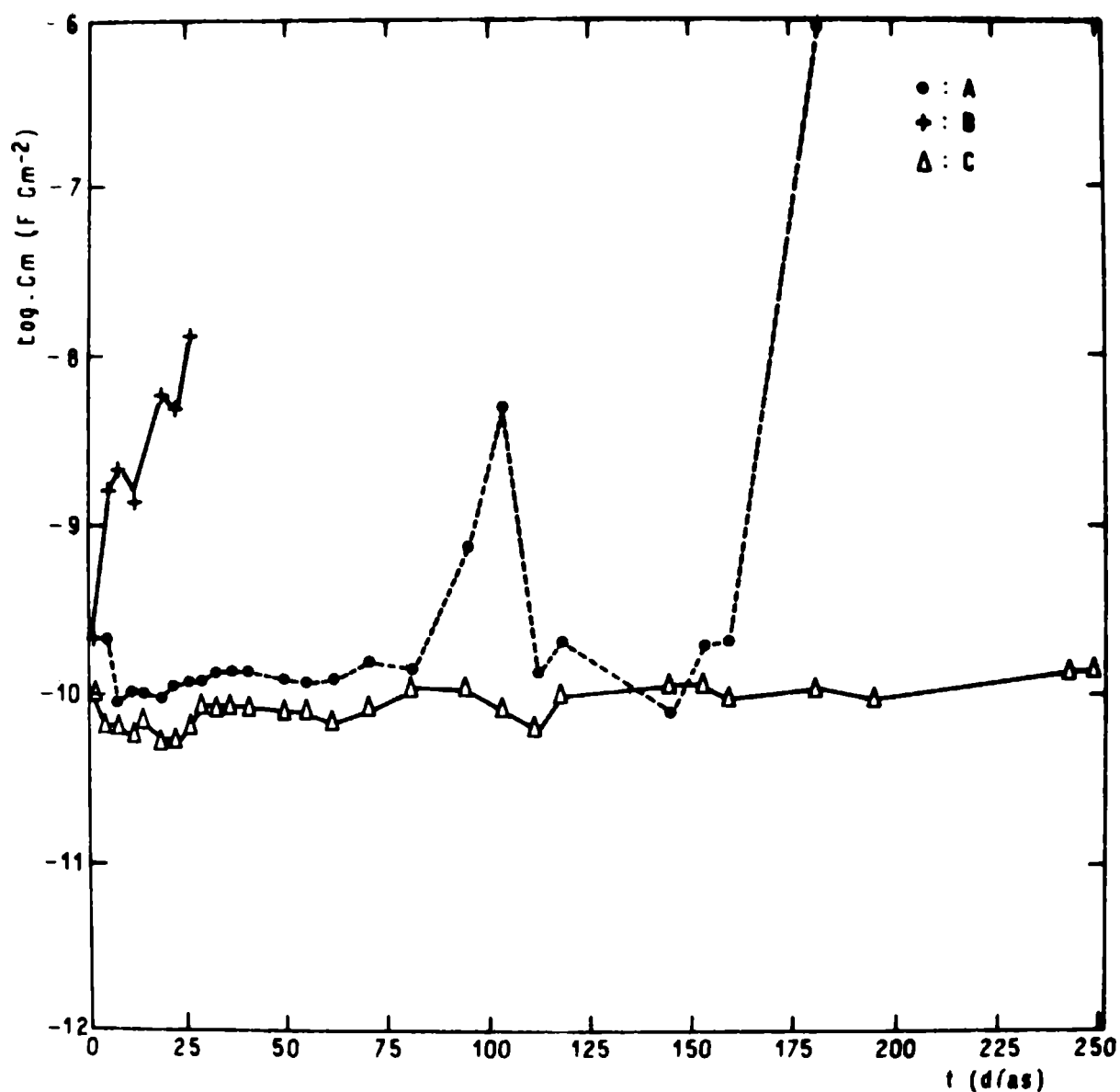


Fig. 3.- Logaritmo de la capacidad dieléctrica ( $C_m$ ) de las películas de ligante vs tiempo de inmersión (días)

bién aumenta en poco tiempo casi dos órdenes de magnitud.

La muestra C, a lo largo de 250 días, mantuvo su capacidad prácticamente constante, ya que durante ese período fluctuó entre  $7,5 \cdot 10^{-11}$  y  $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ Fcm}^{-2}$ ; en cambio el ligante A no experimentó variaciones de  $C_m$  ( $10^{-10} \text{ Fcm}^{-2}$ ) hasta aproximadamente los 80 días de inmersión, aumentó poco más de un orden en días posteriores y luego volvió a los valores iniciales hasta los 160 días. A partir de aquí la capacidad medida comenzó a aumentar rápidamente hasta alcanzar valores característicos de la doble capa electroquímica.

*Análisis de ligantes por IR y de productos de corrosión por rayos X*

El análisis realizado con aplicación de la espectroscopía de

IR indica que no hay diferencias apreciables entre los espectros de la muestra B inmersa en el medio agresivo, con y sin pasaje de corriente, pero en ambos se observa un predominio de los rasgos del fosfato de tricresilo frente a los del caucho clorado, como si el primero predominara en las películas.

En la muestra A los espectros presentan una mínima diferencia en la zona de absorción, asignable al anión sulfato y al estiramiento de las uniones carbono-cloro en parafinas cloradas. La presencia de sulfato también se detectó en el caso del ligante C con difenilo clorado como plastificante, sin que se pueda dar por el momento una explicación en relación con este hecho. Además, en ambos espectros de la muestra C, con y sin pasaje de corriente eléctrica, hay un predominio del difenilo clorado sobre el caucho clorado.

El estudio con rayos X de muestras de productos de corrosión pertenecientes a los ligantes A, B y C mostró que en todos los casos el único compuesto detectado fue el óxido férrico.

---

## DISCUSION

---

En el caso de la muestra B, el alto valor del potencial de corrosión (- 0,6 a - 0,7 V/ECS) desde el momento de la inmersión, el rápido crecimiento de  $C_m$  como así también el decrecimiento de  $R_m$  demuestran el acelerado deterioro de la película y el consiguiente desarrollo masivo de productos de corrosión. Este deterioro se explica por ser el plastificante empleado (fosfato de tricresilo) fácilmente hidrolizable, debido a su carácter altamente polar. Esta característica trae como resultado una alta permeabilidad al agua y en consecuencia al oxígeno disuelto en ella, necesarios para la reacción catódica complementaria del proceso de disolución metálica.

Es sabido que en el medio electrolítico en que se llevan a cabo estos ensayos la reacción catódica fundamental es la reducción del oxígeno a iones hidroxilo, llevando el pH de la interfase metal/película orgánica a valores fuertemente alcalinos, susceptible de degradar rápidamente los compuestos saponificables.

En el ligante C, durante los primeros cinco días, se observa una brusca variación de los parámetros medidos: disminución del potencial de corrosión y de  $C_m$  y aumento de  $R_m$ ; la variación de estos valores se atribuye a la obturación por productos de corrosión de los pequeños defectos existentes en la membrana, originados durante el proceso de secado de la película.

Los ligantes A y C, a lo largo de la experiencia, mostraron un paulatino ascenso del potencial de corrosión, debido al progresivo

crecimiento de las áreas anódicas originadas por la presencia de un mayor volumen de electrolito en la interfase metal/membrana. Asimismo, las fluctuaciones observadas se atribuyen al efecto de formación-crecimiento-obturación de nuevas áreas anódicas, descrito por Scantlebury<sup>11</sup>.

En las muestras con difenilo clorado y parafina clorada, la estabilidad de  $C_m$  y  $R_m$  a lo largo de los 100 primeros días se atribuye a la alta inercia química de estas membranas, como consecuencia de su baja polaridad. Los mayores valores de  $C_m$  y menores de  $R_m$  de la muestra A con respecto a los de C están de acuerdo con lo establecido por otros autores en el sentido que, a igual nivel de plastificación, la permeabilidad al agua disminuye al aumentar el peso molecular del compuesto utilizado para tal fin<sup>8</sup>.

Al cabo de 100 días comienzan a apartarse en forma significativa los valores correspondientes a la muestra A. Para formulaciones de este tipo se ha verificado una mayor pérdida de plastificante (disolución-lixiviación), lo cual aumenta el volumen de "huecos" en la matriz polimérica, favoreciendo la permeabilidad del electrolito. Al cabo de 181 días, tanto  $C_m$  como  $R_m$  se acercan a los valores típicos de la doble capa electroquímica, debido al casi completo deterioro de la membrana.

La película de ligante C mantuvo su estabilidad hasta la finalización de la experiencia (230 días), habiéndose observado una escasa degradación de la membrana.

Del análisis con IR de las muestras de ligante se desprende que el B no ha sido alterado en su constitución química debido al pasaje de corriente alterna, aunque debe resaltarse el corto período durante el cual fue ensayado.

La presencia de líneas de absorción características del anión sulfato en el caso de las muestras A y C, sometidas al pasaje de corriente alterna, significa que este anión ha difundido desde el seno de la solución al interior de la película orgánica, quedando incorporado en la matriz de la misma, sin formar ningún tipo de enlace químico con ella.

Los estudios con rayos X de los productos de corrosión permiten deducir que la composición química de la membrana no ejerce ninguna influencia en la composición química y estructura del óxido férrico hallado como producto fundamental del proceso de corrosión, lo que demuestra que la presencia del ligante puede alterar la cinética del mismo pero no los mecanismos de reacción, al menos cuando éstos son visualizados globalmente.

---

## CONCLUSIONES

---

Se ha comprobado la total inconveniencia de la incorporación

del fosfato de tricresilo como plastificante del caucho clorado en películas anticorrosivas que se encuentran en contacto con un medio altamente polar (agua de mar), por su marcado carácter hidrofílico.

Por otra parte, a igual grado de plastificación, la muestra conteniendo difenilo clorado ha demostrado ser más eficiente que la formulada con parafina clorada, debido a su menor absorción de agua y a su menor solubilización en el medio.

Si bien la perturbación eléctrica necesaria para hacer las medidas con corriente alterna es mínima, en las muestras con parafina clorada y difenilo clorado se ha observado un ligero incremento en la incorporación de ion sulfato.

Ha quedado demostrado asimismo que la estructura química de los óxidos de hierro que se forman es independiente de la composición de los ligantes empleados.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- (1) Parker, D. H.- Principles of surface coatings technology. Vol. I. Interscience Publ. Co., New York (1965).
- (2) Grandou, P. y Pasteur, P.- Peintures et Vernis, 1, "Les constituants", Herman, Paris (1966).
- (3) Imperial Chemical Industries.- Alloprenne chlorinated rubber paints. General Properties. England (1968).
- (4) Pila, S.- Factors involved in the formulation of anticorrosive high build coatings. J. Oil Col. Chem. Assoc., 56, 195 (1973).
- (5) ICI Mond Division.- Cereclor in paints. Technical Service Note TBS/2324/1 (1984).
- (6) Nylén, P., Sunderland, E.- Modern Surface Coatings. Interscience Publ. Co., New York (1965).
- (7) Rascio, V., Caprari, J. J.- Influencia del tipo y proporción de plastificante sobre las propiedades de los sistemas de alto espesor a base de caucho clorado. LEMIT-Anales, 7, 1 (1974).
- (8) Davies, D. L.- Chlorinated rubber. En: Technology of paints, varnishes and lacquers. Ed. Ch. Martens, New York, Reinhold Book Co. (1965).
- (9) Rudram, A. T. S., Sherwood, A. F.- Proc. 8ème. Congrès FATI-PEC, 137 (1966).
- (10) Schwiderke, E. E., Di Sarli, A.- Análisis de datos en medidas de impedancia aplicadas al estudio de recubrimientos orgánicos. CIDEPINT-Anales, 55 (1986).
- (11) Callow, L. M., Scantlebury, J. D.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 64, 119 (1981).

APLICACION DE TECNICAS CON CORRIENTE ALTERNA PARA  
LA EVALUACION DE LIGANTES PARA PINTURAS ANTICORROSIVAS

II. INFLUENCIA DE LA COMPOSICION QUIMICA

A. R. DI SARLI\*, E. SCHWIDERKE\*\* Y J. J. PODESTA\*\*\*

\* CIDEPINT y Comisión de Investigaciones de la Provincia de Buenos Aires (CIC).

\*\* Becario del CONICET en el INIFTA; Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones.

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



---

## SUMMARY\*

---

In a previous work of this series, a comparative study of the influence of the plasticizer type on the behaviour of the electric and electrochemical parameters belonging to different naval steel/chlorinated rubber-plasticizer/artificial sea water systems was made. The evaluation of the results obtained on the basis of impedance, corrosion potential and optical (IR, X-Ray) measurements, allowed the selection of the most efficient system, from the point of view of its protective properties. This study also allowed to establish that there is no correlation between the formulation of the organic varnish film and the composition of the corrosion products.

In this second part of the work the authors employ the same techniques to determine the influence of binders formulated with a pure phenolic resin-tung oil varnish, with chlorinated rubber or with mixtures of both components in different ratios, on the protective properties of the films obtained.

It is concluded that there exists a good correlation between the electric properties of the mentioned coatings and the corrosion potential of the metallic substrate, as well as for these parameters with those observed by direct inspection.

It is remarked the importance of the inert chemical characteristics of the different film forming compositions studied and it was corroborated that the varnish composition employed modifies the kinetic of the reaction but not the corrosion mechanism of the metallic substrate acting as support.

---

\* Di Sarli, A. R., Schwiderke, E. E. & Podestá, J. J.- Application of AC techniques in the binders evaluation for anticorrosive coatings. II. Influence of chemical composition. CIDEPINT-Anales, 115, 2-1986.



---

## INTRODUCCION

---

La tendencia a corroerse que presenta un metal recubierto es función de los siguientes factores: el tipo de sustrato metálico, las características de la interfase sustrato/película protectora, la naturaleza de dicha película y la agresividad del medio. La película, desde el punto de vista de su permeabilidad, juega un papel importante en el fenómeno de corrosión del sustrato metálico, ya que dicho aspecto está directamente relacionado con los procesos difusionales que tienen lugar (agua, iones, oxígeno, etc.).

La difusión de los reactivos mencionados presentes en un medio corrosivo ocurre a través de la matriz polimérica y de los defectos e imperfecciones de la cubierta, cuando ésta se aplica en condiciones normales de servicio.

El contenido de agua en la cubierta orgánica, actuando ésta como membrana semipermeable, aumenta en relación directa con el tiempo de inmersión<sup>1</sup>, llegando a un estado estacionario cuando el gradiente de presión osmótica entre las soluciones externa e interna es cero. Sin embargo, el estado de equilibrio puede alcanzarse cuando la presión mecánica ejercida sobre la solución interna, resultante de las propiedades de hinchamiento y deformación de la membrana, equilibran a la presión osmótica. Las características mecánicas de la matriz polimérica, junto a la adhesión de la misma al sustrato metálico en cada caso particular ensayado<sup>2</sup>, podría explicar la influencia de la naturaleza de la película en el comportamiento global de cada interfase.

Las experiencias realizadas por Kittelberger y colaboradores con diferentes soluciones salinas<sup>3</sup> mostraron que el aumento de peso y volumen de diferentes cubiertas orgánicas sólo era debido a la absorción del agua pura por las mismas, durante su inmersión en los distintos electrolitos.

Tanto el caucho clorado como el barniz de resina fenólica pura-aceite de tung se emplean usualmente para elaborar ligantes utilizados en la formulación de pinturas anticorrosivas destinadas a la protección de superficies metálicas, especialmente en los casos de exposición en ambientes de alta agresividad, como el marino. El estudio de la influencia de los diversos plastificantes incorporados a las formulaciones, permitió evaluar la poca eficiencia del fosfato de tricresilo, por su disolución en el medio agresivo, en comparación con lo que ocurre cuando se emplea parafina clorada o difenilo clorado para el mismo fin. Estos dos últimos plastificantes evidencian buen comportamiento, particularmente el difenilo clorado, en contacto con el agua de mar<sup>4</sup>.

También han sido estudiadas las propiedades protectoras de bar-

nices elaborados con resina fenólica copolimerizada con aceite de tung, a base de caucho clorado y formulados con mezclas de dicho barniz y caucho clorado en distintas proporciones, los que se aplicaron sobre probetas de acero naval, las que fueron sumergidas en un medio regulador de bórax-ácido clorhídrico (pH 8,2).

Las medidas de permeabilidad al oxígeno realizadas con corriente continua y las de permeabilidad al agua efectuadas con corriente alterna han demostrado, en general, una reducción del coeficiente de difusión del agua y por ende del oxígeno, en relación con la proporción creciente de caucho clorado en la formulación. Esto se atribuye al carácter menos hidrofílico del caucho clorado, menos polar que el barniz oleorresinoso.

Igualmente, las medidas del potencial de corrosión y de impedancia realizadas a lo largo de 80 días demostraron una mayor capacidad protectora para el ligante que contenía 54 por ciento en peso de barniz oleorresinoso y 46 por ciento en peso de caucho clorado<sup>5</sup>.

El objeto de esta etapa del trabajo programado es estudiar la influencia de la composición química de cinco muestras de barniz, empleadas como recubrimiento de probetas de acero naval y sumergidas en agua de mar artificial. Se efectuaron medidas del potencial de corrosión frente a un electrodo de calomel saturado (ECS) y de impedancia faradaica en función del tiempo de inmersión.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

La forma de preparación de las probetas con las distintas cubiertas, celda electroquímica y métodos de medida ya fue descrita en un trabajo anterior<sup>4</sup>. Se empleó como sustrato acero naval SAE 1020 y como electrolito agua de mar artificial preparada según norma ASTM D-1141-75.

La Tabla I resume las características de las distintas películas ensayadas.

A lo largo de 104 días se efectuaron medidas del potencial de corrosión y de la impedancia, complementadas con una inspección visual de todas las muestras. El ensayo se realizó por duplicado.

A partir de las medidas de impedancia se calculó la capacidad dieléctrica ( $C_m$ ) y la resistencia iónica ( $R_m$ ) de las películas orgánicas, a fin de analizar su evolución en el tiempo, utilizando un sistema de procesamiento de datos desarrollado con ese fin<sup>6</sup>.

Los productos de corrosión generados en la interfase metal/

TABLA I.- CARACTERISTICAS DE LOS LIGANTES ENSAYADOS

Tipo de membrana	Composición química g/100 g	Proceso de elaboración	Espesor µm
A	Aceite de tung Resina fenólica pura Tolueno	Copolimerización de aceite de tung y resina fenólica pura	85
B	Barniz fenólico (80 % de sólidos) Caucho clorado grado 20 Parafina clorada 42 % Tolueno	Disolución del barniz A e incorporación del caucho clorado y plastificante en solución en tolueno	96
C	Barniz fenólico (80 % de sólidos) Caucho clorado grado 20 Parafina clorada 42 % Tolueno	Disolución del barniz A e incorporación del caucho clorado y plastificante en solución en tolueno	50
D	Barniz fenólico (80 % de sólidos) Caucho clorado grado 20 Parafina clorada 42 % Tolueno	Disolución del barniz A e incorporación del caucho clorado y plastificante en solución en tolueno	45
E	Caucho clorado grado 20 Parafina clorada 42 % Tolueno	Disolución de la resina y del plastificante en tolueno	65

película fueron analizados por difracción de rayos X.

Por espectroscopía IR se compararon los espectros de las muestras de barniz sin sumergir y luego de sumergidas, diferenciando entre estas últimas las sometidas o no al pasaje de la corriente alterna empleada para medir el vector impedancia y el ángulo de fase.

Asimismo se realizaron medidas de la constante dieléctrica relativa de todos los barnices, antes de su inmersión en el electrolito y luego de dicha inmersión durante 30 días bajo la forma de películas libres, empleando un medidor de características dieléctricas (constante dieléctrica y factor de pérdida).

---

## RESULTADOS

---

### a) Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ )

La Fig. 1 muestra la evolución del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión. Se observa que el de la muestra E aumenta rápida y continuamente durante los primeros 25 días, desde  $\approx 0$  V/ECS hasta  $-0,5$  V/ECS. Luego oscila en un rango de varios cientos de milivoltios hasta los 65 días, tiende a estabilizarse en el potencial anterior, para finalmente volver a ascender a los 95 días.

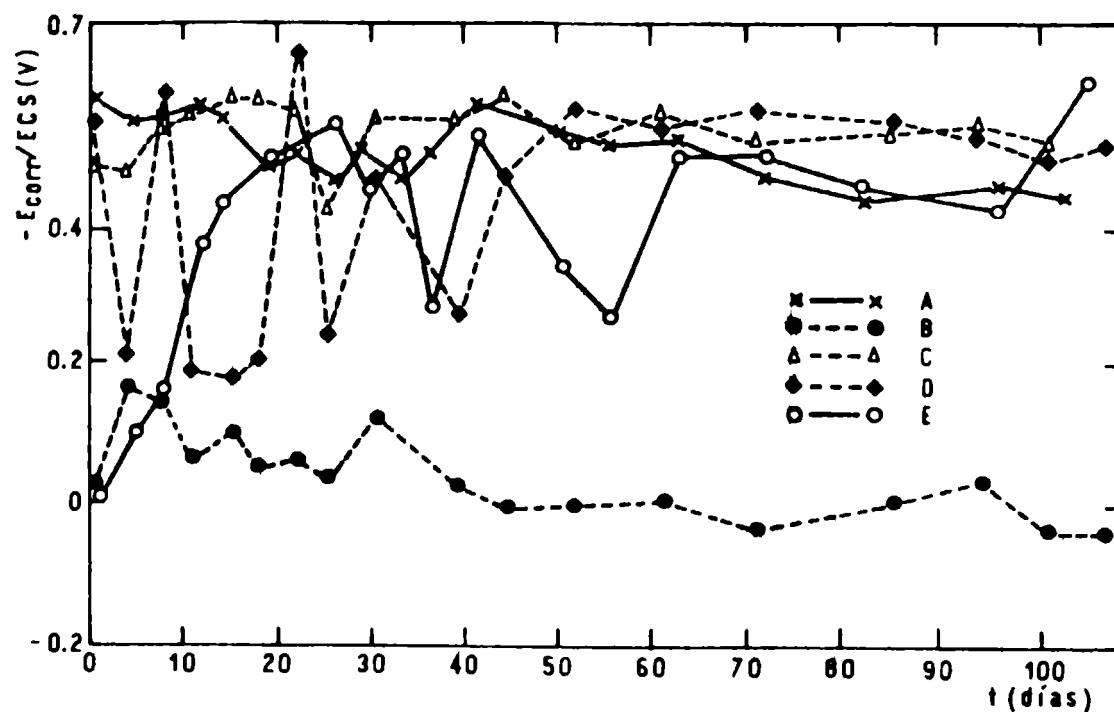


Fig. 1

La muestra D presenta un potencial de corrosión muy fluctuante (variaciones entre -0,18 y -0,65 V/ECS) hasta los 50 días y luego se estabiliza en alrededor de -0,6 V/ECS, similar al mostrado desde el comienzo por las muestras A y C.

La excepción estuvo dada por la muestra B, con un comportamiento bastante estable durante los 104 días de ensayo, a potenciales significativamente más positivos (ca. 0 V/ECS) que los otros arriba mencionados.

b) Medidas de impedancia

Los valores de la resistencia iónica  $R_m$  ( $\Omega \text{ cm}^2$ ) de las cinco cubiertas orgánicas y de su capacidad dieléctrica  $C_m$  ( $\text{F cm}^{-2}$ ) en función del tiempo de inmersión se muestran respectivamente en las Fig. 2 y 3. Estos parámetros eléctricos se determinaron mediante un algoritmo de cálculo que ajusta las curvas de impedancia en el plano complejo.

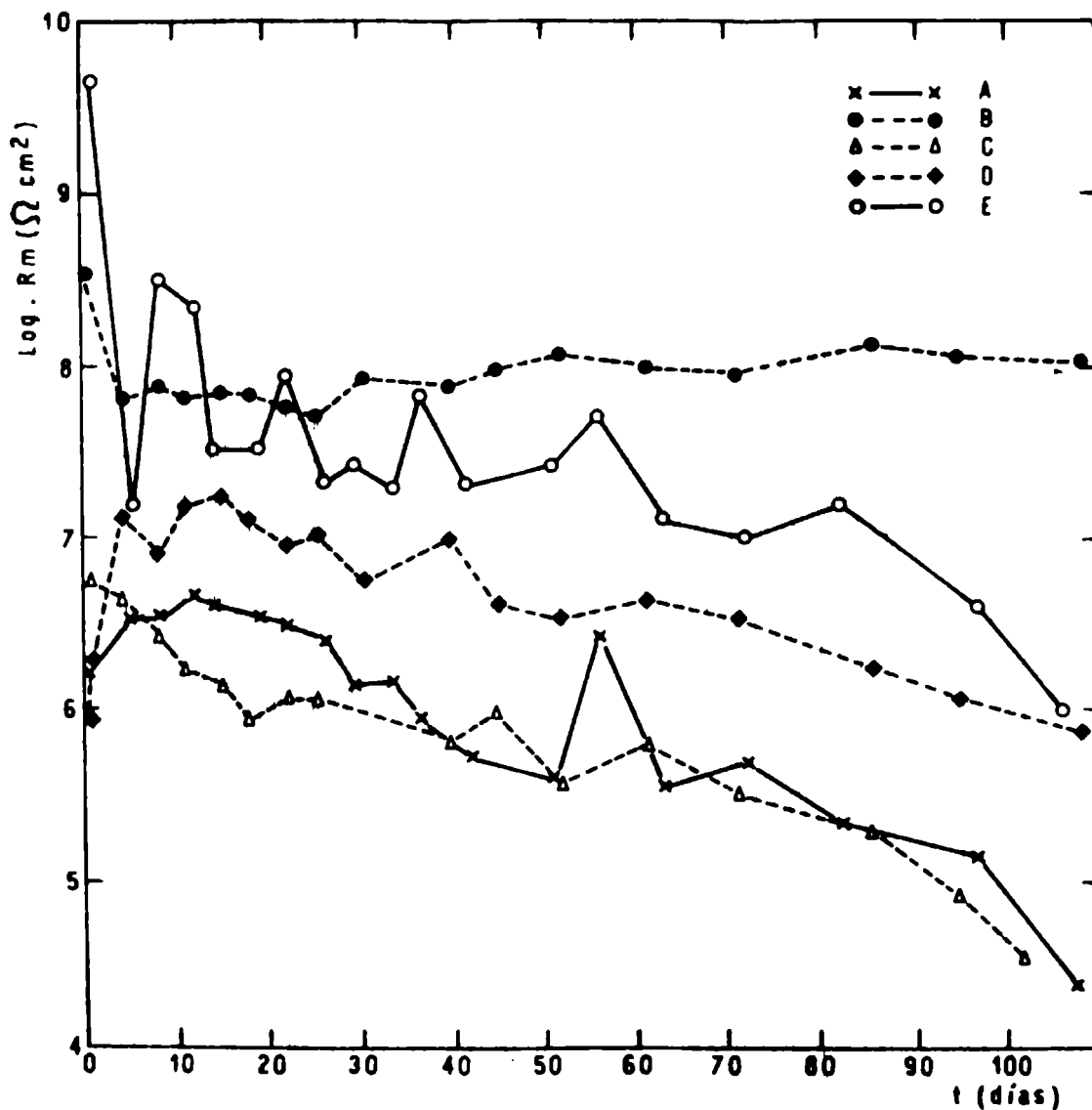


Fig. 2

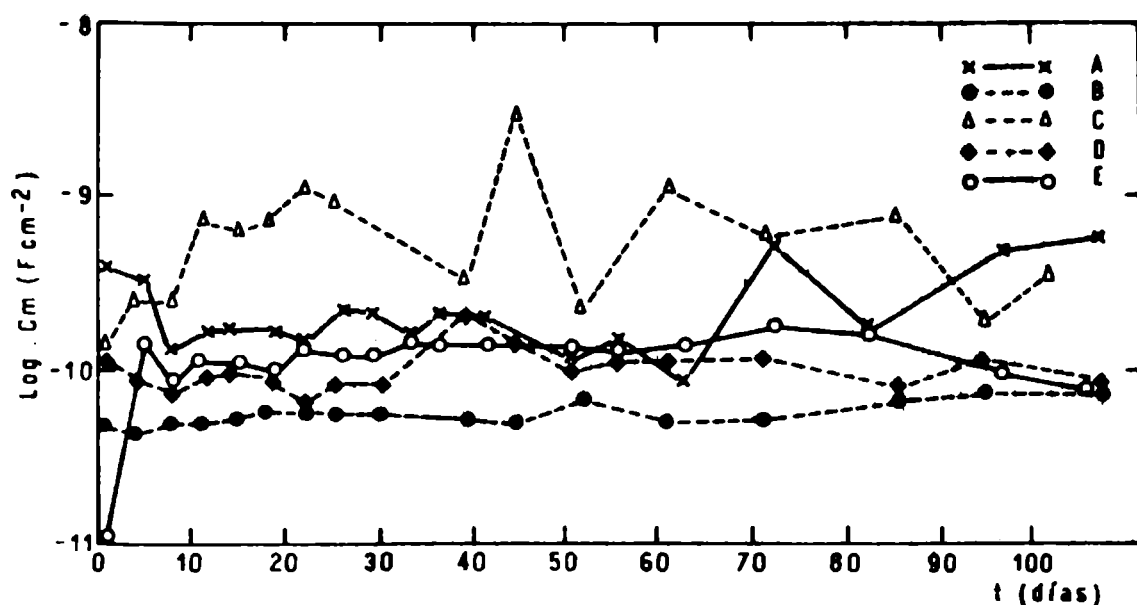


Fig. 3

Las magnitudes de  $R_m$  (Fig. 2) para las muestras A, C, D y E varían más o menos erráticamente dentro de los primeros 25 días, para luego descender en forma continua, aunque con distinta velocidad, hasta la finalización de cada ensayo.

El descenso de  $R_m$  fue máximo para la muestra E (desde  $8 \cdot 10^9$  a  $1 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ ) y mínimo para la muestra D, cuyos valores iniciales y finales prácticamente coinciden ( $\approx 9 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ ), aunque entre los mismos se destaca un crecimiento de más de un orden de magnitud durante los primeros días ( $R_m \approx 1,5 \cdot 10^7 \Omega \text{ cm}^2$ ) y luego una lenta caída hasta el tiempo final.

En los primeros cinco días de inmersión, el valor de  $R_m$  de la muestra B experimentó una significativa disminución, pasando de  $5 \cdot 10^8$  a  $8 \cdot 10^7 \Omega \text{ cm}^2$  manteniéndose luego casi sin modificaciones hasta finalizar el ensayo.

La Fig. 3 muestra la variación de la capacidad  $C_m$  de los diferentes recubrimientos con el tiempo de inmersión.

Los valores obtenidos para las muestras B ( $\approx 7 \cdot 10^{-11} \text{ F cm}^{-2}$ ) y D ( $\approx 1 \cdot 10^{-10} \text{ F cm}^{-2}$ ) fueron prácticamente constantes dentro del error experimental.

Inmediatamente después de la inmersión la muestra E presenta un valor de la capacidad extremadamente bajo ( $\approx 1 \cdot 10^{-14} \text{ F cm}^{-2}$ ), no representado en el gráfico, aumentando rápidamente en cuatro órdenes de magnitud dentro de los primeros cinco días, para luego mantenerse en ca.  $1 \cdot 10^{-10} \text{ F cm}^{-2}$  hasta los 104 días de ensayo.

Este último valor de capacidad es coincidente con el exhibido por la muestra A a lo largo de 70 días, pero pasado este período

do la capacidad dejó de ser estable y tras una oscilación aumentó en los días subsiguientes.

Finalmente, la evolución de la muestra C presentó también oscilaciones de amplitud variable en el tiempo, aunque permaneciendo por debajo de  $10^{-9} \text{ F cm}^{-2}$ , excepto por el valor obtenido a los 44 días ( $C_m = 6 \cdot 10^{-9} \text{ F cm}^{-2}$ ).

#### *c) Análisis de los recubrimientos por espectroscopía IR y de los productos de corrosión por difracción de rayos X*

El análisis de los recubrimientos D (barniz fenólico/caucho clorado, 1/1 p/p) y E (caucho clorado grado 20) demuestra que en el caso de las cubiertas sometidas al pasaje de corriente eléctrica, se observa un aumento de la absorción en la zona de  $620\text{-}605 \text{ cm}^{-1}$ , atribuible a la presencia del ion sulfato (proveniente del electrolito) en el interior de las respectivas películas. Este efecto no fue detectado en zonas de los mismos recubrimientos en las que no circuló corriente.

En el caso de las formulaciones A, B y C (mezclas de barniz oleorresinoso/caucho clorado con proporciones menores de esta última sustancia) los perfiles de los espectros de absorción para cada una de ellas, con y sin pasaje de corriente, fueron prácticamente idénticos.

El análisis por difracción de rayos X de las especies originadas por corrosión provenientes de las placas base (acero naval) recubiertas con las cinco formulaciones, luego del tiempo de inmersión, permitió identificar como productos de corrosión los compuestos  $\alpha$  y  $\beta \text{ Fe}_2\text{O}_3$ , a través de sus picos principales de difracción.

#### *d) Medida de constante dieléctrica relativa*

Los resultados obtenidos de la medida de esta constante ( $\epsilon$ ) para cada uno de los recubrimientos ensayados se muestran en la Tabla II. De los valores que se presentan se deduce que, al menos en el caso de películas libres, el valor de  $\epsilon$  es prácticamente independiente del grado de humectación.

---

## DISCUSION

---

La región interfacial está formada por el sustrato metálico, una delgada capa de óxido sobre el metal, probablemente una delgada capa de agua<sup>7-9</sup> y, finalmente, la película orgánica.

Los procesos que tienen lugar en una interfase tan compleja

TABLA II  
CONSTANTE DIELECTRICA RELATIVA

Muestra	Película seca	Película humectada*
A	2,9 $\begin{matrix} + 0,05 \\ - 0,1 \end{matrix}$	3
B	2,94 $\begin{matrix} + 0,05 \\ - 0,1 \end{matrix}$	3,1
C	2,76 $\pm 0,15$	2,56
D	2,93	2,91
E	2,9 $\begin{matrix} + 0,05 \\ - 0,1 \end{matrix}$	3

\* en agua de mar artificial, 30 días

son difíciles de interpretar ya que tras la permeación de agua, oxígeno e iones, son posibles tanto reacciones químicas como electroquímicas de adsorción y/o faradaicas.

Los resultados obtenidos a partir de las medidas electroquímicas muestran que, comparativamente, existe una buena concordancia entre la evolución del potencial de corrosión, la capacidad dieléctrica de la película y su resistencia iónica, cuando sus valores son representados en función del tiempo de inmersión para cada uno de los ligantes estudiados. Así, los valores más positivos del potencial de corrosión (menor área expuesta a la corrosión) se corresponden con los valores más elevados de resistencia al flujo de iones provenientes del seno del electrolito, flujo que tiene lugar a través de la película orgánica y con los mínimos valores de capacidad.

En la Fig. 1, los valores del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión, para el ligante B, toman un máximo valor de -0,15 V/ECS, para luego aumentar a 0,0 V/ECS y mantenerse en este valor los 104 días del ensayo.

De acuerdo con Wonstelholme<sup>10</sup>, quien vincula los valores del potencial de corrosión con la relación de áreas catódicas/áreas anódicas, en el caso de la película B las áreas corroídas son muy pe-

queñas y se bloquean rápidamente con productos de corrosión, disminuyendo la velocidad de disolución metálica. La inspección visual de la probeta luego del ensayo corroboró este hecho.

La muestra E exhibe un crecimiento constante hacia valores más negativos de potencial durante los primeros 25 días de inmersión, como consecuencia del aumento de las áreas anódicas, ya sea por expansión de las existentes o por formación de otras nuevas. Tras este período, el mecanismo de formación-crecimiento-bloqueamiento de defectos<sup>11</sup> en las zonas menos protegidas por el recubrimiento orgánico, genera oscilaciones del potencial de corrosión cuya amplitud depende del número y dimensiones de las áreas de metal sujetas a corrosión, así como también de la cinética del mecanismo del proceso. Finalmente tiende a estabilizarse en ca.  $-0,5$  V/ECS, coincidiendo con los valores medidos desde el comienzo de los ensayos en el caso de las muestras A y C y a partir de los 49 días en el de la muestra D. De la constancia en los valores del potencial de corrosión se deduce que en el resto de la superficie recubierta con la película orgánica no se han formado nuevas áreas de corrosión, lo cual coincide con la inspección ocular.

En general, existe una buena correlación entre los cambios en las propiedades eléctricas del acero pintado y el deterioro del recubrimiento orgánico, como consecuencia de lo cual se produce la corrosión del metal.

La variación de la resistencia iónica ( $R_m$ ) en función del tiempo de inmersión concuerda con la suposición del vínculo entre este parámetro y la porosidad intrínseca y extrínseca de la cubierta protectora<sup>12-13</sup>. En cortos períodos de inmersión el área con fallas es normalmente pequeña y en consecuencia  $R_m$  es grande, permaneciendo prácticamente constante, salvo que se registren cambios debido a la rápida absorción de agua y sales por la película. En etapas posteriores, y dependiendo de la cinética de los procesos de corrosión de la interfase metal/cubierta, se registra un decrecimiento de  $R_m$ , cuya velocidad depende de la degradación que experimenta el polímero al interactuar con los iones hidroxilo (medio neutro o alcalino) o con el hidrógeno molecular (medio ácido), generados en las reacciones parciales catódicas que tienen lugar.

Para el presente estudio donde el electrolito (agua de mar artificial) tiene un valor de pH de 8,2-8,4, la reacción catódica corresponde a la ionización del oxígeno molecular y su difusión a través de la película orgánica constituye la etapa determinante del proceso de corrosión.

La muestra B presentó un constante y elevado efecto barrera ( $R_m \approx 8 \cdot 10^7 \Omega \text{ cm}^2$ ) frente a la difusión de iones, manteniendo su capacidad protectora a lo largo de todo el ensayo (104 días). Esta propiedad se atribuye no sólo al espesor de película (96  $\mu\text{m}$ ), que reduce la probabilidad de existencia de poros, sino también a las buenas características de resistencia al agua del barniz fenólico, sumadas a la

alta impermeabilidad y gran resistencia a los agentes químicos que confiere la incorporación del caucho clorado. Confirman lo dicho la muy buena adherencia de la película al sustrato metálico luego del ensayo y la inexistencia de productos de corrosión.

Por otro lado, las muestras C (50  $\mu\text{m}$ ) y D (45  $\mu\text{m}$ ), con cantidades crecientes de caucho clorado agregados al ligante, mostraron (salvo el aumento inicial de más de un orden de magnitud en la muestra D), un decrecimiento casi continuo en los valores de  $R_m$  debido a que el menor espesor de película facilita la permeación de agentes agresivos hacia el sustrato metálico en áreas muy localizadas, según se pudo apreciar a simple vista por la aparición de pequeños montículos con el color característico de los óxidos de hierro. Si bien los productos de las reacciones de corrosión pueden llegar a obturar las zonas defectuosas, protegiéndolas de mayor ataque, también es cierto que con el tiempo aparecen nuevas áreas menos protegidas y comienza el ciclo.

En la Fig. 2 se observa que el efecto degradante del medio electrolítico sobre las propiedades protectoras de la película orgánica se acelera, a tiempos de inmersión crecientes, con una velocidad que depende de los coeficientes de difusión, permeabilidad y solubilidad del agua, oxígeno e iones, en la membrana empleada. Para cubiertas de espesores menores (caso de C y D), el contenido creciente de caucho clorado en el ligante, al reducir el carácter hidrofílico que les confiere el barniz oleorresinoso y aumentar su inercia química, conduce a valores mayores de  $R_m$ . Esto se comprobó durante todo el ensayo electroquímico, al resultar  $R_{mD} > R_{mC}$ , y fue corroborado por la inspección visual.

El comportamiento del barniz oleorresinoso (muestra A, 85  $\mu\text{m}$ ) muestra un leve incremento inicial de  $R_m$ , para luego disminuir en forma continua después de 12 días de inmersión. Transitoriamente, a los 55 días se observa un significativo aumento de  $R_m$ , debido probablemente a la acumulación de productos de corrosión en la única zona atacada visible hasta entonces, para luego caer rápidamente y seguir regularmente con la tendencia decreciente. La deficiente propiedad protectora puede atribuirse al efecto de la alcalinización de la interfase metal/película por la reacción catódica de ionización del oxígeno, la que produce saponificación del barniz, con formación de jabones solubles, contribuyendo así a la degradación de la película en contacto con las zonas catódicas, incrementando en consecuencia las áreas anódicas y disminuyendo la magnitud de  $R_m$ . Eventualmente puede producirse alguna inversión de este fenómeno cuando la velocidad de aumento del espesor de la capa de productos de corrosión es mayor que la velocidad de delaminación del recubrimiento.

Con respecto al comportamiento de la muestra E (65  $\mu\text{m}$ ), se demostró en un trabajo anterior que la parafina clorada no es el plastificante más eficiente para formulaciones con caucho clorado,

ya que si bien posee alta resistencia a reactivos químicos, el sistema caucho clorado/parafina clorada absorbe más agua e iones, con una mayor solubilización en el medio electrolítico, que el constituido por caucho clorado/difenilo clorado<sup>4</sup>.

Pese a lo mencionado anteriormente en todas las formulaciones, con excepción del barniz A, se utilizó el derivado parafínico, para uniformar el tipo de plastificante y también debido a la tendencia mundial actual que tiende a excluir el empleo del difenilo clorado por su toxicidad.

El comportamiento del ligante E con respecto al parámetro  $R_m$  se mantuvo dentro de los límites considerados como aceptables, es decir  $R_m > 10^7 \Omega \text{ cm}^2$ , hasta los 85 días de inmersión, para luego decrecer. La inspección visual de este sistema luego del ensayo permitió observar la presencia de productos de corrosión en cinco áreas pequeñas perfectamente localizadas, pero sin pérdida de adhesión de la cubierta.

Al interpretar la dependencia de  $C_m$  con el tiempo de inmersión, el aumento inicial de la capacidad se atribuye, fundamentalmente, a la absorción de agua por el ligante. No está aún demostrado si el ingreso de sales ejerce algún efecto.

Según Wormwell y Brasher<sup>14</sup>, el mayor valor de la capacidad diferencial de la doble capa eléctrica de la interfase acero desnudo/agua de mar ( $C_{dc} = 20 \cdot 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$ ) con respecto al obtenido para un recubrimiento orgánico ( $C_m = 10^{-12}$  a  $10^{-9} \text{ F cm}^{-2}$ ) se explica suponiendo que la magnitud de la misma por unidad de área está controlada por el espesor normal de la doble capa eléctrica y de cualquier película delgada de óxido u otro producto de reacción ( $10^{-8}$  a  $10^{-6} \text{ cm}$ ).  $C_{dc}$  podría alcanzar valores muy altos considerando las áreas reales (poros) muy pequeñas con respecto a la superficie aparente, y si estuviese en paralelo con  $C_m$ , la capacidad total medida ( $C_T$ ) resultaría alta. Si en cambio el "film" estuviese por debajo de la película orgánica, o sea en serie con ésta, su capacidad ( $C_{dc}$ ) no afectaría apreciablemente el valor medido de  $C_T$ .

Cuando las gráficas capacidad/tiempo muestran una marcada disminución después de varios días, la explicación más probable es que en las zonas donde la cubierta orgánica falla, la capacidad disminuye por el aumento del espesor de la capa de los productos de corrosión que se forman.

Si se emplean cubiertas de poco espesor, normalmente tiene lugar una rápida expansión del área de metal desnudo y, en consecuencia, un gran aumento de la capacidad. En cambio, con recubrimientos de mayor espesor, el incremento de las áreas descubiertas es, en principio, mucho más lento, pero se prolonga por largos períodos.

Generalmente, a tiempos de inmersión largos, el efecto de la capa de productos de corrosión de disminuir la capacidad en zonas de metal desnudo, es sobrepasado por el incremento de la capacidad debido al aumento del área desnuda. Si esta área crece lentamente

es posible que el aumento del espesor de la capa de productos de corrosión enmascare completamente el aumento de capacidad por el lento incremento del área desnuda.

La validez de esta interpretación para el cambio en los valores de capacidad, medidos en función de la relación entre la velocidad de crecimiento del espesor de la capa de productos de corrosión y la velocidad de incremento de la superficie metálica descubierta, podría confirmarse totalmente si se tienen en cuenta las medidas de permitividad realizadas en el laboratorio con todas las muestras ensayadas.

Tales medidas de permitividad o constante dieléctrica se efectuaron sobre la película seca y después de haber sido mantenida en humectación durante 30 días en agua de mar artificial. Según se observa en la Tabla II, no se ha detectado ningún cambio significativo en los resultados obtenidos por ambas medidas; por lo tanto es posible descartar que las variaciones en la capacidad de las diferentes películas observadas en la Fig. 3, puedan atribuirse a modificaciones de la constante dieléctrica de la membrana. En base a estos conceptos y a la evolución del potencial de corrosión (Fig. 1) y de  $R_m$  (Fig. 2), puede establecerse que en las muestras A, B, C, D y E, si bien el diferente espesor de las mismas es una variable importante a tener en cuenta en los resultados, no existe una correlación directa entre la magnitud de la capacidad medida y el espesor de la película orgánica.

Como consecuencia de lo expuesto, además del espesor de la membrana, hay otros factores a considerar, como la adhesión, la inercia química y la resistencia al agua y a la delaminación de cada formulación, que tienen una influencia directa sobre la relación espesor de la capa de herrumbre/crecimiento de área metálica descubierta.

Desde este punto de vista, entre las muestras A (85  $\mu\text{m}$ ) y B (96  $\mu\text{m}$ ), esta última se comportó mejor porque a su mayor espesor debe sumarse que el agregado de caucho clorado aumentó su inercia química y su resistencia al agua. Además, la comparación entre las muestras C (50  $\mu\text{m}$ ), D (45  $\mu\text{m}$ ) y E (65  $\mu\text{m}$ ), prueba que la D fue la mejor a pesar de su menor espesor, lo que se atribuye al notable mejoramiento de propiedades de la película del barniz oleorresinoso cuando se le incorpora caucho clorado en la relación 4/1 en peso (Tabla II).

El análisis por espectroscopía de IR de los ligantes empleados en este trabajo demostró la presencia de líneas de absorción características del anión sulfato en las formulaciones D y E sometidas al pasaje de corriente alterna. Como la concentración de caucho clorado en las restantes formulaciones es nula (A) o muy baja (B y C) y no se detectó en estos casos la presencia de sulfato, se deduce que la difusión de este anión desde el seno de la solución está, de alguna manera, relacionado con la presencia de este material polimérico o con la construcción de la película obtenida, no pudiendo por el momento darse una opinión firme al respecto.

Los estudios de difracción con rayos X de los productos de co-

rosión permiten establecer que las diferencias de composición de la película de los distintos ligantes no ejerce ninguna influencia en la estructura y composición química de las variedades de óxido férrico detectadas sobre la superficie del sustrato metálico. Esta consideración, concordante con las realizadas en un trabajo anteriormente publicado<sup>13</sup> demuestra que el tipo de cubierta sólo alteraría la cinética pero no el mecanismo de corrosión.

---

## CONCLUSIONES

---

Existe una muy buena correlación entre los valores de las propiedades eléctricas ( $R_m$ ,  $C_m$ ) de las películas orgánicas y el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) del sustrato metálico.

Los resultados cuantitativos obtenidos por vía electroquímica, referidos a la capacidad protectora de los diversos recubrimientos utilizados, fueron corroborados por la inspección visual de las probetas expuestas.

Se ha demostrado que la capacidad protectora de cada recubrimiento es función no sólo de su espesor, sino que también está íntimamente ligada a la inercia química de los componentes de la formulación. Puesto que se ha empleado el mismo plastificante en todas las muestras (con excepción del barniz A), dicha capacidad se vincula fundamentalmente con las características del ligante utilizado.

Las medidas de la constante dieléctrica de cada barniz, bajo la forma de película libre, seca o humectada, mostró que el valor de este parámetro es independiente del contenido de agua en la membrana. Se considera que tales resultados no son extrapolables al caso de películas soportadas, debido a las modificaciones que las interacciones metal-película introducen en sus propiedades físicas.

Se detectó una relación entre el pasaje de corriente eléctrica y el ingreso del anión sulfato a las matrices poliméricas con alto contenido de caucho clorado, cuyo mecanismo no ha podido ser establecido hasta el momento.

Se corroboraron resultados anteriores<sup>15</sup> según los cuales el tipo de ligante altera la cinética pero no el mecanismo de corrosión del sustrato metálico sobre el que ha sido aplicado.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- (1) Lowry, H. H., Kohman, G. T.- J. Phys. Chem., 31, 23 (1927).
- (2) Guruviah, S.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 53, 669 (1970).
- (3) Kittelberger, W. W., Elm, A. C.- Ind. Eng. Chem., 38, 7 (1946).
- (4) Di Sarli, A. R., Schwiderke, E. E.- A publicar.
- (5) Di Sarli, A. R., Toneguzzo, N. G., Podestá, J. J.- Proc. 6th. Int. Congress on Mar. Corrosion and Fouling, Athens, Greece, I, Marine Corrosion, 115 (1984).
- (6) Schwiderke, E. E., Di Sarli, A. R.- Análisis de datos de medidas de impedancia aplicadas al estudio de recubrimientos orgánicos. II Jornadas de Corrosión, Rosario, Argentina (1984).
- (7) Ritter, J. J., Kruger, J.- Surf. Sci., 96, 364 (1980).
- (8) Funke, W.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 46, 10 (1963).
- (9) Koheler, E. L.- J. Electrochem. Soc., 132, 1005 (1985).
- (10) Wolstenholme, J.- Corros. Sci., 13, 521 (1973).
- (11) Callow, L. M., Scantlebury, J. D.- J. Oil Col. Chem. Assoc, 64, 119 (1981).
- (12) Wormwell, F., Brasher, D. M.- J. Iron and Steel Inst., Feb., 151 (1950).
- (13) Szauer, T.- Prog. Org. Coat., 10, 157 (1982).

FUNDAMENTOS MATEMATICOS PARA EL CALCULO DE LA  
PERMEABILIDAD AL AGUA DE PELICULAS ORGANICAS  
SOPORTADAS POR UN SUSTRATO METALICO

E. E. SCHWIDERKE\* Y A. R. DI SARLI\*\*

\* Becario del CONICET en el INIFTA; Facultad de Ciencias Exactas,  
Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones.

\*\* CIDEPINT y Comisión de Investigaciones Científicas de la Provin-  
cia de Buenos Aires.



---

## SUMMARY\*

---

*It is described a mathematical method to establish the water permeability in organic coatings adhered to a metallic substrate. The equations used derived from the Fick's second law. Knowing that the dielectric constant of the membrane varies with the content of absorbed water, the permeability is calculated in base to the values of the dielectric capacitance that arise from the measurement of the impedance vector in function of the immersion time at a frequency of fixed excitation.*

*It is presented a calculus algorithm and through an application example, the details to take into consideration for warranting the confiability of the obtained results and the possibilities of the technique are discussed.*

---

\* Schwiderke, E. E. & Di Sarli, A. R.- Mathematical basis for the calculation of water permeability of organic films supported by a metallic substrate. CIDEPINT-Anales, 133, 2-1986.



---

## INTRODUCCION

---

Cuando se protege una superficie metálica con un recubrimiento orgánico es deseable, entre otras propiedades, que dicha cubierta tenga un elevado efecto barrera frente a diferentes especies agresivas (agua, oxígeno, iones, etc.). Se sabe<sup>1-4</sup> que el agua es la sustancia que más rápidamente difunde a través de la película; tras ella lo hace el oxígeno y los iones que pueden intervenir en la reacción electroquímica de corrosión del sustrato metálico. Asimismo se comprobó que el agua ejerce una influencia directa en la degradación de la membrana, favoreciendo la pérdida de adherencia, ampollamiento, etc.<sup>5-8</sup>.

Se han utilizado distintos métodos gravimétricos<sup>9-11</sup> para medir la permeabilidad al agua de películas orgánicas libres. Los mismos presentan el inconveniente de insumir un tiempo muy largo para llevar a cabo los ensayos en estado estacionario. Por otra parte, las películas libres no se comportan de igual manera que las adheridas a un sustrato metálico.

Como la capacidad dieléctrica de la membrana varía de acuerdo a la cantidad de agua que absorbió<sup>12</sup>, distintos autores<sup>13-15</sup> han usado esta propiedad para estudiar la permeabilidad al agua de películas orgánicas adheridas a una superficie conductora.

La capacidad de la membrana se obtiene a través de una medida del vector impedancia, teniendo en cuenta el circuito eléctrico equivalente para sistemas del tipo metal/película/electrolito<sup>16</sup>.

En este trabajo se analizan los fundamentos matemáticos que permitieron desarrollar un algoritmo de ajuste de los datos experimentales, que forma parte del sistema de procesamiento PERMEA. Los programas fueron escritos en BASIC, habiéndose utilizado una computadora Olivetti P 6060. El procedimiento descrito ha sido utilizado en trabajos anteriores<sup>17-18</sup>.

Asimismo, a través de un ejemplo de aplicación, se muestran las posibilidades del método y los detalles que deben tenerse en cuenta para garantizar la confiabilidad de los resultados obtenidos.

---

## FUNDAMENTOS MATEMATICOS

---

### EXPRESION MATEMATICA PARA LA PERMEABILIDAD DEL AGUA

Generalmente se considera que la absorción de líquidos en una

película orgánica puede describirse por la segunda ley de Fick. Como solución particular de esta ley, Carpenter<sup>19</sup> dedujo una ecuación que define la cantidad de agua absorbida en función del tiempo:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{8 D (Q_{\infty} - Q_0)}{E^2} e^{-\frac{\pi^2 D}{E^2} t} \quad (1)$$

donde:

- t tiempo que transcurre desde la inmersión del sistema "sustrato metálico/membrana" (en s)
- Q cantidad de agua absorbida por la membrana a t = t (en g)
- Q<sub>∞</sub> cantidad de agua absorbida por la membrana a t = ∞
- Q<sub>0</sub> cantidad de agua absorbida por la membrana a t = 0
- E espesor de la membrana (en cm)
- D coeficiente de difusión (en cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

Esta ecuación es válida para tiempos lo suficientemente grandes como para permitir desprestigiar los términos mayores de la serie que surge como solución de la segunda ley de Fick<sup>19</sup>.

La cantidad de agua absorbida se calcula por medio de la expresión:

$$Q = \rho V \phi \quad (2)$$

donde

- ρ densidad del agua (en g.cm<sup>-3</sup>)
- V volumen total de la membrana, es decir volumen de sólidos más volumen de poros (en cm<sup>3</sup>)
- φ fracción de volumen de agua en la membrana

Para calcular φ suponemos que V permanece constante a lo largo del ensayo. Esta hipótesis se sustenta en el hecho de que el agua que ingresa a la membrana por absorción va a los poros o huecos y paulatinamente va desplazando al aire contenido inicialmente en los mismos. Una vez que el agua ha saturado los poros comienza el hinchamiento de la membrana, pero esto ocurre a tiempos suficientemente grandes que se pueden considerar infinitos. Esta suposición es de gran importancia por cuanto es difícil medir la evolución de V a lo largo del tiempo.

Por consiguiente, se define:

$$\phi = \frac{\text{volumen de agua en la membrana}}{\text{volumen total de la membrana}} \quad (3)$$

En el trabajo de Holtzman<sup>15</sup> no se dio la definición de φ. Sin embargo, la expresión que utilizó para la cantidad de agua absorbida fue:

$$Q = \rho V \frac{\phi}{1 - \phi}$$

verificándose fácilmente que φ debe ser:

$$\phi = \frac{\text{volumen de agua}}{\text{volumen de agua} + \text{volumen de membrana}} \quad (3b)$$

En este caso el volumen total resulta de la adición lineal del volumen del recubrimiento y el volumen de agua. Como la cantidad de agua absorbida aumenta, también lo hará esta suma, lo cual es inconsistente con suponer que  $V$  no varía a lo largo del ensayo. Por otro lado,  $V$  no es solamente el volumen que ocupan los sólidos en el polímero, sino que también incluye el volumen de los espacios vacíos que existen en el mismo. Por este motivo, se toma como válido el hecho de que el agua penetre primeramente en los huecos y/o poros de la matriz de la cubierta para dar lugar, posteriormente, a una absorción acompañada de un hinchamiento de la membrana (aumento de  $V$ ) o acumulación de agua en la interfase metal/película<sup>20-21</sup>.

De todos modos, es necesario destacar que a bajos valores de  $\phi$  no existe una diferencia significativa entre los valores calculados con las ecuaciones (3) ó (3b), aunque en la práctica la ecuación (3) resultó la más adecuada.

Como la densidad  $\rho$  y el volumen  $V$  no cambian durante el ensayo, reemplazando (2) en (1) se tiene:

$$\rho V \frac{d\phi}{dt} = \frac{\rho V 8 D (Q_{\infty} - Q_0)}{E^2} e^{-\frac{\pi^2 D}{E^2} t} \quad (4)$$

La fracción volumétrica a tiempo cero se puede calcular con cierta aproximación una vez conocido  $\phi_{\infty}$ , haciendo:

$$\phi_0 = \phi_{\infty} HR_0$$

donde  $HR_0$  es la humedad relativa ambiente antes de la inmersión de la muestra en el electrolito. Sin embargo, en la práctica se recomienda llevar a condiciones experimentales tales que  $HR_0 = 0$ . De esta manera resulta:

$$\phi_0 = 0 \quad (5)$$

Además:

$$\phi_{\infty} = \frac{\text{volumen de agua a } t = \infty}{\text{volumen total de la membrana}} = \text{Solubilidad} = S \quad (6)$$

La fracción de volumen a tiempo  $t$  se calcula por medio de la ecuación de Bottcher<sup>22</sup>:

$$\phi = \frac{(\epsilon - \epsilon_0) (2\epsilon - \epsilon_H)}{3\epsilon(\epsilon_H - \epsilon_0)} \quad (7)$$

donde:

- $\epsilon_0$  permitividad de la membrana a tiempo cero
- $\epsilon$  permitividad de la membrana a tiempo  $t$
- $\epsilon_H$  permitividad del agua

Por otro lado, la constante dieléctrica puede calcularse a partir de la capacidad<sup>15</sup>:

$$\epsilon = \frac{C E}{0,06954 D^2} \quad (8)$$

donde:

- D diámetro de la muestra (en cm)
- C capacidad (en picofaradios =  $10^{-12}$  F)

A lo largo del ensayo, tanto el espesor E como el diámetro D son constantes. Entonces, reemplazando (8) en (7):

$$\phi = \frac{(C - C_0) (2 C + C_H)}{3 C (C_H - C_0)} \quad (9)$$

El valor de la capacidad a tiempo cero ( $C_0$ ) se calcula extrapolando la curva capacidad vs tiempo, a  $t = 0$ .

La capacidad del agua se calcula por la ecuación (8), ya que conociendo la constante dieléctrica del agua ( $\epsilon_H = 78,2$ ), resulta:

$$C_H = \frac{\epsilon_H D^2}{16 E} = 4,8875 \frac{D^2}{E} \quad (10)$$

Reemplazando (5) y (6) en (4) y tomando logaritmos:

$$\ln \frac{d\phi}{dt} = \underbrace{\ln \left\{ \frac{8 D S}{E^2} \right\}}_m - \underbrace{\frac{\pi^2 D}{E^2} t}_n = m + n t \quad (11)$$

Esta es la ecuación que se utiliza para el ajuste de datos y que nos da el valor de los parámetros m y n a partir de los cuales puede obtenerse el coeficiente  $\mathcal{D}$  y la solubilidad S.

La permeabilidad se define como el producto de la difusividad por la solubilidad. No obstante, usando la primera ley de Fick y suponiendo un gradiente de concentración máximo, se puede expresar la permeabilidad en unidades de flujo másico:

$$P = \frac{\mathcal{D} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) S (\text{adim.}) \rho (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})}{E (\text{cm})} \frac{3600 \cdot 24 (\text{s} \cdot \text{día}^{-1})}{10^4 (\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-2})}$$

y

$$P = 8,64 \frac{\mathcal{D} S \rho}{E} (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}) \quad (12)$$

## CALCULO DE LA CAPACIDAD

La capacidad que aparece en la ecuación (9) se calcula a partir de las medidas del vector impedancia. Para ello, a frecuencias suficientemente elevadas, se supone válido el modelo de circuito eléctrico equivalente de la Fig. 1<sup>16</sup>:

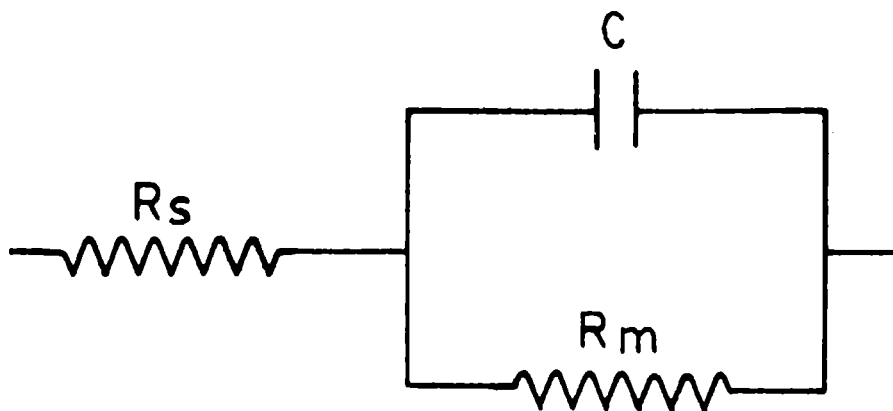


Figura 1.- Modelo de circuito eléctrico equivalente (simplificado) para un sistema metal/película/electrolito

En dicho circuito,

- $R_s$  resistencia de la solución
- $R_m$  resistencia de la membrana
- $C$  capacidad, ecuación (9)

Este modelo no es totalmente exacto ya que se comprobó que la capacidad  $C$  es función de la frecuencia de la señal<sup>16</sup>. Sin embargo en el presente método se pone énfasis en los resultados comparativos. Es entonces deseable que durante todos los ensayos se mantenga la misma frecuencia de excitación.

Los datos de entrada de los que se dispone son el módulo de impedancia  $|Z|$ , desfase  $\phi$  y frecuencia  $f$ , para cada tiempo  $t$ . Primeramente se hace:

Componente real impedancia:  $Z' = |Z| \cos \phi$

Componente imaginario de impedancia:  $Z'' = |Z| \sin \phi$

Frecuencia angular:  $\omega = 2 \pi f$

En relación al modelo de la Fig. 1, se tiene:

$$Z' - R_s = \frac{1/R_m}{1/R_m^2 + \omega^2 C^2}$$

$$Z'' = \frac{\omega C}{1/R_m^2 + \omega^2 C^2}$$

Combinando estas dos expresiones se tiene:

$$1/R_m = \frac{(Z' - R_s) \omega C}{Z''}$$

y reemplazando  $Z''$ :

$$Z'' = \frac{\omega C}{\left[ \frac{(Z' - R_s) \omega C}{Z''} \right]^2 + \omega^2 C^2}$$

$$\omega C \{ (Z' - R_s)^2 + Z''^2 \} = \frac{Z''^2}{Z''} \quad \cdot$$

$$C = \frac{Z''/\omega}{(Z' - R_s)^2 + Z''^2} \quad (13)$$

## TRATAMIENTOS NUMERICOS

La capacidad a tiempo cero  $C_0$  puede obtenerse por extrapolación gráfica de la curva  $C$  vs  $t$ . Para facilitar el cálculo, el tratamiento suministra un valor de  $C_0$  hallado por extrapolación numérica de un ajuste de segundo orden de los cuatro primeros puntos de dicha curva y cuya aceptación queda a criterio del operador.

Una vez obtenidos  $C_0$  y  $C_H$ , esta última de la ecuación (10), se calcula  $\phi$  por medio de la ecuación (9); para encontrar  $d\phi_i/dt$  se supone:

$$\phi_i = a + b t_i + c t_i^2 \quad (14)$$

Luego se hace un ajuste cuadrático entre  $\phi_{i-1}(t_{i-1})$ ,  $\phi_i(t_i)$  y  $\phi_{i+1}(t_{i+1})$ , para encontrar los coeficientes  $b$  y  $c$ , de donde:

$$\frac{d\phi_i}{dt} = b + 2 c t_i \quad (15)$$

Posteriormente se calcula  $\ln d\phi_i/dt$ ; eliminando aquellos puntos que no se encuentran sobre una recta, se hace el ajuste de la ecuación (11):

$$\ln \frac{d\phi_i}{dt} = m + n t$$

Conocidos  $m$  y  $n$ , el coeficiente de difusión es:

$$D = - \frac{n E^2}{\pi^2} \quad (16)$$

la solubilidad es:

$$S = \frac{\pi^2 e^m}{8n} \quad (17)$$

y la permeabilidad:

$$P = \frac{8,64 S D \rho}{E} \quad (18)$$

En la Fig. 2 se muestra el diagrama de bloques correspondiente a la secuencia de tratamientos descrita precedentemente. Cabe mencionar que, para conservar los datos correspondientes a un ensayo, se registran los pares de valores  $C_i$ ,  $t_i$  en archivos permanentes, bajo el encabezamiento de códigos que permita la identificación de la experiencia.

---

## EJEMPLO DE APLICACION Y DISCUSION DEL METODO

---

Para ejemplificar el funcionamiento del método descrito se presenta el tratamiento completo realizado sobre una muestra de barniz vinílico plastificado con fosfato de tricresilo. El sustrato utilizado estuvo constituido por acero naval y el electrolito por agua de mar artificial. La relación resina/plastificante de la formulación fue de 6/1, en peso. La forma de preparación de la muestra se describió en un trabajo anterior<sup>16</sup>.

La muestra (chapa metálica/barniz) fue colocada en un desecador durante un período de 24 horas, a los efectos de asegurarse que la fracción de volumen a tiempo cero ( $\phi_0$ ) resulte despreciable y por consiguiente válida la simplificación introducida por la ecuación (5).

El tiempo de inmersión ( $t$ ) se mide desde el momento en que se vierte el electrolito en la muestra. Como la atmósfera generalmente posee un contenido relativamente alto de humedad, podría producirse la absorción de agua en la membrana durante el período que media entre la extracción de la celda electroquímica del desecador y su llenado con el electrolito.

Para reducir al mínimo este efecto es conveniente que dicho lapso sea lo más pequeño posible.

El tiempo total de duración del ensayo por lo general no supe-

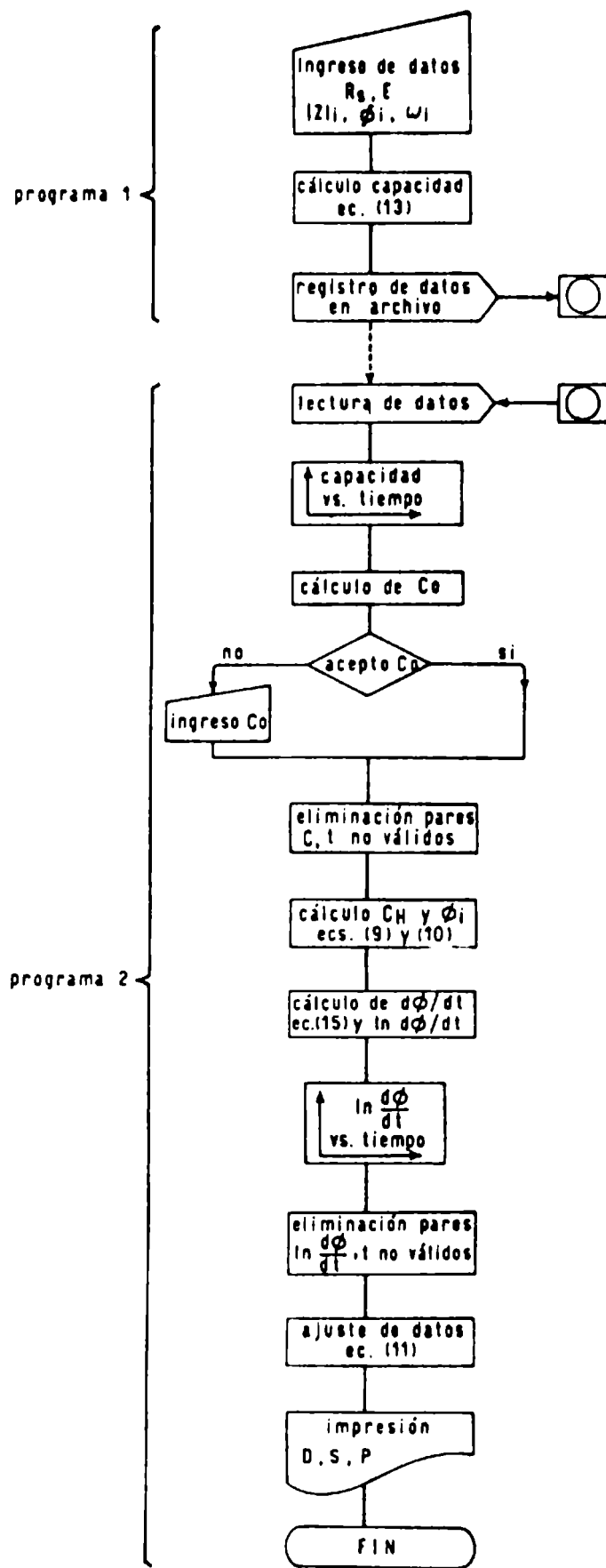
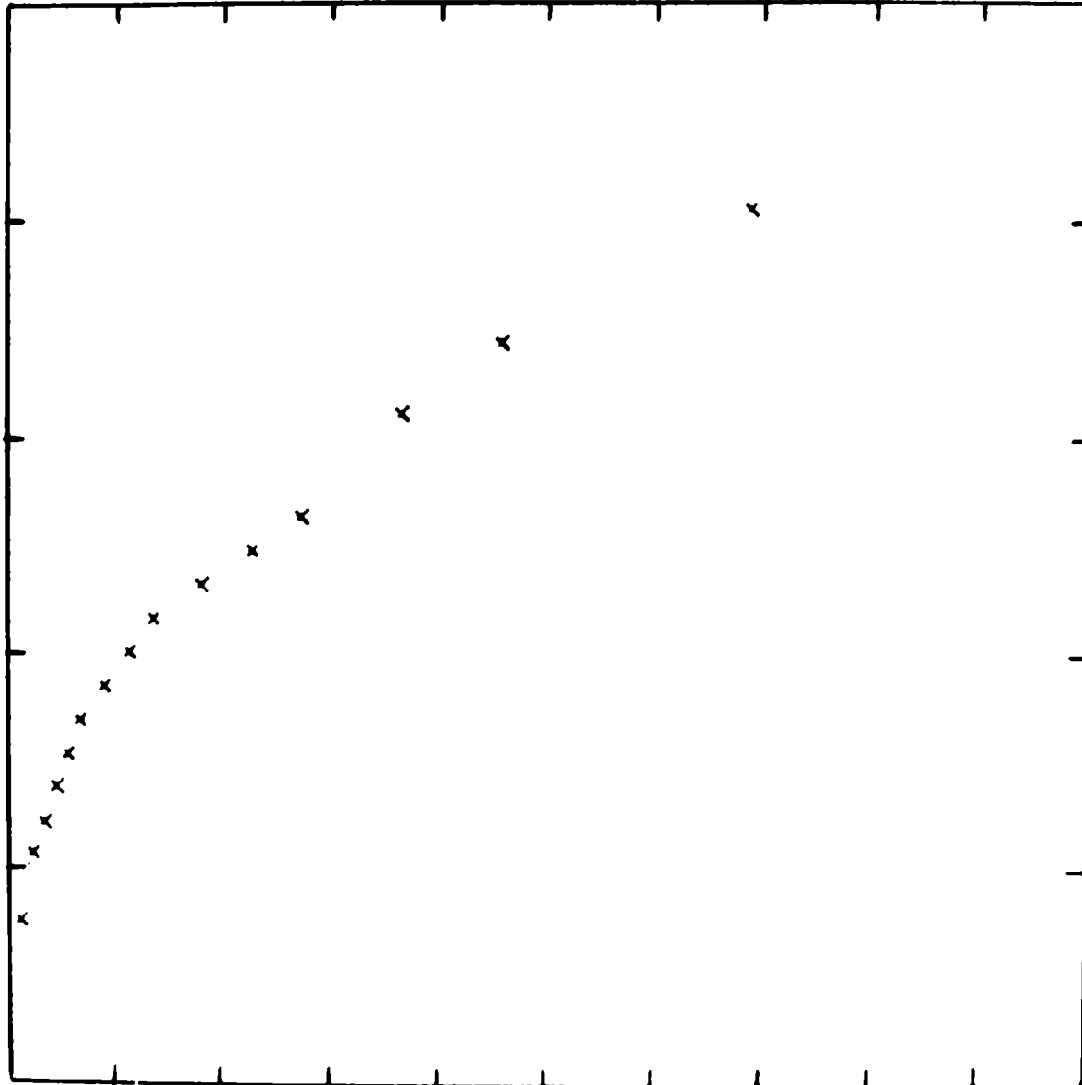


Fig. 2.- Diagrama de bloques simplificado de los tratamientos para obtener D, S y P

----- EXPERIENCIA 10 MUESTRA 7 -----  
 GRAFICA DE CAPACIDAD  
 T Min= 15 T Max= 1200 Y Min= 1938.14 Y Max= 2119.15  
 ABSCISA: X1= 0 Xf= 1300 inc= 130  
 ORDENADA: Y1= 1900 Yf= 2150 inc= 50



Cantidad de puntos validos: 16  
 No de Punto no valido  
 Capacidad a tiempo cero 1921.56 picrofarad

Figura 3

ra los 30 minutos (1800 s), siendo, en el caso del ejemplo, 1200 s.

No se toman valores a tiempos mayores porque prácticamente no se observa una evolución continua en la medida del vector impedancia, sino más bien valores aleatorios que probablemente estén relacionados con los reajustes que se producen en la membrana, debidos a la alta presión que ejerce el agua que ingresa<sup>23</sup>, así también porque su carácter fuertemente dieléctrico puede modificar las fuerzas intermoleculares de cohesión, al actuar como plastificante.

TABLA 1

Experiencia 10				Muestra: 7			
Espesor película				15 micrones			
Diámetro circular				4.2 cm			
Resistencia de la Solución:				12.2 ohm			
No Punto	T. inners.	I ZI	Phi	f (HZ)	RP (ohm)	C (PF)	
1	15	4098	86.1	20000	6.30E+04	1938	
2	30	4065	86.0	20000	6.09E+04	1953	
3	45	4049	85.8	20000	5.76E+04	1960	
4	60	4032	85.8	20000	5.74E+04	1969	
5	75	4016	85.7	20000	5.58E+04	1976	
6	90	4000	85.7	20000	5.56E+04	1984	
7	120	3984	85.6	20000	5.41E+04	1992	
8	150	3968	85.6	20000	5.39E+04	2000	
9	180	3953	85.6	20000	5.37E+04	2008	
10	240	3937	85.5	20000	5.22E+04	2016	
11	300	3922	85.5	20000	5.20E+04	2023	
12	360	3906	85.4	20000	5.07E+04	2031	
13	480	3861	85.4	20000	5.01E+04	2055	
14	600	3831	85.4	20000	4.97E+04	2071	
15	900	3774	85.3	20000	4.79E+04	2102	
16	1200	3745	85.4	20000	4.86E+04	2119	

Además, las diferencias entre puntos consecutivos son de por sí pequeñas, haciéndose menores a medida que transcurre el tiempo.

Lo expuesto precedentemente implica que la sensibilidad del instrumental empleado debe ser lo más elevada posible.

La Tabla I muestra un listado de las medidas del vector impedancia ( $|Z|$ ,  $\phi$ ,  $f$ ) sobre 16 puntos, a tiempos de inmersión crecientes. En el mismo listado se observan también los valores calculados de la capacidad de la cubierta orgánica.

La columna encabezada con  $R_p$  corresponde a la resistencia iónica, no descrita en este trabajo pues es un parámetro sin significación relevante para ensayos de medida de permeabilidad.

En la Fig. 3 se exhibe la gráfica de la capacidad ( $C$ ) en función del tiempo ( $t$ ). Se observa una discontinuidad de la curva alrededor de los 300 segundos. Esto se debe a que, en primera instancia, el agua permea por un fenómeno de difusión pura, posteriormente afectado por fuerzas mecánicas, debido a un reacomodamiento de la estructura de la membrana, a la acumulación de agua interfacial, etc.

El ajuste cuadrático sobre los cuatro primeros puntos dio un valor para la capacidad a tiempo cero igual a 1922,43 picofaradios que en este caso, como sucede en la mayoría de los ensayos, fue considerado como correcto. Para el cálculo de  $d\phi_i/dt$ , de acuerdo con la ecuación (15), no ha sido eliminado ninguno de los 16 puntos.

La gráfica de  $d\phi_i/dt$  vs  $t$  se muestra en la Fig. 4. Nuevamente se observa la discontinuidad antes mencionada alrededor de los 300 segundos. Para hacer el ajuste de la ecuación (11) se han eliminado los puntos 11, 12, 13 y 14, ya que los restantes siguen aproximadamente la evolución de una recta. Frecuentemente es necesario eliminar uno o más puntos iniciales debido a que el perfil de concentración de la membrana aún no permite la aplicación de la ecuación (1)<sup>19</sup>.

Posteriormente, a través de las ecuaciones (16), (17) y (18) se obtuvieron los siguientes valores:

$$\begin{aligned} \text{Difusividad:} & \quad 1,58 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\ \text{Solubilidad:} & \quad 0,025 \\ \text{Permeabilidad:} & \quad 2,28 \cdot 10^{-7} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{día}^{-1} \end{aligned}$$

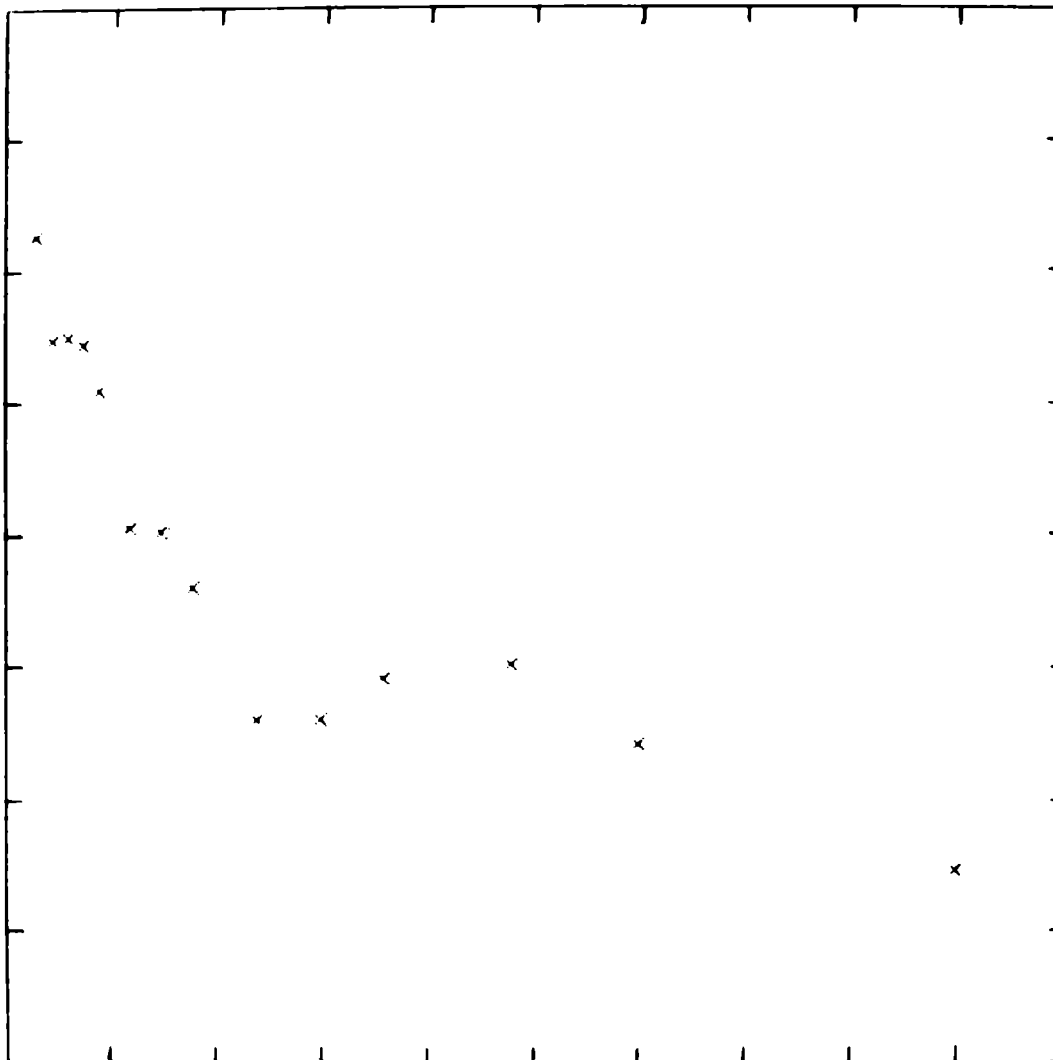
Si bien no se ha hecho un estudio explícito, conviene analizar someramente las posibles fuentes de error que pueden incidir en la sensibilidad del método.

En el cálculo de la difusividad aparece el espesor. Este es un parámetro que surge como un promedio de valores medidos sobre el área de la muestra. El error que se comete al medirlo puede ser significativo y trasladar su incidencia al cálculo de la difusividad, ya que el valor del espesor, de acuerdo con la ecuación (16), está

NO. 11.2873  
COEFICIA DE DERIVADA

LN MAX=-8.87229

OBJETIVO: XA=0 XE=1000 INC=100  
ORDENADA: YA=-12 YF=-8 INC=1.5



Cantidad de puntos validos: 14  
Puntos eliminados: 11 12 13 14  
Coeficiente de difusion: 1.5857600E-09 cm<sup>2</sup>/seg  
Solubilidad (adimensional): .0248753  
Permeabilidad: 2.2721043E-07 gr/m<sup>2</sup>/dia

---

elevado al cuadrado.

También las medidas del vector impedancia son relativamente imprecisas, pudiéndose observar fluctuaciones en la gráfica de  $C$  vs  $t$  y aún con mucho mayor énfasis en la gráfica  $d\phi_i/dt$  vs  $t$ . La incidencia de esta dispersión en el cálculo de los coeficientes  $D$  y  $S$  puede reducirse al mínimo disponiendo de la mayor cantidad posible de puntos experimentales (mejora por efecto estadístico). Por otra parte, la extrapolación de la capacidad a tiempo cero (cálculo de  $C_0$ ) es bastante imprecisa por diversos factores: variación muy grande de la capacidad a tiempos cortos, fluctuaciones iniciales en el instrumental

de medida o imposibilidad de medir a intervalos de tiempo muy corto cuando no se dispone de un registrador automático.

---

## CONCLUSIONES

---

1. El tratamiento numérico descrito agiliza el cálculo de los parámetros fisicoquímicos difusividad, solubilidad y permeabilidad al agua de películas orgánicas soportadas por sustratos metálicos. El valor de los mismos, determinado dentro de los primeros minutos de inmersión en un electrolito, sirve para tener una idea bastante aproximada del efecto barrera aportado por cada formulación y, en consecuencia, de su capacidad protectora a tiempos largos.

2. La base matemática utilizada en el método es formalmente correcta, reduciendo al mínimo los posibles errores de cálculo. No obstante, se pone énfasis en la importancia que tiene hacer una medida lo más exacta posible del espesor de la película, hacer lo más breve posible el tiempo de contacto de la película seca con el medio ambiente y disponer de un instrumental que permita la mayor exactitud posible en la medida del vector impedancia, ángulo de fase y tiempo al cual se realiza cada medida.

3. Se destaca que el aumento de datos obtenidos aumenta la exactitud de los resultados; esto se veía acentuado dejando de lado la toma manual de los mismos y empleando un registrador automático de la evolución de las medidas de impedancia.

4. Se hace notar la importancia de la correcta selección de los puntos sobre los que se ejecuta el ajuste, debiéndose tener en cuenta la limitación de la ecuación básica (1) a tiempos muy cortos y el comportamiento no exclusivamente difusional que se observa a tiempos muy grandes.

5. A pesar de las limitaciones mencionadas, el método demostró ser perfectamente válido cuando se desea comparar el comportamiento de diferentes formulaciones, ya que los valores obtenidos para los parámetros fisicoquímicos  $D$ ,  $S$  y  $P$  concordaron con los mencionados en la bibliografía<sup>24-25</sup>.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

(1) Maitland, C. C., Mayne J. E. O.- Of. Digest, 34 , 972 (1962).

- (2) Mc Sweeney, E. E.- *Of. Digest*, 37, 626 (1965).
- (3) Guruviah, S.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 53, 669 (1970).
- (4) Serafimovich, V. B., Mikhailovskii, Yu N.- *Zaschita Metallov*, 2, 737 (1966).
- (5) Brunt, N. A.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 47, 31 (1964).
- (6) Bierner, L.- *Farbe u. Lack*, 66, 93 (1960).
- (7) Bullet, T. R., Rudram, A. T. S.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 44, 787 (1961).
- (8) Prosser, J. L., Bullett, T. R.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 45, 836 (1962).
- (9) Leidheiser, H. Jr., Kendig, M. W.- *Corrosion*, 32, 69 (1976).
- (10) Brasher, D. M., Nurse, T. J.- *J. Appl. Chem.*, 9, 96 (1959).
- (11) Payne, H. F., Gardner, W. H.- *Ind. Eng. Chem.*, 2, 893 (1937).
- (12) Wormwell, F., Brasher, D. M.- *J. Iron & Steel Inst.*, Feb., 141 (1950).
- (13) Brasher, D. M., Kingsbury, A. H.- *J. Appl. Chem.*, 1, 62 (1954).
- (14) Gentles, J. K.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 46, 850 (1963).
- (15) Holtzman, K. A.- *J. Paint Technol.*, 43, 47 (1971).
- (16) Schwiderke, E. E., Di Sarli, A. R.- *Análisis de datos de medidas de impedancia aplicadas al estudio de recubrimientos orgánicos. CIDEPINT-Anales*, 55 (1986).
- (17) Di Sarli, A. R., Toneguzzo, N. G., Podestá, J. J.- *Proc. 6th. Int. Congress on Mar. Corrosion and Fouling, Athens, Greece. I. Marine Corrosion*, 115 (1984).
- (18) Schwiderke, E. E., Di Sarli, A. R., Podestá, J. J.- *Evaluación Electroquímica de barnices sanitarios mediante corriente alterna. CIDEPINT-Anales*, 27 (1986).
- (19) Carpenter, A. S.- *Trans. Faraday Soc.*, 43, 529 (1947).
- (20) Funke, W.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 46, 10 (1963).
- (21) Ritter, J. J., Kruger, J.- *Surf. Science*, 96, 364 (1980).
- (22) Looyenga, H.- *Physica*, 31, 401 (1965).
- (23) Alfrey, T., Gurnee, E. F., Lloyd, W. G.- *J. Polym. Sci.*, C 12, 249 (1966).
- (24) Blahník, R.- *Progr. in Org. Coatings*, 11, 353 (1983).
- (25) Corti, H., Fernández Prini, R.- *Progr. in Org. Coatings*, 10, 5 (1982).

ESTUDIO DE INTERACCIONES POLIMERO-SOLVENTE  
POR CROMATOGRAFIA GASEOSA  
SISTEMAS CONSTITUIDOS POR HIDROCARBUROS Y  
ALCOHOLES CON POLI (ACETATO DE VINILO)

R. C. CASTELLS\*, G. D. MAZZA\*\* Y E. L. ARANCIBIA\*\*\*

- \* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Cromatografía del CIDEPIINT.
- \*\* Becario de Iniciación del CONICET.
- \*\*\* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.



---

## SUMMARY\*

---

Specific retention volumes of ten hydrocarbons and twelve alcohols were measured at six temperatures within the range 120-150°C in gas-chromatographic columns containing poly (vinyl acetate) as stationary phase.

The influence of column temperature, carrier gas flow rate, sample size and polymer concentration in the packing on the retention behaviour was thoroughly studied.

The analysis of the data on the basis of a combination of Flory-Huggins and Hildebrand theories results in a polymer solubility parameter of  $8.76 \text{ (cal.cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$  at 132°C, and of  $10.09 \text{ (cal.cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$  at 25°C. The shortcomings of the theory and its application to technological problems are discussed.

\* Castells, R. C., Mazza, G. D. & Arancibia, E. L.- Study of polymer-solvent interactions by gas chromatography. Systems performed by hydrocarbons and alcohols with poly(vinyl acetate). CIDEPINT-Anales, 151, (2-1986).



---

## INTRODUCCION

---

Los polímeros han sido empleados como fases estacionarias desde los inicios de la cromatografía gaseosa<sup>1</sup> en razón de exhibir baja señal de base, lo que los hace especialmente adaptables al análisis a alta temperatura o con temperatura programada. Por otro lado, en los últimos años se ha producido un afianzamiento de la cromatografía como herramienta en estudios fisicoquímicos sobre bases muy sólidas<sup>2-3</sup>. La utilización de polímeros como fases estacionarias en este tipo de estudios, muy infelizmente designada "cromatografía inversa"<sup>4</sup>, ha posibilitado la determinación de grados de cristalinidad<sup>5-6</sup>, temperaturas de transición vítrea<sup>7-9</sup> y propiedades termodinámicas de soluciones a dilución infinita del solvente<sup>10-16</sup>.

La información así obtenida tiene importante aplicación en diversas industrias que hacen uso de polímeros, en especial en la de fabricación de pinturas. Los coeficientes de actividad de solventes en polímeros, medidos por cromatografía, por ejemplo, corresponden a la zona de concentraciones de interés en el estudio de secado de películas. También han existido esfuerzos tendientes a sistematizar datos de solubilidad, a los efectos de formular mezclas de solventes para recubrimientos. En este sentido, por su sencillez conceptual y por la disponibilidad de información, el enfoque basado en el empleo de parámetros de solubilidad ha sido el más difundido<sup>17-20</sup>. Los parámetros de solubilidad de solventes pueden calcularse a partir de datos de presión de vapor y de densidad<sup>21</sup>; como los polímeros no tienen presión de vapor apreciable, sus parámetros de solubilidad se han deducido de mediciones de hinchamiento<sup>22</sup>, solubilidad<sup>23</sup> o viscosidad<sup>24</sup>, o calculado por aplicación del principio de la aditividad de las contribuciones de grupos funcionales<sup>25</sup>. La cromatografía gaseosa suministra un método alternativo sumamente ventajoso para medir parámetros de solubilidad de sustancias muy escasamente volátiles<sup>12</sup>.

En el presente trabajo se estudia el comportamiento retentivo de 10 hidrocarburos y 12 alcoholes, en columnas que contienen poli (acetato de vinilo) (PVAc) como fase estacionaria. Este polímero fue estudiado por cromatografía gaseosa en anteriores oportunidades<sup>13,15,16</sup>, siempre frente a solutos de características muy disímiles, y se estimó adecuado un estudio sistemático frente a un número razonable de sustancias de una misma familia. Por otro lado, las publicaciones anteriores tampoco han justificado la significación termodinámica de sus resultados a través de un estudio metódico de la incidencia que sobre los mismos tienen una serie de variables experimentales (rango de temperaturas de trabajo, caudal de gas portador, tamaño de muestra, concentración de polímero en el relleno) y que constituye un requisito ineludible en el estudio de fases estacionarias poliméricas.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

Se utilizó PVAc de la firma Polyscience Inc.,  $\overline{M}_w = 500\ 000$ . Como soporte sólido se empleó Chromosorb W AW DMCS 60/80. Para preparar los rellenos, el polímero fue disuelto en el menor volumen de cloroformo que permitiera cubrir totalmente al soporte y el conjunto se llevó a seco con homogeneización periódica y a 50°C; finalmente permaneció 48 horas en estufa de vacío a 50°C. Se utilizaron tubos de acero inoxidable; la columna A tenía 150 cm de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro y contenía 1,930 g de relleno al 10,60 %. El resto de las columnas se construyó con tubo de 150 cm de longitud y 1/4 de pulgada de diámetro externo y contenían los siguientes rellenos: columna B, 9,879 g al 10,60 %; columna C, 10,591 g al 5,02 % y columna D, 11,458 g al 10,00 %. La lista de solutos estudiados puede consultarse en las Tablas III y IV; sus orígenes eran diversos, todos tenían una pureza superior al 99,5 % y se emplearon sin purificación previa.

Las mediciones se efectuaron con un cromatógrafo Hewlett-Packard 5880 A. Algunos ensayos previos se efectuaron con un detector de conductividad térmica, usando hidrógeno como gas portador, pero en el cómputo de los resultados finales sólo intervinieron datos obtenidos con el detector de ionización de llama de hidrógeno y nitrógeno como gas portador. Antes de ingresar al instrumento, el gas atravesaba trampas conteniendo óxido de silicio, tamiz molecular 5 A y un relleno comercial de metal activo depositado sobre partículas de cerámica. Su caudal se midió convencionalmente, con un caudalímetro de burbuja ubicado a la salida del detector; la presión de entrada a la columna ( $p_i$ ) se midió introduciendo a través del septum del inyector una aguja de jeringa micrométrica, que conectaba con un manómetro de mercurio de rama abierta. Los solutos se inyectaron con jeringas micrométricas, ya sea como vapores o como soluciones diluidas en un solvente adecuado. El inyector se operó a 180°C y los detectores a 200°C.

Los tiempos de retención ( $t_R$ ) se midieron por la técnica descrita al discutir los efectos del tamaño de muestra y los volúmenes de retención específicos ( $V_g^\circ$ ) se calcularon<sup>2</sup> aplicando la expresión:

$$V_g^\circ = j (F_f/w) (273,15/T_f) (t_R - t_o) (p_o - p_w)/p_o \quad (1)$$

en la que  $j = 2/3 \{ (p_i/p_o)^3 - 1 \} / \{ (p_i/p_o)^2 - 1 \}$ ;  $p_o$  representa la presión a la salida de la columna (atmosférica);  $F_f$  es el caudal medido a la presión ( $p_o$ ) y temperatura ( $T_f$  K) del caudalímetro;  $w$  es la masa de fase estacionaria contenida en la columna; y  $p_w$  es la presión de vapor del agua a  $T_f$ ;  $t_o$  es el tiempo muerto, que fue medido usando aire con el detector de conductividad térmica y metano con el detector de ionización.

---

## RESULTADOS Y DISCUSION

---

A temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , el polímero no es penetrado por las moléculas del soluto a menos que éstas sean capaces de interacciones particularmente intensas con la fase estacionaria; el único mecanismo retentivo en operación es adsorción sobre la interfase polímero-gas, y  $V_g^0$  cae exponencialmente con el aumento de la temperatura. En las cercanías de  $T_g$  se han dado las condiciones para que los segmentos de la cadena polimérica adquieran una libertad de movimientos tal que se hace posible la penetración de moléculas de soluto. Al aumentar la temperatura se producen incrementos en la difusividad que compensan en exceso la mayor presión de vapor del soluto, y se produce el fenómeno cromatográficamente inusual de crecimiento en  $V_g^0$  al elevarse la temperatura. Se llega así a una temperatura  $T^*$  a partir de la cual el polímero se comporta como un líquido verdadero y  $V_g^0$  vuelve a caer con posteriores aumentos de temperatura. Es sólo a partir de  $T^*$  que puede aplicarse la teoría cromatográfica para obtener información termodinámica. Temperaturas entre  $T_g$  y  $T^*$  corresponden a un estado de no-equilibrio en el que las moléculas de soluto penetran en el polímero pero su velocidad de difusión es tan baja que no llega a establecerse el equilibrio de distribución entre fase gaseosa y fase líquida. Los tiempos de retención en esta zona son fuertemente dependientes del caudal de gas portador y los picos tienen geometrías totalmente atípicas, privando de significado a cualquier medida de retención.

El PVAc tiene una temperatura de transición vítrea de alrededor de  $30^\circ\text{C}$ <sup>26</sup>. Utilizando la columna A, caudales de gas portador de  $10\text{-}20\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y con tetradecano como soluto de prueba, se realizó un estudio de retención en función de temperatura, comenzando a  $150^\circ\text{C}$  y disminuyendo de  $10$  en  $10^\circ\text{C}$ . Los primeros picos fueron simétricos, con tiempos de retención crecientes al disminuir la temperatura. A  $100^\circ\text{C}$  el pico ya era excesivamente ancho y con ligera asimetría; a  $90^\circ\text{C}$  era extremadamente ancho, con un máximo indefinido y un coleo acentuado que imposibilitaban cualquier medición significativa de retención. La probabilidad de que un hidrocarburo saturado se adsorba sensiblemente sobre un soporte silanizado es mínima y, por otro lado, la forma del pico coincidía con la calculada teóricamente<sup>27-28</sup> para procesos cromatográficos de no-equilibrio cuya etapa limitante es la de difusión en fase estacionaria. Como consecuencia de estas experiencias se decidió operar a temperaturas superiores a  $120^\circ\text{C}$ .

Con el fin de corroborar que los tiempos de retención medidos en el máximo de los picos corresponden a condiciones de equilibrio de distribución, se estudió el efecto del caudal sobre los volúmenes de retención específicos de seis hidrocarburos, utilizando la

TABLA I  
 INFLUENCIA DEL CAUDAL DE GAS PORTADOR SOBRE LOS VOLUMENES DE RETENCION  
 ESPECIFICOS ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) A  $130^\circ\text{C}$

Soluto	Caudal ( $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ )					
	10	20	30	40	50	60
Benceno.....	14,56	14,58	15,38	15,13	14,63	--
Tolueno.....	23,83	23,57	24,66	24,68	23,48	23,23
n-Octano.....	5,771	5,596	5,616	5,528	--	--
n-Nonano.....	9,008	8,987	9,523	9,541	9,010	--
n-Dodecano.....	--	38,400	38,580	38,493	37,020	38,320
n-Tetradecano.....	--	--	96,205	96,397	95,259	96,100

columna B a 130°C y a caudales entre 10 y 60 ml.min<sup>-1</sup>. Los resultados se incluyen en la Tabla I y evidencian una variación totalmente aleatoria.

Las primeras experiencias con alcoholes se efectuaron con la columna B y el detector de conductividad térmica. Muestras de 0,1-1 µL de soluciones al 5 % en un solvente adecuado originaban picos cuyos tiempos de retención crecían al disminuir el tamaño de muestra (coleo). La asimetría se hizo mayor al utilizar el detector de ionización, con tamaños de muestra uno o dos órdenes de magnitud menores. Comportamientos de este tipo, característicos de procesos de adsorción sobre el soporte con isotermas que se hacen no lineales a muy baja concentración de soluto, fueron observados por Martire y Riedl<sup>29</sup>, quienes constataron que aumentando el tamaño de muestra se llega a una región en que los picos se hacen simétricos y que incrementos aún mayores producen reaparición de la asimetría. Aparentemente con el primer aumento se alcanza la porción horizontal de una isoterma de adsorción de tipo Langmuir, donde el coeficiente de adsorción mantiene un valor constante y por lo tanto no se induce asimetría por adsorción. Si el proceso de disolución se mantiene dentro de la zona lineal (que es normalmente mucho más extensa que la zona lineal para adsorción) los picos resultantes son simétricos. La asimetría reaparece cuando el proceso de disolución escapa a su zona lineal y su signo dependerá del tipo de desviación con respecto a la ley de Raoult que presente el sistema soluto-fase estacionaria. Muestras de 0,1 a 0,5 µl daban lugar a picos prácticamente simétricos para los alcoholes estudiados; la asimetría se hacía nuevamente notoria cuando la cantidad inyectada llegaba a 1 µl. Los tiempos de retención obtenidos dentro de esa región se hacían totalmente independientes del tamaño de muestra cuando la ligera asimetría existente se corregía con la expresión propuesta por Conder y colaboradores<sup>30</sup>:

$$t_R = t_I + t_F - t_{m\acute{a}x} \quad (2)$$

donde  $t_I$  y  $t_F$  son los tiempos obtenidos en las intersecciones con la línea de base de las rectas tangentes al pico en los puntos de inflexión anterior y posterior, y  $t_{m\acute{a}x}$  es el tiempo de retención en el máximo.

Cuando la retención cromatográfica acontece por mecanismos simultáneos de disolución y de adsorción sobre la interfase gas-líquido, el volumen de retención específico varía al variar la concentración de fase estacionaria en el relleno. Distintas concentraciones de fase estacionaria distribuida sobre un sólido poroso resultan en distintos valores de área interfacial gas-líquido por unidad de volumen de líquido y, si hay adsorción sobre la interfase, esto trae aparejado valores diferentes de  $V_g^0$ . Para certificar que los datos de retención obtenidos se debían exclusivamente a disolución en el seno del polímero, se compararon los volúmenes de retención especí-

TABLA II

VOLUMENES DE RETENCION ESPECIFICOS ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) DE SOLUTOS REPRESENTATIVOS EN COLUMNAS CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE FASE ESTACIONARIA A  $150^\circ\text{C}$

Soluto	5,02 % peso/peso	10,62 % peso/peso
1-Propanol.....	11,86	12,10
2-Propanol.....	7,394	7,441
1-Butanol.....	18,72	19,16
1-Pentanol.....	28,73	28,76
2-Pentanol.....	16,29	16,80
n-Undecano.....	13,50	13,84
n-Dodecano.....	20,52	20,88
n-Tetradecano.....	46,68	46,20

ficos a  $150^\circ\text{C}$  en las columnas B y C, conteniendo rellenos con 10,60 y 5,02 %, respectivamente, de PVAc. Los resultados, presentados en la Tabla II, coinciden dentro del error experimental.

Fue recién al cabo de las experiencias descritas hasta este punto que se estuvo en condiciones de asignar significación termodinámica a los resultados cromatográficos. Los polímeros constituyen fases estacionarias con características muy especiales, derivadas fundamentalmente de procesos de transferencia de materia que pueden ocurrir a velocidades muy inferiores a las que caracterizan a fases convencionales, que han sido estudiadas en anteriores oportunidades con cierta liviandad.

Las medidas finales se efectuaron en la columna D para un total de 22 solutos a seis temperaturas igualmente espaciadas dentro del rango  $120-150^\circ\text{C}$  y utilizando caudales comprendidos entre 10 y  $60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Cada soluto fue inyectado no menos de cuatro veces a cada temperatura, en general en volúmenes distintos, de modo de verificar la independencia del tiempo de retención respecto del tamaño de muestra.

Los volúmenes de retención a  $132^\circ\text{C}$  se han reunido en la segunda columna de las tablas III y IV. Los calores de disolución,  $\Delta H_k^\circ$ , fueron calculados con la expresión:

$$\partial \ln V_g^\circ / \partial T = \Delta H_k^\circ / RT^2 \quad (3)$$

TABLA III  
PROPIEDADES TERMODINAMICAS PARA LA DISOLUCION DE HIDROCARBUROS EN PVAc A 132°C

Soluto	$V_g^\circ$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\Delta H_k^\circ$ ( $\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Omega_1^\infty$	$\chi_s$
n-Octano.....	5,638	5,97	32,51	0,381
n-Nonano.....	9,030	6,95	34,13	0,555
n-Decano.....	14,41	7,74	37,69	0,741
n-Undecano.....	22,96	8,80	41,78	0,889
n-Dodecano.....	35,95	9,58	47,30	1,055
n-Tetradecano.....	81,87	10,87	66,37	1,527
n-Hexadecano.....	197,6	12,25	87,54	1,740
Benceno.....	14,30	6,62	5,642	0,110
Tolueno.....	23,14	7,78	6,321	0,213
Etilbenceno.....	34,90	8,53	7,076	0,306

y corresponden al proceso de transferencia de un mol de soluto desde una fase gaseosa ideal a 1 atm. a una solución hipotética de fracción molar unitaria y con interacciones características de la solución infinitamente diluida<sup>31</sup>. Su precisión, calculada por métodos estadísticos convencionales<sup>32</sup> a partir de las desviaciones típicas de las pendientes obtenidas por cuadrados mínimos, oscila entre 1,5 y 4,2 % del respectivo valor  $\Delta H_k^\circ$ .

Los coeficientes de actividad a dilución infinita para concentraciones expresadas como fracciones en peso  $\Omega_1^\infty$ , se calcularon con la expresión de Patterson et al<sup>10</sup>:

$$\ln \Omega_1^\infty = \ln (273,15 R / p_1^\circ V_g^\circ M_1) - p_1^\circ (B_{11} - v_1) / RT \quad (4)$$

donde  $p_1^\circ$ ,  $M_1$  y  $v_1$  representan, respectivamente, la presión de vapor, el peso molecular y el volumen molar del soluto, y  $B_{11}$  es el segundo coeficiente del virial para las interacciones soluto-soluto en fase vapor.

Las presiones de vapor se calcularon por medio de la ecuación de Antoine. Para hidrocarburos se usaron los coeficientes compilados por Dreisbach<sup>33</sup> y para alcoholes se aplicaron los coeficientes citados por Riddick y Bunger<sup>34</sup> o los calculados por el método de Thompson<sup>33</sup> a partir de los datos experimentales reunidos por Jordan<sup>35</sup>. Las densidades de hidrocarburos a 120-150°C se calcularon por la ecuación de Rackett modificada, aplicando las constantes calculadas por Spencer<sup>36</sup>; para el cálculo de los volúmenes molares de alcoholes se empleó la correlación de Watson<sup>37</sup>.

Los segundos coeficientes del virial de los hidrocarburos se calcularon con la ecuación de estados correspondientes de Mc Glashan y Potter<sup>39</sup>, aplicando constantes críticas tabuladas<sup>38</sup>. El cálculo de coeficientes del virial para vapores capaces de asociarse por uniones de hidrógeno plantea un problema para el cual se han propuesto diversas soluciones<sup>40-42</sup>, con grados de arbitrariedad diversos y empleando parámetros de difícil acceso o inaccesibles. En la monografía de Dymond y Smith<sup>43</sup> figuran datos experimentales para dos alcoholes propílicos y cuatro alcoholes butílicos; a través de los puntos obtenidos al graficar para estos alcoholes la diferencia entre  $B_{11}/V_c$  y los tres primeros términos de la ecuación de Mc Glashan-Potter en función de  $(T/T_c)^{4,5}$  puede trazarse una recta por el origen con pendiente  $-0,345 + 0,040$ . Ante la carencia de un mayor número de datos experimentales o de una correlación confiable se adoptó el criterio de suponer que todos los otros alcoholes caen sobre dicha recta, utilizando su pendiente en conjunción con los tres primeros términos de la ecuación de McGlashan-Potter para el cálculo de los coeficientes del virial.

Obviamente, los errores en los valores de  $B_{11}$  pueden ser grandes; su incidencia sobre el valor de  $\Omega_1^\infty$ , en cambio, no lo es. Así, el coeficiente de actividad del isopropanol a 132°C, calculado por la ecuación (4), con  $B_{11} = -658 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  difiere del calculado

TABLA IV

PROPIEDADES TERMODINAMICAS PARA LA DISOLUCION DE ALCOHOLES EN PVAc A 132°C

Soluto	$V_g^\circ$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\Delta H_k^\circ$ ( $\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Omega_1^\circ$	$\chi$	$\chi_s$
1-Propanol .....	18,86	8,04	6,541	0,384	0,228
2-Propanol .....	11,08	7,50	6,923	0,403	0,392
1-Butanol .....	30,65	8,62	6,371	0,390	0,347
2-Metil-1-Propanol .....	24,13	8,72	5,959	0,305	0,304
2-Butanol .....	18,22	8,05	6,139	0,317	0,311
1-Pentanol .....	50,30	10,02	6,329	0,414	0,409
2-Pentanol .....	28,89	11,29	6,058	0,344	0,344
1-Hexanol .....	76,70	10,53	6,988	0,526	0,521
1-Heptanol .....	120,9	11,19	7,343	0,596	0,596
1-Octanol .....	188,6	11,86	7,950	0,688	0,679
1-Decanol .....	460,3	13,18	9,040	0,834	0,708
Ciclohexanol .....	111,7	10,60	5,177	0,432	0,287

desechando la no idealidad de la fase vapor en un 12 %. Errores del 20 y del 40 % en el valor asignado a  $B_{11}$  conducen, respectivamente, a diferencias de 2,2 y 4,2 % en los valores calculados para  $\Omega_1^\infty$ , y es necesario un error de 100 por ciento en  $B_{11}$  para incurrir en un error del mismo orden del que se comete en caso de no aplicar la corrección.

Las teorías mecano-estadísticas de soluciones de polímeros expresan la actividad de cada componente como el resultado de la contribución de una entropía de configuración o combinación y de una energía libre no configuracional o de interacción. Cuando la entropía configuracional se calcula según el modelo de mezclado atérmico de Flory-Huggins<sup>44</sup>, la energía libre molar parcial de exceso del solvente viene dada por la ecuación:

$$(\mu_1 - \mu_1^0) / RT = \ln (1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{v_1}{v_2}\right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \quad (5)$$

en la que  $\phi_2$  es la fracción volumétrica del polímero,  $v_1$  y  $v_2$  son los volúmenes molares de solvente y polímero, respectivamente, y  $\chi$  es conocido como parámetro de interacción. Los primeros dos términos de la ecuación (5) representan la contribución configuracional, y en el último se incluyen factores energéticos y componentes entrópicos no configuracionales. Por lo tanto  $\chi$  tiene las características de una energía libre y de hecho se le suele representar como la suma de una componente energética y una entrópica:

$$\chi = \chi_h + \chi_s \quad (6)$$

La combinación de las ecuaciones (4) y (5) permite el cálculo de  $\chi$  a partir de datos cromatográficos:

$$\chi = \ln (273,15 R v_2 / p_1^0 V_g^0 v_1) - 1 - p_1^0 (B_{11} - v_1) / RT \quad (7)$$

expresión en la que se ha despreciado  $v_1/v_2$  en relación con la unidad y en la que  $v_2$  es el volumen específico del polímero. Los valores de  $\chi$  para nuestros sistemas a 132°C, calculados usando el valor de  $v_2$  de bibliografía<sup>26</sup>, se han reunido en la quinta columna de las Tablas III y IV. Tanto la evidencia experimental como la teórica indican que  $\chi$  varía con la concentración; por lo tanto los valores obtenidos por cromatografía diferirán de los medidos a concentraciones finitas.

Las teorías más avanzadas de soluciones de polímeros, como la teoría de estados correspondientes de Prigogine y colaboradores<sup>45</sup> y la teoría de la ecuación de estado de Flory<sup>46</sup>, atribuyen un significado físico definido al componente no combinatorial de la energía libre de exceso. Las expresiones finales son excesivamente complejas y para algunos de los parámetros de componentes puros requeridos no se dispone de datos suficientemente precisos (p. ej. coeficientes de compresibilidad isotérmica). No es de extrañar entonces que, especialmente en aplicaciones tecnológicas, se haya apelado a calcular el componente energético con una expresión obtenida al combinar la teoría de Flory-Huggins con la teoría de soluciones regulares de Hilde-

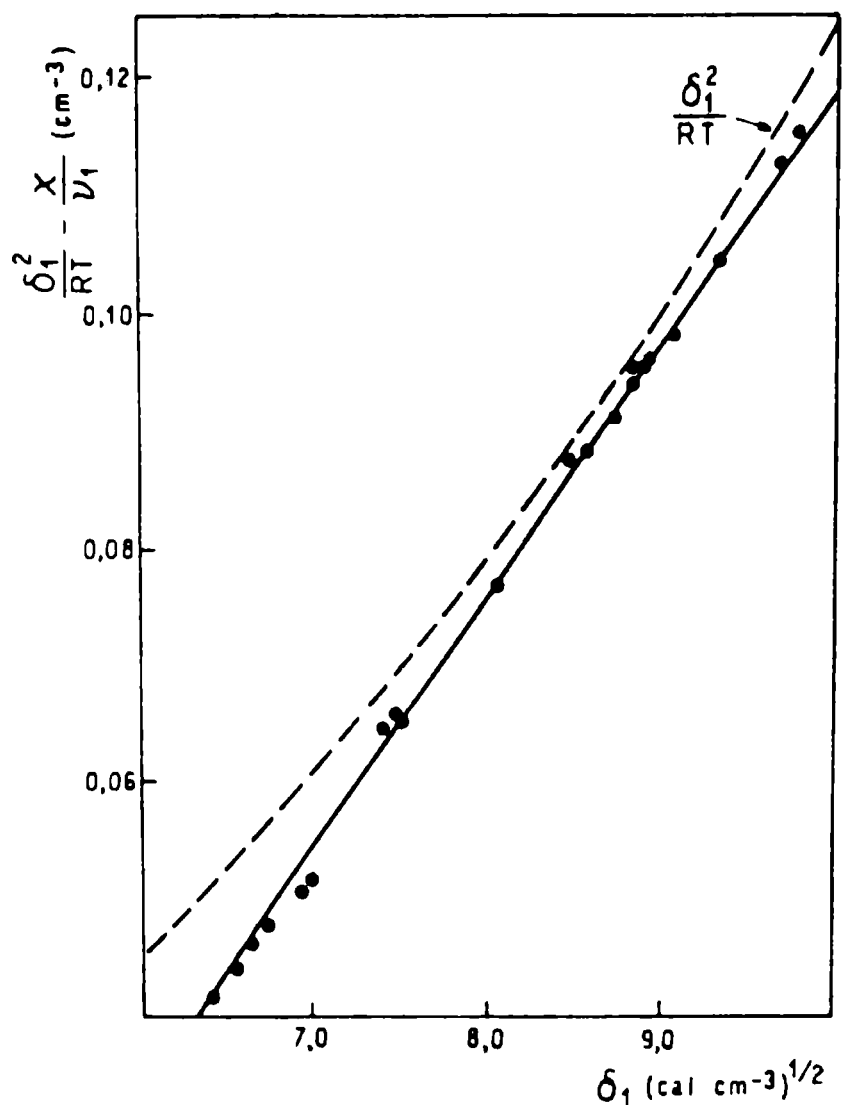


Fig. 1.- Estimación del parámetro de solubilidad del PVAc ( $\delta_2$ ) a partir de los datos experimentales de  $\chi$

brand<sup>47</sup>:

$$\chi_h = \nu_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT \quad (8)$$

donde  $\delta_1$  y  $\delta_2$  representan al parámetro de solubilidad de solvente y polímero, respectivamente. La ecuación (8) suele combinarse con la suposición de que  $\chi_s$  es una constante para un sistema dado, con un valor comprendido entre 0,2 y 0,4<sup>22</sup>.

Siguiendo una antigua propuesta de Bristow y Watson<sup>37</sup>, Guillet y colaboradores combinaron las ecuaciones (6) y (8) para obtener la expresión:

$$\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi}{\nu_1} = \left\{ \frac{2 \delta_2}{RT} \right\} \delta_1 - \frac{\delta_2^2}{RT} - \frac{\chi_s}{\nu_1} \quad (9)$$

Como  $\chi_s/\nu_1$  será en general despreciable en comparación con  $\delta_2^2/RT$ , un gráfico del término de la izquierda del signo de la igualdad en función de  $\delta_1$  será una recta de pendiente  $2 \delta_2/RT$ , a partir de la cual podrá calcularse el parámetro de solubilidad del polímero,  $\delta_2$ . La ecuación (9) ha sido utilizada con datos de  $\chi$  obtenidos por cromatografía gaseosa en diversas oportunidades<sup>12-16</sup>. En todos los casos se obtuvieron rectas con excelentes

coeficientes de correlación, a pesar de haberse utilizado solutos pertenecientes a muy diferentes familias químicas. Este comportamiento ha sido en general interpretado como una prueba de la validez de la teoría en que se fundamenta el análisis.

En la Fig. 1 se han representado los datos obtenidos experimentalmente a 132°C de acuerdo con la ecuación (9). Los parámetros de solubilidad  $\delta_1$  se calcularon en la forma descrita por Hoy<sup>21</sup>, aplicando la ecuación de Haggemacher, a partir de los coeficientes de la ecuación de Antoine, de las constantes críticas y de los valores de densidad. El resultado es una recta con coeficiente de correlación 0,9991, a partir de cuya pendiente se calcula  $\delta_2 = 8,76 \pm 0,08(\text{cal.cm}^{-3})^{1/2}$ , en excelente coincidencia con los valores 8,68 y 8,65, interpolados de los resultados de Prausnitz<sup>15</sup> y de Guillet<sup>13</sup> respectivamente. Cálculos semejantes al descrito, realizados con los datos experimentales obtenidos en el laboratorio a otras temperaturas permiten expresar la dependencia de  $\delta_2$  respecto de la temperatura  $t$  (°C) por la ecuación  $\delta_2 = 10,395 - 0,0123 t$ , con un coeficiente de correlación 0,998. La extrapolación a 25°C resulta en el valor

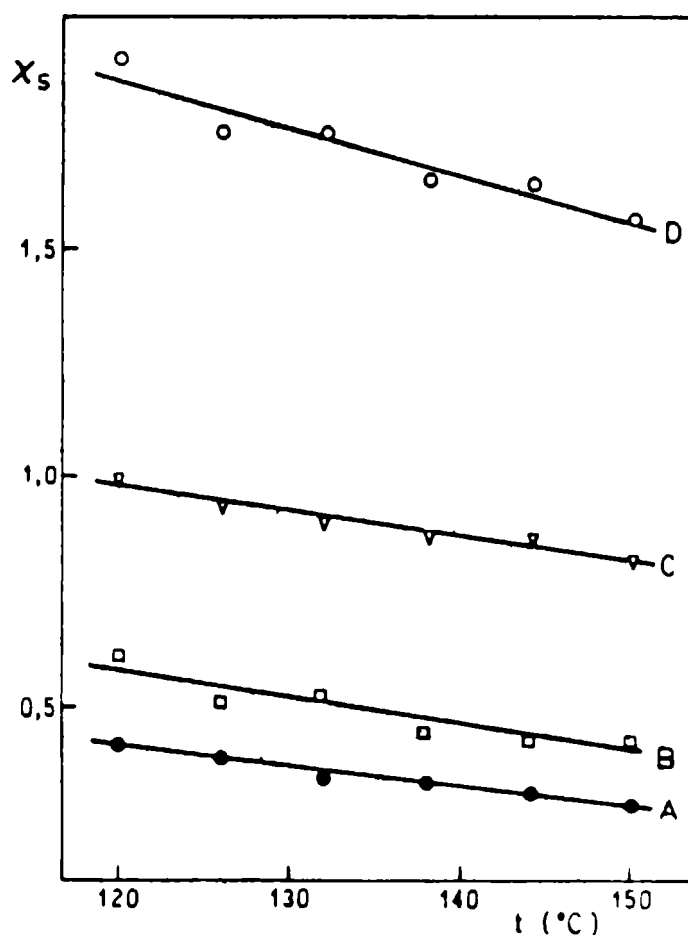


Fig. 2

Variación con la temperatura del componente entrópico del parámetro de interacción ( $x_s$ ) de varios solutos con PVAc: A, n-butanol; B-n-hexanol; C, n-undecano; D, n-tetradecano

$\delta_2 = 10,09 \text{ (cal.cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$  en coincidencia con el resultado obtenido por Fernández-Berridi<sup>16</sup> y ligeramente distinto al valor 10,3 informado por Guillet y colaboradores<sup>13</sup>.

La excelente correlación observada en la Fig. 1 y en gráficos semejantes de otros trabajos no es en sí sorprendente, y menos aún una prueba irrefutable de la teoría en que se basan y que es, por otro lado, bastante rudimentaria. De acuerdo con una propuesta original de Bristow y Watson<sup>22</sup> se ha representado en la Fig. 1 con una línea punteada la función  $\delta_1^2/RT$ , o sea la situación imperante para  $X = 0$ . El resultado es una sección de parábola, bastante próxima a la recta original y con pendiente igual a la de esta última para  $\delta_1 = \delta_2$ ; la introducción de los valores experimentales de  $X$  simplemente acerca los puntos a la recta, en especial en los valores extremos del espectro de valores de  $\delta_1$  que ha sido barrido.

El valor obtenido para  $\delta_2$  fue empleado en conjunción con las ecuaciones (6) y (8) para calcular  $X_S$ . Los resultados a 132°C se han reunido en la última columna de las Tablas III y IV y evidencian que  $X_S$  puede escapar holgadamente del rango 0,2 - 0,4, en especial para n-alcenos, que son "no solventes" del PVAc. Tanto para hidrocarburos como para alcoholes  $X_S$  crece al aumentar el tamaño molecular y, lo que es más importante y va en detrimento de la fundamentación teórica, su valor muestra una evidente tendencia a caer al aumentar la temperatura, como puede constatarse para un grupo de solutos representativos en la Fig. 2.

Resumiendo, la combinación de las teorías de Flory-Huggings y de Hildebrand y su aplicación al análisis de datos cromatográficos permiten el cálculo del parámetro de interacción a dilución infinita. Obviamente, no es posible deducir, a partir de esta información, la variación de  $X$  con la composición de la solución. Esta limitación, unida a la incertidumbre respecto del valor de  $X_S$ , tornan sumamente dudosa la aplicabilidad de esta aproximación al cálculo de propiedades termodinámicas. Los parámetros de solubilidad calculados para los polímeros, sin embargo, seguirán siendo de gran ayuda en aplicaciones técnicas cuando sean usados en la forma propuesta por Burrell<sup>17,23</sup> y Hansen<sup>48</sup> en la formulación de mezclas de solventes.

#### AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen la contribución económica de la Comisión de Investigaciones Científica de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), que patrocinan las actividades del CIDEPIINT.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- (1) Tenney, H. M.- *Anal. Chem.*, **30**, 2 (1958).
- (2) Laub, R. J., Pecsok, R. L.- *Physicochemical Applications of Gas Chromatography*. J. Wiley & Sons, New York (1978).
- (3) Conder, J. R., Young, C. L.- *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*, J. Wiley & Sons, New York (1979).
- (4) Guillet, J. E.- In "New Developments in Gas Chromatography", J. H. Purnell, Ed., pg. 187. J. Wiley & Sons, New York (1973).
- (5) Guillet, J. E., Stein, A. M.- *Macromolecules*, **3**, 102 (1970).
- (6) Braun, J. M., Guillet, J. E.- *Macromolecules*, **10**, 101 (1977).
- (7) Lavoie, A., Guillet, J. E.- *Macromolecules*, **2**, 443 (1969).
- (8) Desphande, D. D., Tyagi, O. S.- *Macromolecules*, **11**, 746 (1978).
- (9) Inui, T., Murakami, Y., Suzuki, T., Yamada, O., Takegami, Y.- *Macromolecules*, **17**, 195 (1984).
- (10) Patterson, D., Tewari, Y. B., Schreiber, H. P., Guillet, J. E.- *Macromolecules*, **4**, 356 (1971).
- (11) Di Paola-Baranyi, G., Braun, J. M., Guillet, J. E.- *Macromolecules*, **11**, 224 (1978).
- (12) Di Paola-Baranyi, Guillet, J. E.- *Macromolecules*, **11**, 228 (1978).
- (13) Di Paola-Baranyi, G., Guillet, J. E., Klein, K., Jeberien, H.E.- *J. Chromatogr.*, **166**, 349 (1978).
- (14) Ito, K., Guillet, J. E.- *Macromolecules*, **12**, 1163 (1979).
- (15) Merk, W., Lichtenthaler, R. N., Prausnitz, J. M.- *J. Phys. Chem.*, **84**, 1694 (1980).
- (16) Fernández-Berridi, J. M., Guzmán, G. M., Elorza, J. M., Garijo, L.- *Eur. Polym. J.*, **19**, 445 (1983).
- (17) Burrell, H.- *J. Paint Technol.*, **40** (520), 197 (1968).
- (18) Gardon, J. L.- *Progr. Org. Coat.*, **5**, 1 (1977).
- (19) Patton, T. C.- *Paint Flow and Pigment Dispersion*, Cap. 14, J. Wiley & Sons, New York (1979).
- (20) Tortorello, A. J., Kinsella, M. A.- *J. Coat. Technol.*, **55**(696), 99 (1983).
- (21) Hoy, K. L.- *J. Paint Technol.*, **42** (549), 76 (1970).
- (22) Bristow, G. M., Watson, W. F.- *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1731 (1958).
- (23) Burrell, H.- En "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 12, pg. 618, J. Wiley & Sons, New York (1970).
- (24) Huglin, M. B., Pass, D. J.- *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 473 (1968).
- (25) Small, P. A., *J. Appl. Chem.*, **3**, 71 (1953).
- (26) *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 15, pg.618, Wiley-Interscience, New York (1971).
- (27) Gray, D. G., Guillet, J. E.- *Macromolecules*, **7**, 244 (1974).
- (28) Courval, G. J., Gray, D. G.- *Can. J. Chem.*, **54**, 3496 (1976).
- (29) Martire, D. E., Riedl, P.- *J. Phys. Chem.*, **72**, 3478 (1968).
- (30) Conder, J. R., Rees, G. J., McHale, S.- *J. Chromatogr.*, **255**, 1 (1983).

- (31) Meyer, E. F.- J. Chem. Educ., 50, 191 (1973).
- (32) Spiridinov, V. P., Lopatkin, A. A.- Tratamiento Matemático de Datos Fisicoquímicos, Cap. VI, Mir, Moscú (1973).
- (33) Dreisbach, R. R.- Advan. Chem. Ser., 15 (1955); 22 (1959); 29 (1961).
- (34) Riddick, J. A., Bunger, W. B.- Organic Solvents, 3rd. ed., Wiley-Interscience, New York (1970).
- (35) Jordan, T. E.- Vapor Pressure of Organic Compounds. Interscience, New York (1954).
- (36) Spencer, C. F., Adler, S. B.- J. Chem. Eng. Data, 23, 83 (1978).
- (37) Watson, K. M.- Ind. Eng. Chem., 35, 398 (1943).
- (38) McGlashan, M. L., Potter, B.- Proc. Roy. Soc. A., 267, 478 (1962).
- (39) Kudchadker, A. P., Alani, G. H., Zwolinski, B. J.- Chem. Rev., 68, 659 (1968).
- (40) Black, C.- Ind. Eng. Chem., 50, 391 (1958).
- (41) O'Connell, J. P., Prausnitz, J. M.- Ind. Eng. Chem., Prod. Res. & Develop., 6, 245 (1967).
- (42) Lambert, J. D.- Disc. Faraday Soc., 15, 226 (1953).
- (43) Dymond, J. D., Smith, E. B.- The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures, Clarendon Press, Oxford (1980).
- (44) Flory, P. J.- Principles of Polymer Chemistry. Cap. XII, Cornell University Press, Ithaca (1953).
- (45) Prigogine, I. (con la colaboración de Bellemans, A. y Mathot, V.)- The Molecular Theory of Solutions. North Holland Publ. Co., Amsterdam (1957).
- (46) Flory, P. J.- J. Am. Chem. Soc., 87, 1833 (1965).
- (47) Hildebrand, J. H.- The solubility of Nonelectrolytes, 3rd. ed., Reinhold, New York (1950).
- (48) Hansen, C. and Beerbower, A.- En "Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology", 2a. ed., Vol. Suplem., pg. 889, J. Wiley, New York (1971).



APLICACION DE TECNICAS CON CORRIENTE ALTERNADA PARA  
LA EVALUACION DE LIGANTES PARA PINTURAS ANTICORROSIVAS

III. INFLUENCIA DEL ESPESOR DE PELICULA

A. R. DI SARLI\*, E. SCHWIDERKE\*\* Y J. J. PODESTA\*\*\*

- \* CIDEPINT y Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC).
- \*\* Becario del CONICET en el INIFTA; Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones.
- \*\*\* Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, INIFTA (UNLP-CONICET-CIC) y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.



---

## SUMMARY\*

---

The thickness influence of different varnishes employed in anticorrosive paints formulation, with regard to its protective behaviour in a naval steel/organic coating/artificial sea water system, was studied.

Corrosion potential and impedance measurements were carried out as a function of the immersion time. Test was performed along 210 days.

Seven formulations based in chlorinated rubber or in mixtures of a phenolic varnish (pure phenolic resin and tung oil copolymerized) and chlorinated rubber in different ratios, and using different plasticizers, were tested.

Experimental plates were prepared with naval steel (SAE 1020) and different coats were applied. Organic film thicknesses from 55 to 270  $\mu\text{m}$  were obtained.

Results obtained showed that most of the samples have good dielectric and barrier properties in contact with the electrolyte. Corrosion potential changes were associated to monotonous variations in the impedance spectrum.

Even samples with film thicknesses lesser than 100  $\mu\text{m}$  showed an efficient behaviour, except when tricresyl phosphate was used as plasticizer.

No linear relationship was found between  $R_m$  and  $C_m$  values and the membrane thickness.

The visual inspection of samples at the end of the test showed the necessity to obtain a film of uniform chemical composition and thickness, to avoid the possibility of localized corrosion in the steel plates.

---

\* Di Sarli, A. R., Schwiderke, E. and Podestá, J. J.- Application of techniques with AC in the evaluation of binders for anticorrosive coatings. III. Influence of film thickness. CIDEPINT-Anales, 171, 2-1986.



---

## INTRODUCCION

---

En trabajos previos<sup>1-2</sup> se estudiaron varios factores concernientes al comportamiento de formulaciones de ligantes empleados en la fabricación de pinturas anticorrosivas. Los resultados obtenidos por medio de la respuesta de la impedancia y del potencial de corrosión en sistemas acero naval/recubrimiento orgánico/agua de mar artificial en función del tiempo de inmersión, permitieron extraer conclusiones respecto de la influencia del tipo de plastificante<sup>1</sup> y de la influencia de la composición química<sup>2</sup>.

Las películas delgadas son susceptibles de presentar defectos o poros en su estructura, que facilitan la rápida llegada del electrolito hasta la superficie metálica que actúa como soporte de las mismas<sup>3</sup>. Los bajos valores de impedancia asociados con estas discontinuidades originan fenómenos de corrosión, concentrados en pequeñas áreas del sustrato metálico sujetas a un ataque preferencial, con una relación áreas catódicas/áreas anódicas muy grande. La susceptibilidad de un recubrimiento a estos defectos puede reducirse por la aplicación de capas sucesivas, incrementando el espesor hasta que el mismo sea compatible con la agresividad del medio al que estará expuesto. Un mayor espesor de película, sin aumentar excesivamente el número de capas (lo que resulta antieconómico desde el punto de vista de mano de obra de aplicación), puede lograrse utilizando productos tixotrópicos (high build systems).

En el presente trabajo se estudió la influencia del espesor de película ( $d$ ) sobre la evolución de los parámetros eléctricos resistencia ( $R_m$ ) y capacidad de la membrana ( $C_m$ ) y del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) del sistema sustrato metálico/cubierta orgánica/medio agresivo, en función del tiempo de inmersión. La importancia de estos parámetros radica en que los mismos están íntimamente ligados con la capacidad protectora aportada por el recubrimiento empleado.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

La preparación de las muestras con diferentes cubiertas, las técnicas de medida empleadas y el tratamiento de los datos fueron descritos en los trabajos previos citados más arriba. La única diferencia en este caso fue el empleo de extendidos sucesivos de los diferentes productos, para alcanzar el espesor deseado, con perfo-

TABLA I

CARACTERISTICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS ENSAYADOS

Composición (g/100 g)	Tipo de membrana	Espesor promedio (µm)
Caucho clorado 20 cP..... 52	A	100
Parafina clorada 42 %..... 22	B	180
Tolueno..... 26	C	190
Caucho clorado 20 cP..... 52	D	70
Fosfato de tricresilo..... 22	E	90
Tolueno..... 26	F	140
	G	250
Caucho clorado 20 cP..... 52	H	75
Difenilo clorado 54 %..... 22	I	80
Tolueno..... 26	J	90
	K	95
Barniz de resina fenólica pura- aceite de tung (relación 2/1).. 79,9	L	55
Tolueno..... 20,1	M	110
	N	140
	R	150
Barniz fenólico (80 % de sólidos)..... 63,8	O	70
Caucho clorado 20 cP..... 17,0	P	110
Parafina clorada 42 %..... 7,2	Q	150
Tolueno..... 12	R	270
Barniz fenólico (80 % de sólidos)..... 54,6	S	70
Caucho clorado 20 cP..... 21,9	T	85
Parafina clorada 42 %..... 9,4	U	105
Tolueno..... 14,1	V	240
Barniz fenólico (80 % de sólidos)..... 38,6	W	70
Caucho clorado 20 cP..... 30,9	X	95
Parafina clorada 42 %..... 13,3	Y	120
Tolueno..... 17,2	Z	180

dos de secado entre capa y capa de siete días. Para evitar la posible incorporación de materiales contaminantes (particularmente polvo atmosférico) sobre las superficies barnizadas, las probetas, durante el secado, se colocaron en un recipiente cerrado a temperatura ambiente.

El sustrato empleado fue acero naval SAE 1020, y como electrolito se utilizó agua de mar artificial preparada según norma ASTM-D-1141/75.

En la Tabla I se resumen la composición química y los espesores obtenidos con las diferentes formulaciones ensayadas.

El tiempo de inmersión total fue de 210 días. Las medidas con técnicas electroquímicas, complementadas con inspección visual de las probetas, se realizaron a distintos intervalos de tiempo. Los ensayos se efectuaron por duplicado.

---

## RESULTADOS

---

### MEDIDAS DEL POTENCIAL DE CORROSIÓN ( $E_{corr}$ ) E INSPECCION VISUAL

Los resultados de las medidas del potencial de corrosión en cada una de las probetas, se muestran en la Tabla II y aparecen representados en la Fig. 1. En ésta, los puntos sobre la abscisa corresponden a estados no estacionarios. Debido a la inestabilidad de este parámetro termodinámico, el tiempo al cual fue posible su medición varió considerablemente para cada muestra, existiendo casos, fundamentalmente para las muestras con alto espesor de película (G, Fig. 1, y Ñ, Q, R, V y Z, Tabla II) en los que tal imposibilidad se prolongó a lo largo de todo el ensayo (210 días), por ser la impedancia de las muestras superior a la del instrumento de medida. Otras muestras (F, Fig. 1), y A, C, H, J, K, L, M, N, O, P, S, T, U, W, X e Y, Tabla II), permitieron lecturas alternadas del potencial de corrosión con valores, en general, por encima de  $-0,3$  V/ECS. Excepto la muestra A, en todas estas probetas la inspección visual determinó la ausencia de productos de corrosión. Debe sumarse a ellas la probeta B (Tabla II), cuyo potencial de corrosión se mantuvo oscilando entre los valores extremos  $-0,355$  y  $-0,203$  V/ECS, y la I (Tabla II), donde el potencial fue inestable hasta los 11 días de inmersión, desplazándose luego, aunque con oscilaciones, en sentido negativo, hasta alcanzar los  $-0,59$  V/ECS a los 210 días de inmersión.

Las muestras D y E (Tabla II) y la muestra F (Fig. 1), sumadas a la A, con potenciales de corrosión más negativos que los anteriores, medidos a tiempos más cortos, fueron las únicas en las que se observaron signos de corrosión, siendo este proceso más marcado en

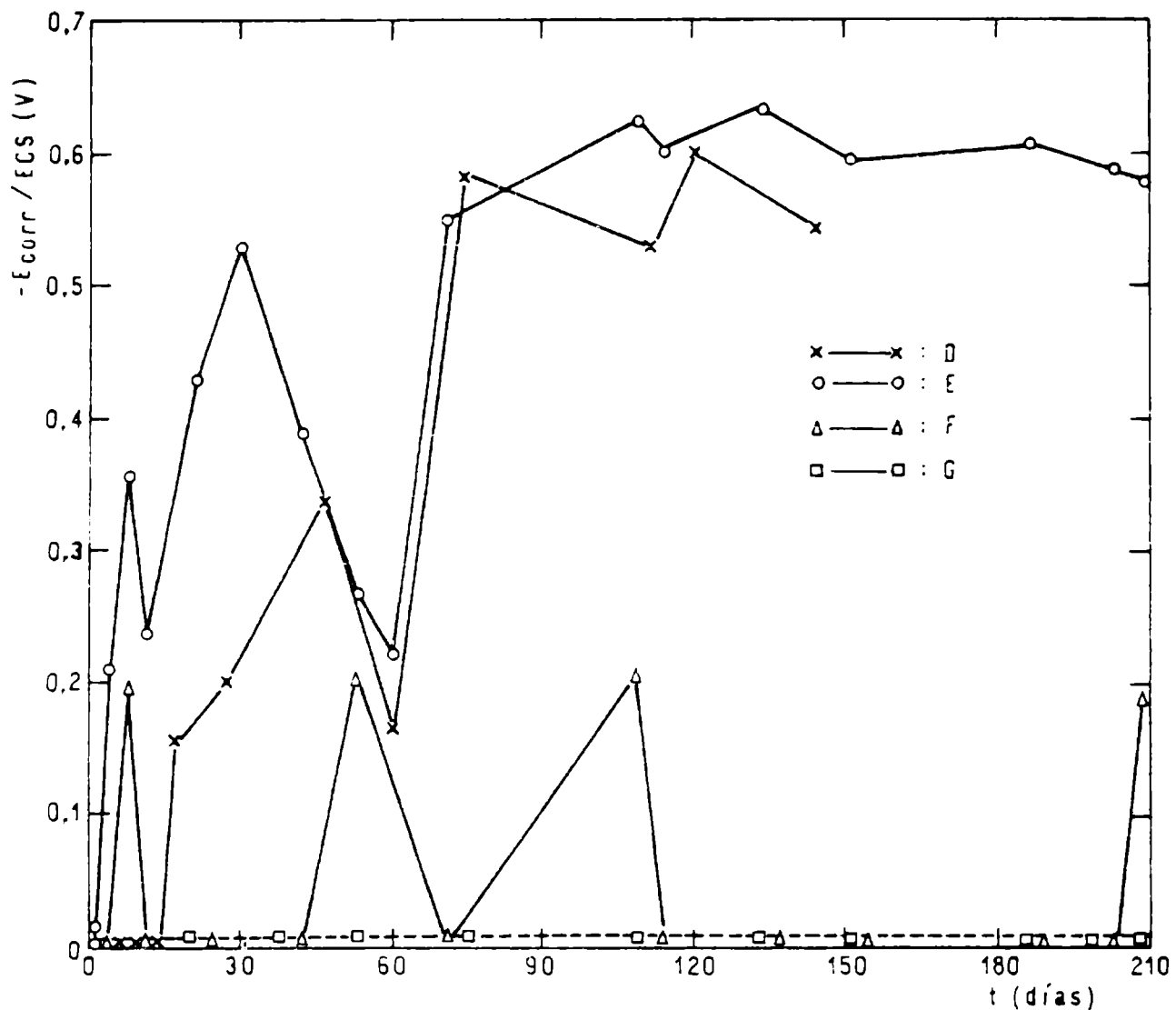


Fig. 1.- Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) vs tiempo de inmersión ( $t$ ) en agua de mar artificial (ligante, caucho clorado-fosfato de tricresilo)

las muestras D y E, en donde las áreas corroídas eran significativamente mayores que en las otras dos muestras (A y F), en las que tales áreas se reducían a un punto perfectamente localizado.

Al finalizar las medidas electroquímicas, la inspección visual realizada en cada una de las celdas permitió detectar zonas puntuales o extendidas, en las que las películas aplicadas presentaban un matiz blanquecino, independientemente de la presencia o ausencia de productos de corrosión. Además algunas de las películas pudieron ser fácilmente desprendidas, observándose la existencia de una capa acuosa acumulada en la interfase metal/membrana.

#### MEDIDAS DE IMPEDANCIA

Después de realizar las medidas sobre cada una de las muestras, los datos obtenidos en el dominio de la frecuencia fueron introduci-

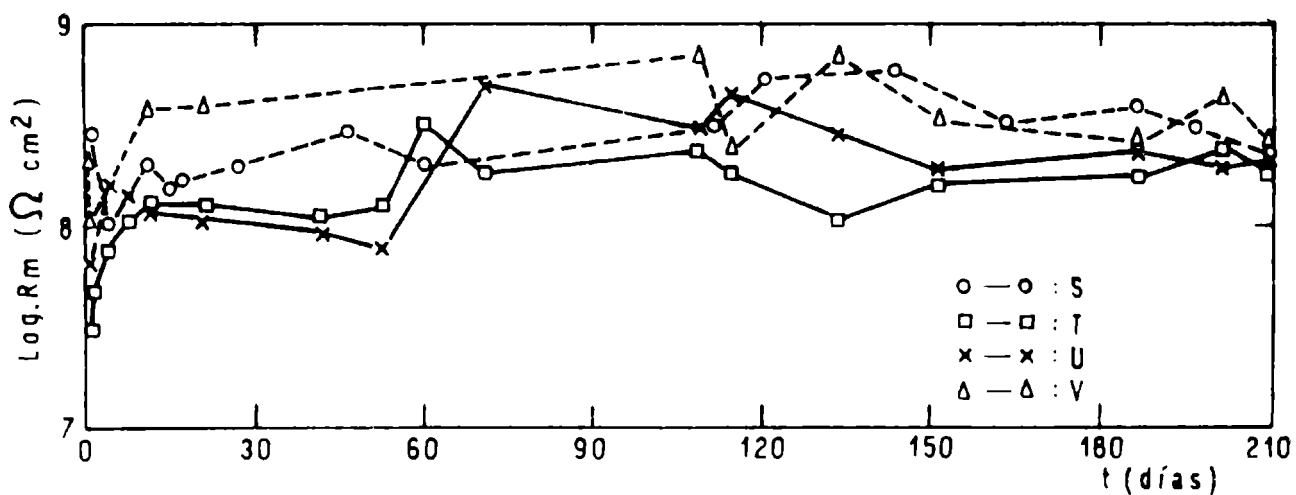


Fig. 2.- Logaritmo de la resistencia iónica ( $R_m$ ) vs tiempo de inmersión ( $t$ ) en agua de mar artificial (ligante, barniz fenólico/caucho clorado-parafina clorada, relación 2,3/1 p/p)

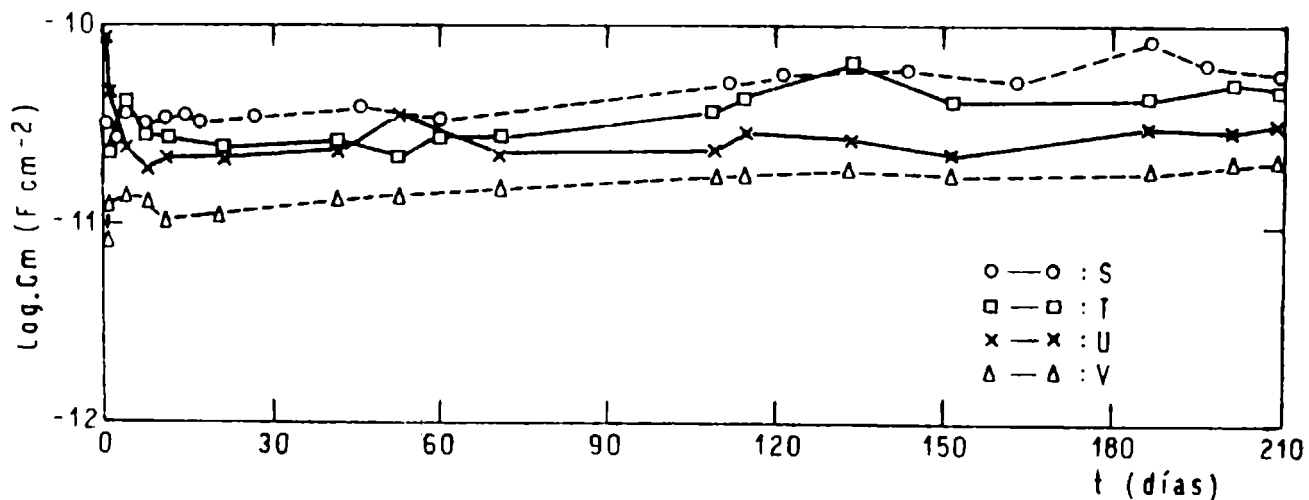


Fig. 3.- Logaritmo de la capacidad dieléctrica ( $C_m$ ) vs tiempo de inmersión ( $t$ ) en agua de mar artificial (ligante, similar al de la Fig. 2)

dos en la computadora, ajustados mediante algoritmos matemáticos<sup>1</sup> y graficados en diagramas de Bode y Nyquist para calcular el valor de los parámetros  $R_m$  y  $C_m$  correspondientes a cada recubrimiento en cuestión, para un tiempo de inmersión determinado.

La evolución de  $R_m$  y  $C_m$  en función del tiempo se representó gráficamente sólo para dos composiciones químicas con diferentes espesores de película, que fueron consideradas como representativas de comportamientos opuestos, principalmente en los casos de espesores meno-

res (muestras S, T, U y V, Fig. 2 y 3, y D, E, F y G, Fig. 4 y 5). Los resultados obtenidos para las restantes muestras se incluyen en la Tabla III. Esta selección fue necesaria debido al elevado número de valores experimentales a ser tenidos en cuenta.

En las formulaciones de diferente composición química que recubren las probetas de acero naval con una variada gama de espesores, simbolizadas por las letras B, C, F, G, H, J, L, M, N, Ñ, O, P, Q, R, W, X, Y, Z (Tabla III) y S, T, U, V (Fig. 2 y 3), se obtuvo durante los 210 días de inmersión un comportamiento marcadamente capacitivo que se aproximó al de un circuito eléctrico equivalente formado por un capacitor en paralelo con un resistor, cuyo valor es muy elevado pero finito. En los primeros días de exposición al medio electrolítico, algunas de las muestras mencionadas (B, C, G, L, Ñ, R) presentaron valores de  $R_m > 10^{10} \Omega \text{ cm}^2$ , acompañados por los correspondientes de  $C_m$ , que en estas condiciones no superaban los  $21 \text{ pF cm}^{-2}$ . A tiempos de inmersión crecientes, el mayor grado de humectación de las películas se asoció con un decrecimiento de  $R_m$  bastante significativo (cuatro o más órdenes de magnitud en el caso de B y Ñ, dos o tres órdenes de magnitud en el resto), aunque en ninguna de las lecturas su valor estuvo por debajo de  $10^7 \Omega \text{ cm}^2$ . Esta evolución de  $R_m$  fue seguida por un comportamiento mucho más estable de la capacidad dieléctrica  $C_m$ . Así, con la excepción de las muestras S ( $C_{m\text{máx}} = 87,8 \text{ pF cm}^{-2}$ ) y W ( $C_{m\text{máx}} = 106,1 \text{ pF cm}^{-2}$ ) a los 186 días, y U ( $C_{m\text{máx}} = 90 \text{ pF cm}^{-2}$ ) en el momento de su inmersión, los valores de  $C_m$  para el resto del conjunto de muestras mencionadas más arriba se mantuvieron, aunque fluctuantes, por debajo de  $70 \text{ pF cm}^{-2}$ , con mínimos entre  $12,2 \text{ pF cm}^{-2}$  (G) y  $59,3 \text{ pF cm}^{-2}$  (W), medidos fundamentalmente dentro de las primeras horas de iniciado cada ensayo.

El mismo tipo de respuesta capacitiva se encontró en las muestras A, I, K (Tabla III) y D y E (Fig. 4 y 5) durante la primera semana de inmersión. A tiempos crecientes, estas muestras presentaron un comportamiento resistivo-capacitivo similar al de un circuito eléctrico equivalente formado por un capacitor en paralelo con un componente resistivo de valor relativamente bajo, el cual se acentúa a medida que aumenta el período de contacto entre el acero recubierto y el electrolito. Así, los pares de valores máximos de  $R_m$  y mínimos de  $C_m$  para los recubrimientos A ( $3610 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ ;  $0,00011 \text{ pF cm}^{-2}$ ), D ( $629$ ;  $49,6$ ), E ( $158,7$ ;  $31,6$ ), I ( $171,4$ ;  $34$ ) y K ( $165,7$ ;  $23,3$ ) fueron alcanzados entre 0 y 1 día de inmersión, excepto el correspondiente a la capacidad de la muestra D, que se midió a los 17 días. En concordancia con lo expuesto precedentemente con respecto al efecto del paso del tiempo, los valores mínimos de  $R_m$  y máximos de  $C_m$  para estos recubrimientos se obtuvieron a los 143 días para el D ( $0,056 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ ;  $94 \text{ pF cm}^{-2}$ ), 160 días para el A ( $0,139$ ;  $264$ ) y más de 200 días para E ( $0,031$ ;  $12600$ ), I ( $27$ ;  $259,6$ ) y K ( $6,81$ ;  $109$ ). El conjunto de valores de  $R_m$  y  $C_m$  comprendidos entre los extremos mencionados, señala desplazamientos significativos a lo largo de los distintos tiempos de inmersión. Esta circunstancia se verificó principalmente en la muestra D (Fig. 4 y 5) después de 60 días, con un marcado y con-

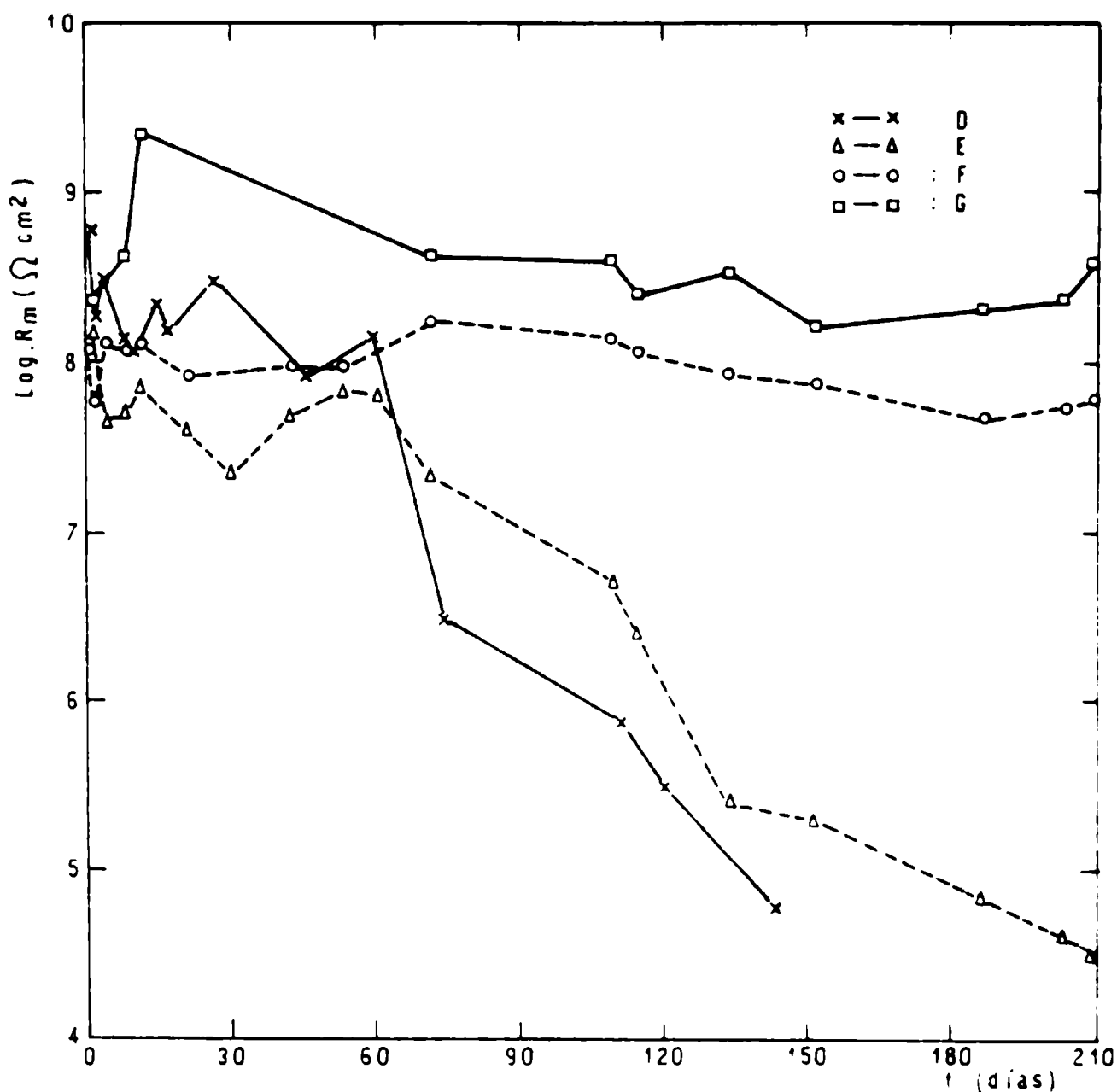


Fig. 4.- Logaritmo de  $R_m$  vs  $t$  (ligante, similar al de la Fig. 1)

tinuo descenso de  $R_m$  (más de tres órdenes de magnitud) y un aumento de  $C_m$  hasta  $1,07 \text{ nF cm}^{-2}$ , dándose por finalizada la experiencia a los 143 días a causa del deterioro de la cubierta orgánica y el desarrollo masivo de productos de corrosión sobre la mayor parte del sustrato metálico. La muestra E (Fig. 4 y 5) también se degradó en forma continua a partir de los 60 días, exhibiendo una evolución similar a la de la muestra D.

Las tres muestras restantes, A, I y K (Tabla III) conservaron su capacidad protectora durante un período mayor y además su deterioro, cuantificado en función de los valores de  $R_m$  y  $C_m$ , fue algo menos importante. A los 210 días de inmersión, los valores registrados se

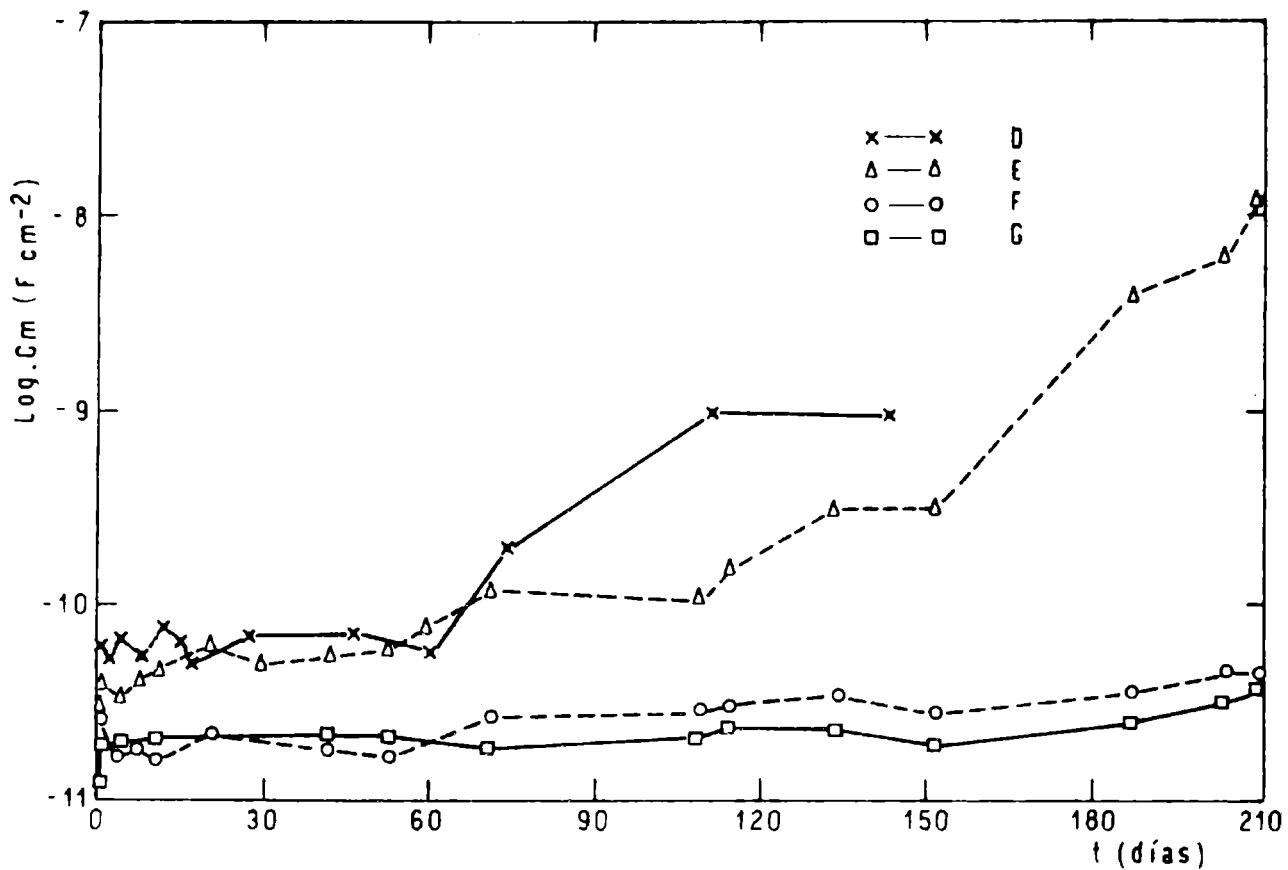


Fig. 5.- Logaritmo de  $C_m$  vs  $t$  (ligante, similar al de la figura 1)

indican a continuación: A ( $1,62 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ ;  $147 \text{ pF cm}^{-2}$ ), I ( $2,7$ ;  $259,6$ ) y K ( $8,59$ ;  $109$ ).

## DISCUSION

Un recubrimiento óptimo es aquél en que no se presentan caminos o poros conductores, que permitan un rápido contacto entre el metal y el medio electrolítico. La protección contra la corrosión aportada por estos recubrimientos (exentos de pigmento) es debida, predominantemente, a sus propiedades dieléctricas y de barrera.

El factor principal a evaluar es, entonces, la resistencia de la película a ser penetrada por la solución conductora. Una de las maneras de llevar a cabo esta evaluación es a través de ensayos no destructivos de tipo electroquímico, como la medida del potencial de corrosión del sustrato metálico recubierto, y de las propiedades eléctricas de la película orgánica con la técnica de impedancia.

Los resultados obtenidos en las presentes experiencias sobre muestras de acero naval recubiertas con películas de barniz de diferente composición química y espesores, en contacto con agua de mar artificial, se analizan a continuación.

Teniendo en cuenta que los aspectos relativos a la composición química fueron analizados en trabajos anteriores<sup>1-2</sup>, la discusión se limitará sólo al efecto del espesor de las cubiertas.

Es lógico suponer que a medida que aumenta el número de capas y con ello el espesor de la película protectora, disminuye la posibilidad de la presencia de poros que atraviesen todo el recubrimiento hasta llegar al sustrato metálico. En consecuencia, las propiedades dieléctricas y de barrera aportadas por la película, afectarán los procesos de difusión de la solución electrolítica, retardando su llegada hasta el metal y el desarrollo del fenómeno de corrosión metálica.

En la práctica, una protección efectiva con tal mecanismo está usualmente caracterizada por valores relativamente grandes de  $R_m$  ( $> 10^7$  a  $10^8 \Omega \text{ cm}^2$ ), que son ilustrativos de la magnitud de la superficie metálica aislada. La siguiente ecuación simplemente evidencia que a menor área de poros y mayor espesor de película corresponden mayores valores de  $R_m$ :

$$R_m = \frac{1}{k} \frac{d}{A_p} \quad (1)$$

donde:

- k conductividad específica de la solución ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
- d espesor del recubrimiento (cm)
- $A_p$  área de contacto directo metal/solución en el fondo de poros y fisuras ( $\text{cm}^2$ )

La penetración total de la película de pintura por la solución electrolítica es indicada por una disminución del valor de  $R_m$ , lo cual puede significar el comienzo de los procesos de corrosión y la pérdida de la protección<sup>4-5</sup>.

Por otra parte, el valor de  $C_m$  caracteriza las propiedades dieléctricas intrínsecas de la película orgánica al comienzo del ensayo y, en etapas posteriores, el grado de penetración de la misma por la solución electrolítica, debido a que la reducción del espesor efectivo de la fracción no penetrada del recubrimiento modifica dicho valor<sup>6-8</sup>. Una de las maneras de expresar la relación entre  $C_m$  y el grado de penetración del electrolito es la dada por O'Brien<sup>9</sup>:

$$d_1 = \frac{7,1685 \cdot S \cdot d (C_o - C_m)}{(C_m \cdot C_o \cdot d - 7,1685 \cdot C_m \cdot S)} \quad (2)$$

donde:

$d_1$  espesor de película humectada (cm)  
 $S$  área aparente de la película ( $\text{cm}^2$ )  
 $d$  espesor total de la película (cm)  
 $C_0$  capacidad de la película al tiempo de inmersión  $t = 0$  (F)  
 $C_m$  capacidad de la película al tiempo de inmersión  $t$  (F)

Luego, por simple diferencia, se calcula el espesor de película seca,  $d_2$ , al tiempo  $t$ :

$$d_2 = d - d_1 \text{ (cm)} \quad (3)$$

Una característica común de este tipo de recubrimientos es la directa relación entre la protección contra la corrosión y la aislación efectiva del metal. Por lo tanto, la pérdida de propiedades dieléctricas y el desarrollo de caminos conductores, usualmente coincide con la iniciación del proceso de corrosión del sustrato metálico.

A partir del momento en que existan fallas en la cubierta, la acción protectora de la misma responderá a un mecanismo de bloqueo parcial, con una disminución de los procesos de corrosión electroquímica en la fracción de superficie metálica aislada de la solución electrolítica.

En el fondo de los poros y fisuras que atraviesan el recubrimiento hasta el metal, se supone que las reacciones electródicas ocurren con la misma cinética y mecanismo que en el metal desnudo<sup>10</sup>.

Sistemas cuyo comportamiento es factible de tal interpretación son, principalmente, aquellos basados en materiales poliméricos aplicados en la práctica en capas relativamente gruesas. Es importante destacar que cubiertas orgánicas a base de aceites derivados del petróleo, aplicadas en capas delgadas (inhibidores temporarios) se comportan de manera similar debido a su naturaleza hidrofóbica y propiedades dieléctricas<sup>11</sup>.

Con mayor seguridad, en todas aquellas muestras (A, B, D, E, I, K, M, N) en que el potencial de corrosión alcanzó una estabilidad suficiente como para ser medido en numerosas oportunidades, y, presuntamente, en aquéllas en que se lograron pocos datos (C, H, L, W, Y, etc., Tabla II) puede establecerse que la forma de los gráficos  $E_{\text{corr}}/\text{tiempo}$ , aunque desfasados en el tiempo, coincide con los obtenidos por otros autores.

Así, mientras Kendig y Leidheiser<sup>6</sup> observaron un desplazamiento en sentido positivo durante los primeros días de inmersión, hasta llegar a un máximo para después descender, estabilizándose en  $-0,6$  V/ECS, Wormwell y Brasher<sup>12</sup> encontraron primero un pico en el desplazamiento negativo después de 3 días de inmersión, posteriormente el potencial de corrosión se desplazó en sentido positivo para finalmente estabilizarse también en  $-0,6$  V/ECS. La evolución del potencial de las muestras mencionadas precedentemente presentó, alternativamente, ambos tipos de desplazamientos, sin llegar a fijarse nunca du-

rante todo el lapso de inmersión.

Estos desplazamientos del potencial de corrosión en un sentido o en otro son indicativos de una función no esencial de los productos de corrosión y además típicos del efecto parcial de bloqueo de la superficie metálica por capas protectoras de esos mismos productos y posterior desarrollo de nuevas zonas atacadas<sup>1,2,13,14</sup>.

La influencia del espesor del recubrimiento sobre el valor del potencial de corrosión se manifiesta preponderantemente en aquéllas muestras cuya formulación había sido experimentada anteriormente con resultado negativo<sup>1</sup>. Tal es el caso del barniz a base de caucho clorado-fosfato de tricresilo, que en el presente trabajo falló a partir de los 60 días de inmersión en las muestras D (70  $\mu\text{m}$ ) y E (90  $\mu\text{m}$ ), mientras que conservó sus propiedades protectoras en las muestras F (140  $\mu\text{m}$ ) y G (250  $\mu\text{m}$ ).

Excepto la muestra A (caucho clorado-parafina clorada, 100  $\mu\text{m}$ ), que mostró un punto de corrosión incipiente después de los 130 días, el resto de los paneles con distintos espesores de película, para una misma composición química, reprodujo el buen comportamiento protector demostrado cuando se estudió el efecto de otras variables<sup>1-2</sup>.

Las oscilaciones del potencial de corrosión se correspondieron con las fluctuaciones de la impedancia del mismo sistema a un tiempo de inmersión dado. Cuando por la elevada impedancia de las muestras recubiertas (mayor que la impedancia de entrada del voltímetro digital) no se pudo medir el potencial, se observó que los puntos a las frecuencias más altas exhibían un comportamiento marcadamente dieléctrico, equivalente al de un capacitor con pérdidas por efecto Debye ó Maxwell-Wagner-Sillars, producidas por procesos de relajación de dipolos y polarización interespacial, característicos de los polímeros reales<sup>15-17</sup>. Estas pérdidas, que no son de carácter óhmico, se traducen en la falta de paralelismo de la respuesta de impedancia con el eje imaginario en el diagrama de Nyquist.

A mayores tiempos de inmersión, aún en aquellas muestras en que el potencial de corrosión no podía medirse, fue posible observar una transición del espectro de impedancia lineal hacia la definición de un arco de circunferencia a medida que la frecuencia de excitación disminuía, lo cual es indicativo de la difusión de la solución electrolítica hacia el interior de la película orgánica y su interacción con las cadenas poliméricas, relajando las fuerzas de cohesión intermoleculares.

Dicha tendencia se refleja en un descenso de los valores de la resistencia al flujo iónico  $R_m$  y un pequeño incremento en los de la capacidad dieléctrica  $C_m$  (Tabla III, Fig. 2, 3, 4 y 5), con una cinética controlada por las características dieléctricas y de barrera propias de cada formulación, así como también por el espesor del recubrimiento. Sin embargo, debe mencionarse que durante el período de inmersión y en forma aleatoria para varias muestras (C, H, J, L, M, N, Ñ, O; R, Y, Z) se obtuvieron datos de impedancia que mostraban una re-

versión hacia la respuesta lineal asociada con un capacitor no ideal (con pérdidas) en paralelo con un componente resistivo de valor muy elevado pero finito.

Por otra parte, las diferencias entre las magnitudes relativas de  $R_m$  y  $C_m$  correspondientes a muestras de espesor promedio semejante (p. ej. E, 90  $\mu\text{m}$ ; J, 90  $\mu\text{m}$ ; T, 85  $\mu\text{m}$ ; X, 90  $\mu\text{m}$ ), para un mismo tiempo de inmersión, podría explicarse sobre la base de que en tales muestras tiene lugar el mismo proceso, pero ocupando áreas distintas en cada caso, ya que las contribuciones capacitivas y resistivas varían directa e inversamente con el área. Este tipo de comportamiento se observa comúnmente y ha sido mencionado por otros autores<sup>13,18,19</sup>.

En función de los resultados obtenidos en las medidas electroquímicas llevadas a cabo sobre las distintas muestras ensayadas, se concluye que el recubrimiento polimérico actúa como una barrera durante un tiempo determinado cuya extensión depende de sus propiedades dieléctricas y espesor, pero cuando alguna de éstas se pierde por la presencia de poros, grietas, disolución, reacción química, etc., la película es rápidamente penetrada por la solución electrolítica. La pérdida de estas características es equivalente a la desaparición del efecto protector, como ocurre frecuentemente en recubrimientos exentos de inhibidores de corrosión<sup>20</sup>.

Finalmente, luego de haberse desarmado las celdas, procedido a un cuidadoso lavado con agua destilada y secado con papel de filtro de la superficie metálica recubierta con los diversos barnices, la inspección visual de las muestras permitió observar la presencia de una coloración blanquecina (blanqueo) en distintas zonas de las películas que estuvieron en contacto con el agua de mar artificial. Este efecto se atribuye a una diferente densidad local del plastificante, como consecuencia de una mala distribución del mismo en la formulación, por difusión durante el proceso de secado o mientras estuvo en contacto con el electrolito.

---

## CONCLUSIONES

---

1. En algunas de las muestras ensayadas no se logró medir el potencial de corrosión debido a la alta impedancia del sistema metal/película. En aquellas en las cuales fue posible medirlo sus oscilaciones, generalmente, estuvieron acompañadas por cambios compatibles en el espectro de impedancia.

2. Los bajos valores de  $C_m$ , asociados con elevados de  $R_m$ , permiten suponer que la mayoría de las cubiertas mantuvieron su comportamiento dieléctrico y efecto barrera.

3. En concordancia con experiencias anteriores, el barniz a base de caucho clorado-fosfato de tricresilo tuvo un comportamiento deficiente con espesores de película inferiores a 100  $\mu\text{m}$ .

4. Debe destacarse la importancia de obtener una película con composición química homogénea y espesor uniforme, ya que diferencias puntuales pueden ser causa de corrosión localizada.

5. No se ha observado una relación lineal entre los valores de  $R_m$  y  $C_m$  con el aumento del espesor del recubrimiento, de lo que se deduce que el comportamiento de la película no se rige estrictamente por las leyes que gobiernan la respuesta de elementos pasivos. Sin embargo, en líneas generales,  $R_m$  aumenta y  $C_m$  disminuye con el aumento del espesor.

6. En función de los resultados obtenidos se concluye que el revestimiento orgánico actúa como una barrera, retardando el contacto entre el metal y el medio agresivo, durante un cierto tiempo, y esto es función de sus propiedades dieléctricas y del espesor de película. La técnica empleada provee una valiosa información al respecto.

7. Existe una buena correlación entre la evaluación cuantitativa (electroquímica) y la cualitativa (visual).

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- (1) Di Sarli, A. R. y Schwiderke, E.- CIDEPINT-Anales, 101, 2-1986.
- (2) Di Sarli, A. R., Schwiderke, E. y Podestá, J. J.- CIDEPINT-Anales, 115, 2-1986.
- (3) Callow, L. M. y Scantlebury, J. D.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 66 (3), 93 (1983).
- (4) Leidheiser, H., Jr. y Kendig, M. W.- Corrosion, 32, 69 (1976).
- (5) Menges, G. y Schneider, W.- Kunststofftechnik, 12, 267 (1973); 12, 316 (1973); 12, 343 (1973).
- (6) Kendig, M. W. y Leidheiser, H., Jr.- J. Electrochem. Soc., 123, 982 (1980).
- (7) Touhsaent, R. E. y Leidheiser, H., Jr.- Corrosion, 32, 435 (1972).
- (8) Tomashov, N. D., Mikhajlovskii, Yu. N. y Leonov, V. V.- Corrosion, 20, 125t (1964).
- (9) O'Brien, H. C.- Ind. Eng. Chem., 58 (6), 45 (1966).
- (10) Beaunier, L., Epelboin, I., Lestrade, J. C. y Takenouti, H.- Surf. Technol., 4, 237 (1976).
- (11) Carrol, B.- Physical Methods in Macromolecular Chem., Vol. 1, M. Dekker Ed., N. York (1969).
- (12) Wormwell, F. y Brasher, D. M.- J. Iron and Steel Inst., 164, 141 (1950).
- (13) Callow, L. M. y Scantlebury, J. D.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 64, 119 (1981).

- (14) Wolstenholme, J.- Corros. Sci., 13, 521 (1973).
- (15) Van Beek, L. H. K.- Progr. Dielectr., 7, 69 (1967).
- (16) Beguin, U. y Gauman, T.- Helv. Chim. Acta, 41, 1951 (1958).
- (17) Curtis, A. J.- Progress in Dielectrics, Heywood, London (1960).
- (18) Callow, L. M. y Scantlebury, J. D.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 64, 143 (1981).
- (19) Piens, M. y Verbist, M.- Proc. 15th. FATIPEC Congress, Amsterdam (1980).
- (20) Szauer, T.- Progr. Org. Coat., 10, 171 (1982).

TABLA II  
- Econot/ECS (V)

Tiempo (días)	Muestra																									
	A	B	C	H	I	J	K	L	M	N	N	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z		
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1	17	-	-	19	-	-	150	-	28	27	-	118	113	-	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-	
4	178	294	-	152	-	-	-	-	62	61	-	-	75	-	-	-	-	-	-	-	-	28	-	-	-	
8	122	300	-	82	-	-	199	111	25	43	-	163	117	-	-	-	-	-	-	-	23	-	-	-	-	
11	-	206	-	48	-	-	-	80	62	62	-	109	117	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
21	146	290	72	181	271	26	-	107	104	110	-	85	56	-	-	71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
42	-	283	71	-	332	16	-	-	-	94	-	-	-	-	-	123	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
53	-	279	45	-	401	31	-	-	136	60	-	-	-	-	-	95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
71	-	310	-	-	496	39	215	-	100	114	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
109	-	208	-	-	577	-	540	124	189	152	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
114	-	355	-	-	561	-	642	-	172	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
133	301	212	-	193	502	82	543	138	-	-	-	-	-	-	-	-	-	124	-	-	-	-	-	-	-	
151	628	203	-	-	547	-	447	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
186	581	220	-	-	585	-	445	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
201	640	208	-	-	605	-	547	73	-	-	-	-	-	-	-	-	-	130	-	-	-	-	-	-	-	
210	606	225	-	-	590	-	521	118	-	-	-	-	-	-	-	-	-	140	191	-	-	-	-	-	-	

TABLA III  
 VALORES DE Rm (MG cm<sup>2</sup>) Y Cm (pF cm<sup>-2</sup>)

Tiempo (días)	Muestra													
	A		B		C		H		I		J		K	
	Rm	Cm	Rm	Cm	Rm	Cm	Rm	Cm	Rm	Cm	Rm	Cm	Rm	Cm
0	3610	1,07.10 <sup>-4</sup>	> 10 <sup>4</sup>	16,5	153	16,2	137,6	26,3	34,0	116	32,2	165,7	23,3	
1	359	49,3	323	13,2	> 10 <sup>4</sup>	16,3	171,4	29,1	37,9	136	28,2	85,6	25,8	
4	175	41,6	121	19,3	> 10 <sup>4</sup>	17,5	116,2	34,9	36,1	121,1	27,7	129,3	35,9	
8	284	50,2	150	22,8	> 10 <sup>4</sup>	17,6	123,4	60,8	39,1	100,8	36,4	119	35,8	
11	139	53,1	109	19,2	1816	18,3	145,1	24,3	43,6	165,6	24,9	124,7	40,5	
21	129	40,3	129,8	23,4	> 10 <sup>4</sup>	18,4	109,8	33,8	49,7	106,4	25,3	117,1	31,6	
42	170	65,0	88,7	18,2	361	19,5	77,7	26,7	53,2	122,2	25,2	107,1	32,1	
53	206	56,5	83,5	19,0	483	21,3	116,2	28,1	68,4	145,1	24,9	144,6	38,1	
71	231	45,4	61,5	22,0	599,9	20,3	63,6	31,3	65,2	301,5	38,2	127,7	53,9	
109	148	94,5	48,7	26,0	431,6	21,7	44,8	41,1	76,1	326,2	46,3	11,3	72,4	
114	188	89,3	51,5	27,1	291,9	21,9	43,8	43,3	86,1	182,1	37,2	28,3	105,5	
133	86,7	107	84,3	29,9	437,5	22,7	12,1	44,5	114,0	476,6	49,6	36,2	83,4	
151	0,139	78,4	33,1	30,5	180	17,6	16,2	38,1	118,9	214,5	44,3	41,5	66,6	
186	2,24	264	79,8	29,8	261	24,1	2,86	46,7	259,6	329,5	52,4	10,6	86,9	
201	1,31	186	49,1	34,2	435,1	28,5	3,49	56,6	163,5	279,8	62,4	6,81	76,5	
210	1,62	147	60,7	33,2	233,4	25,3	2,7	48,7	259,6	295,1	54,3	8,59	109	

TABLA III (cont.)

VALORES DE Rm (MΩ.cm<sup>2</sup>) Y Cm (pF.cm<sup>-2</sup>)

Tiempo (días)	Muestra											
	L		M		N		O		P			
	Rm	Cm	Rm	Cm	Rm	Cm	Rm	Cm	Rm	Cm	Rm	Cm
0	> 10 <sup>4</sup>	19,2	161,4	26,5	35,3	> 10 <sup>4</sup>	18,9	366,1	41	421,8	29,9	
1	> 10 <sup>4</sup>	20,6	101,2	38,1	37,3	> 10 <sup>4</sup>	19,4	293,4	41,6	400,5	31,6	
4	> 10 <sup>4</sup>	21,3	162,8	25,4	40,3	> 10 <sup>4</sup>	18,4	307,5	42,4	408,7	23,5	
8	> 10 <sup>4</sup>	16,6	135,5	29,2	34,4	> 10 <sup>4</sup>	20,8	204,6	38,6	401,2	25,2	
11	438,6	17,9	145,1	26,4	34,3	> 10 <sup>4</sup>	20,8	157,4	37,1	385,6	32,3	
21	570,1	18,6	174	24,2	34,7	254,3	17,5	309,6	47,4	103,8	31,1	
42	378,6	19,3	107,5	33,9	40,4	47,8	61,2	245,9	43,1	129,3	25,1	
53	134,7	20,1	287,3	20,5	39,9	128,6	16,9	308,7	42,9	119,4	29,9	
71	320,6	22,8	381,3	29,6	53,4	342,1	17,9	323,6	49,1	244,9	30,8	
109	317,2	26,4	304,9	31,9	44,6	328	21,2	383,3	56,2	263,4	32,5	
114	338,9	27,7	294,9	58,1	62,0	275,6	25,5	353,0	50,8	279,9	32,6	
133	147,1	16,7	330,2	39,7	57,3	324,5	25,5	239,0	47,9	224,9	33,5	
151	242,5	30,3	174,2	28,3	46,5	132,3	17,1	179,8	54,8	216,8	30,6	
186	223,4	30,6	227,5	42,1	57,1	229,3	27,9	161,8	64,8	284,7	50,2	
201	209,6	30,9	214,3	42,9	59,7	213,6	27,8	247,4	60,8	217,4	38,9	
210	187,6	31,8	196,7	43,7	61,35	194,1	27,8	256,0	69,3	59,8	47,9	

TABLA III (cont.)  
VALORES DE Rm (MO cm<sup>2</sup>) Y Cm (pF cm<sup>-2</sup>)

Tiempo (días)	Muestra											
	Q		R		W		X		Y		Z	
	Rm	Cm	Rm	Cm	Rm	Cm	Rm	Cm	Rm	Cm	Rm	Cm
0	137,8	22,9	> 10 <sup>4</sup>	14,3	128,2	59,3	127,3	28,9	141,9	28,5	142,8	11,4
1	71,2	44,2	> 10 <sup>4</sup>	14,7	97,0	60,5	239,8	25,1	75,8	25,4	200,0	13,2
4	69,7	50,6	> 10 <sup>4</sup>	16,2	138,0	69,3	203,7	24,1	103,6	26,5	217,6	16,4
8	133,5	23,0	960,7	11,6	148,4	76,4	110,2	37,6	79,8	26,1	221,9	16,3
11	77,4	40,2	415,7	12,6	156,5	74,6	268,5	31,6	114,4	27,9	225,3	16,9
21	112,3	22,8	491,9	14,1	124,4	69,6	174,2	26,4	145,2	26,9	240,8	17,9
42	244,3	20,9	483,2	14,9	208,1	67,9	212,9	25,7	198,9	29,2	243,9	17,9
53	102,4	27,7	502,0	16,3	235,7	71,4	276,4	30,5	227,4	32,2	254,2	18,9
71	119,7	26,4	552,4	13,5	163,9	62,8	254,7	39,3	384,1	36,9	267,5	18,8
109	156,0	26,8	473,6	15,4	111,2	86,8	224,6	37,2	287,9	48,5	363,6	19,5
114	45,4	59,4	217,7	14,8	97,9	97,4	210,5	35,1	127,7	45,8	266,9	21,5
133	103,2	32,4	318,0	17,8	105,2	93,2	310,5	31,4	152,3	58,6	327,0	20,8
151	178,6	23,9	452,7	15,9	120,6	90,4	301,4	40,3	174,5	52,8	183,5	16,6
186	111,6	33,9	228,2	19,2	109	106,1	211,2	48,8	54,4	59,8	222,5	22,4
201	64,7	48,2	324,4	22,4	134,5	93,2	241,2	42,0	77,4	61,6	232,3	26,1
210	154,2	41,9	220,5	21,5	136,8	97,5	274,9	44,6	81,7	62,1	252,4	25,4

TOXICIDAD Y RIESGOS EN LA INDUSTRIA DE LA PINTURA  
PREVENCION Y MEDIDAS DE SEGURIDAD

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

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



---

## SUMMARY\*

---

Toxicity is often defined as the capacity of a substance to produce injury; toxicology refers to the inherent properties of a material, while hazard is related to the characteristics of a given set of circumstances surrounding a particular use of a material.

In some sense all materials are toxic, that is some dose and form of exposure (oral, inhalation, skin contact) and the individual susceptibility (age, general health conditions) can produce adverse effects on the organism.

In this article are reviewed health hazards, associated with the numerous materials used in the paint industry.

The volatile components of a paint (solvents and thinners) have special significance from this point of view. Most of them are capable to produce skin irritation, narcosis when they are inhaled in high concentrations, etc. The non-volatile components of paints are lesser important as toxicants. Most of the paint binders are slightly or not hazardous to health, but there are some exceptions which are important to remark: epoxy resins, insaturated polyesters, isocyanates, amine curing agents are aggressive in determined conditions.

Lead pigments (red lead, white lead, lead chromates) and zinc chromates and some pigments employed in the formulation of anti-fouling paints are also dangerous.

During elaboration and application of paints different circumstances may be considered: flammability of gas-air mixtures, burning of dry paint coats, etc.

Other hazards may arise from the use of electrical or welding equipment, abrading tools, chipping hammers, compressors, pumps, etc. Asphyxia or suffocation and mechanical hazards are also connected with the use of paints.

Some preventive measures are also considered in this paper.

---

\* Giúdice, C. A. & del Amo, B.- Toxicity and hazards in the paint industry. Safety and health. CIDEPINT-Anales, 193, 2-1986.



---

## INTRODUCCION

---

La pintura es uno de los desarrollos más antiguos logrados por el hombre. Existen evidencias de pinturas rupestres en cuevas o grutas situadas en el norte de España o sur de Francia, cuyo origen se remonta a 20 000 años atrás.

Muchas civilizaciones de la antigüedad (egipcia, griega, china, etc.) emplearon pinturas con distintos fines. En épocas posteriores, p. ej. durante el Imperio Romano, también se implementaron técnicas para adornar diversas estructuras, siendo los murales de Pompeya un claro ejemplo de ello.

Sin embargo, de todas las civilizaciones mencionadas, sólo la romana pareció adjudicarle algún riesgo a la elaboración y empleo de pinturas. Vitruvius, en "La Arquitectura" (33 a.C.) y Plinio, en su "Historia Natural" (77 d.C.) describieron algunos productos como tóxicos (plomo rojo, plomo blanco, sulfuro mercúrico, etc.), pero no mencionaron ningún caso concreto de envenenamiento. Plinio, además, fue el primero en indicar la conveniencia del empleo de máscaras para proteger a los operarios que obtenían sulfuro mercúrico a partir de los mortales humos de metal líquido. Mucho después se tuvo la primera referencia de envenenamiento, descrita en 1656 por Jean Fernel, y que estaba vinculada a la muerte de un pintor por intoxicación con plomo.

Hasta el siglo XVIII, en el que la revolución industrial incrementó el uso de la pintura, su preparación no estaba sistematizada y en consecuencia el pintor adquiría los diferentes componentes, preparaba los productos y, finalmente, los aplicaba. En esa época el envenenamiento con plomo ("cólico del pintor") era frecuente.

En el siglo XIX la mayoría de las muertes ocasionadas por envenenamiento con plomo provenían del empleo de pinturas.

El desarrollo de pigmentos orgánicos y el de la industria química en general ha conducido a una sensible disminución de la toxicidad de los productos empleados. Sin embargo, ese mismo desarrollo aporta constantemente nuevos productos cuya toxicidad y uso deben ser evaluados, a fin de establecer el nivel por debajo del cual no producen daños a la salud.

Lo anteriormente mencionado y la implementación de medidas preventivas y de seguridad, como así también el adecuado cumplimiento de las mismas, conducen a una disminución de los riesgos involucrados en la manufactura y en la aplicación de pinturas.

---

## TOXICOLOGIA

---

Históricamente las raíces de la toxicología se remontan al año 1500 a.C. En papiros encontrados en Egipto se hallaron recetas provenientes de prácticas médicas en las que se aconsejaba el empleo de sustancias tales como cicuta y plomo. En el año 400 a.C. Hipócrates agregó algunos productos a los ya utilizados hasta ese momento, y dio instrucciones relacionadas con la absorción y prevención de sobredosis de medicinas potencialmente venenosas. Mucho tiempo después, alrededor del año 1500 d.C., Paracelso estableció las bases de la toxicología moderna, al establecer que los agentes tóxicos son de naturaleza química y que si el producto se comporta como terapéutico o tóxico depende en gran medida de la dosis administrada.

En la actualidad ya no se la considera como la ciencia que estudia sólo los productos tóxicos, sino que también abarca el conocimiento de las concentraciones límite por debajo de las cuales no existen riesgos nocivos para la salud.

La toxicidad es frecuentemente definida como la capacidad de una sustancia de producir daños o lesiones.

Los toxicólogos se preocupan por la estimación del riesgo, definida como la probabilidad de que se produzca un daño debido al empleo de un agente químico. Por ejemplo, el plomo puede ser altamente tóxico cuando se lo inhala como fino polvo, pero no presenta ningún riesgo cuando se lo manipula en estado sólido. Desde este punto de vista, la seguridad es el complemento del riesgo. La seguridad absoluta (cero de riesgo) se alcanza raramente.

La toxicidad de una sustancia depende de diversos factores que están directamente vinculados a las propiedades inherentes del material, mientras que el riesgo está relacionado con una serie de circunstancias que rodean su utilización.

En consecuencia, antes del empleo de un producto dado, es conveniente conocer diversos aspectos referentes al mismo: forma física (polvo, solución, etc.); proceso de obtención (continuo o discontinuo, recipientes abiertos o cerrados, etc.); condiciones de elaboración (presión, temperatura, etc.); y sustancias químicas que sistemáticamente o bien eventualmente pueden estar en contacto con el producto.

En lo referente al riesgo emergente del manipuleo de una sustancia, el mismo depende del dosaje o concentración, de la forma de exposición (contacto con la piel, ingestión oral, etc.) y de la susceptibilidad individual.

Es conveniente remarcar, sin embargo, que en general todas las sustancias son tóxicas, ya que es factible estar frente a un determi-

TABLA I

RIESGOS ESTIMADOS PARA ACTIVIDADES DIVERSAS (LA MUERTE ES EL PUNTO FINAL)

Actividad	Peligros
Fumar 10 cigarrillos diarios	1:400
Accidentes varios	1:2 000
Accidentes de tránsito	1:8 000
Trabajo en industrias	1:30 000
Desastres naturales	1:50 000
Conducir automóvil durante 80 km	1:1 000 000

TABLA II

EXPOSICIONES QUE INCREMENTAN LA POSIBILIDAD DE MUERTE EN 1 ppm O REDUCEN LA EXPECTATIVA DE VIDA EN 8 MINUTOS

Fumar 1,4 cigarrillos  
 Vivir 2 meses con un fumador  
 Sacarse una radiografía  
 Comer 100 bifes asados con carbón vegetal  
 Comer 100 cucharadas de manteca  
 Tomar 30 bebidas de 250 cm<sup>3</sup> conteniendo sacarina  
 Vivir 15 años a una distancia menor de 48 km de una planta nuclear  
 Vivir 20 años cerca de una planta de cloruro de polivinilo

nado dosaje y a una particular forma de exposición para que aparezcan inconvenientes o trastornos en el organismo. Por ejemplo, el agua destilada, inyectada por vía endovenosa, causa serios desequilibrios en el balance electrolítico, pudiendo provocar la muerte.

### PROBABILIDAD DE RIESGOS

Toda actividad que desempeña una persona presenta ciertos riesgos. Estos pueden ser considerados como la probabilidad de que a dicha persona le ocurra algún daño, debiéndose establecer el grado de severidad del mismo.

En la Tabla I se indica la probabilidad relativa de riesgo de diversas actividades, a grado de severidad constante (la muerte es el punto final). En la Tabla II se muestran las actividades que implican el mismo tipo de riesgo.

De dichos valores se deduce que cada individuo y la sociedad toda en su conjunto deben afrontar trascendentes decisiones diarias vinculadas con la seguridad de todas las actividades que se desarrollan en la misma. Los responsables de esas decisiones tienen o deben tener presente que la fijación de un valor de riesgo cero en un área determinada implica seguramente una elevada probabilidad de daño en otra zona que puede ser adyacente o no a la primeramente mencionada y que, además, el riesgo es parte del precio que se paga para asegurar ciertos beneficios esperados. Sin embargo, deben existir consideraciones éticas en primera instancia y jurídicas luego, que regulen hasta donde es permisible extender un riesgo para alcanzar un beneficio dado.

### EVALUACION DE RIESGOS EN LA INDUSTRIA DE LA PINTURA

En la industria de la pintura frecuentemente se emplean nuevos productos debido a la permanente búsqueda que induzca a desarrollos tecnológicos más eficaces. Es posible clasificar de tres maneras diferentes la evaluación de los riesgos resultantes del manipuleo de sustancias químicas diversas:

- a) Determinar el nivel tóxico de cada composición. Esta forma raramente es adoptada debido a su alta complejidad.
- b) Disponer de formulaciones representativas en cuanto a su grado de toxicidad y emplearlas para estimar por analogía el riesgo emergente de composiciones similares. Esta metodología es habitualmente seleccionada por su gran practicidad.
- c) Juzgar la toxicidad de la pintura o mezcla de productos en base al riesgo que presenta cada uno de sus componentes. Este mecanismo de trabajo (toxicología combinada) se emplea también en forma frecuente.

La toxicología combinada puede ser clasificada en tres tipos diferentes:

a) *Tipo aditivo*. Dos o más agentes químicos pueden actuar sobre la misma clase de célula de idéntica manera. En consecuencia es posible calcular la toxicidad promedio considerando como base aquella correspondiente a cada producto en forma individual y también su contenido porcentual en la mezcla.

b) *Tipo antagónico*. Los componentes de una mezcla presentan efectos opuestos. En este caso la toxicidad promedio se calcula en forma similar a la del caso anterior, pero con el respectivo signo que define la acción.

c) *Tipo sinérgico*. Dos o más productos químicos ejercen un efecto mayor (se potencian) que en una acción aditiva. Esto último indica lo dificultoso que resulta, por cálculo, establecer la toxicidad de una mezcla de estas características.

---

## RIESGOS PARA LA SALUD QUE PRESENTAN LOS CONSTITUYENTES DE LA PINTURA

---

Una pintura, considerada desde el punto de vista fisicoquímico, es un sistema disperso. Está constituida por la dispersión de un sólido finamente dividido o de una mezcla de sólidos de las mismas características (el pigmento), en un medio fluido (vehículo).

El procesamiento de las diferentes materias primas seleccionadas para la elaboración de una pintura, como así también el manejo del producto terminado, expone a los operarios involucrados a riesgos de intoxicación si se emplean técnicas de trabajo no adecuadas. Los efectos tóxicos de las pinturas y de sus constituyentes pueden incluir envenenamiento directo por absorción gastrointestinal, sofocación y estupefacción debido a la inhalación de vapores y también irritación y daños por contacto con las mucosas o con la piel.

### VEHICULO

El vehículo es el componente que involucra a los materiales formadores de película (aceites, resinas naturales y sintéticas, productos poliméricos) y a los disolventes, que son las sustancias que permiten la disolución de las primeras con el objeto de alcanzar una correcta consistencia de aplicación, que facilite el pintado y la obtención de capas delgadas y uniformes. En el vehículo se encuentran incluidos también los plastificantes, que son incorporados a fin de mejorar las propiedades mecánicas y físicas de la película.

#### *Materiales formadores de película.*

Los productos usualmente empleados y que presentan problemas

de toxicidad son los que se mencionan a continuación.

*Aceites.* Los aceites normalmente empleados en la industria de pinturas son ésteres naturales de ácidos grasos no saturados con la glicerina (triglicéridos). En general no son tóxicos pero en relación con los aceites de tipo secante corresponde remarcar que su uso en ambientes cerrados puede producir descomposturas, atribuibles a la falta de oxígeno. También se han encontrado casos de envenenamiento por ingestión de aceite de tung.

*Resinas alquídicas.* Son las más importantes por el alto porcentaje que se emplea en la industria de la pintura. Su utilización se debe fundamentalmente a las extraordinarias propiedades de retención de brillo y de resistencia a la intemperie. Se trata de poliésteres de alcoholes polihidroxílicos (p.ej. glicerol) con ácidos policarboxílicos (p.ej. ácido ftálico), y se combinan químicamente con aceites a fin de modificar sus propiedades. En general no son tóxicas pero pueden producir conjuntivitis o inclusive asma espasmódico, problemas atribuibles al anhídrido ftálico que puede estar presente en el ambiente. Además debe remarcarse que los disolventes usuales de las resinas alquídicas son compuestos aromáticos, alcoholes y cetonas, los que suman sus acciones a las mencionadas precedentemente.

*Resinas vinílicas.* Se forman a partir de monómeros que presentan dobles enlaces en su estructura. Estos monómeros (cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno) polimerizan por adición y por acción térmica, produciendo compuestos de peso molecular variable. Las resinas vinílicas son en general no tóxicas. Sin embargo el empleo de sustancias que las contienen pueden producir irritación en los ojos y en las vías respiratorias, languidez y fatiga.

*Resinas fenólicas.* Se obtienen a partir del fenol o de fenoles para-sustituídos y del formaldehído. La importante toxicidad que exhiben (fundamentalmente cuando están parcialmente polimerizadas) es atribuible a su composición química. El formaldehído produce una intensa irritación de la piel y mucosas y su inhalación puede provocar serios problemas en las vías respiratorias. En la práctica no se generan trastornos graves debido a que sus vapores son fácilmente detectados en concentraciones muy por debajo de su nivel tóxico, lo cual no excluye que se lo deba manejar con precaución. El fenol produce intoxicación severa con una depresión en el sistema nervioso central, particularmente en los centros vitales. Se conocen casos de muerte súbita por inhalación de sus vapores, con evidente daño en el aparato respiratorio y en el digestivo y posibles trastornos severos en el riñón y en el hígado.

*Caucho clorado.* Las resinas de caucho son empleadas en la industria de la pintura en diferentes formas: caucho clorado, isomerizado, ciclado, copolímeros de estireno-butadieno, butadieno-acrilonitrilo, etc. Su uso no ofrece riesgos para la salud; tiene una muy

reducida toxicidad oral y por inhalación; en este último caso el nivel de polvo en la atmósfera de trabajo debe mantenerse por debajo de los  $10 \text{ mg/m}^3$ . Sin embargo, y a pesar de lo expuesto, es necesario tener en cuenta que el caucho clorado siempre tiene algún residuo de tetracloruro de carbono, el que es fuertemente retenido por la resina y se evapora muy lentamente a temperatura ambiente. Por ello en los depósitos es necesario controlar la concentración de tetracloruro de carbono en la atmósfera, debido a las posibles propiedades cancerígenas de este compuesto. Durante la preparación de las pinturas el tetracloruro de carbono se libera luego de la disolución de la resina; se debe asegurar que su concentración en el ambiente no supere los  $65 \text{ mg/m}^3$ .

A todo lo expuesto debe sumarse el riesgo que ofrecen las pinturas de caucho clorado al producirse el quemado de la pintura durante las operaciones de soldadura; su descomposición produce cloruro de hidrógeno, fosgeno y cloro. Dentro de lo posible se deberá eliminar de las superficies de acero los restos de pinturas de caucho clorado antes de proceder a cortar o soldar el metal con soplete; si ello no puede lograrse, se deberá disponer una adecuada ventilación y determinar periódicamente el nivel de cloruro de hidrógeno en el ambiente; cuando el contenido de esta sustancia está por debajo del máximo permisible, las concentraciones de fosgeno y cloro son muy inferiores a los valores límite recomendados.

*Resinas epoxídicas.* Se caracterizan por su aptitud para la formulación de recubrimientos que, con un curado adecuado, poseen elevada resistencia. La macromolécula se forma por reacción química entre la resina y el endurecedor, produciéndose entrecruzamientos y un reticulado que proporciona las propiedades mencionadas precedentemente. Estas resinas han generado casos de dermatitis, pero estos daños en la piel están vinculados generalmente con el agente de curado. Estas sustancias son generalmente aminas, fuertemente alcalinas en su forma concentrada y por lo tanto corrosivas para la piel. Por tal circunstancia en los sistemas epoxídicos de dos componentes, el envase correspondiente al endurecedor debe ser manipulado con precaución a fin de disminuir riesgos, y en las cantidades aconsejadas por el fabricante, para que no quede amina libre en la película de pintura.

*Resinas poliuretánicas.* Proporcionan películas de gran dureza y resistentes a agentes atmosféricos y químicos, sustancias corrosivas en general y a la abrasión. Se elaboran a partir de isocianatos y dioles, polioles o compuestos con grupos hidroxilo en su molécula. Los isocianatos frecuentemente empleados son el diisocianato de tolueno (DIT), el diisocianato de hexametileno (DIH) y el diisocianato de difenil metano (DIM). Dado que las resinas pueden contener pequeñas cantidades de monómero libre, no pueden considerarse como inocuas, fundamentalmente cuando se emplean el DIT y el DIH, dada su elevada presión de vapor en condiciones normales (son riesgosas concentraciones en el aire mayores de  $0,02 \text{ ppm v/v}$ ). En general los isocianatos son irritantes para los ojos, mucosas y piel, y además

fuertes alérgicos, es decir producen sensibilización en aquellos individuos que ya fueron afectados por su empleo. Su patología está caracterizada por síntomas similares a los de una súbita neumonía o un ataque de asma. Frecuentemente la aplicación por pulverización de pinturas a base de resinas poliuretánicas expone al operario al riesgo de respuestas alérgicas respiratorias e irritación en la laringe y tráquea y posiblemente bronquios y bronquiolos. La adecuada ventilación del recinto y el empleo de máscaras suelen ser medidas adecuadas de precaución. No existen riesgos especiales derivados de la abrasión de películas secas de pinturas de este tipo.

### *Disolventes*

Presentan gran acción tóxica debido a que son fácilmente absorbibles por inhalación y por la piel, constituyéndose por este motivo en el grupo más importante de materiales riesgosos empleados en pinturas.

Los disolventes orgánicos corrientemente empleados se mencionan a continuación.

*Aguarrás vegetal (esencia de trementina)*. Se obtiene de ciertos pinos, ya sea por medio de incisiones en ejemplares vivos y posterior destilación del material recogido, o bien por destilación destructiva de su madera. Es esencialmente una mezcla de terpenos, cuyas características generales dependen de la especie de pino seleccionada. Su toxicidad ha sido descripta por numerosos autores y se acepta que es capaz de causar efectos agudos sobre ciertos órganos y también sobre la piel; ingerido en pequeña cantidad produce efectos irritantes, dañando al riñón después de su absorción. En la práctica el mayor riesgo deriva de la exposición a la acción de sus vapores, pudiendo causar ardor en ojos, nariz y garganta, como así también náuseas y vómitos. Una intoxicación suave provoca dolor de cabeza y mareos, con confusión mental en los casos más severos. La cantidad máxima de vapores permisible en la atmósfera es de 100 ppm v/v, valor a partir del cual aparecen los primeros síntomas de irritación mencionados.

En lo referente al contacto con la piel, la esencia de trementina puede desarrollar una sensibilización a la dermatitis. En esas circunstancias la piel se torna rojiza y acalorada. Si el contacto se repite, los síntomas se intensifican, apareciendo irritación y ampollas. Con respecto a la dermatitis, corresponde mencionar que cualquier disolvente puede ocasionarla, dado que primeramente remueve las materias grasas que protegen la piel y luego la irrita, exponiéndola sin protección al ataque de otros agentes. Como el consumo de este disolvente es muy limitado, el problema no tiene mayor significación en la práctica.

*Aguarrás mineral*. En la actualidad este disolvente ha reemplazado al aguarrás vegetal en la mayoría de los casos. Existen pocas evidencias de que sea tóxico, pero la exposición a sus vapores en un espacio cerrado podría tener efecto narcótico y aún causar pérdida de conocimiento. El contenido en el aire no debe ser superior a 500 ppm v/v, para que se logren satisfactorias condiciones de trabajo.

Su acción desengrasante sobre la piel es poco nociva; sin embargo puede producir en algunos casos irritación y en consecuencia su empleo para la limpieza de las manos no es aconsejable.

*Naftas de petróleo.* Están compuestas por hidrocarburos alifáticos con cadena de 8 a 9 átomos de carbono, con un apreciable contenido de compuestos alicíclicos y aromáticos. Se les adjudica una toxicidad intermedia entre el aguarrás mineral y las naftas de alquitrán de hulla; con concentraciones superiores a 500 ppm v/v pueden producir efecto narcótico e inclusive la muerte. Poseen un menor punto de inflamación y un mayor poder de disolución que el aguarrás mineral.

*Naftas de alquitrán de hulla ("coal tar").* Tienen una composición preponderantemente aromática, que incluye homólogos del benceno y pequeñas cantidades de compuestos parafínicos. Se emplean cuando se requiere un disolvente aromático de alto punto de ebullición. Sus vapores ejercen una marcada acción narcótica y en casos severos pueden producir pérdida de conocimiento cuando el contenido en la atmósfera supera las 200 ppm v/v.

*Benceno y sus homólogos.* El benceno, como disolvente, presenta una serie de propiedades deseables. Sin embargo, debido a su elevada toxicidad, no se aconseja su uso. El máximo permisible en el aire es 35 ppm v/v. Se diferencia de los disolventes usualmente empleados por su capacidad de producir envenenamiento crónico y ocasiona una progresiva y fatal destrucción de los órganos generadores de sangre, principalmente en la médula, pudiendo conducir a la leucemia. Esta última no es una enfermedad industrial que se detecte asiduamente, pero es frecuente que operarios que manipulan benceno presenten dolor de cabeza, languidez y pérdida de apetito, por ligeros disturbios en la formación de la sangre. Cuando aparecen los primeros síntomas se evita que el problema progrese impidiendo nuevas exposiciones, con lo que la recuperación es rápida. Los trastornos tienen un período de duración variable de una persona a otra. Es un potente narcótico, que produce una súbita y profunda depresión del sistema nervioso.

Entre los *homólogos* del benceno se encuentran el tolueno y el xileno. Desde el punto de vista toxicológico se incluyen los tres isómeros del xileno, y la cantidad en el aire no debe exceder de 200 ppm v/v. El efecto narcótico que producen es similar al del benceno pero más atenuado por su menor volatilidad. El contacto prolongado con tolueno o xileno conduce a una ligera anemia y depresión; los casos de anemia progresiva son atribuibles sólo al benceno.

*Esteres, cetonas, éteres y alcoholes.* Se trata de un grupo muy numeroso de disolventes, de composición muy diversa, razón por la cual no se los puede considerar en forma conjunta. Se hará una referencia a los compuestos más representativos de cada grupo, citando sus características toxicológicas particulares.

Entre los *ésteres*, un ejemplo típico es el acetato de amilo.

La experiencia indica que cuando es inhalado en altas concentraciones tiene acción irritante y narcótica no muy seria, efecto común producido por la mayoría de los ésteres. Hay también evidencia que repetidas y frecuentes inhalaciones en concentraciones no narcóticas (inferiores a 200 ppm v/v) perjudican el sistema respiratorio, hígado, riñón y aparato digestivo; ocasiona la irritación de mucosas, picazón y dolor en los ojos, sequedad de garganta, tos, etc.

En la serie de *cetonas* un ejemplo representativo es la acetona. Los experimentos realizados en animales muestran que en altas concentraciones la acetona ejerce un efecto narcótico. Sin embargo, existen pocos casos conocidos de intoxicaciones severas producidas en seres humanos, con concentraciones en el aire por debajo de 1000 ppm v/v. No se han detectado evidencias de absorción por la piel, pero sí concentraciones significativas en el cuerpo humano debido a que es el producto final que se genera como consecuencia de enfermedades diversas (p. ej. diabetes).

La metil etil cetona es en general más irritante que la acetona e intolerable para el ser humano en concentraciones superiores a 250 ppm v/v.

La ciclohexanona, otra cetona comúnmente usada en formulaciones de pinturas, puede causar somnolencia, pero no genera cambios más significativos en la sangre que una ligera anemia. La metil ciclohexanona presenta toxicidad cuando su contenido en el aire sobrepasa las 100 ppm v/v.

Un ejemplo del grupo éter-alcohol lo constituye el monoetil éter del etilenglicol. Estudios llevados a cabo sobre animales pusieron de manifiesto su bajo efecto tóxico sobre el sistema nervioso central y el riñón. Su baja tensión de vapor lo hace apto para el uso industrial, ocasionando en algunos casos una ligera irritación en los ojos de los operarios que lo emplean, cuando la cantidad en el aire supera las 200 ppm v/v.

El metoxietanol es más tóxico que el anterior; su ingestión puede producir la muerte. Su empleo en aprestos para la ropa ocasionó casos severos de alteraciones en el sistema nervioso y en la sangre. La concentración máxima permisible en el aire es de 25 ppm v/v.

Otros miembros de esta serie presentan efectos similares, siendo todos potencialmente capaces de dañar los riñones, el sistema nervioso central y la médula de los huesos.

Si bien en la industria de la pintura el empleo de alcohol metílico no es frecuente, sus características peculiares hacen necesario mencionar que su manipuleo es altamente riesgoso: ataca el nervio óptico, produciendo ceguera permanente, y su ingestión puede ocasionar la muerte. La cantidad máxima admisible en el aire es de 200 ppm v/v.

Los alcoholes superiores presentan, en general, una mayor

toxicidad, pero por su menor volatilidad el efecto disminuye significativamente. Sin embargo algunos casos deben ser remarcados, pues el isopropanol tiende a ser metabolizado por el organismo, que lo transforma en acetona, causando los mismos problemas que ésta. El contenido en el aire debe ser inferior a 400 ppm v/v.

Por su parte, el n-butanol, usado comúnmente en la industria de la pintura, causa severa irritación de la conjuntiva y de la córnea, por lo que es aconsejable operar sólo con concentraciones inferiores a 100 ppm v/v.

*Plastificantes.* Dentro de este grupo, presenta riesgos para la salud el fosfato de tricresilo y su ingestión puede producir una severa parálisis, hecho que fue comprobado cuando se lo utilizó como adulterante de bebidas. Puede incorporarse al organismo por inhalación o ser absorbido por la piel.

Pinturas que incluyen en su composición difenilos clorados son capaces de generar serios trastornos en el hígado y erupciones en la piel, similares a las del acné. También se han detectado envenenamientos por ingestión. Todo esto ha conducido en algunos países a implementar legislaciones rigurosas que restringen su empleo.

Las parafinas cloradas, de uso muy difundido en sus diversas variedades, no han evidenciado ocasionar trastornos en la salud de las personas que entran en contacto con las mismas.

#### PIGMENTOS Y EXTENDEDORES

Los pigmentos tienen como función fundamental impartir opacidad y color a la película, ejerciendo además influencia sobre otras propiedades de la misma, tales como dureza, resistencia mecánica, durabilidad al exterior, etc.

Los extendedores se utilizan como refuerzo y para complementar las propiedades de los pigmentos cubrientes mencionados más arriba. Algunos pueden mejorar la capacidad de sustentación en el envase, reducen la permeabilidad de la película y contribuyen, sin aumentar el costo, a dar el volumen de pigmento necesario para lograr un producto de viscosidad adecuada.

El tamaño y la forma de partícula de los pigmentos y extendedores varía ampliamente, así como su capacidad de absorción frente a aceites o ligantes resinosos; difieren también en toxicidad, absorción de ultravioleta, etc.

*Compuestos de mercurio.* Los compuestos derivados del mercurio producen efectos diferentes sobre el hombre. Los de tipo inorgánico ocasionan daños no perceptibles en el cerebro o provocan temblores y estremecimientos como únicos síntomas detectables. Por su parte los orgánicos, como los derivados alquílicos, generan lesiones cerebrales con consecuencias sobre el sistema nervioso, producen dificultades en las articulaciones y restricciones en el campo visual. Además, se fi-

jan firmemente en el cerebro después de la absorción, lo cual establece una diferencia significativa con el caso anterior. Los derivados arílicos se asemejan más por sus efectos a los de tipo inorgánico.

Un hecho que merece señalarse es que el óxido de mercurio, empleado como pigmento tóxico en pinturas antiincrustantes, no ha generado trastornos en los operarios que trabajan en dique seco durante el carenado de embarcaciones; esto se fundamenta en la elevada solubilidad de este compuesto en el agua de mar, en condiciones normales de navegación, que lo eliminan de la película de pintura antiincrustante o dejan sólo una mínima concentración residual. Además no se produce desprendimiento de gases o vapores durante las operaciones de oxicorte y soldadura.

*Compuestos de plomo.* En la industria de la pintura (operarios de fábrica y aplicadores), el envenenamiento con plomo es conocido desde hace muchos años. Las precauciones tomadas para su empleo y fundamentalmente el reemplazo por otros pigmentos ha disminuido sensiblemente los casos de muerte.

La forma más frecuente de intoxicación es la inhalación de vapores (metal fundido) y de polvo, mientras que la ingestión desempeña un papel secundario. La absorción por la piel se considera en general no significativa, a excepción del caso de algunos compuestos orgánicos como el tetraetil plomo.

Las intoxicaciones con plomo presentan en general una sintomatología similar a la correspondiente a una afección intestinal, es decir vómitos; cólicos abdominales y constipación, con un cuadro simultáneo de anemia y neuritis periférica que puede inducir a un diagnóstico de apendicitis aguda, con los consiguientes riesgos de una operación quirúrgica.

Resulta dificultoso ubicar los diferentes compuestos de plomo según un orden de toxicidad. Sin embargo, es conocido que el carbonato de plomo y el litargirio son probablemente los más tóxicos, seguidos por el minio, el sulfato básico de plomo y los cromatos de plomo. La toxicidad de estos últimos es función de su solubilidad en el jugo gástrico; cuanto más básicos resultan más solubles y en consecuencia más riesgoso su uso.

Dado el elevado efecto tóxico de los compuestos de plomo, se acepta como máximo una concentración en el aire de  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Además es necesario implementar medidas preventivas cuidadosas para su manejo: ausencia de etapas secas, empleo de máscaras protectoras, prohibición de ingerir alimentos durante el trabajo así como de fumar, acceso a una cuidadosa higiene personal, etc. En lo referente al suministro de leche a los operarios que permanecen en contacto con compuestos de plomo, es conveniente señalar que, en caso de padecer envenenamiento, este hecho es perjudicial. A través del tiempo la provisión de leche estuvo fundamentada en que el calcio promueve una de-

posición del plomo en los huesos, lugar donde no resulta riesgoso. Sin embargo ello es habitualmente temporario, dado que se puede remover por acidosis, es decir por un exceso de acidez en la sangre.

Actualmente, en caso de envenenamiento con compuestos de plomo se emplean agentes quelantes (p.ej. la sal disódica del ácido etilendiamino tetraacético, EDTA); éstos forman con el plomo compuestos solubles no ionizados, que circulan por el torrente sanguíneo, y que finalmente son eliminados por el organismo.

*Compuestos de cinc.* Los cromatos de cinc, usualmente empleados como pigmentos inhibidores en pinturas anticorrosivas, pueden ocasionar cáncer de pulmón y úlceras nasales cuando los productos que los incluyen en su composición son aplicados a soplete. Sin embargo, bajo estrictas condiciones de higiene industrial, es posible evitar dichos riesgos (concentraciones en el aire inferiores a 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

El óxido de cinc, por su parte, utilizado como pigmento cubriente, como pigmento anticorrosivo complementario o como tóxico de refuerzo en pinturas antiincrustantes, puede ser generador de la llamada fiebre del cinc cuando se lo inhala en forma de polvo finamente dividido. Los síntomas que presenta son similares a los de la malaria, con fiebre y escalofríos y culminando con una transpiración intensa. El contenido máximo aconsejado en el ambiente de trabajo es de 15 000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

*Compuestos de cobre.* El cobre, en forma de óxido cuproso rojo, es usualmente empleado como tóxico fundamental en pinturas antiincrustantes, dada su efectiva acción biocida sobre la mayoría de los organismos que conforman el "fouling" marino. Los compuestos de cobre, en general, sólo resultan tóxicos a altas concentraciones. La intoxicación crónica es más improbable de adquirir que la aguda, dado que el hígado elimina normalmente el exceso de cobre. Esta defensa es extraordinariamente efectiva para prevenir enfermedades causadas por intoxicación con cobre y contrasta severamente con la aparente falta de protección contra los metales pesados, como plomo y mercurio.

Cuando se ingiere cobre y se supera la capacidad de defensa del organismo, los primeros síntomas que se detectan son náuseas y vómitos, seguido por coma profundo, necrosis hepática y muerte. Los tratamientos con agentes quelantes, tales como la D-penicilamina, o bien con hemodiálisis o diálisis peritoneal, se han manifestado como tratamientos raramente eficaces.

Finalmente, para ejemplificar la capacidad de defensa contra el cobre de los organismos normales, resulta de interés mencionar que el análisis de cobre en el hígado y en la sangre, llevados a cabo en mineros chilenos que han operado durante 20 años en una atmósfera con 2 por ciento o más de polvo de cobre, indicaron contenidos normales.

*Compuestos de estaño.* La permanente búsqueda de nuevos productos ha conducido en los últimos años al desarrollo de tóxicos para

ser empleados en pinturas antiincrustantes. Entre ellos deben mencionarse compuestos orgánicos de estaño del tipo  $R_3SnX$ , donde R es un grupo orgánico y X un sustituyente inorgánico. Los más empleados son el óxido de tri-n-butil estaño, el fluoruro de tributil estaño y el fluoruro de trifenil estaño. En general los compuestos organoestánnicos seleccionados para la elaboración de pinturas presentan baja toxicidad, aunque pueden producir irritación en los ojos y en la piel. La inhalación de soluciones puede causar efectos localizados en los pulmones, fundamentalmente en concentraciones elevadas y si el contacto es prolongado. En pequeñas cantidades el organismo los elimina, no habiéndose detectado una acción cancerígena atribuible a este tipo de compuestos.

En lo referente a la aplicación de pinturas elaboradas a partir de compuestos organoestánnicos, y fundamentalmente en la toxicidad ya mencionada, en caso de emplearse un método por pulverización deben preferirse los equipos sin aire comprimido ("airless spray") y el operario debe estar cuidadosamente protegido para evitar que la pintura entre en contacto con sus ojos, piel o bien que sea inhalada. Es importante extender las precauciones a los individuos que se encuentren en un radio de 10-15 metros de la zona de pintado, y la posición de la boquilla o la dirección del viento pueden hacer variar la distancia indicada.

Precauciones similares deben tomarse cuando una superficie que ha tenido aplicada una pintura organoestánnica se somete a arenado. En estas circunstancias debe preferirse el arenado húmedo, dado que se controla más fácilmente la cantidad de película que pueda quedar en suspensión en la atmósfera. En casos de oxicorte o soldadura se aconseja remover previamente la película adyacente a la superficie a tratar, a fin de disminuir o evitar el desprendimiento de vapores contaminantes.

*Compuestos de titanio, cadmio y antimonio.* El titanio, en forma de óxido (dióxido de titanio) es muy empleado en formulaciones diversas por su elevado poder cubriente y elevada resistencia a la intemperie. La concentración máxima aceptable en el aire es de 15 000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Los pigmentos de cadmio, de uso no muy frecuente en la industria de la pintura, producen daños en los pulmones y en los riñones, siendo aconsejable que la concentración en el medio ambiente no supere los 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

El antimonio, en forma de trióxido, ocasiona inconvenientes no severos en la salud, a pesar de su similitud con el trióxido de arsénico. Para condiciones de trabajo no riesgosas la concentración en la atmósfera no debe superar los 500  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

*Compuestos varios.* En lo referente a los riesgos para la salud que pueden generar los extendedores, el principal interés está vinculado con los efectos de la inhalación de polvo en los lugares de trabajo, durante períodos prolongados, con poco control de las con-

diciones ambientales.

Así, por ejemplo, son muy conocidos los riesgos debidos a la acción de la sílice (silicosis), como también los ocasionados por el asbesto, el talco y el caolín.

Entre los extendedores considerados como de muy bajo riesgo pueden mencionarse el sulfato de bario y el carbonato de calcio. Sin embargo exposiciones prolongadas a polvos de sulfato de bario han conducido a anormalidades pulmonares, evidenciadas por rayos X en ausencia de síntomas clínicos. Esta enfermedad, llamada baritosis, se produce por deposición del sulfato de bario en los pulmones. Un cuadro similar puede presentarse por exposición prolongada a óxido de hierro finamente dividido.

### ADITIVOS

Los aditivos son sustancias que, incorporadas en pequeñas cantidades, usualmente mejoran las propiedades y características de la pintura y/o película seca.

Los *secantes* son empleados en algunos tipos de cubiertas orgánicas a fin de acelerar la conversión de la película líquida a sólida. En la industria de la pintura se utilizan habitualmente linoleatos o naftenatos de plomo, manganeso, cobalto y cinc. En general, estos compuestos no incrementan los problemas de salubridad que ocasionan las pinturas, aunque los secantes en forma concentrada, y particularmente los basados en plomo, deben ser manipulados con las precauciones generales que se indicaron en el caso de pigmentos derivados del plomo, considerando las posibilidades de absorción por piel que presentan los compuestos orgánicos de este metal.

Los *agentes humectantes*, que se incorporan para facilitar la dispersión de los pigmentos, son alcoholes, fenoles, ésteres, éteres o jabones metálicos. La gran diversidad de productos que cumplen adecuadamente esta función hace imposible generalizar sobre su toxicidad; sin embargo, los trastornos para la salud emergentes de su empleo fueron señalados oportunamente al considerar los diferentes componentes de las pinturas y particularmente los constituyentes volátiles del vehículo.

Los *agentes antisedimentantes* son sustancias que permiten alcanzar una adecuada estabilidad en el envase durante un tiempo prolongado, sin que se produzcan depósitos duros o difícilmente reincorporables. En general, la viscosidad del vehículo es un aspecto importante desde este punto de vista, y cuanto mayor es la viscosidad menor es la tendencia del pigmento a depositarse. El estearato de aluminio, que también tiene efecto mateante, y el ácido silícico amorfo, están ampliamente difundidos como agentes espesantes. Estos compuestos no requieren especial cuidado durante su utilización, con excepción de aquellos aspectos antes mencionados, correspondientes a los polvos finamente divididos.

Los *agentes tixotrópicos* o *modificadores de la viscosidad* otorgan a las pinturas características de falso cuerpo; éste se reduce temporariamente por la aplicación de un esfuerzo de corte previo a la operación de pintado, recuperándose las características iniciales inmediatamente después de aplicada la película. El aceite de ricino tratado ("castor oil") y arcillas modificadas con aminas ("Bentone") confieren las características reológicas antes mencionadas. En general se trata de productos no tóxicos y en estado de polvo se deben tomar las precauciones correspondientes.

---

## CONTAMINACION Y CONTROL, MEDIDAS PREVENTIVAS

---

Una adecuada legislación para controlar la contaminación ambiental debe definir la concentración máxima aceptable de los diferentes materiales usualmente empleados en la elaboración de pinturas. Los riesgos para la salud dependen no sólo de la concentración atmosférica de una sustancia dada, sino también de la frecuencia y duración de la exposición y, en algunos casos, del estado físico de la misma. Una información de este tipo es publicada anualmente por organismos estatales de EE.UU., que elaboran un listado con los valores máximos permisibles en el aire de diferentes productos (TLV, "Threshold Limit Values"), y que corresponden a una atmósfera en la cual un adulto puede permanecer durante una jornada de trabajo de 8-9 horas, sin sufrir ningún efecto perjudicial para su salud (Tabla III). Estos valores son generalmente adoptados por otros países, con algunas modificaciones en los límites recomendados.

### POLUCION DURANTE LA ELABORACION DE PINTURAS

En las modernas fábricas de pinturas se realiza periódicamente un estudio de la concentración de vapores o polvos en el aire, fundamentalmente en aquellas áreas donde las determinaciones previas han evidenciado tener los índices más elevados de contaminación.

En general, la mayor concentración de disolventes en el aire se registra en aquellos sectores destinados a la disolución de los diferentes componentes del vehículo y a la dispersión de los pigmentos. El empleo de sistemas de extracción localizada dispuestos sobre los equipos en condiciones de operatividad son, en general, más económicos que los extractores generales de ambiente, dado que los requerimientos de remoción de aire son menores en el primer caso, para alcanzar las condiciones de trabajo adecuadas.

En lo referente a la contaminación por polvo, el método más efectivo es la ventilación localizada, complementada con una adecuada metodología de trabajo. La rápida limpieza de los derrames acciden-

tales y el cuidadoso transporte de los materiales secos reducen sensiblemente el problema.

#### *POLUCION DURANTE LA APLICACION DE PINTURAS*

La aplicación de pinturas por medios diversos (rodillo, pincel, pulverizador, etc.) y el posterior secado de la película contaminan la atmósfera debido fundamentalmente a la volatilización de los disolventes. El método de atomización o "spray" conduce además a la totalidad de los componentes de la pintura a un estado en que pueden ser fácilmente inhalados.

La magnitud del problema depende de la cantidad de pintura usada, de la composición del disolvente y del método de aplicación. Así, por ejemplo, el pintado con rodillos accionados mecánicamente puede ocasionar problemas debido a la rápida velocidad con que se realiza la operación, mientras que por inmersión, cuando están involucradas grandes áreas de película húmeda de pintura, la contaminación puede ser particularmente significativa.

Un sistema de ventilación correctamente diseñado puede controlar eficazmente la polución en el área de trabajo. El empleo de carbón activado resulta en algunos casos más ventajoso desde un punto de vista técnico y económico para alcanzar los citados fines. Otro método apto para depurar los vapores en ambientes cerrados está basado en el empleo de reactivos químicos seleccionados en el laboratorio y adecuados a cada situación (soluciones acuosas de ácidos, bases, agentes oxidantes, detergentes, etc.).

#### *POLUCION DURANTE LA REMOCION DE LA PINTURA*

La eliminación de películas viejas de pintura frecuentemente conduce a la contaminación del aire circundante, debido tanto a la toxicidad de los diferentes componentes como a la de sus productos de degradación o al polvo producido.

El empleo de líquidos cáusticos o de disolventes orgánicos puede generar vapores y nieblas riesgosas para la salud, mientras que el uso de abrasivos puede ocasionar polvo, conformado por partículas de pintura y del mismo abrasivo.

Los procesos de limpieza con aire a presión, cortado con soplete o soldadura de chapas pintadas puede producir la volatilización y degradación simultánea del pigmento y del ligante.

Los humos de óxidos metálicos originados en los procesos de oxicorte y/o soldadura a partir de pigmentos que contienen aluminio, hierro, magnesio, titanio y cinc, presentan sólo pequeños riesgos para la salud, mientras que aquéllos provenientes de arsénico, antimonio, cromo, plomo y cadmio son altamente peligrosos. Además los "primers" deben, de ser posible, estar exentos de cromatos.

Otros constituyentes de las pinturas pueden generar gases o

TABLA III.- PROPIEDADES EXPLOSIVAS Y TOXICOLÓGICAS DE SUSTANCIAS DIVERSAS\*

Sustancia	Aplicado o generado en	Punto de ebullición, °C	Punto de inflamación, °C	Explosión en aire, % (v/v)		Máximo permisible en aire mg/m <sup>3</sup>
				Límite inferior	Límite superior	
						ppm
<b>HIIDROCARBUROS ALIFÁTICOS</b>						
n-hexano.....		69	- 20	1,2	7,4	500
n-heptano.....	disolventes	98	- 4	1,1	6,7	500
n-octano.....	y diluyentes	126	12	0,8	6,5	400
aguarrás mineral.....		160-200	39	1,0	6,0	500
<b>HIIDROCARBUROS AROMÁTICOS</b>						
benceno.....		80	- 11	1,2	8,0	25
tolueno.....	disolventes	111	6	1,2	7,0	200
xileno.....	y diluyentes	144	27	1,0	6,0	100
<b>HIIDROCARBUROS CLORADOS</b>						
tricloroetileno.....		87				100
tetracloroetileno.....	agentes desengrasantes	121				100
1-1-1 tricloroetano.....	removedores de pinturas	77				10
diclorometano.....		74				300
		40				500
<b>ALCOHÓLES</b>						
metanol.....		65	11	5,5	44,0	200
etanol.....		78	12	3,5	15,0	1 000
propanol.....		97	15	2,1	13,5	200
isopropanol.....	removedores de pinturas,	82	12	2,0	12,0	200
butanol.....	disolventes	118	35	1,4	10,1	100
isobutanol.....	y diluyentes	108	27	1,7	10,9	100
etilenglicol.....		135	40	1,8	15,7	200
butilenglicol.....		171	61	1,1	10,6	50
acetato de etilenglicol.....		156	51	1,7	12,7	100
<b>ESTERES</b>						
acetato de etilo.....	disolventes	77	4	2,2	11,5	400
acetato de butilo.....	y diluyentes	127	25	1,2	7,5	150
acetato de isobutilo.....		118	18	2,4	10,5	100

No inflamables; Los productos de descomposición térmica son muy venenosos y corrosivos

<b>CETONAS</b>									
acetona.....									2 400
metil etil cetona.....	56	disolventes y diluyentes	- 20	2,5	13,0	1 000			590
metil isobutil cetona.....	80		- 4	1,8	11,5	200			410
	117		15	1,4	7,5	100			
<b>AMINAS</b>									
etilendiamina.....		endurecedores para pinturas epoxy	43	-	-	10			25
dielentriammina.....	117		102	-	-	10			42
<b>COMPUESTOS ORGANOMETALICOS</b>									
organoeatinicos.....		pinturas	-	-	-	-			0,1
organomercúricos.....		antincrustantes	-	-	-	-			0,01
<b>GASES</b>									
monóxido de carbono.....			-	-	-	50			55
dioxido de carbono.....		soldaduras	-	-	-	5000			9
dioxido de nitrógeno.....			-	-	-	5			
<b>HUMOS (óxidos de)</b>									
Cromo.....			-	-	-	-			0,1
Cobre.....			-	-	-	-			0,1
Plomo.....		soldaduras	-	-	-	-			0,2
Hierro.....			-	-	-	-			10
Cinc.....			-	-	-	-			5

\* Datos tomados de Amer. Conf. of Govern. Ind. Hygienists.

humos nocivos (monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, aldehídos, productos de descomposición de fenoles o grupos epoxídicos, etc.) durante las operaciones de oxicorte o soldadura. En cualquiera de los casos considerados no se deben exceder las concentraciones máximas en el aire indicadas en la Tabla III.

Los riesgos de excesivos niveles de estos productos contaminantes son altos, particularmente cuando se trabaja en espacios confinados. La acumulación citada puede evitarse con un efectivo sistema de ventilación o bien utilizando máscaras protectoras adecuadas.

---

## OTROS RIESGOS RELACIONADOS CON LA PINTURA

---

La aplicación de pintura incluye no sólo riesgos de toxicidad o los derivados de la inflamabilidad de los materiales utilizados, sino también los emergentes del empleo de equipos impulsados por aire comprimido, tales como arenadoras, granalladoras, sopletes y herramientas neumáticas en general. Además deben ser considerados, debido al número de casos registrados, los accidentes producidos en andamios, escaleras, espacios cerrados, etc.

Las medidas de precaución a adoptar exigen la previa identificación de los peligros potenciales. Los operarios deben estar familiarizados con los equipos que utilizan y ser conocedores de su adecuado manejo, a fin de garantizar tanto la seguridad como la salubridad.

### FUEGO Y EXPLOSION

La mayoría de las pinturas líquidas son inflamables. Algunas de las pocas excepciones están constituidas por los productos ricos en cinc basados en silicatos alcalinos y los de tipo emulsión.

En el caso de las pinturas a base de disolventes volátiles, las posibilidades de fuego y explosión están circunscriptas a las características de las sustancias empleadas para la disolución y dilución (disolventes y diluyentes). Para que se genere fuego o se produzca una explosión se requiere la presencia de sustancias combustibles y oxígeno del aire, así como también un iniciador de dicha combustión. Los materiales sólidos requieren en general altas temperaturas mientras que los líquidos y gases pueden explotar a temperaturas menores.

La explosión de una mezcla de vapor o gas y aire se produce esencialmente por un mecanismo similar a aquél por el cual un líquido volátil entra en ignición en presencia de aire. La diferencia fundamental reside en que en la combustión de un líquido existe un su-

ministro constante de vapores inflamables y aire. Sin embargo, cuando un gas combustible se mezcla con aire en ciertas relaciones, dicha mezcla es explosiva y el frente de reacción se propaga a muy alta velocidad. Para todos los combustibles gaseosos o vapores existen los límites explosivos superior e inferior y ello determina la extensión del rango de la explosión. Concentraciones de vapores por debajo del límite explosivo menor y arriba del superior no pueden inflamarse ni ser causa de explosión; sin embargo, la última de las mezclas citadas, con mayor cantidad de aire, puede transformarse en explosiva.

Todo líquido tiene cierta volatilidad y su presión de vapor se incrementa con la temperatura. En consecuencia, el calentamiento de un líquido inflamable puede conducir a que la muestra alcance el límite explosivo menor; esta temperatura se denomina punto de inflamación del líquido. A temperaturas por debajo del punto de inflamación, no se alcanza el límite explosivo menor y en consecuencia la mezcla vapor-aire no resulta explosiva ni inflamable.

La inflamación o explosión requiere no sólo la presencia de una mezcla vapor/aire cuya composición esté en el rango de la explosión, sino también una fuente de energía que permita alcanzar la temperatura suficiente para la ignición de la mezcla. En la Tabla III se indica el punto o rango de ebullición, punto de inflamación, límites explosivos y temperatura de ignición de disolventes y otras sustancias.

Las principales causas de ignición son la llama y las chispas generadas por los equipos de oxicorte, soldadura, interruptores de circuitos eléctricos, etc. Las superficies calientes de los equipos para soldar tienen en general suficiente energía pero su temperatura no es tan alta como para causar ignición. En cambio las chispas electrostáticas y las provenientes de herramientas mecánicas de mano tienen generalmente la temperatura necesaria, pero su energía no es significativa como para provocar ignición.

Los riesgos de fuego en una película seca de pintura, aunque no tan significativos como los mencionados anteriormente, son igualmente importantes. Dichos riesgos dependen fundamentalmente de la naturaleza del ligante de la pintura, dado que la mayoría de los pigmentos y extendedores inorgánicos no son combustibles. La inflamabilidad de la película seca disminuye al aumentar el contenido de pigmentos y extendedores.

Los diferentes ligantes susceptibles de ser empleados en la formulación de pinturas varían ampliamente en sus propiedades de inflamabilidad. Así, por ejemplo, las películas recién aplicadas o secas basadas en nitrato de celulosa son altamente inflamables, por lo que su uso debe ser desechado en tanques, depósitos, barcos, etc., donde el peligro de fuego es grande; en cambio las resinas de caucho clorado, copolímeros vinílicos, silicatos alcalinos, no son inflamables.

El alto riesgo de inflamabilidad que presenta la película se-

ca de pintura ha conducido en algunos países a legislaciones que hacen obligatorio el empleo de pinturas retardantes del fuego en determinados tipos de estructuras.

La inflamabilidad de trapos sucios con residuos de pinturas constituye un serio riesgo de fuego, particularmente en el caso de productos basados en aceites secantes (de linaza o de tung) solos o combinados con resinas alquídicas. El secado oxidativo de este tipo de pinturas es una reacción exotérmica y si se dan las condiciones puede llegar a generarse una temperatura lo suficientemente alta como para que se produzca ignición espontánea.

La prevención de fuego y explosión puede lograrse eliminando sus causas, es decir la formación de mezclas explosivas y la presencia de fuentes de ignición. Teóricamente sería suficiente con suprimir sólo una de las causas de peligro, pero en función de lograr las máximas condiciones de seguridad es aconsejable instrumentar medidas de precaución para ambos factores en forma simultánea.

En el caso de la aplicación de pinturas en espacios cerrados y desde el punto de vista de la prevención del fuego es conveniente el empleo de pinturas elaboradas con disolventes de alto punto de inflamación. Además se deberá implementar una ventilación por circulación de aire que permita la eliminación de vapores de dicho recinto.

Durante las operaciones de pintado se deberán adoptar precauciones, disponiendo equipos extinguidores del fuego en lugares adyacentes y de fácil acceso. Una vez finalizada la tarea se colocarán los trapos sucios en recipientes herméticos y se deberán también desechar rápidamente los residuos de pintura y de los disolventes empleados para la limpieza de instrumentos y equipos.

En muchos países se establece que los recintos para almacenamiento de líquidos inflamables deben satisfacer exigentes requerimientos relacionados con el tamaño y material de los contenedores de residuos, elementos empleados en la construcción de la estructura, sistema de ventilación, ubicación de los extinguidores de fuego, cantidad máxima de material almacenado, limpieza y mantenimiento, todo ello complementado por la prohibición de fumar.

La aplicación de pinturas en espacios abiertos presenta menos riesgos de formación de mezclas inflamables o explosivas que en el caso de los recintos cerrados. Sin embargo deben implementarse precauciones a fin de evitar chispas, llamas, cigarrillos, etc.

Para finalizar con este tema debe indicarse que el contenido aceptable de gases y/o vapores, desde el punto de vista salubridad, es considerablemente más bajo que el requerido para alcanzar el límite explosivo menor. Ello significa que la ausencia de peligros de explosión no es garantía desde el punto de vista de la salubridad de un determinado lugar.

#### **ASFIXIA**

Este riesgo existe particularmente en espacios cerrados y está

provocado ya sea por la presencia de gases sofocantes o bien por la disminución de oxígeno como resultado de reacciones químicas o electroquímicas que conducen a la corrosión metálica. Esto último es particularmente frecuente en aquellos ámbitos que permanecen cerrados durante períodos prolongados.

Las medidas preventivas para disminuir los riesgos de asfixia están comprendidas en las reglas generales aplicables a ámbitos cerrados, que se indicarán más adelante.

#### RIESGOS OCASIONADOS POR LA ELECTRICIDAD

Durante la preparación de superficies y también durante la aplicación de pinturas pueden generarse situaciones riesgosas emergentes del empleo de equipos eléctricos, tales como pulidoras, compresores, bombas, luces, martillos eléctricos, etc. Otros riesgos pueden deberse a las descargas eléctricas producidas por la atomización de la pintura ("spray"). Tales cargas electrostáticas pueden ser causa de chispas y por ende de explosión y fuego.

Los sistemas de iluminación, interruptores y motores eléctricos en general deben estar adecuadamente protegidos para evitar la generación de chispas y además estar conectados a tierra para prevenir electrocuciones y permitir la disipación de cargas electrostáticas.

Otra medida importante de seguridad que debe ser contemplada en espacios cerrados es que las operaciones de soldadura no deben desarrollarse cuando las capas de pintura no han secado completamente, debido al peligro que se genera por la evaporación de los disolventes.

#### RIESGOS DERIVADOS DE ACTIVIDADES VARIAS

El empleo de equipos para la preparación de superficies y aplicación de pinturas puede involucrar, además, riesgos diversos que se pueden definir como de tipo mecánico. En general los operarios se familiarizan con ellos y por ende, luego de largas jornadas de trabajo no adoptan todas las precauciones necesarias para su correcto manejo. Dentro de este aspecto debe considerarse también la revisión y pruebas de control que periódicamente se deben realizar sobre los equipos empleados.

Una de las causas más frecuentes de accidentes en plantas, en las operaciones de pintado, es la *rotura de escaleras* durante su utilización. Como regla general, en las de tipo metálico se aconseja su inspección periódica para establecer si los procesos de corrosión han provocado una disminución de la resistencia mecánica. y además se deberá efectuar el mantenimiento del esquema protector. En lo referente a las escaleras de madera se deberá determinar la posible presencia de grietas, roturas, deficiencias estructurales o nudos; además, a fin de permitir una fácil visualización de las fallas es conveniente barnizarlas (capa transparente) en lugar de pintarlas.

Otra causa que se produce imprevistamente está relacionada con

los *resbalones* y *caldas*, y para evitarlas los operarios deberán estar provistos de zapatos de seguridad con punteras de acero y suela de goma, evitándose la presencia de pintura derramada que puede ser causa de este tipo de accidente.

Los *golpes* constituyen una razón habitual de accidentes, y entre ellos debe hacerse resaltar los producidos por impactos con objetos suspendidos, rotura de andamios o de estructuras elevadas, caída de cuerpos varios, proyecciones durante la soldadura, etc. Se deberán exigir cascos de seguridad para contrarrestar dichas situaciones de riesgo, fundamentalmente cuando se desarrollan trabajos en dique seco, gradas de construcción, estructuras elevadas diversas, etc.

La *rotura de cables* dispuestos sobre el piso como consecuencia del pasaje de vehículos de transporte puede provocar la discontinuidad operativa de los equipos, posibles descargas eléctricas a operarios, incendio, explosión, etc. Es por ello que el tendido de cables debe diseñarse e implementarse en obra en forma aérea, asegurando que las zonas de tránsito queden libres de obstáculos.

La *pérdida en conexiones de mangueras* también puede ser conducente a situaciones riesgosas, fundamentalmente cuando se emplean sistemas de alta presión. Las pérdidas o las fallas de conexión hacen que el extremo libre de la manguera se desplace violentamente con movimientos oscilatorios, que pueden ocasionar lesiones a los operarios o bien roturas de equipos o instalaciones. A fin de conferir seguridad a todas las conexiones deben seleccionarse elementos eficientes, ajustarlos cuidadosamente y efectuar además pruebas periódicas y mantenimiento adecuado.

---

## MEDIDAS GENERALES DE SEGURIDAD

---

### REQUERIMIENTOS EN ESPACIOS CERRADOS

Los especiales peligros a que están expuestos los trabajadores en espacios cerrados hacen necesaria la implementación de una serie de precauciones a fin de disminuir o evitar riesgos.

Antes de ingresar a un espacio cerrado el o los operarios deben estar correctamente interiorizados de las medidas preventivas a cumplimentarse. Además la autorización que permite la ejecución del trabajo deberá estar avalada, tanto desde el punto de vista técnico como de seguridad, por algún nivel superior, debiéndose destacar también que buenos resultados se han alcanzado discutiendo directamente la metodología de trabajo con el personal involucrado.

Antes del comienzo de las tareas diagramadas el recinto deberá estar convenientemente acondicionado (aireado, saturado con vapor, lavado con agua, etc.). Si el mismo contiene gases peligrosos tales como cloro, dióxido de azufre, propano, butano, etc., éstos deben ser eliminados por medio de una corriente de gas inerte y posterior ventilación con aire, hasta alcanzar una concentración de 21 % de oxígeno en todos los sectores.

Se debe conferir especial precaución al empleo de herramientas para la apertura de bocas de inspección, tapas, etc., cuando las mismas puedan producir chispas, previendo que el espacio cerrado puede contener gases o líquidos inflamables.

Los equipos de iluminación para ámbitos poco aireados o confinados deben reunir características antiexplosivas, debiéndose recordar que en caso de requerirse un transformador, éste deberá estar ubicado en el exterior.

En caso de dudas en cuanto a las características del ambiente cerrado en el que se deberá trabajar, se debe evaluar si el mismo reúne características de inflamabilidad o bien está inserto en un rango explosivo dado. Estas determinaciones deben ser realizadas sobre muestras obtenidas en diferentes lugares del recinto, disponiendo las medidas adecuadas, en caso de ser necesario, para que el nivel de gases o vapores riesgosos no supere el 25 % del límite explosivo menor. Es obvio que por razones de seguridad, el contenido de gases y vapores nocivos para la salud debe ser tan bajo como sea posible o, en su defecto, no mayor que la concentración máxima permisible de las sustancias presentes.

La toma de muestra de aire debe realizarse teniendo en cuenta que muchos gases y vapores tienen una densidad más alta que éste y por lo tanto permanecen cercanos al nivel del piso y en los rincones, lugares que son particularmente dificultosos para ventilar.

Trabajos prolongados en ambientes cerrados requieren la constatación periódica de la composición del aire, debido a la contaminación que puede producirse como consecuencia de las tareas que se realizan. La cantidad de aire que debe suministrarse depende del tipo de trabajo y del número de personas que permanezcan en el lugar, pero en todos los casos la ventilación debe ser suficiente para reemplazar el volumen total de aire como mínimo 10 veces en una hora.

La ventilación puede implementarse de dos maneras diferentes, ya sea por entrada de aire nuevo o por succión del que está presente en el espacio confinado. Dado que la corriente de aire se desplaza a través del camino de menor resistencia, es necesario sellar las entradas cuando se renueva o se aspira el aire contaminado. Alternativamente es posible usar mangueras movibles para proveer aire a la vecindad del lugar de trabajo.

Los tubos de gas que ocasionalmente puedan ser empleados para el desarrollo de tareas en espacios cerrados en ningún caso deben

estar ubicados en el interior. Por otra parte, la cantidad de productos inflamables dispuestos en el lugar de trabajo debe estar limitada a la estrictamente necesaria. Particularmente durante las operaciones de soldadura debe prevenirse el desprendimiento de oxígeno en caso de estar en presencia de sustancias inflamables.

Las válvulas de reducción de los cilindros de oxígeno deben estar provistas de un dispositivo de corte inmediato de salida de gas en caso de inconvenientes en la línea.

Cuando se realizan tareas en un espacio cerrado es conveniente que como mínimo estén involucradas tres personas, una de las cuales debe ejercer la supervisión. Durante el trabajo uno de los operarios deberá encontrarse en el interior del recinto y otro en el exterior, para manipular los equipos de control y prestar ayuda en caso necesario.

La persona que ingresa en un tanque cerrado en el cual existan riesgos de sofocación o de envenenamiento, debe estar provisto de un cinturón de seguridad conectado a una soga de extensión suficientemente larga, fijada en el exterior.

Finalmente conviene mencionar que el avance tecnológico producido en los últimos años ha permitido que las tareas de aplicación de cubiertas orgánicas, fundamentalmente en espacios cerrados o muy reducidos, se lleven a cabo en forma robotizada. De esta manera disminuyen los riesgos involucrados y se alcanza una alta calidad y eficiencia.

#### *EQUIPOS DE SEGURIDAD PERSONAL*

Durante el desarrollo de los trabajos, el operario debe evitar la inhalación de vapores o gases tóxicos, polvos, etc., como así también el contacto directo con productos que dañen la piel, siendo conveniente el adecuado empleo de equipos de seguridad (guantes, máscaras, etc.). En espacios confinados, los equipos de respiración deben estar completamente independizados del aire del recinto, siendo un requisito indispensable el suministro de aire a presión desde el exterior, a través de una manguera flexible. Algunas máscaras faciales están conectadas a uno o más tubos de aire comprimido, soportados en la espalda del operario. El uso de protectores con filtro a cartucho no es aconsejable en estos casos.

El manipuleo de sustancias riesgosas para la salud requiere, además de respiradores, el uso de ropa, botas y cascos protectores.

#### *MANTENIMIENTO DE EQUIPOS*

Todos los equipos de protección personal deben estar en perfectas condiciones de profilaxis y serán controlados periódicamente, reparados cuando ello sea necesario y almacenados en lugares limpios y secos.

## HORAS DE TRABAJO

La duración de la tarea en un espacio cerrado en el que se emplean equipos personales de protección debe ser establecida previamente y ser tan breve como ello resulte posible, efectuándose todos los recambios de personal que sean necesarios durante la jornada.

## SIGNOS DE ALARMA

La permanencia de operarios en espacios cerrados y su asistencia desde el exterior, deberá coordinarse por medio de señales previamente convenidas, ya que los auxiliares no pueden conocer los movimientos que se efectúan en el interior del recinto sin entrar en el mismo.

Si no se reciben las citadas señales se deberán implementar los recaudos necesarios para proceder al traslado del operario fuera del lugar de trabajo. Los auxiliares nunca deben penetrar en el espacio cerrado ni siquiera en forma parcial, ya que puede haber situaciones en que una simple observación por una boca de inspección puede exponerlo a riesgos y dejarlo incapacitado para auxiliar a la víctima.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- Anónimo.- *Paint Technol.*, 35 (6), 41 (1971).
- Berendsen, A. M.- *Ship Painting Manual*. Verfinstituut TNO, Delft (1975).
- Buchanan, W. D.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 40 (5), 337 (1957).
- Culp, R. A., Rawitch, A. B.- *J. Paint Technol.*, 45 (580), 38 (1973).
- Davies, J. M.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 62 (5), 157 (1979).
- Everett Myer, H.- *J. Coat. Technol.*, 56(710), 51 (1984).
- Falla, N. A. R.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 63 (8), 330 (1980).
- Mc Ewen, F. L., Stephenson, G. R.- *The use and significance of pesticides in the environment*. J. Wiley & Sons, New York (1979).
- Montes, A. L.- *Los disolventes orgánicos*. EUDEBA, Buenos Aires (1974).
- Mor, E.- *Bulletin de Liaison du COIPM*, 11, 47 (1981).
- Piper, R.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 45 (9), 598 (1962).
- Scheinberg, H.- *Copper in the environment*. Part II, Chap. "Human Health Effects of Copper". J. O. Nriagu, J. Wiley & Sons, N.Y. (1979).
- Scheldon, A. W.- *J. Paint Technol.*, 47 (600), 54 (1975).
- Shy, C.- *Sulfur in the environment*. Part I, Chap. "Health consequences of Human Exposure". J. O. Nriagu, J. Wiley & Sons, New York, (1978).



M E M O R I A 1 9 8 5

ACTIVIDADES CIENTIFICAS Y TECNICAS DEL  
CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO EN  
TECNOLOGIA DE PINTURAS (CIDEPINT)



## INDICE

	<i>Pág.</i>
<b>I. ADMINISTRACION</b>	
1. Administración.....	III
2. Personal.....	VIII
3. Becarios.....	X
4. Infraestructura.....	XI
5. Obras civiles y terrenos.....	XV
6. Documentación y Biblioteca.....	XVII
<b>II. ACTIVIDADES CIENTIFICAS Y TECNICAS</b>	
8. Investigaciones.....	XXV
8.1 Estudios electroquímicos.....	XXV
8.2 Aplicación de técnicas de impedancia faradaica.....	XXVI
8.3 Estudios en planta piloto.....	XXIX
8.4 Propiedades fisicoquímicas y protectoras.....	XXXIII
8.5 Cromatografía.....	XXXVII
8.6 Espectrometría de absorción atómica.....	XXXIX
8.7 Espectrometría de infrarrojo.....	XL
8.8 Incrustaciones biológicas.....	XLIII
8.9 Estudios sobre polímeros.....	XLIII
9. Docencia.....	XLV
10. Tesis.....	XLVI
11. Congresos y reuniones científicas.....	XLVI
12. Otras actividades.....	XLVIII
13. Trabajos realizados y publicados.....	LIV
14. Trabajos enviados para su publicación.....	LVII
15. Publicaciones de divulgación.....	LXI
16. Trabajos en desarrollo.....	LXII
17. Citas de trabajos en revistas internacionales.....	LXIII
18. Convenios.....	LXV
19. Programas de Investigación y Desarrollo del CONICET.....	LXVI
20. Programa Prioritario de Extensionismo de la CIC.....	LXVII

21. Acciones de Asesoramiento y Servicios Técnicos...	LXVIII
---	--------

### III. RENDICION GENERAL DE CUENTAS

22. Cuenta de ingresos.....	LXXV
-----------------------------	------

23. Cuenta de egresos.....	LXXVI
----------------------------	-------

*Nota.- La Dirección del CIDEPIINT agradece a los Responsables de Área por la información suministrada para la preparación de esta Memoria.*

*Se agradece también la ayuda económica que durante el período citado prestaron la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, la Secretaría de Ciencia y Técnica y el Servicio Naval de Investigación y Desarrollo.*

*La Plata, febrero de 1986.*

# I. ADMINISTRACION

---

## 1. INDIVIDUALIZACION DEL INSTITUTO

---

### 1.1 Nombre y sigla:

Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT).

### 1.2 Sede:

52 entre 121 y 122 - 1900, La Plata - Argentina

### 1.3 Dependencia:

Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Por convenio.

### 1.4 Estructura de gobierno y administración:

1.4.1 Director: Dr. Vicente J. D. Rascio.

1.4.2 Subdirector: -----

1.4.3 Comité de Representantes: No designado.

1.4.4 Organigrama: Dependen de la Dirección las siguientes Áreas de Investigación:

- Estudios Electroquímicos Aplicados a Problemas de Corrosión y Anticorrosión. Responsable: Dr. Vicente F. Vetere.
- Propiedades Fisicoquímicas de Películas de Pinturas y Asistencia Técnica al Sector Productivo. Responsable: Ing. Quím. Alberto C. Aznar.
- Propiedades Protectoras de Películas de Pinturas. Responsable: Ing. Quím. Juan J. Caprari.
- Planta Piloto. Responsable: Ing. Quím. Carlos A. Giudice.
- Cromatografía. Responsable: Dr. Reynaldo C. Castells.
- Espectrofotometría de infrarrojo, visible y ultravioleta.

leta. Responsable: Lic. Raúl L. Pérez Duprat.

- Espectrofotometría de Absorción Atómica. Responsable: Tco. Quím. Rodolfo R. Iasi.
- Incrustaciones Biológicas y Biodeterioro en Medio Marino. Responsable: Lic. Mirta Stupak.

Los siguientes sectores prestan asistencia técnica al conjunto de actividades del Centro:

- Secretaría Administrativa: Sra. Dora L. Aguirre.
- Secretaría Técnica: Dra. Beatriz G. Pión.
- Documentación Científica: Bibliotecaria María I. López Blanco.
- Computación: Tco. Quím. Jorge F. Meda.

### 1.5 Objetivos y Desarrollo:

El objetivo fundamental establecido en el Convenio de formación del Centro (1973, LEMIT-CONICET-CIC) apunta a la ejecución de investigaciones científicas y al desarrollo de tareas técnicas en el campo de la tecnología de pinturas y/o revestimientos protectores; elaborando y ejecutando sus programas en forma directa o por convenio con otras instituciones (INIDEP, Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero; CNEA, Comisión Nacional de Energía Atómica; SENID, Servicio Naval de Investigación y Desarrollo; Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP) y teniendo como meta esencial el desarrollo de productos y tecnologías de interés para el país.

Dentro de las funciones asignadas corresponde señalar también la obligatoriedad de prestar la colaboración que puedan requerir instituciones interesadas en el conocimiento, desarrollo o economía de pinturas y otros revestimientos protectores o productos afines, ya sea mediante análisis o ensayos, asesoramientos, peritajes, auditoría en fábrica o en obra, etc., y siempre que ello no interfiera con sus programas de investigación.

Le corresponde también formar y perfeccionar personal científico y técnico especializado (tanto para el sector científico-tecnológico como para el productivo), difundir los resultados de su actividad en los diferentes medios interesados, organizar seminarios y cursos especiales en las materias de su competencia o cooperar en su realización y, finalmente, mantener relaciones con las instituciones dedicadas, en el país y en el exterior, al estudio de problemas afines.

El primer convenio de formación del Centro se firmó entre el LEMIT, el CONICET y la CIC, en 1973, sobre la base del grupo Pinturas del LEMIT. Ese Convenio fue objetado por los Organismos de la Constitución de la Prov. de Buenos Aires, por lo que recién pudo

ser convalidado, con modificaciones respecto al original, en octubre de 1975. A pesar de estos inconvenientes, es importante señalar que tanto el CONICET como la CIC apoyaron desde su inicio las actividades del Centro por medio de subsidios, primero personales y luego institucionales y pasando, desde 1976, a efectuar aportes presupuestarios anuales.

Por acuerdo de los diferentes organismos convinientes se designó Director al Dr. Vicente J. D. Rascio. La propuesta, originada en el LEMIT, fue convalidada por el CONICET (Resolución n° 29/76) y por la CIC (Resolución 6484/80). Hasta el presente no se ha producido modificación de esta situación.

En 1980, como consecuencia de la transferencia del LEMIT de la jurisdicción del Ministerio de Obras Públicas a la de la Comisión de Investigaciones Científicas, este organismo ocupó el lugar del Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas como promotor del Centro. La situación legal está a estudio de los organismos correspondientes.

Con el ingreso de la mayor parte del personal científico y técnico a las Carreras del Investigador y del Personal de Apoyo del CONICET y de la CIC, comienza una etapa acelerada de formación de recursos humanos en la especialidad, orientada en primer término a satisfacer las necesidades del propio instituto y luego requerimientos de otros sectores. La incorporación de becarios del CONICET y de la CIC ha permitido acrecentar esas posibilidades.

La concurrencia a reuniones científicas, tanto en el país como fuera de él, ha hecho conocer las actividades del CIDEPINT en nuestro medio y en el exterior. Forma parte actualmente del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (Bélgica), de la Society for Underwater Technology (Gran Bretaña), de la American Chemical Society (Estados Unidos de Norteamérica), y, en nuestro país, del Comité Argentino de Ingeniería de los Recursos Oceánicos y de la Sociedad Argentina de Luminotecnia.

Al desaparecer el LEMIT del Organigrama de la Provincia de Buenos Aires, se propuso al P. E., por intermedio de la CIC, adecuar el funcionamiento del Centro a nuevas pautas, más acordes con las necesidades del medio, que las vigentes hasta 1980.

De esta manera se asignaron al CIDEPINT, por Decreto 250/81, los servicios calificados y no calificados que se detallan más abajo, como tarea complementaria de la básica de investigación tecnológica.

Dentro de los *Servicios Calificados* corresponde mencionar:

- Estudios y asesoramientos sobre problemas de corrosión de materiales y estructuras en contacto con medios agresivos.
- Estudios y asesoramientos sobre protección de materiales metálicos y no metálicos por medio de cubiertas protectoras

orgánicas (pinturas), inorgánicas (silicatos) o metálicas (galvanizado, niquelado, cromado).

- Estudios sobre protección de materiales diversos empleados en la construcción de estructuras de edificios, puentes, diques, instalaciones industriales y navales.
- Estudio de características de medios agresivos.
- Asesoramiento sobre diseño de estructuras y selección de los materiales a utilizar.
- Diseño de esquemas de protección de acuerdo con las diferentes condiciones de servicio.
- Formulación de recubrimientos para protección de superficies en diferentes condiciones de agresividad.
- Suministro de información sobre tecnología de preparación de superficies metálicas y no metálicas, aplicación de pinturas, procesos involucrados en su preparación, etc.
- Normalización, en aquellos casos que no se encuentran cubiertos por el IRAM (Instituto Argentino de Racionalización de Materiales).
- Formación y perfeccionamiento de personal científico y de técnicos calificados.
- Transferencia de conocimientos a la industria, organismos estatales, universidades, etc., por medio de publicaciones, conferencias, dictado de cursos, etc.

Como *Servicios no Calificados* prestados por el CIDEPINT se pueden mencionar:

- Tareas de control de calidad para la industria de la pintura y materiales afines (pigmentos, aditivos diversos, aceites, resinas, disolventes y diluyentes).
- Control de calidad de pinturas, barnices, esmaltes y/o productos especiales, por requerimiento de usuarios y aplicadores.
- Ensayos acelerados de corrosión y de envejecimiento acelerado a la intemperie o mediante equipos especiales, reproduciendo diferentes condiciones de servicio.
- Control de calidad de materiales para señalización vial, vertical y horizontal, de tipo reflectante o no (placas, láminas adhesivas, pinturas de aplicación en frío, masas termoplásticas de aplicación en caliente, etc.).
- Suministro de información, a través del Servicio de Reprografía del Centro, dependiente de Documentación Científica, tanto con respecto de solicitudes directas como de las que se canalizan a través del Centro Argentino de Información Científica y Tecnológica (CAICYT) o de otros servicios (Asociación

Química Argentina, INTI, etc.).

Es importante señalar que, a partir de 1982, y como consecuencia de la insuficiencia de los aportes presupuestarios realizados por la CIC y por el CONICET, la Dirección del Centro, con la colaboración de los responsables de algunas áreas, se vio obligada a planear una política agresiva destinada a captar recursos mediante asistencia técnica al sector productivo, ya sea como retribución de servicios, proyectos de investigación a realizar en forma conjunta, etc. La citada actividad ha tenido un éxito razonable, especialmente durante 1984 y 1985, años en los que ingresaron montos del orden de los U\$S 50.000, lo que permitió continuar las tareas planeadas tanto en lo relativo a asistencia técnica como en lo referido a investigación. Los fondos captados ingresan a una Cuenta de Terceros de la CIC, y son asignados mensualmente al Centro en la proporción del 100 %, de acuerdo con una resolución del actual Directorio (diciembre de 1983). La tarea de asistencia técnica se detalla en el capítulo respectivo.

En relación con esta asistencia técnica al sector productivo, y frente a planteos cada vez más específicos, fue necesario entrar activamente en el campo de la preparación de especificaciones de nuevos productos, materiales y métodos, que fueron utilizadas por diferentes usuarios en grandes obras públicas. Esta tarea se ha venido incrementando de la siguiente manera: 1982, 5 especificaciones; 1983, 12; 1984, 24; y 1985, 36. El total de este período de cuatro años es de 77, y corresponde señalar que si bien las mismas han sido desarrolladas unilateralmente por el Centro, han sido aceptadas tanto por los usuarios como por aplicadores y fabricantes. También un detalle por empresa se indica en el capítulo respectivo.

Todo lo expuesto anteriormente ha motivado que la CIC incluyera al CIDEPINT en un Programa Prioritario de Extensionismo Industrial, que comenzará a desarrollarse a partir del año 1986, y del que también se informa detenidamente más adelante.

Por otra parte debe mencionarse que, además de lo expuesto precedentemente, el Centro ha continuado desarrollando sus tareas de investigación tecnológica. Los trabajos han sido difundidos en el país por medio de los Anales, Edición 1985, y en el exterior a través de las publicaciones especializadas más relevantes: Journal of Coatings Technology, Journal of the Oil and Colour Chemists Association, Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección, Journal of Chemical Technology and Biotechnology y Journal of Solution Chemistry. Se han enviado también durante el curso del año trabajos a los Anales de la Asociación Química Argentina, Annales de Chimie (Science des Matériaux), New Zealand Journal of Technology y Progress in Organic Coatings.

Finalmente, el CONICET aprobó, para el período 1985-88, cuatro Proyectos de Investigación y Desarrollo (PID) presentados por el CIDEPINT, siendo responsables de los mismos los Dres. Rascio y Castells y los Ings. Quím. Caprari y Giúdice.

---

## 2. PERSONAL

---

### 2.1 *Investigadores*

Dr. Vicente J. D. Rascio, Director, Investigador Superior del CONICET.

Ing. Quím. Juan J. Caprari, Investigador Independiente del CONICET (Planta Permanente CIC), Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pinturas.

Dr. Reynaldo C. Castells, Investigador Independiente del CONICET, Responsable del Area Cromatografía.

Dr. Angel M. Nardillo, Investigador Adjunto del CONICET, Area Cromatografía (Convenio con la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP).

Ing. Quím. Carlos A. Giúdice, Investigador Adjunto del CONICET, Responsable del Area Planta Piloto.

Dra. Delia Beatriz del Amo, Investigador Adjunto del CONICET (Planta Permanente CIC), Area Planta Piloto.

Ing. Quím. Juan Carlos Benítez, Investigador Adjunto de la CIC, Area Planta Piloto.

Dr. Eleuterio Luis Arancibia, Investigador Asistente del CONICET, Area Cromatografía (Convenio con la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP).

Dr. Ricardo O. Bastida, Investigador Independiente del CONICET; revistó en forma efectiva en el Instituto hasta noviembre de 1978 y desde esa fecha colabora, por intermedio del Convenio con el INIDEP, con las actividades del Area Incrustaciones Biológicas y Biodeterioro en Medio Marino.

### 2.2 *Profesionales*

Dr. Vicente Francisco Vetere, Profesional Principal del CONICET (Planta Permanente CIC), Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión.

Ing. Quím. Alberto Carlos Aznar, Profesional Principal dedicación exclusiva del CONICET (Planta Permanente CIC), Responsable del Area Propiedades Fisicoquímicas de Películas de Pinturas.

Lic. en Quím. Raúl Leopoldo Pérez Duprat, Profesional Principal del CONICET, Responsable del Area Espectrofotometría.

Lic. en Quím. Oscar Slutzky, Profesional Principal dedicación exclusiva del CONICET, Area Propiedades Protectoras de Películas de Pinturas.

Ing. Quím. Ricardo Arturo Armas, Profesional Adjunto dedicación exclusiva del CONICET (Planta Permanente CIC), Area Propiedades Fisicoquímicas de Películas de Pintura.

Lic. en Biología Mirta Elena Stupak, Profesional Adjunto dedicación exclusiva del CONICET, Responsable del Area Incrustaciones Biológicas.

Lic. en Quím. Roberto Romagnoli, Profesional Adjunto dedicación exclusiva del CONICET, Area Estudios Electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión.

Ing. Quím. Alejandro Di Sarli, Profesional Adjunto de la CIC, Area Planta Piloto.

Dra. Beatriz G. Pión, Profesional Adjunto de la CIC, Secretaria Técnica y Area Polímeros.

Ing. Quím. Antonio Salvador Padula, Profesional Asistente del CONICET, Area Espectrofotometría.

Ing. Quím. Mónica Patricia Damia, Profesional Asistente del CONICET, Sector Computación.

### 2.3 Personal Técnico

Químico Miguel Juan Chiesa, Técnico Principal del CONICET (Planta Permanente CIC).

Técnico Químico Jorge Felipe Méda, Profesional Adjunto del CONICET (Planta Permanente CIC). Sector Computación (DE).

Técnico Químico Rodolfo Roque Iasi, Planta Permanente CIC, Responsable del Area Absorción Atómica.

Técnico Químico Raúl Horacio Pérez, Planta Permanente CIC, Area Absorción Atómica.

Bibliotecaria María Isabel López Blanco, Técnico Principal del CONICET, Responsable del Sector Documentación Científica.

Técnico Químico Ricardo Obdulio Carbonari, Técnico Asociado del CONICET (Planta Permanente CIC), Area Estudios Electroquímicos.

Técnico Químico Roberto Domingo Ingeniero, Técnico Principal del CONICET (Planta Permanente CIC), Area Propiedades Protectoras.

Técnico Químico Carlos A. Lasquibar, Técnico Asociado dedicación exclusiva del CONICET, Area Propiedades Protectoras.

Técnico Químico Carlos A. Morzilli, Técnico Asociado dedicación exclusiva del CONICET, Area Propiedades Fisicoquímicas.

Técnico Químico Luis A. Iriarte, Técnico Asociado del CONICET, Area Propiedades Fisicoquímicas; dedicación exclusiva.

Técnico Químico Osvaldo Sindoni, Técnico Asociado del CONICET, Area Planta Piloto.

Técnico Químico Pedro Luis Pessi, Técnico Asociado del CONICET (Planta Permanente CIC), Area Propiedades Protectoras.

Técnico Químico Miguel A. Rocca, Planta Permanente CIC (renunció con fecha 30 de octubre de 1985).

Técnico Químico Rubén D. Sánchez, Técnico Asistente del CONICET, Area Espectrofotometría.

Srta. Mónica Iris Baldo, Técnico Auxiliar del CONICET.

Sr. Mario M. Cámara, Planta Permanente CIC (con licencia).

#### 2.4 *Artesanos*

Sr. Angel M. Zuppa, Artesano Principal del CONICET, Planta Permanente CIC, Area Propiedades Protectoras.

Sr. Eduardo F. Villegas, Planta Permanente CIC, Area Propiedades Fisicoquímicas.

#### 2.5 *Personal Administrativo*

Sra. Dora Liliana Aguirre, Planta Permanente CIC, Secretaria Administrativa.

#### 2.6 *Personal de Servicios Auxiliares*

Sr. Agustín Garriador, Planta Permanente CIC.

Sr. Telésforo Fernández, Planta Permanente CIC.

Sr. Claudio A. Ruíz, Planta Permanente CIC.

La única baja producida durante el curso de 1985 fue la de la Srta. Alicia P. Nicastro, auxiliar de Secretaría.

---

### 3. BECARIOS

---

#### 3.1 *Internos*

Lic. Quím. Mónica Laura Casella, Beca de Iniciación del CONICET, Area Cromatografía. Director, Dr. R. C. Castells.

Ing. Quím. Augusto Damia, Beca de Iniciación del CONICET, A-

rea Propiedades Protectoras. Director, Ing. J. J. Caprari.  
Lic. en Biología Miriam Pérez, Beca de Estudio de la CIC, Di-  
rectores Dres. Roberto Carlos Menni y Vicente J. D. Rascio.

---

#### 4. INFRAESTRUCTURA

---

El Centro dispone en el predio de La Plata, de 41 locales que pertenecieron anteriormente al LEMIT y que le fueron asignados por la CIC después de la reestructuración de 1980.

El total de superficie de locales, laboratorios, talleres y depósitos, etc., es de 1.716 m<sup>2</sup>, a lo que debe agregarse lo correspondiente a pasillos de circulación, baños y Sala de Conferencias, esta última de uso común a diversos Centros de la CIC.

A lo largo de cinco años se ha realizado una permanente e intensa tarea de refacción y modernización, que incluyó cambio de cañerías de agua, gas, aire, instalación eléctrica y desagües, adaptándose el conjunto a las necesidades particulares de los programas de investigación y Areas con que cuenta actualmente el Centro.

En particular durante 1985 se dio fin a la modernización de 150 m<sup>2</sup> del subsuelo del edificio, donde se instalarán tres despachos y tres laboratorios, que posibilitarán el desarrollo futuro del Area Polímeros, actualmente en organización.

El detalle de la capacidad instalada es el siguiente:

##### 4.1 Locales

3 locales para: Dirección y Secretaría Técnica del Centro.....	80 m <sup>2</sup>
1 local para Secretaría Administrativa.....	24 m <sup>2</sup>
3 despachos para el Area Polímeros y actividades conexas.....	75 m <sup>2</sup>
1 local para ensayos acelerados de pinturas (gabinete donde se encuentran instalados 2 Weather O-meters).....	24 m <sup>2</sup>
2 locales correspondientes a la instalación de las plantas piloto.....	85 m <sup>2</sup>
TOTAL DE LOCALES.....	288 m <sup>2</sup>

##### 4.2 Laboratorios

3 laboratorios Area Estudios Electroquímicos.....	200 m <sup>2</sup>
3 Laboratorio Propiedades Fisicoquímicas.....	100 m <sup>2</sup>

3 Laboratorios Area Propiedades Protectoras...	155 m <sup>2</sup>
3 Laboratorios, Area Planta Piloto.....	80 m <sup>2</sup>
1 Laboratorio, Area Incrustaciones Biológicas.	30 m <sup>2</sup>
3 Laboratorios para Espectrofotometría, Absorción Atómica y Cromatografía.....	240 m <sup>2</sup>
1 Laboratorio Area Espectrografía.....	45 m <sup>2</sup>
1 Laboratorio Area Cromatografía.....	75 m <sup>2</sup>
3 Laboratorios Química Analítica general y servicios conexos.....	210 m <sup>2</sup>
3 Laboratorios Area Polímeros.....	75 m <sup>2</sup>
	<hr/>
TOTAL DE LABORATORIOS....	1.210 m <sup>2</sup>

#### 4.3 Talleres y Depósitos

1 Taller para preparación de superficies y pintado.....	30 m <sup>2</sup>
2 Depósitos de materias primas y materiales....	60 m <sup>2</sup>
1 Depósito de drogas.....	50 m <sup>2</sup>
	<hr/>
TOTAL DE TALLERES Y DEPOSITOS	140 m <sup>2</sup>

#### 4.4 Servicios Generales

2 Locales para Documentación Científica.....	48 m <sup>2</sup>
1 Local para el servicio de computación.....	30 m <sup>2</sup>
	<hr/>
TOTAL DE SERVICIOS GENERALES.	78 m <sup>2</sup>

#### 4.5 Equipamiento principal disponible

Aparato para medida de tizado de películas de pintura.  
 Autoclave Chamberlain para trabajos con presión de hasta 3 kg/cm<sup>2</sup> (préstamo del LEMIT).  
 Balanzas analíticas de precisión.  
 Balsas experimentales (2) para ensayos de pinturas marinas (fondeadas en Mar del Plata y en Puerto Belgrano).  
 Baños termostáticos (3) de diversas características.  
 Bomba de alto vacío con "slide" regulable.  
 Calefactor para fluido transmisor de calor, a gas, potencia térmica 130.000 Kcal/h.  
 Cámara de temperatura y humedad controladas.  
 Cámaras de niebla salina (2) para ensayos acelerados de corrosión.  
 Cámara de cultivo Sargent-Welch Incubator, modelo adaptado para trabajos entre 0 y 50°C (préstamo del LEMIT).  
 Campana para pintado, con cortina de agua, superficie útil 4 m<sup>2</sup>.  
 Computadora de mesa Olivetti Logos P-6060.

Cromatógrafo de gases Hewlett-Packard con accesorios.  
 Dispersores Vortex de laboratorio con recipientes de 1,5 y 10 litros.  
 Dispositivo Surclean Mod. 153 Elcometer, para medida de grado de limpieza de superficies metálicas.  
 Dispositivo para medida de adhesión Elcometer-Tester Mod. 106, escalas n° 3 (rango 0-14 kg/cm<sup>2</sup>) y n° 4 (rango 0-128 kg/cm<sup>2</sup>), con accesorios.  
 Dispositivo Surface Profile Gauge, Mod. 123 Elcometer, para medida de rugosidad de superficies metálicas.  
 Dispositivo Holitector, Mod. 105/10 Elcometer, para medida de porosidad de películas de pintura.  
 Dispositivo Elcometer Holitector, para determinación de defectos e imperfecciones en capas de pinturas, no conductoras, aplicadas sobre superficies metálicas.  
 Espectrofotómetro infrarrojo Perkin Elmer 125.  
 Espectrofotómetro infrarrojo Modelo 4260 Beckman, rango 4000-200 cm<sup>-1</sup>, con accesorios.  
 Espectrofotómetro ultravioleta-visible, marca Beckman, modelo DU.  
 Espectrofotómetro ultravioleta visible, Marca Metrolab, modelo RC 250 UV.  
 Espectrógrafo Jobin-Yvon a prisma de difracción con accesorios de procesamiento y lectura, marca Jarrel-Ash.  
 Equipo de absorción atómica marca Jarrel-Ash, modelo 82-519 y accesorios.  
 Equipo polarógrafo Polarecord E-261 y accesorios.  
 Equipo para determinación de puntos de ebullición, de fusión y de escurrimiento, Marca Büchi.  
 Electroscan 30, marca Beckman.  
 Equipos para pintado sin aire comprimido (2), relaciones de presión 28:1 y 40:1, para aplicación a soplete de pinturas tixotrópicas.  
 Equipos fotográficos Fujica y Asahi Pentax, con accesorios y lentes diversas.  
 Estereomicroscopio Marca Reichter con equipamiento para fotografía, hasta 160 X.  
 Estereomicroscopio marca Zeiss, hasta 50 X.  
 Fuente Reguladora de corriente, marca R & S.  
 Incubadora de cultivos, rango 10-50°C, capacidad 16 pies, iluminación fluorescente, con control de ciclos de luz y circulación de aire.  
 Medidor digital de pH, marca Orion.  
 Molinos de bolas para elaboración de pinturas, con ollas de porcelana de 3 y 26 litros de capacidad, escala laboratorio.  
 Molino de bolas con recipiente de 400 litros de capacidad.  
 Molinos de alta velocidad para preparación de pinturas (2), continuos, con motores de 5 y 2 HP.  
 Medidores de brillo de películas de pintura (2), Photo-

volt Glossmeter y Hunter Lab.

Medidores de espesores de diversos tipos (G. Electric, Lep-toscop, Elcometer, etc.), electromagnéticos y magnéticos, para línea y a batería.

Microgranalladora.

Puente digital, marca Gen-Rad.

Potenciostato y rampa de barrido, LYP.

Proyector de diapositivas marca Braun con telecomando y au-tofoco.

Osciloscopio de doble haz, con capacidad para tres unidades enchufables.

Refractómetro, tipo Abbé, Marca Galileo.

Reactor tanque agitado discontinuo, capacidad total 180 li-tros, en acero inoxidable AISI 316, con tablero de con-trol y plataforma, calefacción indirecta.

Reactor tanque agitado discontinuo, capacidad total 33 li-tros, en acero inoxidable, con tablero de control, calefac-ción directa.

Rugosímetro con graficador para determinación de rugosidad de superficies diversas.

Sistema de medición simultánea de actividad-concentración de iones específicos.

Taber Abraser, equipo para medida de desgaste de superficies de diferente tipo.

Titulador automático marca Mettler, Mod. DL-40, provisto de registrador e impresor, para titulaciones amperométricas y potenciométricas, mediante el uso de diversos electro-dos y programas de trabajo.

Viscosímetro Drage para medida de propiedades reológicas de pinturas.

Viscosímetro Stormer.

Viscosímetro (Rotovisco) con cono y plato marca Haake, para el estudio del comportamiento reológico de pinturas de al-to y bajo espesor; con copa SV, rotores SVI y SVII, reci-piente de termostatación, plato PK, con conos PKI y PKII, registrador Hewlett-Packard 7015B x-y-t, programador Haa-ke PG 142.

Unidad de múltiple reflexión interna, marca Beckman, para la zona del infrarrojo, para estudio de películas de líquidos y sólidos.

Weather-Ometer Atlas, Mod. Sunshine Arc, para envejecimiento acelerado de pinturas, barnices y materiales relacionados.

Weather Ometer Atlas, Mod. Xenon Test, de funcionamiento con-tinuo, para los mismos fines que el anterior.

Además de lo expuesto precedentemente y en carácter de préstamo por parte del INIFTA (Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teó-ricas y Aplicadas) y con destino a posibilitar las medidas de impedancia faradaica en películas de pintura, se cuenta con:

Medidor vectorial de impedancia Hewlett-Packard 4800 A, des-

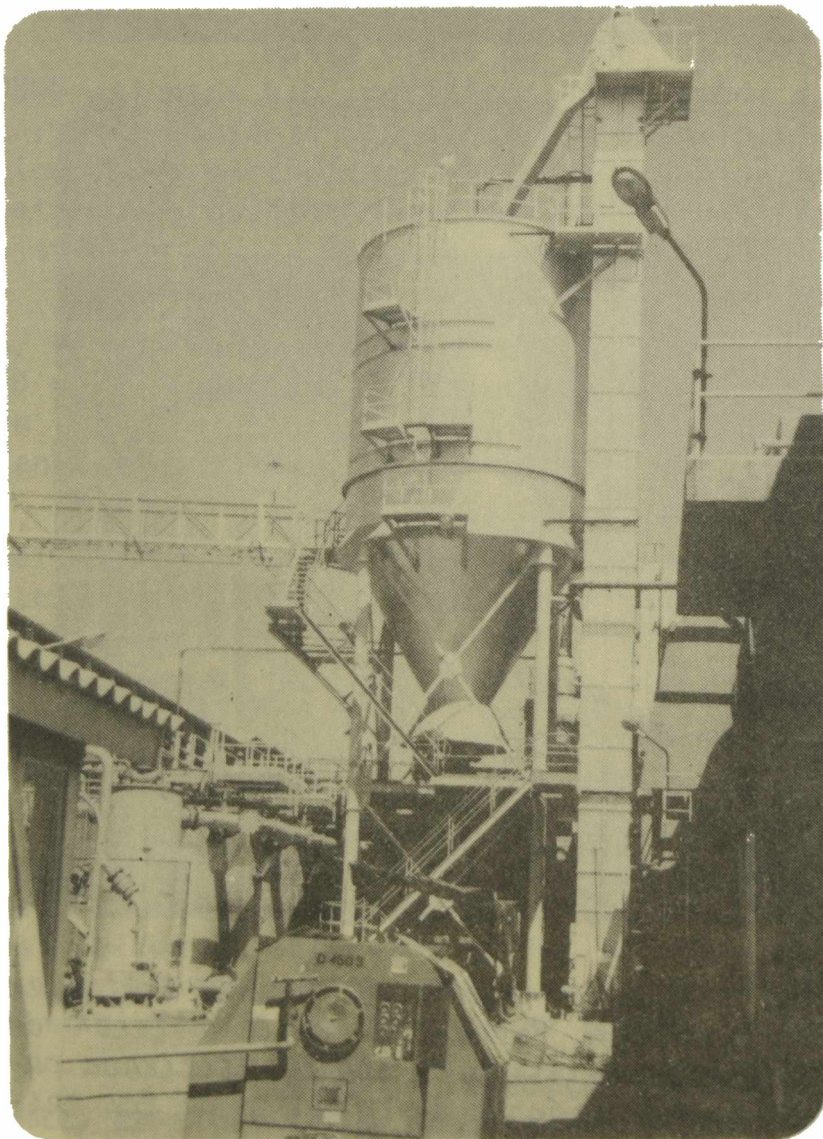
tinado a medir el módulo de impedancia y el ángulo de fase de una interfase electroquímica.  
Generador de barrido Wavetex, Mod. 185, con capacidad para barrer en forma lineal o logarítmica hasta 5 MHz.  
Interfase electrónica para ser utilizada en el equipo anterior.

---

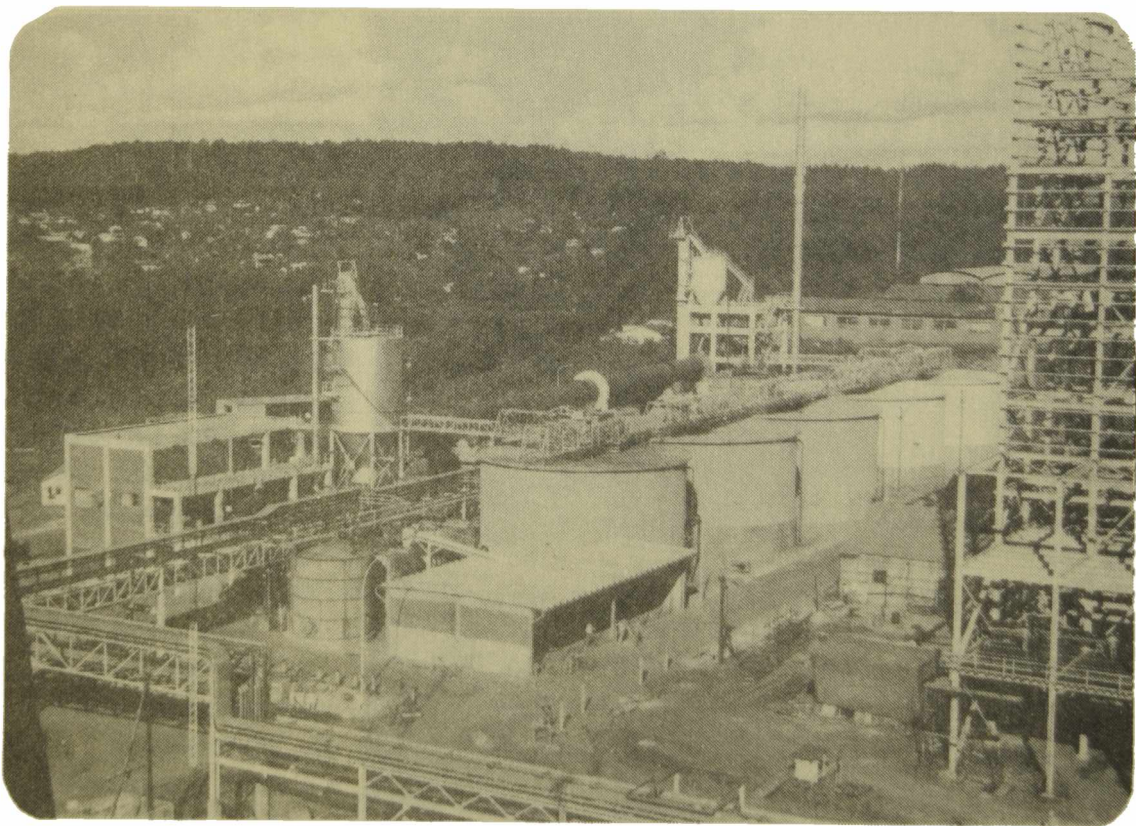
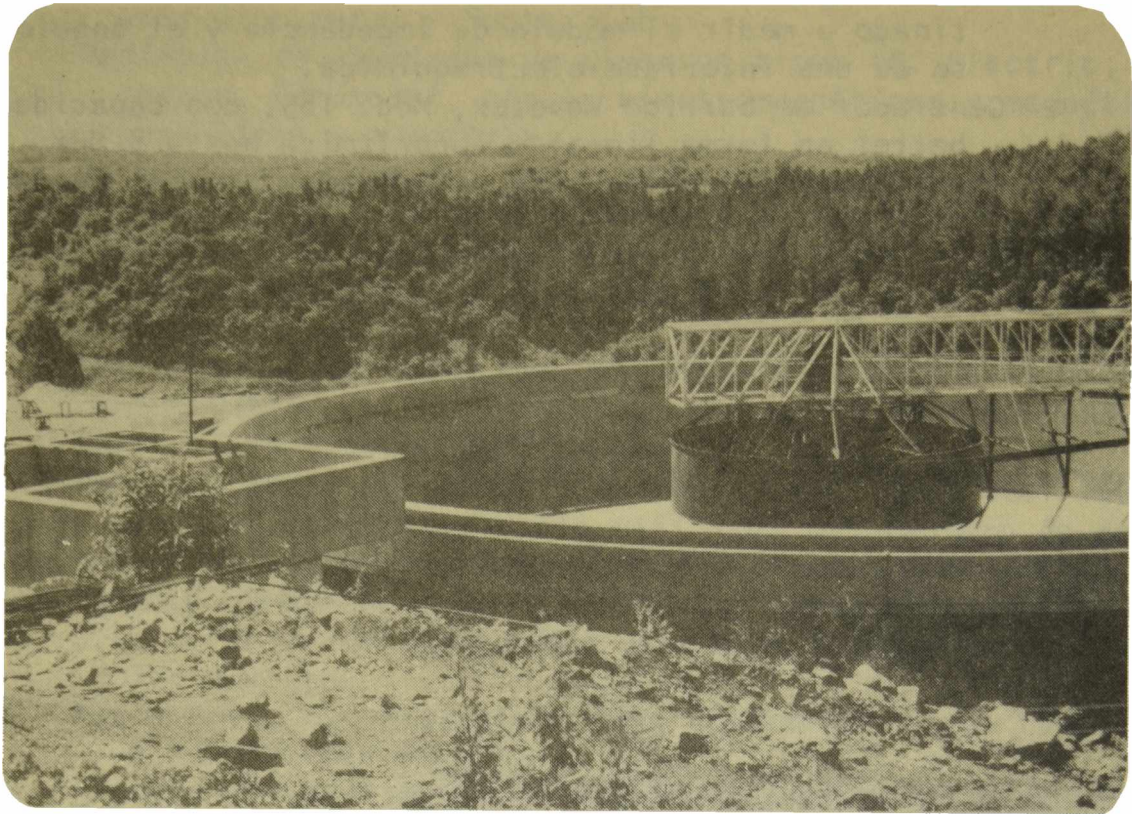
## 5. OBRAS CIVILES Y TERRENOS

---

Se ha comenzado a efectuar mantenimiento en el exterior del edificio, reparando parte del frente interno. Cumplida tal tarea se procederá al pintado de paredes y aberturas.



*Obra Celulosa Puerto Piray, en la que el CIDEPINT interviene como organismo asesor en lo relativo a pintado: la fotografía muestra un silo encargado de la alimentación de pasta de celulosa a las máquinas elaboradoras de papel*



*Obra Celulosa Puerto Piray, Misiones: Arriba, planta de tratamiento de efluentes industriales. Abajo, tanques de lejía o licor de cocción, que es una solución de hidróxido de sodio, utilizada para el proceso de digestión (separación de la celulosa de los restantes componentes de la madera)*

---

## 6. DOCUMENTACION Y BIBLIOTECA

---

### 6.1 *Movimiento*

A través del sistema computarizado de proceso, archivo y búsqueda bibliográfica, vigente desde 1982, se hallan procesados los artículos científicos insertos en publicaciones periódicas.

Dicho programa, implementado con los equipos del Sector Computación del Centro, se define en base a palabras claves, con una clasificación restrictiva (de origen decimal), en particular y codificada.

Esto ha logrado reemplazar a los catálogos de autores y sistemático, los que siguen utilizándose para toda búsqueda anterior a 1982.

Hasta fines de 1985, se contabilizan alrededor de 10500 asientos bibliográficos entre ambos sistemas (manual y computarizado) equivalentes a artículos de interés científico de las publicaciones periódicas del Centro, o bien separatas, informes, folletos o fotocopias obtenidos por servicios del CAICYT u otros semejantes.

Otra parte del fondo bibliográfico está compuesta por libros relativos a Corrosión y Pinturas, los que suman unas 450 obras reuniendo el material adquirido directamente por el Centro y los incorporados por donación del LEMIT (Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica).

A éstos hay que agregar otros 30 títulos entre aquéllos adquiridos recientemente y los que se encuentran en trámite de compra para los próximos meses (véase 6.2).

#### Relación CAICYT - CIDEPIINT. Servicios:

*Traducciones:* se pueden solicitar en aquellos casos en que el material está publicado en idiomas no comunes.

*Fotoduplicados:* se utiliza para satisfacer solicitudes de trabajos publicados en revistas existentes en bibliotecas distantes, o bien aquéllas que no se reciben en el país. Estos pedidos de artículos se hallan actualmente restringidos a sólo los indispensables, dado los altos costos que representa el pago en divisas a los Centros de Documentación del exterior.

*Catálogo Colectivo de Publicaciones Periódicas existentes en Bibliotecas Científicas y Técnicas argentinas. 2do Suplemento a la 2da edición 1962. (Buenos Aires, 1981): CIDEPIINT - Docu-*

mentación Científica forma parte integrante de este Catálogo, indicando sus existencias de publicaciones bajo el código DTP.

*Publicaciones Periódicas Argentinas*, registradas para el sistema internacional de datos sobre publicaciones seriadas (ISDS), CAICYT, 1981: Incluye a CIDEPINT-Anales que se identifica bajo ISSN 0325 4186.

*Servicio de Consulta en Bases de Datos*: posibilita la recuperación de la información a partir de un tema específico y por medio de sistemas automáticos conectados a Bases de Datos de Servicios de Información internacionales.

Relaciones con otros servicios ajenos al CAICYT:

*Servicio de Búsqueda Bibliográfica en Bases de Datos INTI-CID (Instituto Nacional de Tecnología Industrial - Centro de Información Documentaria)*; es un sistema similar al descripto anteriormente, pero dependiente de organismos diferentes.

*Registro de CIDEPINT-ANALES en publicaciones internacionales*: Los artículos publicados en los Anales del Centro se indizan periódicamente en:

Aquatic Sciences and Fisheries Abstracts - Centro de Información Científica y Humanística (México).

Centre de Documentation CNRS (Centre Nationale pour la Recherche Scientifique) (Francia).

Chemical Abstracts - American Chemical Society (EE.UU)

World Surface Coatings Abstracts - Paint Research Association (Gran Bretaña)

*Colecciones de publicaciones periódicas que se han recibido por suscripción en 1985 (20 títulos)*:

Analytical Chemistry (EE.UU)

Annales de Chimie, Sciences des Matériaux (Francia)

Color Research & Application (EE.UU)

Corrosion Science (Gran Bretaña)

High Solids Coatings (EE.UU)

Industrial & Engineering Chemistry-Product Research & Development (EE.UU)

Journal of Coatings Technology (EE.UU)

Journal of Chemical Technology & Biotechnology (Gran Bretaña)

Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications (Alemania)

Journal of Liquid Chromatography (EE.UU)

Journal of the Oil & Colour Chemists' Association (Gran Bretaña)

Journal of the Society for Underwater Technology (Gran Bretaña)

Materials Performance (EE.UU)

Mini-Computer (Argentina)

Paint & Resin (Gran Bretaña)  
Pitture e Vernici (Italia)  
Powder Coatings (EE.UU)  
Progress in Organic Coatings (Suiza)  
Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección (España)  
Revista Latinoamericana de Ingeniería Química y Química Aplicada (Argentina)  
World Surface Coatings Abstracts (Gran Bretaña)

*Colecciones de publicaciones periódicas existentes en el Centro.*

Formada por los títulos de suscripciones del CIDEPINT y aquéllos obtenidos por donación del LEMIT en 1982:

Anales de la Asociación Química Argentina (Buenos Aires) 1943/1963, 1972/85-  
The Analyst (Gran Bretaña) 1942/46, 1948/50, 1952/56, 1958/60, 1963/68.  
Analytical Chemistry (EE.UU) 1947/71, 1980/85-  
Annales de Chimie, Science des Matériaux (Francia) 1985-  
Applied Spectroscopy (EE.UU) 1970/73, 1975, 1979/80.  
Aquatic Toxicology (Holanda) 1981/82.  
Atomic Spectroscopy (EE.UU) 1981/83.  
Bulletin de Liaison du COIPM (Bélgica) 1980-84-  
Color Research & Application (EE.UU) 1976/85-  
Copper Abstracts (EE.UU) 1970/75.  
Corrosion Control Abstracts (Gran Bretaña) 1970/74.  
Corrosion Marine Fouling (Francia) 1976.  
Corrosión y Protección (España) 1970/78-  
Corrosion Science (EE.UU) 1973/76, 1981/85-  
El estaño y sus aplicaciones (Gran Bretaña) 1977/84-  
Chemical Engineering with Chemical Metallurgical Engineering (EE.UU) 1945/59.  
Chemistry & Industry (EE.UU) 1947/57, 1960/67, 1969/75.  
Chimie et Industrie (Francia) 1947/61, 1963/65, 1967/71.  
High Solids Coatings (EE.UU) 1981/85-  
Industrial & Engineering Chemistry (anal. ed.) (EE.UU.) 1943/46-  
Industrial & Engineering Chemistry (ind. ed.) (EE.UU) 1940/47, 1949/70.  
Industrial & Engineering Chemistry (Fundamentals) (EE.UU) 1962/66.  
Industrial & Engineering Chemistry (Process Design & Development) (EE.UU) 1962/66.  
Industrial & Engineering Chemistry (Product Research & Development) (EE.UU) 1962/66, 1985-  
Inorganic Chemistry (EE.UU) 1963/64.  
Journal of Coatings Technology (EE.UU) 1976/85-  
Journal of Colloid Science (EE.UU) 1946/52, 1954/55, 1957/58, 1960/62, 1965.

Journal of Colloid & Interface Science (EE.UU) 1966, 1968/75.  
Journal of the Chemical Society (Gran Bretaña) 1945/55.  
Journal of Chemical Technology & Biotechnology (Gran Bretaña)  
1980/85-  
Journal of Chromatographic Science (EE.UU) 1970/74.  
Journal of Chromatography (Holanda) 1971, 1973/74.  
Journal of the Electrochemical Society (EE.UU) 1961/63, 1966,  
1968, 1970/75.  
Journal of the Franklin Institute (EE.UU) 1970/75.  
Journal of High Resolution Chromatography & Chromatographic  
Communications (Alemania) 1980/85-  
Journal of Liquid Chromatography (EE.UU) 1981/85-  
Journal of the Oil & Colour Chemists' Association (Gran Breta-  
ña) 1945, 1947/49, 1951/57, 1960/65, 1968/85-  
The Journal of Organic Chemistry (EE.UU) 1980/83.  
Journal of Paint Technology (EE.UU) 1966/75.  
Journal of Physical & Colloid Chemistry (EE.UU) 1947/48, 1950/  
51.  
Journal of Physical & Chemical Reference Data (EE.UU) 1980/82.  
Journal of Physical Chemistry (EE.UU) 1945/46, 1952/55, 1957,  
1960/61, 1965/71.  
Journal of the Society for Underwater Technology (Gran Breta-  
ña) 1981/85-  
Lead Abstracts (EE.UU) 1976/77.  
Macromolecules (EE.UU) 1980/83.  
Marine Biology Letters (Holanda) 1979/82.  
Materials Performance (EE.UU) 1975/76, 1981/85-  
Materials Protection (EE.UU) 1962/69-  
Materials Protection & Performance (EE.UU) 1970/74-  
Métaux, Corrosion-Industrie (Francia) 1979/82.  
Mini-Computer, revista de informática (Buenos Aires) 1984/85-  
Official Digest (EE.UU) 1952/58, 1965-  
Offshore Engineering (Gran Bretaña) 1984/85-  
Paint Manufacture (Gran Bretaña) 1972/80-  
Paint & Resin (Gran Bretaña) 1981/85-  
Paint Technology (EE.UU) 1971-  
Peintures, Pigments, Vernis (Francia) 1961, 1963/65, 1967/72.  
Pigment & Resin Technology (EE.UU) 1972/75.  
Pittura e Vernici (Italia) 1978/85-  
Powder Coatings (EE.UU) 1981/85-  
Progress in Organic Coatings (Suiza) 1972/85-  
Quid, de la ciencia, la tecnología y la educación argentina  
(Buenos Aires) 1982/83.  
Review of the Current Literature of the Paint & Allied Industries  
(Gran Bretaña) 1963/68-  
Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección (España) 1979/  
85-  
Revista Latinoamericana de Ingeniería Química y Química Aplicada  
(Buenos Aires) 1971/85-  
Transactions of the Faraday Society (EE.UU) 1954/57, 1960/65,  
1967/72.

World Surface Coatings Abstracts (Gran Bretaña) 1969/85-  
Zinc Abstracts (EE.UU) 1971/76.

Se reciben sin cargo y periódicamente:

Caucho, revista de la Federación argentina de la industria del caucho (Buenos Aires).  
CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Buenos Aires) - Boletín Informativo.  
CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) - Boletín informativo.  
Industria y Química, revista de la Asociación Química Argentina (Buenos Aires).  
Industrial Research & Development (EE.UU).  
Ingeniería Química para Procesos Industriales (Buenos Aires).  
INTI-Boletines Técnicos (Buenos Aires).  
Microskopion, la actualidad micrográfica (Suiza).  
Noticias del INGAR (Instituto de Desarrollo y Diseño) (Sta. Fe).  
Noticiero del Plástico (Buenos Aires).  
Noticiero Químico (Buenos Aires).  
Noticolor (Buenos Aires)  
Petrotecnia, revista del Instituto Argentino del Petróleo (Buenos Aires).  
Plásticos, publicación de la Cámara Argentina de la Industria Plástica (Buenos Aires).  
Procesos, revista de la industria y la ingeniería química (Buenos Aires).  
Revista de Metalurgia (España).  
Temas, revista de Petroquímica Gral. Mosconi (Ensenada).  
Vivienda, revista de la construcción (Buenos Aires).

*Repertorio de Bibliotecas Especializadas y Centros de Información. Suplemento 1981. (Buenos Aires, Secretaría de Planeamiento-Presidencia de la Nación): CIDEPIN1-Documentación Científica se indiza bajo asiento 394, informando sobre sus servicios.*

## 6.2 Adquisiciones

A pesar de las restricciones existentes en materia presupuestaria, se han mantenido la totalidad de títulos de publicaciones periódicas referentes a Corrosión y Pinturas, logrando también la incorporación de dos nuevas suscripciones durante 1985: *Annales de Chimie* (Francia) e *Industrial & Engineering Chemistry - Product Research & Development* (EE.UU).

Para 1986 se prevé la incorporación de: *Chemical Abstracts-applied chemistry & chemical engineering section* (ACS, EE.UU) y *Journal of Water Borne Coatings* (EE.UU).

En lo referente a la compra de libros y aún con los mismos problemas monetarios mencionados, se logró la adquisición de nuevos títulos:

- CRC Handbook of Chemistry & Physics. 65th ed. (EE.UU)
- NACE. Corrosion prevention by protective coatings. (EE.UU)
- Beddow, ed. Particle characterization in technology.  
vol. I: applications and microanalysis, 1984.  
vol.II: morphological analysis, 1984.
- Paul. Surface Coatings. Vol I and II.

Se hallan en trámite de compra, los siguientes libros:

- Goethals, ed. Cathodic polymerization and related processes (Academic Press)
- Morton, M. Anionic polymerization, principles and practice (Academic Press).
- Piirma, I., ed. Emulsion polymerization (Academic Press).
- Newman, P., ed. Polymer blends. Vol. I and II. (Academic Press).
- Karo & Sandler, ed. Polymer synthesis. vol. I, II & III. (Academic Press).
- Turi, ed. Thermal characterization of polymeric materials. (Academic Press).
- Kydonieus, A. Controlled release technologies: methods, theory and applications. Vol. I and II. (CRC Press).
- Barton, A. CRC Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters (CRC Press).
- CRC Handbook of materials science. Vol. I, II & III. (CRC Press).
- Molyneux, P. Water soluble synthetic polymers: properties and behaviour. Vol. I and II. (CRC Press).
- Grandjean, P., ed. Biological effects of organolead compounds (CRC Press).
- Tanner, Roger. Engineering rheology (Oxford University Press).

Asimismo, los primeros meses de 1986 se dedicarán a la incorporación gradual de otra cantidad similar de obras ya seleccionadas.

### 6.3 Donaciones

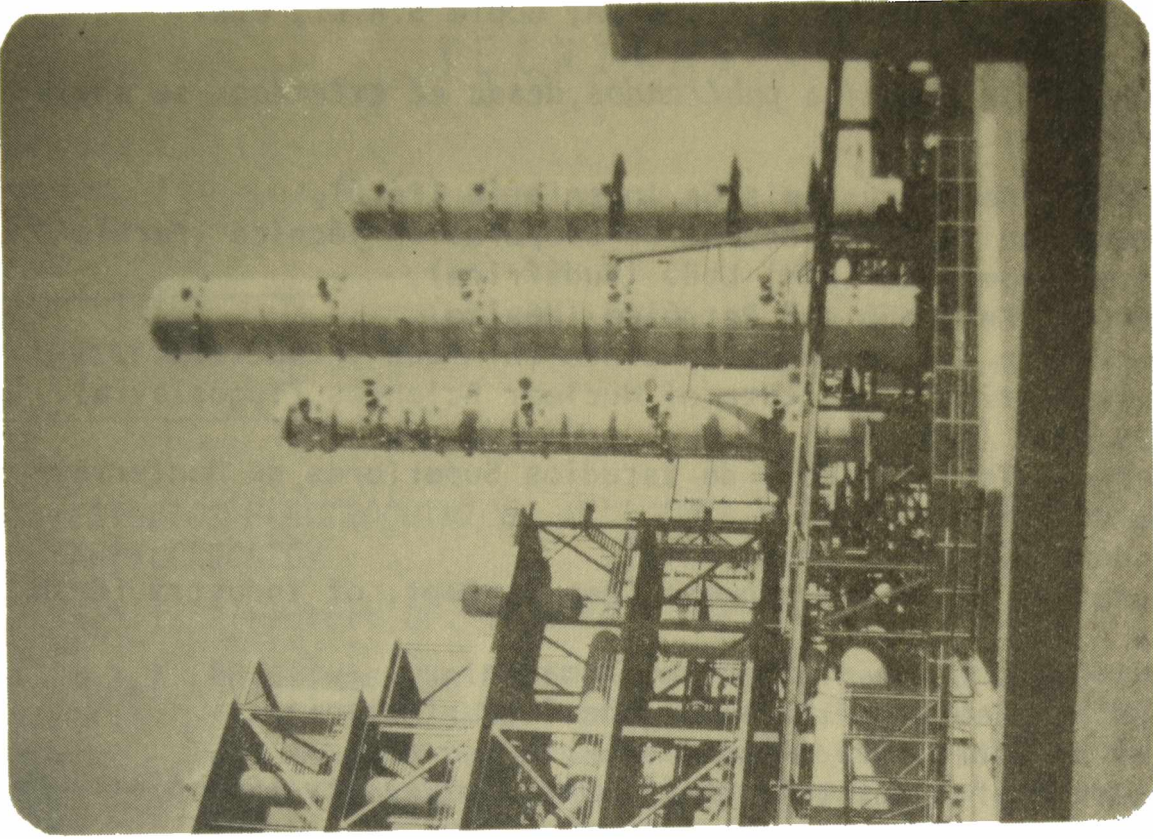
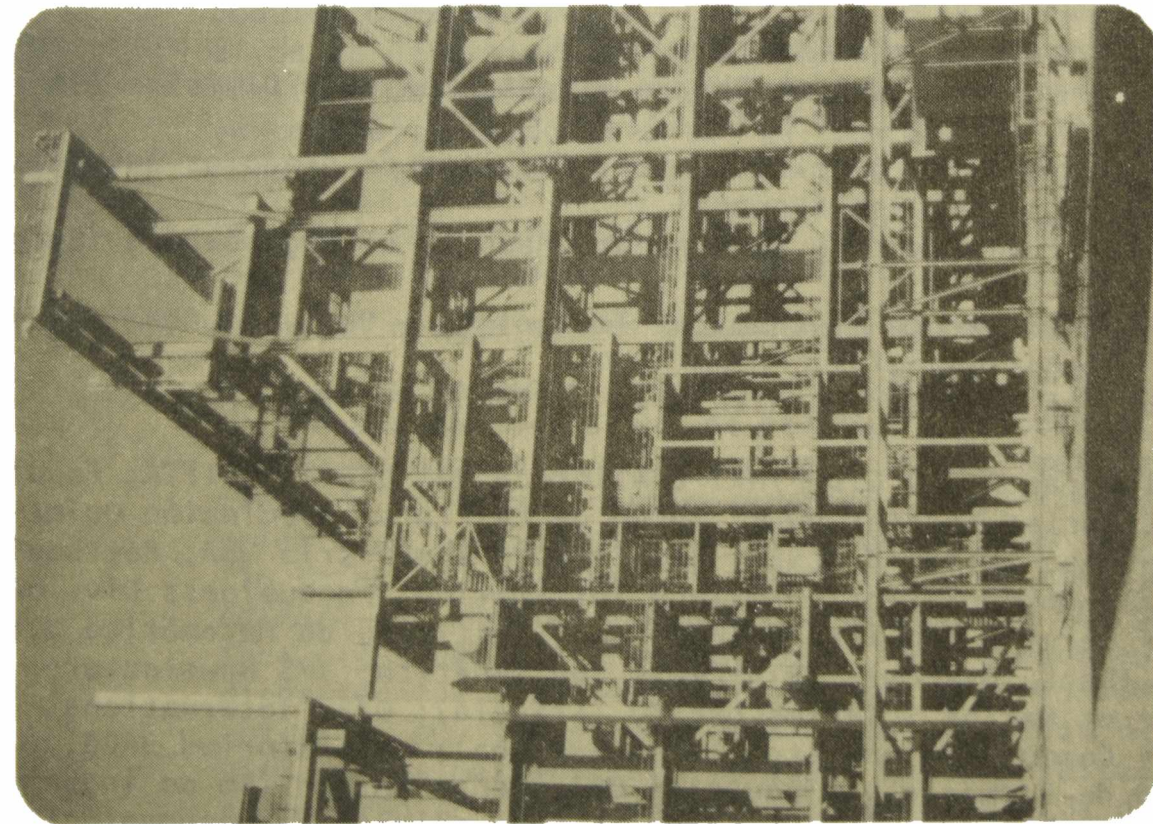
Se reciben periódicamente donaciones de publicaciones de interés general (véase 6.1).

### 6.4 Traducciones

No se realizaron.

### 6.5 Servicio de Intercambio

Durante 1985 CIDEPINT - Documentación Científica ha colaborado con diversas instituciones por medio de asesoramientos bibliográficos o préstamo de su material específico:



*Obra Planta de Agua Pesada, Arroyito, Prov. de Neuquén, en la que ha actuado el CIDEPIINT como organismo consultor: izquierda, estructura de acero (caños y perfiles) de la planta; derecha, equipos de concentración de agua pesada*

Entre ellas: Centro de Documentación UNLP; LEMIT; INIFTA; CINDECA; YPF-Departamento de Metrografía y Corrosión; Sr. O. Sigal; INVAP S.E.; Albano Cozzuol S.A.; DEBA; Gopla S.R.L.; etc.

*Solicitud de trabajos publicados, desde el exterior: se enviaron separatas a:*

Petróleos del Perú-División Ingeniería (Perú).  
Universidad de Piura-Depto. de Cooperación Técnica (Perú).  
African Pegmatite (PTY) Ltd. (Sudáfrica).  
Instituto Mexicano del Petróleo (México).  
Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (Francia).  
"Boris Kidrich" Institute of Nuclear Sciences (Yugoslavia).  
E.N.S.C.R. (Francia).  
Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey-  
Depto. de Química (México).  
Murdoch University (Australia).  
Laboratory of the Government, Chemist-Depto. of Industry (Gran  
Bretaña).  
Joint Unido - Romania Centre (Rumania).  
ICECHIM - Center of Physical Chemistry (Rumania).  
Peter J. Rattcliffe (Alemania).  
Institute of Chemistry - Mickiewicz University (Polonia).  
Laboratoires de Recherche L'Oreal (Francia).  
Institute of Chemistry - Wroclaw University (Polonia).  
Faculté des Sciences et Techniques - Centre de Saint-Jerome  
(Francia).  
Ecole de Pharmacie (Suiza).  
Bhabha Atomic Research Centre - Radiochemistry Division (In-  
dia).  
Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Químicas,  
Universidad Complutense (España).  
Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering (Egip-  
to).  
Prague Institute of Chemical Technology - Dept. of Chemical A-  
lysis (Checoslovaquia).  
Dept. of Chemistry, University of Idaho (Rusia).

Colaboraron con CIDEPIINT: Biblioteca del LEMIT; INIFTA; Facul-  
tad de Ciencias Exactas UNLP; Museo de La Plata; Asociación Quími-  
ca Argentina; INTI-CID; CNEA; Facultad de Ingeniería UBA; Petroquí-  
mica Gral. Mosconi; North Holland Information and Business Div. of  
Elsevier Service Publishers (Holanda); Instituto de Matemática U.N.  
del Sur (Bahía Blanca); INTA-Depto. de Genética; IMS Newsletter-  
Division of Marine Sciences UNESCO (Francia); OYEZ International  
Business Communications Ltd. (Gran Bretaña); Laboratorios BAGO;  
Facultad de Farmacia y Bioquímica UBA; Centro Argentino de Ingenie-  
ros; Gas del Estado; CERIDE-Servicio Centralizado de Documentación  
(Santa Fe); ATANOR S.A.; INTEC (Sta. Fe); Universidad Nacional del  
Litoral-Facultad de Ingeniería Química.

## II. ACTIVIDADES CIENTIFICAS Y TECNICAS

---

### 8. INVESTIGACIONES

---

#### 8.1 ESTUDIOS ELECTROQUIMICOS APLICADOS A PROBLEMAS DE CORROSION Y ANTICORROSION

8.1.1 Director: Dr. Vicente F. Vetere.

8.1.2 Objetivos: Se busca interpretar el comportamiento en servicio de superficies metálicas pintadas, a través del estudio del mecanismo de las reacciones químicas y electroquímicas que tienen lugar en el sistema sustrato metálico/cubierta protectora/medio agresivo. Se incluyen dentro del temario programado por el Area estudios destinados a establecer el comportamiento fisicoquímico de membranas orgánicas frente a agentes agresivos de naturaleza diversa y mejorar el conocimiento relativo a la evolución en el tiempo de interfases sumamente complejas, todo ello con el objetivo de instrumentar esquemas protectores altamente resistentes.

8.1.3 Personal interviniente: Lic. en Quím. Roberto Romagnoli y Tco. Quím. Ricardo O. Carbonari.

8.1.4 Grado de avance de los proyectos y metas alcanzadas:

A fin de determinar la velocidad con que se desarrolla un proceso de corrosión, es necesario conocer la reacción electroquímica involucrada y los parámetros cinéticos de la misma, particularmente la densidad de corriente de intercambio. Se ha encontrado, en el desarrollo de estos estudios, una *metodología de trabajo y de cálculo que permite conocer los valores de los parámetros cinéticos* en forma concreta. Se pretende aplicar dicha técnica a sistemas en proceso de corrosión y calcular, por vía electroquímica la velocidad de corrosión de los metales involucrados. Estos resultados se compararán con los correspondientes a pérdida de peso, obtenidas en condiciones similares.

Se está procediendo a poner a punto una *técnica para la*

*determinación de sulfato.* Se pretende de esta manera determinar sulfato en aguas, agua de mar, suelos y cementos, lo cual resulta particularmente agresivo sobre los metales en contacto. Se han logrado hasta el momento resultados satisfactorios en el caso de aguas y cementos. Con respecto a la gravimetría tradicional, este procedimiento tendría la ventaja de permitir un ahorro importante de tiempo para las determinaciones.

Para *cobrear electrolíticamente un acero* se recurre a los baños alcalinos de cianuro, con el objeto de efectuar el primer depósito de cobre sobre el hierro. El aumento de espesor de la primera capa se logra mediante un baño ácido de sales cúpricas. Sin embargo, la utilización de los baños cianurados resulta ineludible. Se pretende formular un baño no tóxico, que sustituya al de cianuro y que pueda ser utilizado en galvanotecnia. Este baño debería, además, permitir el aumento del espesor del depósito obtenido. Con ello se lograría una importante economía de materiales y de etapas operativas en el proceso de cobreado electrolítico.

Se continuó trabajando en el tema *determinación de lixiviación del óxido cuproso* de una película de pintura antiincrustante, seleccionando una técnica adecuada que se ensayó con éxito hasta concentraciones de  $10^{-7}$  y se diseñó la celda a utilizar. Se seleccionó para la deposición del cobre el electrodo de oro. La técnica finalmente adoptada consiste en una pre-electrólisis del cobre durante períodos de cinco a quince minutos y una posterior disolución del cobre depositado por barrido anódico (stripping). Esta técnica se ensayó y calibró con soluciones de cloruro cuproso generado electrolíticamente en un medio de cloruro de sodio 3 % y a pH 8,5. Se obtuvieron resultados satisfactorios entre  $3 \cdot 10^{-4}$  M (solubilidad máxima del cloruro cuproso en ese medio) y  $10^{-7}$  M. Se está estudiando la posibilidad de aplicación de este método a la determinación de  $\text{Cu}^{1+}$  en la interfase película de pintura antiincrustante/medio electrolítico.

## 8.2 APLICACION DE TECNICAS DE IMPEDANCIA FARADAICA AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE CUBIERTAS PROTECTORAS

8.2.1 Director: Dr. José J. Podestá (INIFTA).

8.2.2 Objetivos: Estudiar el comportamiento fisicoquímico de sistemas metal/cubierta protectora/medio agresivo, a través de ensayos de laboratorio acelerados y no destructivos. Para ello se utiliza la técnica de impedancia faradaica, la que permite evaluar los parámetros eléctricos y electroquímicos que gobiernan dicho comportamiento,

y se trata de vincularlos con los resultados experimentales obtenidos en condiciones reales de servicio.

8.2.3 Personal interviniente: Ing. Quím. Alejandro Di Sarli e Ing. Quím. Edgardo Schwiderke (becario INIFTA).

8.2.4 Grado de avance de los proyectos y metas alcanzadas:

Se continuaron estudios electroquímicos en laboratorio, mediante la *aplicación de corriente alterna a ligantes para la formulación de pinturas anticorrosivas*, analizándose la influencia de diversas variables sobre el comportamiento de los mismos. Se efectuaron medidas de impedancia en el momento de la inmersión, para calcular los coeficientes de difusión, solubilidad y permeabilidad al agua de los ligantes. Posteriormente se continuó efectuando medidas de impedancia y del potencial de corrosión, con el objeto de establecer la cinética de degradación de los recubrimientos orgánicos y sus efectos sobre los procesos de corrosión del sustrato metálico. A través de la experiencia alcanzada se perfeccionaron los programas de computación MEDIMP y PERMEA, desarrollados en el laboratorio y empleados para el cálculo de los parámetros eléctricos y electroquímicos y que permiten evaluar, mediante este ensayo no destructivo, la evolución de interfases tan complejas como las citadas. Los datos obtenidos posibilitan su interpretación mediante circuitos eléctricos equivalentes, cuya validez es ponderada utilizando programas de simulación para determinar su confiabilidad.

Se dio por finalizada la etapa experimental del estudio relativo a la determinación de *propiedades de un sistema constituido por un barniz vinílico (resina VAGH) y un plastificante*, utilizando fosfato de tricresilo o ftalato de diisooctilo, en relaciones resina plastificante 2/1, 4/1, 6/1 y 10/1 p/p. Estos ligantes fueron aplicados sobre sustratos de acero naval (SAE 1020) y sumergidos en agua de mar artificial. Se encuentra en redacción la memoria final.

También se determinó la *influencia del tipo de plastificantes en formulaciones de ligantes a base de caucho clorado*, trabajándose con fosfato de tricresilo, parafina clorada 42 % y difenilo clorado 54 %. Se empleó un sustrato y un electrolito similar al del caso anterior. La evolución de los parámetros eléctricos (resistencia iónica y capacidad dieléctrica) que gobiernan el comportamiento protector de la película orgánica, como también el potencial de corrosión de la base metálica, permitieron llegar a la conclusión que el plastificante más eficiente era el difenilo clorado. La espectroscopía IR mostró que los sistemas con parafina clorada y con difenilo clorado incorporan el anión sulfato, proveniente del medio, cuando se los somete al pasaje de corriente eléctrica.

Como complemento de lo expuesto, el análisis con rayos X de los productos de corrosión demostró que estaban compuestos fundamentalmente por  $\alpha$  y  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se concluyó además un estudio sobre la *relación entre la composición química de ligantes para pinturas anticorrosivas y las características protectoras de la película obtenida*. En este trabajo se emplearon formulaciones a base de un barniz de resina fenólica pura y aceite de tung, caucho clorado, y mezcla de ambos en relaciones diversas. Se estableció que existe correlación entre composición química del ligante, propiedades eléctricas y potencial de corrosión del sustrato metálico. Esto concuerda con lo determinado por inspección visual de las muestras experimentadas. Resulta importante la inercia química de la película, estableciéndose que las diferentes composiciones estudiadas modifican la cinética de la reacción pero no el mecanismo de corrosión del sustrato metálico.

Barnices similares a los mencionados en último término fueron empleados también para determinar la *influencia del espesor de la película orgánica sobre sus propiedades protectoras*, también en sistemas acero naval/película orgánica/agua de mar artificial. Excepto en el caso del fosfato de tricresilo, las muestras restantes se comportaron de manera satisfactoria con los diversos espesores estudiados (aún con espesores inferiores a 100  $\mu$ m). No se ha encontrado una relación lineal entre los valores de resistencia y capacidad de la membrana con el espesor. Es importante lograr uniformidad en el recubrimiento, a fin de eliminar defectos puntuales que puedan dar lugar a corrosión localizada en el sustrato metálico.

Finalmente se ha terminado un *análisis de los fundamentos matemáticos para el cálculo de la permeabilidad al agua de películas orgánicas soportadas por un sustrato metálico*. En el mismo se describe un método matemático derivado de la segunda ley de Fick para el transporte de materia. Sabiendo que la constante dieléctrica de la película orgánica varía con la cantidad de agua absorbida, la permeabilidad se calcula en base a los valores de la capacidad dieléctrica, que surgen de la medida del vector impedancia en función del tiempo de inmersión, a una frecuencia de excitación fija. Se presenta un algoritmo de cálculo y a través de un ejemplo de aplicación se puntualizan los detalles a tener en cuenta para garantizar la exactitud de los resultados obtenidos. En la memoria redactada se analizan además otras posibilidades del método implementado.

### 8.3 ESTUDIOS EN PLANTA PILOTO

- 8.3.1 Director: Ing. Quím. Carlos A. Giúdice.
- 8.3.2 Objetivos: Investigación y desarrollo de formulaciones anticorrosivas, antiincrustantes y para línea de flotación, para empleo en embarcaciones mercantes o de guerra, preparadas en escala de planta piloto o semi-industrial.
- 8.3.3 Personal interviniente: Dra. Delia B. del Amo, Ing. Quím. Juan C. Benítez, Técnico Químico Osvaldo Sindoni y Sr. Agustín Garriador.
- 8.3.4 Grado de avance de los proyectos y metas alcanzadas:

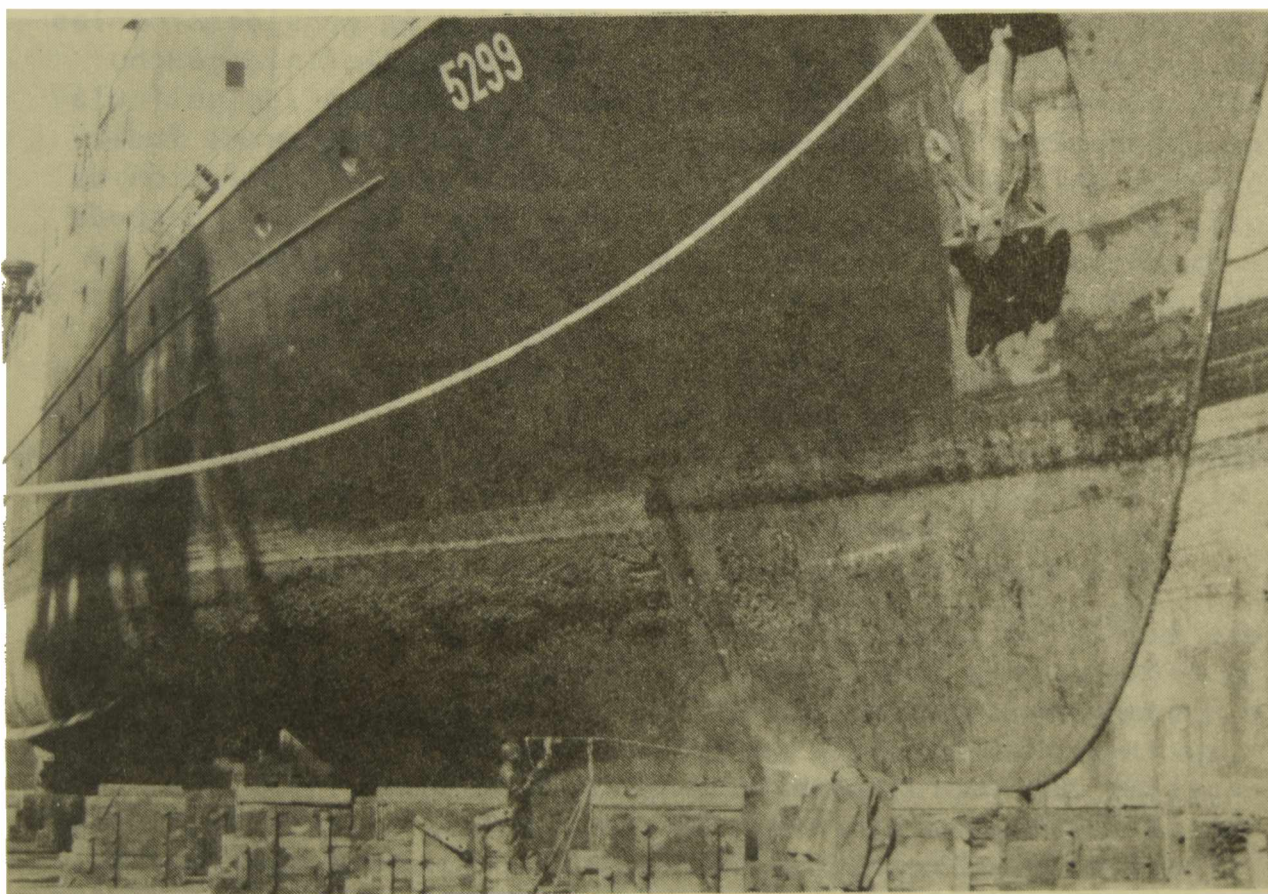
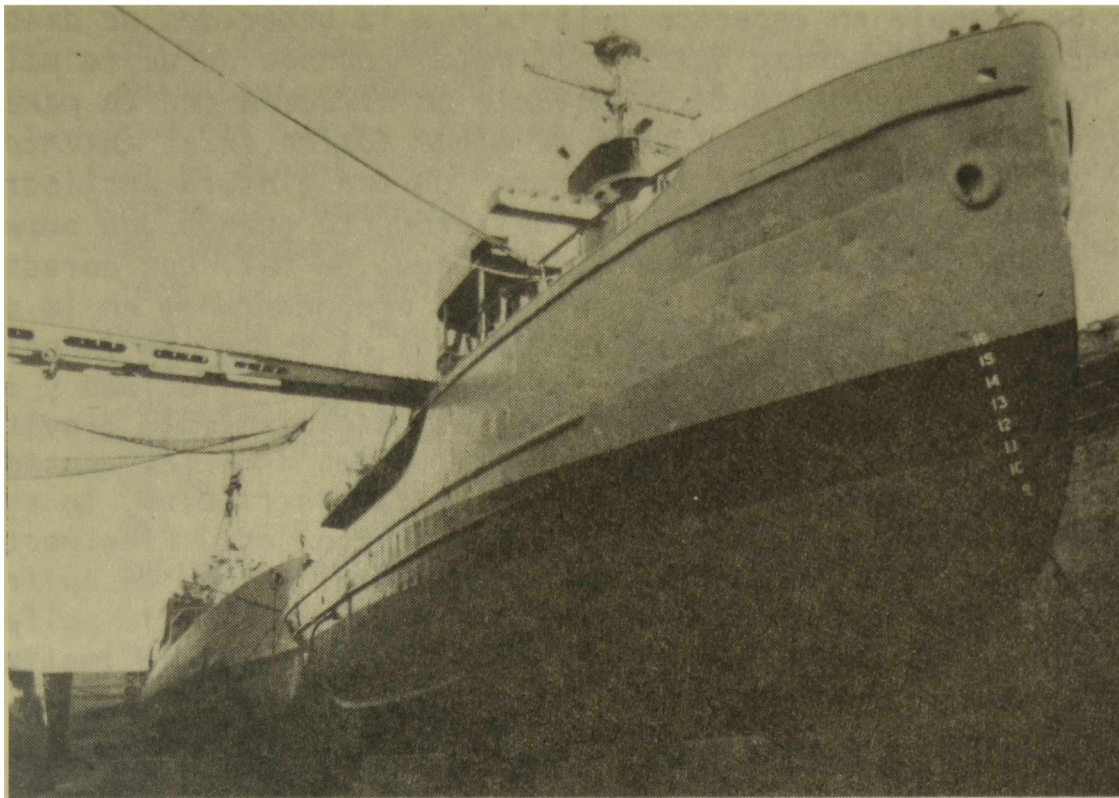
El "castor oil" es ampliamente usado en pinturas como agente tixotrópico, en la formulación y elaboración de *pinturas anticorrosivas de alto espesor* y de otros productos de las mismas características. Las pinturas anticorrosivas mencionadas son empleadas en la protección contra la corrosión de materiales metálicos expuestos a medios agresivos; son usualmente aplicadas con soplete sin aire comprimido ("airless spray") y permiten obtener altos espesores de película seca por mano, lo que es particularmente importante cuando se pintan superficies verticales, con adecuado nivelado y sin producir cortinado o chorreaduras. En el trabajo en desarrollo se estudia la influencia del contenido de "castor oil" sobre las propiedades reológicas de pinturas anticorrosivas preparadas con ligantes a base de caucho clorado grado 10, particularmente aquellos aspectos vinculados a la cinética de recuperación del sistema, luego de haberlo llevado a condiciones de equilibrio esfuerzo de corte-gradiente de velocidad. Los productos citados fueron preparados empleando cinco concentraciones de agente gelante. El comportamiento reológico se estudia mediante un Rotovisco-Haake RV2, con adecuados sistemas sensores y temperatura controlada.

Las *pinturas ricas en cinc* ejercen una protección catódica del sustrato metálico similar a la que presenta el hierro galvanizado. Dicha protección se realiza debido a la conductividad eléctrica existente tanto entre las partículas de cinc como entre ellas y el metal base; el cinc se comporta como ánodo de una pila Zn/Fe. Se ha procedido a la selección de diferentes polvos de cinc, determinándose su composición química, diseñándose composiciones que incluyen dichos pigmentos, basadas en silicato de etilo. Se prepararon muestras en escala de laboratorio, restando efectuar ensayos para determinar, mediante la teoría del B.E.T., el área específica de las partículas, mediante microscopía la determinación de tamaño de las mismas y, fi-

nalmente realizar experiencias en servicio y en laboratorio a fin de comprobar sus propiedades anticorrosivas. Se calcularán también factores que definen cuantitativamente la forma y el tamaño de los agregados de las partículas, lo que permitirá establecer la relación de los mismos con la capacidad protectora.

Se estudia el *empleo de óxido de hierro micáceo en formulaciones, en relación con el efecto protector*. El citado es un mineral en cuya composición se encuentra fundamentalmente la hematita, existiendo en la actualidad una tendencia creciente a su empleo en las pinturas para capas intermedias (sealers o selladores), cuya función como constituyentes del esquema protector es incrementar el efecto barrera. La orientación de las partículas laminares en forma paralela a la superficie de base disminuye la permeabilidad al agua y al oxígeno molecular. Se incrementa además la resistencia de la película a la luz ultravioleta, permitiendo así que la misma mantenga sus propiedades elásticas. Se estudia en este trabajo la influencia de la eficiencia de la dispersión del pigmento en el ligante, sobre la capacidad protectora de diferentes muestras experimentales preparadas en el laboratorio, lo cual es evaluado por medio de técnicas electroquímicas y ensayos acelerados. Los ligantes se formularon con caucho clorado grado 10 y parafinas cloradas (ternarios), pigmentadas con óxido de hierro micáceo como único pigmento cubriente o en mezclas con extendedores (talco micronizado o barita).

En relación con el *comportamiento de pinturas antiincrustantes durante su inmersión en agua de mar artificial*, se estableció que la película aplicada sufre una gradual reducción del contenido de ácidos resínicos libres; esto fue observado en función de la profundidad de la película considerada. Paralelamente, y en forma directamente proporcional, se constató un incremento en la cantidad de cationes divalentes presentes. Fundamentado en lo antes mencionado, y teniendo en cuenta que la velocidad estacionaria de disolución del ligante se alcanzó aproximadamente cuando la totalidad de los ácidos grasos libres se transformaron en resinatos metálicos (nulo o reducido índice de acidez), se diagramó una serie de experiencias empleando como constituyente fundamental del ligante de pinturas antiincrustantes diferentes *resinatos metálicos* (de calcio, de cinc y de calcio-zinc), empleados solos o mezclados con caucho clorado grado 20. Para la preparación de las pinturas se utilizó un molino de bolas de porcelana; se realizaron ensayos de laboratorio para establecer las propiedades mecánicas y físicas más importantes de las muestras y se las aplicó como pinturas de terminación en paneles de carena de la balsa experimental de Puerto Belgrano.



*Estudios sobre pinturas anticorrosivas y antiincrustantes para cascos de barcos; las tareas de pintado y las observaciones se efectúan en los diques de carena de la Base Naval Puerto Belgrano, dentro del marco del Programa ECOMAR (SENID-CONICET)*

Se trabaja en aspectos relativos a la *velocidad de disolución ("leaching rate") del óxido cuproso desde la película de pintura antiincrustante en relación con la penetración de las partículas de dicho tóxico en el interior de la misma.* El "leaching rate" de una pintura antiincrustante define la eficiencia del producto cuando una superficie pintada está sumergida en agua de mar. Las características reológicas juegan un rol preponderante en la distribución de las partículas durante el secado de la película; aquélla es función del gradiente de velocidad y del esfuerzo de corte ejercido por el desplazamiento gravitacional de las citadas partículas. Otros aspectos considerados son la forma y el tamaño de las partículas, la tensión superficial, el ángulo de contacto, etc. Finalmente se estudiará la influencia que tiene el método de aplicación de la pintura sobre dicha distribución en la película. El estudio del comportamiento en servicio se realiza también en la balsa de Puerto Belgrano.

Durante el curso del período considerado se dio término a un estudio sobre la *influencia de la composición y del contenido de ligante en pinturas antiincrustantes a base de resina colofonia y caucho clorado.* Se consideraron las siguientes variables: relación resina colofonia/caucho clorado R 20, contenido de ligante y espesor de película. Los resultados experimentales relacionados con el índice de acidez y con la velocidad específica de disolución de los ligantes extraídos de las pinturas (es decir después de la dispersión de los pigmentos) multiplicados por la respectivas fracciones de ligante, mostraron una proporcionalidad directa con el contenido de colofonia en la formulación. Los valores de eficiencia antiincrustante se procesaron estadísticamente (diseño factorial 5 x 6 x 2). Además se realizó un análisis en particular en relación con la influencia del espesor de película. Los resultados en balsa experimental se correlacionaron con los obtenidos en ensayos de laboratorio, se redactó la memoria final y las conclusiones se publican en los Anales 1986.

El trabajo anterior permitió desarrollar un *diseño factorial aplicado a la formulación y ensayo de pinturas antiincrustantes.* Esto permitió evaluar la toxicidad de pinturas antiincrustantes con cinco diferentes relaciones colofonia/caucho clorado R 20, seis posibles contenidos diferentes de ligante y dos espesores distintos. De acuerdo con el diseño factorial mencionado más arriba se obtienen 60 combinaciones posibles. Todos los resultados obtenidos y el método de cálculo serán también publicados en los Anales 1986.

También finalizó un estudio sobre *composición y velocidad*

*de disolución del ligante de pinturas antiincrustantes, durante su inmersión en agua de mar.* Se estudiaron los cambios que se producen en la composición de la película de dichos ligantes (tipo soluble en agua de mar), durante la inmersión en el electrolito. Las variables que se consideraron fueron la relación colofonia/caucho clorado, la profundidad en la película y el tiempo de inmersión. De las muestras elaboradas se separaron los ligantes por centrifugación y luego se les incorporaron los resinatos metálicos (sales de ácidos resínicos con cationes divalentes) formados durante el proceso de manufactura de la pintura. Los resinatos metálicos se extrajeron del precipitado mediante una mezcla solvente (alcohol isopropílico/benceno). Se estableció que los ligantes, en el momento de su preparación (por disolución en los disolventes) tienen un contenido de ácidos resínicos compatible con la formulación diseñada. Las muestras extraídas de las pinturas (después de la dispersión de los pigmentos) muestran una importante disminución en el contenido de resinatos metálicos (alrededor de 50 % en peso), debido a las reacciones pigmento-ligante. Dichos ligantes, aplicados en forma de película y sumergidos en agua de mar artificial muestran mayor disminución del contenido de ácidos resínicos en las capas exteriores de la película, en relación con las interiores. Después de períodos de inmersión prolongados no se detecta la presencia de sustancias ácidas en la película, de lo que se deduce que la disolución de la película tiene lugar como consecuencia de la disolución de los resinatos metálicos. Luego de un ensayo de 20 meses se observan claras diferencias de comportamiento de los diferentes ligantes estudiados.

#### 8.4 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS Y PROTECTORAS DE PELICULAS DE PINTURA

8.4.1 Director: Ing. Quím. Juan J. Caprari.

8.4.2 Objetivos: Se busca establecer las características protectoras que deben poseer los sistemas empleados en medios de alta agresividad, en contacto permanente con ellos o no (reactivos químicos, electrolitos diversos, etc.). Se trabaja en formulaciones preparadas en escala de laboratorio, estudiándose simultáneamente la influencia de otras variables: preparación de la superficie metálica, métodos de aplicación, características fisicoquímicas y mecánicas de los productos, etc. Se estudia el comportamiento en ensayos normalizados y en servicio.

8.4.3 Personal interviniente: Ing. Quím. Alberto C. Aznar, Ing. Quím. Ricardo A. Armas, Lic. en Química Oscar Slutzky,

Ing. Quím. Mónica P. Damia, Ing. Quím. Augusto J. Damia, Quím. Miguel J. Chiesa, Tco. Quím. Roberto D. Ingeniero, Tco. Quím. Jorge F. Meda, Tco. Quím. Carlos A. Lasquibar, Tco. Quím. Pedro L. Pessi, Tco. Quím. Luis Iriarte y Sres. Angel M. Zuppa y Telésforo Fernández y Tco. Quím. C. Morzilli.

#### 8.4.4 Grado de avance de los proyectos y metas alcanzadas:

Se dio término a un trabajo relacionado con la *acción de productos de descomposición de disolventes clorados sobre metales*, trabajando con tres metales (aluminio, cobre y hierro) y cuatro disolventes clorados (tetracloruro de carbono, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y tetracloroetileno). Los metales se sumergieron en los disolventes y se expusieron a la luz natural y artificial. El control del ataque se realizó determinando la pérdida de peso de las probetas. La acidificación de los disolventes durante el ensayo se determinó por titulación potenciométrica, y se detectó la presencia de ion cloruro tanto en el disolvente como en los gases o vapores producidos durante el ensayo. Se determinó la influencia del tipo de metal, estado original de la superficie de base y acción de la luz y temperatura del medio, prestandose atención más a los defectos que se producen que a las reacciones químicas que tienen lugar. El aluminio sólo genera cloro con tricloroetileno, el cobre lo hace frente a tricloroetileno y tetracloruro de carbono, mientras que el hierro produce cloro frente a los cuatro disolventes considerados. En relación con el proceso de descomposición de los disolventes, se debe puntualizar que el tricloroetileno es el más inestable a la luz artificial (UV cercano), produciendo una gran cantidad de cloro y alta acidez. La corrosión del metal y la descomposición de los disolventes se aceleran por la acción de la luz.

Se continuó trabajando en el tema *estudio de la influencia de la rugosidad superficial sobre el comportamiento de pinturas*, ya que la preparación de la superficie metálica por arenado o granallado es esencial para incrementar la vida útil de aquellos revestimientos protectores que no toleran restos de contaminantes sobre el sustrato. Las normas existentes sobre preparación de superficies fijan su atención sobre el grado de limpieza, pero no aclaran qué rugosidad es conveniente para lograr adecuada adhesión de la imprimación a aplicar. La rugosidad superficial influye sobre el comportamiento de dicha imprimación, ya que la misma debe cubrir los picos más altos del perfil para tener acción protectora efectiva. Este parámetro es verdaderamente crítico en el caso de las pinturas de protección temporaria, las que por su bajo espesor de película (20-25  $\mu\text{m}$ ) pueden dejar picos al descubierto

en los cuales comienza el proceso de corrosión del sustrato. Importa entonces la determinación de parámetros tales como superficie real, perfil real, perfil geométrico, superficie efectiva, perfil efectivo, etc. y la forma como se realiza su medida en cuanto a extensión y dirección. Los parámetros mencionados dependen de factores relacionados con el granallado y son función de la distribución granulométrica, pureza y dureza del material abrasivo, presión de trabajo, caudal de aire, tipo de alimentación y boquilla empleada.

Se ha avanzado en el *desarrollo de imprimaciones reactivas para ser empleadas sobre aluminio y aleaciones y sobre hierro galvanizado*, ya que en la preparación de estas superficies para su posterior pintado, el requerimiento principal es la eliminación de toda impureza, polvo o productos de corrosión, que interfieren en la adhesión al sustrato. La naturaleza de dichos productos de corrosión es diferente de acuerdo al metal considerado y por lo tanto los métodos de limpieza sufrirán variantes fundamentales. Un problema particular se presenta en la limpieza de metales no ferrosos, como latones y bronce, aluminio, magnesio y cinc (galvanizado), donde sus características de reactividad imponen un control estricto de ciertas variables, pudiéndose aplicar indistintamente métodos electrolíticos (con soluciones o con sales fundidas) y no electrolíticos. La adhesión al sustrato en todos los casos puede lograrse mediante el empleo de un "wash-primer" vinílico, tratamientos oxidantes, inhibidores fosfatizantes, etc. Las primeras experiencias han permitido seleccionar las pinturas más aptas, habiéndose dado por finalizadas las de envejecimiento acelerado en laboratorio y continuándose con la exposición a la intemperie, a fin de establecer la correlación existente entre ambos resultados.

Se han realizado nuevas experiencias en relación con la *evaluación de la capacidad protectora de pinturas a base de polvo de cinc aplicadas sobre superficies de acero*, estudiándose su rendimiento comparativamente con el que se logra con chapas de acero galvanizado. Para ello se ha desarrollado una técnica cronopotenciométrica, que permite, previa selección del electrolito (para que no se produzca pasivación del cinc) medir la capacidad protectora de la película aplicada sobre la base ferrosa. Se ha encontrado hasta el momento un método que permite la obtención de resultados reproducibles con pinturas a base de cinc-silicato de etilo, existiendo dificultades en el caso de las pinturas cinc-resinas epoxídicas, debido a la elevada resistencia de éstas al pasaje de corriente.

En lo relativo al tema protección anticorrosiva, se están desarrollando *sistemas anticorrosivos emulsionados a base de caucho clorado para ambientes industriales*. Se busca seleccionar el tipo más adecuado de caucho clorado y el plastificante más conveniente. Se analiza la posibilidad de reducir el contenido de caucho clorado mediante la incorporación de resinas de carga, que son de menor costo. Se emplean pigmentos inhibidores que no interfieren en la estabilidad de la emulsión y pigmentos de carga micronizados para aumentar el efecto barrera. Se estudia el método de elaboración más conveniente, la secuencia de agregado de los diferentes componentes y los métodos de aplicación más adecuados.

También se ha trabajado simultáneamente en el tema de las *pinturas antiincrustantes emulsionadas*, habiéndose superado ya la etapa de estudio de los coloides protectores convencionales para considerar las celulosas de alto peso molecular, con el objeto de lograr una mayor estabilidad del producto final. Se ha empleado carboxi-metil-celulosa, hidroximetil-celulosa, hidroxietil-celulosa y metilhidroxietil-celulosa altamente esterificada, utilizando los tipos que permiten obtener viscosidades superiores a los 10.000 poise con concentraciones en volumen del orden del 2 %. Con el objeto de mejorar las condiciones de aplicación y de formación de la película, se considera el uso de agentes coalescentes tales como etilen y propilenglicol, lográndose mediante el empleo de aditivos una alta estabilidad del óxido cuproso a la oxidación, eliminándose por tratamientos previos su tendencia a la dismutación. Actualmente se estudian productos a base de resinas alquídicas y fenólicas modificadas y se ha comprobado estabilidad durante 6 meses.

Sobre el mismo tipo de pinturas, finalizó en el período un *estudio de la lixiviación del óxido cuproso en pinturas antiincrustantes vinílicas*, empleando pinturas tipo vehículo soluble e insoluble que se expusieron en el medio natural (balsa experimental, Puerto de Mar del Plata) durante 15 meses, obteniéndose muestras trimestrales de la película desde los seis meses de inmersión. Se cuantificó el cambio de peso y se realizó un examen de secciones transversales mediante observación microscópica (óptica y SEM). Se estudiaron dichas fotografías (en color) para determinar la profundidad de lixiviado, y se realizó un análisis por EDAX de la matriz lixiviada y de la interfase película de pintura/agua de mar. Se estableció que la línea de lixiviado es paralela a la superficie de la película y los valores obtenidos muestran la diferente velocidad de disolución de pinturas con matriz soluble e insoluble, y la relación lineal existente entre "leaching rate" y tiempo de

inmersión. Se correlacionó la fórmula de Marson para determinación del "leaching rate" en ensayos de laboratorio (usando el método del glicinato de sodio) con los valores obtenidos en la inmersión en el medio natural, por medio de una constante para cada tipo de pintura.

En el mismo campo se ha avanzado en el desarrollo de *pinturas antiincrustantes vinílicas con resinas ésteres de la colofonia*, modificación ésta que permitiría obtener pinturas totalmente solubles en agua de mar. Se formularon productos de baja acidez residual, evitándose así la formación de resinato cúprico y se reguló por este mecanismo la velocidad de disolución. Se espera desarrollar pinturas con un contenido de tóxico inferior al habitual, manteniendo su eficiencia en servicio.

El estudio de *recubrimientos por sinterizado con pinturas en polvo* ha avanzado en dos aspectos significativos: composición de la pintura y mecanismos de aplicación. Dentro de las limitaciones del equipamiento existente, se estudiaron pinturas termoendurecibles a base de resinas epoxídicas, determinándose las características de molienda y clasificación y el empleo de aditivos. Se emplea un lecho fluidizado convencional, tomando en consideración que los principios básicos de la fluidización implican el conocimiento de parámetros tales como distribución de tamaño de partícula, características del fluido soporte a la temperatura de trabajo, densidad y volumen aparente del lecho fijo, velocidad terminal de las partículas en caída libre y porosidad mínima del lecho. Con los valores teóricos de diseño mencionados precedentemente se ha construido un lecho fluidizado de laboratorio, que se ha empleado en las experiencias realizadas. Para completar las determinaciones se ha determinado tanto la viscosidad dinámica en servicio como la viscosidad aparente. Para ello se diseñaron dos equipos especiales, ya que la densidad del lecho es función de la caída de presión, mientras que las determinaciones de viscosidad se realizan mediante un reómetro de laboratorio, adaptado especialmente para esta circunstancia.

## 8.5 CROMATOGRAFIA

8.5.1 Director: Dr. Reynaldo César Castells.

8.5.2 Objetivos: Desarrollo de técnicas cromatográficas destinadas al análisis de pinturas y a la determinación de parámetros fundamentales relacionados con el comportamien-

to de materias primas y materiales.

8.5.3 Personal interviniente: Dr. Angel M. Nardillo, Dr. E-leuterio L. Arancibia, Ing. Quím. Germán D. Mazza (período enero-marzo) y Lic. en Qca. Mónica L. Casella.

8.5.4 Grado de avance de los proyectos y metas alcanzadas:

Se ha completado el *estudio del comportamiento cromatográfico de una serie de hidrocarburos y de alcoholes en columnas cuyas fases estacionarias estaban constituidas por copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico*. Se estudiaron cuatro copolímeros, conteniendo 94,8; 74,4; 60,9 y 43,4 moles por ciento de unidades acetato de vinilo, a cinco temperaturas igualmente espaciadas dentro del rango 120-150°C. No se observó retención cromatográfica en columnas conteniendo el copolímero con 11,9 moles por ciento de acetato o de poli(alcohol vinílico) como fase estacionaria. Se encontró que el parámetro de solubilidad de los copolímeros crece casi linealmente al decrecer el grado de acetilación. Los datos para poli(acetato de vinilo) no caen sobre este gráfico, lo cual se explicaría por el elevado grado de ramificación de este polímero.

El *estudio de las interacciones entre el óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) y una serie de haloalcanos* fue continuado, habiéndose medido el comportamiento retentivo de 13 haloalcanos y 6 hidrocarburos, sobre seis fases estacionarias constituidas por soluciones de TOPO en escualano, a cinco temperaturas dentro del rango 55-65°C. Estos datos, junto con los anteriormente obtenidos en TOPO puro y en escualano puro están siendo objeto de análisis a la luz de las más modernas teorías de asociaciones moleculares.

El *estudio de la velocidad de evaporación de disolventes* continuó exitosamente. La técnica para estudiar la evaporación de disolventes puros fue perfectamente estandarizada, demostrando poseer una elevada reproducibilidad y una serie de ventajas con relación a la empleada en la norma ASTM correspondiente. También se avanzó significativamente en el estudio de la evaporación de mezclas de disolventes; debido a no disponerse de datos isotérmicos de equilibrio líquido-vapor, los coeficientes de actividad en las mezclas fueron calculados por un programa basado en la correlación UNIFAC. Existe una excelente coincidencia entre las curvas de evaporación experimentales y las teóricas.

La investigación del *comportamiento del nitrato de etilamonio como fase estacionaria* fue proseguida durante el

período, habiéndose logrado la obtención de muestras de sal de elevada pureza por liofilización y cristalización fraccionada. Sobre ellas se midió el comportamiento cromatográfico de una serie de solutos de diversas familias, habiéndose detectado procesos mixtos de disolución y de adsorción interfacial. Se está preparando el nitrato de n-propilamonio, para continuar con las mediciones cromatográficas.

Las consecuencias que tiene la *utilización de diferentes unidades de concentración sobre los parámetros termodinámicos calculados a partir de información cromatográfica*, fueron discutidos en un trabajo teórico, el cual incluyó como corolario una comparación entre diversas formas de correlacionar retención con la estructura de series homólogas en solutos.

## 8.6 ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

8.6.1 Director: Tco. Quím. Rodolfo R. Iasi y Dr. Vicente J. D. Rascio.

8.6.2 Objetivo: Desarrollo de técnicas analíticas por espectrofotometría de absorción atómica, para materiales diversos relacionados con pinturas y materias primas para pinturas.

8.6.3 Personal interviniente: Tco. Quím. Raúl H. Pérez, Tco. Quím. Miguel A. Rocca (renunció: octubre 1985) y Sr. Claudio A. Ruiz.

8.6.4 Grado de avance de los proyectos y metas alcanzadas:

Se continuó trabajando en el tema *determinación de óxido cuproso en pigmentos de pinturas antiincrustantes*, habiéndose concretado un proceso sistemático para la separación de impurezas y otros compuestos que generalmente acompañan al tóxico mencionado, determinando éstos en forma directa. El método desarrollado se basa en la determinación cuantitativa del óxido cuproso por disolución con un complejante inorgánico, que lo extrae sin modificar la composición química de las impurezas. Los compuestos de cobre separados selectivamente se determinan por espectrofotometría de absorción atómica. El método fue verificado experimentalmente frente a muestras sintéticas de diversas composiciones, comprobándose su precisión.

Se desarrolló además un *método alternativo para la determinación de cromatos en imprimaciones reactivas*, El uso creciente de "primers" reactivos (tipo "wash-primers" vinílicos) como integrantes de un sistema anticorrosivo para la protección de sustratos metálicos (acero, alumi-

nio, aleaciones de magnesio, etc.) hace necesario determinar con exactitud el contenido de sustancias inhibidoras (cromatos) presentes en el pigmento. La determinación de cromato por iodometría volumétrica presenta diferentes causas de error y es conveniente emplear reactivos más estables, que no sean sensibles a las reacciones de oxidación. El método utilizado hasta el presente es un procedimiento volumétrico, que emplea almidón como indicador, sustancia que al reaccionar con el iodo produce un complejo de intenso color azul. Este color desaparece cuando se valora con solución de tiosulfato de sodio. La técnica propuesta representa una modificación de la preconizada por la norma IRAM 1410/69. El tetroxicromato de cinc en el pigmento original o en el extraído de la pintura, se valora empleando soluciones de dicromato de potasio y sulfato ferroso-amónico, con difenilamino-4-sulfonato de bario como indicador. Al alcanzar el punto final se observa un color violeta intenso; la reacción que tiene lugar es muy rápida y los reactivos empleados son estables. Se estableció un error de 0,4 %.

Finalmente, para efectuar el *análisis de compuestos organo-estánnicos en pinturas antiincrustantes*, el método de separación de pigmento y ligante que se ha empleado con mayor frecuencia hasta el presente es la extracción del pigmento y la posterior recuperación de la fase soluble, que contiene en solución el compuesto organo-estánnico que actúa como agente biocida. Sobre esta porción se está estudiando la posibilidad de aplicación de métodos de determinación de estaño por fotocolorimetría, previa destrucción del componente orgánico y separación del estaño por volatilización.

El proyecto que se estaba realizando dentro del marco del convenio CNEA-CIC, relativo al *empleo de bentonitas como material de soporte en el almacenamiento de contenedores metálicos*, ha experimentado un significativo retardo al no concretar la Comisión de Energía Atómica aportes durante el año 1985. Hasta el presente se había completado la revisión bibliográfica sobre este tema y comenzado el estudio preliminar, que incluye la determinación de las características fisicoquímicas y mecánicas de las bentonitas que pueden ser empleadas a los fines de este proyecto. Las tareas se encuentran momentáneamente suspendidas.

## 8.7 ESPECTROMETRIA DE INFRARROJO, VISIBLE Y ULTRAVIOLETA

8.7.1 Director: Lic. en Química Raúl L. Pérez Duprat y Dr. Vicente J. D. Rascio.

8.7.2 Estudio e identificación de las materias primas utilizadas en la elaboración de cubiertas protectoras (aceites, resinas, elastómeros, etc.), de los productos obtenidos (principalmente ligantes diversos) y de las modificaciones que tienen lugar como consecuencia del envejecimiento en equipos de laboratorio o al exterior de dichas cubiertas. La tarea del Area está fundamentalmente orientada como apoyo a las tareas de investigación que efectúan otros grupos del Centro.

8.7.3 Personal interviniente: Ing. Quím. Antonio S. Padula y Tco. Quím. Rubén D. Sánchez.

8.7.4 Grado de avance de los proyectos y metas alcanzadas:

Se continúa cumpliendo el objetivo fundamental en cuanto a *identificación de materias primas y materiales mediante técnicas de espectrometría infrarroja, visible y ultravioleta*, las que deben ser objeto de estudios especiales a fin de aplicarlas a los casos muy diversos que se presentan en la práctica. Es sabido que dentro del amplio espectro de radiaciones electromagnéticas, cada zona, con un contenido energético determinado, reacciona con las moléculas de los cuerpos sometidos a radiación, incrementándoles momentáneamente su energía. El incremento energético experimentado es de la misma magnitud que el fotón actuante ( $\Delta E = h \cdot \nu$ ). El contenido energético de una molécula consta de diversos componentes. La zona infrarroja del espectro, que es la que más interesa desde el punto de vista de la identificación de compuestos orgánicos, dispone de energía equivalente a la consumida en movimientos vibratorio, rotacional y traslacional y es en esas zonas donde tiene lugar la interacción. En los materiales que se estudian, en el campo de las pinturas, el intercambio se reduce prácticamente a transiciones de energía vibracional y la espectrometría infrarroja permite establecer cambios en la longitud de las uniones atómicas y modificación de los ángulos entre uniones atómicas. La comparación de los espectros obtenidos con los diversos atlas existentes permiten establecer de qué compuesto se trata.

En el caso particular de los *estudios sobre procesos de polimerización de aceites vegetales y elaboración de barnices y ligantes para pinturas*, que se efectúan en diversas Areas, se han obtenido espectros relacionados con los productos de polimerización de aceites de linaza y de tung y de copolimerización de los mismos con diversas resinas fenólicas, puras y modificadas, destinadas a ser utilizadas en vehículos para pinturas antiincrustantes.

En lo relativo a los *procesos de alcoholisis de triglicéridos con glicerol*, se aplicó el método espectrofotométrico en el infrarrojo para determinar el avance de la reacción, observando la relación de las absorbancias sobre una misma muestra en las zonas de 3400 a 3380 y de 2850  $\text{cm}^{-1}$ , que pone de manifiesto la incorporación de grupos glicerilo a la fase oleosa. El empleo de cloroformo como disolvente y de celdas de espesor constante ha permitido cuantificar el proceso y en la actualidad se repiten varias experiencias a fin de poder establecer una técnica cuantitativa.

Vinculado con los *estudios sobre procesos de deshidratación del aceite de ricino*, se continuó trabajando en las técnicas cuantitativas introducidas con anterioridad y con los métodos volumétricos de valoración con titulador automático, que abarcan determinaciones de índices de acidez, de saponificación y de iodo, lo que permite el seguimiento de las reacciones estudiadas. Los métodos electrométricos se fijaron luego de efectuar ensayos en relación con los distintos modos de trabajo del titulador automático, para lograr rapidez y reproducibilidad en los resultados. Con referencia a los índices de acidez de aceites secantes y de resinas, se ha logrado una reproducibilidad del orden del 0,4 %, empleando además menores cantidades de muestras que las recomendadas por los métodos volumétricos tradicionales. En el caso del índice de iodo, como ya se mencionó anteriormente, se logró aplicar (modificando las volumetrías tradicionales) el titulador como potenciómetro con corriente impresa, similar al caso de la técnica de Karl Fischer para determinación de agua.

Un tema en el que se continúa trabajando, con el aporte de muestras de nuevas experiencias, es el vinculado con la *alteración de espectros de reflexión de películas aplicadas y su relación con las modificaciones de estructura que tienen lugar durante el envejecimiento natural y acelerado*. Se ha continuado con la obtención de espectrogramas de ligantes empleados como cubiertas protectoras, utilizando técnicas de reflectancia especular. Se trabajó en particular sobre caucho clorado de diferente grado y sobre resinas epoxídicas; los espectros por reflexión resultan satisfactorios para la interpretación de las reacciones ocurridas. Lo importante de esta técnica es que no obliga a desprender la película del sustrato, evitándose así roturas o deformaciones de la misma, como ocurre en el caso de la aplicación de técnicas por medio de pastillas o "mulls".

## 8.8 INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS

- 8.8.1 Director: Lic. en Cs. Biológicas Mirta E. Stupak y Dr. Vicente J. D. Rascio.
- 8.8.2 Objetivos: Estudio de los mecanismos de fijación de organismos incrustantes sobre sustratos inertes y acción de los tóxicos sobre los mismos. Control del "fouling" por medio de protección catódica.
- 8.8.3 Personal interviniente: Lic. en Cs. Biológicas Miriam C. Pérez (período noviembre-diciembre).
- 8.8.4 Grado de avance de los proyectos y metas alcanzadas:

Se continuó con las experiencias de *cría en laboratorio de Balanus amphitrite*, para obtener poblaciones suficientes con el fin de realizar bioensayos que permitirán determinar la actividad de los tóxicos más comúnmente utilizados en pinturas antiincrustantes y la concentración más adecuada para lograr su efectividad. La especie de cirripedio citada, conjuntamente con *Balanus trigonus*, *B. glandula* y *B. improvisus* presentes en la zona donde se han realizado estudios (Puerto de Mar del Plata), están considerados dentro del grupo de los organismos incrustantes más agresivos, tanto por ser muy resistente a los tóxicos como por el hecho que su fijación y crecimiento deteriora la película protectora, favoreciendo así los procesos de corrosión localizada. Por este motivo interesa profundizar los estudios respecto de esta especie, con el objetivo final de llegar a reemplazar los tóxicos actualmente empleados por sustancias menos contaminantes del medio marino pero igualmente eficaces en lo que a protección antiincrustante se refiere.

Se han comenzado también los estudios sobre *cultivos de Polydora ligni* (Annelida, Spionidae), poliqueto muy agresivo, cuyos tubos calcáreos aparecen fijados en las placas testigo y pintadas sumergidas en el puerto de Mar del Plata (balsa experimental). Este trabajo se basa en otro anterior, ejecutado en el período 1978/80, que permitió ubicar sistemáticamente a la familia, subfamilia y género. Se consideran en esta etapa los aspectos biológicos y ecológicos, determinándose las características de habitat, morfología, reproducción y desarrollo. Se tiene como objetivo obtener cultivos masivos para realizar estudios sobre las posibilidades de controlar su fijación.

## 8.9 ESTUDIOS SOBRE POLIMEROS

- 8.9.1 Director: Dra. Beatriz G. Pión y Dr. Vicente J. D. Ras-

cio.

- 8.9.2 **Objetivos:** Síntesis y caracterización de polímeros y copolímeros aplicables en la formulación de ligantes para pinturas. Correlación entre estructura y propiedades fisicoquímicas, mecánicas y protectoras de las pinturas que los contienen.
- 8.9.3 **Personal interviniente:** -----
- 8.9.4 Se ha continuado trabajando sobre el tema *modificación de aceites naturales para su uso en pinturas*, poniendo a punto la bibliografía e iniciándose las experiencias preliminares. El tema es de interés pues posibilitará el empleo en la formulación de pinturas de aceites que naturalmente no reúnen las características químicas y de secatividad necesarias. Es sabido que la estructura de la cadena hidrocarbonada de los aceites naturales tiene una influencia decisiva no sólo sobre el secado sino también sobre el color y la estabilidad del color de las pinturas en cuya formulación intervienen. En particular interesa el grado de hidrogenación y la presencia o no de dobles uniones, que incluso pueden ser conjugadas. Se trata de seleccionar las condiciones óptimas de reacción para lograr, por isomerización o por deshidrogenación, obtener productos de insaturación adecuada que puedan ser empleados solos o como modificadores de propiedades de resinas.

Se encuentran también en su etapa inicial las experiencias sobre *obtención y entrecruzamiento de resinas alquídicas*. Las resinas alquídicas son poliésteres ramificados y entrecruzados, combinados a su vez con ácidos carboxílicos insaturados, lo que les confiere las características de solubilidad necesarias para su empleo en la formulación de ligantes, y flexibilidad y buena adhesión a la película aplicada. Se intenta modificar las propiedades de las resinas alquídicas mediante todas las variaciones posibles en su composición, a saber: los componentes principales, las características de los mismos, el método adecuado de síntesis (condiciones de reacción que influyen en el peso molecular, viscosidad y otras propiedades) y, finalmente, la incorporación de otros componentes (estireno, resinas fenólicas, siliconas, etc.). La etapa experimental ha podido concretarse al incorporar el equipamiento experimental, por los Programas de Investigación y Desarrollo (PID) del CONICET para el período 1985/88.

---

## 9. DOCENCIA

---

### 9.1 *Cursos regulares*

- 9.1.1 El Dr. Vicente F. Vetere y el Lic. Roberto Romagnoli intervinieron en el "Curso de Tecnología Avanzada del Hormigón", dictado en el LEMIT, 1er. semestre de 1985, teniendo a su cargo los módulos Química y Electroquímica y Corrosión, 30 horas de clase.
- 9.1.2 El Ing. Quím. Alejandro Di Sarli intervino en el curso sobre "Protección de Metales", dictado en el INIFTA, 2° semestre de 1985, teniendo a su cargo temas relativos a técnicas de medida de procesos de corrosión y determinación de la resistencia de polarización por métodos con corriente continua y alterna. 6 horas de clase.

### 9.2 *Actuación universitaria*

- 9.2.1 Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, División Química Analítica, Cátedra de Química Analítica Avanzada IV. Dr. Vicente F. Vetere, Profesor Adjunto, Lic. Roberto Romagnoli, Ayudante Diplomado.
- 9.2.2 Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, División Química Analítica, Cátedra de Química Avanzada II. Dr. Angel M. Nardillo, Profesor Adjunto a cargo de la cátedra; Dr. Eleuterio L. Arancibia. Jefe de Trabajos Prácticos. El Dr. Reynaldo César Castells se presentó como concursante en la Cátedra de Química Analítica I.
- 9.2.3 Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, División Química Analítica II. Lic. en Quím. Mónica L. Casella, Ayudante Diplomado.
- 9.2.4 Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Agronomía, Cátedra de Química Analítica (cuali y cuantitativa). Ing. Quím. Antonio S. Padula, Ayudante Diplomado.
- 9.2.5 Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata, Carrera de Ingeniería Mecánica, Cátedra de Química Aplicada. Lic. en Quím. Raúl L. Pérez Duprat, Profesor Asociado.
- 9.2.6 Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata, Carrera de Ingeniería Química, Cátedra de Química Analítica. Ing. Quím. Antonio S. Padula, Ayudante Diplomado.

---

## 10. TESIS

---

### 10.1 *De Licenciatura:*

-----

### 10.2 *De Doctorado:*

- 10.2.1 Mónica Laura Casella. En preparación. Tema: "Estudio de procesos de evaporación de solventes por cromatografía gaseosa". Directores: Dres. Reynaldo C. Castells y Angel M. Nardillo.
- 10.2.2 Roberto Romagnoli. En preparación. Tema: "Estudio electroanalítico de constantes operacionales haciendo uso de electrodos metálicos". Director: Dr. Vicente F. Vettore.

---

## 11. CONGRESOS Y REUNIONES CIENTIFICAS

---

### 11.1 *Participación en Congresos en el país*

- 11.1.1 Reunión de Trabajo (Workshop) Argentino-Norteamericana sobre Biodeterioro de Materiales. INIFTA, 21 a 27 de abril de 1985. La Plata.

Protección antiincrustante por medio de pinturas. Vicente J. D. Rascio.

Protección anticorrosiva por medio de pinturas en ambientes marinos e industriales. Juan J. Caprari.

Estudio de las incrustaciones Biológicas de las costas argentinas. Mirta L. Stupak.

Esta reunión se realizó dentro del marco del Convenio CONICET-National Science Foundation, y contó con la participación de distinguidos investigadores del país y de EE.UU., todos los cuales expusieron trabajos sobre temas de sus respectivas especialidades.

- 11.1.2 XIII Jornadas sobre Investigaciones en Ciencias de la Ingeniería Química y Química Aplicada, San Juan, 25 al 27 de marzo de 1985.

Pinturas antiincrustantes a base de caucho clorado; in-

fluencia de la composición del ligante. B. del Amo, C. A. Giúdice y V. Rascio.

Bioactividad de pinturas antiincrustantes a base de tóxicos orgánicos. J. C. Benítez, C. A. Giúdice y V. Rascio.

Dispersión del óxido cuproso en pinturas antiincrustantes; coeficientes que definen la forma y el tamaño de las partículas. C. A. Giúdice y B. del Amo.

11.1.3 XVII Congreso Argentino de Química, organizado por la Asociación Química Argentina, Bahía Blanca, 23 al 27 de setiembre de 1985.

Comportamiento en servicio de pinturas antiincrustantes de alto espesor. C. A. Giúdice, J. C. Benítez, B. del Amo y V. Rascio.

Estudio de interacciones polímero-solvente por cromatografía gaseosa; copolímeros de acetato de vinilo y de alcohol vinílico con hidrocarburos y alcoholes. R. C. Castells y G. D. Mazza.

Determinación por cromatografía gaseosa de trazas de sulfolano en corrientes de extracto y de refinado provenientes de plantas de producción de hidrocarburos aromáticos. E. L. Arancibia, A. M. Nardillo y R. C. Castells.

Determinación de velocidades de evaporación de solventes por cromatografía gaseosa. R. C. Castells y M. L. Casella.

Estados de referencia y estados tipo en la medición de propiedades termodinámicas de solución por cromatografía gas-líquido. R. C. Castells.

11.1.4 III Jornadas Químicas Bonaerenses, organizadas por el Consejo Profesional de Química de la Provincia de Buenos Aires, 26 al 28 de noviembre de 1985, La Plata.

Composición y velocidad de disolución del ligante en pinturas antiincrustantes durante su inmersión en agua de mar artificial. C. A. Giúdice, B. del Amo, V. Rascio y O. Sindoni.

Estudio de la lixiviación del óxido cuproso en pinturas antiincrustantes vinílicas. J. J. Capraro, O. Slutzky, P. L. Pessi y V. Rascio.

Estudio sobre velocidad de evaporación de solventes por cromatografía gaseosa. R. C. Castells.

11.2 Participación en Congresos en el exterior

11.2.1 12° Seminário Nacional de Corrosão, organizado por la Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO), 13 al 17 de mayo de 1985, Salvador, Bahía, Brasil.

Dispersión del óxido cuproso en pinturas antiincrustantes; coeficientes que definen la forma y el tamaño de las partículas. C. A. Giúdice y B. del Amo.

Determinación del efecto protector de películas de pintura por medio de una técnica crono-amperométrica. V. F. Vetere y R. Romagnoli.

Bioactividad de pinturas antiincrustantes a base de tóxicos organoestánicos. J. C. Benítez, C. A. Giúdice y V. Rascio.

Estudio de la reacción heterogénea hierro-óxidos de plomo. V. F. Vetere y R. Romagnoli.

11.2.2 Asamblea General del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Madrid, España, 8 al 11 de octubre de 1985.

Recubrimiento por sinterizado de productos en polvo. A. J. Damia y J. J. Caprari.

Estudio preliminar sobre la acción de disolventes clorados sobre superficies de hierro, aluminio y cinc. J. J. Caprari, O. Slutzky y M. J. Chiesa.

---

## 12. OTRAS ACTIVIDADES

---

### 12.1 *Distinciones honorarias*

12.1.1 El Dr. V. Rascio continuó actuando como Miembro del Directorio de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Buenos Aires.

12.1.2 El Dr. V. Rascio actuó como Coordinador (conjuntamente con el Dr. J. J. Ronco) de la Comisión Asesora de Tecnología de la CIC, como Presidente de la Comisión Coordinadora de Becas y Subsidios y de la Comisión de Extensión, estas dos últimas también de la CIC.

12.1.3 El Dr. V. Rascio continuó actuando como miembro de las siguientes instituciones científicas: Comité Internacional Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM), Society for Underwater Technology (SUT) y Comité Argentino de Ingeniería de los Recursos Oceánicos (CAIRO); se incorporó además como miembro de la American Chemical Society.

12.1.4 El Dr. V. Rascio actuó como miembro del Comité Editorial de la Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección y del Consejo Asesor de la Revista de Metalur-

gia, ambas publicadas en Madrid, España.

El Ing. Quím. J. J. Caprari continuó actuando como miembro de la Asociación Argentina de Reología.

El Ings. Quím. Alejandro Di Sarli fue designado Vice-Presidente del Centro Argentino de Estudios de la Corrosión.

El Dr. V. Rascio actuó como miembro de la Comisión Provisoria organizadora del Instituto Coordinador e Informático de la Corrosión y Anticorrosión (ICICA), cuya formación fue promovida por la Cámara Argentina de Empresarios de Pintura y Revestimientos Afines de la República Argentina" (CEPRARA).

El Dr. V. Rascio Continuó actuando como Secretario de la Comisión Provisoria encargada de la organización de la Asociación Iberoamericana de Corrosión y Protección (AICOP).

El Ing. Juan J. Caprari fue designado Secretario de la Comisión de Ensayos sobre Pinturas Marinas del IRAM.

El Sr. Jorge F. Meda fue designado Presidente de la IV Reunión Científica durante el desarrollo del V Seminario Nacional y I Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X realizado en Córdoba, noviembre de 1985.

## 12.2 Colaboraciones

- 12.2.1 Con el Instituto IRAM en las tareas de calificación de los ensayos en balsa experimental de pinturas para carena y línea de flotación, que se realizan en forma conjunta con la Armada Argentina en la Base Naval Mar del Plata. Junio y noviembre de 1985, actuando como integrante de la Comisión de Calificación el Ing. Quím. C. A. Giúdice.
- 12.2.2 Con el Laboratorio de Talleres Generales de la Base Naval de Puerto Belgrano, en la evaluación de esquemas de pintado aplicados sobre paneles hidroarenados. Actuaron como asesores el Ing. J. J. Caprari y el Lic. en Química O. Slutzky.
- 12.2.3 Con el Astillero Ministro Manuel Domecq García en la inspección del primer submarino entregado por la República Federal Alemana a la Armada Argentina. Se evaluó el estado del revestimiento protector del casco (obra muerta y obra viva), tanques de combustible, sala de baterías, etc. Mayo de 1985. Actuó como asesor el Ing. Quím. Carlos A. Giúdice.

- 12.2.3 Con el Instituto IRAM en el estudio y elaboración de nuevas normas sobre pinturas. Actuaron como delegados ante dicho Instituto los Ing. Quím. Juan J. Caprari y Alberto C. Aznar.
- 12.2.4 Con el Astillero Ministro Manuel Domecq García en la orientación y conducción del proceso de "argentinización" del pintado de submarinos que construye dicho astillero, lo que permitió reemplazar la tecnología alemana por tecnología nacional. Actuaron como asesores los Ing. Alberto C. Aznar, Carlos A. Giúdice y Juan J. Caprari.
- 12.2.5 Con el INIFTA en la determinación de la composición química de metales (a solicitud del Dr. H. R. Videla). Se realizó a través del Area Espectrometría de Absorción Atómica.

### 12.3 *Concurrencia a cursos y conferencias*

- 12.3.1 El Lic. Roberto Romagnoli (Area Estudios Electroquímicos) concurrió al Seminario sobre actualización de métodos para realizar análisis químicos y normalización de cementos portland normal y con adiciones, dictado por el Dr. Demetrio Gaspar Tebar, del Instituto E. Torroja de Madrid, en el LEMIT, setiembre de 1985.
- 12.3.2 El Ing. Quím. Alejandro Di Sarli concurrió a la conferencia sobre "Algunas experiencias en el exterior en electroquímica aplicada" dada por el Dr. E. Calvo (INTI) en el CEARCOR, abril de 1985.
- 12.3.3 El Ing. Quím. Alejandro Di Sarli concurrió a la conferencia sobre "Nuevos materiales de ánodos dispersores para protección catódica" dada por el Dr. J. J. Podestá (INIFTA) en el CEARCOR, mayo de 1985.
- 12.3.4 El Ing. Quím. Alejandro Di Sarli concurrió a la conferencia sobre "Disolución y pasivación del cadmio en soluciones alcalinas" dada por la Lic. S. Saidman (INIFTA) en el CEARCOR, junio de 1985.
- 12.3.5 El Ing. Quím. Alejandro Di Sarli concurrió a la conferencia sobre "Problemas de corrosión en la industria nuclear" dada por el Dr. C. Semino (CNEA) en el CEARCOR, agosto de 1985.
- 12.3.6 El Ing. Quím. Alejandro Di Sarli concurrió a la conferencia sobre "Formación de sales durante la disolución anódica de metales", expositor Lic. C. Moina (INTI) en el CEARCOR, octubre de 1985.
- 12.3.7 El Ing. Quím. Alejandro Di Sarli asistió a la conferencia sobre "Algunos aspectos sobre pasividad del hierro

en soluciones ácidas", expositor Dr. C. Pallota (Facultad de Ciencias Exactas, UBA), en el CEARCOR, noviembre de 1985.

- 12.3.8 El Sr. Jorge F. Meda concurrió al curso sobre "Inteligencia artificial" dictado en el Consejo Profesional de Ciencias Informáticas, noviembre de 1985.
- 12.3.9 La Ing. Mónica P. Damia concurrió al curso sobre "Métodos estadísticos para la experimentación científica" organizado por la Asociación Química Argentina, noviembre-diciembre de 1985.
- 12.3.10 El Ing. J. C. Benítez asistió al coloquio sobre "Biodegradable Polymers, Conducting Polymers", a cargo del Dr. Robert W. Lenz, de la University of Massachusetts, USA, en el INIFTA, setiembre de 1985.
- 12.3.11 El Ing. J. C. Benítez asistió al 3er. Seminario sobre "Transferencia de Calor y Materia", en relación con el tema "Reactores de Polimerización", INIFTA, octubre de 1985.
- 12.3.11 El Ing. J. C. Benítez concurrió a la Mesa Redonda sobre "Ciencia y Tecnología de Polímeros en Latinoamérica", INIFTA, octubre de 1985.

#### 12.4 Delegaciones a Congresos y Reuniones Científicas

- 12.4.1 Reunión de Trabajo (Workshop) Argentino-Estadounidense, INIFTA, abril de 1985: Dr. V. Rascio, Dra. B. del Amo, Dra. B. Pión, Ing. Quím. Juan J. Caprari, Ing. Quím. C. A. Giúdice, Ing. Quím. J. C. Benítez y Lic. Mirta E. Stupak.
- 12.4.2 XIII Jornadas de Investigaciones en Ciencias de la Ingeniería Química y Química Aplicada, San Juan, marzo de 1985: Ing. Quím. C. A. Giúdice.
- 12.4.3 XVII Congreso Argentino de Química, Bahía Blanca, setiembre de 1985: Ing. Quím. C. A. Giúdice, Dr. R. C. Castells, Dra. B. del Amo e Ing. Quím. J. C. Benítez.
- 12.4.4 III Jornadas Químicas Bonaerenses, La Plata, noviembre de 1985: Dr. V. Rascio, Ing. Quím. J. J. Caprari, Ing. Quím. C. A. Giúdice, Dra. B. del Amo, Ing. Quím. J. C. Benítez, Lic. O. Slutzky y Dr. R. C. Castells.

#### 12.5 Varios

- 12.5.1 El Ing. Quím. C. A. Giúdice asistió a la Mesa-Debate sobre "Enseñanza de la Ingeniería Química en las Universidades Nacionales", Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan, marzo de 1985.

- 12.5.2 El Ing. Quím. J. C. Benítez asistió al 4th International Meeting on Polymer Science and Technology, INIFTA, octubre de 1985.
- 12.5.3 Los Ing. Quím. C. A. Giúdice y J. J. Caprari asistieron a la presentación inaugural de la planta para aplicación de fondos por cataforesis de Colorín, S. A., noviembre de 1985.
- 12.5.4 El Dr. A. M. Nardillo intervino en un Estudio multi-laboratorio para la determinación de Parathion en formulaciones, por cromatografía gaseosa, en colaboración con el INTI.
- 12.5.5 El Ing. A. C. Aznar continuó actuando en representación del CIDEPINT ante el Comité Luminotécnico Argentino, con sede en el Laboratorio de Luminotecnia de la Universidad Nacional de Tucumán.

## 12.6 *Visitantes del país y del exterior*

Sr. Angel Oscar Gil (PINTEMOS y CEPRARA).  
 Sr. Carlos A. Soto (PINTEMOS).  
 Srta. Delia E. Cohen (NOTICOLOR).  
 Lic. Roberto D. Lozano (INTI).  
 Ing. Oscar Videla (TINSA).  
 Ing. Carlos A. Selva (ALUPERFIL).  
 Sr. Roberto R. Lopardo (ABENGOA-TEYMA-SADE).  
 Sr. Rodolfo Vedelago (S.A. ALBA).  
 Ing. Roberto J. Grigera (ALLIS-CHALMERS).  
 Sr. Juan Carlos Sesto (ANTICORR S. A.).  
 Sr. Hugo R. Badarotti (ANTICORR S. A.).  
 Sr. Alberto Dauber (ASFALKOTE PENNSYLVANIA S.R.L.).  
 Sr. Alberto A. López (ASTARSA).  
 Ing. Alejandro R. Schwarzfeld (CALIRI Y DEMARTINI S. A.).  
 Sr. José D. Grosso (CAMEGRAL S.A.I.C.A.).  
 Sr. Jorge C. Tocagni (TINTAS LETTA S.A.I.C.).  
 Ing. Antonio Villalon (CELULOSA PUERTO PIRAY S. A.).  
 Ing. Norberto E. Scheps (CIENTIST S.R.L.).  
 Ing. Hugo García (CIMSA).  
 Sr. Carlos L. Pellegrini (CIPSA).  
 Sr. Horacio F. García (COLORIN).  
 Sr. Raúl Sentis (COLORIN).  
 Ing. Hugo López (CYANAMID ARGENTINA S.A.).  
 Ing. Mario Barriviera (DAVY MCKEE ARGENTINA S.A.).  
 Ing. Enrique F. Figueras (DAVY MCKEE ARGENTINA S.A.).  
 Dr. Oscar V. Zaga (DESTILERIA ARGENTINA DE PETROLEO S.A.).  
 Ing. Mario A. Rugg (ELECTRIFICACION FERROVIARIA S.A.).  
 Ing. Rubén D. Neira (ENTE PROVINCIAL DE ENERGIA DE NEUQUEN).  
 Ing. Osvaldo Chapela (IDRECO SUDAMERICANA S.A.).  
 Sr. Luis Faija (INDUSTRIAS METALURGICAS PESCARMONA SAICF).

Sr. Fernando Quesada (KELCOT S.A.).  
 Dr. Héctor Calp (LUSOL S.A.).  
 Sr. Ernesto A. Curuchet (CONSORCIO CONSTRUCTOR PUERTO PIRAY).  
 Sr. Ricardo A. Petzl (CONSORCIO CONSTRUCTOR PUERTO PIRAY).  
 Sr. Rafael A. Martínez (NAIDENOV Y CIA. S.R.L.).  
 Ing. Alejandro Blanco (ORMAS S.A.I.C.I.C.).  
 Ing. Carlos E. Laino (ORMAS S.A.I.C.I.C.).  
 Sr. Tiziano J. Perini (ORMAS S.A.I.C.I.C.).  
 Sr. José N. Galassi (PETROQUIMICA GRAL. MOSCONI S.A.I.C.).  
 Sr. Eduardo O. Sánchez (PETROQUIMICA GRAL. MOSCONI S.A.I.C.).  
 Sr. Raúl R. Orellano (PROPULSORA SIDERURGICA S.A.I.C.).  
 Sr. José Kowaluk (RESIN S. A.).  
 Sr. Jorge B. Simpson (RESIN S. A.).  
 Dr. Angel Alvarez Pérez (CONTINENTE S.R.L.).  
 Sr. Oscar A. Larsen (RESIN S. A.).  
 Ing. Sergio R. Carlson (REVECAR S. A.).  
 Sr. Luis A. Duluc (REVECAR S.A.).  
 Sr. Alberto A. Erdős (ROGGIO, MARONESE, FACRO, C. BAHIA).  
 Sr. Horacio R. Gobbini (ROVILUC S.C.A.).  
 Sr. Agustín Carrillo (CONSORCIO SADE-JGC).  
 Ing. Horacio Aurelio (CONSORCIO SADE-JGC).  
 Sr. Rosario Basignano (SARO).  
 Ing. R. J. Recalde (SHERWIN WILLIAMS S.A.).  
 Ing. Juan Antonio Muro Delfino (SIDERCOLOR).  
 Sr. Héctor E. Maitini (SISTEMAS Y SERVICIOS INDUSTRIALES).  
 Ing. Néstor O. Andreacchio (SINTEPLAST S.A.).  
 Ing. Miguel A. Rodríguez (SINTEPLAST S.A.).  
 Sr. Héctor R. Huusmann (SIKA ARGENTINA S.A.I.C.).  
 Dr. Angel Lupinacci (SIKA ARGENTINA S.A.I.C.).  
 Ing. Fernando Amor (SOMISA).  
 Ing. Néstor R. Nellar (SOMISA).  
 Ing. Guillermo M. Thomas (SOMISA).  
 Ing. Fritz R. Mathiess (SULZER BROTHERS LTD.).  
 Sr. Minor J. Nishiyama (TECHINT S.A.C.I.).  
 Ing. José Eduardo Olivares (TECHINT S.A.C.I.).  
 Ing. Mario A. Rugg (TECHINT S.A.C.I.).  
 Sr. Mario E. Fernández (TECHINT S.A.C.I.).  
 Sr. Ernesto Oscar Rodrigo (TECNOLOGIA VIAL S.R.L.).  
 Ing. Enrique R. Cornejo (TUBOS Y PERFILES S. A.).  
 Ing. Horacio Steiner (TUBOS Y PERFILES S.A.).  
 Dr. Manuel Morcillo Linares (CENIM, España y Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección).  
 Sr. Luis Marsan (CONTROL QUIMICA S.A.).  
 Sr. Rodolfo J. Prado (RESIN S.A.).  
 Sr. Luis E. Fusano (COLORIN S. A.).  
 Sr. Santos J. Tachella (POLIDUR S.A.).  
 Ing. S. O. Marré (HIDRONOR S.A.).  
 Ing. Heraldo Biloni (LEMIT).  
 Ing. Gerardo Ventura (Fac. de Ing., Dep. Aeronáutica).

---

## 13. TRABAJOS REALIZADOS Y PUBLICADOS

---

### 13.1 En *CIDEPINT-Anales*, 1985 (9):

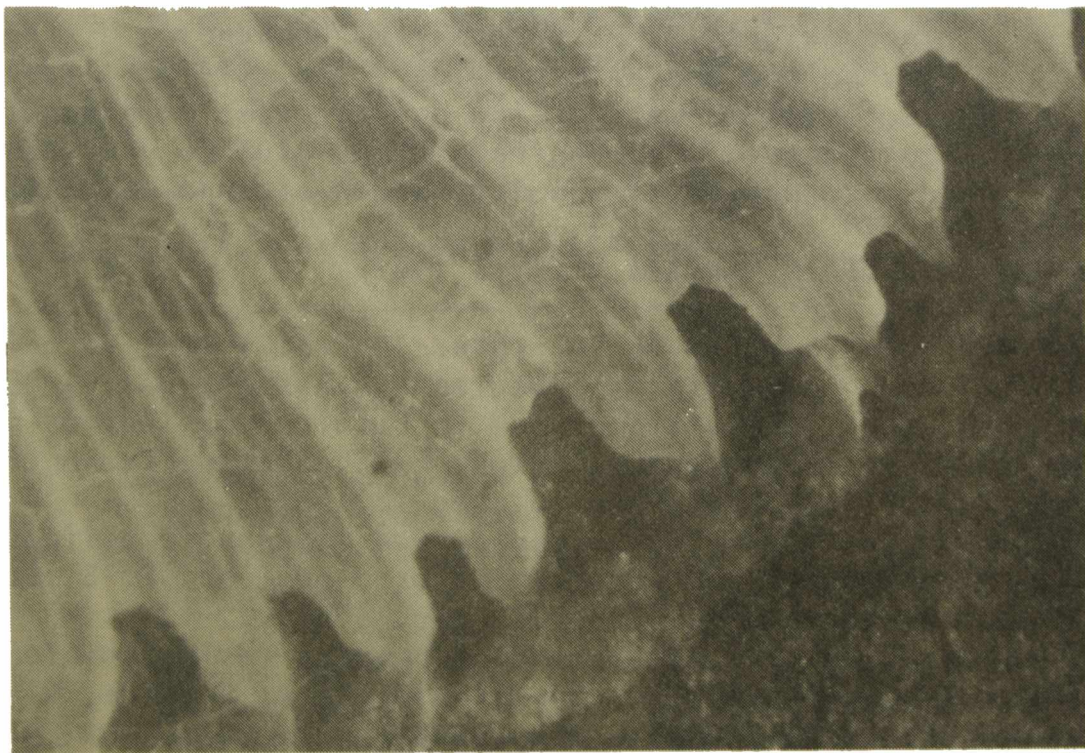
- Sistemas anticorrosivos de alto espesor para aplicación por pulverización a alta presión. J. J. Caprari, J. Gainza, C. Lasquibar y R. D. Ingeniero, pág. 1-21.
- Dispersión del óxido cuproso en pinturas antiincrustantes. Coeficientes que definen la forma y el tamaño de las partículas. C. A. Giúdice y B. del Amo, pág. 23-37.
- Relaciones entre diferentes parámetros fisicoquímicos de recubrimientos poliméricos aplicados sobre sustratos metálicos, obtenidos por medidas con corriente continua y corriente alterna. A. Di Sarli, Norma G. Toneguzzo y José J. Podestá, pág. 39-59.
- Estudio crítico de algoritmos de cálculo de fluorescencia de Rayos X y análisis de errores. J. F. Meda, M. Rubio, R. T. Mainardi y M. P. Damia, pág. 61-77.
- Bioactividad de pinturas antiincrustantes a base de tóxicos organoestánicos. J. C. Benítez, C. A. Giúdice y V. Rascio, pág. 79-101.
- Obtención de derivados solubles de quitina y quitosano. B. G. Pión, pág. 103-122.
- Pinturas antiincrustantes emulsionadas a base de caseína. J. J. Caprari, M. J. Chiesa, O. Slutzky y C. Lasquibar, pág. 123-147.
- Influencia de las variables de formulación sobre la bioactividad de pinturas antiincrustantes emulsionadas. J. J. Caprari, O. Slutzky, M. J. Chiesa y C. Lasquibar, pág. 149-171.
- Estudios ecológicos sobre las comunidades incrustantes de la Central Eléctrica Necochea (Puerto Quequén; Argentina). G. Brankevich, R. Bastida y D. Martínez, pág. 173-239.

### 13.2 En publicaciones científicas del país y del exterior (11)

- Dispersión del óxido cuproso en pinturas antiincrustantes; coeficientes que definen la forma y el tamaño de las partículas. C. A. Giúdice y B. del Amo. *Anais 12º Seminário Nacional de Corrosão, ABRACO, Bahía, Brasil*, pág. 52-61 (1985).
- Determinación del efecto protector de películas de pintura por medio de una técnica crono-amperométrica. V. F. Vetere y R. Romagnoli. *12º Seminário Nacional de Corrosão, ABRACO, Bahía, Brasil*, pág. 120-130 (1985).



Fotografías (cortes transversales obtenidos por pulido) de un ejemplar de Balanus fijado sobre película de pintura antiincrustante



- Bioactividad de pinturas antiincrustantes a base de tóxicos organoestánicos. J. C. Benítez, C. A. Giúdice y V. Rascio. Anais 12° Seminário Nacional de Corrosão, ABRACO, San Salvador de Bahía, Brasil, pág. 238-247 (1985).
- Estudio de la reacción heterogénea hierro-óxidos de plomo. V. F. Vetere y R. Romagnoli. Anais 12° Seminário Nacional de Corrosão, ABRACO, San Salvador de Bahía, Brasil, 257-268 (1985).
- Dispersion of cuprous oxide in antifouling paints; coefficients defining particle shape and size. C. A. Giúdice y B. del Amo. J. Oil Col. Chem. Assoc, 68 (3), 67-71 (1985).
- Thermodynamics of the molecular association of tri-n-octylphosphine oxide and haloalkanes using gas-liquid chromatography. R. C. Castells y M. A. Nardillo. J. of Solution Chemistry, 14 (2), 87-100 (1985).
- Protección antiincrustante por medio de pinturas. V. Rascio, Color y Textura, 19, octubre-noviembre, 12-16 (1984).
- Estudio de interacciones polímero-solvente por cromatografía gaseosa; sistemas constituidos por alcoholes con poli (acetato de vinilo). R. C. Castells, G. D. Mazza y E. L. Arancibia. Anales Asoc. Quím. Argentina, 73 (5) (1985).
- Técnicas electroquímicas modernas aplicadas al estudio de sistemas metálicos con cubiertas protectoras de la corrosión. A. R. Di Sarli y E. Schwiderke. Color y Textura, 21, marzo-abril (1985).
- Study of the heterogeneous reaction between iron and lead oxides. V. F. Vetere y R. Romagnoli, J. Chem. Technology and Biotechnology, 35A, 97-107 (1985).
- Bioactivity of antifouling paints based on organotin toxicants. J. C. Benítez, C. A. Giúdice y V. Rascio. J. of Chemical Technology and Biotechnology, 1985.

### 13.3 En CIDEPINT-Anales, 1-1986 (14)

- La problemática de la protección anticorrosiva del acero por medio de pinturas. V. Rascio, pág. 1-25.
- Evaluación electroquímica de barnices sanitarios mediante corriente alterna. E. E. Schwiderke, A. R. Di Sarli y J. J. Podestá, pág. 27-53.
- Análisis de datos de medidas de impedancia aplicadas al estudio de recubrimientos orgánicos. E. E. Schwiderke y A. R. Di Sarli, pág. 57-76.
- Pinturas antiincrustantes a base de resina colofonia y caucho clorado. B. del Amo, C. A. Giúdice, V. Rascio y O. Sindoni, pág. 77-99.

- Diseño factorial aplicado a la formulación y ensayo de pinturas antiincrustantes. C. A. Giúdice y B. del Amo, pág. 101-117.
- Composición y velocidad de disolución del ligante de pinturas antiincrustantes durante su inmersión en agua de mar. C. A. Giúdice, B. del Amo, V. Rascio y O. Sindoni, pág. 119-133.
- Método de concentración y conservación de *Skeletonema costatum* para alimentación de larvas de cirripedios. M. E. Stupak, pág. 135-144.
- Estudio de la lixiviación del óxido cuproso en pinturas antiincrustantes vinílicas. J. J. Caprari, O. Slutzky, P. L. Pessi y V. Rascio, pág. 145-164.
- Termodinámica de la asociación molecular entre el óxido de tri-n-octilfosfina y haloalcanos, estudiada por cromatografía gas-líquido. R. C. Castells y A. M. Nardillo, pág. 165-184.
- Un método alternativo para la determinación de cromatos en imprimaciones reactivas. R. R. Iasi, R. H. Pérez y J. J. Caprari, pág. 185-195.
- Técnicas de espectroscopía infrarroja aplicadas al control de procesos y productos de la industria de pinturas. R. L. Pérez Duprat, 195-204.
- El problema de la corrosión microbiológica de superficies protegidas por pinturas. J. J. Caprari, pág. 205-238.
- Estudio preliminar de la acción de disolventes clorados sobre superficies de hierro, aluminio y cobre. J. J. Caprari, O. Slutzky y M. J. Chiesa, pág. 239-257.
- Aplicación de la computación a la búsqueda documentaria. J. F. Meda, M. I. López Blanco y M. P. Damia, pág. 259-274.

---

#### 14. TRABAJOS ENVIADOS PARA SU PUBLICACION

---

##### 14.1 CIDEPINT-Anales, 2-1986 (10)

- Desarrollos actuales en las técnicas de protección y mantenimiento de estructuras oceánicas. J. J. Caprari.
- Bioactividad de pinturas antiincrustantes tixotrópicas a base de resina colofonia y caucho clorado. C. A. Giúdice, J. C. Benítez, B. del Amo y V. Rascio.
- Estudios ecológicos de las comunidades incrustantes de la toma de agua de la Central Eléctrica Necochea (Puerto Quequén, Argentina), período 1981-82. G. Brankevich, J.

L. Flaminio y R. Bastida.

Aplicación de técnicas de corriente alterna para la evaluación de ligantes para pinturas anticorrosivas. I. Influencia del tipo de plastificante en formulaciones a base de caucho clorado. A. R. Di Sarli y E. E. Schwiderke.

Aplicación de técnicas con corriente alterna para la evaluación de ligantes para pinturas anticorrosivas. II. Influencia de la composición química. A. R. Di Sarli, E. Schwiderke y J. J. Podestá.

Aplicación de técnicas con corriente alterna para la evaluación de ligantes para pinturas anticorrosivas. III. Influencia del espesor de película. A. R. Di Sarli, E. E. Schwiderke y J. J. Podestá.

Fundamentos matemáticos para el cálculo de la permeabilidad al agua de películas orgánicas soportadas por un sustrato metálico. E. E. Schwiderke y A. R. Di Sarli.

Estudio de interacciones polímero-solvente por cromatografía gaseosa. Sistemas constituidos por hidrocarburos y alcoholes con poli (acetato de vinilo). R. C. Castells, G. D. Mazza y E. L. Arancibia.

Estudio sobre propiedades y aplicación de pinturas en polvo. A. Damia.

Determinación de parámetros cinéticos. V. F. Vetere.

14.2 *Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección, España* (10)

Pinturas antiincrustantes emulsionadas a base de caseína. J. J. Caprari, M. J. Chiesa, O. Slutzky y C. Lasquibar. Remitido octubre de 1984. Aceptado para el número 4 ó 5, 1985.

Método de determinación de cinc metálico en polvo de cinc. R. R. Iasi, M. Rocca y R. H. Pérez. Remitido octubre de 1984. Aceptado para el número 4 ó 5, 1985.

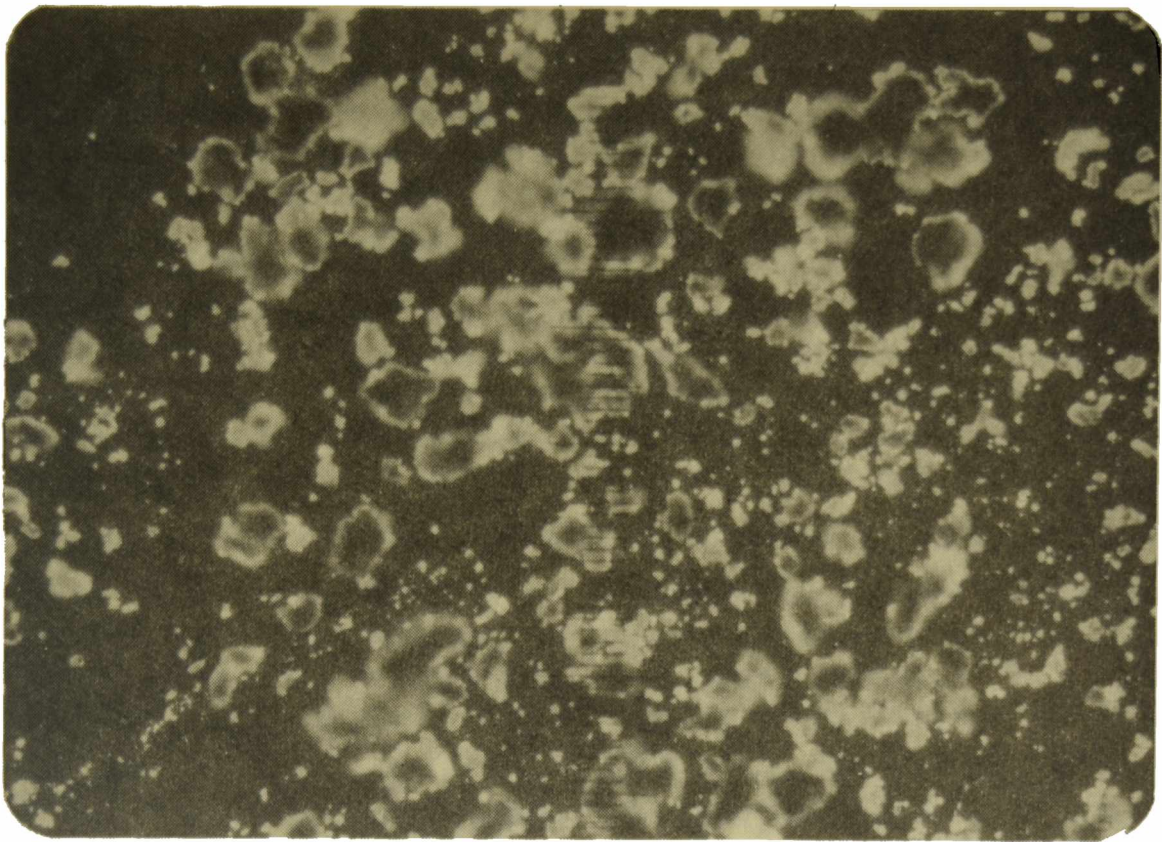
La problemática de la protección anticorrosiva del acero por medio de pinturas. V. Rascio. Remitido, octubre de 1984. Aceptado para el número 4 ó 5, 1985.

Evaluación electroquímica de barnices sanitarios mediante corriente alterna. E. E. Schwiderke, A. R. Di Sarli y J. J. Podestá. Remitido octubre de 1984. Aceptado para número 4 ó 5, 1985.

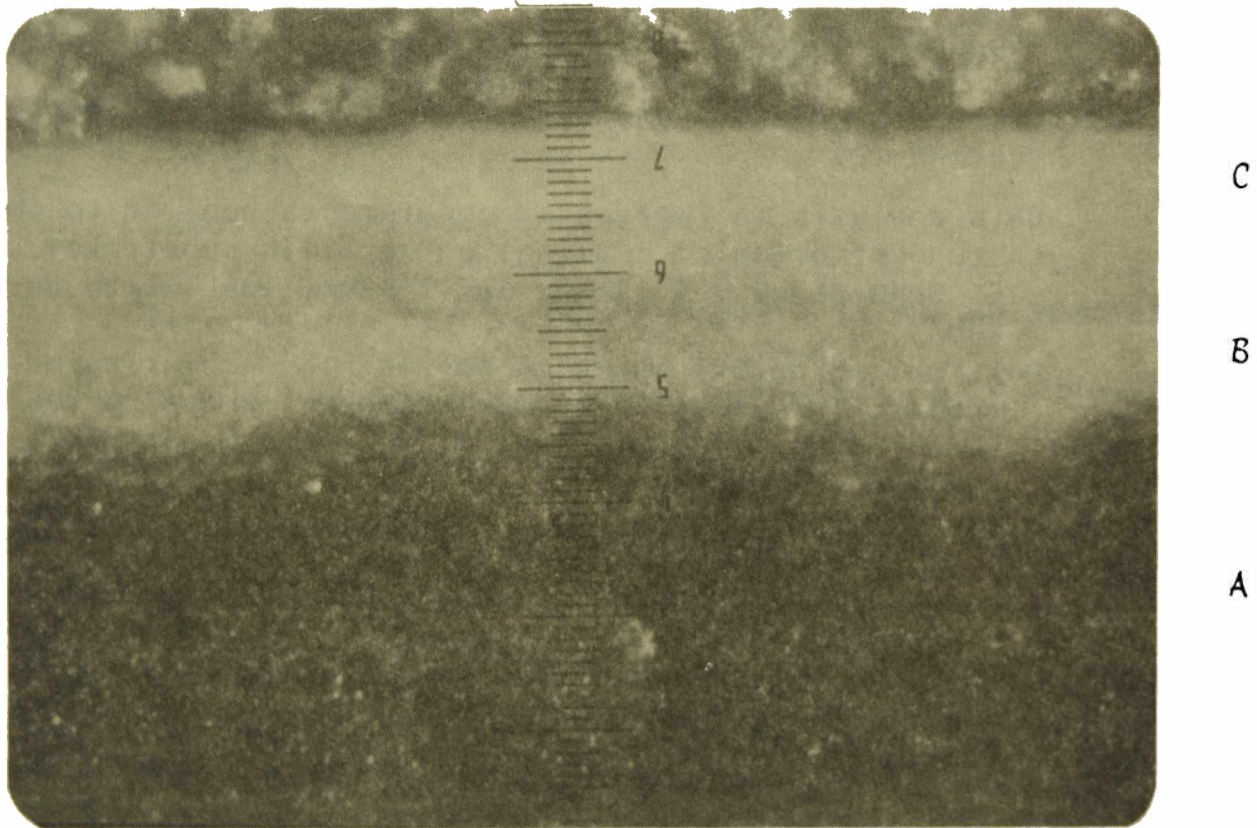
Diseño factorial aplicado a la formulación y ensayo de pinturas antiincrustantes. C. A. Giúdice y B. del Amo. Remitido junio de 1985. Aceptado para el número 2, 1986.

El problema de la corrosión microbiológica de superficies protegidas por pinturas. J. J. Caprari. Remitido, junio de 1985. Aceptado para n° 4, 1986.

Desarrollos actuales de las técnicas de protección de



Fotografías con luz polarizada de partículas de óxido de hierro micáceo (100 X)



Fotografía de un corte transversal que incluye pintura anti-incrustante no lixiviada (A), frente de lixiviación (B) y matriz lixiviada (C)

- estructuras oceánicas. J. J. Caprari. Remitido, julio de 1985. Aceptado para el n° 4, 1986.
- Estudio preliminar de la acción de disolventes clorados sobre superficies de hierro, aluminio y cobre. J. J. Caprari, O. Slutzky y M. J. Chiesa. Remitido, julio de 1985. Aceptado para el n° 2, 1986.
- Estudio de los procesos de epibiosis de las comunidades incrustantes del puerto de Mar del Plata. M. Trivi, V. Lichtschein y R. Bastida. Remitido, octubre de 1984.
- Calibración de un viscosímetro torsional de cilindros concéntricos rotatorios. O. Slutzky y G. A. Pellegrini. Remitido, junio de 1985.
- 14.3 *Journal of Coatings Technology, EE.UU.* (1)
- Composition and dissolution rate of antifouling paint binders (soluble type) during their immersion in artificial sea water. C. A. Giúdice, B. del Amo, V. Rascio y O. Sindoni. Remitido, junio de 1985. Revisado, octubre de 1985. Aceptado para n° 2, 1986.
- 14.4 *Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Gran Bretaña* (1)
- Inhibitor influence on the corrosion processes for the naval steel/adhesive plastic tape/artificial sea water system. A. R. Di Sarli, E. E. Schwiderke y J. J. Podestá. Remitido, noviembre de 1985.
- 14.5 *Journal of the Oil and Colour Chemists Association, Gran Bretaña* (2)
- Data analysis in impedance measurements applied to the study of organic coatings on metallic substrates. E. E. Schwiderke y A. R. Di Sarli. Remitido, marzo de 1985.
- Antifouling paints based on WW rosin and chlorinated rubber; influence of binder composition and content. B. del Amo, C. A. Giúdice, V. Rascio y O. Sindoni. Remitido, marzo de 1985.
- 14.6 *Progress in Organic Coatings, Suiza* (1)
- A study of the leaching of cuprous oxide from vinyl antifouling paints. J. J. Caprari, O. Slutzky, P. L. Pessi y V. Rascio. Remitido, junio de 1985. Aceptado, octubre de 1985.
- 14.7 *New Zealand Journal of Technology, Nueva Zelanda* (1)
- Influence of formulation variables on the bioactivity of emulsion type antifouling paints. J. J. Caprari, O. Slutzky, M. J. Chiesa y C. Lasquibar. Remitido, agosto de 1985.

- 14.8 *Annales de Chimie (Science des Matériaux), Francia* (1)  
Thixotropic antifouling paints based on rosin and chlorinated rubber. C. A. Giúdice, J. C. Benítez, B. del Amo y V. Rascio. Remitido, noviembre de 1985.
- 14.9 *Journal of Chromatographic Science, EE.UU.* (1)  
Trace analysis in petrochemical samples: determination of sulfolane in raffinate and extract currents by gas chromatography. E. L. Arancibia, A. Nardillo y R. C. Castells. Aceptado, marzo de 1985, para publicación en el curso del año.
- 14.10 *Journal of Chromatography, EE.UU.* (1)  
On the possibility and consequences of using different concentration scales in the study of solution thermodynamics by gas-liquid chromatography. R. C. Castells. Aceptado para su publicación en el curso de 1985.
- 14.11 *Proceedings de la Reunión de Trabajo (Workshop) Argentino-Estadounidense, La Plata, abril de 1985* (3)  
Tomo I, versiones en castellano:  
Protección antiincrustante por medio de pinturas. V. Rascio.  
Protección anticorrosiva por medio de pinturas en ambientes marinos e industriales. J. J. Caprari.  
Estudio de las incrustaciones biológicas de las costas argentinas. M. E. Stupak.  
Tomo II, versiones en inglés:  
Antifouling protection by paints. V. Rascio.  
Anticorrosive protection by paints in marine and industrial environments. J. J. Caprari.  
Studies of fouling of Argentine coasts. M. E. Stupak.

---

## 15. PUBLICACIONES DE DIVULGACION

---

- Reología, algunos conceptos utilizados en el campo de las pinturas. B. del Amo, NOTICOLOR, Año 11, n° 7, pág. 2, abril-mayo, 1985.
- Tixotropía en pinturas de alto espesor. B. del Amo. NOTICOLOR, Año 11, n° 8, pág. 2, junio-julio, 1985.
- Pinturas antiincrustantes, presente y futuro. J. C. Benítez. NOTICOLOR, año 11, n° 6, pág. 2, enero-febrero, 1985.
- Los procesos de corrosión en relación con el proyecto y dise-

ño de edificios e instalaciones. Nota Técnica CIDEPINT. NOTICOLOR, año 11, n° 10, pág. 7-8, junio-julio, 1985.  
Pinturas para exteriores de edificios. V. Rascio. NOTICOLOR, año 11, n° 11, pág. 2, agosto-setiembre, 1985.  
El enmohecimiento de las pinturas y su control. Nota Técnica CIDEPINT. NOTICOLOR, año 11, n° 11, agosto-setiembre, 1985.

---

## 16. TRABAJOS EN DESARROLLO

---

Metodología de trabajo y de cálculo para conocer los valores de los parámetros cinéticos en reacciones de corrosión.  
Estudio de una técnica para la determinación de sulfato en aguas y su posible aplicación a otros materiales.  
Baños no tóxicos para cobreado electrolítico.  
Determinación de la velocidad de lixiviación del óxido cuproso mediante técnicas electroquímicas.  
Determinaciones mediante corriente alterna de propiedades de ligantes para pinturas anticorrosivas.  
Estudio de gelantes para su aplicación en la preparación de pinturas anticorrosivas de alto espesor.  
Pinturas ricas en zinc para uso como imprimaciones anticorrosivas.  
Desarrollo de imprimaciones reactivas para el pretratamiento de aluminio, aleaciones de aluminio y hierro galvanizado.  
Estudio de los parámetros operativos que influyen sobre la eficiencia del granallado.  
Uso de resinas metálicas en la formulación de pinturas antiincrustantes.  
Pinturas antiincrustantes emulsionadas a base de ligantes oleorresinosos.  
Pinturas antiincrustantes vinílicas a base de colofonia esterificada.  
Influencia de las propiedades de los inertes sobre la bioactividad de las pinturas antiincrustantes.  
Desarrollo de pinturas antiincrustantes a base de tóxicos orgánicos copolimerizados con resinas.  
Recubrimiento por sinterizado con pinturas en polvo.  
Aplicación y curado de pinturas en polvo.  
Pinturas anticorrosivas a base de óxido de hierro micáceo.  
Modificación térmica de aceites naturales.  
Obtención y entrecruzamiento de resinas alquídicas.  
Aplicación de la computación al método de cálculo y corrección empleados en la formulación de pinturas vinílicas.

Estudio de las interacciones entre el óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) y haloalcanos, por cromatografía gaseosa.  
Estudio cromatográfico sobre evaporación de disolventes para pinturas.  
Comportamiento del nitrato de etil-amonio como fase estacionaria en cromatografía gaseosa.  
Consecuencias de la utilización de diferentes unidades de concentración sobre los parámetros termodinámicos, calculados a partir de información cromatográfica.  
Determinación de óxido cuproso en pigmentos antiincrustantes, por absorción atómica.  
Estudio de un método alternativo para determinación de cromatos en imprimaciones reactivas.  
Métodos analíticos: su aplicación a compuestos organo-estánicos, en pinturas antiincrustantes.  
Estudio de problemas de corrosión de contenedores para desechos radiactivos; influencia del medio soporte.  
Identificación de materias primas y materiales para pinturas, por medio de espectrometría infrarroja, visible y ultravioleta.  
Aplicación de técnicas IR al estudio de los procesos de polimerización de aceites vegetales.  
Estudio por medio de espectrometría IR de los procesos de deshidratación del aceite de ricino.  
Alteración de espectros de reflexión de películas aplicadas y su relación con las modificaciones estructurales que tienen lugar durante el envejecimiento.  
Experiencias de cría en laboratorio de larvas de *Balanus amphitrite*.  
Estudios sobre cultivos de *Polydora ligni*.  
Estudio de las posibilidades de la aplicación de protección catódica para la prevención del "fouling".  
Modelo de la fijación de cirripedios sobre sustratos con pinturas antiincrustantes.

---

## 17. CITAS DE TRABAJOS EN REVISTAS INTERNACIONALES

---

- Prevention of fouling in paints with antifouling paints based on rosin and chlorinated rubber. C. A. Giúdice, J. C. Benítez & V. Rascio. Abstract. World Surface Coating Abstracts (WSCA), 58 (512), 231 (1985).  
Influence of cuprous oxide particle size on the bioactivity of antifouling paints. C. A. Giúdice, J. C. Benítez & V. Rascio. Abstract. WSCA, 58 (513), 366 (1985).  
Influence of binder dissolution rate on the bioactivity of antifouling paints. B. del Amo, C. A. Giúdice & V. Rascio. Abstract. WSCA, 58 (515), 695 (1985).

- Effect of properties of calcium carbonate on the bioactivity of antifouling paints. C. A. Giúdice, J. C. Benítez & V. Rascio. Abstract. WSCA, 58 (515), 695 (1985).
- Dispersion of cuprous oxide in antifouling paints. Coefficients defining particle shape and size. C. A. Giúdice & B. del Amo. Abstract. WSCA, 58 (517), 1065 (1985).
- High build anticorrosive systems applied by high pressure spraying. J. J. Caprari, J. Gainza, C. Lasquíbar & R. D. Ingeniero. Abstract. WSCA, 58 (519), 1356 (1985).
- Particle packing analysis of coatings above critical pigment volume concentration. R. C. Castells, J. F. Meda, J. J. Caprari y M. P. Damia. Abstract. Progress in Organic Coatings, 13 (3-4), 234 (1985).
- Disperzione de l'ossido rameoso in pitture antivegetative. C. A. Giúdice e B. del Amo. Abstract. Pitture e Vernice, 61 (9), 53 (1985).
- Antifouling paints; relation between formulation variables and elaboration methods. V. Rascio. Abstract. Rev. Lat. Ing. Quím. y Quím. Aplic., 15 (1), S1 (1985).
- Solution and adsorption of hydrocarbons in sulfolane studied by gas chromatography. R. C. Castells, A. M. Nardillo & E. L. Arancibia. Abstract. Rev. Lat. Ing. Quím. y Quím. Aplic., 15 (1), S1 (1985).
- A proposed method for determination of metallic zinc in zinc dust. R. R. Iasi, M. Rocca & R. H. Pérez. Abstract. Rev. Lat. Ing. Quím. y Quím. Aplic., 15 (1), S2 (1985).
- Determination of the protective action of paint films by means of a chrono-amperometric technique. V. Vetere & V. Romagnoli. Abstract. Rev. Lat. Am. Ing. Quím. y Quím. Aplic., 15 (1), S2 (1985).
- Development of X-ray luminescent phosphorous. A. G. Alvarez, J. G. Reyna Almandos & J. F. Meda. Abstract. Rev. Lat. Ing. Quím. y Quím. Aplic., 15 (1), S3, (1985).
- Study of the heterogeneous reaction between steel and lead oxides. V. Vetere & R. Romagnoli. Abstract. Rev. Lat. Ing. Quím. y Quím. Aplic., 15 (1), S3 (1985).
- Calibration of a torsional rheometer of concentric rotatory cylinders. O. Slutzky & G. A. Pellegrini. Abstract. Rev. Lat. Ing. Quím. y Quím. Aplic., 15 (1), S4 (1985).
- Computational tasks arrangement; application to naval industry projects. J. J. Caprari, J. G. Arellano, J. F. Meda & M. P. Damia. Abstract. Rev. Lat. Ing. Quím. y Quím. Aplic., 15 (1), S4 (1985).
- Influence of WW rosin plasticization on antifouling paints bioactivity. B. del Amo, C. A. Giúdice & V. Rascio. Abstract. Rev. Lat. Ing. Quím. y Quím. Aplic., 15 (1), S5 (1985).
- Evaluation of the bioactivity of antifouling paints based on rosin-chlorinated rubber, by sea water immersion. C. A. Giúdice, J. C. Benítez & B. del Amo. Abstract. Rev. Lat. Ing. Quím. y Quím. Aplic., 15 (1), S6 (1985).

- Dissolution rate of cuprous oxide and its influence on anti-fouling paints effectiveness. C. A. Giúdice, B. del Amo & V. Rascio. Abstract. Rev. Lat. Ing. Quím. y Quím. Aplic., 15 (1), S6 (1985).
- Studies on epibiosis processes in fouling communities from the port of Mar del Plata. M. Trivi, V. Lichtschein y R. Bastida. Abstract. Rev. Lat. Am. Ing. Quím. y Quím. Aplic., 15 (1), S7 (1985).
- Inhibitors influence on the corrosion process for the naval steel/adhesive-plastic tape/artificial sea water system. A. R. Di Sarli, E. E. Schwiderke & J. J. Podestá. Abstract. Rev. Lat. Am. Ing. Quím. y Quím. Aplic., 15 (1), S7 (1985).

---

## 18. CONVENIOS

---

### 18.1 *Con Universidades*

Continuó vigente el convenio celebrado oportunamente con la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata (Departamento de Química Analítica) para trabajar en forma conjunta sobre temas de cromatografía. Actuaron como coordinadores los Dres. M. Roselli y R. C. Castells.

### 18.2 *Con Empresas*

Continuó vigente el convenio con la firma Industrias Metalúrgicas Pescarmona S. A. (IMPISA), concretado para determinar características físicas, químicas y tecnológicas de pinturas y recubrimientos protectores y para realizar actividades complementarias en relación con este tema.

Continuó vigente el convenio con la Dirección de la Energía de la Provincia de Buenos Aires (DEBA), que fuera concretado para estudiar y resolver los problemas de preparación de superficies, aplicación de pinturas, selección de esquemas de pintado y control de calidad, auditorías en fábrica y en obra, en relación con la Central Eléctrica 2 x 310 Mw que se construye en la localidad de Ing. White, partido de Bahía Blanca.

Continuó vigente el convenio con la firma Cometarsa, Construcciones Metálicas Argentinas, S. A., Industrial y Comercial, para efectuar determinaciones de características mecánicas, físicas y químicas de pinturas y materiales relacionados y otras actividades conexas.

Se firmó un convenio con la empresa Petroquímica Gral. Mosconi S. A., con el objeto de realizar estudios sobre problemas de corrosión, pinturas, estudios por cromatografía, desarrollo de métodos analíticos, etc., de acuerdo con las necesidades de la misma.

### 18.3 *Con organismos nacionales*

Continuó vigente el convenio celebrado oportunamente con el INIDEP, a través del LEMIT, destinados a permitir estudios entre dicho Instituto de Investigación y Desarrollo Pesquero y el CIDEPINT sobre el tema incrustaciones biológicas y biodeterioro en medio marino. De esta manera se continúa con investigaciones iniciadas en 1964, habiéndose estudiado hasta el presente Mar del Plata, Puerto Quequén, Puerto Belgrano e Ingeniero White.

El CIDEPINT actuó, a través del Dr. V. Rascio, como Coordinador del Programa ECOMAR (Convenio Servicio Naval de Investigación y Desarrollo-CONICET), estudio multidisciplinario sobre corrosión y protección en medio marino, que se lleva a cabo entre este Centro, el INIFTA, la CNEA y el CERCOR. Si bien no se realizaron aportes por parte del SENID, se recibió un refuerzo presupuestario por la SECYT y se contó con el apoyo de la infraestructura de las Bases Navales Mar del Plata y Puerto Belgrano para la realización de experiencias en balsa.

Se aprobó un contrato de locación de obra entre el SENID y la CIC para efectuar, por intermedio del CIDEPINT, un estudio sobre pinturas antiincrustantes a base de caucho clorado para uso de la Armada. Los aportes se concretarán en 1986.

Se aprobó un Convenio, que será firmado entre la CIC y el Comando en Jefe de la Armada, para efectuar, en el período 1986-88 y a través del CIDEPINT, estudios sobre pinturas marinas (anticorrosivas, antiincrustantes y para línea de flotación); este convenio incluye también el estudio de pinturas luminescentes, retardantes del fuego y antisonar.

---

## 19. PROGRAMAS DE INVESTIGACION Y DESARROLLO DEL CONICET

---

El CIDEPINT presentó a consideración del CONICET, en diciembre de 1984, cuatro Programas de Investigación y Desarrollo, los que oportunamente fueron estudiados y aprobados por el Consejo, para

el período 1985/88, constituyendo un importante refuerzo presupuestario que permitirá avanzar significativamente en los siguientes temas:

- PID 9144-01 Revestimientos orgánicos e inorgánicos para protección anticorrosiva en medio marino. Responsable: Dr. V. Rascio. Monto (1985/86): A 11.760.
- PID 9144-02 Prevención de la fijación de organismos incrustantes por medio de pinturas. Responsable: Ing. C. A. Giúdice. Monto (1985/86): A 18.640.
- PID 9144-03 Estudios sobre preparación y pretratamiento de superficies y métodos de aplicación de sistemas protectores. Responsable: Ing. J. J. Caprari. Monto (1985/86): A 12.560.
- PID 9144-04 Investigación de mecanismos de selectividad en cromatografía, secado de películas y desarrollos analíticos. Responsable: Dr. R. C. Castells. Monto (1985/86): A 6.714.

Mediante esta metodología el CONICET apoyará en el futuro a los grupos de investigación, siendo dichas partidas utilizables para el pago de gastos de funcionamiento y para equipamiento.

---

## 20. PROGRAMA PRIORITARIO DE EXTENSIONISMO DE LA CIC

---

Durante el curso de 1985, la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires tomó la decisión política de promover la tarea de extensionismo industrial de sus Centros de investigación tecnológica, con el objetivo primordial de contribuir a aumentar la calidad de la producción y la eficiencia de la pequeña y mediana empresa (PYME), que manufactura determinados productos, así como también para brindar asistencia técnica a los usuarios de los mismos.

Esta decisión atiende, además, a resolver una realidad concreta, ya que en el territorio de la Provincia de Buenos Aires existen unos 50.000 establecimientos industriales, de los cuales el 92 % exhiben la conformación y problemática de la PYME, manifestando dificultades específicas para llegar a un desarrollo adecuado.

Este Programa Prioritario se inserta dentro de los planes de apoyo a la modernización y al desarrollo tecnológico elaborados por el Gobierno de la Provincia de Buenos Aires.

A los efectos de concretar esta idea, la CIC formó una Comisión de Extensionismo, la que estuvo integrada por el Dr. V. Rascio y por el Ing. C. A. Giúdice, y además por representantes del CITEC (Centro

de Tecnología del Cuero), CETMIC (Centro de Investigación de Recursos Minerales y Cerámica) y CITEP (Centro de Tecnología Pesquera). Esta Comisión elaboró un Programa, encuadrado dentro de los objetivos de la CIC, y que, en esta primera etapa, incluye cuatro proyectos:

- Industria Curtidora y Afines (responsable CITEC).
- Industrialización de Minerales y Cerámica (responsable CETMIC).
- Industria de la Pintura y Afines (responsable CIDEPINT).
- Industria Pesquera (responsable CITEP).

Los Centros citados poseen personal dedicado a la investigación tecnológica y a asistencia especializada, por lo que se aprovecharán las instalaciones y conocimientos existentes para cumplir, en una primera etapa y sin necesidad de grandes inversiones, una tarea de apoyo a la PYME que es explicitada en el documento elaborado. En otras palabras, se considera la situación existente, se la estimula y se prevé la necesidad de formar personal especializado, es decir extensionistas, que requiere un perfil curricular particular y que es indispensable para facilitar el accionar del sistema científico-tecnológico de la Prov. de Buenos Aires en apoyo de la PYME.

Las áreas clave en las que es necesario incursionar, son las siguientes: formación de recursos humanos, tecnología de producción y gestión de calidad, información tecnológica, dirección y gestión, mercados de productos y materias primas y promoción industrial y financiación. Como algunos de los aspectos citados escapan al marco de la CIC, se buscará interaccionar con otras instituciones.

En el caso particular de la industria de la pintura, proyecto que estará a cargo de este Centro, se estudiarán en conjunto problemas relacionados con los fabricantes de pinturas, aplicadores y usuarios.

Los proyectos contarán con el apoyo presupuestario de la CIC.

El documento elaborado fué elevado a consideración del Directorio en el mes de octubre de 1985.

---

## 21. ACCIONES DE ASESORAMIENTO Y SERVICIOS TECNICOS

---

### 21.1 *Con Empresas:*

Durante el curso de 1985 se realizaron estudios y asesoramientos para las 58 empresas privadas que se indican a continuación:

- Abengoa (Consortio)
- Acindar S. A.
- Aerofarma S. A.
- Aluperfil S. A.

Allis-Chalmers  
Anticorr S. A.  
Arco S. A.  
Arteico S. A.  
Asfalkote Pennsylvania SRL (Uruguay)  
Astarsa  
Carboline S. A.  
Celulosa Puerto Piray  
Cimsa  
Cipsa  
Colorín S. A.  
Cometarsa  
Continente S. A.  
Cordeco S. A.  
Dapsa (Destilería Argentina de Petróleo S. A.)  
Degrémont S. A.  
Electrificación Ferroviaria S. A.  
Fiplasto S. A.  
Flamia S. A.  
Idreco Sudamericana S. A.  
Il-Ar S. A.  
Impresit Sideco S. A.  
Impsa (Indust. Metalúrg. Pescarmona S. A.)  
Industrias Químical S. A.  
Kel Cot S. A.  
Ligantex S.R.L.  
Lusol S. A.  
McKee del Plata S. A.  
Med-Vet S. A.  
Mellor Goodwin S. A.  
Musiplas S.R.L.  
Naidenov y Cía S.R.L.  
Ormas S.A.  
Ostrillón S.A.  
Petroquímica General Mosconi S. A.  
Procem S. A.  
Propulsora Siderúrgica S. A.  
Resin S. A.  
Revecar S. A.  
Revesta S. A.  
Roggio, Maronese, Facro, S.A.  
Roviluc S. A.  
Sade JGC  
Saro S. A.  
Serviacero S. A.  
Sherwin Williams S. A.  
Sika S. A.  
Sinteplast S. A.  
Sistemas y Servicios Industriales  
Somisa

SGA S. A.  
SGS Argentina S. A.  
Sulzer Brothers Ltd.  
Techint S.A.C.I.  
Tecnología Vial S.R.L.  
Tintas Letta S. A.  
Tubos y Perfiles S. A.

21.2 *Con organismos de la Provincia de Buenos Aires:*

Dirección de la Energía (DEBA)  
Instituto de la Vivienda (IVBA)  
Obras Sanitarias (OSBA)  
Dirección de Vialidad (DVBA)  
Ministerio de Salud  
Banco de la Provincia de Buenos Aires

21.3 *Con Organismos Nacionales y Empresas del Estado:*

Servicios Eléctricos del Gran Buenos Aires (SEGBA)  
Astillero Ministro Manuel Domecq García  
Astilleros y Fábricas Navales del Estado S.A. (AFNE)  
Fábrica Militar San Francisco (Córdoba)  
Ente Provincial de la Energía de Neuquén (EPEN)

21.4 *Certificados de aptitud técnica emitidos:*

Como consecuencia de la recurrencia de fabricantes, aplicadores y usuarios diversos, el CIDEPINT emitió 601 certificados de aptitud técnica de pinturas y productos relacionados.

21.5 *Especificaciones CIDEPINT*

A solicitud de diferentes entes, se elaboraron 36 especificaciones de productos no cubiertos por normas IRAM. Considerando el período 1982 (5), 1983 (12), 1984 (24) y 1985, se han completado 77 especificaciones. Los solicitantes fueron:

Astillero Ministro Manuel Domecq García (28)  
Acindar (2)  
Celulosa Puerto Piray (9)  
Construental Muller (2)  
Dirección de la Energía (12)  
Empresa Nacional de Centrales Atómicas (4)  
Ente Provincial de la Energía de Neuquén (1)  
Industrias Metalúrgicas Pescarmona S. A. (6)  
Impresit Sideco (1)  
Ormas S. A. (4)  
Roggio, Maronese, Facro, S. A. (4)

Somisa (1)  
Sulzer Brothers Ltd. (1)  
Tubos y Perfiles (2)

#### 21.6 *Asesoramientos más importantes realizados:*

Determinación de las causas de corrosión de un techo de chapa pintado. La incorrecta elección del esquema de pintado anteriormente aplicado, unido al emplazamiento de la estructura en un medio altamente agresivo, dieron lugar a un importante proceso de corrosión. La cubierta orgánica utilizada, además, tenía un espesor inferior a lo requerido para una circunstancia de exposición como la mencionada. En el ambiente de referencia se detectó la presencia de hidrocarburos, que son disolventes específicos de la pintura utilizada. Una vez hecho el diagnóstico se propuso la solución correspondiente.

Asesoramiento sobre protección de chapones cubrelosas de la Bolsa de Comercio de Buenos Aires. En este caso se trataba de un proceso de corrosión iniciado en un sector del chapón cubrelosas, zona que por su diseño era muy sensible a problemas de corrosión y donde, a su vez, resultaba imposible aplicar los tratamientos clásicos, por tratarse de una parte plegada de la chapa. Se sugirió inyectar una mezcla de cemento y agua de determinada consistencia, de manera de llenar todos los huecos e intersticios del doblado. Así se aseguró un medio alcalino fuerte y una reserva de alcalinidad suficiente como para proteger la pieza indicada.

Determinación de la aptitud de aleaciones de aluminio para la fabricación de matafuegos conteniendo agua bajo presión, en lugar de emplear acero inoxidable para dicho fin. Se aportaron elementos de juicio útiles como para permitir incluir las aleaciones de aluminio dentro de los materiales utilizados para la fabricación de matafuegos; se realizó una estimación de la velocidad de corrosión de dichas aleaciones en el líquido en cuestión y cuál debería ser el espesor de pared para asegurar una vida útil de 10 años. Solicitado por la firma Establecimientos Metalúrgicos Luis Pasquinelli e hijos.

Estudio del problema de preparación de superficies y pintado en un edificio con importantes zonas construidas en acero. Se estudiaron las diferentes zonas (estructura de acero exterior, superficies de mampostería interiores, helipuerto, persianas metálicas, chimeneas e instalaciones sanitarias). Se realizó una determinación del grado de ataque y en base a ello se estableció el tra-

tamiento fisicoquímico para la preparación de la superficie y definieron las pinturas a emplear en el esquema protector. Para Somisa.

Determinación de la causa de defectos detectados en el Muelle Minero de la Central Termoeléctrica Bahía Blanca, de DEBA y establecer la metodología para su eliminación y reparación. Solicitado por Constramental Muller.

Estudio relativo a la preparación de superficies, aplicación de pinturas y análisis del costo del pintado, en relación con otros métodos de protección. El estudio realizado permitió introducir variables en función de la agresividad del medio ambiente. Línea Caviahué-Loncopué, Provincia de Neuquén.

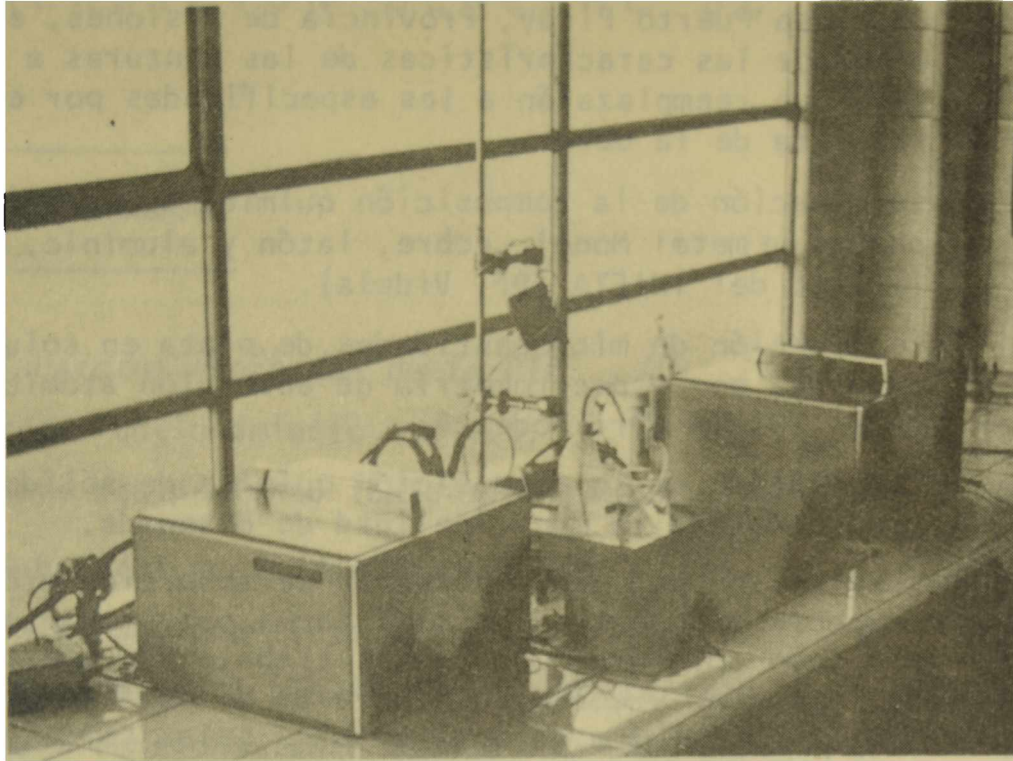
Relevamiento del estado de la protección por pinturas en la obra Celulosa Puerto Piray, Provincia de Misiones, con el objeto de establecer posibles falencias durante la aplicación. Se realizó la inspección de diferentes aspectos de dicha obra (tanques contenedores de líquidos corrosivos, silos de carga de madera, reactores, chimeneas, etc.). Se informó sobre las desviaciones detectadas con respecto a lo especificado y las medidas correctoras a implementar.

Estudio del problema de la protección interior y exterior de submarinos y diseño de los productos de utilización más conveniente para las diferentes zonas. Para Astillero Ministro Manuel Domecq García.

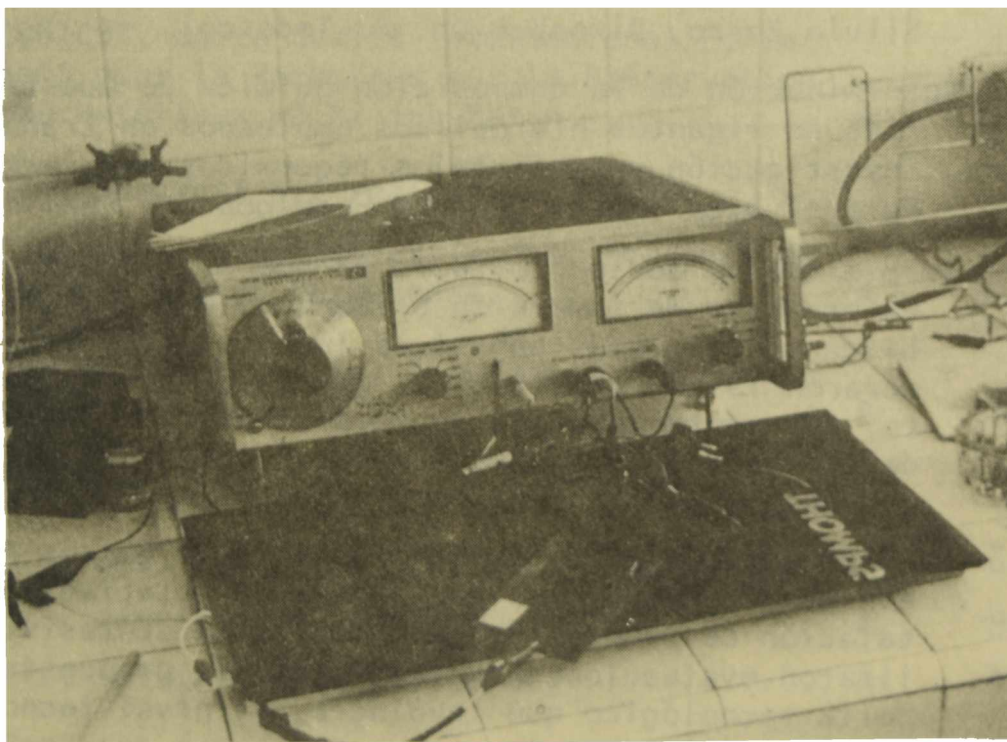
Verificación del estado del recubrimiento en las cajas de agua de los condensadores de la Central Termoeléctrica de DEBA. Se determinaron las zonas de más probable ataque y se establecieron las reparaciones a realizar. Para la Empresa Ormas S. A.

Estudio de la posibilidad de protección de la sala de cloración del edificio de tratamiento de aguas en la Central Termoeléctrica Bahía Blanca. Se especificaron pinturas epoxídicas sin solvente para ser aplicadas sobre superficies de acero y hormigón. Para Roggio, Maronese, Facro, S. A.

Estudio relacionado con el estado de la cubierta orgánica protectora en la estructura metálica de la Planta de Agua Pesada, en Arroyito, Provincia de Neuquén. Se establecieron las alteraciones existentes, indicándose la posible causa de los deterioros observados. Se establecieron los pasos a seguir para el repintado de la totalidad de la estructura, tarea de asesoramiento que se realizará durante el año 1986. Para Sülzer Brothers Ltd.



*Medidor del vector impedancia Hwlett Packard 4800 A*



*Voltmetro-amperímetro Ultragal 80, utilizado en estudios con celdas galvánicas*

- Asesoramiento sobre el problema del pintado de la obra Celulosa Puerto Piray, Provincia de Misiones, estableciéndose las características de las pinturas a utilizar, que reemplazarán a las especificadas por el contratista de la obra.
- Determinación de la composición química de muestras de chapas de metal Monel, cobre, latón y aluminio. A solicitud del INIFTA (Dr. Videla).
- Determinación de microcantidades de plata en soluciones acuosas, por espectrometría de absorción atómica. Para el INIFTA (Dr. Podestá).
- Determinación de la composición química de sólidos carbonosos. Para la Municipalidad de Ensenada.
- Determinación por espectrometría de absorción atómica de cobre en muestras de lixiviados por ataque químico. Como colaboración para el trabajo "Recuperación de molibdeno y cobre en minerales de baja ley por lixiviación química selectiva" (Lic. Luisa Cordo y Agueda Piro, Director Dr. P. Tedesco).
- Determinación del contenido de cobre en lixiviados por espectrometría de absorción atómica. Como colaboración para el trabajo "Recuperación de cobre en minerales de baja ley por lixiviación biológica" (Lic. Silvia Porro, Director Dr. P. Tedesco).
- Determinación de la composición química de muestras varias de ligantes hidráulicos empleados en trabajos de investigación y en trabajos requeridos por terceros. Para el Area Tecnología del Hormigón del LEMIT.
- Para el Banco de la Provincia de Buenos Aires se evaluó un proyecto de inversión presentado por una firma fabricante de cintas adhesivas industriales. Se consideraron las características generales de dicho producto, el aporte tecnológico involucrado, el significado del contenido de innovación tecnológica del citado proyecto y su factibilidad tecnológica.
- También para el Banco de la Provincia de Buenos Aires se efectuó el estudio de dos proyectos relativos a la instalación de plantas de pintado por cataforesis. Se realizaron evaluaciones de la tecnología propuesta, el aporte tecnológico que involucra, el nivel tecnológico y la factibilidad de los proyectos.

### III. RENDICION GENERAL DE CUENTAS

---

#### 22. CUENTA DE INGRESOS

---

22.1	<i>Subsidios recibidos de la CIC</i>		
	Para funcionamiento.....	★	13.217.-
	Para equipamiento (Extensionismo).....	★	10.500.-
22.2	<i>Subsidios recibidos del CONICET</i>		
	Para funcionamiento del Centro.....	★	10.879.-
	Para material bibliográfico del Centro.....	★	1.630.-
	Para funcionamiento de los PID (1a. cuota).	★	4.165.-
	Para equipamiento de los PID (1a. cuota)...	★	8.253.-
22.3	<i>Otros subsidios</i>		
	SECYT, refuerzo Programa ECOMAR.....	★	585.-
	CONICET, cuota Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin.....	★	320.-
22.4	<i>Retribuciones del personal</i>		
	CIC, Carrera del Investigador, Personal de Apoyo y Planta Permanente.....	★	51.645.-
	CONICET, Carrera del Investigador y Personal de Apoyo.....	★	79.380.-
22.5	<i>Otros aportes</i>		
	CIC, gas, energía eléctrica y teléfono.....	★	6.655.-
	CIC, servicio de limpieza.....	★	9.541.-
	CIC, servicio de vigilancia.....	★	4.343.-
22.6	<i>Recursos propios</i>		
	Ingresado en concepto de servicios a terceros, asesoramientos, peritajes, etc.....	★	20.324.-
	TOTAL DE INGRESOS...	★	221.337.-

---

## 23. CUENTA DE EGRESOS

---

En Australes (A)

---

	CIC	CONICET	OTROS*	TOTAL
Personal.....	51.645	79.380	---	131.025
Equipo permanente	10.500	9.883	5.000	25.383
Mat. de consumo..	6.500	7.820	9.000	23.320
Gastos de viaje..	2.500	2.500	2.000	7.000
Otros gastos.....	24.656	5.629	824	31.109
Construcciones...	---	---	3.500	3.500
<b>TOTAL EGRESOS....</b>	<b>95.801</b>	<b>105.212</b>	<b>20.324</b>	<b>221.327</b>
Porcentuales.....	43 %	48 %	9 %	

---

\* Ingresos propios a través de la cuenta de terceros de la CIC.

PINT  
C37  
2797

*Este ejemplar se terminó  
de imprimir el día 18 de  
junio de 1986*

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

### **SERVICIOS CALIFICADOS QUE PRESTA EL CENTRO**

Estudios y asesoramiento sobre problemas de corrosión de materiales en contacto con medios agresivos.

Estudios y asesoramiento sobre protección de los mencionados materiales por medio de cubiertas orgánicas (pinturas), inorgánicas (silicatos) o metálicas (galvanizado, cromado, niquelado).

Estudios sobre protección de metales, maderas, hormigones, plásticos, etc., empleados en estructuras de edificios, puentes, diques, instalaciones industriales, instalaciones navales, etc.

Estudio de medios agresivos.

Asesoramiento sobre diseño de estructuras y selección de los materiales a utilizar.

Diseño de esquemas de protección de acuerdo a las diferentes condiciones de servicio.

Formulación de recubrimientos para protección de superficies y estructuras.

Suministro de información sobre tecnología de preparación de superficies metálicas y no metálicas.

Estudio de operaciones y procesos involucrados en la preparación de pinturas y revestimientos protectores.

Preparación, a requerimiento de usuarios, de pinturas en escala de laboratorio o de planta piloto.

Normalización, en casos especiales no cubiertos por IRAM.

Formación y perfeccionamiento de personal científico calificado.

Transferencia de conocimientos a la industria, organismos estatales, universidades, etc., a través del dictado de conferencias, cursos, etc.

### **SERVICIOS NO CALIFICADOS**

Control de calidad para la industria de pinturas (pigmentos, aceites, resinas, aditivos, etc.).

Control de calidad de pinturas, barnices y materiales para revestimiento, a requerimiento de fabricantes o usuarios.

Ensayos de resistencia a agentes corrosivos o de envejecimiento acelerado.

Control de calidad de materiales para señalización vial.

Suministro de documentación a través del servicio de reprografía del Centro.

Análisis de metales, cementos, cales y materiales para edificios, materiales refractarios y arcillas, minerales, etc.