

LEMIT

LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES
E INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS DE LA
PROVINCIA DE BUENOS AIRES
LA PLATA - ARGENTINA

4 - 1969

LEMIT

LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES
E INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS DE LA
PROVINCIA DE BUENOS AIRES
LA PLATA - ARGENTINA

4 - 1969

AUTORIDADES DEL MINISTERIO DE OBRAS PUBLICAS

Ministro, Ing. Héctor A. Pérez Pesce
Subsecretario de Obras Públicas, Ing. Rodolfo A. Montalvo
Subsecretario de Urbanismo y Vivienda, Arq. Godofredo A. Cesio
Subsecretario de Programación, Ing. Pedro A. Gortari

L E M I T

Director, Dr. Pedro J. Carriquiriborde

Jefe del Departamento de Ingeniería Eléctrica, Mecánica e Hidráulica
Ing. Mecánico y Electricista Américo O. Boero

Jefe del Departamento de Ingeniería Civil y Tecnología de la Construcción
Ing. Civil Alberto S. C. Fava

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

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

INDICE

- pág. 1 LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA, PERIODO 1966/67, 2a. parte
Lic. R. O. Bastida
- pág. 61 CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. II) INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE TOXICO
Dr. V. Rascio
Ing. Quím. J. J. Caprari
Lic. R. O. Bastida
- pág. 111 PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS. II) SISTEMAS OLEORESINOSOS Y VINILICOS PARA LINEA DE FLOTACION
Dr. V. Rascio
Ing. Quím. J. J. Caprari
- pág. 153 PINTURAS A BASE DE CINC EN POLVO CON VEHICULO INORGANICO (SILICATOS)
Dr. W. O. Bruzzoni
Téc. Quím. A. A. Laurenzano
Téc. Quím. J. A. Rivas
- pág. 187 APLICACION DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X AL ANALISIS DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. I) DETERMINACION CONJUNTA DE COBRE Y ARSENICO
Dr. C. L. Miniussi
Téc. Quím. R. H. Pérez
- pág. 199 LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA. *Siphonaria lessoni* (Blainville, 1824). ASPECTOS ECOLOGICOS Y BIOMETRICOS
Lic. R. O. Bastida
Sr. D. A. A. Capezzani
Lic. M. R. Torti

**LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS EN EL
PUERTO DE MAR DEL PLATA, PERIODO 1966~67**

2a. parte

Lic. Ricardo Bastida

SERIE II, n^o 144

INTRODUCCION

Los complejos procesos de colonización de sustratos artificiales y la posterior evolución de las comunidades incrustantes hacen necesario que las investigaciones sobre el fouling sean encaradas simultáneamente por dos caminos diferentes.

Uno de ellos, cuyos resultados ya han sido publicados (Bastida, 1968) es el análisis de la fijación mensual de las especies a lo largo de un cierto periodo, nunca inferior a un año, que nos aporta la información básica necesaria para establecer los ciclos de reproducción y de fijación. Nos brinda además ciertos datos sobre el crecimiento e integración de las comunidades debido a los rápidos procesos sucesionales que se dan en el medio marino, y en especial en los ambientes portuarios como el de Mar del Plata.

El otro camino es el análisis de paneles acumulativos -motivo del presente trabajo- que nos brinda información sobre el desarrollo de las comunidades incrustantes desde el comienzo del ensayo hasta su finalización.

Esta parte debe tener como base el conocimiento de la fijación mensual, para poder así discernir claramente, dentro de la comunidad en desarrollo cuáles de sus componentes son el resultado de procesos de verdadera sucesión y cuáles responden a meras influencias de la fijación estacional, llamada por varios autores sucesión estacional.

Dada la complejidad de los procesos de colonización y la metodología de trabajo que se ha utilizado, debemos reconocer que no es posible hacer una separación terminante entre ambos fenómenos en todos los casos, y menos aún si tenemos en cuenta que hasta el presente gran parte de los especialistas sobre el tema no han llegado a un acuerdo sobre la terminología de uso frecuente en ecología que debe aplicarse en la evolución de las comunidades incrustantes.

Desde el punto de vista ecológico, el estudio de las incrustaciones biológicas brinda importantes aportes, ya que no sólo sirve para obtener un mayor conocimiento de las comunidades portuarias y establecer sus diferencias con las de las zonas aledañas, sino también para determinar con bastante precisión el ritmo de integración de las diversas especies, y la productividad del bentos del área estudiada.

En cuanto a los aspectos estrictamente aplicados a la tecnología, este conocimiento resulta fundamental para el análisis del funcionamiento de los sistemas de pintura y para su valoración definitiva como medio de control del fenómeno de fouling. Permite determinar claramente las variaciones que se presentan en la integración y evolución de las comunidades sobre sustratos que, como la película de pintura antiincrustante, seleccionan la fijación de acuerdo con la resistencia tóxica específica de los organismos. Los casos de epibiosis, tan frecuentes en las comunidades bentónicas, encierran gran importancia en relación con la acción de las pinturas antifouling y constituyen en estos casos mecanismos de protección eficaces frente a los tóxicos, dado que estos forman sólo una delgada película líquida de características letales, cuyo espesor varía con las condiciones y con la agitación del medio.

METODOLOGIA

La metodología general del trabajo, al igual que el instrumental y las características ambientales de la zona de experimentación (puerto de Mar del Plata) durante el período 1966/67, han sido ya considerados en la primera parte de este trabajo (Bastida, op. cit.). Agregaremos sólo lo concerniente al estudio realizado sobre los paneles acumulativos.

La evolución de las comunidades fue analizada sobre la base del estudio de la fijación producida sobre paneles de acrílico arenados correspondientes a una serie de doce bastidores, que se sumergieron simultáneamente (setiembre 1966), retirándose luego un bastidor por mes.

Se partió de la premisa de que en esas condiciones la fijación y posterior desarrollo de las especies debe ser homogénea, Este método permite seguir el desarrollo de la co-

munidad mes por mes, desprendiendo los organismos del sustrato artificial y analizándolos detenidamente en el laboratorio. Si se hubiera utilizado un bastidor único para todas las observaciones, como se realiza frecuentemente en otras zonas de estudio, el manipuleo reiterado podría haber provocado alteraciones marcadas en el ritmo normal de las asociaciones biológicas. Además hubiera sido imposible registrar todas las especies presentes.

Por otra parte, cuando las incrustaciones adquieren cierto desarrollo, luego de transcurridos los primeros meses se producen naturalmente ciertos desprendimientos. Es por esta razón, además, que la balsa de estudios no es movida de la zona de emplazamiento durante todo el ciclo de investigaciones.

En lo referente a la profundidad, el límite inferior de nuestras investigaciones es de 2 metros, nivel que coincide con la zona de mayor estratificación batimétrica de las asociaciones. Estudios y censos realizados anteriormente sobre las comunidades de las construcciones portuarias, nos habían indicado que no existen mayores diferencias desde los 2 metros hasta la profundidad del fondo, que oscila, a lo largo del puerto, entre 4 y 8 metros.

La falta de información sobre los organismos incrustantes del puerto de Mar del Plata, nos obligó a muestrear íntegramente el anverso de cada uno de los paneles experimentales durante este primer ciclo de fijación. Con el panorama preliminar que tenemos actualmente, estamos en condiciones en el futuro de continuar nuestras investigaciones obteniendo submuestras representativas, lo que facilitará la labor de manipuleo, separación y recuento del material coleccionado.

Los resultados obtenidos hasta el momento nos permiten afirmar que la metodología empleada es satisfactoria para el conocimiento de los fenómenos vinculados con la acción de las pinturas antifouling. En cambio estudios ecológicos minuciosos requerirían, a nuestro juicio, inspecciones más frecuentes, al menos para nuestra zona de trabajo. Los datos sobre los procesos sucesionales, ya publicados anteriormente, permiten estimar que muestreos realizados cada 10 días resultarían eficaces para este tipo de investigación.

Es de hacer notar, además, que la fecha de iniciación de las investigaciones, es decir el momento en que se realiza la inmersión de los paneles experimentales, es de gran im-

portancia en cuanto a la evolución de las comunidades. Debe tenerse presente que durante los primeros meses de inmersión la fijación estacional tiende a predominar sobre los procesos sucesionales que, en gran medida, están determinados por fenómenos de competencia y reemplazo de las superficies previamente colonizadas. De ahí que el camino y el lapso en que se formarían comunidades más o menos estables será distinto de acuerdo con la época del año en que se haya sumergido el sustrato limpio.

EVOLUCION DE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES

Si bien en la mayor parte de los casos existe una estratificación biológica evidente a lo largo de los cuatro paneles acumulativos analizados, tomaremos solamente los dos casos extremos (A y D) para establecer las modificaciones que se producen en las comunidades a medida que transcurren los meses de inmersión.

El panel A se caracteriza por estar semisumergido, bajo la influencia del vaivén del agua; de ahí que los organismos fijados en la parte superior del mismo estén afectados por características ecológicas especiales. El panel D, en cambio, está totalmente sumergido, a 2 m de profundidad.

PANEL A

Primer mes de inmersión

El film inicial está perfectamente formado, con dominio exclusivo de organismos microscópicos (microfouling), desde Bacterias hasta Copépodos Harpacticoideos. Dentro de los diversos grupos de organismos, la dominancia está dada por las Diatomeas, siendo las más representadas Grammatopora sp., Nitzschia closterium y Pinnularia sp. Entre las Algas superiores sólo se encuentran unos pocos talos microscópicos de Enteromorpha intestinalis.

Los Protozoos, representados por Oxytricha sp., y otros Ciliados, son escasos, aunque aumentan en número a medida que incrementa la profundidad. Entre los organismos superiores se encuentran pocos ejemplares de Tisbe furcata y Harpacticus sp.

Segundo mes de inmersión

Las Diatomeas siguen siendo abundantes en este nivel, mientras que los Protozoos han incrementado en número, al igual que los Copépodos Harpacticoideos. Al microfouling se agregan otros integrantes como Nematodos y Cianofitas.

El macrocomponente que caracteriza a la comunidad es el Alga Enteromorpha intestinalis, que muestra un crecimiento muy acelerado, ya que muchos ejemplares alcanzan los 30 cm de longitud, lo que da un incremento en la talla de aproximadamente 1 cm por día. A esta especie se agregan otras Algas como Porphyra umbilicalis, Polysiphonia sp. y Ceramium sp.

El desarrollo de las Algas superiores y el agregado de invertebrados como los Hidrozoos Tubularia crocea, Obelia angulosa y Gonothyrea inornata (los dos últimos bien representados aunque de pequeña talla), otorgan a la comunidad inicial un grado mayor de complejidad.

Los Briozoos están presentes a través de pequeñas colonias de Bowerbankia gracilis, formadas por pocos zooides, y en menor número Bugula sp., cuyas colonias presentan pocas ramificaciones lo que indica el escaso desarrollo de las mismas. Entre estos últimos organismos aparecen algunos ejemplares pequeños del Anfípodo Corophium sp.

Se integran a la comunidad pequeños ejemplares de Ciona intestinalis, difíciles de apreciar a simple vista.

Tercer mes de inmersión

La comunidad se ha desarrollado notablemente, definiéndose en forma clara su estructura, al alcanzar la mayor parte de sus componentes tallas máximas y madurez sexual.

Se nota claramente en este nivel la estratificación biológica. En estos niveles superiores del panel aparecen ejemplares de Ulva lactuca, que acompañan a Enteromorpha intestinalis fijada con anterioridad, constituyendo un claro cinturón de Clorofitas. En él se intercalan algunos ejemplares, poco desarrollados, de Bryopsis plumosa. Por encima de este cinturón se registra por primera vez la presencia de varios ejemplares pequeños del Gasterópodo pulmonado Siphonaria.

lessoni. Por debajo de las Clorofitas se ha desarrollado otro cinturón de Rodofitas, formado por Polysiphonia sp. y Ceramium sp.

Bowerbankia gracilis se desarrolla en forma tal que ha formado un tapiz basal de apreciable espesor, debajo del cual han encontrado refugio numerosos Poliquetos del género Syllis. Se intercalan en esta capa basal hidrorizas de Tubularia crocea, muchos de cuyos ejemplares, luego de cumplir su ciclo, han muerto. El desarrollo de Bowerbankia gracilis ha desplazado totalmente a la película inicial de Diatomeas y otras recientes han colonizado la superficie externa del tapiz de Briozoos. Contrariamente Bugula se ha mantenido sin mayores modificaciones en cuanto al número de ejemplares, si bien las colonias se muestran más ramificadas.

El Anfípodo Corophium se hace cada vez más abundante, notándose la presencia de ejemplares juveniles que corresponden a la segunda generación. A lo largo del panel se registran claramente los tubos característicos de esta especie.

Por debajo de la zona de algas se encuentran ejemplares de Ciona intestinalis que han crecido bastante con respecto al mes anterior, si bien son más pequeños que en los paneles inferiores. Ello indica que su óptimo desarrollo se efectúa a partir de los 50 cm de profundidad, aproximadamente, para sustratos flotantes. Los Hidrozoos Obelia angulosa y Gonothyrea inornata han alcanzado tallas máximas y ya aparecen sobre las colonias ejemplares del Nudibranquio Eubranchius sp.

Se agregan a la comunidad algunos ejemplares del Pélecípodo Mytilus platensis, el Isópodo Idotea baltica, el Picnogónido Anoplodactylus sp., el Cirripedio Balanus amphitrite y los Tunicados Molgula robusta y Molgula manhattensis.

Cuarto mes de inmersión

Los únicos cambios apreciables que se registran en la estructura de la comunidad están constituidos por la reducción del manto de Bowerbankia gracilis y la desaparición de gran parte de los ejemplares de Ciona intestinalis, que se han desprendido del sustrato. Porphyra umbilicalis y Bryopsis plumosa fueron desplazadas por el resto de las Algas, que se desarrollan con todo éxito. Enteromorpha intes-

tinalis sin embargo, ha detenido su crecimiento.

Ante la ausencia de Ciona, Molgula ha incrementado su tamaño y número. Se agregan como nuevos integrantes de la comunidad pequeños Nemertinos, el Isópodo Sphaeroma sp. y el Decápodo Cyrtograpsus angulatus y Cyrtograpsus altimanus.

Quinto mes de inmersión

La comunidad no presenta variaciones notables en su composición. Las algas siguen siendo los macrocomponentes característicos, si bien se ha dado una modificación importante entre estas últimas, ya que la dominancia registrada anteriormente para las Clorofitas ha sido reemplazada por las Rodofitas Polysiphonia y Ceramium.

Entre los Hidrozoos, Tubularia crocea resulta el más importante, formando colonias de hasta 10 cm de longitud, mientras que los Campanuláridos se ven proporcionalmente menos desarrollados que en los meses anteriores.

El número de ejemplares de Siphonaria lessoni ha aumentado por la fijación de nuevos contingentes y se notan claramente los efectos del pastoreo sobre el cinturón superior de Algas.

Asentados sobre el sustrato artificial se registra la presencia de unos pocos ejemplares de Balanus amphitrite. La comunidad, bastante compacta, ha impedido en esta oportunidad el desarrollo de los Tunicados, frecuentes en los paneles inferiores.

El microfouling, como ocurre en los meses precedentes, está formado principalmente por Protozoos, Nematodos, Copépodos y algunos Rotíferos. Los Poliquetos errantes son frecuentes y los Moluscos y Crustáceos permanecen prácticamente inalterados. Se agrega como un nuevo componente de la comunidad, Pyrene paessleri.

Sexto mes de inmersión

La comunidad no ha variado en forma significativa, salvo por la ausencia de ambas especies de Cyrtograpsus, debido al aumento de talla y al incremento de los despla-

mientos, que hacen que éstos se desprendan de los paneles y caigan al fondo, de donde no pueden retornar.

Séptimo mes de inmersión

La comunidad continúa en su organización estable. Muestran un buen desarrollo varios organismos, tales como las tres especies de Hidrozoos registradas y Bugula sp. Se agregan a la comunidad varios ejemplares de poliquetos Serpulidae y un ejemplar de Buccinanops juvenil, especie extraña a este tipo de sustrato. El Anfípodo Corophium muestra marcada reducción.

Octavo mes de inmersión

El Briozoo Bugula y las Algas Rodofitas siguen caracterizando a la comunidad. Los Copépodos Harpacticoides Tisbe furcata y Harpacticus sp. se reducen numéricamente. El Anfípodo Corophium ha desaparecido por completo.

Los Serpúlidos en cambio se han modificado en forma evidente, estando representados por todas las especies que se incluyen en la lista faunística. Se agregan a la comunidad los Pelecípodos Brachyodontes rodriguezi y Saxicava sólida.

El hecho más significativo en este período es la reaparición de los tunicados Ciona y Mogula, que reiniciarán una vez más su ciclo de desarrollo.

Noveno mes de inmersión

La comunidad continúa presentando una estructura estable. Ciona intestinalis ha desaparecido por haber alcanzado durante los últimos 30 días su máximo desarrollo. Permanecen aún pocos ejemplares de Molgula robusta y de Molgula manhattensis, debido a su crecimiento más lento. Se agregan nuevamente a la comunidad ejemplares del Anfípodo Corophium.

Décimo mes de inmersión

La comunidad continúa caracterizada por las Rodofi-

tas y Bugula, además de Bowerbankia gracilis y Tubularia crocea. Nuevamente han logrado fijarse algunos ejemplares de Ciona intestinalis, mientras que los Cirripedios Balanus amphitrite y Balanus trigonus han incrementado su número.

Polydora ciliata ha colonizado en gran número la superficie del panel.

Décimo mes de inmersión

La única variación registrada en la comunidad es la presencia de Bryopsis plumosa, que intenta integrarse a la misma desarrollándose en los niveles superiores del panel.

Décimosegundo mes de inmersión

La comunidad ha permanecido sin mayores modificaciones. Sólo cabe destacar la desaparición de Bryopsis plumosa, especie que no ha podido competir con el resto de Algas que dominan en los niveles superiores. En cuanto a Ciona intestinalis debe mencionarse que no se ha registrado ningún incremento en número y talla.

PANEL D

Primer mes de inmersión

El film inicial está caracterizado por el Ciliado Zoothamnium sp., que coloniza la totalidad de la superficie expuesta, y al que se agregan numerosos copepoditos y ejemplares adultos de Tisbe furcata y Harpacticus sp.

Las Diatomeas sólo están representadas por algunos especímenes de Melosira sulcata.

En los paneles intermedios se nota claramente la declinación paulatina de Diatomeas y el aumento de Protozoos y Copépodos.

Segundo mes de inmersión

La comunidad incrustante está caracterizada en este nivel por Ciona intestinalis. Aproximadamente el 50 por ciento de los ejemplares excede el centímetro de longitud.

Los campanuláridos Obelia angulosa y Gonothyraea inornata se extienden a lo largo de toda la superficie del panel, formando un delgado tapiz blanquecino, mientras que Tubularia crocea se integra formando pequeños manojos, principalmente en los bordes del panel, algunos de los cuales sobrepasan los 3 cm de largo.

Bowerbankia gracilis aumenta su desarrollo, tanto en talla como en número, con respecto al nivel superior, formando así colonias integradas por numerosos individuos de apreciable largo, si bien invisibles aún a simple vista.

El Anfípodo Corophium sp. es abundante a este nivel y se observan muchos ejemplares sexualmente maduros. Otro tanto ocurre con los Harpacticoides Tisbe furcata y Harpacticus sp. Algunos ejemplares de Enteromorpha intestinalis han intentado integrarse sin éxito a la comunidad a este nivel.

Tercer mes de inmersión

La comunidad sigue estando integrada por Ciona intestinalis, especie dominante que ha adquirido su máximo desarrollo. Ocupa el total de la superficie disponible, constituyendo un colchón de casi 10 centímetros de espesor. Casi todos los ejemplares han alcanzado la talla máxima, siendo la media de los 1957 individuos presentes de aproximadamente 5 cm de longitud, con un peso húmedo total de 5,400 kg. A este Tunicado se agregan unos pocos ejemplares de Molgula robusta y de Molgula manhattensis de pequeña talla.

El resto de la comunidad, restringida en su desarrollo por la competencia por el espacio con Ciona intestinalis, presenta los mismos componentes que el nivel A. Hacen excepción Siphonaria lessoni, típica de niveles superiores, las algas y Balanus amphitrite, que no encuentran sustrato disponible para su fijación, debido al desarrollo de Ciona.

La comunidad ha adquirido el aspecto de aquellas estables que hemos registrado sobre las construcciones portuarias en nuestros estudios preliminares.

Cuarto mes de inmersión

Se ha desprendido totalmente el manto de Ciona intestinalis y el sustrato queda suficientemente libre como para

permitir la recolonización.

Nuevos contingentes de Ciona intestinalis de alrededor de medio centímetro de largo, se distribuyen a lo largo del panel. Entre ellos aparecen algunos ejemplares de Molgula.

Bowerbankia gracilis se desarrolla nuevamente en forma de tapiz, mientras que las colonias de Bugula sp. resultan frecuentes. Aparece por primera vez una colonia del Briozoo incrustante Membranipora sp. Otros componentes de la comunidad son: Cyrtograpsus angulatus, Idotea baltica, Balanus trigonus y Mytilus platensis.

Los Harpacticoideos Tisbe furcata y Harpacticus sp. y el Anfípodo Corophium sp. siguen siendo abundantes, pese a las modificaciones que se han dado en la estructura de la comunidad, posiblemente debido a la facilidad de los mismos para trasladarse a lo largo de todo el panel y adaptarse a los cambios surgidos.

Quinto mes de inmersión

Nuevamente la comunidad está caracterizada por un colchón de Ciona intestinalis que recubre el panel con un espesor de varios centímetros, volviéndose nuevamente al estado que presentaba durante el tercer mes. Los datos cuantitativos coinciden aproximadamente con los de ese momento, habiéndose registrado un total de 1 068 ejemplares, con una talla media de 4 cm y un peso total de 2,400 kg. Debe agregarse a las mismas 100 ejemplares de Molgula, con un peso total de 103 g y una talla máxima de 2 cm.

Sexto mes de inmersión

Al igual que durante el cuarto mes, los Tunicados se han desprendido del panel, dejando libre el sustrato para la recolonización. En este caso, la misma fue efectuada en forma dominante por Obelia angulosa y Gonothyraea inornata, que forman un tapiz blanco amarillento, característica macroscópica de la comunidad. Se unen a ellos conjuntos de Tubularia crocea y escasas colonias de Bugula y Membranipora.

Balanus trigonus, aprovechando la exposición del sus-

trato, ha colonizado la superficie, si bien la mayor parte de los organismos aparecen muertos poco tiempo después de la fijación. También algunos ejemplares de varias especies de Poliquetos Serpulidae han logrado fijarse. Se han desprendido en cambio los ejemplares de Cyrtograpsus.

Séptimo mes de inmersión

Los Nudibranchios Eubranchus sp. se han integrado en gran número a la comunidad, debido a la fijación previa de los Campanuláridos.

En este nivel los Anfípodos están poco representados. El aspecto general de la comunidad no ha variado mayormente, salvo por la fijación de numerosos ejemplares de Ciona intestinalis de pequeña talla. Los Syllidae están presentes en gran número, y Bugula sp. es frecuente.

Octavo mes de inmersión

La comunidad se halla una vez más encaminada hacia la dominancia de Tunicados, que paulatinamente desplazan a Bugula sp. y a los Campanuláridos, que quedan restringidos a pequeñas superficies. Los Serpúlidos, ya frecuentes en este nivel, se adhieren sobre el sustrato y sobre los Tunicados.

Los Pelecípodos Saxicava solida y Brachyodontes rodriguezi se agregan como nuevos integrantes de la comunidad. Los Copépodos Harpacticoideos, como el Anfípodo Corophium, han desaparecido.

Noveno mes de inmersión

El estado del panel indica que durante los 30 días precedentes los Tunicados alcanzaron su máximo desarrollo y densidad, desprendiéndose luego para dejar el sustrato libre. El mismo ha sido colonizado por Bugula sp., Bowerbankia gracilis, Obelia angulosa y Gonothyraea inornata, que en conjunto forman el tapiz amarillento que caracteriza a la comunidad.

Los Poliquetos errantes son abundantes, mientras que los Serpúlidos están presentes en menor proporción.

Varios de los integrantes citados en los meses anteriores se unen para integrar una comunidad más estable y unos pocos ejemplares de Ciona vuelven a colonizar este nivel.

Décimo mes de inmersión

Contrariamente a lo supuesto, los Tunicados no han seguido su evolución clásica, y Bugula, Bowerbankia y los Campanuláridos siguen caracterizando a la comunidad. Los acompañantes más conspicuos son Balanus amphitrite y Balanus trigonus.

Décimoprimer mes de inmersión

La comunidad no ha evolucionado mayormente en los últimos 30 días, y si bien Ciona ha incrementado en número, los ejemplares son pequeños. La comunidad sigue caracterizada por Bugula y Bowerbankia, ya que los Campanuláridos han declinado levemente.

Décimo segundo mes de inmersión

La estructura de la comunidad es semejante a la que se presenta durante el octavo mes de inmersión. Los organismos característicos son Ciona, Molgula, Bugula, Bowerbankia y los Campanuláridos. A ellos se agregan las especies de Balanus, Poliquetos Syllidae, Serpulidae y Polydora ciliata, entre otros.

Los Anfípodos y Copépodos Harpacticoideos se hacen nuevamente frecuentes.

A través de nuestras consultas bibliográficas hemos notado que la mayor parte de los autores tienden a representar con un esquema fijo los pasos de integración de las comunidades. Esta pretendida rigidez responde a diversos motivos. El principal de ellos es debido a que las investigaciones sobre incrustaciones o sobre repoblación de sustratos naturales desnudos generalmente no son realizadas en la misma zona a lo largo de varios años, y también por la metodología de trabajo, al no encararse en forma simultánea el estudio de paneles mensuales y de paneles acumulativos.

A lo largo del ciclo 1966/67, se puso en evidencia, en base a las observaciones de la evolución de las comunidades, que si bien a través de su desarrollo tendían a constituirse en una comunidad con ciertos rasgos de tipo climáxico estable, el camino seguido para llegar a la misma podía ser realmente muy variable, según la época del año y la fecha de inmersión de los paneles. Los ciclos subsiguientes de investigaciones confirmaron la variabilidad existente en los pasos de integración de las comunidades.

Es idudable, sin embargo, que dentro de las etapas sucesionales, las primeras que constituyen el film inicial son las que se repiten con características más semejantes a lo largo de todo el año, si bien en forma más lenta o más rápida, según se trate de meses fríos o cálidos.

Con respecto al problema de la integración de las comunidades incrustantes, probablemente sea Scheer quien en forma más acertada haya planteado el problema, tanto por el reconocimiento de una verdadera sucesión dentro del proceso, como por las variaciones evidenciadas en la evolución de las comunidades, según el resultado de sus investigaciones a lo largo de varios años.

Creemos que la forma más simple de esquematizar el proceso de integración de comunidades incrustantes, consiste en un circuito con un punto de partida (sustrato limpio), seguido por una "microsucesión" básica (el film o película inicial) y una "macrosucesión" secundaria, hasta llegar a la comunidad estable con varias vías de integración. La ulterior destrucción de la comunidad estable permite generalmente la reiniciación del ciclo.

En los sustratos naturales e incluso en aquellos constituidos por las construcciones portuarias de nuestra zona de estudio, la destrucción de la comunidad suele presentarse en zonas restringidas, debido a que la comunidad se halla expuesta a características variables a lo largo de su superficie, y además por no haberse iniciado en un mismo período la integración de la comunidad. En estos casos pueden presentarse dos fenómenos, uno de ellos constituido por la iniciación del ciclo anteriormente mencionado, y el otro por un traslapamiento por extensión de la comunidad circundante al sustrato descubierta.

El aislamiento de la balsa y la exposición integral de los paneles en un momento dado, hace que se inicie uniformemente la integración y la destrucción de la comunidad en toda la superficie del panel, por lo cual el proceso de traslape queda generalmente anulado.

En relación con las variaciones que se suelen presentar en la integración de las comunidades, procedimos en cada muestreo mensual a sumergir nuevamente los bastidores cumulativos, una vez limpiados. De esta manera se podría ver al final del ensayo en qué medida la época de inmersión inflúa sobre la constitución de las comunidades incrustantes.

Recordando que la mayor parte de las especies presentan un crecimiento muy acelerado en el área portuaria, las comunidades con rasgos climáxicos o estables suelen alcanzarse en pocos meses. Consecuentemente, las comunidades suelen cumplir su ciclo en corto plazo, desprendiéndose por su propio peso o por la muerte de los ejemplares. Estos procesos sucesionales tan acelerados, hacen que con el correr del tiempo los sustratos sumergidos en épocas distintas lleguen a uniformarse, presentando después de ese período comunidades semejantes.

Hemos podido así determinar que el tiempo necesario para lograr uniformidad biológica en los sustratos sumergidos en diversas épocas, es proporcional a la velocidad de los procesos sucesionales y al crecimiento de las diversas especies.

Los estudios realizados durante el ciclo 1966/67 nos indican que a partir de cinco meses de inmersión, los sustratos sumergidos en diversas épocas del año presentan comunidades semejantes, al margen de la historia evolutiva de su formación.

Además debe mencionarse que a través de la información de la fijación estacional obtenida mediante el análisis de los paneles mensuales, pueden realizarse predicciones sobre la evolución de las comunidades en diversas épocas del año.

Estos aspectos encierran una gran importancia en relación con el comportamiento de las pinturas antiincrustan-

tes. Con esta información podremos valorar perfectamente el comportamiento de una pintura, sabiendo de antemano el tipo de comunidades que se constituirán desde el comienzo de la experiencia, época en que la concentración de tóxico es mayor, y cuáles serán aquellas al final del ensayo, una vez cumplido el año de inmersión, cuando el tóxico tiende a agotarse.

EFEECTO DEL SUSTRATO SOBRE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES

El análisis de los paneles acumulativos permitió una vez más efectuar comparaciones con las informaciones preliminares que poseíamos acerca de las comunidades naturales de las áreas vecinas y de las comunidades adheridas a las construcciones portuarias.

Estamos pues capacitados para definir el efecto de la inclinación del sustrato y de la flotabilidad sobre los organismos y sobre las comunidades que ellos integran.

Indudablemente aquellas especies típicas de los Pisos Supalitoral y Mediolitoral se ven reguladas en su comportamiento y distribución, principalmente por los efectos de la marea, la marea e inclinación del sustrato. Era importante establecer si las especies típicas de esos pisos eran también integrantes de las comunidades de los paneles experimentales. A través de la lista de especies que se incluye puede comprobarse que, efectivamente, dichos organismos han colonizado exitosamente los sustratos expuestos.

Por otra parte, en nuestros estudios preliminares de las comunidades portuarias, habíamos comprobado que gran parte de las especies del Mediolitoral, solían incursionar en el Infralitoral, lo que nos hacía presumir su posible presencia sobre la balsa. Sin embargo se ignoraba el tipo de asociación y la organización de las mismas.

Contábamos también con información sobre las diferencias entre las comunidades asentadas sobre sustratos con leve pendiente y las fijadas sobre sustratos perfectamente ver-

ticales.

Los sustratos con pendiente suave y de superficie accidentada presentan una mayor riqueza de especies, tanto en número como en diversidad, dado que brindan numerosas residencias ecológicas bien diferentes (fig. 1). Además, este tipo de sustrato posibilita la existencia de pozas de marea y de zonas debajo de las rocas sueltas con enclaves constituidos por organismos típicos del Infralitoral, tales como Ciona intestinalis, Molgula sp., Balanus trigonus, Bugula sp., Bowerbankia gracilis, Obelia angulosa, Gonothyraea inornata, Tubularia crocea, etc. Se constituyen así comunidades cuyos límites precisos pueden resultar complejos, pero que poseen una extensión bastante amplia si se tiene en cuenta que el desnivel de marea es de alrededor de 90 cm y la moda es calma, y si se la compara además con aquellas de sustratos perfectamente verticales.

Sobre los sustratos verticales las condiciones ambientales tienden a ser muy uniformes, y lo que es más importante, durante la baja marea no queda retenido un volumen de agua considerable como ocurre con los sustratos levemente inclinados. Esta característica, unida a la superficie del sustrato totalmente lisa y sin accidentes, permiten el asentamiento casi exclusivo de aquellas especies típicamente Mediolitorales, y nunca incursionarán especies Infralitorales.

La comparación de los organismos fijados sobre los dos tipos de sustratos mencionados, permite establecer con todo rigor cuáles son las especies eminentemente Mediolitorales y cuáles las que provienen del piso Infralitoral.

Otra consecuencia importante se refiere a la extensión del piso Mediolitoral de los sustratos verticales, que queda restringida al desnivel de marea y a los efectos de la turbulencia o moda típica del área.

Los estudios sobre sustrato flotante permitieron identificar en el panel A o panel de línea, una franja bastante restringida homologable, por sus componentes específicos, al piso Mediolitoral. Si bien dicha zona no sufre los desniveles de marea, está expuesta a los movimientos de la superficie del agua, lo que en cierta medida crea condicio-

nes de alternancia propicias para la constitución de comunidades con características Mediolitorales.

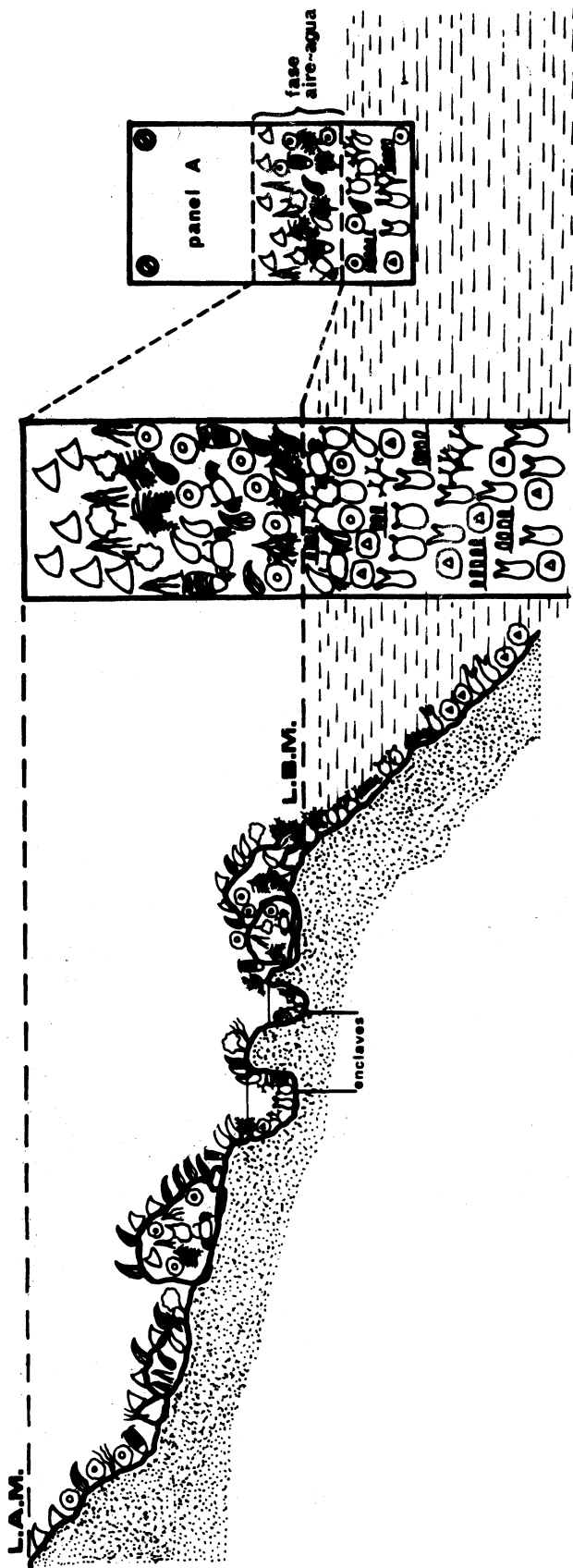
La extensión de esta zona, semejante al Mediolitoral, depende de la turbulencia del agua. En zonas de mar agitado, la parte del panel alternativamente cubierta y descubierta, será mayor. En zonas con mucha moda calma, como la del puerto de Mar del Plata, dicha franja está restringida a alrededor de 10 cm de altura.

Al factor turbulencia deben agregarse además las características de la balsa. De las mismas depende el grado de oscilación ante los movimientos del agua.

El desarrollo de los organismos Mediolitorales en profundidad se ve restringido por la extensión de las comunidades Infralitorales, que juegan un papel competitivo considerable. A los efectos de comprobar experimentalmente este fenómeno de competencia, procedimos a eliminar artificialmente los organismos infralitorales fijados por debajo de la franja correspondiente al Mediolitoral. Este trabajo fue realizado durante tres meses obteniéndose como resultado la extensión de la comunidad Mediolitoral a lo largo de la zona removida de 10 cm de profundidad.

En esta incursión deben mencionarse dos excepciones, cuyas motivaciones fueron también analizadas. Una de ellas es Siphonaria lessona, capaz de vivir en el Infralitoral, según lo comprobado en relevamientos subacuáticos de áreas vecinas. Esta especie no se profundiza, ya que su asentamiento está directamente ligado al abundante cinturón de Algas donde encuentra su fuente de alimento. Para corroborar estas observaciones, procedimos más tarde a eliminar en algunos paneles varios centímetros del cinturón de Algas, con lo que se logró que esta especie se profundizara en busca de su sustento trófico.

El Isópodo Sphaeroma sp. también tiende a mantenerse en niveles superiores, debido a que en ellos ya ha construido sus habitáculos, utilizando generalmente caparazones vacíos de Cirripedios, o ubicándose entre otros organismos, donde permanece refugiado gran parte del día. Esta característica es aún más marcada en los ejemplares juveniles.



REFERENCIAS:

















- | | | | | | |
|---|---------------------------------|---|----------------------------------|---|-----------------------------|
|  | <i>Siphonaria lessoni</i> |  | <i>Ciona intestinalis</i> |  | <i>Bryopsis plumosa</i> |
|  | <i>Brachydontes rodriguezii</i> |  | <i>Balanus amphitrite</i> |  | <i>Sphaeroma</i> sp. |
|  | <i>Mytilus platensis</i> |  | <i>Balanus trigonus</i> |  | <i>Polysiphonia</i> sp. |
|  | <i>Cyrtograpsus angulatus</i> |  | <i>Enteromorpha intestinalis</i> |  | <i>Bugula</i> sp. |
|  | <i>Moigula robusta</i> |  | <i>Ulva lactuca</i> |  | <i>Bowerbankia gracilis</i> |
|  | <i>M.manhattensis</i> | | | | |

Fig. 1.- Efecto del sustrato sobre las comunidades incrustantes

Muy excepcionalmente pueden encontrarse en esta franja algunos ejemplares típicos del piso Infralitoral. Sin embargo estos organismos muestran un menor desarrollo que en los niveles más profundos.

RELACIONES TROFICAS

Dentro del estudio ecológico de las incrustaciones biológicas, reviste particular importancia el conocimiento de las relaciones tróficas de sus componentes, ya que la fijación exitosa de una especie está condicionada en gran medida por su disponibilidad alimentaria.

Los organismos incrustantes, a través de su actividad trófica, regulan la magnitud de algunos de los factores ambientales característicos de las zonas portuarias, tales como la contaminación, y además modifican su propio sustrato.

Por otra parte, este tipo de análisis permite establecer, en definitiva, el sostén trófico primordial de las comunidades incrustantes. Con esta información, muchas especies pueden ser atacadas indirectamente a través de sistemas de pinturas, eliminando a otras más débiles que constituyen su sustrato fundamental.

Experimentalmente hemos podido comprobar la rigurosidad que existe entre muchas especies en cuanto a sus vinculaciones tróficas. Con tal motivo, en varias oportunidades hemos eliminado de los paneles las colonias de Obelia angulosa y Gonothyraea inornata que solían colonizar en alto número, junto con un Nudibranquio del género Eubranchus, que se alimenta y encuentra además refugio en estos dos Campanuláridos. Como resultado de esta remoción, los ejemplares de Eubranchus desaparecieron casi totalmente; otros no pudieron fijarse y desarrollarse sobre dichos paneles. Esto puede ser muy importante, especialmente en aquellos casos en los que la especie presa es menos resistente a los tóxicos que la especie predatora.

La complejidad de las relaciones tróficas no permite

abarcar el total de las especies presentes o el espectro trófico total de cada una de ellas. Por tal motivo hemos seleccionado las más importantes, interrelacionándolas a su vez exclusivamente con los componentes principales de su dieta.

Los organismos detritívoros y filtradores constituyen el más alto porcentaje de las especies registradas en nuestros estudios. Ello ocasiona dificultades en su ubicación exacta en la escala de niveles tróficos, ya que su dieta incluye no sólo detrito orgánico de origen animal y vegetal, sino también otros organismos microscópicos cuya biología trófica es complicada y que se desconoce totalmente. Por otra parte, en el ambiente portuario no siempre puede establecerse la procedencia de los detritos orgánicos, debido a que gran parte de los aportes son de origen alóctono.

Los datos sobre la alimentación de las diversas especies fueron obtenidos por varios medios. En la mayoría de los casos se analizó el contenido estomacal a lo largo de las distintas épocas del año. En otros se observó el comportamiento bajo lupa del material en laboratorio. Esto resultó sumamente eficaz para aquellas especies de pequeña talla, en las que resulta dificultoso emplear el primer método. Por otra parte, algunas especies fueron mantenidas en acuario, observándose el comportamiento de las mismas ante distintos tipos de alimento.

Dentro del nivel trófico N_1 (fig. 2) hemos ubicado a los detritos orgánicos, de características complejas y variables a lo largo del año. Se presentan en dos formas fundamentales: detrito en suspensión y detrito depositado. Están originados principalmente por el aporte de los desagües fabriles, sanitarios, de las embarcaciones portuarias, y por degradación del fitoplancton, que se hace máxima durante los meses cálidos. Esta última representa el mayor porcentaje del total, e incluye también, aunque en menor medida, restos de organismos zooplanctónicos y bentónicos. El detrito orgánico en suspensión, por procesos gravitacionales y de biosedimentación, llega a constituirse en detrito depositado, al cual se agregan las deyecciones de los organismos y los productos de degradación de la misma comunidad.

Junto con el detrito orgánico se ubica, en el nivel

trófico N_1 , el fitoplancton, que como se dijo es muy importante en el área portuaria y varias veces más abundante que el de las áreas vecinas, si bien más pobre en número de especies. Las Diatomeas más abundantes pertenecen al grupo de las Centrales. En las áreas vecinas se agregan varias especies de Pennales que se integran debido a la turbulencia que las remueve del fondo.

Al resto del alimento de origen vegetal, también perteneciente al primer nivel trófico, lo hemos incluido bajo la denominación de fitobentos, que agrupa a las Diatomeas bentónicas y a las Algas superiores. Las primeras ingresan en la dieta de varias especies junto con los detritos orgánicos, además de formar parte, cuando mueren, de los detritos depositados que cubren los paneles. Las algas superiores, por su parte, no constituyen un elemento fundamental, siendo ínfimo el porcentaje de especies del fouling que dependen de ellas. También ingresan como parte del detrito depositado y es de esta forma cómo participan en mayor proporción dentro de la dieta de la comunidad.

Como se observa en la fig. 3, la trama trófica de la comunidad estudiada se fundamenta sobre el detrito orgánico. La gran acumulación de éste último en la zona portuaria justifica el alto grado de colonización y el rápido crecimiento de las especies en relación con las áreas externas, según lo observado en bloques de las escolleras limpiados a esos efectos.

El nivel N_2 está ocupado por el zooplancton, que se alimenta principalmente del detrito orgánico y del fitoplancton, si bien hasta el presente no hay estudios locales al respecto. Los Copépodos Harpacticoideos Tisbé furcata y Harpacticus sp., de hábitos típicamente bentónicos, se alimentan casi exclusivamente de detritos depositados, si bien excepcionalmente pueden hacerlo de pequeñas Diatomeas bentónicas del género Navícula.

Las larvas de Decápodos y de otros Crustáceos que colonizan los paneles, se alimentan principalmente de detrito, que incluye también a las Bacterias, que en gran número se agregan al mismo. Otro de los Crustáceos de típicos hábitos detritívoros es Corophium sp., junto con Cyrtograpsus

angulatus. En el contenido estomacal de este último se encontraron también restos de Algas superiores. No es posible sin embargo determinar si corresponden a pastoreo normal, o si bien se hallaban incluidas en el detrito.

Los organismos filtradores, como Ciona intestinalis, Molgula manhattensis, Molgula robusta, Hydroides norvegica, Marcierella enigmatica, Serpula vermicularis, Balanus amphitrite, Balanus trigonus, Mytilus platensis, Brachyodontes rodriguezii y Saxicava solida, fundamentan gran parte de su dieta sobre el detrito orgánico y el fitoplancton.

El N₃, nivel trófico de los carnívoros primarios, está representado en su mayor parte por organismos que, por sus características detritívoras también se ubican en el N₂, como consumidores primarios. Como gran parte de las especies son filtradoras, la selección del alimento es muy escasa, siendo el tamaño el único impedimento durante la ingestión.

Entre los organismos que incluye este nivel se destacan los Tunicados, Cirripedios, Serpúlidos, Decápodos y Molluscos. A ellos se agregan los Hidrozoos Obelia angulosa y Gonothyraea inornata, y los Briozoos Bugula sp. y Bowerbankia gracilis, aunque de estas dos últimas especies se carece aún de información suficiente como para otorgarles ubicación definitiva.

El alimento fundamental de los integrantes de este nivel está constituido por Protozoos bentónicos, zooplanc-tones y larvas, y formas juveniles de Crustáceos de la misma comunidad.

Si bien los peces prácticamente no están presentes en nuestros paneles de estudio, ocasionalmente fueron registrados representantes de la familia Gobiidae, que se alimentan de la mayor parte de los Crustáceos libres de pequeña talla, y por lo tanto también deben ser ubicados en el nivel N₃.

El nivel trófico N₄ está integrado por el Decápodo Cyrtograpsus altimanus, el⁴ que consume principalmente las colonias de Bugula sp. y de Bowerbankia gracilis, y, en menor medida, Hidrozoos Campanuláridos. El Nudibranquio Eubranchius sp. también se ubica en este nivel, ya que se alimenta exclusivamente de Obelia angulosa y de Gonothyraea inornata.

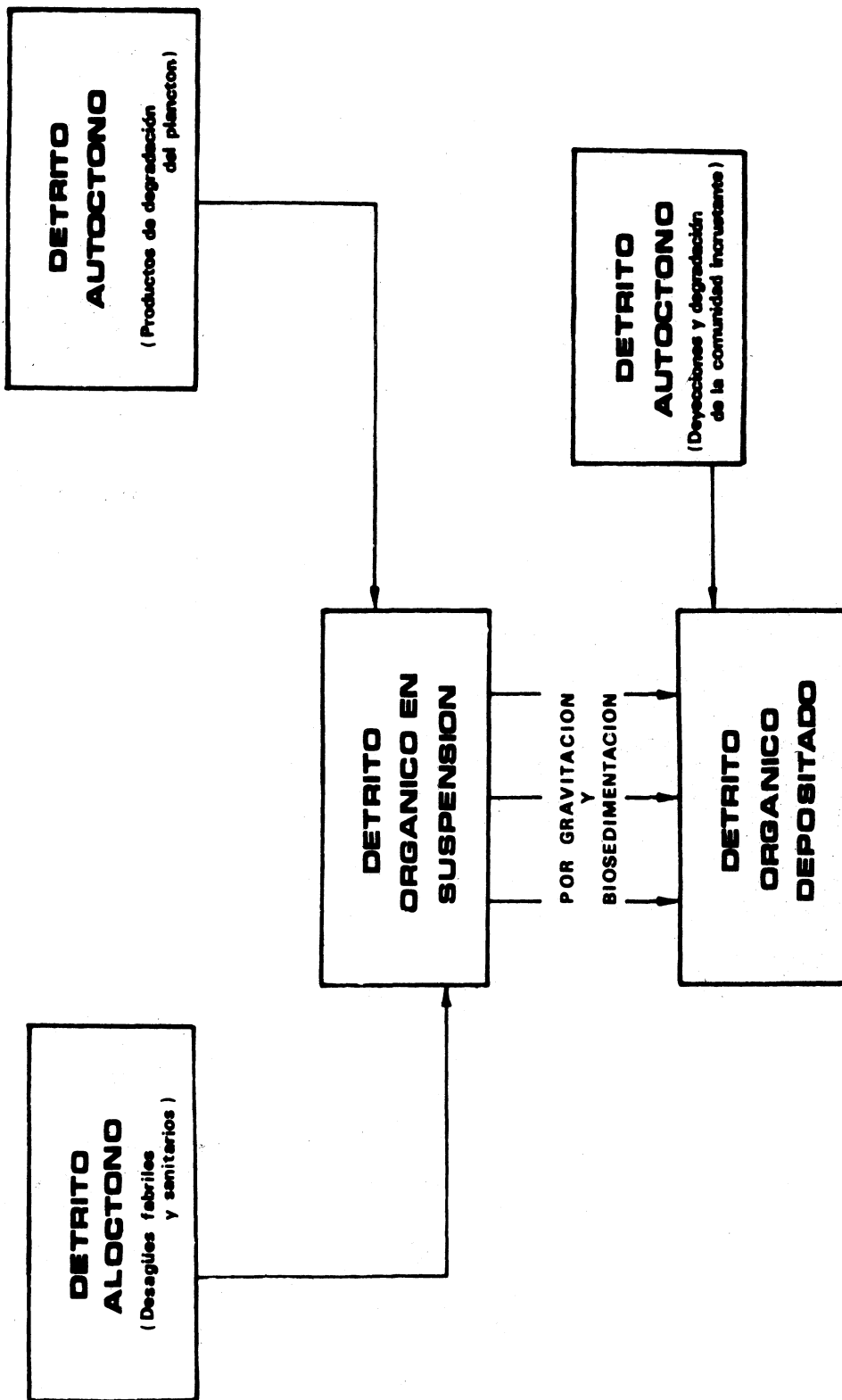


Fig. 2.- Dinámica del detrito orgánico en el Puerto de Mar del Plata

La trama trófica que hemos esbozado presenta leves variaciones a lo largo del año, y podrá ser completada a medida que se concreten los trabajos sobre la biología de cada una de las especies.

IAS COMUNIDADES INCRUSTANTES Y LA BIODEPOSICION

Los ambientes portuarios como el de Mar del Plata se caracterizan por poseer aguas con alto contenido de partículas de diverso origen en suspensión, designadas en su conjunto como seston (bioseston y abioseston).

Los organismos filtradores juegan un papel importante en la sedimentación de las partículas del seston. Estos organismos (Ciona intestinalis, Molgula robusta, Molgula manhattensis, Mytilus platensis, Brachyodontes rodriguezii, Balanus amphitrite, Balanus trigonus y otros) filtran del medio ambiente las partículas en suspensión, las transforman total o parcialmente y las eliminan como heces o pseudoheces, que se depositan en el fondo (biodepositos).

Este proceso de biodeposición es sumamente importante en la dinámica de los ambientes portuarios o estuariales, ya que a través de este mecanismo la deposición de las partículas en suspensión es aproximadamente ocho veces mayor que la que se produce por simple gravedad. Se ha calculado que unos pocos ejemplares de Mytilus son capaces de remover del estado de suspensión varias toneladas de partículas, llegando a valores más altos para organismos como los Tunicados Ciona y Molgula.

La importancia que tienen los detritos en la constitución y mantenimiento de las comunidades incrustantes, hacen necesario que los procesos de biodeposición deban ser tenidos en cuenta.

Hemos realizado experiencias preliminares al respecto, que ponen en evidencia la importancia del proceso y las posibilidades del tema en la investigación experimental.

Entre los organismos mantenidos en acuario para la observación de su comportamiento, establecimiento de las relaciones tróficas, de la reproducción, etc., pudimos observar que corresponde a los Tunicados un alto poder de biodeposición. Al ser colocados en pequeños acuarios, con agua extraída directamente del mar, es posible observar que se reduce notablemente la cantidad de partículas en suspensión.

Los ejemplares de Ciona intestinalis eliminan sus heces en forma de largos hilos de varios centímetros de largo. La consistencia y tamaño de las mismas permite efectuar determinaciones de peso a fin de poder detectar variaciones en la formación de biodepósitos.

Nuestra tarea preliminar consistió en comprobar si con el aumento del seston se incrementaba en forma proporcional la biodeposición. Esto fue confirmado, lo que indica claramente que el crecimiento de las especies más conspicuas de las comunidades incrustantes en nuestra zona está condicionado directamente por la disponibilidad de seston, al menos durante los meses cálidos y templados.

Hemos notado variaciones en la producción de biodepósitos de acuerdo con la temperatura. Por ejemplo, los ejemplares de Ciona intestinalis mantenidos en acuario durante los meses fríos de invierno, a temperatura ambiente (alrededor de 10°C) mostraban menor producción de biodepósitos, aunque dispusieran de mayor seston. Por lo tanto es la temperatura y no la disponibilidad alimentaria el factor limitante para el crecimiento de esta especie durante los meses fríos, ya que la temperatura influye directamente sobre el ritmo metabólico de la misma. Estos hechos fueron también registrados en nuestros ensayos sobre la balsa.

Otras especies analizadas, como Balanus amphitrite y Balanus trigonus parecen contribuir en menor medida a la formación de biodepósitos. Con estas dos especies de Cirripecios pudo comprobarse una correlación directa entre el número de mudas y la producción de biodepósitos. Esta relación se justifica si se tiene en cuenta que el porcentaje de bioseston que luego será asimilado y permitirá el crecimiento del organismo es mucho mayor que el de abioseston en nuestra zona de estudio.

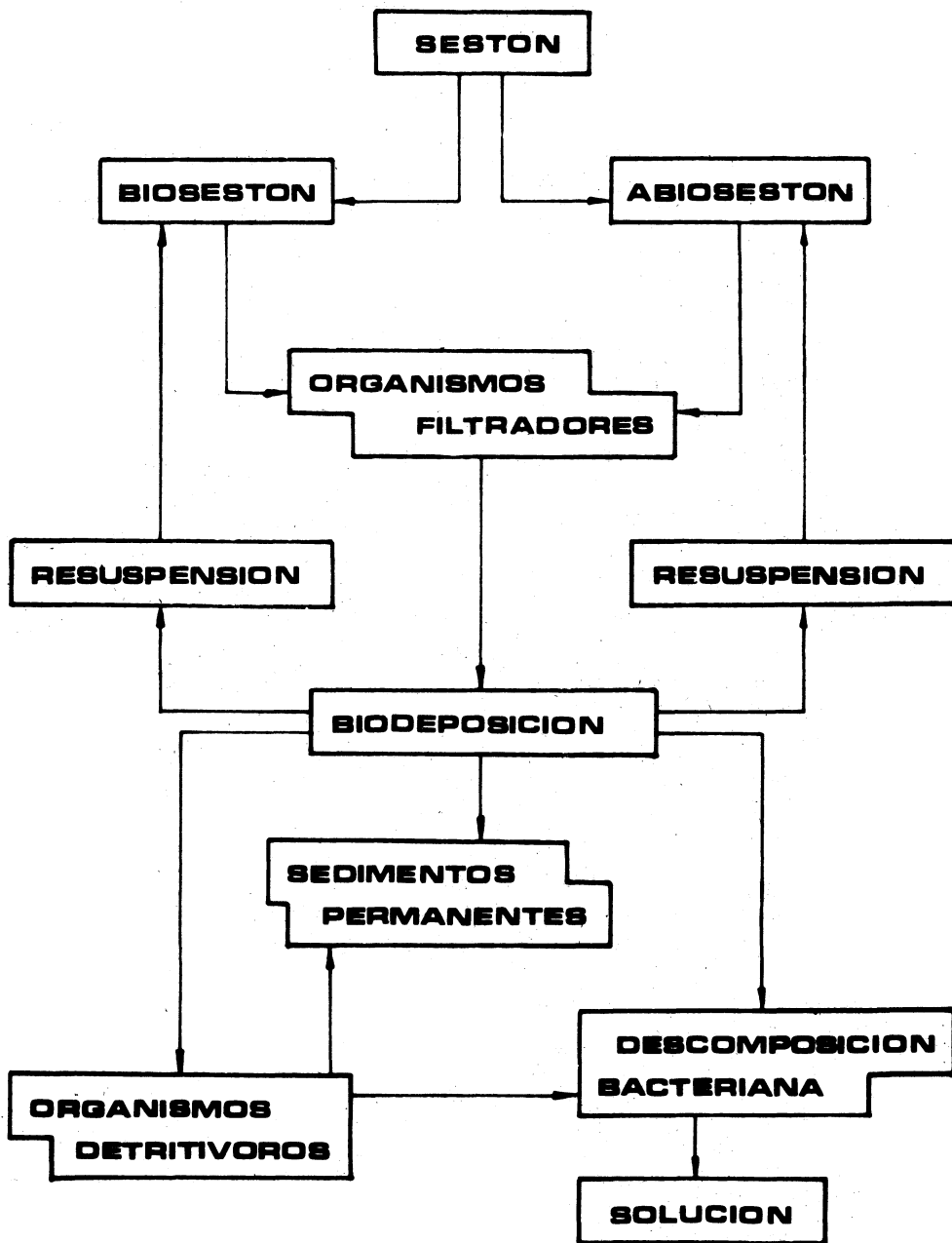


Fig. 4.- Ciclo teórico de biodeposición en el Puerto de Mar del Plata

El ciclo teórico de biodeposición, bosquejado para ambientes estuariales por Haven y Morales-Alamo (1965) coincide exactamente con lo observado en el puerto de Mar del Plata. De ahí que lo hayamos incluido (fig. 4). Es de hacer notar, por otra parte, que dentro de las especies registradas durante nuestros estudios, varias son típicas de ambientes estuariales.

LOS PROCESOS DE EPIBIOSIS

Los procesos de epibiosis, es decir la fijación de un organismo sobre otro que le sirve de sustrato, juega un rol muy importante en la constitución de las comunidades incrustantes, y están íntimamente ligados al comportamiento de las pinturas antifouling.

El crecimiento diferencial de algunas especies que se comportan como epibiontes puede producir consecuencias catastróficas, llegándose a alterar el normal desarrollo de las comunidades incrustantes. Así, cuando ciertos organismos como Bugula sp., Bowerbankia gracilis, Gonothyraea inornata, Obelia angulosa, etc., están evolucionando como asociación sobre un sustrato inerte, puede ocurrir la fijación de Ciona intestinalis y de otros Tunicados sobre los tapices que forman las especies mencionadas. El crecimiento de los Tunicados, tan acelerado durante los meses cálidos, puede consecuentemente cubrir y destruir totalmente la asociación constituida previamente.

En los paneles de línea, caracterizados por no llevar pinturas antifouling, puede observarse un fenómeno interesante. En muchos casos la fijación de mantos compactos de organismos incrustantes no perjudiciales, hacen que los mismos actúen como capas protectoras que aíslan los sustratos de la acción de otros realmente agresivos (p.ej. Cirripedios y Serpúlidos). En dichos paneles, el cinturón compacto de Algas hace que el número de Cirripedios fijados sea nulo o muy reducido en relación con la cantidad de larvas presentes en el área.

En los paneles de carena en donde la pintura anti-fouling ha funcionado parcialmente, permitiendo sólo la fijación de organismos resistentes como Balanus amphitrite y Balanus trigonus, además de varias especies de Serpúlidos, presentan a través de procesos de epibiosis otro llamativo fenómeno. Estos organismos resistentes, luego de fijarse, actúan como una capa aislada de la acción de los tóxicos y permiten la adhesión de Tunicados y Briozoos, los que una vez adheridos y a medida que incrementan su desarrollo tienden a cubrir la totalidad de los organismos que han servido como sustratos. De esta forma, al morir los organismos ubicados por debajo de la gruesa capa de Tunicados, se producen importantes cantidades de sulfuro de hidrógeno.

Los casos de epibiosis no siempre son fácilmente detectables, especialmente durante las primeras etapas de fijación en las cuales la talla de los organismos suele ser reducida. Debido a esto se debe ser cauteloso en la observación de la fijación de organismos sobre sustratos tóxicos, ya que muchas veces algunos de ellos pueden parecer adheridos sobre el film de pintura y lo están en cambio sobre otro organismo al cual pueden enmascarar exitosamente. En casos de este tipo, en la evaluación de la pintura antifouling, debe computarse exclusivamente al organismo adherido directamente al sustrato, para ubicarlo luego dentro del grupo de sensibilidad que le corresponde, ya que el epibionte está a una cierta distancia del film de pintura, donde el tóxico no actúa.

Los casos de epibiosis son muy frecuentes en todas las muestras analizadas. Sus combinaciones e interrelaciones resultan casi inagotables, por lo que en la tabla I se indican solamente los casos más importantes y frecuentes.

LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES Y SU RESISTENCIA A LOS TOXICOS.
EVALUACION DE PINTURAS ANTIFOULING.

De acuerdo con lo mencionado en trabajos anteriores

T A B L A I

CASOS DE EPIBIOSIS REGISTRADOS EN LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS
DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA

Organismo sustrato	Epibionte de primer grado	Epibionte de segundo grado
<u>Balanus amphitrite</u> <u>Balanus trigonus</u>	<u>Ciona intestinalis</u> <u>Molgula</u> spp.	<u>Bowerbankia gracilis</u> (°)
<u>Balanus amphitrite</u> <u>Balanus trigonus</u>	<u>Bugula</u> sp.	<u>Corophium</u> sp.
<u>Cyrtograpsus angulatus</u> <u>Cyrtograpsus altimanus</u>	<u>Balanus amphitrite</u> <u>Balanus trigonus</u>	<u>Bowerbankia gracilis</u>
<u>Ciona intestinalis</u> <u>Molgula</u> spp.	<u>Obelia angulosa</u> <u>Gonothyrea inornata</u>	<u>Eubranchus</u> sp.
<u>Mercierella enigmatica</u> <u>Hydroides norvegica</u> <u>Serpula vermicularis</u> <u>Eupomatus</u> sp. <u>Balanus amphitrite</u> <u>Balanus trigonus</u>	<u>Bowerbankia gracilis</u> <u>Obelia angulosa</u> <u>Gonothyrea inornata</u> <u>Tubularia crocea</u> <u>Enteromorpha intestinalis</u> <u>Bugula</u> sp. <u>Ciona intestinalis</u> <u>Molgula</u> spp. <u>Polysiphonia</u> sp. <u>Ceramium</u> sp.	Diatomeas <u>Zoothamnium</u> sp. <u>Vorticella</u> sp.
<u>Bugula</u> sp. <u>Bowerbankia gracilis</u> <u>Obelia angulosa</u> <u>Gonothyrea inornata</u>	<u>Ciona intestinalis</u> <u>Molgula</u> spp.	Diatomeas <u>Zoothamnium</u> sp. <u>Vorticella</u> sp.
<u>Mytilus platensis</u> <u>Brachyodontes rodriguezi</u>	Diatomeas <u>Membranipora</u> sp. <u>Obelia angulosa</u> <u>Gonothyrea inornata</u> <u>Tubularia crocea</u> <u>Bowerbankia gracilis</u> <u>Bugula</u> sp. <u>Balanus amphitrite</u> <u>Balanus trigonus</u>	<u>Zoothamnium</u> sp.
<u>Siphonaria lessoni</u>	Diatomeas Clorofitas juveniles Rodofitas juveniles Cianofitas	
<u>Polydora ciliata</u>	<u>Ciona intestinalis</u> <u>Molgula</u> spp.	Diatomeas <u>Zoothamnium</u> sp. <u>Vorticella</u> sp.
<u>Ciona intestinalis</u> <u>Molgula</u> spp. <u>Bugula</u> sp.	Diatomeas	
<u>Ulva lactuca</u> <u>Enteromorpha intestinalis</u>	<u>Balanus amphitrite</u> <u>Balanus trigonus</u> <u>Polysiphonia</u> sp. <u>Ceramium</u> sp. <u>Zoothamnium</u> sp. <u>Membranipora</u> sp.	
<u>Polysiphonia</u> sp. <u>Ceramium</u> sp.	<u>Idotea baltica</u> <u>Caprella dilatata</u> <u>Corophium</u> sp. <u>Anoplodactylus</u> sp. <u>Zoothamnium</u> sp.	Diatomeas <u>Zoothamnium</u> sp. <u>Vorticella</u> sp.

(°) En este caso se han detectado también un epibionte de tercer grado (Zoothamnium sp. y Vorticella sp.) y uno de cuarto grado (Diatomeas).

(Rascio, 1967; Rascio, Caprari y Bastida, 1969), hemos juzgado el comportamiento de las pinturas antifouling empleando una escala de frecuencias relativas semejante a la utilizada en el estudio biológico, a la que se han agregado dos categorías más, correspondientes a las superficies sin fijación y con la máxima fijación posible. Se incluyó además una numeración correlacionada con las diversas categorías, que va de 0 a 5, lo que facilita la confección de las tablas de observaciones:

0	Sin fijación
1	Raro
2	Escaso
3	Frecuente
4	Abundante
5	Totalmente incrustado

El estudio de los paneles pintados se complementó con el análisis fotográfico, tanto en blanco y negro como en color, lo que permitió comparar las calificaciones o categorías asignadas durante cada observación. Tarea similar se realizó con los paneles destinados al estudio del fouling sobre sustratos inertes.

En nuestras investigaciones sobre el comportamiento de pinturas antifouling, hemos considerado como satisfactorias aquellas que, al cabo de un año de inmersión, permitían una fijación máxima de 1.

Existen otros métodos de valoración que si bien son más complicados, resultan más exactos y completos. Para poder aplicarlos, sin embargo, es necesario tener un conocimiento bastante preciso del comportamiento de las diversas especies ante los tóxicos.

El método sugerido por el Comité Internacional Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM), basado en la sensibilidad relativa de los organismos del fouling a los venenos, y en particular al cobre, es uno de los más correctos. De acuerdo con éste, los organismos se dividen en cinco grupos, siendo los del grupo A los más resistentes y los del grupo E los menos resistentes. El cuadro respectivo ha sido expuesto en una

de nuestras publicaciones anteriores (Rascio, 1968).

Para efectuar la valoración de la pintura estudiada debe realizarse la observación sobre el anverso y sobre el reverso del panel, obteniendo el promedio correspondiente. El grado de incrustación de los organismos de los grupos B a E está determinado por el número de individuos por decímetro cuadrado y clasificado de 0 a 4, de acuerdo con el siguiente criterio:

<u>Intensidad</u>	<u>Número por dm²</u>
0	Menos de 5
1 (trazas)	5 a 10
2 (moderado)	11 a 25
3 (severo)	26 a 50
4 (muy severo)	Más de 50

Para el grupo A (organismos más resistentes), los valores de 0 a 4 se asignan por una estimación del área cubierta y espesor del velo bacteriano. Esto se usa sólo como una guía para aquellos casos en que dicho velo facilita la fijación de otros organismos. En caso contrario, los valores correspondientes a este grupo no se consideran en la calificación final.

El valor final se obtiene por la suma de cada uno de los productos (intensidad por factor de sensibilidad) de los grupos B a E. Como resultado de este sistema se llega a la conclusión de que una pintura antifouling es insuficiente para prevenir las incrustaciones biológicas si el valor así obtenido es de 3 o más.

Si bien este método puede resultar algo trabajoso para su aplicación, resulta interesante para las experiencias donde debe juzgarse comparativamente el comportamiento de diferentes pinturas. Por otra parte consideramos que este método, con ciertas modificaciones, puede ser de gran utilidad para los trabajos experimentales, donde se controla la fijación en acuario y donde es posible seleccionar las diversas especies en cuestión. De esta forma, la valoración de la sensibilidad a los tóxicos puede ajustarse más, eliminando la competencia interespecífica entre las especies,

que puede alterar el verdadero comportamiento de alguna de ellas. Así se ha podido comprobar que la distribución vertical de Balanus amphitrite está regulada pura y exclusivamente por Balanus trigonus, especie con la cual debe competir por el sustrato, y que coloniza los niveles inferiores. En el análisis de pinturas antifouling donde el tóxico eliminó, por ser un poco menos resistente, a Balanus trigonus, Balanus amphitrite dominó en los niveles inferiores, que suelen ser exclusivos de la especie citada en primer término.

El cuadro de sensibilidad relativa de algunos organismos incrustantes del puerto de Mar del Plata (Tabla II) ha sido realizado en base a los ciclos de investigaciones efectuados hasta la fecha.

Los mismos constituyen pues, datos del área de estudio, y no valores experimentales de laboratorio, etapa que se encarará próximamente. De esta forma, la escala de sensibilidad podría ser objeto de modificaciones, aunque suponemos que no variará mayormente en su esquema general.

En la misma no se incluyen todas las especies registradas, por dos motivos. En primer término, porque algunas especies suelen fijarse exclusivamente muy próximas a la superficie (panel A o panel de línea) y en ese nivel no se emplean pinturas antifouling. Son ejemplo de esto Bryopsis plumosa, Petalonia fascia, Porphyra umbilicalis, Siphonaria lessoni, Sphaeroma sp. y unas pocas especies que, por la información bibliográfica que poseemos van de mediamente resistentes a poco resistentes a los tóxicos.

El segundo motivo está dado por el hecho de que para muchas especies no poseemos todavía información suficiente, ya sea por tratarse de especies poco representadas o por haber sido registradas en nuestras observaciones por períodos muy breves durante el año.

Si bien todas las especies de Serpúlidos pertenecen al mismo nivel de sensibilidad, suponemos que presentan variaciones en su comportamiento, lo que deberá ser confirmado en estudios posteriores.

En cuanto a los Cirripedios, hemos podido comprobar que Balanus amphitrite es un poco más resistente que Balanus

trigonus.

Por otra parte, es de hacer notar que si bien se han incluido especies no sedentarias, estas tienen una acción distinta a las eminentemente sésiles, ya sea por la acción de las mismas sobre el sustrato, como por la acción de los tóxicos ante ellas.

Hasta el momento, las normas internacionales aportan muy poca información sobre la resistencia tóxica de los diversos organismos incrustantes. Por otra parte, nuestras informaciones se contraponen en muchos casos con los resultados difundidos por el Comité Internacional (COIPM), según se puede observar comparando las listas correspondientes.

Es de mencionar que hasta el presente se han realizado pocas experiencias sobre los fenómenos que se producen una vez que las larvas han logrado fijarse sobre las pinturas antifouling, ya que si bien en la mayor parte de los casos prosperan sin inconvenientes, en otros hemos comprobado que los organismos presentan un desarrollo anormal, llegando a morir y desprenderse al poco tiempo. Sin embargo, escapa un poco a las necesidades presentes, y este aspecto entra más en el campo de la biología experimental que en el referente a la tecnología de las pinturas antifouling.

CONCLUSIONES

1) Las comunidades incrustantes, luego de constituido el film inicial, siguen sus procesos de evolución sucesional hasta alcanzar una comunidad de tipo climáxico o estable. Esta última posee rasgos particulares debido a la flotabilidad del sustrato y a la superficie restringida de asentamiento, que ofrecen los paneles experimentales.

2) Los procesos de formación y evolución de las comunidades incrustantes sobre nuestra balsa, son mucho más acelerados que aquellos que se presentan sobre las construcciones portuarias. Esto se debe a dos factores principales: en la balsa no se registran casos de competencia marginal,

T A B L A I I

SENSIBILIDAD RELATIVA DE DIVERSOS ORGANISMOS INCRUSTANTES
DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA

Organismos	Grupo de sensibilidad	Factor de sensibilidad
<u>Bacterias</u> <u>Diatomeas en general</u> <u>Tisbe furcata</u> (°) <u>Harpacticus sp.</u> (°)	A	0
<u>Enteromorpha intestinalis</u> <u>Tubularia crocea</u>	B	2
<u>Balanus amphitrite</u> <u>Balanus trigonus</u> <u>Mercierella enigmatica</u> <u>Serpula vermicularis</u> <u>Hydroides norvegica</u> <u>Eupomatus sp.</u> <u>Corophium sp.</u> (°) <u>Polydora ciliata</u> (°)	C	3
<u>Obelia angulosa</u> <u>Gonothyraea inornata</u> <u>Bugula sp.</u> <u>Bowerbankia gracilis</u>	D	4
<u>Ceramium sp.</u> <u>Polysiphonia sp.</u> <u>Ulva lactuca</u> <u>Membranipora sp.</u> <u>Brachydontes rodriguezii</u> <u>Mytilus platensis</u> <u>Idotea baltica</u> (°) <u>Cyrtograpsus angulatus</u> (°) <u>Cyrtograpsus altimanus</u> (°) <u>Pachycheles haigae</u> (°) <u>Syllis robertianae</u> (°) <u>Halosydnella australis</u> (°) <u>Ciona intestinalis</u> <u>Molgula robusta</u> <u>Molgula manhattensis</u>	E	5

(°) Organismos errantes

T A B L A I I I

LISTA DE LAS ESPECIES REGISTRADAS SOBRE LOS PANELES ACUMULATIVOS

(Puerto de Mar del Plata, período setiembre 1966/67)

ALGAS	BRIOZOOS
Diatomeas	<u>Bugula</u> sp.
<u>Amphora</u> sp.	<u>Bowerbankia gracilis</u>
<u>Cocconeis</u> sp.	<u>Membranipora</u> sp.
<u>Grammatophora</u> sp.	
<u>Licmophora lyngbyei</u> fa. <u>elon-</u>	MOLUSCOS
<u>gata</u>	<u>Pyrene paessleri</u>
<u>Licmophora lyngbyei</u> fa. <u>abbre-</u>	<u>Eubranchus</u> sp.
<u>viata</u>	<u>Siphonaria lessoni</u>
<u>Licmophora lyngbyei</u> fa. <u>minor</u>	<u>Buccinanops</u> sp.
<u>Navicula</u> spp.	<u>Saxicava solida</u>
<u>Nitzschia closterium</u>	<u>Brachyodontes rodriguezii</u>
<u>Nitzschia longissima</u>	<u>Mytilus platensis</u>
<u>Pinnularia</u> sp.	
<u>Plagiogamma</u> sp.	ANELIDOS
<u>Thalassiothrix nitzschioides</u>	<u>Eupomatus</u> sp.
<u>Pleurosigma</u> sp.	<u>Hydroides norvegica</u>
<u>Synedra affinis</u>	<u>Mercierella enigmatica</u>
<u>Coccinodiscus</u> sp.	<u>Serpula vermicularis</u>
<u>Melosira sulcata</u>	<u>Polydora ciliata</u>
	<u>Syllis robertianae</u>
Cianofitas	<u>Dorvillea</u> sp.
<u>Lynobia lutea</u>	<u>Thelepus</u> sp.
<u>Microcoleus tenerrimus</u>	<u>Halosydnella australis</u>
<u>Phormidium corium</u>	<u>Cirratulus cirratus</u>
Clorofitas	
<u>Cladophora</u> sp.	PIGNOGONIDA
<u>Enteromorpha intestinalis</u>	<u>Anoplodactylus</u> sp.
<u>Ulva lactuca</u>	
<u>Bryopsis plumosa</u>	CRUSTACEOS
Feofitas	Copépodos
<u>Petalonia fascia</u>	<u>Tisbe furcata</u>
<u>Ectocarpus confervoides</u>	<u>Harpacticus</u> sp.
Rodofitas	Anfípodos
<u>Bangia</u> sp.	<u>Caprella dilatata</u>
<u>Polysiphonia</u> sp.	<u>Corophium</u> sp.
<u>Ceramium</u> sp.	Isópodos
<u>Porphyra umbilicalis</u>	<u>Sphaeroma</u> sp.
	<u>Idotea baltica</u>
PROTOZOOS	Cirripedios
<u>Peridinium</u> sp.	<u>Balanus amphitrite</u>
<u>Amoeba</u> sp.	<u>Balanus trigonus</u>
<u>Zoothamnium</u> sp.	<u>Balanus</u> sp.
<u>Vorticella</u> sp.	
<u>Euplotes</u> sp.	Decápodos
<u>Frontonia</u> sp.	<u>Pachycheles haigae</u>
<u>Trachelonema</u> sp.	<u>Pelia rotunda</u>
<u>Lacrymaria</u> sp.	<u>Pilumnoides hassleri</u>
<u>Mesodinium</u> sp.	<u>Plathyxantus crenulatus</u>
	<u>Cyrtograpsus angulatus</u>
CELENERADOS	<u>Cyrtograpsus altimanus</u>
<u>Tubularia crocea</u>	TUNICADOS
<u>Gonothyrea inornata</u>	<u>Ciona intestinalis</u>
<u>Obelia angulosa</u>	<u>Molgula robusta</u>
<u>Actinaria</u> (in litt.)	<u>Molgula manhattensis</u>
	<u>Molgula occidentalis</u>
NEMERTINOS (in litt.)	
ROTIFEROS (in litt.)	
NEMATODES (in litt.)	

tanto tróficas como espaciales, con comunidades ya establecidas; además existe una mayor disponibilidad de alimento, por las características de flotabilidad del sustrato y el aislamiento con otras comunidades bentónicas.

3) Si bien a lo largo de los distintos procesos sucesionales se llega siempre a comunidades con características homologables, los caminos para lograrlo pueden ser diversos, de acuerdo con la época de inmersión del sustrato desnudo. En nuestra área de estudio, y para el ciclo 1966/67, hemos podido comprobar que sustratos sumergidos en diversas épocas del año necesitan alrededor de cinco meses de inmersión para presentar comunidades semejantes, al margen de la historia evolutiva de su formación.

4) La comunidad incrustante que se asienta sobre el panel A o panel de línea presenta características especiales, ya que en el mismo pudo ser identificada una franja bastante restringida, homologable por sus componentes específicos al Piso Mediolitoral. Si bien dicho panel por su flotabilidad no sufre los desniveles de marea, está expuesto a los movimientos de la superficie del agua, lo que crea condiciones de alternancia entre aire y agua, que son propicias para la constitución de comunidades con características mediolitorales. Las especies más corrientes son Siphonaria lessoni, Sphaeroma sp., larvas de Quironómidos, Porphyra umbilicalis, Enteromorpha intestinalis, Ulva lactuca, diversas Cianofitas, etc. La extensión de esta zona, semejante al piso Mediolitoral depende de la turbulencia del área y de las características propias de la balsa.

5) La trama trófica bosquejada para las comunidades incrustantes pone de manifiesto que el sostén trófico fundamental de las mismas está constituido por el detrito orgánico, muy abundante en el puerto de Mar del Plata. Le siguen en menor importancia el fitoplancton y el fitobentos, todos ubicados en el nivel trófico N_1 . Estas relaciones no sólo permiten un mayor conocimiento de las vinculaciones interespecíficas de la comunidad, sino que también abren una nueva vía para la regulación de las incrustaciones a través del control de eslabones fundamentales de las diversas cadenas tróficas.

6) El detrito orgánico del área de estudios es de di-

verso origen (alóctono, proveniente de desagües fabriles y sanitarios, y autóctono, proveniente de los productos de degradación del plancton y bentos y deyecciones de sus diversos componentes biológicos). Puede presentarse en estado de suspensión, y por gravitación y biosedimentación pasa a constituirse en detrito depositado. La escasa turbulencia de nuestra área de investigaciones favorece estos procesos.

7) La biodeposición juega un rol fundamental en el puerto de Mar del Plata, favoreciendo la deposición de las partículas en suspensión.

8) El ciclo teórico de biodeposición del puerto de Mar del Plata presenta grandes similitudes con el registrado para ambientes estuariales, encontrándose presentes algunos organismos típicos de dichos ambientes (Mercierella enigmatica, Corophium sp., Molgula manhattensis y diversas especies de Protozoos Ciliados y Rotíferos).

9) Los procesos de epibiosis, típicos de las comunidades bentónicas de sustratos duros, se ven notablemente acentuados en las comunidades incrustantes como solución a la escasa disponibilidad de espacio. Estos procesos encierran gran importancia en la evolución de las comunidades incrustantes y pueden llegar a producir consecuencias catastróficas para el normal desarrollo de las mismas. Se registraron numerosos casos de epibiosis que corresponden prácticamente al total de las especies presentes; en algunos casos tenemos epibiontes de cuarto grado.

10) Las experiencias realizadas han permitido esquematizar una escala de sensibilidad de las especies más importantes de nuestra zona frente a los tóxicos empleados en las pinturas antifouling que se formularon. En la misma aparece un elevado número de especies de mediana y de alta resistencia, observándose que en algunos casos no hay coincidencia con lo expresado para otras localidades por organizaciones internacionales.

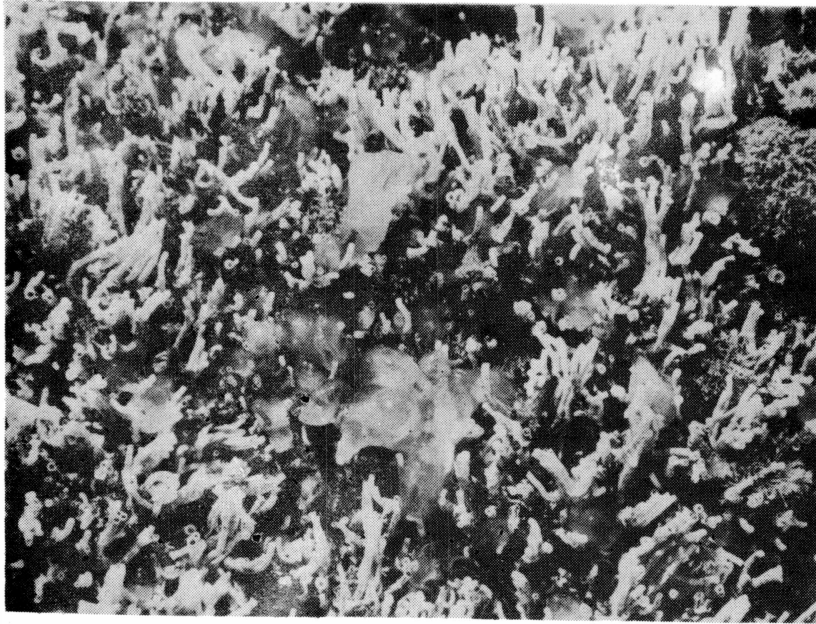


Fig. 5

Algunos casos de epibiosis registrados en las incrustaciones biológicas del Puerto de Mar del Plata:

A) Serpulidae - Ciona intestinalis

B) Serpulidae - Bugula sp. - Ciona intestinalis

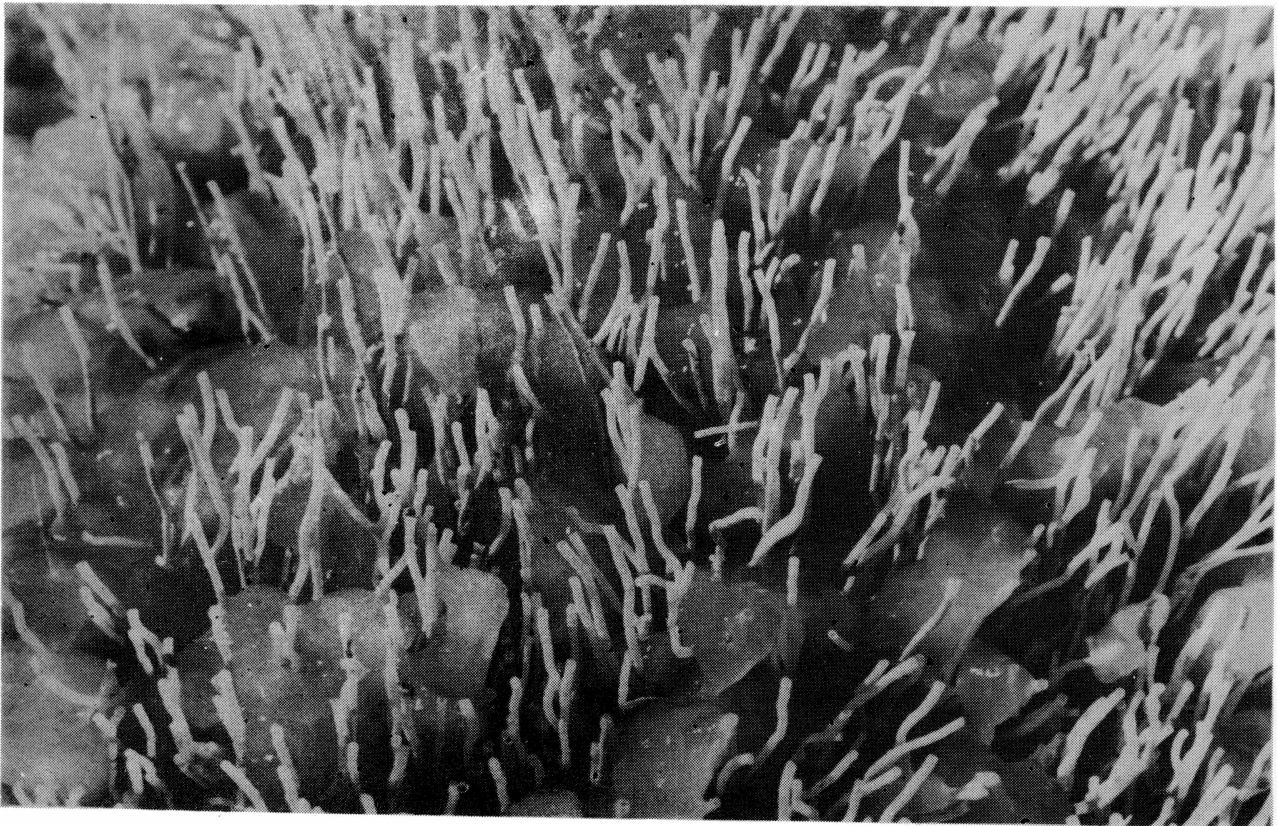


Fig. 6

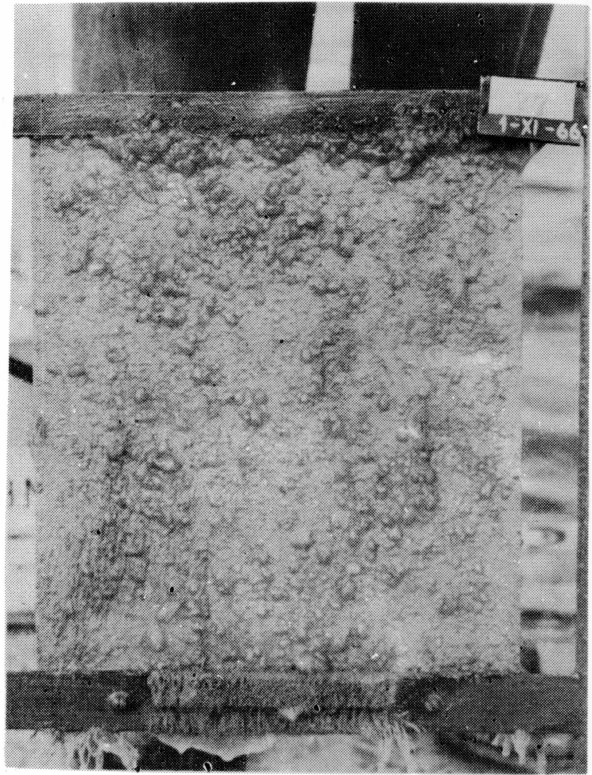
Otro aspecto de un caso de epibiosis registrado en las
incrustaciones biológicas del Puerto de Mar del Plata:

Serpulidae - Ciona intestinalis

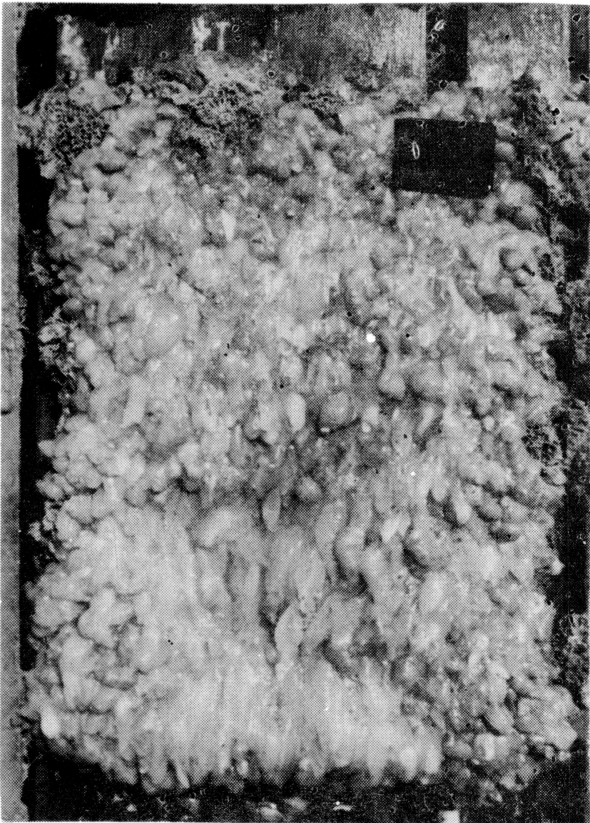
Fig. 7.- Evolución de las comunidades incrustantes (nivel D) durante el primer cuatrimestre de inmersión: setiembre (A), octubre (B), noviembre (C) y diciembre (D) de 1966.



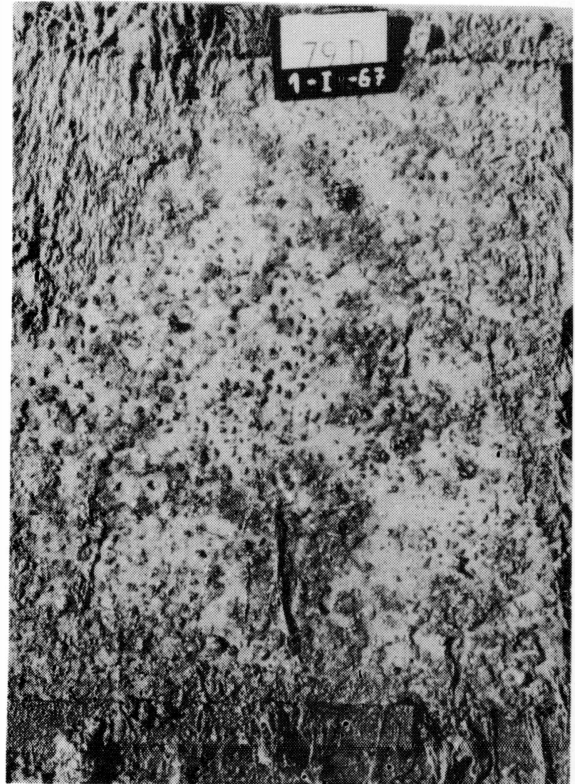
A



B

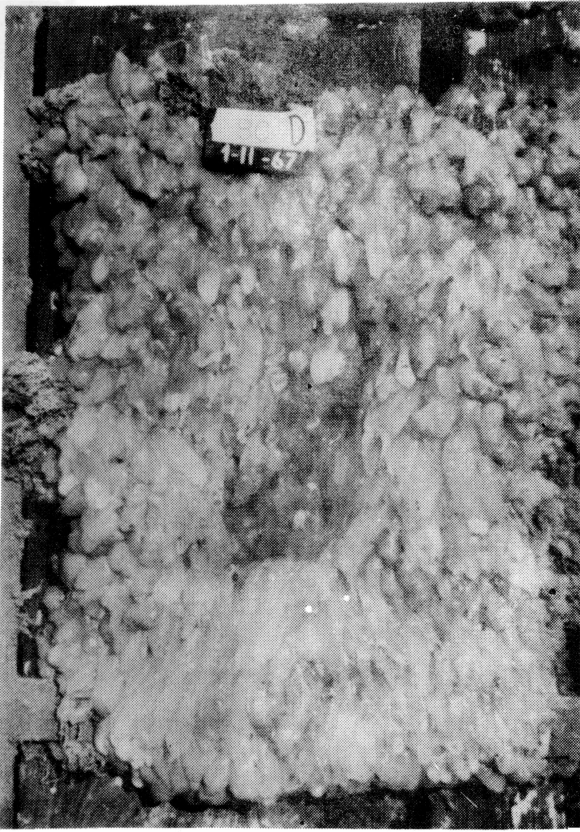


C

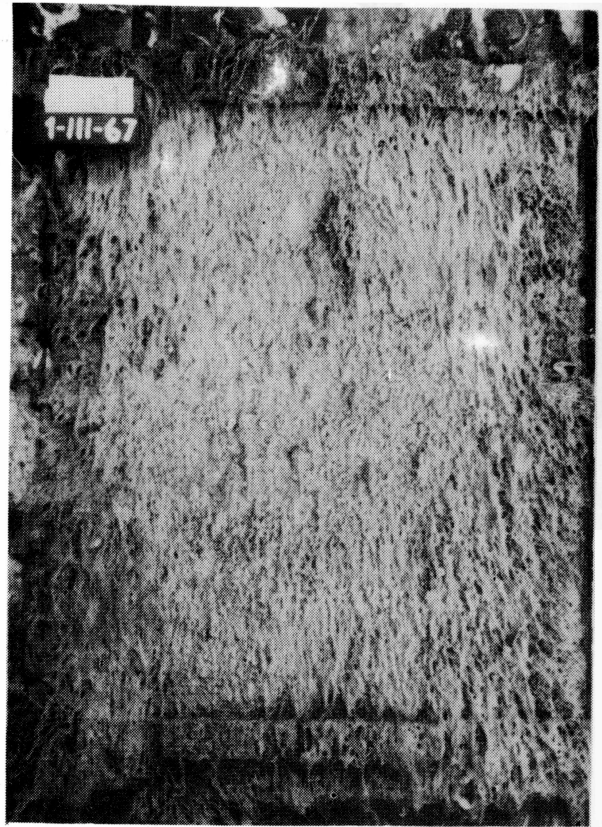


D

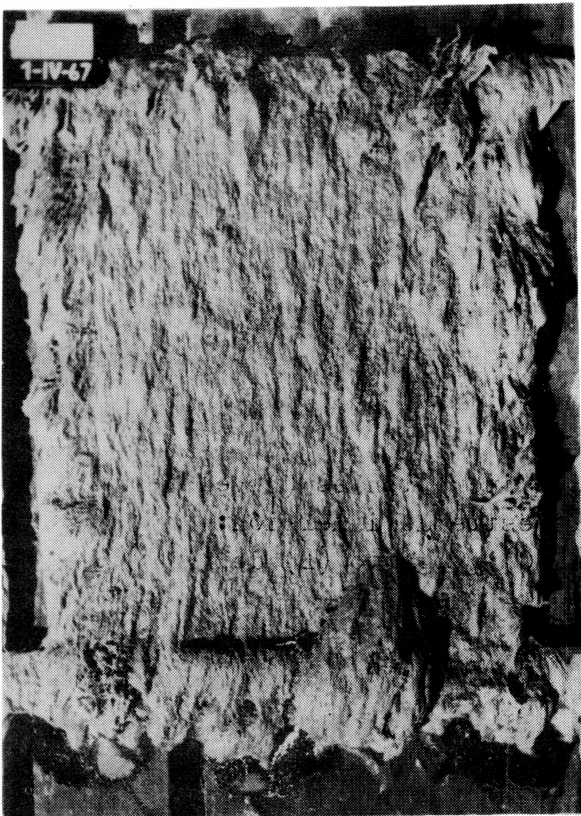
Fig. 8.- Evolución de las comunidades incrustantes (nivel D) durante el segundo cuatrimestre de inmersión: enero (A), febrero (B), marzo (C) y abril (D) de 1967.



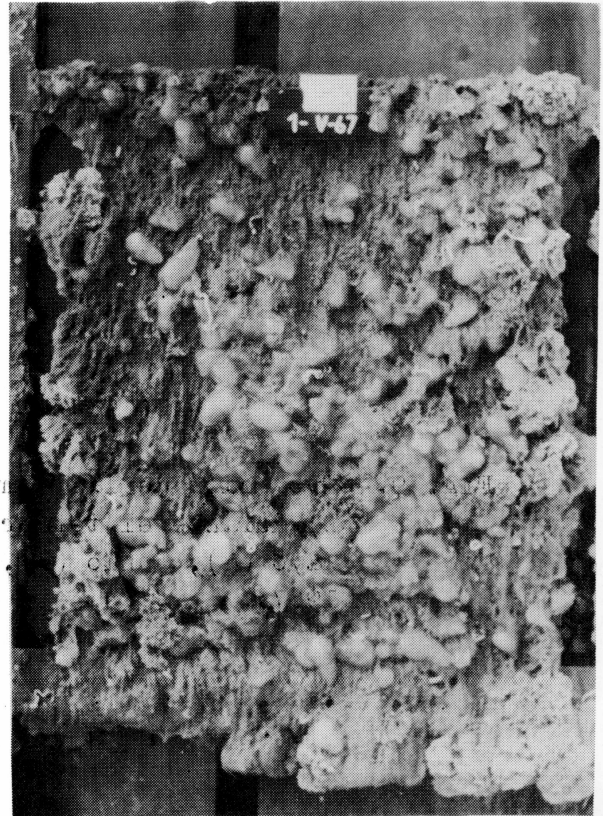
A



B

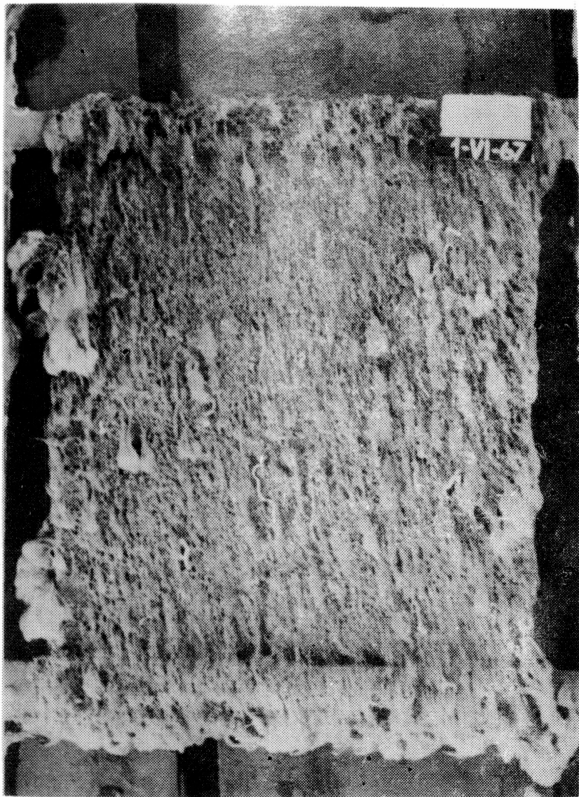


C

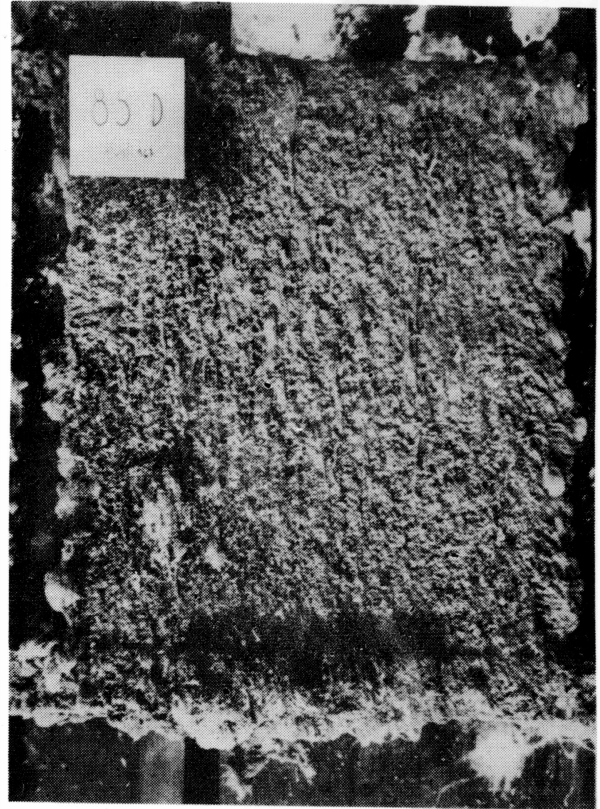


D

Fig. 9.- Evolución de las comunidades incrustantes (nivel D) durante el tercer cuatrimestre de inmersión: mayo (A), junio (B), julio (C) y agosto (D) de 1967.



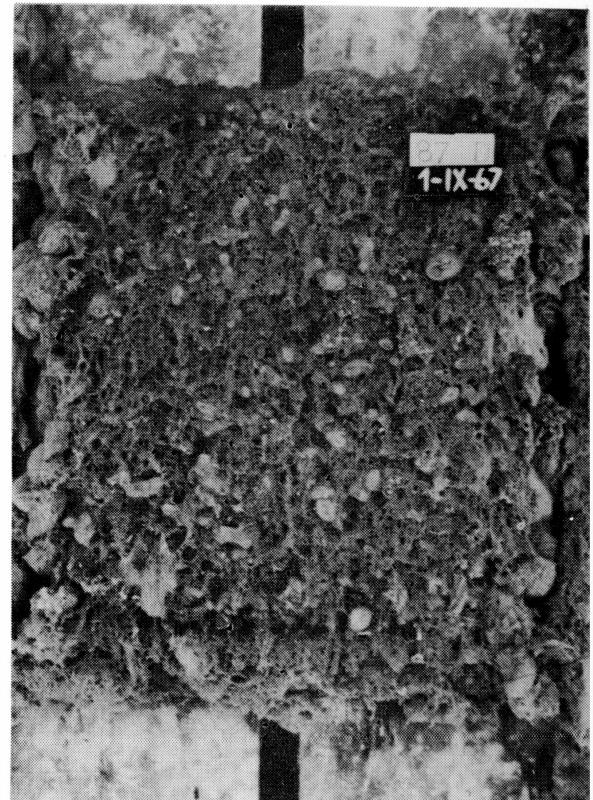
A



B



C



D

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Alvariano A., 1951.- Incrustaciones marinas. Bol. Inst. Esp. Ocean. 45, 1/12.
- 2.- Bastida R., 1967.- Características ambientales del mar y su influencia sobre las incrustaciones biológicas. Navitecnia, 21 (3), 302/7.
- 3.- Bastida R., 1967.- Principales organismos que constituyen las incrustaciones biológicas. Navitecnia, 21 (4), 353/60, y 21 (5), 398/406.
- 4.- Bastida R., 1967.- Preliminary notes of the marine fouling at the port of Mar del Plata, Argentina. Communication to the 2ns. International Congress on Marine Fouling and Corrosion, Athens, Greece, 1968.
- 5.- Bastida R., 1968.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata (Argentina), período 1966/67. Parte I, LEMIT, Serie II, 1968.
- 6.- Bastida R., Caparari J. J. y Rascio V., 1968.- Las incrustaciones biológicas (fouling) y su control por medio de pinturas. Comunicación al IV Congreso Latinoamericano de Zoología, Caracas, Venezuela.
- 7.- Blegvad H., 1915.- Food and conditions of nourishment among the communities of invertebrate animals found on or in the sea bottom in Danish waters. Rep. Danish Biol. Sta., 22, 41/78.
- 8.- Berner L., 1944.- Le peuplement des coques de bateaux a Marseille. Bull. Inst. Ocean. Monaco, n° 858, 1/44.
- 9.- Bokenham N., 1938.- The colonization of denuded rock surfaces in the intertidal region of the Cape Peninsula. Ann. Nat. Mus., 9, 47/81.
- 10.- Cory R., 1967.- Epifauna of the Patuxent River Estuary, Maryland, for 1963 and 1964. Ches. Sci., 8 (2), 71/89.
- 11.- Crisp D. and Ryland J., 1960.- Influence of filming and surface texture of the settlement of marine organisms. Nature, 185, (4706), 119.
- 12.- Crisp D., 1965.- The ecology of marine fouling. 5th. Symp. Brit. Ecol. Soc., 99/117.

- 13.- Dybern B., 1967.- Settlement of sessile animals on eter-
nite slabs in two polls near Bergen. *SARSIA*, 29, 137/
150.
- 14.- Edmonson E., and Ingram W., 1939.- Fouling organisms in
Hawaii. *Occ. Papers, Bernice P. Bishop Mus.*, 14, 251/
300.
- 15.- Haderlie E., 1968.- Marine fouling and boring organisms
in Monterrey Harbour. *Veliger*, 10 (4), 327/341.
- 16.- Haven D. y Morales-Alamo R., 1965.- Aspects of biodepo-
sition by Oysters and other invertebrate filter feed-
ers. *Limnol. Oc.*, 11 (4), 487/498.
- 17.- Hendey N., 1951.- Littoral Diatoms of Chichester Harbour,
with special reference to fouling. *J. R. Micr. Soc.*,
71, 1/86.
- 18.- Huve P., 1953.- Compte rendu préliminaire d'une expé-
rience de peuplement de surfaces immergées. *Rec. Trav.*
Stat. Mar. Endoume, 3, 9/59.
- 19.- Kawahara T., 1962.- Studies on the marine douling commu-
nities. I. Development of a fouling community. *Rep.*
Fac. Fish., Pref. Univ. Mie., 4 (2), 27/41.
- 20.- Kawahara T., 1963.- Studies on the marine fouling commu-
nities. II. Differences in the development of the test
block communities with reference to the cronological
differences of their iniciation. *Rep. Fac. Fish., Pref.,*
Univ. Mie., 4 (3), 391/418.
- 21.- Kawahara T., 1965.- Studies on the marine fouling communi-
ties. III. Seasonal changes in the initial development
of test block communities. *Rep. Fac. Fish., Pref. Univ.*
Mie., 5 (2), 319/64.
- 22.- Lund E. J., 1957.- A quantitative study of clearance of
a turbid medium and feeding by the oyster. *Publ. Inst.*
Marine Sci., Texas, 4, 296/312.
- 23.- Mawatari S. and Kobayaski S., 1954.- Seasonal settlement
of animal fouling organisms in Ago Bay, middle part of
Japan. I-II. *Misc. Rep. Res. Inst. Nat. Resour.*, 35,
37/47; (36), 1/8.
- 24.- Miller M., 1946.- Toxic effects of copper on attachment
and growth of Bugula neritina. *Biol. Bull.*, 90, 122/
140.
- 25.- Miyazaki I., 1938.- On fouling organisms in the oyster
farm. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 4 (5), 223/232.

- 26.- Morales E. y Arias E., 1965.- Biología del puerto de Barcelona y desarrollo de adherencias orgánicas sobre placas sumergidas. *Investigación pesquera*, 28, 49/79.
- 27.- Nair N., 1962.- Ecology of marine fouling and wood-boring organisms of Western Norway. *Sarsia*, 8, 1/88.
- 28.- O.C.D.E., 1966.- Salissures marines. Recherches coopératives hydrologiques et biologiques. Direction des Affaires Scientifiques, 84 pp.
- 29.- Olivier S., Bastida R. y Torti M. R., 1968.- Sobre el ecosistema de las aguas litorales de Mar del Plata. Niveles tróficos y cadenas alimentarias pelágico-demersales y bentónico-demersales. *Inst. Biol. Mar.*, serie contribuciones, 58, 1/45.
- 30.- Petit G. et Rullier F., 1952.- Mercierella enigmatica Fauvel sur les cotes de la Méditerranée Française. Observations sur deux stations nouvelles du littoral des Pyrénées-Orientales. *Vie et Milieu*, 3 (1), 1/19.
- 31.- Rascio V., 1967.- El problema de la corrosión submarina y de las incrustaciones biológicas (fouling) en carenas de barcos. *Navitecna*, 21, (2), 281/88.
- 32.- Rascio V. y Caprari J. J., 1968.- Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. I. Influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo. *Industria y Química*, 26 (3), 170/77. *Compte Rendu*, 2nd. International Congress on Marine Fouling and Corrosion, Athens, 1968.
- 33.- Rascio V., 1968.- Pinturas antifouling. *Navitecna*, 22 (4), 120/24 y (5), 145/50.
- 34.- Rascio V., Caprari J. J. y Bastida R., 1969.- Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. II. Influencia del contenido de tóxico. *LEMIT*, serie II, 1969.
- 35.- Reish D., 1964.- Studies on the Mytilus edulis community in the Alamitos Bay, California. I. Development and destruction of the community. *Veliger*, 6 (3) 124/131.
- 36.- Reish D., 1964.- II. Population variations and discussion of the associates organisms. *Veliger*, 6 (4), 202/207.
- 37.- Runnström S., 1937.- Die Anpassung der Fortpflanzung und Entwicklung mariner Tiere an die Temperaturverhältnisse verschoedemer Verbreitungsgebiete. *Bergen Mus. Aarb.*, (3).

- 38.- Scheer B., 1945.- The development of marine fouling communities. Biol. Bull., 89, 103/112.
- 39.- Sentz-Braconnot E., 1966.- Données écologiques sur la fixation d'invertébrés sur des plaques immergées dans la rade de Villefranche-sur-mer. Int. Revue Ges. Hydrobiol., 51 (3), 461/484.
- 40.- Skerman T., 1958.- Marine fouling at the port of Lyttelton. N. Zeal. Jour. Sci., 1, (2), 224/257.
- 41.- Skerman T., 1958.- Marine fouling at the port of Auckland. N. Zeal. Jour. Sci., 2, (1), 57/94.
- 42.- Woods Hole Oceanographic Institution. U. S. Bureau of Ships, Navy Dept., Annapolis, Maryland, 388 pp., 1952.

Nota.- Este trabajo ha sido realizado con Subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y por convenio entre el LEMIT y el Instituto de Biología Marina. Una comunicación sobre el mismo fué presentada al XI Simposio sobre Alterabilidad de Materiales, La Plata, noviembre 1969.

**CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LAS
PINTURAS ANTIINCRUSTANTES**

II. Influencia del contenido de tóxico

**Dr. Vicente J.D. Rascio
Ing. Quim. Juan J. Caprari
Lic. Ricardo Bastida**

SERIE II, n^o 145

INTRODUCCION

El presente trabajo es la continuación de los realizados anteriormente en relación con el comportamiento de pinturas antiincrustantes en ensayos en balsa (1, 2). El objetivo fundamental de estos estudios es el de establecer la influencia de las diferentes variables de composición sobre el poder antifouling de las pinturas para carena.

Los problemas creados por las incrustaciones biológicas al fijarse y desarrollarse sobre las carenas de las embarcaciones, han sido ya exhaustivamente analizados (3), por lo que sólo los mencionaremos brevemente. En primer término ocasionan un aumento de la fricción del casco contra el agua, lo que se traduce en disminución de velocidad o en incremento de consumo de combustible. En segundo lugar, los organismos adheridos deterioran el revestimiento protector, favoreciendo así los procesos de cavitación y de destrucción del metal.

Casi todas las investigaciones de biología aplicada tienden básicamente hacia el mejor aprovechamiento de los recursos vivos de la naturaleza y a evitar que la actividad humana tienda a modificar perjudicialmente los ambientes naturales. Sin embargo, en lo que respecta a las incrustaciones biológicas o fouling del medio marino, o a los organismos perforantes, el problema es completamente inverso en cuanto a su finalidad primordial: se trata de eliminar, o de evitar que muchos organismos, debido a su potencial de desarrollo y de colonización de sustratos, actúen perjudicialmente sobre los objetos sumergidos en el mar por el hombre. Incluso pueden llegar a ostaculizar el normal desarrollo de otras especies de invertebrados que tienen importancia económica, y que han sido objeto de cultivos especiales, como aquellos característicos de moluscos y crustáceos.

Cuando se trata de promover o de detener el desarrollo de una especie determinada, se requiere básicamente

el conocimiento de su ciclo biológico y de la ecología de las comunidades que ella integra. Dado que las comunidades incrustantes están constituidas por un elevado número de especies, animales y vegetales, nuestros estudios han sido encarados por un equipo de químicos y biólogos, consustanciados con los propósitos persiguídos e interesados en encontrar solución a tan importante problema.

Las costas de Latinoamérica constituyen un claro muy importante dentro del conocimiento de las incrustaciones biológicas y de los sistemas que se utilizan para combatirlas. Es por ello que la Argentina, por intermedio del LEMIT y del Instituto de Biología Marina, y con el apoyo económico del CNICT se ha decidido a estudiar el problema, habiéndose planificado las investigaciones para varios años, buscando obtener resultados aplicables a las necesidades del país pero que pueden hacerse extensivos a otras regiones próximas.

Es de esperar que en el futuro se desarrollen en Latinoamérica numerosas áreas de estudio, para poder así encarar investigaciones integrales y coordinadas, de acuerdo con las exigencias del problema.

Ya hemos establecido que las pinturas antifouling presentan características muy particulares, y que por su modo de acción se diferencian totalmente de los demás tipos comerciales. La película de éstas pinturas, en contacto con el agua de mar, modifica permanentemente sus características, poniendo en libertad el o los tóxicos empleados en su elaboración. Mediante esta acción protegen la parte sumergida del casco, siendo necesario que durante toda la vida útil de las pinturas se produzca una pérdida de tóxico por unidad de superficie que sea constante y que esté por encima de un cierto nivel mínimo crítico. En esas condiciones prevendrán el fouling en el momento en que el mismo esté presente, esto es cuando el barco está anclado en el puerto. Las pinturas antifouling tienen el inconveniente de que la mayor parte de su veneno se pierde durante la navegación del buque, lo que reduce el tiempo de acción de las mismas.

El tóxico liberado actúa frente a los organismos que se aproximan o que entran en contacto con la superficie pin-

tada. Según Wisely (4), el organismo podría ser repelido, podría sufrir alteraciones orgánicas importantes antes de fijarse firmemente, o podría fijarse, comenzar su metamorfosis en adulto y morir en alguna etapa de este proceso. Los tres efectos citados han sido denominados por dicho investigador como repelencia, mortalidad prefijación y mortalidad post-fijación, respectivamente.

La puesta en libertad del tóxico esta asegurada, en primer término, por el hecho de que el mismo es ligeramente soluble en el agua de mar, lo que permite que se forme sobre la superficie pintada una delgada película líquida, con alta concentración de tóxico. Los venenos se separan de la capa laminar por difusión o por turbulencia, pero el mecanismo de puesta en solución no se interrumpe, por cuanto el tóxico de reserva existente en el film se disuelve a su vez, manteniendo la concentración del mismo en la capa laminar. Para que una pintura sea eficaz, esta solubilización debe continuar sin interrupción en cualquier condición de servicio.

Es por ello que, como complemento de lo anterior, algunas pinturas antifouling se preparan de tal manera que el vehículo se solubiliza también por acción del agua de mar. Tal es el caso de las formulaciones estudiadas en este trabajo. Esta función la cumple una resina ácida, la colofonia, que es el componente soluble de dicho vehículo. Su solubilidad se regula incorporando al mismo otros componentes no solubles (barnices fenólicos, resinas vinílicas, etc.).

Como consecuencia del citado mecanismo de acción, el espesor de la película de pintura en contacto con el agua de mar, disminuirá con el tiempo. La durabilidad de una pintura eficiente dependerá entonces no sólo de su composición, sino también del espesor con que ha sido aplicada, lo que hace necesario controlar esta variable.

Otros factores, tales como los productos de reacción insolubles que se forman entre el tóxico o el vehículo y el agua de mar, o el velo de Bacterias, Diatomeas y Protozoos que se deposita sobre la película de pintura (1, 2), puede afectar también la acción de la misma. Además se deben tener en cuenta otras variables en relación con el medio ma-

rino (salinidad, pH, temperatura, contenido de oxígeno del agua de mar, etc.), así como el movimiento del agua sobre el film de pintura, que también influye sobre el funcionamiento del mismo.

Nuestros estudios han sido realizados, como ya se ha explicado en otras publicaciones anteriores (5, 6), en un ambiente portuario, ya que es en los puertos donde se registran las incrustaciones con mayor intensidad. Esto se debe a la escasa turbulencia del agua, y al hecho de que las embarcaciones permanecen sin efectuar movimientos, lo que favorece la fijación de las larvas de la mayor parte de las especies incrustantes. Además, la contaminación del agua, dentro de ciertos límites, convierte a dichos ambientes en zonas de gran productividad, contribuyendo de esa manera a incrementar la biomasa bentónica.

La elección del puerto de Mar del Plata para la realización de estos estudios se debe al hecho de que se hallan representadas en el mismo las especies más importantes de organismos de fouling, abarcando el período de fijación de muchas de ellas aproximadamente nueve meses del año. Además se trata de uno de los puertos de mar importantes de la Argentina, tanto por su tráfico naviero, como por la existencia de una base naval de la Marina de Guerra y por el hecho de que en él se asienta la mayor parte de la flota pesquera.

ESPECIES INCRUSTANTES (FOULING) REGISTRADAS

Los estudios biológicos se efectuaron obteniendo muestras de organismos incrustantes, cuya fijación se realizó sobre paneles no tóxicos (acrílico arenado). Se utilizaron dos series de paneles: mensuales y acumulativos. Los paneles mensuales contenían los organismos fijados durante dicho período, y su estudio permitió tener una clara idea sobre los ciclos estacionales de fijación de las diversas especies. Los paneles acumulativos aportaron información sobre la evolución de las comunidades, es decir su sucesión, su interacción, su desarrollo, etc. (fig. 5) desde la iniciación

de la experiencia hasta el momento en que se efectuó la toma de muestra.

En la fig. 1 a 4 se ha graficado la fijación de las diferentes especies sobre los paneles mensuales en cuatro niveles, desde la superficie hasta 2,10 m de profundidad. Los ensayos sobre las pinturas se efectuaron en los niveles B (0,50 a 0,90 m), C(1,10 a 1,50 m) y D (1,70 a 2,10 m). Puede observarse que, con excepción de las Algas (Enteromorpha intestinalis, Ulva lactuca, Polysiphonia sp. y Ceramium sp.), para los restantes organismos no hay diferencias significativas en la fijación a las diferentes profundidades citadas.

Los organismos más importantes registrados en el puerto de Mar del Plata sobre los paneles mensuales y acumulativos (6, 7) son los siguientes:

ALGAS

Diatomeas: Amphora sp., Cocconeis sp., Grammatophora spp., Licmophora lyngbyei fa. elongata, Licmophora lyngbyei fa. abreviata, Licmophora lyngbyei fa. minor, Navicula spp., Nitzschia closterium, Nitzschia longissima, Pinnularia sp., Plagiogramma sp., Thalassiothrix nitzschiioides, Plagiogramma sp., Synedra affinis, Coscinodiscus sp., Melosira sulcata.

Cianofitas: Phormidium corium, Lyngbia lutea y Microcoleus tenerrimus.

Clorofitas: Cladophora sp., Enteromorpha intestinales, Ulva lactuca y Bryopsis plumosa.

Feofitas: Petalonia fascia y Ectocarpus confervoides.

Rodofitas: Bangia sp., Polysiphonia sp., Ceramium sp., porphira umbilicalis.

PROTOZOOS

Peridinium sp., Amoeba sp., Zoothamnium sp., Vor-

ticella sp., Euplotes sp., Frontonia., Trachelo-
nema sp., Lacrymaria sp. y Mesodinium sp.

CELENTERADOS

Tubularia crocea, Gonothyraea inornata, Obelia
angulosa y Actinaria.

NEMERTINOS

ROTIFEROS

NEMATODES

BRIOZOOS

Bugula sp., Bowerbankia gracilis, Membranipora sp.

MOLUSCOS

Pyrene paessleri, Eubranchus sp., Siphonaria lesso-
Buccinanops sp., Saxicava solida, Brachyodontes
rodriguezii y Mytilus platensis.

ANELIDOS

Eupomatus sp., Hydroides norvegica, Mercierella
enigmatica, Serpula vermicularis, Polydora cilia-
ta, Syllis robertianae, Dorvillea sp., Thelepus
sp., Halosydnella australis y Cirratulus cirratulus.

PIGNOGONIDA

Anoplodactylus sp.

CRUSTACEOS

Copépodos: Tisbe cf. furcata, Harpacticus sp.

Anfípodos: Caprella dilatata, Corophium sp.

Isópodos: Sphaeroma sp., Idothea baltica.

Cirripedios: Balanus amphitrite, Balanus trigonus
y Balanus sp.

Decápodos: Pachycheles haigae, Pelia rotunda, Pilumnoides hassleri, Plathyxantus crenulatus,
Cyrtograpsus angulatus y Cyrtograpsus altimanus.

TUNICADOS

Ciona intestinalis, Molgula robusta, Molgula manhattensis y Molgula occidentalis.

Como resultado de las observaciones realizadas, se llega a la conclusión de que el factor ecológico principal que regula el fouling en el puerto de Mar del Plata, al igual que en casi todas las zonas templadas, es la temperatura. Las temperaturas elevadas están directamente vinculadas con la fijación intensa, mientras que los meses fríos condicionan una fijación débil (6). Por otra parte hemos notado que las variaciones de temperatura entre dos años sucesivos han modificado sensiblemente los ciclos de fijación de muchas especies. Durante el ciclo 1967/68 se prolongó el período de fijación intensa debido a que la temperatura del mar se mantuvo a niveles elevados durante algunos meses de otoño e invierno. El mejor comportamiento de muchas pinturas, asociado al conocimiento de este hecho, permite valorar el aumento que se ha logrado en el poder antiincrustante de muchas de las formulaciones como consecuencia del ajuste de las composiciones.

En nuestra zona de estudios, la salinidad no es un factor limitante, ya que no experimenta variaciones significativas (6). Contrariamente a esto, en muchos puertos del mundo la salinidad controla marcadamente los ciclos de fijación debido a sus grandes variaciones anuales, por la conexión de dichos puertos con sistemas fluviales.

En el análisis cuantitativo general de las muestras obtenidas, se empleó una escala de abundancia relativa que incluye los siguientes grados: abundante (A), frecuente (F),

escasa (E) y rara (R). Dicha escala está representada en los gráficos (fig. 1 a 5) mediante trazos de distinto grosor, correspondiendo el más grueso a la fijación abundante y el más fino a raro. Si bien este método es rudimentario en las investigaciones del bentos, su uso está muy generalizado entre los especialistas que trabajan en fouling, por la extraordinaria densidad y diversidad de las muestras biológicas. Para nuestras estimaciones hemos utilizado también el material fotográfico obtenido en oportunidad de cada observación mensual, el cual ha sido analizado detalladamente, lo que facilita las estimaciones cuantitativas.

La colonización de los sustratos limpios se produce con cierta uniformidad. Las bacterias son los primeros colonizadores, y se fijan inmediatamente de sumergir dicho sustrato, llegando a concentraciones muy altas, del orden de 10^7 individuos por centímetro cuadrado. Estos valores pueden ser mucho más elevados en ambientes con mayor contaminación. Le suceden por una parte las Diatomeas, que por lo general logran fijarse luego de las 48 horas, alcanzando concentraciones de 10^4 individuos por centímetro cuadrado a los 10 días de iniciada la colonización. Esto último corresponde a los niveles superiores bien iluminados, reduciéndose la densidad a medida que aumenta la profundidad.

Los protozoos adquieren su mayor desarrollo algunos días después, llegando a los 20 días de la inmersión a alcanzar una densidad de 10^3 individuos por centímetro cuadrado para los Ciliados. En esta etapa suelen comenzar a colonizar el sustrato las Algas superiores. Todos los grupos citados, en conjunto, constituyen el llamado "slime film" o película inicial, que no es otra cosa que un velo gelatinoso de espesor variable y coloración oscura, que cubre en pocos días los sustratos sumergidos.

El film inicial juega un rol fundamental en la fijación de otras especies. Sin él les resultaría imposible prosperar, ya que el mismo produce no sólo una modificación favorable en las características del soporte, sino que muchas veces actúa como sustrato trófico, de acción fundamental para las especies que se suceden en la colonización. Esta película brinda las condiciones necesarias para la

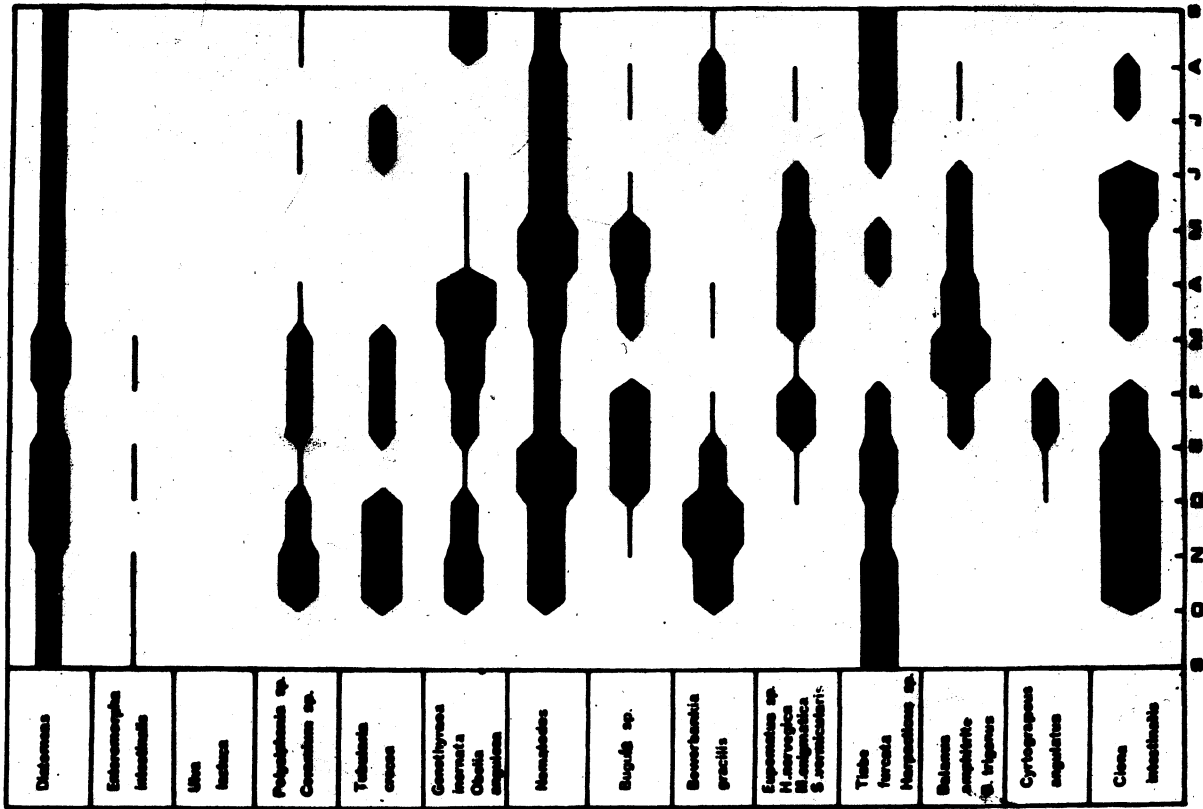


Fig. 3.- Nivel C, entre 1,10 y 1,50 m

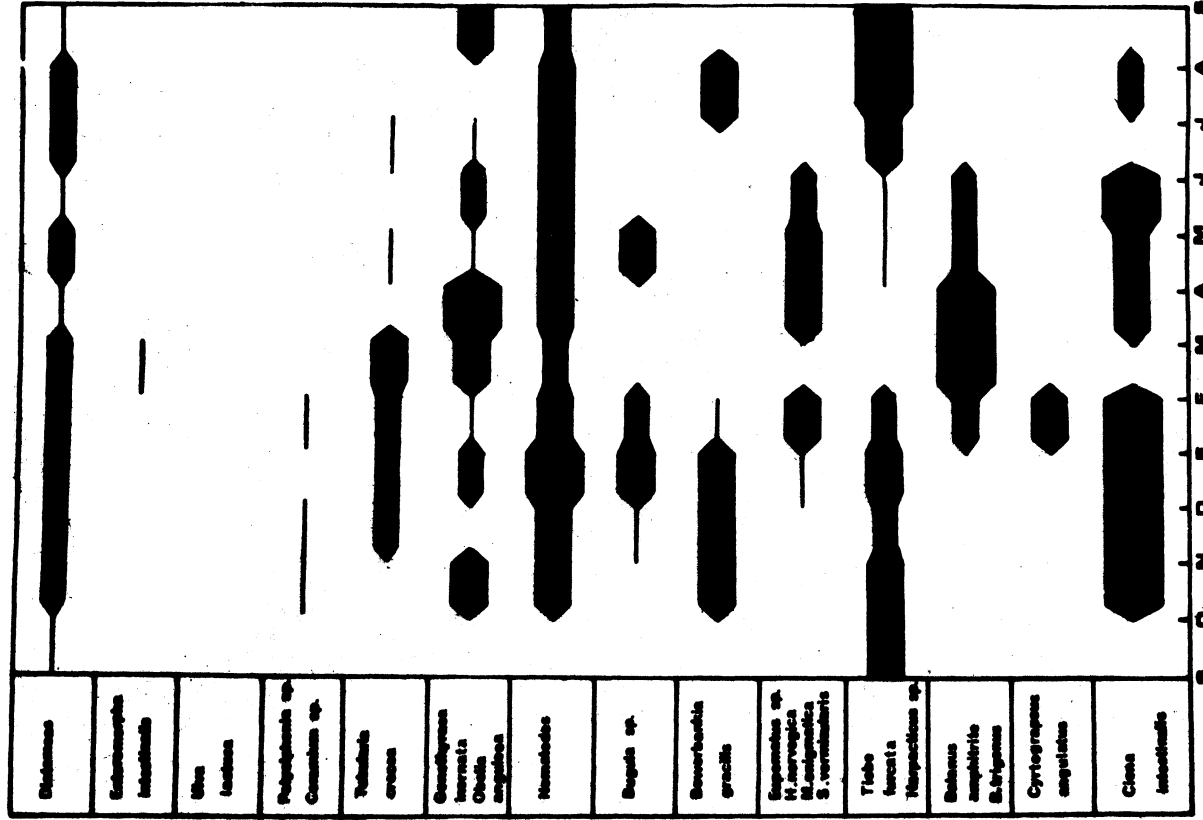


Fig. 4.- Nivel D, entre 1,70 y 2,10 m

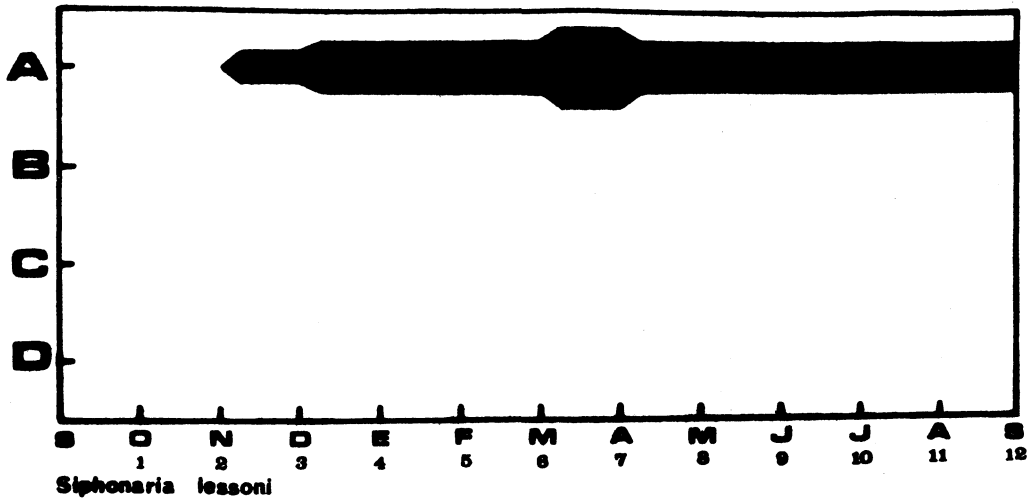
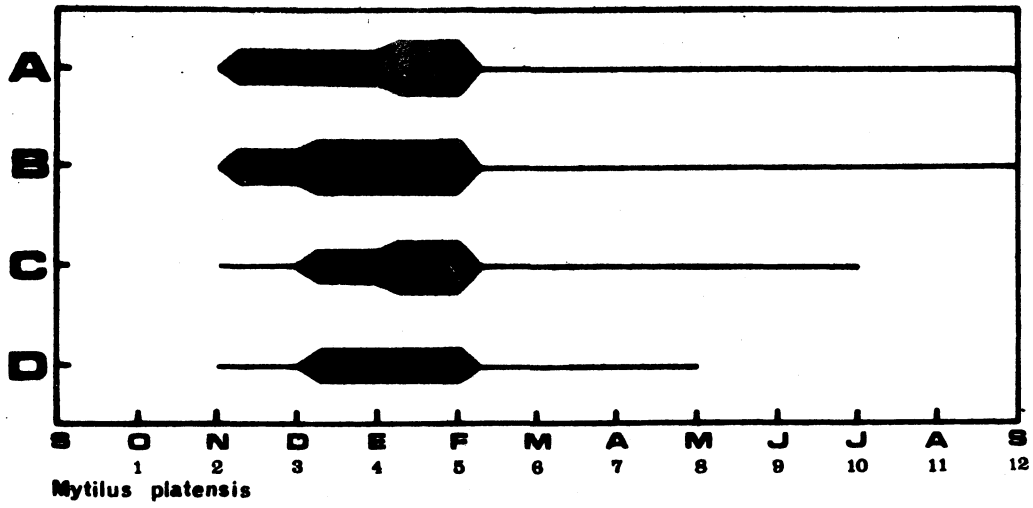
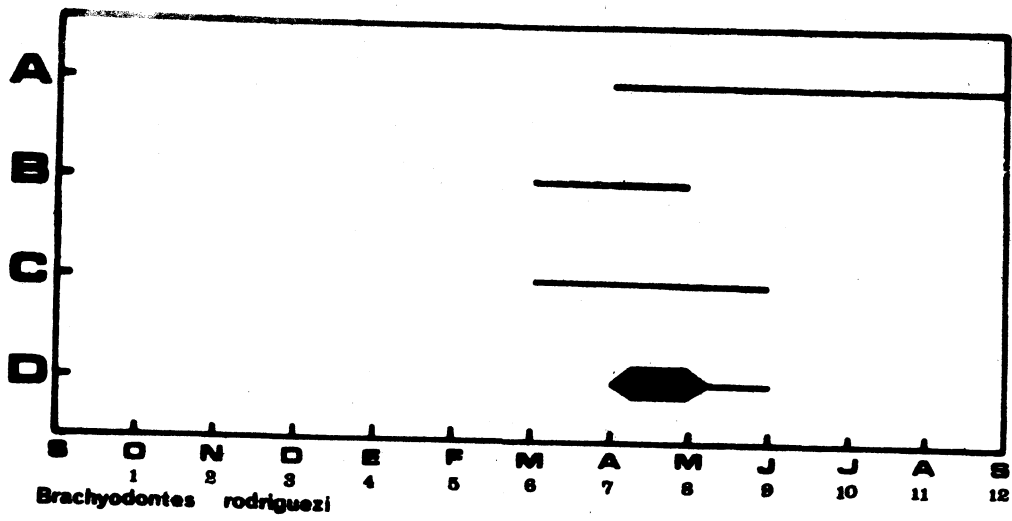


Fig. 5.- Fijación y evolución de tres especies típicas de los paneles acumulativos

adhesión y encierra un alto valor alimenticio para muchas especies, no sólo por los organismos que la constituyen sino también por el alto porcentaje de detrito orgánico que es capaz de retener.

Otras especies que integran estas comunidades necesitan para su desarrollo no sólo la película inicial, sino también la presencia de formas mayores, constituyendo así asociaciones con cierto grado de evolución. De ahí que hayamos registrado que muchas especies como Sphaeroma sp., idothea baltica, Pilumnoides hassleri, Pachycheles haigae, Mytilus platensis, Brachydontes rodriguezii y otras especies de Moluscos, sólo pueden prosperar en los paneles acumulativos y nunca están presentes en los paneles mensuales donde la comunidad no ha alcanzado aún la madurez respectiva.

Consideramos que el proceso del fouling es una verdadera sucesión ecológica, si bien con características especiales, ya que los ciclos estacionales, la rapidez en la colonización de los sustratos y el posterior desarrollo de los organismos incrustantes, hacen difícil, cuando no imposible, el reconocimiento de todas las etapas de la sucesión. Evidentemente resulta dificultoso determinar una verdadera sucesión ecológica si no se realizan estudios suficientemente prolongados y con observaciones periódicas muy próximas.

FORMULACIONES DE PINTURAS ANTIFOULING ESTUDIADAS

Las primeras experiencias con formulaciones antiincrustantes (ciclo setiembre 1966/67), permitieron establecer algunas de las características que debían poseer dichas pinturas para prevenir la fijación de fouling, durante el lapso de un año, en las condiciones ambientales del puerto de Mar del Plata (1, 6). Se determinó la influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo, llegándose a la conclusión de que ambas variables, pero especialmente esta última, tienen una influencia decisiva sobre el comportamiento

de las pinturas antiincrustantes,

Con referencia a los tóxicos, en las pinturas a base de colofonia, la mezcla constituida por óxido cuproso y arseniato mercurioso ($\text{Cu}_2\text{O}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3$) permitió obtener paneles totalmente exentos de fouling al cabo del periodo mencionado. Una formulación con óxido cuproso sólo mostró mínima fijación en igual lapso. Esto indicó la posibilidad de que este tóxico, con un vehículo mejor ajustado en cuanto a su solubilidad, podría también llegar a proporcionar paneles sin fijación.

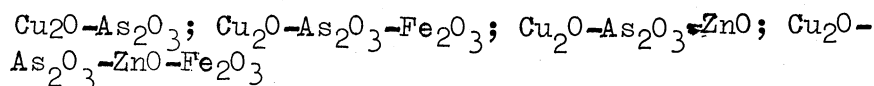
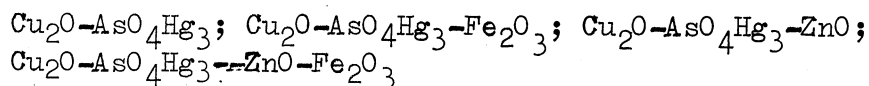
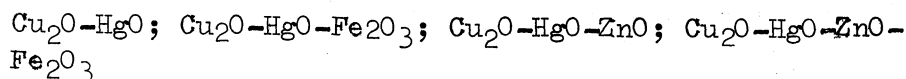
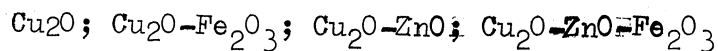
En las pinturas vinílicas, el mejor comportamiento había sido obtenido con una muestra a base de TBTO (tri-butyl-tin-oxide). En formulaciones elaboradas con óxido cuproso, con óxido cuproso-óxido de mercurio y con óxido cuproso-anhidrido arsenioso se observaron trazas de fijación. Esto, unido al hecho de que la pintura con óxido cuproso-arseniato mercurioso resultó incrustada, indicó que también en estas pinturas vinílicas era necesario efectuar pequeños ajustes en la solubilidad del vehículo, para incrementar su poder anti-fouling.

En base a los mencionados resultados, se programó esta segunda serie de experiencias, también de un año de duración, con el objeto de obtener mayor información acerca de cómo influye el contenido de tóxico de las pinturas, y de cómo actúa la relación tóxico/inerte sobre el poder antiincrustante. Como tercera variable se volvió a estudiar, esta vez sobre mayor número de muestras, la influencia del tiempo de molienda del óxido cuproso. Las solubilidades de los vehículos, tanto para las pinturas oleoresinosas como para las vinílicas, se ajustaron de acuerdo con muestra experiencia anterior.

Se formularon:

a) Pinturas a base de colofonia (oleoresinosas, vehículo soluble), empleando como plastificante un barniz de resina fenólica modificada, standoil de lino y aceite de tung (relación colofonia/barniz 4,5/1). La serie correspondiente a cada tóxico estuvo integrada por cuatro pinturas, una con tóxico como único pigmento, y otras tres a las que se incorporó un inerte (óxido férrico artificial, rojo), de manera

de obtener las relaciones tóxico/inerte 4/1, 2/1 y 1/1, en peso. Desde el punto de vista de las relaciones indicadas, el óxido de cinc está considerado entre los tóxicos. Las distintas series de pinturas estaban pigmentadas de la siguiente manera:



La relación pigmento/vehículo en estas pinturas es de 1/0,45 (en peso).

Como agente mateante se empleó estearato de aluminio.

El detalle de las respectivas formulaciones se indica en las tablas I a IV.

b) Pinturas vinílicas (modificadas con colofonia, vehículo soluble). Se emplearon como tóxicos, óxido cuproso y mezclas del mismo con óxido de mercurio, con arseniato mercurioso y con anhídrido arsenioso. Para dos de las pigmentaciones (Cu_2O y $\text{Cu}_2\text{O}-\text{HgO}$) se consideró además la influencia del inerte (tabla V), utilizando también para dicho fin óxido férrico. El vehículo de estas pinturas se formuló con una mezcla de partes iguales de resina vinílica VYHH (copolímero de cloruro-acetato de polivinilo, Union Carbide, USA) y de colofonia, empleando como plastificante fosfato de tricresilo. La relación pigmento/vehículo es, en todos los casos, 1/0,225 (en peso) y la relación resina vinílica/plastificante 4/1.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras se prepararon con un molino de laboratorio.

rio, dispersando los pigmentos en los vehiculos, con adición de disolventes y diluyentes (volumen de cada muestra, 250 ml). Se empleó como tiempo de molienda, para el óxido cuproso, 3 horas, y para los restantes componentes 24 horas. Algunas de las muestras, lo que se indica en las tablas respectivas, se prepararon por duplicado, con 24 horas de molienda para la totalidad de los componentes.

Igual que en experiencias anteriores (1), las pinturas fueron aplicadas a pincel (2 manos, espesor entre 100 y 120 micrones para las oleoresinosas, y entre 80 y 100 micrones para las vinílicas). Se utilizaron paneles de acero doble decapado, arenados, y protegidos con un pretratamiento de wash-primer vinílico y tres manos de pinturas anticorrosivas de características adecuadas.

Los mencionados paneles fueron sumergidos 24 horas después de aplicada la segunda mano de pintura antiincrustante, y permanecieron expuestos en las condiciones ambientales del puerto de Mar del Plata (5, 6, 7, 8), en la balsa experimental del LEMIT, durante un año, desde el 1º de octubre de 1967 hasta el 15 de setiembre de 1968.

Las muestras fueron observadas y fotografiadas cada dos meses, y el grado de fijación de fouling se estableció de acuerdo con la escala ya conocida (1): 0 (sin fijación), 1 (raro), 2 (escaso), 3 (frecuente), 4 (abundante) y 5 (totalmente incrustado). El empleo de referencias fotográficas reduce al mínimo la influencia del observador.

RESULTADOS OBTENIDOS

Los valores de fijación registrados al cabo de 12 meses, para la totalidad de las pinturas ensayadas, se presenta en las tablas VI y VII. En el gráfico de la fig. 6 hemos incluido solamente los valores correspondientes a las muestras con tres horas de molienda para el óxido cuproso. En dicho gráfico, la línea vertical punteada indica el límite de fijación que hemos admitido para que una pintura

TABLA I

Formulaciones a base de óxido cuproso (por ciento en peso)

	201	202	203	204	205	206	207	208
Cu ₂ O.....	47,8	38,3	31,9	23,9	43,4	34,5	28,6	21,5
ZnO.....	--	--	--	--	4,4	3,8	3,2	2,4
Fe ₂ O ₃	--	9,6	16,0	23,9	--	9,6	16,0	23,9
Estearato de aluminio.....	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia.....	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1
Vehículo.....	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Disolventes.....	26,3	26,2	26,2	26,3	26,3	26,2	26,3	26,3
Relación tóxico/inerte.....	--	4/1	2/1	1/1	--	4/1	2/1	1/1

Todas las pinturas de esta serie se prepararon por duplicado, con 3 y con 24 horas de molienda para el óxido cuproso.

TABLA II

Formulaciones a base de óxido cuproso y óxido de mercurio (por ciento en peso)

	209	210	211	212	213	214	215	216
Cu ₂ O.....	36,7	29,4	24,6	18,4	33,4	29,4	24,6	18,4
HgO.....	11,1	8,9	7,3	5,5	10,0	9,0	7,3	5,5
ZnO.....	--	--	--	--	4,4	3,7	3,2	2,4
Fe ₂ O ₃	--	9,6	16,0	23,9	--	5,7	12,8	21,5
Estearato de aluminio.....	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia.....	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1
Vehículo.....	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Disolventes.....	26,3	26,2	26,2	26,3	26,3	26,3	26,2	26,3
Relación tóxico/inerte.....	--	4/1	2/1	1/1	--	4/1	2/1	1/1

Las pinturas 209 a 212 se prepararon por duplicado, con 3 y con 24 horas de molienda para el óxido cuproso.

TABLA III

Formulaciones a base de óxido cuproso y arseniato mercurioso (por ciento en peso)

	217	218	219	220	221	222	223	224
Cu ₂ O.....	36,7	29,4	24,6	18,4	33,4	29,4	24,6	18,4
AsO ₄ Hg ₃	11,1	8,9	7,3	5,5	10,0	8,9	7,3	5,5
ZnO.....	--	--	--	--	4,4	3,8	3,2	2,4
Fe ₂ O ₃	--	9,6	16,0	23,9	--	5,7	12,8	21,5
Estearato de aluminio.....	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia.....	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1
Vehículo.....	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Disolventes.....	26,3	26,2	26,2	26,3	26,3	26,3	26,2	26,3
Relación tóxico/inerte.....	--	4/1	2/1	1/1	--	4/1	2/1	1/1

Las pinturas 217 a 224 se prepararon por duplicado, con 3 y con 24 horas de molienda para el óxido cuproso.

TABLA IV

Formulaciones a base de óxido cuproso y anhídrido arsenioso
(por ciento en peso)

	225	226	227	228	229	230	231	232
Cu ₂ O.....	26,7	29,4	24,6	18,4	33,4	29,4	24,6	18,4
As ₂ O ₃	11,1	8,9	7,3	5,5	10,0	8,9	7,3	5,5
ZnO.....	--	--	--	--	4,4	3,8	3,2	2,4
Fe ₂ O ₃	--	9,6	16,0	23,9	--	5,7	12,8	21,5
Estearato de aluminio.....	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia.....	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1
Vehículo.....	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Disolventes.....	26,3	26,2	26,2	26,3	26,3	26,3	26,2	26,3
Relación tóxico/inerte....	--	4/1	2/1	1/1	--	4/1	2/1	1/1

Las pinturas 225 a 232 se prepararon por duplicado, con 3 y con 24 horas de molienda para el óxido cuproso.

TABLA V

Formulaciones de pinturas vinílicas (por ciento en peso)

	V-317	V-321	V-322	V-323	V-324	V-325
Cu ₂ O.....	60,0	30,0	50,0	50,0	50,0	50,0
HgO.....	--	10,0	10,0	--	--	--
AsO ₄ Hg ₃	--	--	--	10,0	--	--
As ₂ O ₃	--	--	--	--	10,0	--
Fe ₂ O ₃	--	20,0	--	--	--	10,0
Colofonia.....	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Resina VYHH.....	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Fosfato de tricresilo.....	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
MIBK.....	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
Tolueno.....	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0

Todas las pinturas vinílicas se prepararon con 3 horas de molienda para el óxido cuproso.

sea considerada como de comportamiento satisfactorio, de acuerdo con el criterio establecido en la norma IRAM 1 185 (9).

Los resultados obtenidos en las pinturas a base de colofonia indican, en principio, que la incorporación de cantidades crecientes de óxido férrico al pigmento de dichas pinturas tiene influencia sobre el poder antiincrustante de las mismas, el que se reduce a medida que aumenta la producción de inerte.

En cinco de las ocho mezclas de tóxicos estudiadas se observa tal tendencia. Es el caso de las formulaciones con $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{HgO}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{HgO}-\text{ZnO}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3$ y $\text{Cu}_2\text{O}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3-\text{ZnO}$. Las figuras 8, 9, 10 y 11, que corresponden a los respectivos paneles, muestran claramente lo expuesto,

Todas las pinturas elaboradas a base de óxido cuproso como único tóxico (fig. 7) aparecen con una fijación de fouling variable entre 0-1 y 2. En este caso particular no se cumple lo observado con las restantes muestras, ya que el menor grado de fijación corresponde a la relación tóxico/inerte 4/1 (0-1). La muestra con tóxico sólo (fijación 2) presenta fundamentalmente incrustación en los bordes del panel, por lo que se estima que una modificación del vehículo podría conducir a obtener paneles completamente limpios.

En las pinturas con $\text{Cu}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_3$ y $\text{Cu}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ no ha podido determinarse cuál es la influencia del inerte, por cuanto todas las formulaciones muestran malas características antiincrustantes.

Se ha establecido, para estas pinturas oleoresinosas, que el tiempo de molienda del óxido cuproso tiene una influencia decisiva sobre el poder antifouling. Examinando los valores de la tabla VI, observamos que todas las muestras con 24 horas de preparación en el molino presentan máxima fijación (4-5 ó 5).

Los mejores resultados han sido logrados nuevamente con las formulaciones a base de óxido cuproso-arseniato. Solamente una pintura con óxido cuproso y otra con óxido cuproso-óxido de mercurio-óxido de cinc proporcionan una protección comparable.

En la tabla VIII hemos registrado los valores obtenidos en las observaciones bimestrales efectuadas a lo largo del año de experiencias.

En las pinturas vinílicas (tabla VII y fig. 12), todas las muestras que fueron formuladas exclusivamente con pigmentos tóxicos, aparecen sin fijación. El ajuste realizado en las formulación del vehículo con el objeto de aumentar ligeramente la solubilidad de la película en agua de mar, ha permitido mejorar la performance de estas pinturas con respecto al ciclo anterior (1966/67), a pesar del incremento observado en el período de fijación de fouling. Nuevas experiencias actualmente en desarrollo persiguen como objetivo fundamental establecer cuál es el tiempo máximo de protección que pueden brindar estas pinturas.

Este aspecto, unido a la utilización de nuevos tóxicos, permitirá tener un panorama más completo con referencia a la eficacia de estos materiales.

La utilización de inerte en las pinturas vinílicas proporciona resultados contradictorios, aunque debemos hacer notar que no se ha hecho un estudio sistemático de esta variable, sino que sólo se han preparado dos muestras, y ambas con distinta proporción de óxido férrico. En la formulación con $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (relación 5/1) se observa fijación 2 (fig. 13); en el caso de la mezcla $\text{Cu}_2\text{O}-\text{HgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (relación tóxico/inerte 2/1), a pesar de la mayor proporción de óxido férrico, no hay fijación. Esto no concuerda evidentemente con lo expuesto por Partington (10) y por van Londen (11) en sus trabajos, en el sentido de que la incorporación de inerte en las pinturas vinílicas reduce el poder antiincrustante al anular el efecto de contacto continuo entre las partículas de tóxico.

Desde otro punto de vista, si analizamos el comportamiento de la totalidad de las formulaciones estudiadas (muestras con 3 h de molienda del óxido cuproso), considerando solamente su eficiencia, encontramos con que se cumplen la norma IRAM 1 185 (fijación máxima 1), 14 pinturas. Además, en otras 10 muestras, formuladas con diferentes tóxicos (tabla VIII), que presentan una densidad de fouling entre 1-2 y 2, la fijación ocurre por zonas.

En estas pinturas puede pensarse además que el fenómeno de fijación puede tener lugar por agotamiento del film. Por la acción de disolución que ejerce el agua de mar, podrían aparecer áreas con diferente grado de toxicidad, y de ahí el hecho observado de que los organismos que se fijan aparecen agrupados en áreas de reducidas dimensiones, o en los bordes de los paneles, donde el efecto de desgaste o de disolución sería mayor.

En un trabajo muy reciente, de Wolf (12) hace resaltar el hecho de que muchas veces en la preparación de los paneles no se logra un film de espesor uniforme. Diferencias de toxicidad podrían atribuirse a dichas diferencias de espesor, ya que en las zonas más delgadas la pintura se agotará antes que en las restantes. En consecuencia, en un mismo film de pintura, podría haber diferencias de leaching rate de un lugar a otro de la superficie, originadas por distintas circunstancias, pero que entrarían a jugar luego de un tiempo apreciable de inmersión.

Se trata en consecuencia de un grupo de formulaciones cuyo estudio debe ser continuado, ya sea modificando las proporciones o el tipo de tóxico, o aumentando la solubilidad de la película.

Concordamos con el autor citado en último término, en el sentido de que el valor protector de una pintura antifouling está asociado con la posibilidad de evitar la presencia de áreas no tóxicas aisladas en un casco, ya que aún una fijación pequeña de incrustaciones tiene una influencia negativa sobre la velocidad y sobre el consumo de combustible. Es por ello que en una publicación anterior (2) hemos hecho notar la validez del principio de "todo o nada" que sustentan muchos investigadores. Tan pronto como cualquier clase de organismos aparece sobre las placas o sobre las carenas, el mecanismo antiincrustante evidencia su falla. Las pinturas en esas condiciones no pueden ser consideradas, ya que es sólo cuestión de tiempo que las especies fijadas se desarrollen suficientemente y creen un impedimento para el desplazamiento.

Un tercer grupo de formulaciones (12 muestras) presentó valores de fijación superiores a 2. Considerando los

resultados de las observaciones bimestrales consignados en la tabla VIII, llegamos a la conclusión de que todas esas pinturas fracasan prácticamente desde el momento inicial: 5 de las muestras tienen fijación 2 o mayor a los 4 meses, y 11 deben ser descartadas al completarse el período de fouling de fijación intensa, es decir a los seis meses de inmersión.

En todas estas pinturas, la falla debe atribuirse no al agotamiento del film sino al hecho de que el tóxico ha quedado bloqueado en el interior del mismo, sin poder ejercer su acción sobre los organismos incrustantes presentes en el medio de estudio.

CONCLUSIONES

1º) Las experiencias que se presentan permiten ratificar resultados obtenidos con anterioridad, en el sentido de que es posible lograr pinturas antiincrustantes capaces de evitar en forma total la fijación de organismos incrustantes, en las condiciones ambientales del puerto de Mar del Plata, durante un período mínimo de 12 meses. Esta es la exigencia que establecen las normas argentinas (IRAM) y los armadores de nuestro país. Dicho lapso corresponde a los períodos usuales de carenado.

2º) Pinturas antifouling eficientes pueden ser formuladas tanto con vehículo oleoresinoso (colofonia plastificada con barniz fenólico) como con vehículo vinílico (resina vinílica-colofonia-plastificante).

3º) En las formulaciones oleoresinosas, las pinturas a base de óxido cuproso-arseniato mercurioso, con o sin óxido de cinc, se revelan nuevamente como las más eficaces. Se han logrado pinturas con óxido cuproso sólo, y con óxido cuproso-óxido de mercurio, que tienen también buen poder tóxico.

4º) La incorporación de cantidades crecientes de óxido férrico al pigmento de las pinturas a base de colofonia, para un vehículo de la composición y de las características

T A B L A V I

FIJACION DE FOULING (12 MESES) EN LAS PINTURAS OLEORESINOSAS

Tóxicos	Tiempo molienda Cu ₂ O (h)	Relación tóxico/inerte			
		---	4/1	2/1	1/1
Cu ₂ O.....	3	2	0-1	1	2
Cu ₂ O-ZnO.....	3	1-2	2	*	5
Cu ₂ O-HgO.....	3	1-2	2	*	5
Cu ₂ O-HgO-ZnO.....	3	0	1-2	2-3	3-4
Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	3	0	0	0	2
Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃ -ZnO.....	3	0	0	0-1	2
Cu ₂ O-As ₂ O ₃	3	2-3	5	5	5
Cu ₂ O-As ₂ O ₃ -ZnO.....	3	5	5	5	5
Cu ₂ O.....	24	4-5	4-5	5	5
Cu ₂ O-ZnO.....	24	4-5	3	2-3	4-5
Cu ₂ O-HgO.....	24	5	5	5	4-5
Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	24	3	4	5	5
Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃ -ZnO.....	24	3-4	4	4-5	4-5
Cu ₂ O-As ₂ O ₃	24	5	5	5	5
Cu ₂ O-As ₂ O ₃ -ZnO.....	24	5	5	5	5

* No se calificaron por haberse perdido el panel.

T A B L A V I I

FIJACION DE FOULING (12 MESES) EN LAS PINTURAS VINILICAS

Tóxicos	Relación tóxico/inerte		
	Sin inerte	5/1	2/1
Cu ₂ O.....	0	-	-
Cu ₂ O-HgO.....	0	-	-
Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	0	-	-
Cu ₂ O-As ₂ O ₃	0	-	-
Cu ₂ O-Fe ₂ O ₃	-	2	-
Cu ₂ O-HgO-Fe ₂ O ₃	-	-	0

Fijación de fouling: 0 Panel sin fijación
 1 Raro
 2 Escaso
 3 Frecuente
 4 Abundante
 5 Totalmente incrustado

Pin- turas	Tóxico	Tóxico/ inerte	Grado de fijación					
			0	1	2	3	4	5
Oleoresinosas	Cu ₂ O	--- 4/1 2/1 1/1						
	Cu ₂ O-ZnO	--- 4/1 1/1						
	Cu ₂ O-HgO	--- 4/1 1/1						
	Cu ₂ O-HgO-ZnO	--- 4/1 2/1 1/1						
	Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	--- 4/1 2/1 1/1						
	Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃ -ZnO	--- 4/1 2/1 1/1						
	Cu ₂ O-As ₂ O ₃	--- 4/1 2/1 1/1						
	Cu ₂ O-As ₂ O ₃ -ZnO	--- 4/1 2/1 1/1						
Vinílicas	Cu ₂ O	---						
	Cu ₂ O-Fe ₂ O ₃	5/1						
	Cu ₂ O-HgO	---						
	Cu ₂ O-HgO-Fe ₂ O ₃	2/1						
	Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	---						
	Cu ₂ O-As ₂ O ₃	---						

IRAM 1185

Fig. 6.- Grado de fijación de organismos incrustantes sobre los paneles de las diferentes formulaciones ensayadas (Puerto de Mar del Plata, octubre 1967/68)

T A B L A V I I I

OBSERVACION BIMESTRAL DEL FOULING FIJADO SOBRE LAS PINTURAS

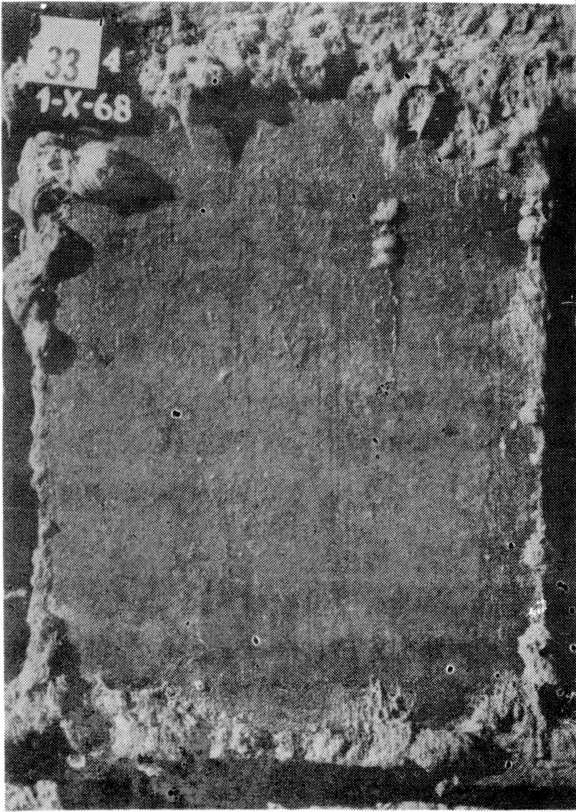
(Mar del Plata, octubre 1967/68)

Tipo	Tóxicos	Relac. T/I	Meses						
			2	4	6	8	10	12	
OLEORESINOSAS	Cu ₂ O	---	0	0-1	1	1	1-2	2	*
		4/1	0	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	
		2/1	0	0-1	0-1	1	1	1	
		1/1	0	1-2	1-2	2	2	2	
	Cu ₂ O-ZnO	---	0	1	1	1	1-2	1-2	
		4/1	0	1	1-2	2	2	2	
		2/1	1	2	2	-	-	-	
	Cu ₂ O-HgO	---	0	1	1	1	1-2	1-2	
4/1		0	1	1-2	2	2	2		
2/1		1	2	2	-	-	-		
Cu ₂ O-HgO-ZnO	---	0	0	0	0	0	0	*	
	4/1	0	0	0-1	1	1	1-2		
	2/1	0	0	0-1	1-2	2	2-3		
Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	---	0	0	0	0	0	0	**	
	4/1	0	0	0	0	0	0		
	2/1	0	0	0	0	0	0		
Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃ -ZnO	---	0	0	0	0	0	0	**	
	4/1	0	0	0	0	0-1	0-1		
	2/1	0	0	0	0-1	0-1	1		
Cu ₂ O-As ₂ O ₃	---	0	0	2	2-3	2-3	2-3		
	4/1	0	0-1	3-4	5	5	5		
	2/1	0	2	3-4	5	5	5		
Cu ₂ O-As ₂ O ₃ -ZnO	---	0	1-2	2-3	2-3	3-4	5		
	4/1	0	1-2	3-4	4-5	5	5		
	2/1	0	2	5	5	5	5		
VINILICAS	Cu ₂ O-HgO-Fe ₂ O ₃	---	0	0	0	0	0	0	**
		4/1	0	0	0	0	0	0	
		2/1	0	0	0	0	0	0	
VINILICAS	Cu ₂ O-As ₂ O ₃	---	0	0	0	0	0	0	**
		4/1	0	0	0	0	0	0	
		2/1	0	0	0	0	0	0	
VINILICAS	Cu ₂ O-As ₂ O ₃ -ZnO	---	0	0-1	1-2	2	2	2	**
		4/1	0	0-1	1-2	2	2	2	
		2/1	0	0	0	0	0	0	

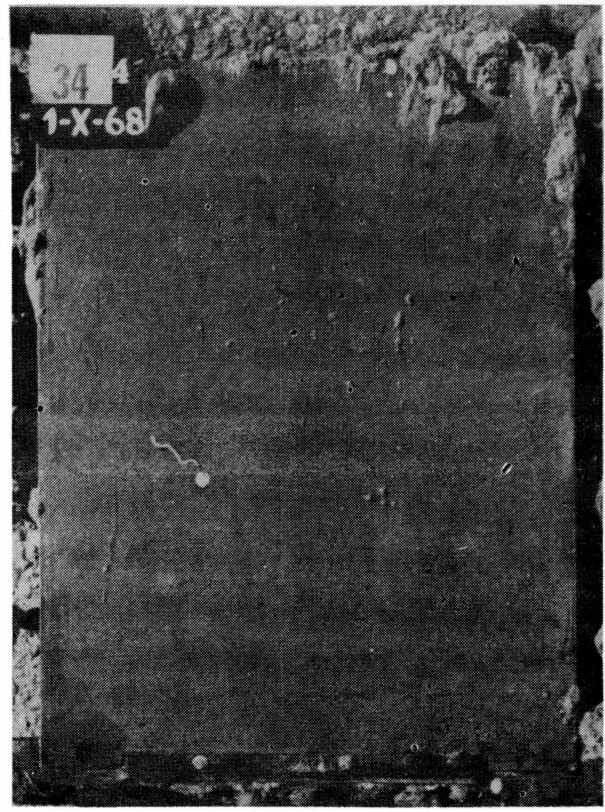
Todas las muestras cuyos resultados se presentan en este cuadro han sido preparadas con 3 horas de molienda para el óxido cuproso. Las marcadas con asterisco cumplen el ensayo en balsa de un año de duración (IRAM 1110).

Fig. 7.- Influencia de la incorporación de cantidades crecientes de inerte en formulaciones a base de colofonia (tóxico, óxido cuproso):

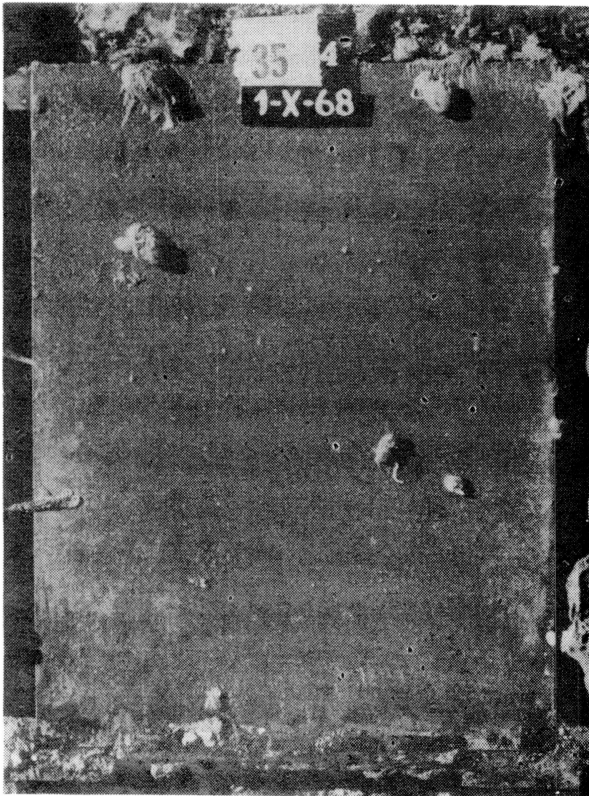
- A Tóxico sólo: fijación 2
- B Tóxico/inerte 4/1: fijación 0-1
- C Tóxico/inerte 2/1: fijación 1
- D Tóxico/inerte 1/1: fijación 2



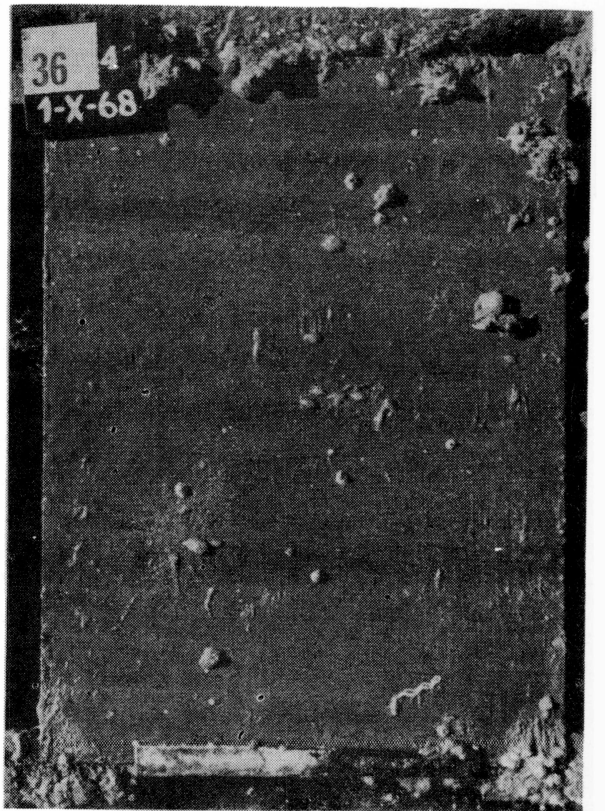
A



B



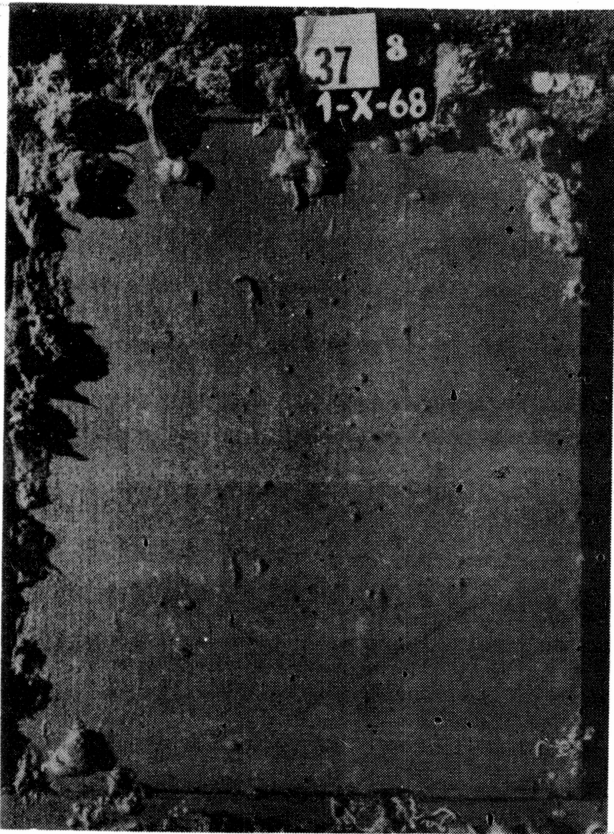
C



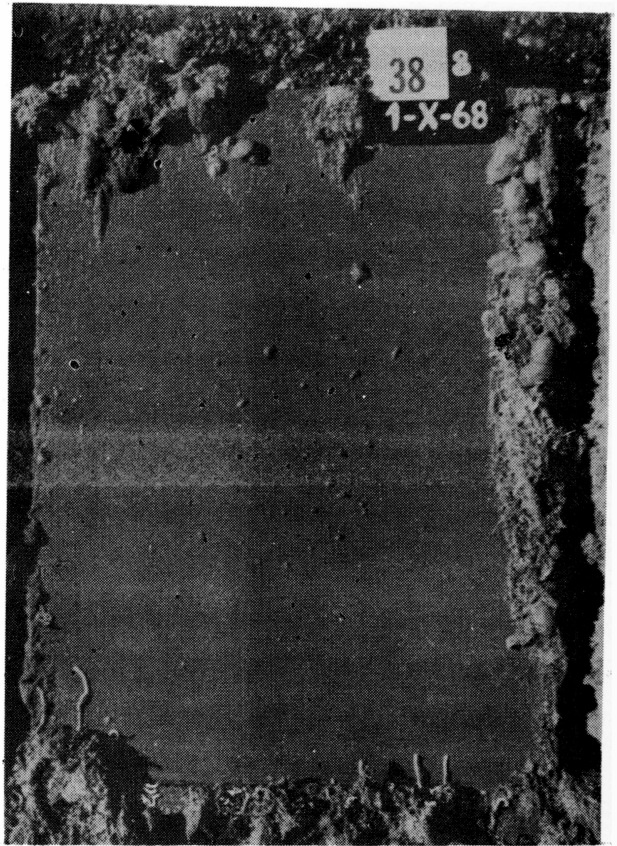
D

Fig. 8.- Influencia de la incorporación de cantidades crecientes de inerte en formulaciones a base de colofonia (tóxico, óxido cuproso-óxido de cinc):

- A Tóxico sólo: fijación 1-2
- B Tóxico/inerte 4/1: fijación 2
- C Tóxico/inerte 1/1: fijación 5



A



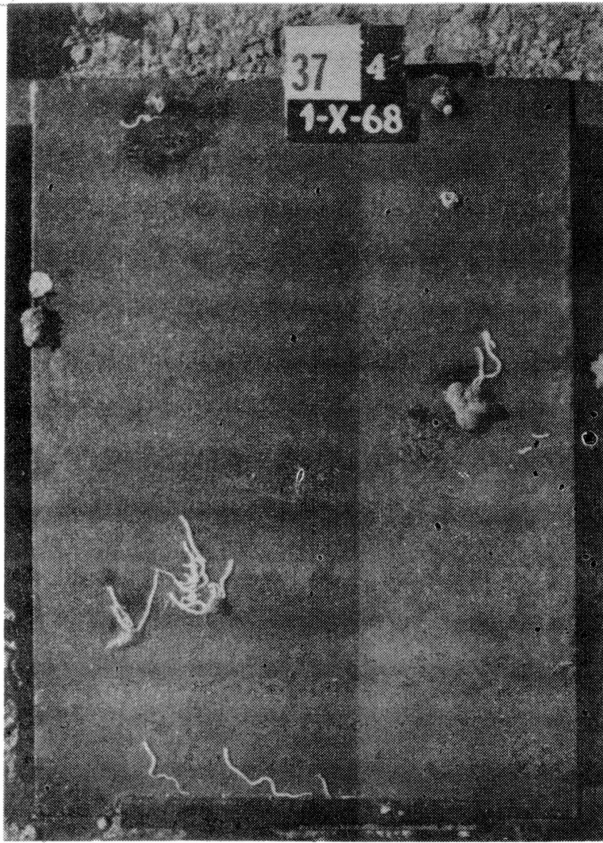
B



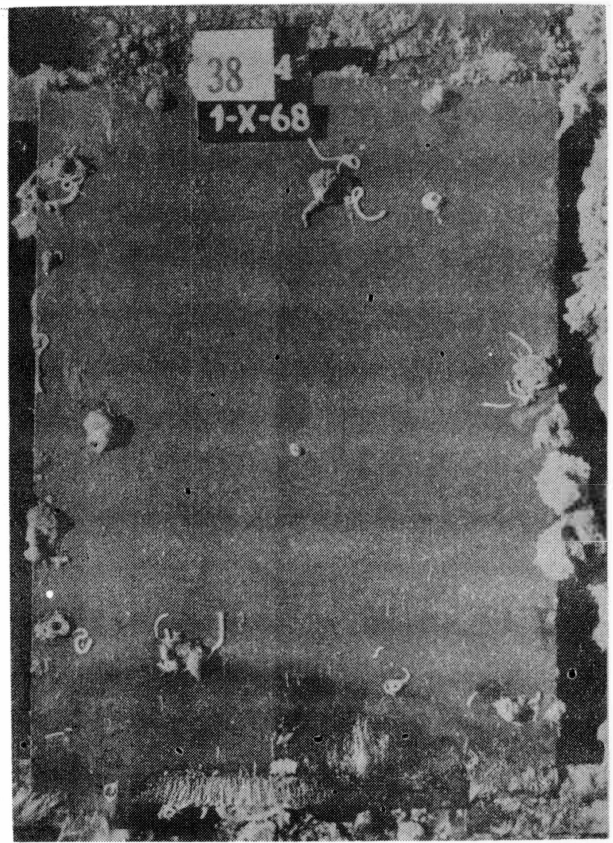
C

Fig. 9.- Influencia de la incorporación de cantidades crecientes de inerte en formulaciones a base de colofonia (tóxico, óxido cuproso-óxido de mercurio):

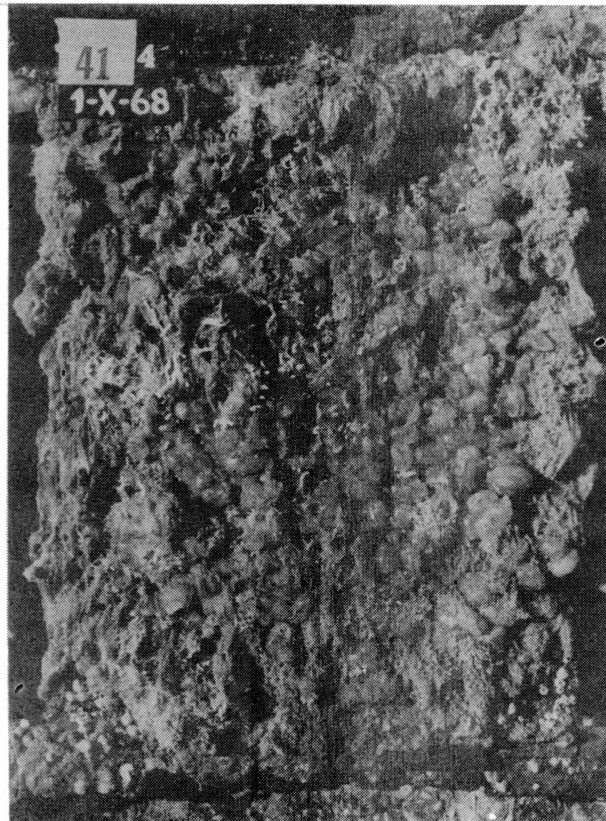
- A Tóxico sólo: fijación 1-2
- B Tóxico/inerte 4/1: fijación 2
- C Tóxico/inerte 1/1: fijación 5



A



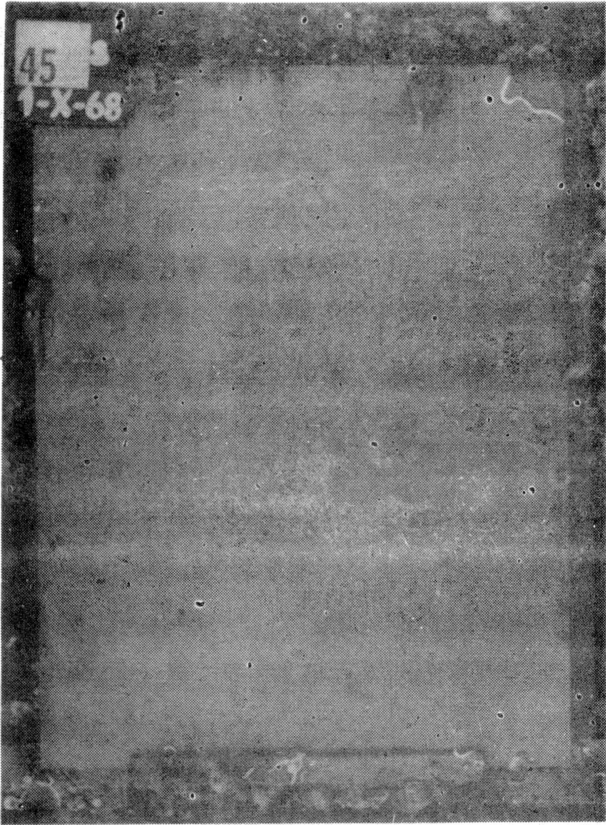
B



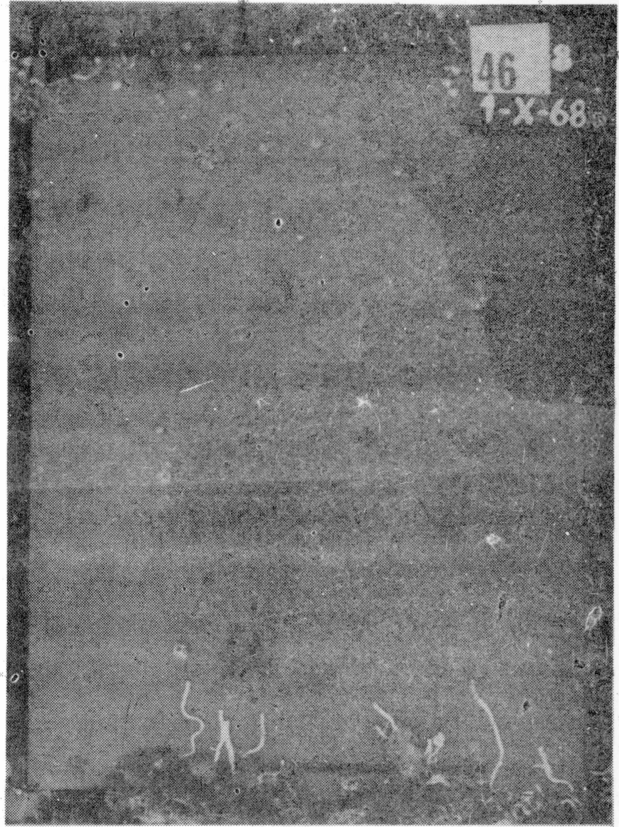
C

Fig. 10.- Influencia de la incorporación de cantidades crecientes de inerte en formulaciones a base de colofonia (tóxico, óxido cuproso-óxido de mercurio-óxido de cinc):

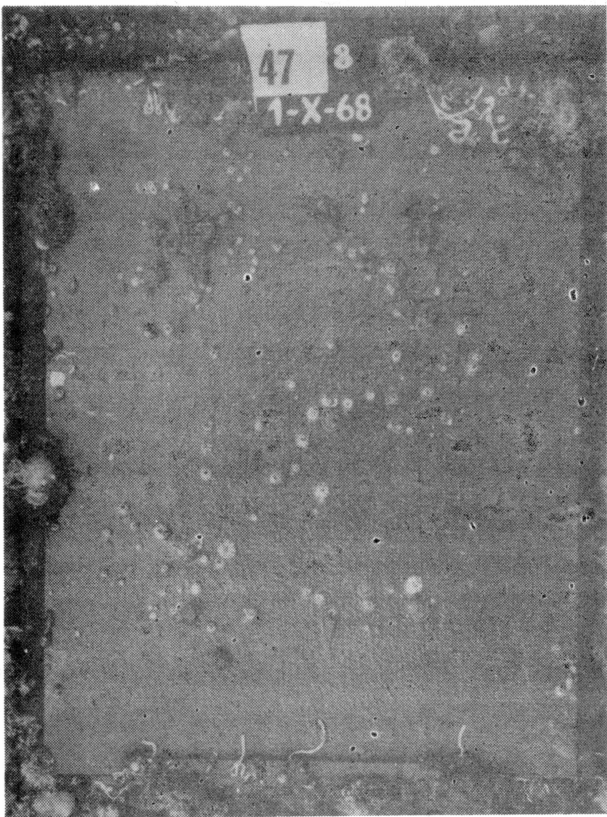
- A Tóxico sólo: fijación 0
- B Tóxico/inerte 4/1: fijación 1-2
- C Tóxico/inerte 2/1: fijación 2-3
- D Tóxico/inerte 1/1: fijación 3-4



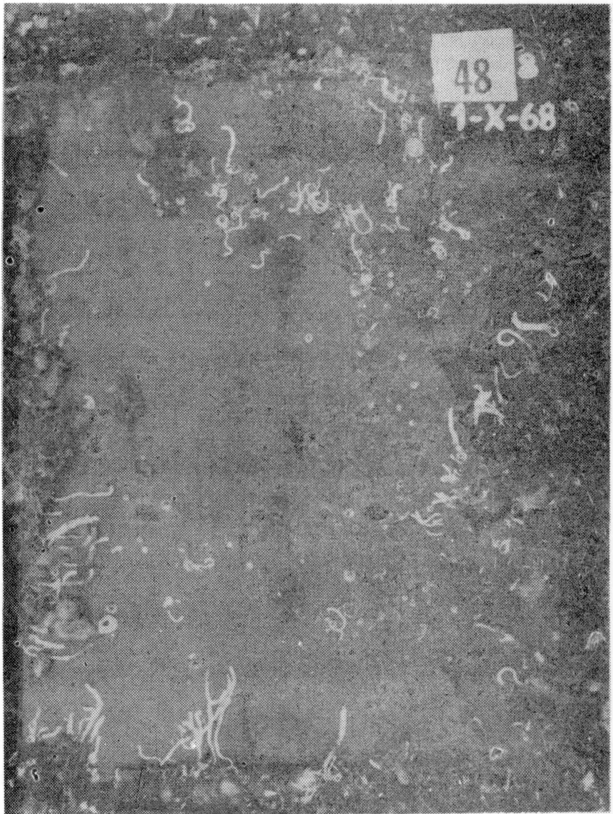
A



B



C



D

Fig. 11.- Influencia de la incorporación de cantidades crecientes de inerte en formulaciones a base de colofonia:

Tóxico óxido cuproso-arseniato mercurioso:

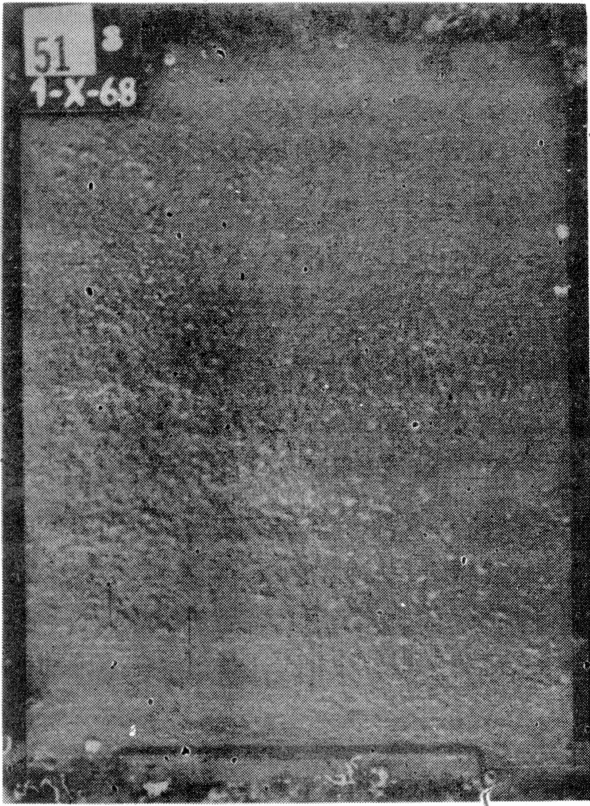
A Tóxico/inerte 4/1: fijación 0

B Tóxico/inerte 1/1: fijación 2

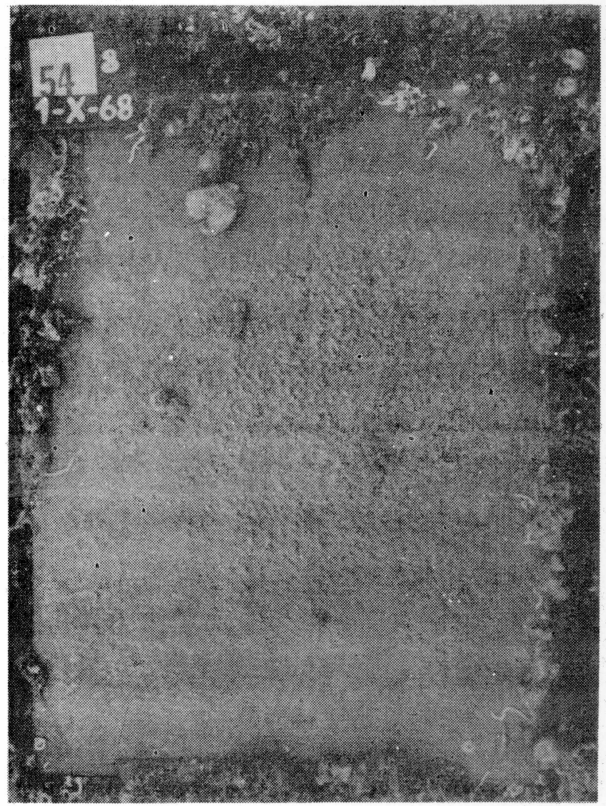
Tóxico óxido cuproso-arseniato mercurioso-óxido de cinc:

C Tóxico/inerte 4/1: fijación 0

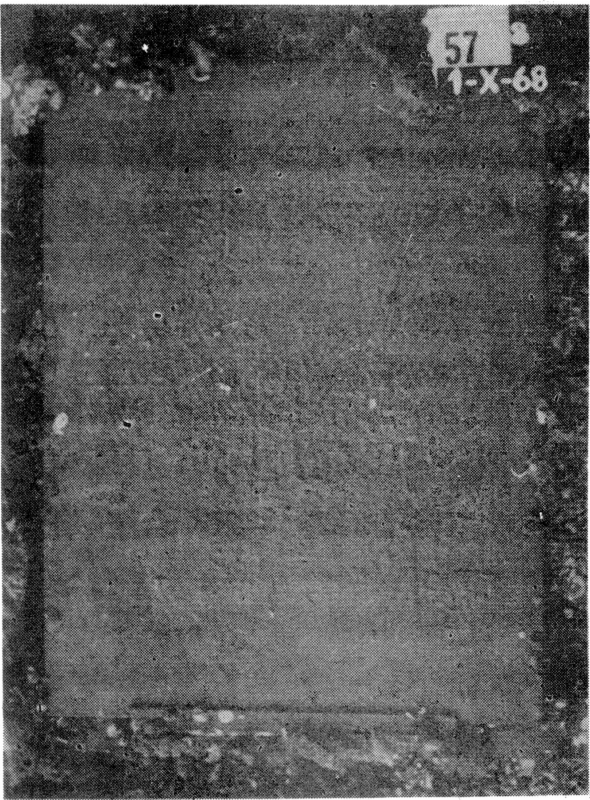
D Tóxico/inerte 1/1: fijación 2



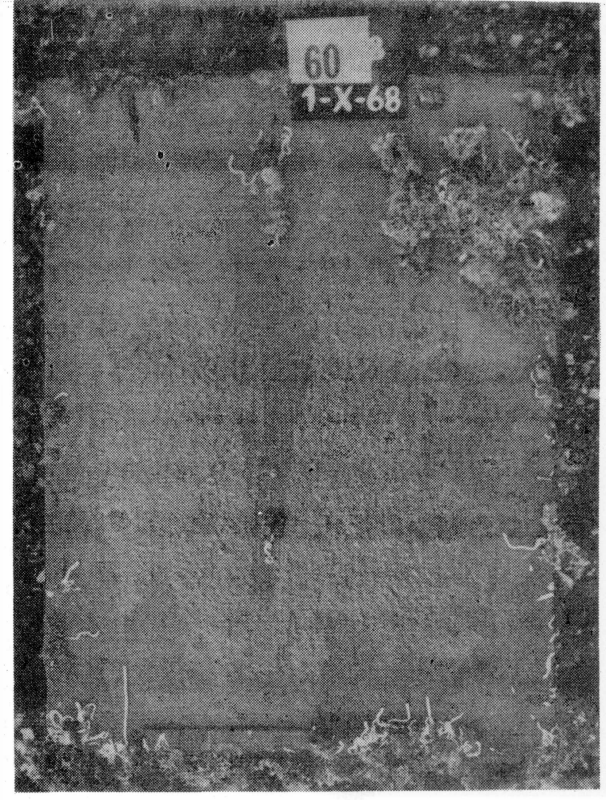
A



B



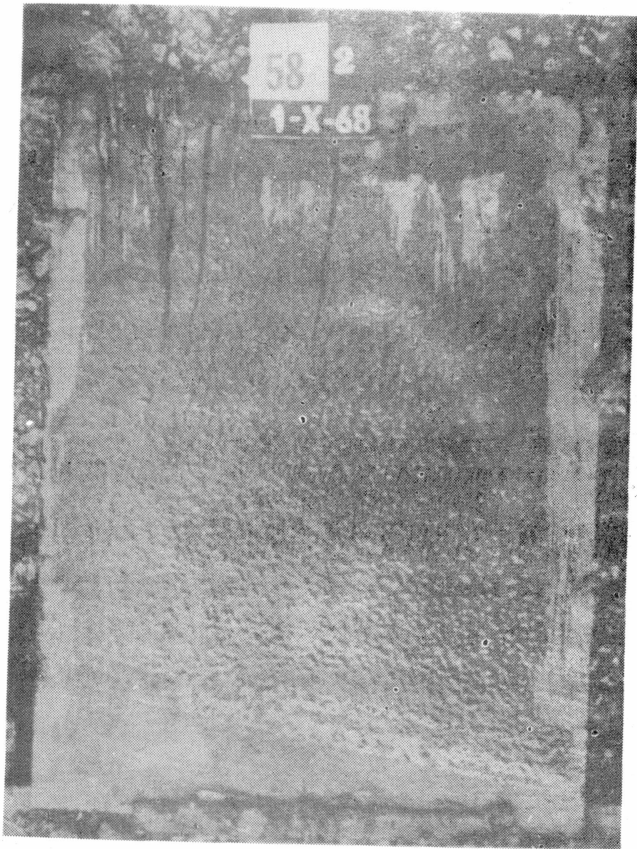
C



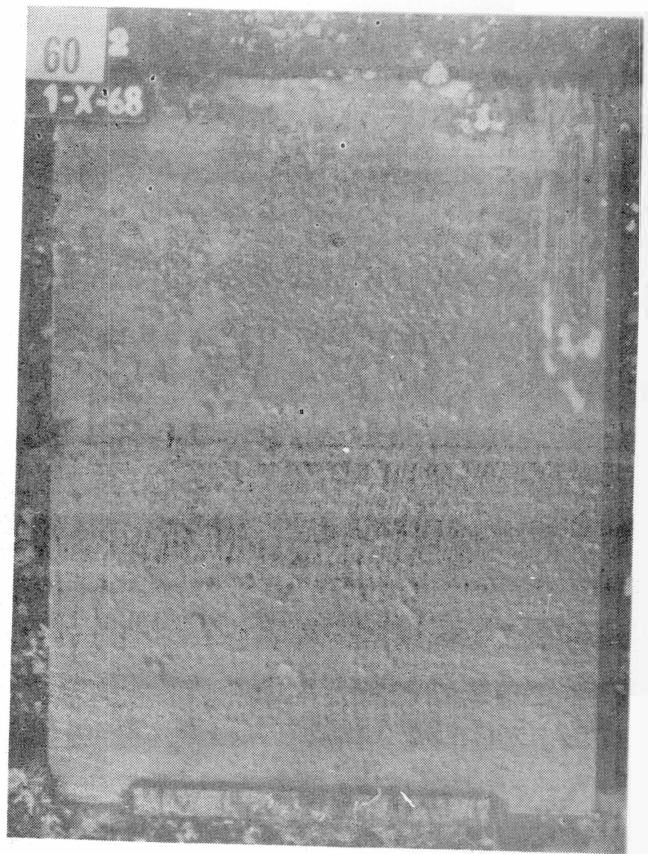
D

Fig. 12.- Pinturas vinílicas con diferentes tóxicos:

- A Oxido cuproso: fijación 0
- B Oxido cuproso-óxido de mercurio: fijación 0
- C Oxido cuproso-arseniato mercurioso: fijación 0
- D Oxido cuproso-anhidrido arsenioso: fijación 0



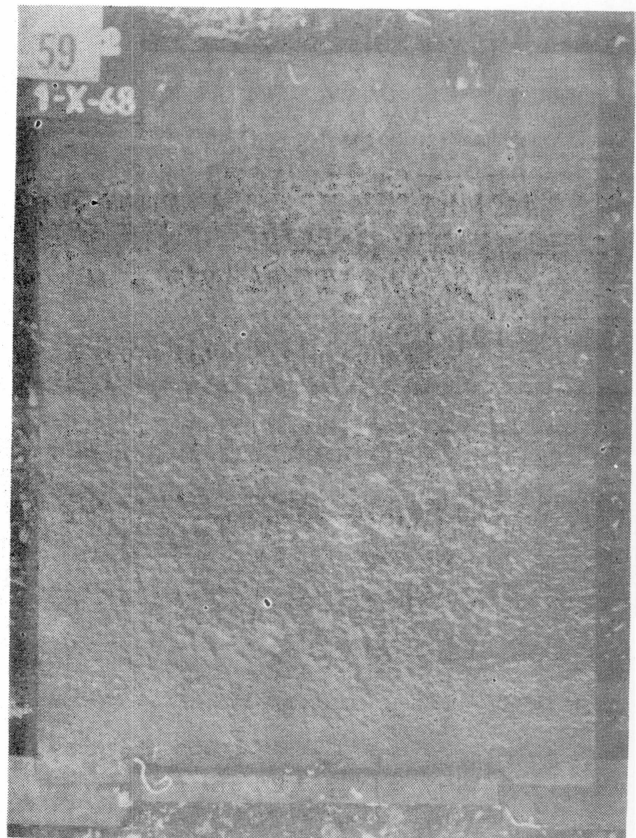
A



B



C



D

Fig. 13.- Influencia de la incorporación de inerte en pinturas vinílicas:

- A Oxido cuproso-óxido de mercurio-óxido férrico: fijación 0
- B Oxido cuproso-óxido férrico: fijación 2



A



B

de solubilidad del utilizado, tiene influencia sobre el poder antiincrustante de las mismas, el que se reduce a medida que aumenta la proporción de inerte.

5°) Para este tipo de pinturas, el poder antifouling de las muestras resulta mayor cuando el óxido cuproso se dispersa durante 3 horas en el molino, comparativamente con muestras de 24 horas de molienda.

6°) En las formulaciones vinílicas, la totalidad de los tóxicos o de las mezclas utilizadas, previenen la fijación de fouling durante 12 meses. El agregado de inerte a dos de las formulaciones proporciona resultados contradictorios.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Rascio V. y Caparari J. J.- Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. I, Influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo. *Industria y Química*, 1968, 26, nº 3, 170/77; *Peintures, Pigments, Vernis*, en prensa.
- 2.- Rascio V.- Pinturas Antifouling. *NAVITECNIA*, 1968, XXII, nº 4, 120/24 (julio-agosto) y nº 5, 145/50 (setiembre-octubre).
- 3.- Rascio V.- El problema de la corrosión submarina y de las incrustaciones biológicas (fouling) en carenas de barcos. *NAVITECNIA*, 1967, XXI, nº 2, 281/88 (marzo-abril).
- 4.- Wisely B.- *Nature*, 193, 543, (1962); 203, 1132, (1964).
- 5.- Bastida R. O.- Preliminary notes of the marine fouling at the port of Mar del Plata (Argentina). *Compte rendu*, 2nd. International Congress on Marine Fouling and Corrosion, Athens, Greece, september 1968 (en prensa).
- 6.- Bastida R. O.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. 1a. parte: Fijación sobre paneles mensuales. *LEMIT*, serie II, 1968.

- 7.- Bastida R. O.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. 2a. parte: Fijación sobre paneles acumulativos. LEMIT, serie II, 1968 (en prensa).
- 8.- Bastida R. O.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1967/68. Inédito.
- 9.- IRAM 1 185.- Método de ensayo en balsa de pinturas para carena y faja de flotación. Buenos Aires, setiembre 1967.
- 10.- Partington A.- Antifouling compositions. Paint Technology, march 1964.
- 11.- Van Londen A. M.- The mode of action of antifouling paints. Verfinstituut TNO, Teport 62 C, october 1964.
- 12.- de Wolf P.- The problem of quality in antifouling. J.O. C.C.A., 51, 944/960, (1968).

Nota.- Este trabajo ha sido realizado con subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Una comunicación sobre el mismo fué presentada al IX Simposio sobre Alterabilidad de Materiales, La Plata, noviembre de 1969.

**PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA
PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS**

II. Sistemas oleoresinosos y vinílicos para línea de flotación

Dr. Vicente J.D. Rascio

Ing. Quím. Juan J. Caprari

SERIE II, n^o 146

INTRODUCCION

La presente comunicación se refiere a los resultados obtenidos en un ensayo en balsa de un año de duración (1967/68), sobre sistemas constituidos por pinturas anticorrosivas de fondo para uso marino, de diferente composición, con terminación de pinturas para línea de flotación. Se han empleado para las formulaciones diferentes pigmentos y vehículos, a base estos últimos de barnices oleoresinosos (resinas fenólicas y caucho clorado) y copolímeros vinílicos. Estas formulaciones constituyen una puesta a punto de las estudiadas en un trabajo anterior (1).

El ensayo en balsa, como ha quedado establecido en numerosas experiencias realizadas tanto en nuestro país como en el extranjero, ha demostrado constituir una prueba eficiente para determinar el comportamiento anticorrosivo de las formulaciones para cascos de barcos (underwater systems). Si bien no se reproducen exactamente, desde el punto de vista corrosión, las condiciones existentes sobre una carena, constituye una experiencia más completa que la que puede lograrse en el laboratorio, por cuanto no sólo involucra la acción del electrolito sobre el film, sino también la de los organismos incrustantes del medio marino (2, 3).

Si bien los problemas relativos a la protección del casco varían para los diferentes tipos de barcos, la zona de línea de flotación o de franja variable está expuesta a condiciones de extrema exigencia en casi todos los casos. Dentro de los factores que pueden afectar el comportamiento de las pinturas en dicho nivel, podemos citar los siguientes (4):

a) Presencia del agua de mar, electrolito que favorece el desarrollo de procesos de corrosión entre metales disímiles o entre áreas disímiles de un mismo metal.

b) Presencia de zonas de aireación diferencial, lo que acelera también los procesos citados (5, 6).

c) Exposición alternada al calor solar y al frío del agua de mar, y además a la acción de la luz ultravioleta, factores que provocan el deterioro del film.

d) Acciones galvánicas localizadas, principalmente en la zona de popa y en el timón; cuando hay protección catódica adicional, hay que considerar también la acción sobre el film de los productos de reacción de los procesos electro-líticos que se generan, y en particular del álcali producido en los cátodos.

e) Acción de productos contaminantes disueltos o en suspensión (7) en el agua de los puertos (ácidos o álcalis, materia orgánica, petróleo y derivados, aceites, grasas, etc.).

f) Acción abrasiva o de deterioro por choque, durante las maniobras que realiza el barco en el puerto, o acción de abrasión, en la zona de proa, durante la navegación.

Todos estos factores justifican las permanentes investigaciones que se realizan sobre el tema, y el interés que el mismo suscita. Más de 60 comunicaciones sobre diferentes aspectos del problema, presentadas al 2nd. International Congress on Marine Fouling and Corrosion (Atenas, 1968) indican la permanente atención generada a nivel internacional.

Resumiendo, un sistema para línea de flotación deberá reunir las condiciones siguientes:

a) Elevada impermeabilidad, a fin de evitar la corrosión del metal por el electrolito (acción del sistema como barrera o del fondo como inhibidor de la corrosión) (6).

b) Elevada dureza, con el fin de resistir los efectos de choque o de abrasión, o la acción de algunos organismos que deterioran el film (Balanus, Serpúlidos, etc.).

c) Elevada resistencia a la intemperie.

d) Apreciable resistencia a agentes químicos (ácidos o álcalis diluidos) y a disolventes y derivados de petróleo.

Estas condiciones deberán ser tenidas en cuenta en la preparación de especificaciones para estos materiales, a fin de establecer exigencias adecuadas, y en la selección de

las materias primas a utilizar en las formulaciones (6, 8).

No debe dejarse de lado además el hecho de que el número de manos de pintura (espesor de película) y el tiempo de secado son factores que inciden sobre los resultados.

PARTE EXPERIMENTAL

Las experiencias fueron realizadas en la balsa experimental del LEMIT (1), fondeada en el puerto de Mar del Plata, entre el 1º de octubre de 1967 y el 10 de setiembre de 1968 (354 días).

El registro de las condiciones hidrológicas y biológicas se realizó paralelamente (9).

Paneles de ensayo: se emplearon paneles de acero doble decapado, de 50 por 30 cm, arenados a blanco previo a la aplicación del sistema de pintado previsto.

Pretratamiento: se ensayaron comparativamente series de paneles con arenado y con arenado-pretratamiento de wash-primer vinílico, formulado este último en base a la especificación de los EE.UU. de Norteamérica, Navy Sp. MIL-C-15328 A, Form. 117 que se indica en la tabla I. La influencia de este wash-primer sobre el poder pasivante del sistema ha sido ya establecido en trabajos anteriores (1, 6, 8, 10). Las presentes experiencias buscan confirmar aquellos resultados.

TABLA I

Composición del wash-primer vinílico (pretratamiento)

(por ciento en peso)

Parte A;

Resina de polivinilbutiral (Mowital B-60 H).....	7,2
Tetroxicromato de cinc (cromato básico con bajo contenido de sales solubles).....	6,9

Silicato de magnesio (Asbestine 3 X).....	1,1
Negro de humo	trazas
Alcohol butílico normal.....	16,1
Isopropanol.....	48,7

Parte B:

Acido fosfórico 85 %	3,6
Agua	3,2
Isopropanol	13,2

Tiempo de mantenimiento de las características, después de mezcladas las partes A y B: 6 a 8 horas.

Características de la resina de polivinil-butiral:

Grupo vinilo, %	54,4
Grupo butiral, %	38,3
Grupo acetato, %	0,3
Grupo hidroxilo, %	7,0

Esquema de pintado:

Para las pinturas oleoresinosas, se ensayaron los siguientes esquemas:

A	B
Arenado, sin pretratamiento	Arenado, wash-primer vinílico
2 manos pintura anticorrosiva (50-80 micrones)	3 manos pintura anticorrosiva (75-120 micrones)
1 mano pintura línea de flo-tación, colorada o negra (35 micrones)	2 manos pintura línea de flo-tación, colorada o negra (50-60 micrones)
Espesor total: 85-115 micrones	Espesor total: 125-180 micrones

Las pinturas vinílicas se ensayaron de acuerdo con el esquema

C

Arenado, wash-primer vinílico
3 manos pintura anticorrosiva
(45-55 micrones)

3 manos pintura línea de flotación
(40-60 micrones)
Espesor total: 85-115 micrones

Pinturas anticorrosivas tipo oleoresinoso:

Se ensayaron dos composiciones de pigmento. Una concordante con las especificaciones del BISRA (11), constituida por:

Sulfato dibásico de plomo	40 %
Aluminio tipo no "leafing"	20 %
Oxido férrico artificial	20 %
Barita	20 %

y otra de acuerdo con lo establecido en la Norma IRAM 1 110 (12), a base de:

Cromato básico de cinc	40 %
Oxido férrico artificial	40 %
Oxido de cinc	10 %
Barita	10 %

Los vehículos oleoresinosos utilizados se indican en la tabla II. El procesamiento de los diferentes barnices se realizó de acuerdo con las instrucciones suministradas por el fabricante de las resinas (1).

La composición de las pinturas anticorrosivas oleoresinosas figura en la tabla III.

Pinturas anticorrosivas vinílicas

Se formularon tres pinturas, a base de minio, aluminio y tetroxicromato de cinc, respectivamente, empleando como vehículo (8) un copolímero de cloruro-acetato de polivinilo (resina VAGH, Union Carbide), plastificado con fosfato de tricresilo y disuelto en una mezcla de metil-isobutil-cetona y tolueno. Las composiciones se indican en la tabla IV.

Pinturas oleoresinosas para línea de flotación

Se utilizaron dos pinturas, una colorada y otra negra, por ser dichos colores los utilizados normalmente por los armadores de nuestro país y por la Marina de Guerra, respectivamente. De acuerdo con experiencias anteriores(1), que demostraron la conveniencia de emplear un vehículo de elevada resistencia electrolítica, se utilizó para tal fin un barniz fenólico al que se incorporó caucho clorado en las proporciones que se indican en la tabla V. Estas pinturas fueron ensayadas como terminación sobre los diferentes fondos anticorrosivos oleoresinosos.

Pinturas vinílicas para línea de flotación

Se prepararon tres pinturas a base de resina vinílica VYHH (Unión Carbide), colores colorado, negro y aluminio (tabla VI). Cada una de ellas fue ensayada con los diferentes anticorrosivos vinílicos ya mencionados.

RESULTADOS OBTENIDOS

La Norma IRAM 1 185 (párrafos G-24/26) (15), establece el criterio a aplicar para juzgar el comportamiento de los sistemas de línea de flotación en un ensayo en balsa.

Teniendo en cuenta que los paneles están expuestos simultáneamente al aire (zona emergida) y al agua (zona sumergida), considera separadamente el comportamiento del sistema de pintura en ambos casos.

Establece una calificación máxima de 5 para cada una de las propiedades que se enumeran más abajo; un factor, adecuado a la importancia de cada falla, multiplicado por aquél valor, da el puntaje máximo a asignar:

	Calificación máxima	Factor	Puntaje máximo
a) <u>Parte emergida:</u>			
Cambio de color	5	1	5
Ampollado.....	5	2	10
Cuarateado.....	5	1	5
Desprendimiento de película	5	3	15
Oxidación	5	7	35
b) <u>Parte sumergida:</u>			
Desprendimiento de pe- lícula (5 cm vecinos línea flotación)....	5	1	5
Ampollado y cuarateado (5cm vecinos línea flotación).....	5	1	5
Oxidación (totalidad parte sumergida)....	5	4	20

En cada caso, 5 corresponde a la ausencia de la falla mencionada; de presentarse la misma, el puntaje citado se reduce proporcionalmente.

La estimación se realiza visualmente. Es conveniente, con el objeto de evitar errores de apreciación por los diferentes criterios de los operadores, utilizar en la comparación fotografías tipo. En el LEMIT se está preparando con dicho objeto, una escala de grados de oxidación, confeccionada en base a registros realizados sobre paneles sometidos a ensayo durante periodos de un año (14).

La calificación de las pinturas se realiza de la siguiente manera:

Excelente.....	No menos de 97 puntos
Muy bueno.....	Entre 91 y 96 puntos
Bueno.....	Entre 80 y 90 puntos
Regular.....	Entre 70 y 79 puntos
Malo.....	Menos de 70 puntos

Teniendo en cuenta la importancia de lograr un buen

comportamiento tanto en la parte emergida como en la sumergida, la norma establece que la pintura debe reunir, no sólo un mínimo de 80 puntos en total, sino además:

a) No haber merecido 0 puntos en ninguna calificación parcial; y

b) Reunir no menos de 55 puntos en la parte emergida y de 25 puntos en la sumergida. En caso de no cumplirse este último requisito, la calificación no podrá ser mayor de regular, al margen del puntaje obtenido.

Examinaremos separadamente los resultados obtenidos sobre los sistemas de tipo oleoresinoso y sobre los sistemas vinílicos.

Sistemas oleoresinosos

Si se consideran los resultados presentados en las tablas VII y VIII, observamos que las pinturas anticorrosivas oleoresinosas pueden clasificarse en tres grupos:

a) Las muestras que no cumplen los requisitos enunciados, cualquiera sea la condición de la superficie metálica (paneles con o sin pretratamiento). Son las muestras A-6 y A-11, con ambas pinturas de terminación, y B-6 y C-11, con pintura de línea colorada (el panel correspondiente a la pintura C-6 se perdió durante la realización de la experiencia).

b) Las pinturas que satisfacen el ensayo sólo cuando son aplicadas sobre pretratamiento de wash-primer vinílico: B-6, con pintura de terminación negra; B-11, C-6, D-6, D-11 y E-11 con ambas (colorada y negra); y G-6, sólo con negra.

c) Las pinturas de buen poder protector en las dos condiciones de experimentación (sobre chapa arenada y sobre chapa arenada con pretratamiento): E-6, F-6, F-11 y G-11 con las dos pinturas de terminación; G-6, H-11 e I-11 con pintura colorada. Es necesario aclarar que en el caso de las dos últimas pinturas no se prepararon paneles con pintura de línea color negro, dada la escasa cantidad de fondo anticorrosivo con que se contaba.

TABLA III

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS OLEOSINOSAS (% en peso)

	A-6	B-6	C-6	D-6	E-6	F-6	G-6	
Sulfato básico de plomo.....	18,5	18,5	18,5	3,5	17,6	16,7	16,2	
Aluminio no "leafing".....	9,3	9,3	9,3	9,3	8,8	8,4	8,1	
Oxido férrico.....	9,3	9,3	9,3	9,3	8,8	8,4	8,1	
Barita.....	9,3	9,3	9,3	9,3	8,7	8,4	8,1	
Barniz (sólidos).....	27,6	26,8	26,7	27,0	29,4	26,2	27,4	
Disolventes y diluyentes.....	26,0	26,8	26,9	26,6	26,7	31,9	32,1	
Relación P/V.....	1/0,59	1/0,58	1/0,58	1/0,58	1/0,66	1/0,62	1/0,62	
	A-11	B-11	C-11	D-11	E-11	F-11	G-11	H-11
								I-11
Oxido férrico.....	19,6	19,6	18,9	18,0	17,2	17,2	16,8	17,4
Cromato básico de cinc.....	19,6	19,6	18,9	18,0	17,2	17,2	16,8	17,4
Oxido de cinc.....	4,8	4,9	4,7	6,0	4,3	4,3	4,2	5,5
Barita.....	4,8	4,9	4,7	6,0	4,3	4,3	4,2	5,5
Fstearato de aluminio.....	2,7	2,0	2,7	2,7	2,0	1,6	1,0	2,0
Barniz (sólidos).....	26,8	27,0	26,0	25,0	26,4	24,4	25,3	23,5
Disolventes y diluyentes.....	21,7	22,0	24,1	24,3	28,5	31,0	31,7	28,7
Relación P/V.....	1/0,55	1/0,55	1/0,55	1/0,52	1/0,61	1/0,57	1/0,60	1/0,51

La relación pigmento/vehículo (P/V) está expresada en peso.

TABLA IV

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS VINILICAS

(por ciento, en peso)

	Minio	Aluminio	Tetroxicroma- to de cinc
Aluminio (polvo).....	--	8,0	--
Minio.....	22,5	--	--
Tetroxicromato de cinc.....	--	--	9,6
Asbestine 3 X.....	--	--	2,1
Resina VAGH.....	15,0	17,0	17,1
Fosfato de tricresilo.....	1,5	1,8	1,7
Metil-isobutil-cetona.....	38,5	36,2	41,7
Tolueno.....	22,5	36,2	27,8
Relación P/V (peso).....	1/0,73	1/2,45	1/1,61

TABLA V

COMPOSICION DE LAS PINTURAS OLEORESINOSAS PARA LINEA DE FLOTACION

(por ciento, en peso)

	Colorada		Negra	
Pigmento.....	35,0		16,7	
Oxido férrico.....		23,0		--
Barita.....		12,0		12,5
Negro de humo.....		A entone		4,2
Vehículo.....	38,6		42,3	
Barniz fenólico/tung...		23,0		25,7
Caucho clorado (20 cP).		12,0		12,8
Difenilo clorado.....		3,6		3,8
Disolventes y diluyentes.	26,4		41,0	
Tolueno.....		13,2		20,5
Xileno.....		13,2		20,5

TABLA VI

COMPOSICION DE LAS PINTURAS VINILICAS PARA LINEA DE FLOTACION

(por ciento, en peso)

	Negra		Colorada		Aluminio	
Pigmento.....	5,5		11,0		6,0	
Negro de humo.....		2,0		--		--
Oxido férrico.....		--		11,0		--
Aluminio (polvo).....		--		--		6,0
Asbestine 3 X.....		3,5		--		--
Vehículo.....	16,5		21,7		16,5	
Resina VYHH.....		15,0		17,2		15,0
Fosfato tricresilo....		1,5		4,5		1,5
Disolventes y diluyentes	78,0		67,3		78,0	
MIBK.....		39,0		22,3		39,0
Tolueno.....		39,0		--		39,0
Xileno.....		--		30,0		--
Ciclohexanona.....		--		15,0		--

TABLA VII

SISTEMAS PARA LINEA DE FLOTACION DE TIPO OLEOSINOSO - RESULTADOS DE ACUERDO CON LA NORMA IRAM 1185

Pinturas aplicadas sobre chapa arenada (3 manos)

	A-6		A-11		B-6		B-11		C-6		C-11		D-6		D-11	
	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N*	C	N	C	N	C	N
Pintura anticorrosiva:																
Pinturas línea flotac.:																
Parte emergida:																
Cambio de color.....	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5
Ampollado.....	10	10	10	8	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Cuarteado.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Desprendimiento.....	6	9	9	15	15	12	9	12	12	15	12	15	12	15	15	15
Oxidación.....	14	21	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Sub-total.....	39	50	63	68	69	67	59	67	66	70	66	67	69	67	69	70
Parte sumergida:																
Desprendimiento.....	2	1	1	1	3	2	2	1	4	4	2	2	5	4	3	1
Ampollado y cuarteado.....	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	3	2	2	2
Oxidación.....	4	4	4	4	4	4	4	4	8	8	4	4	4	8	12	12
Sub-total.....	7	6	6	6	8	7	8	6	13	13	7	7	12	14	17	15
TOTAL.....	46	56	69	74	77	74	67	73	79	83	73	73	81	81	86	85

	E-6		E-11		F-6		F-11		G-6		G-11		H-11		I-11		Calificación máxima IRAM 1185
	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	
Pintura anticorrosiva:																	
Pinturas línea flotac.:																	
Parte emergida:																	
Cambio de color.....	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	5
Ampollado.....	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Cuarteado.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Desprendimiento.....	15	15	15	15	15	15	15	12	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Oxidación.....	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Sub-total.....	69	70	69	70	69	70	69	67	69	70	69	70	69	70	69	70	70
Parte sumergida:																	
Desprendimiento.....	5	4	3	1	5	5	3	4	5	5	4	4	4	3	3	3	5
Ampollado y cuarteado.....	5	5	4	1	4	4	3	2	5	5	4	2	2	2	2	2	5
Oxidación.....	16	16	12	12	16	16	20	20	20	12	20	20	20	20	20	20	20
Sub-total.....	26	25	19	14	25	25	26	26	30	22	28	26	25	25	25	25	30
TOTAL.....	95	95	88	84	94	95	95	93	99	92	97	96	94	95	95	100	100

Notas.- ** Panel perdido durante el ensayo
 ** Sistemas que cumplen la Norma IRAM 1185
 C Pintura línea de flotación colorada
 N Pintura línea de flotación negra

TABLA VIII

SISTEMAS PARA LINEA DE FLOTACION DE TIPO OLEORESINOSO - RESULTADOS DE ACUERDO CON LA NORMA IRAM 1185

Pinturas aplicadas sobre chapa arenada, con pretratamiento de wash-primer (3 manos)

	A-6		A-11		B-6		B-11		C-6		C-11		D-6		D-11	
	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N
Pintura anticorrosiva:																
Pinturas línea flotac.:																
Parte emergida:																
Cambio de color.....	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	-	4	5	4	5
Ampollado.....	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	-	10	8	10	10
Cuarteado.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	5	5	5	5
Desprendimiento.....	12	15	12	15	15	15	15	15	15	15	15	-	15	15	15	15
Oxidación.....	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	-	35	35	35	35
Sub-total.....	66	70	66	70	69	70	69	70	69	70	69	-	69	68	69	70
Parte sumergida:																
Desprendimiento.....	4	5	3	1	3	4	5	2	5	4	4	-	5	5	4	4
Ampollado y cuarteado.....	4	1	3	4	1	4	4	4	3	1	4	-	5	5	4	5
Oxidación.....	16	16	16	16	20	20	20	20	20	20	16	-	16	20	20	20
Sub-total.....	24	22	22	21	24	28	29	26	28	25	24	-	26	30	28	29
TOTAL.....	90	92	88	91	93	98	98	96	97	95	93	-	95	98	97	99

** **

	E-6		E-11		F-6		F-11		G-6		G-11		H-11		I-11		Calificac. máxima IRAM 1185
	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	
Pintura anticorrosiva:																	
Pinturas línea flotac.:																	
Parte emergida:																	
Cambio de color.....	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	5
Ampollado.....	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Cuarteado.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Desprendimiento.....	15	15	15	15	15	15	15	12	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Oxidación.....	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Sub-total.....	69	70	69	70	69	70	69	67	69	70	69	70	69	70	70	70	70
Parte sumergida:																	
Desprendimiento.....	5	5	3	1	5	5	5	2	5	5	4	4	3	4	4	5	5
Ampollado y cuarteado.....	5	5	4	1	4	5	3	3	5	5	4	3	4	3	3	5	5
Oxidación.....	20	20	20	20	20	20	20	20	20	16	20	20	20	20	20	20	20
Sub-total.....	30	30	27	22	29	30	30	25	30	26	28	27	27	27	27	27	30
TOTAL.....	99	100	96	92	98	100	99	92	99	96	97	97	96	97	97	100	100

** **

Notas.- ** Sistemas que cumplen la Norma IRAM 1185.
 C Pintura de línea de flotación colorada
 N Pintura de línea de flotación negra

La enumeración realizada nos está indicando que ambas pigmentaciones anticorrosivas, cuyo funcionamiento se explica en base a mecanismos diferentes, han proporcionado resultados prácticamente equivalentes. La mezcla sulfato básico de plomo-aluminio no "leafing"-óxido férrico (actúa por la formación de jabones con el vehículo y aumentando además la impermeabilidad de este último) aparece en seis de las pinturas de los grupos b) y c): B-6, C-6, D-6, E-6, F-6 y G-6. La mezcla cromato básico de cinc-óxido de cinc-óxido férrico (actúa fundamentalmente solubilizando iones cromato, que pasivan el metal), en las pinturas B-11, D-11, E-11, F-11, G-11, H-11 e I-11 (con los vehículos H e I se usó sólo esta última pigmentación).

Un factor de mayor importancia, para el caso de las pinturas submarinas que se estudian, es evidentemente el relacionado con la composición del vehículo, ya que a medida que aumenta la resistencia del mismo a los agentes químicos (para una misma pintura de terminación), la protección brindada es mayor. Esto nos está indicando que la acción fundamental del sistema es como barrera; sin embargo, como la impermeabilidad no es completa, siempre hay una acción complementaria de los pigmentos inhibidores. Que esta última es también importante y no puede ser excluida de consideración lo da el hecho de que otras pigmentaciones examinadas en experiencias anteriores (1) han debido ser descartadas.

El caucho clorado contribuye, evidentemente, a aumentar la resistencia de los vehículos. Una mayor resistencia química podría lograrse utilizando solamente esta resina en la formulación del vehículo, y aplicando luego películas de espesor adecuado. Como este tipo de pinturas exige profundizar algunos aspectos de su tecnología, hemos preferido considerarlas en un estudio especial ya programado.

Un tercer factor es el pretratamiento de la superficie arenada por medio de wash-primer vinílico. Sin esta condición solamente manifiestan buen poder protector las muestras con vehículos de elevada resistencia, es decir E, F y G (barnices fenólicos con caucho clorado), y además H e I (ésteres epoxídicos).

Con la aplicación previa de wash-primer vinílico,

se logra incorporar al grupo de pinturas que cumplen el ensayo, algunas de las muestras con vehículos B, C y D (tabla X) lo que es índice de la importancia de dicho film pasivante.

Con respecto a las dos pinturas para línea de flotación, oleoresinosas, que se han formulado, podemos decir que ambas se comportan en forma similar, y los dos tipos integran sistemas calificados como excelentes o muy buenos (IRAM 1 185, ya citada). Hay una mayor resistencia de la pintura negra a la acción de la luz (tablas VII y VIII), no sufriendo los paneles prácticamente ninguna modificación de color en el año de ensayo. La retención de brillo es también mayor que en las pinturas coloradas, factor este que incide también en la apreciación del color, por lo que debe ser considerado como de mucha importancia, aún cuando la norma IRAM 1 185 no hace ninguna referencia explícita al respecto.

Sistemas vinílicos

Estos sistemas involucran también el uso de pinturas anticorrosivas y para línea de flotación, con pretratamiento de wash-primer en todos los casos. Se ensayaron tres fondos anticorrosivos de diferente composición, con tres pinturas de terminación, es decir un total de nueve sistemas.

Podemos observar (tabla IX) que, con excepción del sistema aluminio (alto "leafing")-pintura de línea color colorado, todos los demás cumplen con la exigencia de la norma IRAM citada.

Sin embargo, solamente los formulados a base de tetroxicromato de cinc pueden ser calificados como de comportamiento excelente, con un total de 99 puntos (sólo muy ligero ampollado a la altura de la línea de agua); el minio y el aluminio sólo integran sistemas calificados como de comportamiento bueno (88 a 89 puntos), y en estas condiciones han resultado inferiores en su poder protector al de muchos de los sistemas oleoresinosos considerados anteriormente.

Las mayores diferencias observadas entre el fondo a base de tetroxicromato y los otros dos (minio y aluminio) radican fundamentalmente en el mayor poder pasivante de aquél, puesto que brinda una perfecta protección no sólo

en el centro sino en los bordes y en las aristas de los paneles, y además en todas aquellas zonas donde se produce deterioro localizado en la película por acción mecánica.

Las fotografías que se agregan a este informe, y que muestran paneles luego de la eliminación del film con un removedor orgánico (cloruro de metileno) son ilustrativas de lo expresado.

Las tres pinturas de terminación vinílicas (colores negro, colorado y aluminio), tienen comportamiento similar. Todas ellas proporcionan un film de buenas características mecánicas (dureza suficiente), físicas (retención de color y de brillo) y químicas (resistencia al agua de mar y a los productos contaminantes que están presentes en el lugar de ensayo). A nivel de línea de flotación, el sistema en su conjunto, y en especial la pintura de terminación, están sometidos, como ya se indicó al principio de este trabajo, a exigencias extremas, ya que los fenómenos de aireación diferencial (5,6) que ocurren en la interfase aire/agua se suman problemas inherentes a la abundante fijación de fouling, y en particular de Algas, Briozoos, Cirripedios y Serpúlidos. Las características del film vinílico permiten, inclusive, la eliminación por raspado de los organismos adheridos luego de un año de inmersión, sin que esta acción produzca deterioro alguno en la superficie pintada. Ello hace presumir, para estos sistemas, un comportamiento similar en servicio. Esta circunstancia, de confirmarse, facilitaría notablemente el carenado al mantenerse la integridad del film, o al reducirse al mínimo las operaciones de retoque de la pintura en la línea de flotación.

CONCLUSIONES

1) Se han formulado sistemas para línea de flotación oleoresinosos (pintura anticorrosiva de fondo con terminación pintura de franja variable), que cumplen con la exigencia de un año en balsa, en las condiciones establecidas en

la Norma IRAM 1 185. Los aspectos más importantes a destacar son los siguientes:

a) Las dos pigmentaciones anticorrosivas experimentadas (sulfato dibásico de plomo-aluminio no "leafing"-óxido férrico y cromato básico de cinc-óxido de cinc-óxido férrico) proporcionan un poder protector equivalente.

b) La composición del vehículo aparece como un factor de gran importancia, ya que a medida que aumenta la resistencia química del mismo, la protección brindada es mayor.

c) El pretratamiento de wash-primer vinílico, aplicado sobre la chapa arenada a blanco, ejerce una influencia fundamental sobre los resultados en todas aquellas formulaciones en que la resistencia del vehículo es menor (caso de los barnices fenólicos); los resultados son en cambio similares (con y sin pretratamiento) para los vehículos de mayor resistencia (barnices oleoresinosos con caucho clorado y ésteres de resinas epoxídicas).

d) Es fundamental la utilización de una pintura de terminación altamente resistente, por cuanto el conjunto del sistema funciona fundamentalmente como barrera. Como la impermeabilidad no es completa, existe también una acción pasivante complementaria, que está a cargo de los pigmentos inhibidores de los fondos. Las pinturas negra y colorada ensayadas, proporcionan protección equivalente; sin embargo la primera sufre menores modificaciones de color y de brillo.

2) Los sistemas vinílicos experimentados cumplen también, con una sola excepción, las exigencias de la norma citada. Sin embargo es necesario hacer notar que:

a) El poder pasivante de los fondos a base de tetroxicromato de cinc (cromato básico con bajo contenido de sales solubles) es mayor que el de aquellos formulados con minio o con aluminio de alto "leafing".

b) Las tres pinturas de terminación (colores negro, colorado y aluminio) proporcionan películas caracterizadas por sus excelentes propiedades mecánicas (dureza), físicas (retención de color y de brillo) y químicas

TABLA IX
SISTEMAS VINILICOS PARA LINEA DE FLOTACION - RESULTADOS DE ACUERDO CON LA NORMA IRAM 1185

Pintura anticorrosiva:	Minio				Aluminio				Tetroxicromato de cinc			
	N	C	Al	N	N	C	Al	N	N	C	Al	
Pintura línea flotac.:												
<u>Parte emergida:</u>												
Cambio de color.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ampollado.....	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Cuarteado.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Desprendimiento.....	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Oxidación.....	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
Sub-total.....	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63
<u>Parte sumergida:</u>												
Desprendimiento.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ampollado - Cuarteado.....	5	4	4	4	4	2	5	4	4	4	4	4
Oxidación.....	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
Sub-total.....	26	25	25	25	25	23	26	29	29	29	29	29
TOTAL.....	89	88	88	88	88	86	89	29	29	29	29	29
	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**

** Sistemas que cumplen la Norma IRAM 1185.

TABLA X
SISTEMAS QUE CUMPLEN EL ENSAYO EN BALSA

(1 año, Mar del Plata, 1967/68)

Pintura anticorrosiva	Pintura de línea *	Puntos **
<u>1.- Con wash-primer vinílico</u>		
B-6	N	98
B-11	C-N	98-96
C-6	C-N	97-96
D-6	C-N	95-98
D-11	C-N	97-99
E-6	C-N	99-100
E-11	C-N	96-92
F-6	C-N	98-100
F-11	C-N	99-92
G-6	C-N	99-96
G-11	C-N	97-97
H-11	C	96
I-11	C	97
Vinílica cromato	C-N-Al	99-99-99
Vinílica minio	C-N-Al	88-89-88
Vinílica aluminio	N-Al	88-89
<u>2.- Sin wash-primer vinílico</u>		
G-6	C	99
G-11	C	97
E-6	C-N	95-95
E-11	C	95
F-6	C-N	95-94
F-11	C-N	95-93
G-11	N	96
H-11	C	94
I-11	C	95

* Pintura de línea: C, colorada; N, negra; Al, aluminio

** Calificación: Mayor de 97 puntos, excelente; 91 a 96 puntos, muy bueno; 80 a 90 puntos, bueno.

(resistencia al agua y a los agentes contaminantes existentes en el área de experimentación).

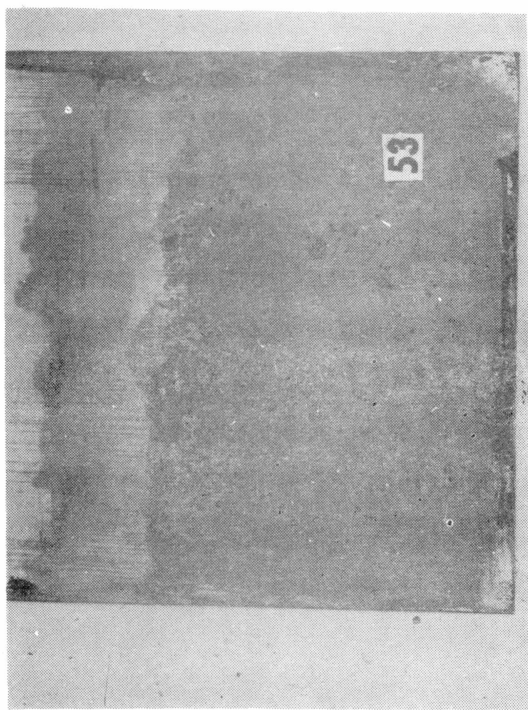
3) El espesor de película es un factor de importancia en los resultados obtenidos. Se aconsejan valores entre 120 y 180 micrones para el sistema.

BIBLIOGRAFIA

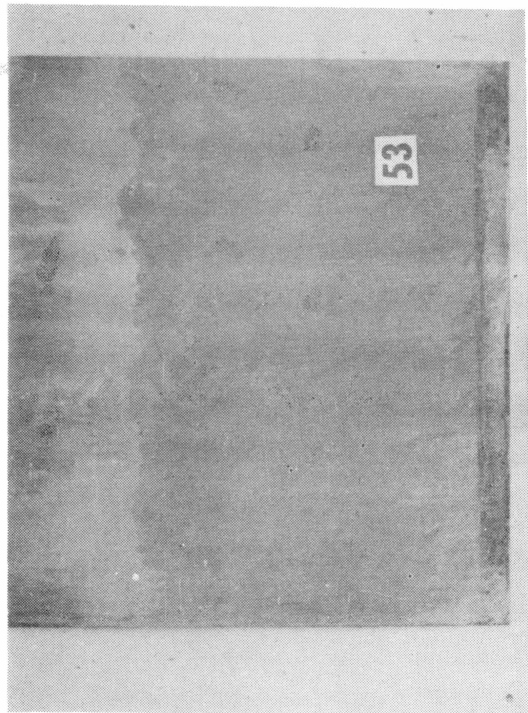
- 1.- Rascio V.- Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. I. Resultados de ensayos en balsa, 1965/67. Revista de Ingeniería, XVII, nº 64, 15/30, enero-marzo 1969; LEMIT, serie II, nº 126, 1968.
- 2.- Bastida R.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67, la. parte, serie II, 1968 y 2a. parte, LEMIT, serie II, 1969.
- 3.- Bastida R.- Principales organismos que constituyen las incrustaciones biológicas. Navitecnia, 21, nº 4, 353/60, julio-agosto 1967, y 21, nº 5, 398/406, setiembre-octubre, 1967.
- 4.- Devouly P.- The painting of steel vessels for salt water service. Steel Structures Painting Manual, I, 261, 1966.
- 5.- Rascio V.- El problema de la corrosión submarina y de las incrustaciones biológicas (fouling) en carenas de barcos. Navitecnia, 21, nº 2, 281/88, marzo-abril, 1967.
- 6.- Rascio V.- Protección de carenas de barcos mediante pinturas anticorrosivas. Navitecnia, 22, nº 1, 9/16, enero-febrero, 1968.
- 7.- Bastida R.- Condiciones ambientales del mar y su influencia sobre las incrustaciones biológicas. Navitecnia, 21, nº 3, 302/7, mayo-junio, 1967; Pesca y Marina (México), 20, nº 4, 4/12, agosto-setiembre, 1968.

- 8.- Rascio V.- Pinturas vinílicas para carena y línea de flotación. Navitecnia, 23, nº 1, 228/39, marzo-abril, 1969.
- 9.- Bastida R.- Informe sobre las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1967/68. LEMIT (inédito).
- 10.- Rascio V.- Importancia de la elección del método de pintado y de preparación de superficies sobre el comportamiento de las pinturas para carena. Navitecnia, 21, nº 6, 437/44, noviembre-diciembre, 1967.
- 11.- BISRA.- The formulation of anticorrosive compositions for ships' bottoms and underwater service on steel. 1st. Report of Joint Technical Panel, N/P2, London, 1950.
- 12.- IRAM 1 110.- Pinturas para uso marino: Pinturas para carena y faja de flotación. Buenos Aires, 1961.
- 13.- Rascio V. y Bruzzoni W. O.- Pinturas anticorrosivas a base de resinas epoxy esterificadas con ácidos grasos de aceite de linaza. LEMIT, serie II, nº 114, 1967.
- 14.- Rascio V. y Caprari J. J.- Escala fotográfica de grados de oxidación de superficies metálicas protegidas por pinturas y sumergidas en agua de mar. LEMIT, 1967 (informe interno, inédito).
- 15.- IRAM 1 185.- Método de ensayo en balsa de pinturas para carena y faja de flotación. Buenos Aires, 1963.

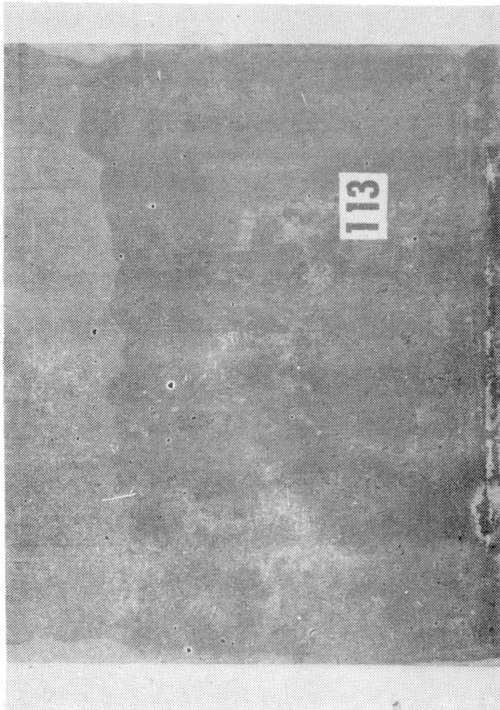
Nota.- Trabajo realizado con subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.



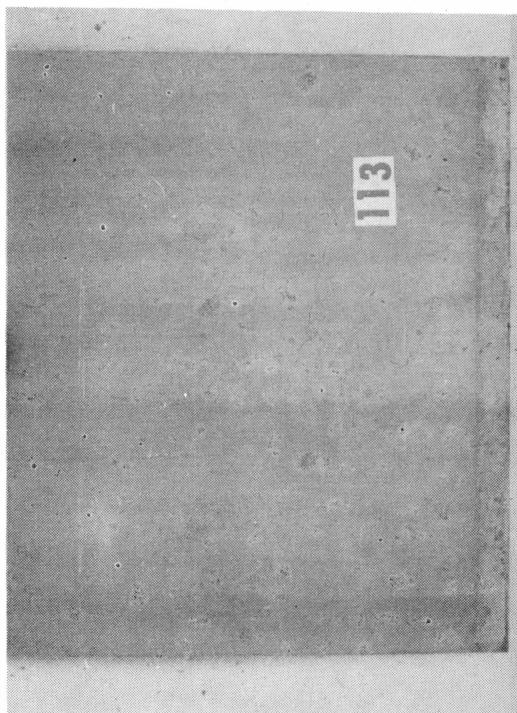
A



B

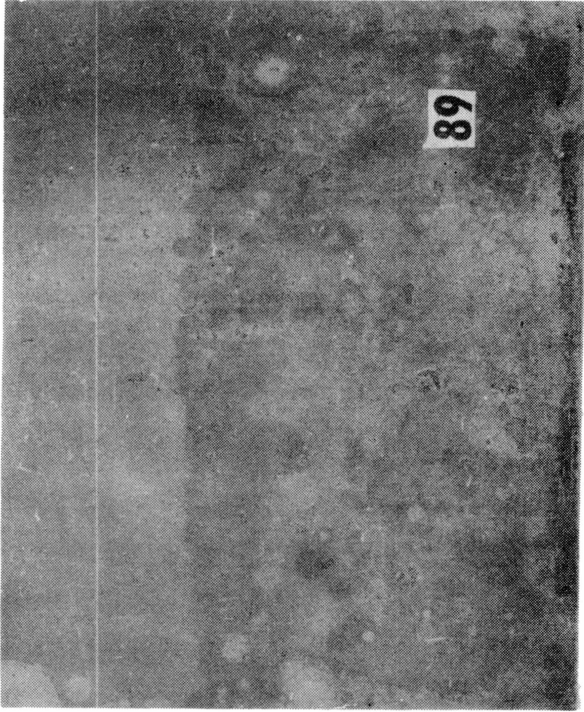


C

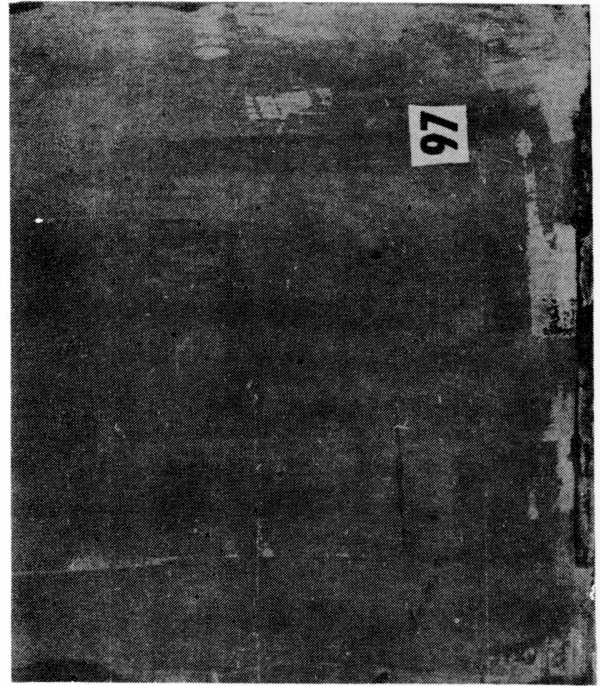


D

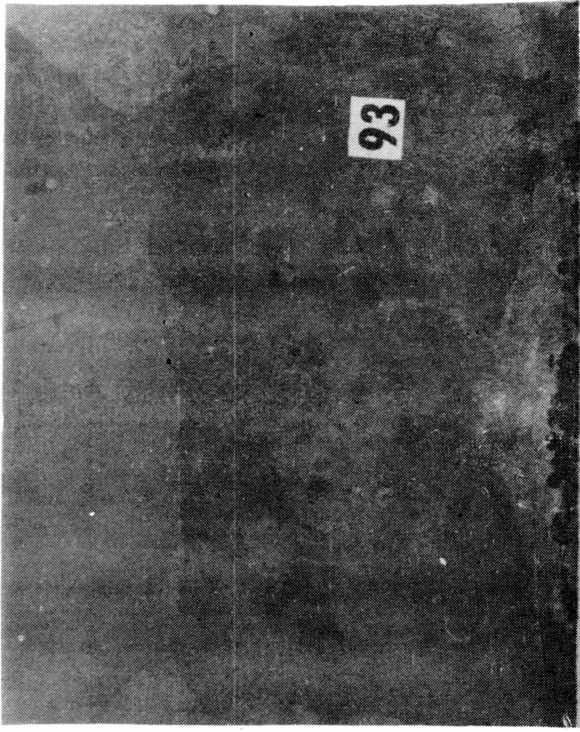
Fig. 1.- Estado del panel metálico, mostrando la influencia del pretratamiento sobre el com-
portamiento de sistemas oleoresinosos: A y B, pintura D-6, sobre chapa sin y con wash-primer
respectivamente (terminación línea color negro); C y D, pintura H-11, sobre chapa sin y con
wash-primer, respectivamente (terminación línea color colorado)



A



C



B

Fig. 2.- Estado del panel metálico, sistemas oleoresinosos, sobre superficies arenadas:

A Pintura E-11, terminación línea color colorado

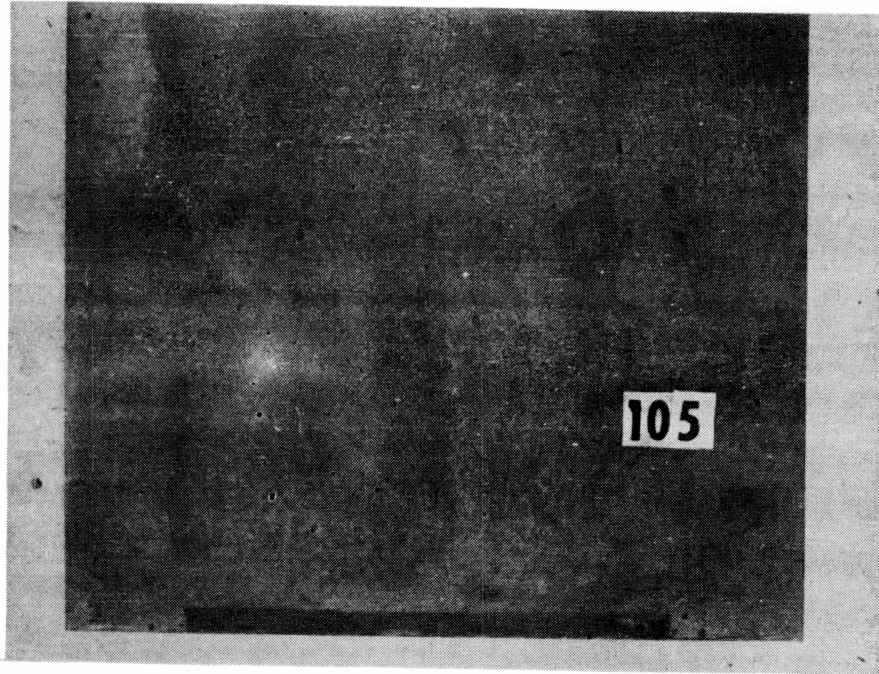
B Pintura E-11, terminación línea color negro

C Pintura G-6, terminación línea color colorado

Fig. 3.- Estado del panel metálico, pintura G-11, sobre superficie arenada, sin pretratamiento:

A Terminación línea de flotación color colorado

B Terminación línea de flotación color negro



A

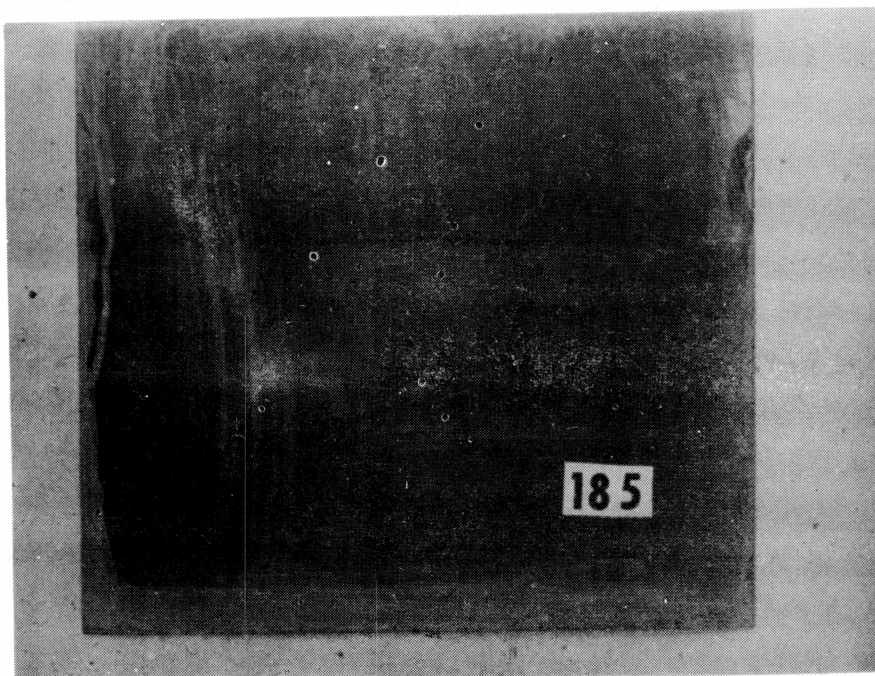


B

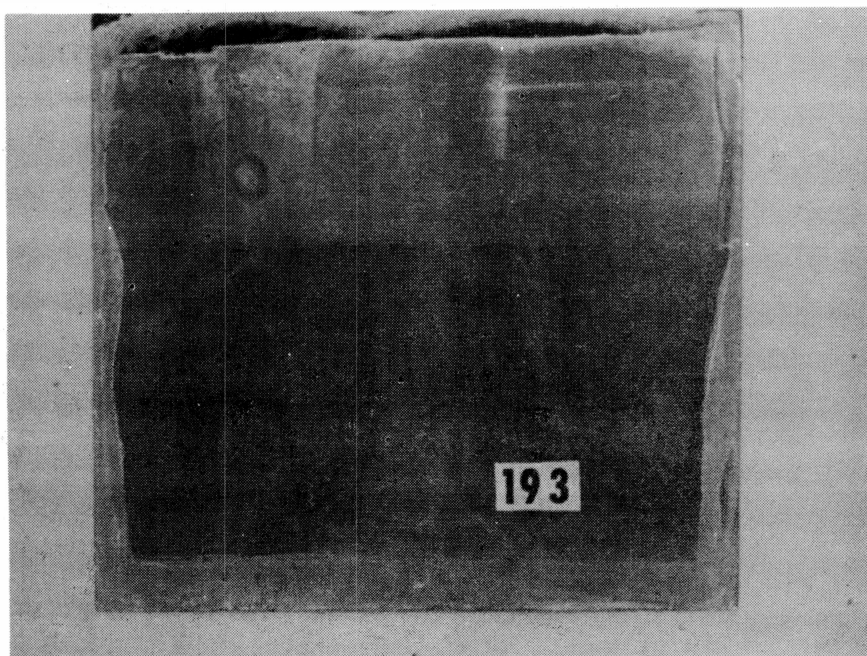
Fig. 4.- Pintura anticorrosiva vinílica a base de aluminio:

A Terminación línea de flotación color colorado

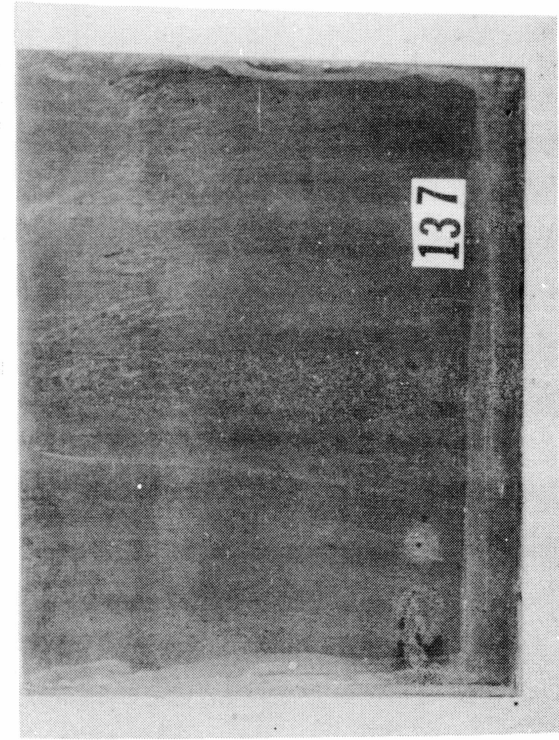
B Terminación línea de flotación color negro



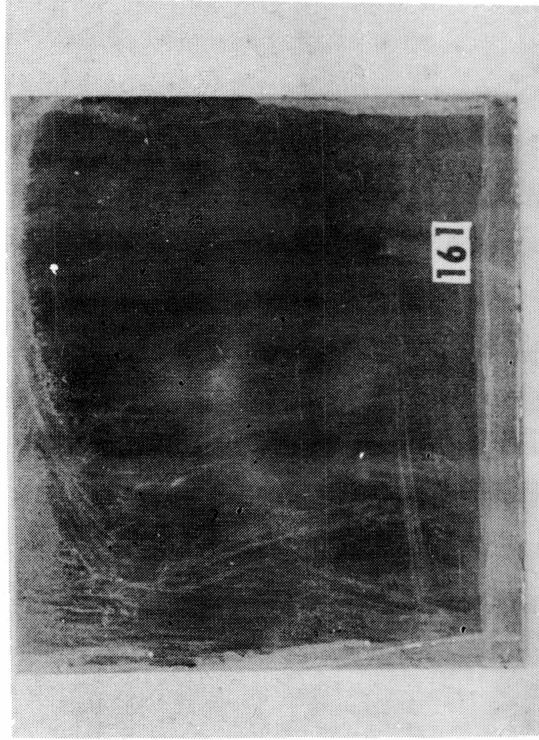
A



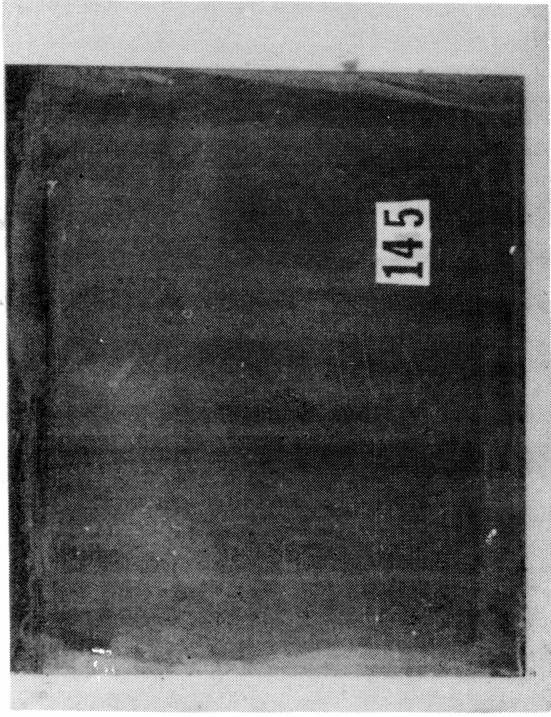
B



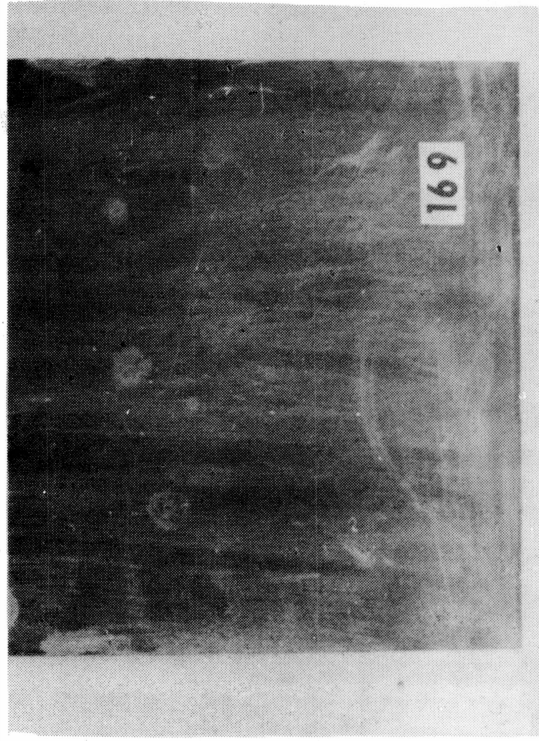
A



C



B



D

Fig. 5.- Sistemas vinílicos: A y B, pintura anticorrosiva a base de minio, terminación colores colorado y negro, respectivamente; C y D, pintura anticorrosiva a base de tetroxicromato de cinc, terminación colores colorado y negro, respectivamente

**PINTURAS A BASE DE POLVO DE CINC
CON VEHICULO INORGANICO (Silicatos)**

**Dr. Walter O. Bruzzoni
Tco. Qco. Angel Laurenzano
Tco. Qco. José A. Rivas**

SERIE II, n^o 147

INTRODUCCION

El estudio de las pinturas a base de polvo de cinc formuladas con vehículo inorgánico se ha desarrollado contemporáneamente con el de los "zinc-rich primers" de base orgánica (1).

Los primeros trabajos al respecto fueron realizados en Gran Bretaña y en Australia, datando de poco antes del comienzo de la Segunda Guerra Mundial.

En Cambridge, Evans y Mayne trabajaron con pinturas basadas en la formación de cementos de oxiclорuro de cinc y de fosfato de cinc. Las primeras presentan el grave inconveniente de su baja resistencia a la acción del agua. Las segundas, que se formularon para corregir ese defecto, no tuvieron posteriormente un desarrollo comercial importante.

Los trabajos realizados en Australia se basaron en el empleo de silicato de sodio como vehículo. Fue precisamente a partir de estas formulaciones que se han desarrollado las composiciones de "zinc-rich" inorgánicos que se utilizan más frecuentemente en la actualidad. Estas pinturas, sin embargo, presentaban un inconveniente que limitaba casi totalmente su empleo: la película obtenida endurecía muy lentamente.

Dos técnicas fueron especialmente estudiadas para acelerar el curado del film. La primera consistía en el horneado de la película, proceso éste que por realizarse en fábrica sólo podía ser utilizado en determinados casos. El segundo procedimiento consistía en insolubilizar la película mediante tratamiento químico luego del secado. Dicha película, formada por mezclas de polvo de cinc y silicato de sodio en las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 2,8/1 ó 3,3/1, era curada por aplicación de una solución de ácido fosfórico o de fosfatos orgánicos, adicionada de humectantes y controladores de la reacción. Durante mucho tiempo estas pinturas fueron las predominantes dentro del campo de los "zinc-rich" inorgánicos, por

sus propiedades anticorrosivas y por su resistencia a la abrasión.

Recientemente la compañía inglesa Amalgamated Oxides Ltd., ha dedicado especial atención al estudio de los "zinc-rich" a base de silicatos de autocurado, es decir primers que por sus características no requieren el empleo de tratamientos especiales luego de su aplicación. Los mismos están basados en la utilización de silicatos de mayor relación sílice/álcali que los usados en las formulaciones primitivas.

FUNDAMENTO TEORICO Y OBJETIVOS

El presente ciclo de experiencias fue diseñado a partir de estas formulaciones de primers de autocurado, y constituye la primera etapa de una serie de trabajos destinados al estudio de los "zinc-rich" con vehículo inorgánico. Su objetivo fundamental es el de lograr un conocimiento preciso acerca del comportamiento de estos materiales como anticorrosivos de fondo destinados en especial a la protección de carenas de embarcaciones.

Para la formulación de pinturas de este tipo es necesario considerar previamente dos aspectos fundamentales, relacionados con el proceso de curado de la película y con el mecanismo de la actividad anticorrosiva del polvo de cinc. Aunque no sea nuestro propósito por el momento ahondar en las posibles explicaciones de dichos procesos, estimamos oportuno exponer aquí algunas consideraciones sobre los mismos.

Las reacciones que tienen lugar durante el curado de la película de primer no están totalmente aclaradas, pero presumiblemente la insolubilización inicial está ligada a la presencia de sílice coloidal precipitada, seguida por reacciones que involucran la formación de cincatos alcalinos, con una transformación final, que se realiza gradualmente, en un film duro e insoluble de silicato de cinc, que sirve de soporte al exceso de polvo de cinc. El silicato además tendería a reaccionar con la superficie del acero (2), de

tal manera que en la interfase se produciría una película de silicato de hierro, que mejoraría la adhesividad del film.

Con referencia al mecanismo protector del cinc incorporado a la película, el estado actual de los conocimientos sobre el tema induce a suponer que gran parte de su capacidad anticorrosiva estaría relacionada directamente con la formación de productos resultantes del ataque corrosivo que sufre el mismo. Dichos productos son insolubles y de relativa estabilidad, dependiendo su composición de las características del medio ambiente al cual se encuentran expuestos. Generalmente son compuestos básicos de cinc. Además, como la citada película es conductora (anódica respecto al acero), protege de la oxidación pequeñas áreas del sustrato, que pueden quedar expuestas como consecuencia de ligeras imperfecciones de la misma (2).

Podría discutirse la utilización de pinturas de este tipo como protectores de fondo en sistemas sometidos a una inmersión permanente en agua de mar, teniendo en cuenta que los cloruros presentes en la misma acelerarían la alteración del cinc. Gelfer (3) sostiene que la ligera alcalinidad de dicho medio haría posible la utilización del cinc en formulaciones de pinturas destinadas a proteger el acero en las condiciones descritas, ya que favorecería la formación de los productos básicos anteriormente mencionados.

Trabajos realizados anteriormente (4, 5, 6) nos han permitido conocer no sólo los fundamentos teóricos en que se basa la acción protectora de las pinturas pigmentadas con polvo de cinc, sino también las condiciones que debe reunir el sustrato metálico y las características de aplicabilidad de las mismas. También se estableció el comportamiento en servicio de pinturas de cinc con vehículo orgánico, empleadas como anticorrosivos de fondo en ambientes poco contaminados, en atmósferas marinas y en inmersión en agua de mar.

Sobre la base de estas experiencias previas y de los postulados teóricos ya señalados, hemos iniciado el estudio de los "zinc-rich" silicatos.

En este trabajo se pretende establecer fundamentalmente la influencia de la relación sílice/álcali del vehículo y de la edad de la pintura preparada, sobre las pro-

iedades de los primers.

FORMULACIONES Y ENSAYOS

Partiendo de tales premisas, y teniendo en cuenta el objetivo inmediato fijado para este trabajo, se formularon siete pinturas con diferente relación sílice/álcali. Las composiciones respectivas se consignan en la tabla I. En todos los casos se empleó polvo de cinc de una riqueza de 99,7 %, con un contenido de plomo de 0,23 %. Las partículas son de forma laminar, con un tamaño inferior a 10 micrones. Este material es de fabricación nacional.

Las características de los silicatos utilizados para la preparación de los vehículos, se indica en la tabla II.

Con los primers citados se procedió a efectuar un ensayo en balsa, tanto en inmersión parcial (a nivel de línea de flotación) como total (carena). El mismo se efectuó en el puerto de Mar del Plata, cuyas condiciones hidrológicas y biológicas son conocidas (7, 8, 9).

Se emplearon paneles de acero de bajo carbono, desengrasados con solvente y arenados. Sobre los mismos se aplicaron los primers inmediatamente de preparados, a pincel, y con espesores de película seca entre 40 y 50 micrones. Paralelamente se prepararon paneles similares, en los cuales se aplicaron los primers luego de transcurridas 24 horas de su elaboración.

En los paneles ensayados a nivel de línea de flotación (50 x 30 cm), se empleó como pintura de terminación la Formulación A (tabla III), con vehículo a base de barniz fenólico-aceite de tung-caucho clorado, con espesores de 150 micrones. Un duplicado de estos paneles fue protegido con la Formulación B, cuyo vehículo es de composición similar al de la anterior, pero con diferente relación barniz/caucho clorado.

TABLA I
COMPOSICION DE LAS PINTURAS**

Pintura	Vehículo	
	Relación molar SiO ₂ /álcali	Sólidos, % en peso
ZS1	SiO ₂ /Na ₂ O = 3,3:1	SiO ₃ Na ₂ : 38,0
ZS2	SiO ₂ /K ₂ O = 3,3:1	SiO ₃ K ₂ : 38,6
ZS3	SiO ₂ /K ₂ O = 3,7:1	SiO ₃ K ₂ : 33,8
ZS4	SiO ₂ /K ₂ O = 4,1:1	SiO ₃ K ₂ : 30,0
ZS5	$\frac{\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O } 3,3/1}{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O } 3,3/1} = \frac{1}{1} *$	Mezcla de silicatos: 38,7
ZS6	$\frac{\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O } 3,7/1}{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O } 3,3/1} = \frac{1}{1} *$	Mezcla de silicatos: 35,7
ZS7	$\frac{\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O } 4,1/1}{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O } 3,3/1} = \frac{1}{1} *$	Mezcla de silicatos: 33,5

* En peso de sólidos
** Contenido de cinc de las pinturas: 94 por ciento en peso, sobre sólidos

TABLA II
CARACTERISTICAS DE LOS SILICATOS

Relación molar sílice/álcali	Silicato de sodio	Silicato de potasio	Silicato de potasio
	3,3:1	3,3:1	4,1:1
Sólidos, %.....	38,0	38,6	30,0
SiO ₂ , %.....	26,9	26,2	21,7
Na ₂ O, %.....	9,1	--	--
K ₂ O, %.....	--	12,4	8,3

Para obtener los vehículos de las pinturas ZS3, ZS5, ZS6 y ZS7, se mezclaron los silicatos correspondientes, manteniéndolos en baño maría durante 2 horas

TABLA III

Composición de las pinturas de terminación (línea y carena)

Pinturas de línea de flotación, formulaciones A y B (g por 1000 g de pintura):

Oxido férrico	230	Vehículo:
Barita.....	120	Barniz de resina fenólica-
Vehículo.....	544	ca-aceite de tung
Aguarrás mineral.....	53	Caucho clorado (Parlon
Tolueno.....	53	20 cP)
		Difenilo clorado
		Disolventes y diluyentes

Pintura A: Relación barniz fenólico/caucho 3/1

Pintura B: Relación barniz fenólico/caucho 2/1

Pintura intermedia mate para carena (formulación C):

Oxido férrico.....	231	Vehículo:
Barita.....	89	Resina fenólica-aceite
Estearato aluminio.....	30	de tung
Vehículo.....	544	Caucho clorado (Parlon
Aguarrás mineral.....	53	20cP)
Tolueno.....	53	Difenilo clorado
		Disolventes y diluyentes

Pintura antiincrustante (Formulación D):

Pigmento: Oxido cuproso, óxido de mercurio, arseniato mercurioso, óxido de cinc y óxido férrico.

Vehículo: Colofonia plastificada.

Disolventes y diluyentes: aguarrás mineral y tolueno.

Para los paneles de carena (40 x 30 cm) se empleó como terminación, an ambas caras, la pintura antiincrustante Formulación D (tabla III), con un espesor de película de 120 micrones. En el reverso se aplicó previamente, sobre la pintura de cinc, una mano de pintura intermedia mate, Formulación C (espesor 30 micrones).

RESULTADOS

Características generales de los primers

En general todas las muestras preparadas presentaron buenas características de aplicabilidad. La película mostraba apreciable cantidad de marcas de pincel, lo que pone de manifiesto la poca capacidad de nivelación de los primers.

Los envases en los cuales se almacenaron las muestras luego de la preparación de las probetas, evidenciaron, al cabo de 4 días, marcada deformación, debido a la excesiva formación de gases resultantes de la reacción del cinc con el vehículo. Tal inconveniente es el que plantea la necesidad de formular este tipo de productos en doble envase, y proceder al mezclado inmediatamente antes de su uso.

Ensayos de inmersión en agua de mar (balsa)

Los resultados obtenidos luego de un año de exposición en el puerto de Mar del Plata, a nivel de línea de flotación (inmersión parcial), se consignan en las tablas IV, V, VI y VII. El juzgamiento ha sido realizado en base a los lineamientos establecidos en la Norma IRAM 1 185 (10). Dicha norma establece que los sistemas de línea de flotación deben reunir, como mínimo 80 puntos (55 en la parte emergida de la probeta y 25 en la sumergida), en las siguientes observaciones:

Parte emergida:

Cambio de color.....	Máximo 5 puntos
Ampollado.....	Máximo 10 puntos
Cuardeado.....	Máximo 5 puntos
Desprendimiento.....	Máximo 15 puntos
Oxidación del panel.....	Máximo 35 puntos

Parte sumergida:

Desprendimiento..... Máximo 5 puntos
Ampollado..... Máximo 5 puntos
Oxidación del panel..... Máximo 20 puntos

En caso de no presentarse alguna cualquiera de las fallas citadas, se asigna el máximo puntaje parcial. Cuando aparece una falla, la puntuación se reduce en proporción a su intensidad. Para que un panel pueda ser considerado no deberá tener en ningún caso una calificación parcial de 0 puntos.

Los resultados correspondientes al ensayo en inmersión total (carena) se detallan en las tablas VIII y IX.

CONSIDERACIONES

Sistemas de línea de flotación

De acuerdo con los resultados obtenidos en el ensayo de línea de flotación, sobre sistemas constituidos por primers de cinc de reciente preparación y terminados con dos pinturas de distinta formulación (A y B), cuyos valores se indican en las tablas IV y V, se deduce que los únicos sistemas que cumplen la norma IRAM 1 185 son los correspondientes a las pinturas a base de silicatos de potasio (ZS2, ZS3 y ZS4). En las figuras 1 y 2 pueden observarse los paneles respectivos. En dichas muestras, las que presentan mejor comportamiento desde el punto de vista anticorrosivo son las formulaciones ZS3 y ZS4, es decir las que contienen en su vehículo la mayor relación $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$.

El análisis de los valores consignados en las tablas VI y VII, referentes a los paneles en los cuales los primers de cinc se aplicaron luego de 24 horas de preparados (terminación pinturas A y B), nos indican que los tres citados anteriormente (ZS2, ZS3 y ZS4), con vehículos a base de silicatos de potasio con distinta relación molar sílice/álcali,

satisfacen los requisitos de la Norma IRAM 1 185. En la figura 3 puede observarse el panel correspondiente a la pintura ZS2, luego de la eliminación del film con removedor; en el mismo no se aprecia oxidación. Además cumplen la citada norma, con pintura de terminación B, los sistemas que incluyen los primers ZS6 y ZS7, con silicatos de sodio y potasio, en los cuales el silicato de potasio empleado corresponde a las dos relaciones más elevadas de $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$.

Si se comparan los resultados de las tablas IV y V (primers de reciente preparación), con los de las tablas VI y VII (con 24 horas de edad) se observa que, con excepción de la pintura ZS1, a base de silicato de sodio, que siempre se comporta deficientemente (fig. 4, 5, 6 y 7), en todos los casos la protección conferida por los primers que fueron aplicados luego de 24 horas de preparados, es superior a la que se obtiene con las mismas pinturas utilizadas inmediatamente después de su preparación (fig. 2 y 3). Este mejor comportamiento de los primers estacionados durante un día, también se manifiesta, en líneas generales, en la disminución de la tendencia al ampollado de la película de terminación.

Sistemas de carena

Considerando el ensayo realizado sobre los paneles de carena (inmersión total), podemos inferir que los primers de cinc (tablas VIII y IX), utilizados en sistemas que incluyen como terminación pinturas antifouling de las características de la empleada en esta experiencia, no pueden ser considerados desde el punto de vista anticorrosivo, ya que todos los paneles ensayados en esas condiciones presentan mucha oxidación. En las figuras 8 y 9 puede observarse lo expuesto.

Asimismo, la película de pintura antifouling ha experimentado, en todos los casos en que se utiliza este sistema, un excesivo deterioro, ya sea por desgaste o por desprendimiento. Este fenómeno se aprecia ya a los 6 meses de iniciada la experiencia (fig. 10).

Podrían formularse al respecto dos explicaciones, según el tipo de deterioro evidenciado. Por una parte debemos señalar que la poca capacidad de nivelación de los primers, ya mencionada, hace imposible la aplicación sobre

TABLA IV

ENSAYO EN Balsa (1 AÑO) DE PANELES DE LINEA DE FLOTACION:
PRIMER DE CINCO DE RECIENTE PREPARACION Y PINTURA A

	ZS1	ZS2	ZS3	ZS4	ZS5	ZS6	ZS7	IRAM 1185
<u>Parte emergida:</u>								
Cambio de color...	5	5	5	5	5	5	5	5
Ampollado.....	-	10	10	10	2	2	2	10
Cuarateado.....	-	5	5	5	5	5	5	5
Desprendimiento...	0	15	15	15	15	15	15	15
Oxidado.....	28	28	35	35	28	28	28	35
<u>Parte sumergida:</u>								
Desprendimiento...	0	5	5	5	5	5	5	5
Ampollado.....	-	3	3	4	1	1	1	5
Oxidado.....	8	12	20	20	4	4	8	20

TABLA V

ENSAYO EN Balsa (1 AÑO) DE PANELES DE LINEA DE FLOTACION:
PRIMER DE CINCO DE RECIENTE PREPARACION Y PINTURA B

	ZS1	ZS2	ZS3	ZS4	ZS5	ZS6	ZS7	IRAM 1185
<u>Parte emergida:</u>								
Cambio de color...	5	5	5	5	5	5	5	5
Ampollado.....	0	10	10	10	2	2	4	10
Cuarateado.....	5	5	5	5	5	5	5	5
Desprendimiento...	15	15	15	15	15	15	15	15
Oxidado.....	28	28	35	35	28	28	28	35
<u>Parte sumergida:</u>								
Desprendimiento...	5	5	5	5	5	5	5	5
Ampollado.....	0	4	3	4	1	1	2	5
Oxidado.....	0	8	12	12	8	8	12	20

TABLA VI

ENSAYO EN Balsa (1 AÑO) DE PANELES DE LINEA DE FLOTACION:
PRIMER DE CINCO CON 24 H DE PREPARACION Y PINTURA A

	ZS1	ZS2	ZS3	ZS4	ZS5	ZS6	ZS7	IRAM 1185
<u>Parte emergida:</u>								
Cambio de color.....	5	5	5	5	5	5	5	5
Ampollado.....	-	8	10	10	4	4	4	10
Cuarateado.....	-	5	5	5	5	5	5	5
Desprendimiento.....	0	10	15	15	15	15	15	15
Oxidado.....	21	35	35	35	28	28	28	35
<u>Parte sumergida:</u>								
Desprendimiento.....	5	5	5	5	5	5	5	5
Ampollado.....	0	5	3	4	2	2	2	5
Oxidado.....	4	20	20	20	8	8	12	20

TABLA VII

ENSAYO EN Balsa (1 AÑO) DE PANELES DE LINEA DE FLOTACION:
PRIMER DE CINCO CON 24 H DE PREPARACION Y PINTURA B

	ZS1	ZS2	ZS3	ZS4	ZS5	ZS6	ZS7	IRAM 1185
<u>Parte emergida:</u>								
Cambio de color.....	5	5	5	5	5	5	5	5
Ampollado.....	0	10	10	10	6	8	8	10
Cuarateado.....	5	5	5	5	5	5	5	5
Desprendimiento.....	9	15	15	15	15	15	15	15
Oxidado.....	21	28	35	35	28	28	28	35
<u>Parte sumergida:</u>								
Desprendimiento.....	3	5	5	5	5	5	5	5
Ampollado.....	0	5	5	4	2	3	3	5
Oxidado.....	4	16	16	16	8	16	16	20

TABLA VIII

ENSAYO EN Balsa (1 AÑO) DE PANELES DE CARENA: PRIMER DE CINCO DE RECIENTE PREPARACION Y PINTURA ANTIINCRUSTANTE

Pintura	Pintura antiincrustante		Oxidación del panel	Fouling
	Ampollado	Desgaste o desprendimiento		
ZS1	----	Mucho	Mucho	Poco
ZS2	----	Regular	Mucho	Poco
ZS3	----	Mucho	Mucho	Poco
ZS4	----	Mucho	Mucho	Poco
ZS5	----	Mucho	Mucho	Poco
ZS6	----	Mucho	Mucho	Poco
ZS7	----	Regular	Mucho	Regular
ZS1*	----	Mucho	Mucho	Mucho
ZS2*	Nada	Nada	Regular	Mucho
ZS3*	Nada	Nada	Mucho	Regular
ZS4*	Nada	Nada	Poco	Regular
ZS5*	Regular	Nada	Regular	Regular
ZS6*	Regular	Nada	Mucho	Regular
ZS7*	Nada	Nada	Mucho	Mucho

TABLA IX

ENSAYO EN Balsa (1 AÑO) DE PANELES DE CARENA: PRIMER DE CINCO CON 24 H DE PREPARACION Y PINTURA ANTIINCRUSTANTE

Pintura	Pintura antiincrustante		Oxidación del panel	Fouling
	Ampollado	Desgaste o desprendimiento		
ZS1	----	Mucho	Mucho	Poco
ZS2	----	Mucho	Mucho	Poco
ZS3	----	Mucho	Mucho	Poco
ZS4	----	Mucho	Mucho	Poco
ZS5	----	Mucho	Mucho	Poco
ZS6	----	Mucho	Mucho	Poco
ZS7	----	Regular	Mucho	Regular
ZS1*	----	Mucho	Mucho	Mucho
ZS2*	Nada	Nada	Poco	Mucho
ZS3*	Nada	Nada	Poco	Regular
ZS4*	Nada	Nada	Nada	Regular
ZS5*	Poco	Poco	Mucho	Regular
ZS6*	Regular	Nada	Regular	Regular
ZS7*	----	Regular	Mucho	Mucho

Panel con pintura intermedia

los mismos de una película de terminación de espesor uniforme. Este hecho, asociado a la circunstancia de que la pintura antifouling utilizada actúa por disolución progresiva, explicaría el desgaste que se observa en la película de la misma, y que coincide precisamente con las zonas de menor espesor del film antiincrustante.

Por otra parte, si tenemos en cuenta la permeabilidad de la pintura antifouling empleada en el sistema, puede inferirse que la misma ha permitido reaccionar a los primers con el agua de mar. Estas reacciones afectarían la adhesividad de la película antiincrustante.

Estas apreciaciones aparecerían avaladas por el hecho de que cuando un sistema de carena incluye una película intermedia entre el primer y la pintura de terminación, la alteración del film de esta última no es en general apreciable, debido a que dicha película intermedia proporciona una base más uniforme que la del primer e impide, además, por aumento de la impermeabilidad, las reacciones entre el cinc del primer y el agua de mar (fig. 11).

Antes de concluir con el análisis de los resultados, debemos mencionar un hecho importante. En los paneles correspondientes al sistema primer-pintura antifouling, no obstante haberse producido deterioro de la película de terminación (desgaste o desprendimiento), los paneles ensayados aparecen con poco fouling, hecho este que se debería a la acción tóxica del cinc. Esta actividad parecería confirmarse por la abundante incrustación que se observa en los paneles que incluyen la mano de pintura intermedia. Esta obraría como barrera entre el primer y el medio marino, impidiendo la acción del cinc (fig. 10 y 11).

En los sistemas de carena que incluyen la pintura intermedia mate, observamos que, de acuerdo con los resultados consignados en las tablas VIII y IX, satisfacen los requisitos de la Norma IRAM 1 185 los primers formulados con silicatos de potasio que han sido aplicados luego de 24 horas de preparados. Se trata de las formulaciones ZS2, ZS3 y ZS4 (fig. 12 y 13).

El primer ZS4 cumple también con la norma cuando se lo aplica inmediatamente después de su preparación. El vehi-

culo de esta pintura está formulado con el silicato de potasio correspondiente a la relación más alta sílice/álcali, lo que ratifica los resultados obtenidos a nivel de línea de flotación.

CONCLUSIONES

1) En sistemas de línea de flotación el mejor comportamiento en la protección anticorrosiva corresponde a los primers de cinc con vehículo a base de silicatos de potasio.

2) El poder protector del primer crece con el aumento de la relación sílice/álcali en el vehículo.

3) La influencia del aumento de la relación sílice/álcali se manifiesta también en las formulaciones con mezclas de silicatos de sodio y potasio.

4) Los primers aplicados luego de transcurridas 24 horas de su preparación, se comportan (para sistemas similares, con espesores equivalentes e igual pintura de terminación) mejor que los mismos primers aplicados inmediatamente después de su preparación.

5) Cuando forman parte de sistemas de carena con pinturas antiincrustantes del tipo de disolución progresiva, los primers de cinc formulados a base de silicatos alcalinos no pueden ser considerados como anticorrosivos.

6) Si en dichos sistemas de carena se utiliza una película intermedia de elevada resistencia electrolítica, manifiestan buenas propiedades protectoras los primers formulados a base de silicatos de potasio y aplicados 24 horas después de preparados. También en ese caso se observa un aumento del poder protector al aumentar la relación sílice/álcali.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Amalgamated Oxides (1939) Ltd.- Booklet Zincoli Zinc Dusts. Victoria Work, Dartford, Kent, England.
- 2.- Munger C. G.- Comparing the properties of zinc dust in a variety of environments. Mat. Protect., 2, nº 3, 8/16, (1963).
- 3.- Gelfer D. H.- Some advantages of zinc-rich coatings based on inorganic. Mat. Protect., 2, nº 3, 46/50, (1963).
- 4.- Bruzzoni W. O.- Pinturas anticorrosivas a base de polvo de cinc con vehículo orgánico. Fundamentos teóricos y ensayos preliminares. VI Simposio sobre Alterabilidad de Materiales, LEMIT, noviembre de 1966.
- 5.- Bruzzoni W. O.- Las pinturas de cinc en la protección anticorrosiva del acero. Navitecnia, XXII, nº 3, 89/94, mayo-junio, 1968.
- 6.- Bruzzoni W. O.- Pinturas anticorrosivas a base de polvo de cinc con vehículo orgánico, LEMIT, serie II, 1968.
- 7.- Bastida R. O.- Preliminary notes of the marine fouling at the port of Mar del Plata (Argentina). Compte Rendu. 2nd. International Congress on Marine Fouling and Corrosion. Athens, Greece, 1968 (en prensa).
- 8.- Bastida R. O.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. 1a. parte. LEMIT, serie II, 1968.
- 9.- Bastida R. O.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata , período 1966/67. 2a. parte. LEMIT, serie II, 1968 (en prensa).
- 10.- Norma IRAM 1 185.- Pinturas para uso marino; ensayo en balsa de pinturas para carena y faja de flotación. Buenos Aires, 1967.

Nota.- Trabajo realizado con subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

PRIMER DE SILICATO DE POTASIO (ZS2) CON PINTURA DE TERMINACION A

(línea de flotación, 1 año)

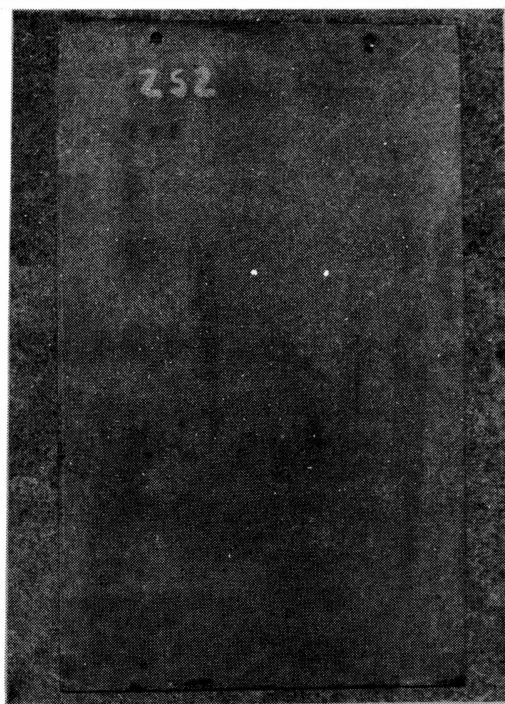
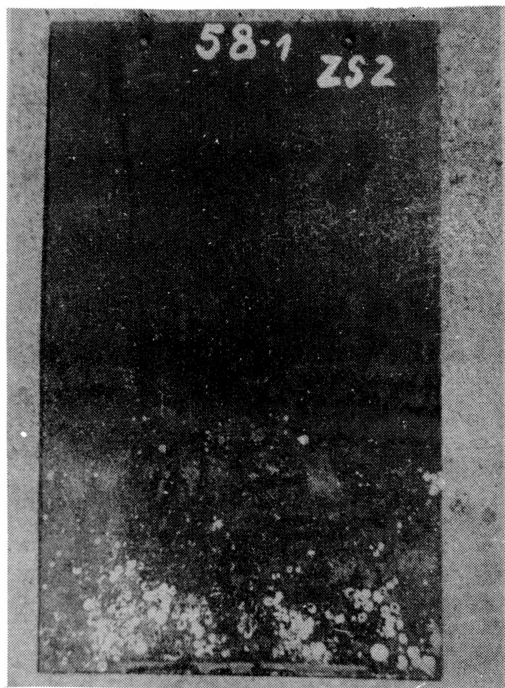


Fig. 1.- Primer de reciente preparación: ampollado de la película de terminación en la zona sumergida (arriba, izquierda)

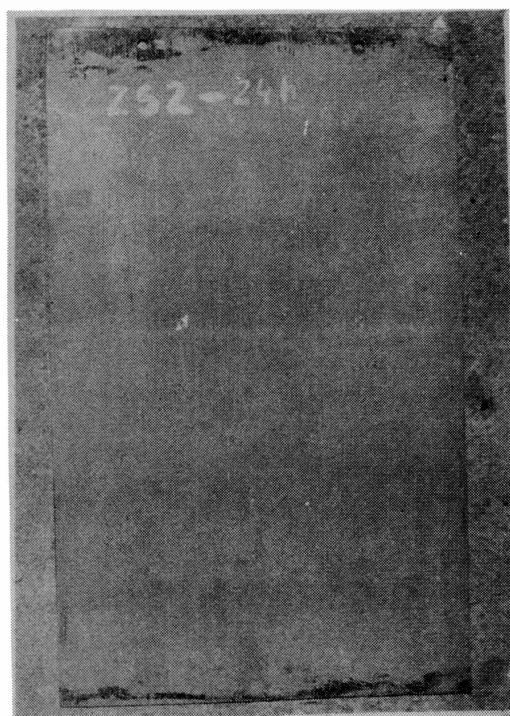


Fig. 2.- Primer de reciente preparación: puntos aislados de oxidación en el panel metálico (arriba, derecha)

Fig. 3.- Primer de 24 horas de edad: no se aprecia oxidación en la superficie metálica (izquierda)

PRIMER DE SILICATO DE SODIO (ZS1) DE RECIENTE PREPARACION, CON PINTURA DE TERMINACION A
(ensayo en línea de flotación durante 1 año)

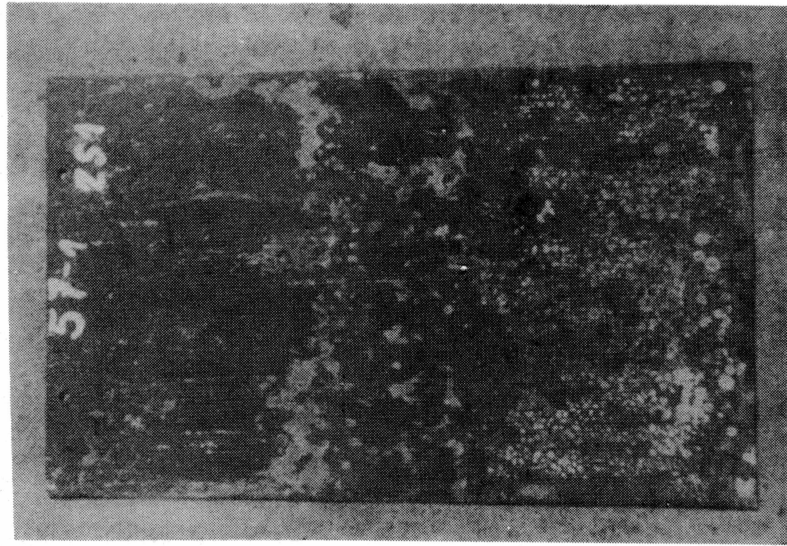


Fig. 4
Panel pintado

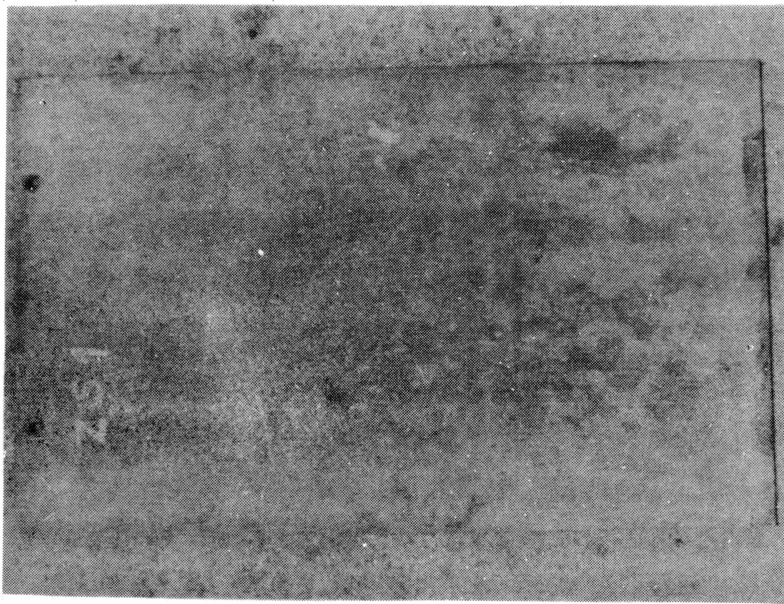


Fig. 5
Panel luego de eliminada la
pintura

PRIMER DE SILICATO DE SODIO (ZSI) DE 24 HORAS DE EDAD CON PINTURA DE TERMINACION A
(ensayo en línea de flotación durante 1 año)



Fig. 6
Panel pintado

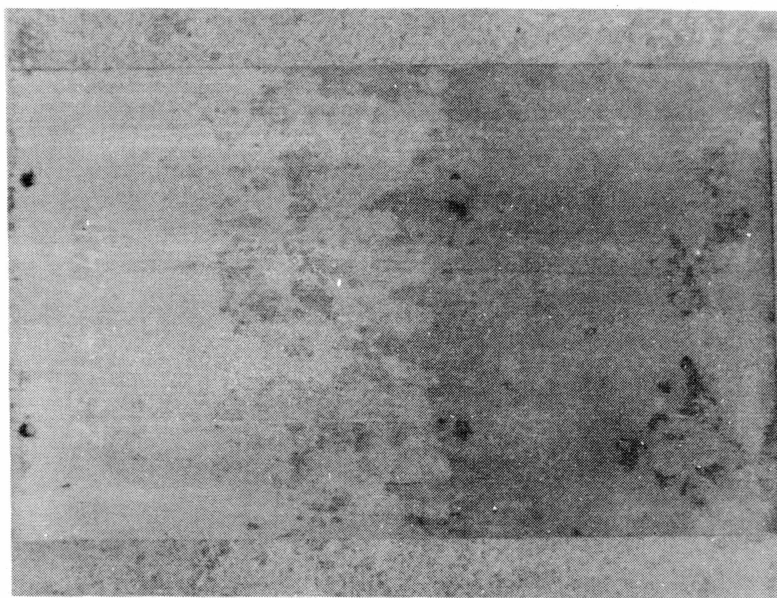


Fig. 7
Panel luego de eliminada la
pintura

PRIMER DE SILICATO DE POTASIO (ZS2) CON TERMINACION DE PINTURA ANTIFOULING
(ensayo de paneles de carena, 1 año)

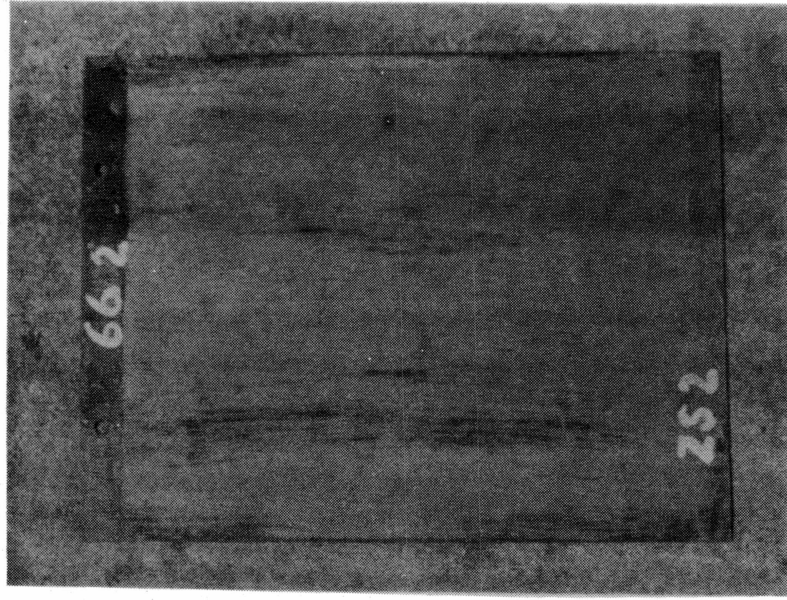


Fig. 8
Primer de reciente preparación:
el panel metálico presenta apre-
ciable oxidación

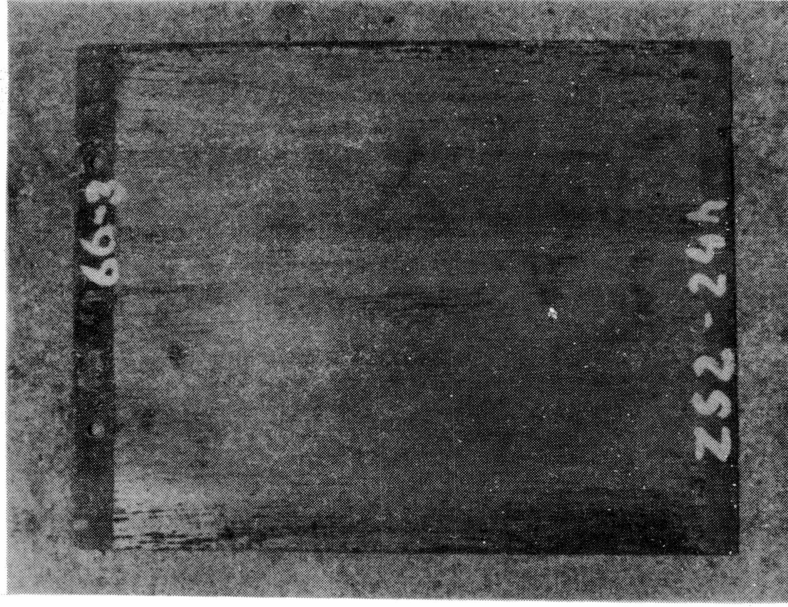


Fig. 9
Primer de 24 horas de edad; el
panel metálico presenta apre-
ciable oxidación

PRIMER DE SILICATO DE POTASIO (ZS2) CON DIFERENTE SISTEMA DE TERMINACION
(ensayo de paneles de carena, 1 año)

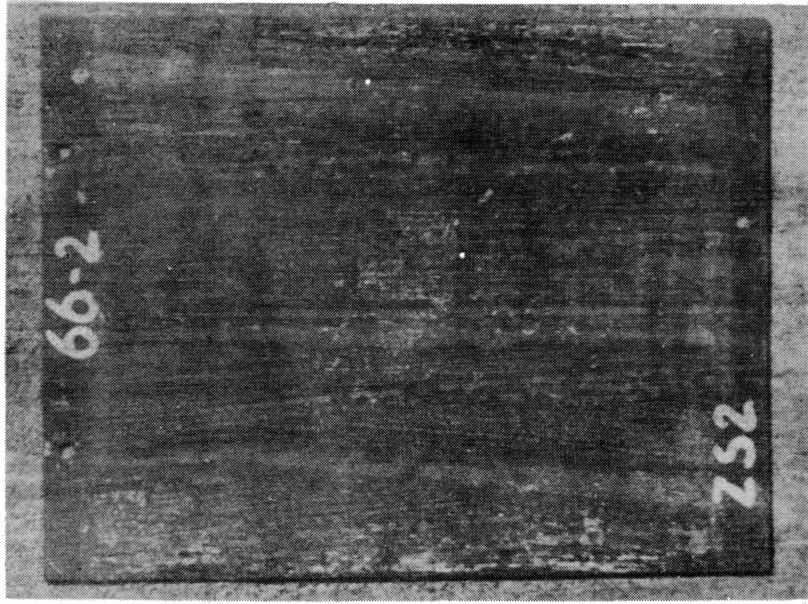


Fig. 10

Terminación con pintura antifouling: marcado desgaste de la película, sin fijación de organismos.



Fig. 11

Terminación con pintura intermedia y pintura antifouling; no hay alteración de la película, pero se observa fijación de organismos

PRIMERS DE SILICATO DE POTASIO DE 24 HORAS DE EDAD, TERMINACION PINTURA INTERMEDIA Y PINTURA ANTIFOULING (ensayo de paneles de carena, 1 año)

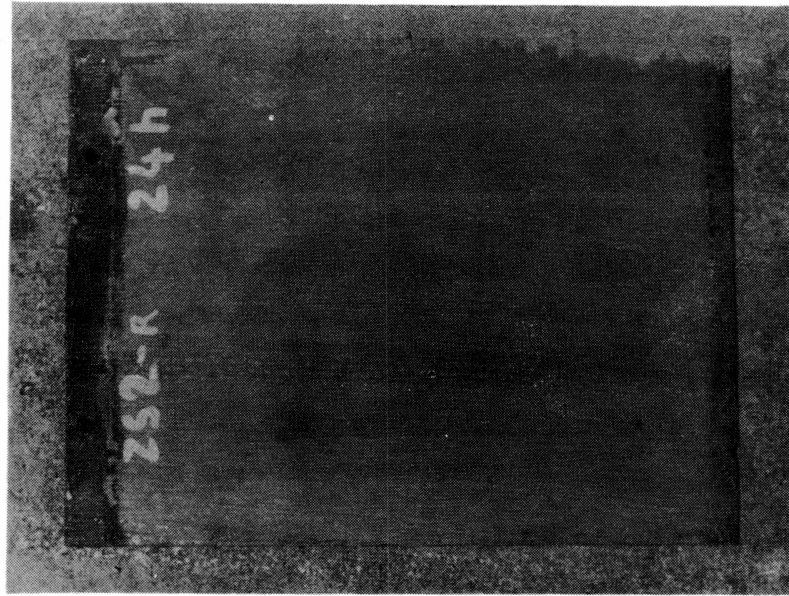


Fig. 12

Primer ZS2: poca oxidación de la superficie metálica

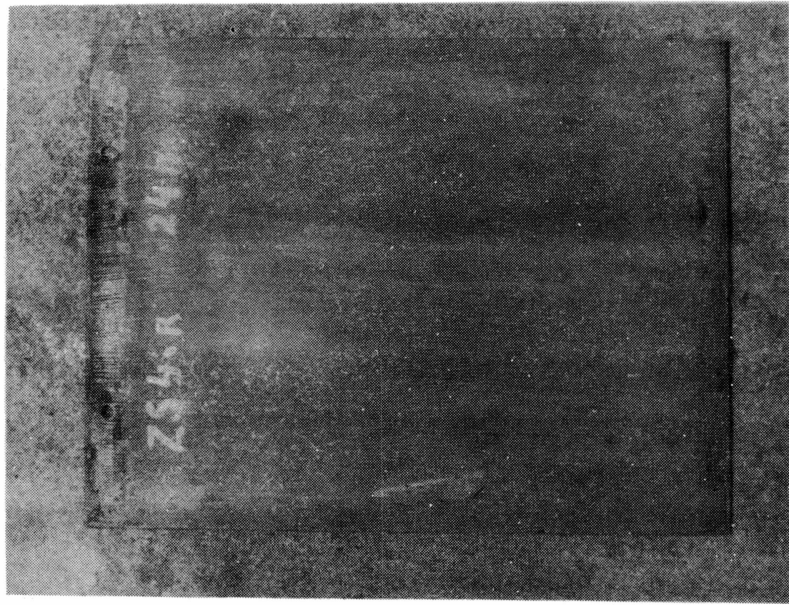


Fig. 13

Primer ZS4: la superficie metálica no presenta oxidación

**APLICACION DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X
AL ANALISIS DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES**

I. Determinación conjunta de cobre y arsénico

Dr. Claudio L. Miniussi

Tco. Qco. Raúl H. Pérez.

SERIE II, N° 148

INTRODUCCION

Entre los métodos de la analítica instrumental moderna tenemos la fluorescencia de Rayos X, que se diferencia de la mayoría de las otras técnicas instrumentales (espectrografía, espectrofotometría de llama, etc.) en que es esencialmente aplicable a componentes que se encuentran en cantidades relativamente grandes en la muestra problema. Vale decir que los componentes mayores se determinan con menos error y no es necesario recurrir a diluciones extremas.

En el caso especial de las pinturas antiincrustantes, los elementos a determinar por esta técnica son el cobre, el arsénico y el mercurio. La fluorescencia de Rayos X se funda en excitar los elementos a determinar mediante una adecuada radiación de rayos X, policromática y muy energética, emitida por un tubo generador de los mismos. La muestra excitada emite entonces una radiación secundaria, llamada fluorescencia, constituida por los espectros característicos de los elementos que constituyen la muestra, en la zona de las radiaciones X. Esta radiación es analizada mediante un cristal que actúa como monocromador, siguiendo la ley de difracción de Bragg, y mediante un goniómetro y un registrador se puede establecer cuali y cuantitativamente el elemento responsable de cada una de las radiaciones de fluorescencia.

El problema puede dividirse en dos partes: ...

- a) la investigación cualitativa de los componentes de la muestra (limitada lógicamente a los elementos detectables por Rayos X y por la potencia del equipo), y
- b) la determinación cuantitativa de los mismos.

La primera, como técnica auxiliar en un laborato-

rio donde se analizan pinturas de la más variada composición, resulta un elemento valiosísimo, ya que el análisis se realiza directamente sobre la pintura sin ningún tratamiento previo y en contados minutos. Un barrido entre 20 y 45 grados, usando un cristal de fluoruro de litio, cubre en 15 minutos una zona del espectro donde se encuentran los principales elementos que interesan (As, Cu, Pb, Zn, Hg, etc.). Este conocimiento permite establecer el camino a seguir en el análisis de la pintura, ya sea por la vía clásica o por la vía instrumental (rayos X en este caso), lo cual significa no sólo un ahorro de tiempo sino también seguridad, ya que de los diagramas obtenidos puede lograrse una idea semicuantitativa.

En el caso de la determinación de cobre y arsénico en pinturas antiincrustantes, se pensó inicialmente efectuar la determinación directamente sobre la pintura, sin ningún tratamiento previo. Sin embargo, lo complicado de la muestra y la relativamente alta concentración de los elementos que la constituyen, provocan un efecto de matriz muy acentuado, que no puede corregirse por medio de patrones de igual composición que la muestra problema, ya que no se dispone de los mismos ni son fáciles de preparar. La solución a este problema se encontró operando en solución acuosa, donde la dilución disminuye en gran parte el efecto de matriz, y porque así la preparación de patrones es más simple, pues se parte de soluciones tipo.

La muestra se ataca por vía húmeda a fin de mineralizarla, evitando pérdidas por volatilización de los elementos que interesan, y obteniéndose una solución ácida con la cual se trabaja. La ventaja de este procedimiento es que permite la determinación conjunta de cobre y arsénico.

PARTE EXPERIMENTAL

a) Ensayos preliminares

En la parte experimental, para la determinación

conjunta de cobre y arsénico, se ensayó la influencia del cobre sobre la intensidad de radiación de fluorescencia del arsénico. Trabajando con soluciones puras, se comprobó, como era de suponer, que la intensidad de la línea del arsénico, k_{λ} , disminuye a medida que la concentración de cobre aumenta, tal como puede verse en la fig. 1. Como este tipo de interferencia puede acentuarse para el caso de una solución más compleja, se buscó la solución mediante la aplicación de una técnica general.

El método del standard interno es el más generalizado para resolver los efectos de matriz, cuando los mismos no son muy exagerados.

Se utilizó como standard interno el bromuro, del cual se eligió la línea K_{β} para el arsénico se utilizó la línea K_{α} . En la figura se muestran los resultados de ensayos realizados con soluciones donde se mantiene constante la concentración de arsénico y bromuro, variando la concentración de cobre. Se grafica IAs/IBr^{-} , contra por ciento de cobre.

Los resultados obtenidos justifican la adopción del método del standard interno para eliminar la influencia del cobre. No se estudió la influencia de otros elementos de la pintura, ya que los resultados indicaron claramente que con esta técnica no se producían influencias de esas interferencias.

b) Técnica propuesta

La técnica propuesta es la siguiente. Atacar 0,5 g de muestra, en un vaso de precipitados, con 10 ml de ácido nítrico; calentar, llevar a pequeño volumen, agregar 10 ml de ácido sulfúrico 1:1 y calentar hasta humos blancos de SO_3 . Repetir el agregado de ácido nítrico y la evaporación, hasta total destrucción de la materia orgánica. Diluir, filtrar si es necesario (caso de la presencia de SO_4Pb) y llevar a un matraz de 50 ml. Agregar 10 ml de solución de BrK al 10 %, enrasar y llevar al espectrómetro de rayos X.

La curva de trabajo se obtuvo a partir de patrones, que se prepararon, para el caso del arsénico, a partir de

soluciones tipo de arsénico y de bromuro, variando las concentraciones de arsénico y dejando constante la de bromuro, e igual a la de las muestras problema. También se agregó a esos patrones cobre y ácido sulfúrico, para que su composición fuera similar a la de la muestra problema.

Con el objeto de comprobar esta técnica, para el caso del arsénico, se trabajó primeramente con muestras de pintura de composición conocida y variable, y exentas de arsénico. A 0,5 g de muestra, se agregaron cantidades medidas de arsénico, antes de iniciar el ataque nítrico sulfúrico.

Las condiciones de trabajo en el espectrómetro de rayos X fueron las siguientes:

Anodo de Cr, 40 Kv y 20 mA
Colimador grueso
Cristal de FLi
Contador de centelleo, 1000 v
Sobre Mylar y en aire
Tiempo fijo más reloj, 64 seg - FS 64
Sin discriminar
As: pico $K\alpha$ 33,9° fondo 35,5°
Br: pico $K\beta$ 26,8° fondo 27,7°

En las tablas I y II se presentan los resultados obtenidos. Los valores de la tabla I corresponden a ensayos de recuperación, mientras que en la tabla II figuran los valores de As_2O_3 correspondientes a muestras analizadas químicamente y por rayos X. De la simple comparación de estos valores surge la validez de la técnica propuesta.

TABLA I

Nº	Peso de muestra g	As ₂ O ₃ agregado mg	As ₂ O ₃ recuperado mg	D	D ²
1	0,5	25,00	25,00	0,00	0,00
2	0,5	25,00	24,30	0,70	0,49
3	0,5	25,00	25,00	0,00	0,00
4	0,5	25,00	24,25	0,75	0,56
5	0,5	25,00	25,20	0,20	0,04
6	0,5	20,00	19,75	0,25	0,06
7	0,5	20,00	20,80	0,80	0,64
8	0,5	30,00	29,80	0,20	0,04
9	0,5	30,00	30,20	0,20	0,04
10	0,5	35,00	33,80	1,20	1,44
11	0,5	35,00	34,50	0,50	0,25

Desviación standard = 0,595

Error relativo % = 2,20

TABLA II

DETERMINACION DE ARSENICO SOBRE MUESTRAS DE PINTURAS

Nº	As ₂ O ₃ % vía química	As ₂ O ₃ % Rayos X	diferencia
1	3,00	2,85	0,15
2	4,70	4,65	0,05
3	7,50	7,45	0,05
4	5,60	5,50	0,10

En el caso de la determinación de cobre, si bien la fluorescencia de rayos X no presenta muchas ventajas sobre el método químico cuando se trata de determinar solamente este elemento, sí las tiene cuando se encuentra en presencia de arsénico, ya que se realiza en la misma solución y una a continuación de otra en el espectrómetro de rayos X. Se utiliza el mismo standard interno que para arsénico, lo cual equivale a prolongar la operación de 4 a 6 minutos, que es el tiempo requerido para efectuar las lecturas correspondientes a la línea K_{α} del cobre, pico y fondo.

La curva patrón se prepara a partir de soluciones tipo, variando la concentración de cobre y manteniendo constante la de bromuro. Se grafica, como en el caso anterior, la relación de intensidades de la línea del cobre K_{α} sobre la intensidad de la línea de bromuro K_{β} , contra la concentración de cobre.

En el caso del cobre no se ha estudiado la influencia que tienen los otros elementos que lo acompañan en la solución, y que indudablemente es grande para un método de lectura directa, puesto que se ha adoptado el método del standard interno.

El control del método propuesto se realizó determinando cobre por vía electrolítica, pesando 1 g de muestra, realizando luego el ataque y llevando a 50 ml. Sobre una alícuota de 25 ml se realizó la determinación por rayos X y sobre otra la determinación electrolítica.

En la tabla III se dan los resultados comparativos de ambas técnicas.

TABLA III

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DETERMINACION DE COBRE POR
VIA ELECTROLITICA Y POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Nº	Cobre % via electrolítica	Cobre % Rayos X	D	D ²
1	18,6	18,4	0,2	0,04
2	17,4	17,4	0,0	0,00
3	17,4	18,1	0,7	0,49
4	19,4	19,6	0,2	0,04
5	26,2	26,4	0,2	0,04
6	26,4	26,5	0,1	0,01
7	36,1	35,6	0,5	0,25

Desviación standard = 0,38

Error relativo % = 1,6

CONCLUSIONES

1º) Se dispone de una técnica para el análisis de pinturas que, desde el punto de vista cualitativo ofrece cien por ciento de garantía y extraordinaria rapidez, y que permite encarar posteriormente el análisis cuantitativo.

2º) La determinación cuantitativa de cobre y arsénico, sobre la pintura, sin separaciones previas, puede realizarse en forma conjunta, con un error relativo de 2,1 por ciento para el arsénico y de 1,6 por ciento para el cobre, muy aceptables para este tipo de muestras.

3º) El hecho de que se realice la determinación conjunta de ambos elementos implica un ahorro de tiempo, siendo la etapa más larga la de mineralización de la muestra.

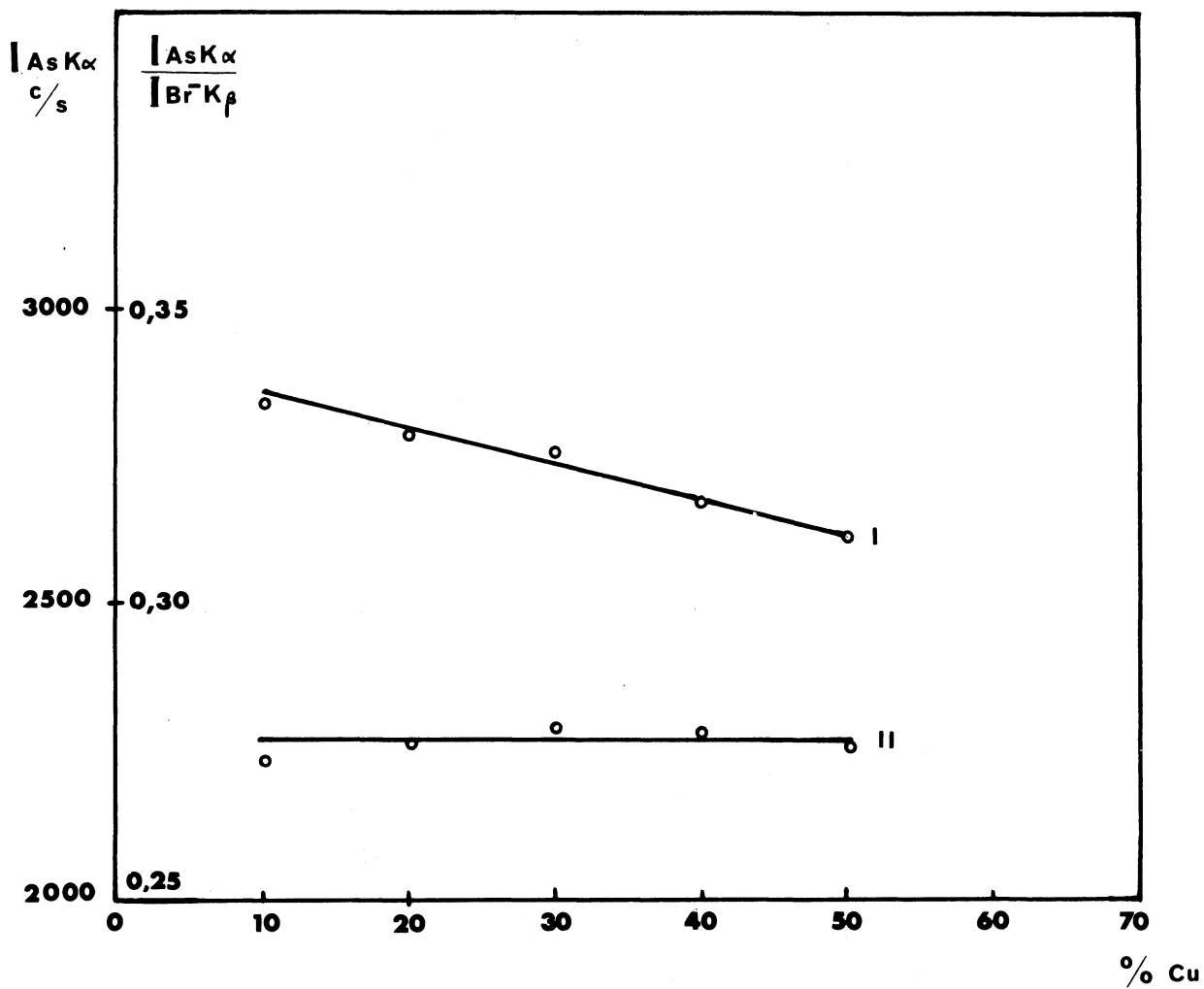


Fig. 1

- I Muestra correspondiente a 5 % de As_2O_3 , método directo.
- II Muestra correspondiente a 5 % de As_2O_3 , método standard interno.

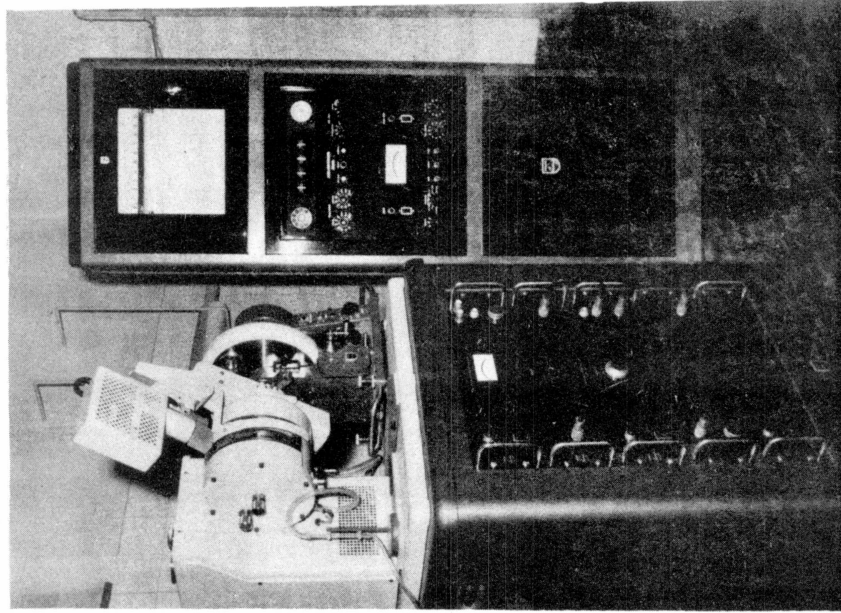


Fig. 2

Espectrómetro de Rayos X y
registrador

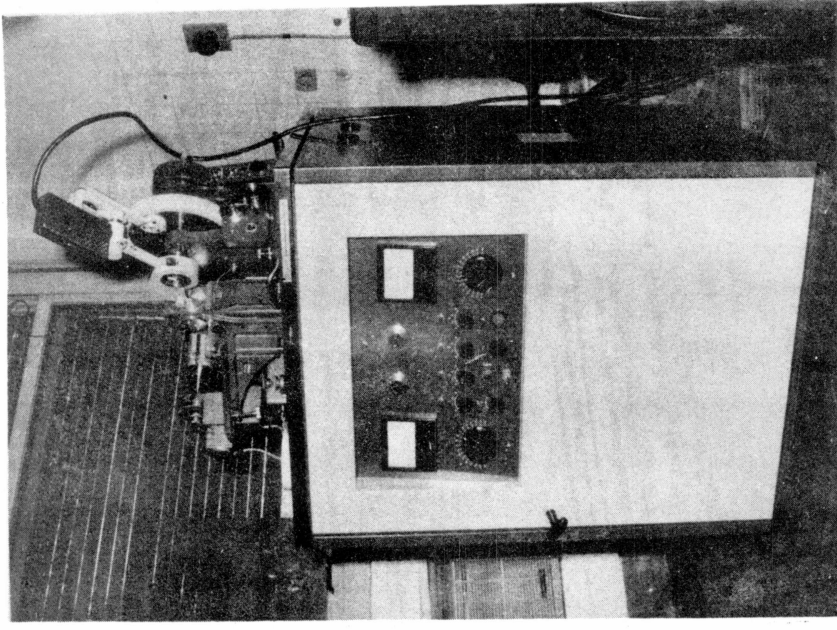


Fig. 3

Fuente de poder y di-
fractómetro

La lectura, para cada muestra, no insume más de diez minutos.

4º) Queda abierta la posibilidad de aplicar esta técnica a otros componentes metálicos de los pigmentos.

**LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES DEL
PUERTO DE MAR DEL PLATA**

**I. Siphonaria lessoni (Blainville, 1824). Aspectos
ecológicos y biométricos**

Lic. Ricardo Bastida

Sr. Dante A.A. Capezzani

Lic. Maria Rosa Torti

SERIE II, N° 149

INTRODUCCION

El estudio de las incrustaciones biológicas (fouling) ha preocupado desde hace largo tiempo a muchos países del mundo, por sus conocidas implicancias económicas. La valiosa información acumulada ha permitido solucionar en parte los problemas que estas comunidades acarrearán, al menos a nivel regional. Sudamérica constituía, sin embargo, un claro importante hasta que en 1965 comenzaron en Argentina las investigaciones sobre el tema, encarado tanto desde el punto de vista químico como biológico.

Los trabajos sobre fouling comenzaron con el emplazamiento de una balsa experimental en el Puerto de Mar del Plata, puerto marino de principal importancia por su actividad pesquera y comercial, y sobre el cual se contaba con una información biológica preliminar (2).

Muestreos periódicos efectuados durante tres años consecutivos (1966/67, 1967/68 y 1968/69) han permitido tener una panorámica clara sobre la composición de las comunidades incrustantes, ciclo anual de fijación de las principales especies, relaciones tróficas generales y otros aspectos ecológicos de sumo valor para interpretar los procesos de colonización de sustratos flotantes y sus posteriores consecuencias (3, 4).

Paralelamente se comenzó con el estudio de algunas especies en particular, muchas de ellas caracterizadas por su alta resistencia a las pinturas tóxicas y otras que, si bien sensibles, resultan perjudiciales directa o indirectamente (4).

La especie que motiva el presente trabajo es el Gasterópodo Pulmonado Siphonaria lessoni (Blainville, 1824), muy común en las costas rocosas de Argentina y típico representante de las comunidades incrustantes del Puerto de Mar del Plata.

Esta especie fue estudiada principalmente desde el punto de vista taxonómico y zoogeográfico (5, 10, 11, 16), aunque recientemente fue considerada en relación a su ecología (16).

AREA DE ESTUDIO

El área de Mar del Plata se caracteriza hidrológicamente por la influencia, durante los meses fríos, de la Corriente Subantártica de Malvinas, que en el verano se aleja de la costa profundizándose. Es entonces cuando la zona se ve afectada por la Corriente Subtropical de Brasil. Estas corrientes determinan variaciones térmicas apreciables a lo largo del año.

El Puerto de Mar del Plata (38° 08' 17''S, 57° 31' 18''W) constituye un ambiente particular, con caracteres propios que condicionan la presencia de comunidades especiales, un tanto diferentes de las que habitan en las zonas aledañas.

Las características más salientes del puerto en cuestión son: escasa turbulencia, salinidad levemente menor a la de las aguas circundantes, pH algo más bajo, contenido escaso de oxígeno disuelto y elevado porcentaje de detrito orgánico. La temperatura del agua presenta un rango de variación anual de aproximadamente 15°C, siendo levemente más alta en verano y más baja en invierno respecto de las aguas vecinas al puerto. Más información sobre las características ambientales del área portuaria han sido detalladas en trabajos previos (3).

MATERIAL Y METODOLOGIA DE TRABAJO

Los trabajos se realizaron sobre la balsa experimental del LEMIT, utilizando bastidores que dan cabida a cuatro

paneles distribuidos verticalmente desde la línea de flotación hasta aproximadamente 2 m de profundidad. El panel superior (panel de línea) está sumergido sólo en su tercio inferior (3, 19).

Para la obtención de las muestras biológicas se emplearon paneles de acrílico arenados, que permiten una adecuada superficie de fijación. Se sumergieron 13 bastidores de los cuales uno fue extraído mensualmente, limpiado y vuelto a sumergir, con el objeto de registrar la fijación mensual durante todo el año. Los 12 restantes fueron extraídos uno por mes para detectar la fijación acumulativa durante 2, 3, 4 meses, etc., hasta completar un año de inmersión.

Una vez obtenidas las muestras, en el laboratorio se procedió a medir los ejemplares más pequeños con una lupa munida de un ocular provisto de una escala relativa, que luego era convertida en milímetros. Los ejemplares de talla mayor, en cambio, fueron medidos con calibre; se obtuvo además el peso húmedo de cada organismo.

Si bien los estudios se realizaron durante tres años consecutivos, cada año corresponde a un ciclo individual, dado que fue necesario retirar anualmente la balsa del agua para efectuar reparaciones. Los tres ciclos en cuestión corresponden a los períodos siguientes: primer ciclo, 1/IX/66-1/IX/67; segundo ciclo, 1/X/67-1/IX/68; tercer ciclo, 1/XI/68-1/XI/69.

HABITAT DE Siphonaria lessoni

En el ambiente natural es una especie muy común sobre sustratos rocosos de dureza variable, desde la cuarcita muy compacta hasta las rocas sedimentarias muy friables.

La presencia de esta lapa es muy frecuente en el Piso Supralitoral, al que caracteriza biológicamente, y en el Mediollitoral, donde integra como especie acompañante la co-

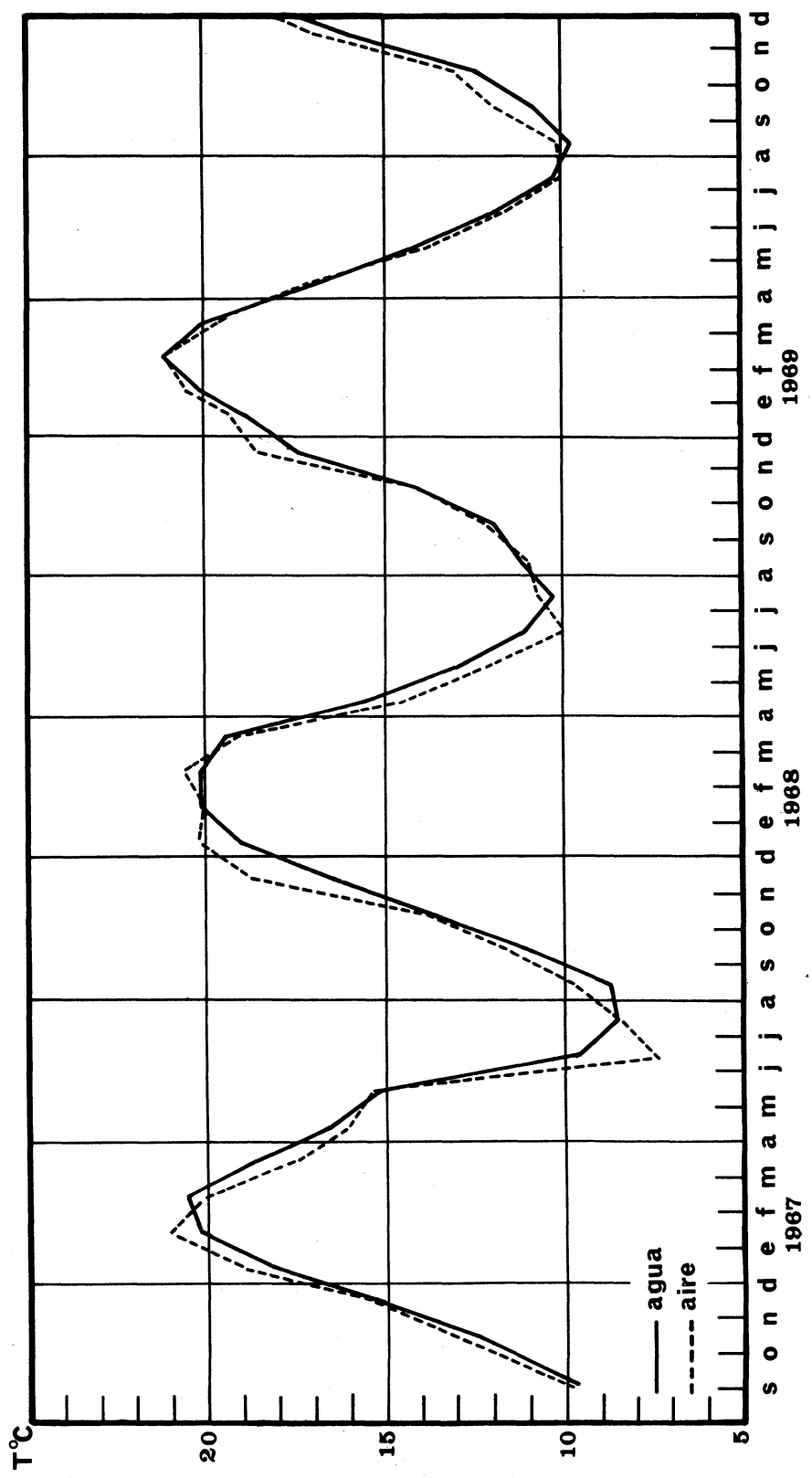


Fig. 1.- Temperatura media del agua y del aire, puerto de Mar del Plata, setiembre 1966/diciembre 1969

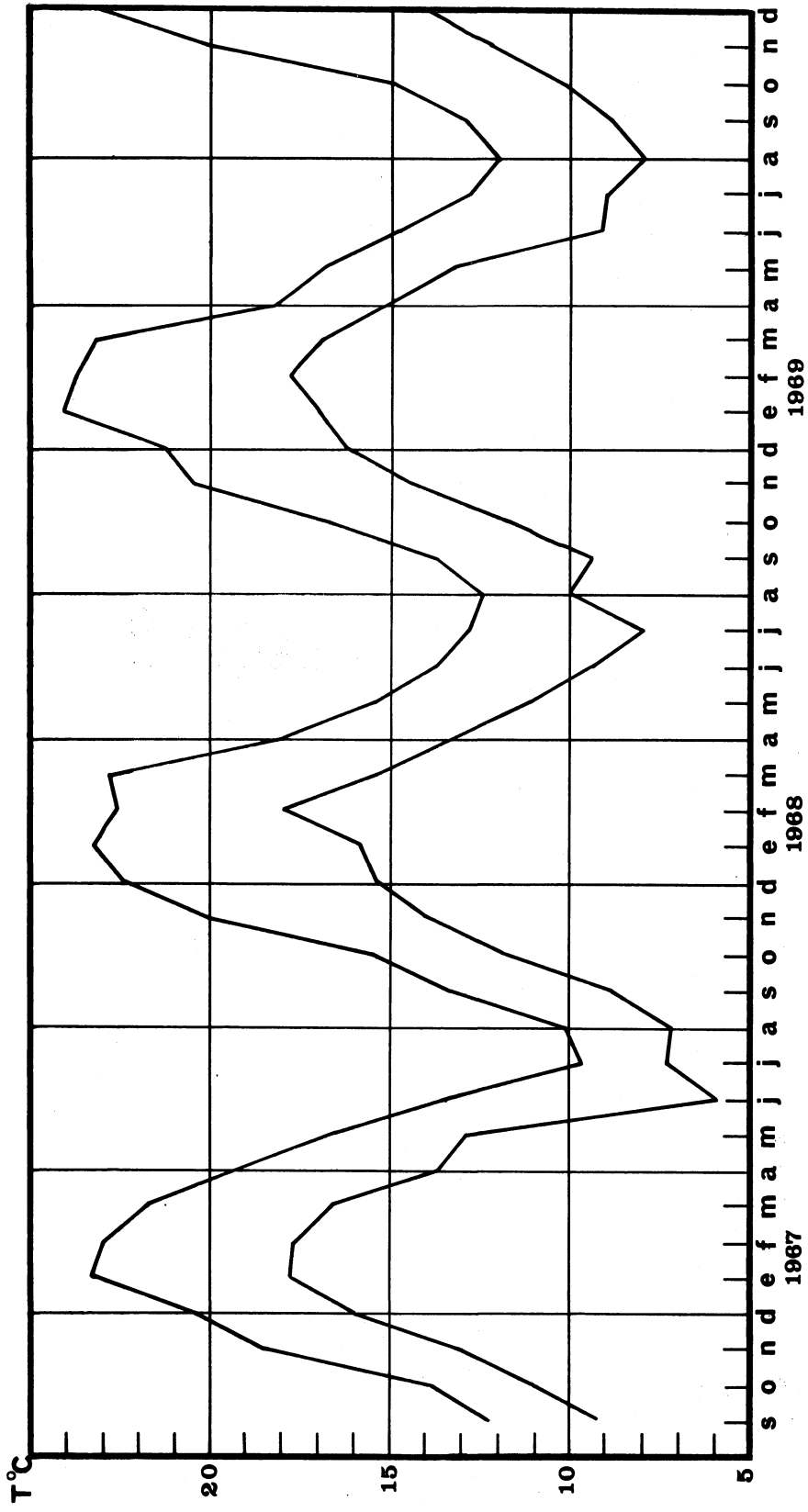


Fig. 2.- Temperatura máxima y mínima absoluta del agua, puerto de Mar del Plata, setiembre 1966/diciembre 1969

unidad de Brachyodontes rodriguezi-Mytilus platensis (15).

Observaciones recientes efectuadas por uno de los autores, utilizando buceo autónomo, en diversos puntos de la Provincia de Buenos Aires, comprobaron por vez primera la presencia de esta lapa en el Piso Infralitoral, hasta unos pocos metros de profundidad, es decir, hasta donde se extienden las formaciones rocosas que conforman la línea costera. Los ejemplares obtenidos a ese nivel, de tamaño mediano, se destacan por estar recubiertos por una delgada capa de Lithothamnium de color rosado.

En el ambiente portuario, sobre aquellos sustratos levemente inclinados, S. lessoni se distribuye en forma semejante a las áreas naturales adyacentes. En las paredes perfectamente verticales, en cambio, se restringen casi exclusivamente al Piso Mediolitoral ya que la moda calma reduce al mínimo la extensión del Supralitoral. Por otra parte, la superficie que ofrece el Piso Mediolitoral también se ve disminuida por la extrema inclinación del sustrato.

A diferencia de lo que se observa en el ambiente natural, S. lessoni se encuentra asociada en el Piso Mediolitoral portuario a una comunidad dominada por Balanus amphitrite que desplaza en forma manifiesta a la de Brachyodontes rodriguezi-Mytilus platensis característica de las áreas adyacentes.

En todos los casos la distribución de S. lessoni está condicionada por la presencia de las algas de las cuales se alimenta.

Cuando comenzaron los ensayos en la balsa experimental en 1966, se ignoraba si S. lessoni podría colonizar los paneles, ya que por un lado el sustrato era flotante y estaba aislado del fondo y, por otro, se desconocía si la larva de este Sifonárido era planctónica o bentónica. Posteriormente comenzaron a aparecer los primeros ejemplares, los que colonizaron con éxito la superficie de fijación, hecho que demostró en forma definitiva que la larva es eminentemente planctónica.

Los ejemplares se distribuyen exclusivamente en el panel A o panel de línea y ocupan una franja que correspon-

de a la zona cubierta y descubierta alternativamente por el agua, en razón de la flotabilidad del sustrato. Esta franja, de tamaño muy reducido, permanece siempre perfectamente humectada y es homologable al Piso Mediolitoral de los sustratos no flotantes, pese a que no se registran diferencias de marea (4). En los paneles restantes, ubicados a mayor profundidad, esta especie está totalmente ausente, no habiéndose registrado en ninguna oportunidad ni larvas ni juveniles.

Es interesante destacar la ausencia de S. lessoni en otra balsa de ensayos de pinturas marinas, emplazada cerca de la nuestra, que tiene como característica el hecho de que la estructura que rodea a todos los bastidores tiene una altura de aproximadamente 50 cm. Este hecho nos permite suponer que las veliger se mueven tan cerca de la superficie del agua que no pueden pasar esa barrera, para colonizar los paneles encerrados por ella. Esta observación fue realizado en 1965 y hasta el presente no se han registrado Sifonáridos. Esto haría pensar también que aquellos ejemplares hallados en el Piso Infralitoral de los sustratos rocosos naturales, han colonizado primero el Mediolitoral, profundizándose en una etapa posterior.

COLONIZACION DE SUSTRATOS ARTIFICIALES FLOTANTES

El análisis de los paneles mensuales de los tres ciclos realizados hasta el momento nos permitió comprobar la ausencia de S. lessoni, aunque la existencia de larvas en el plancton era frecuente. Esto nos hizo pensar que esta especie, al igual que muchas otras, necesita para su asentamiento y posterior desarrollo de un sustrato habitado por una comunidad con cierto grado de complejidad y que haya cumplido con ciertas etapas sucesionales (4). Si bien resulta muy complicado poder establecer con precisión las etapas mencionadas, sobre todo porque muchas de ellas son muy fugaces (4), estamos en condiciones de afirmar que están relacionadas con la posibilidad de brindar una determinada superficie de sustentación, a la vez que un adecuado sustrato trófico, de im-

portancia fundamental para las primeras etapas de desarrollo.

Recién los paneles acumulativos correspondientes a dos meses de inmersión brindan las condiciones adecuadas para la fijación y desarrollo de este Molusco. Es entonces cuando el macrofouling está en pleno desarrollo y desplaza al film inicial, formándose además un claro cinturón de algas, especialmente durante los meses templados y cálidos.

Las algas tienen una importancia fundamental para el desarrollo de S. lessoni, ya que constituyen su sustento fundamental. Se la encuentra siempre fijada por encima del cinturón de algas, efectuando el pastoreo desde la base de adhesión de las mismas y no en la superficie de las frondes.

Es destacable el hecho de que esta especie ocupa una franja muy restringida (menos de 10 cm) por encima del cinturón de algas y no incursiona en niveles superiores. Los pocos casos en que se encontraron individuos aislados que se hallaban a unos 20 cm de ese límite habían muerto por efectos de la deshidratación. Es indudable que el cinturón de algas es suficiente para abastecer los requerimientos tróficos de esta lapa, y los desplazamientos hacia la superficie se ven totalmente limitados por la ausencia de alimento, por la escasísima humectación y por la inexistencia de refugios adecuados en los momentos de máxima desecación.

S. lessoni no se profundiza más allá del límite superior del cinturón de algas, a diferencia de lo que ocurre en el ambiente natural. Ante este hecho se procedió a raspar el límite superior de las algas hasta una profundidad de aproximadamente 5 cm, es decir, en un área totalmente sumergida y no expuesta en ningún momento al aire. Al poco tiempo se observó que muchos ejemplares se profundizaron, bordeando el nuevo límite del cinturón de algas. Esto demuestra que nuestra Siphonaria se moviliza en los paneles siguiendo la ruta marcada por el cinturón de algas y que puede llegar a profundizarse si éste desciende. No penetran en el propio cinturón ya que la densidad de algas y otros organismos acompañantes es muy elevada y la lapa no encuentra superficie de sustentación desocupada.

Una vez que las lapas colonizan los paneles y logran desarrollarse, ocupan prácticamente toda la pequeña zona que

ofrece condiciones favorables para su vida, de tal forma que no quedan lugares libres para permitir el desarrollo de nuevas generaciones. Si bien se notan claros intentos de recolonización (ver fig. 3, 4 y 5), ellos en general no prosperan principalmente por falta de espacio vital.

ALIMENTACION

Con el objeto de determinar el espectro trófico de S. lessoni se tomó un porcentaje de ejemplares del total de las muestras para observar microscópicamente el contenido estomacal y las heces.

En todos los casos el tracto digestivo estaba repleto de alimento, lo que indicaría que, al menos en nuestro sustrato experimental, no se dan largos periodos de ayuno.

El sustento trófico está constituido principalmente por Diatomeas de diversas especies (Tabla I), Clorofitas, principalmente Ulva lactuca y Enteromorpha intestinalis y Rodofitas de los géneros Polysiphonia, Ceramium y Bangia, todas ellas con un grado de presencia variable según sus propios ciclos de fijación y posterior evolución.

El hecho de que otras especies de algas que integran las comunidades incrustantes no hayan sido detectadas en los contenidos analizados puede deberse a su relativa escasez y su permanencia durante periodos restringidos.

Respecto de las algas superiores, S. lessoni compete por el alimento con Idotea baltica y Sphaeroma sp., si bien estos últimos ingieren fundamentalmente abundante detrito orgánico.

También Cyrtograpsus angulatus y C. altimanus se alimentan en parte de algas, aunque estas especies están presentes sólo en ciertas épocas del año, y su gran movilidad les permite desplazarse hacia niveles inferiores en busca de otro tipo de alimento.

En cuanto a las Diatomeas nuestro Sifonárido compete principalmente con el microfouling, es decir, Copépodos Harpacticoideos (Tisbe furcata y Harpacticus sp.), Protozoos Ciliados especialmente Zoothamnium sp. y larvas de ciertos Crustáceos.

La acción de pastoreo de S. lessoni, si bien intensa, nunca llega a eliminar totalmente el cinturón de algas, ya que el crecimiento y ritmo de repoblamiento de las mismas es extraordinariamente elevado.

En base a la abundancia de fitobentos en nuestros paneles experimentales y a la escasa competencia por el alimento, puede inferirse que la densidad de la población de este Molusco no está limitada principalmente por la cantidad de algas presentes.

Dado que las lapas viven generalmente una a continuación de la otra bordeando el margen superior del cinturón de algas, el verdadero factor limitante sería la ausencia de espacio, o más bien, la ausencia de vías de acceso al alimento.

En algunas oportunidades se procedió a eliminar de ciertos paneles de línea aproximadamente el 75 % de las lapas presentes. En los meses subsiguientes pudo observarse que el ritmo de crecimiento de los ejemplares que habían quedado, era mucho más acelerado que en los paneles que no habían sido alterados, alcanzándose en el mismo tiempo una talla considerablemente mayor. Esto es explicable si se tiene en cuenta que en los paneles que contenían pocos ejemplares, las lapas tenían muchas más vías de acceso libres para alcanzar el cinturón de algas que en los paneles naturales.

TABLA I

Diatomeas que componen el espectro trófico de
Siphonaria lessoni

Amphora sp.

Cocconeis sp.

Grammatophora sp.

Licmophora lyngbyei fa. elongata

Licmophora lyngbyei fa. abbreviata

Licmophora lyngbyei fa. minor

Navicula spp.

Nitzschia closterium

Nitzschia longissima

Pinnularia sp.

Plagiogramma sp.

Pleurosigma sp.

Synedra affinis

Coscinodiscus sp.

Melosira sulcata

CARACTERES MORFOLOGICOS DE LAS CONCHILLAS Y SUS VARIACIONES

Ya han sido mencionadas por otros autores (16) las variaciones en la forma de la conchilla de S. lessoni, en relación con diferentes residencias ecológicas. Fueron destacadas dos formas extremas: conchillas altas con la curvatura del apex manifiesta y conchillas chatas con curvatura poco evidente.

Generalmente se ha considerado tanto para Sifonáridos como para otros Moluscos pateliformes, que la valva de tipo alto se presenta en ejemplares muy expuestos a la desecación y que soportan moda calma, y que las valvas chatas, en cambio, pertenecen a ejemplares de zonas muy humectadas y expuestas a la agresividad del oleaje (14, 16, 17).

Las condiciones ambientales de la zona portuaria y las características de la balsa experimental permitieron aclarar en forma fehaciente cuales son los factores que condicionan las variaciones en la forma de las valvas de S. lessoni, pudiéndose descartar de este modo algunas opiniones expresadas por otros autores.

Los ejemplares provenientes de nuestros paneles de estudio son de tipo alto y, aunque presentan una amplia gama de variaciones, nunca llegan a la forma extrema de tipo chato.

Dado que estas lapas nunca están expuestas a la desecación concluimos que el grado de humectación no condiciona, en forma definitiva, el que la conchilla sea alta o baja. La única explicación plausible sería que los ejemplares con conchilla alta generalmente habitan zonas que, como el puerto de Mar del Plata, poseen una moda calma. Condiciones similares se encuentran en ambientes de gran turbulencia pero que ofrecen refugios adecuados en donde las lapas se encuentran protegidas.

La conchilla chata entonces, surgiría como una adaptación para ofrecer una menor resistencia al embate de las aguas, en áreas de moda agitada. No debe descartarse además que las variaciones en forma estén relacionadas con factores de tipo genético, tal como fue mencionado para otros Gasterópodos (20).

Otra característica de S. lessoni es la presencia de costillas radiales en toda la superficie de la valva. En los ejemplares de las rocas costeras y en los que viven sobre los muelles y paredes del puerto, estas costillas están bien marcadas. En las lapas que viven sobre los paneles de la balsa experimental, en cambio, son muy poco evidentes, y las conchillas tienen la apariencia de ser casi lisas.

Consideramos que la ausencia de costillas podría deberse a que, en razón de la flotabilidad y de la ubicación de la balsa dentro del puerto, los paneles están expuestos a corrientes continuas asociadas con la entrada y salida del agua de la zona portuaria, en razón de las fluctuaciones mareales. Estos desplazamientos del agua provocarían un desgaste lento pero continuado en las valvas de S. lessoni, las que, debido a la moda calma, son más delgadas que las de las áreas vecinas de mayor turbulencia.

CRECIMIENTO

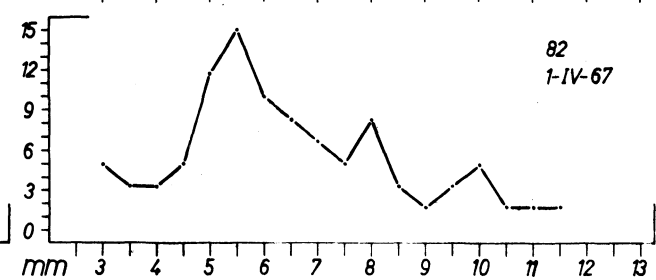
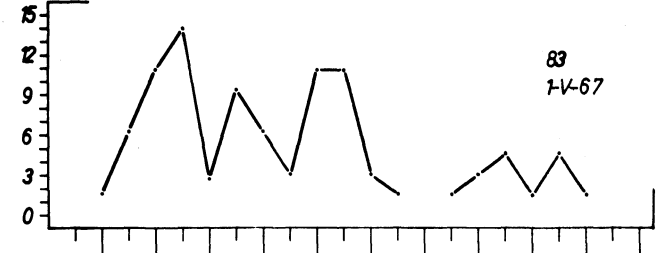
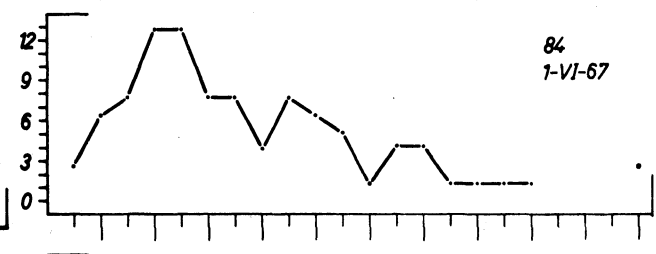
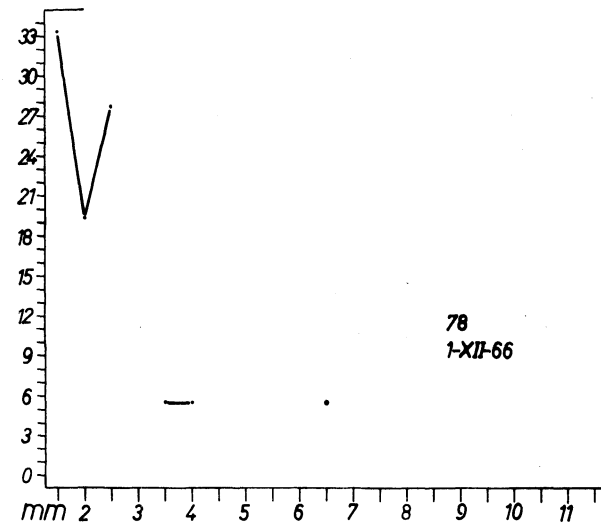
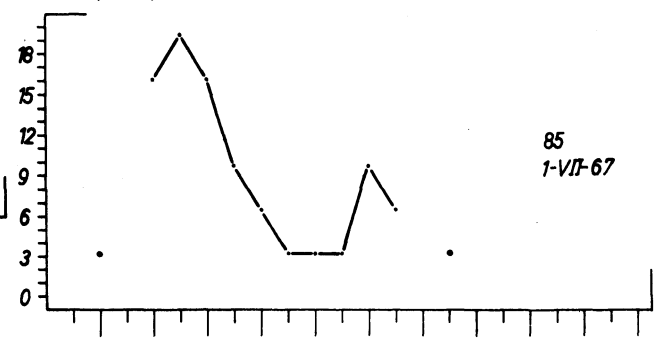
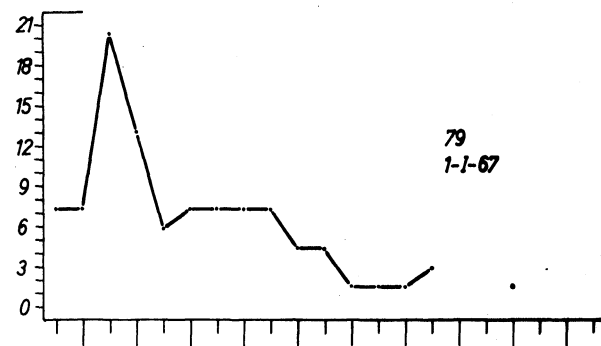
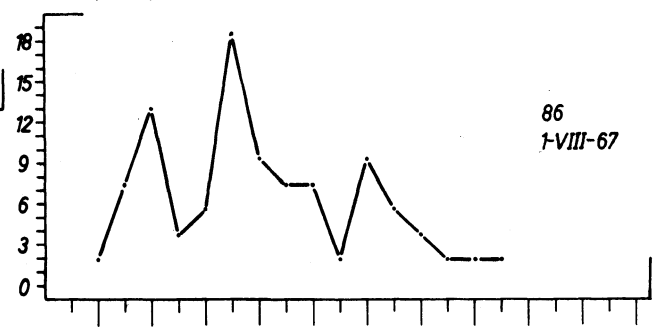
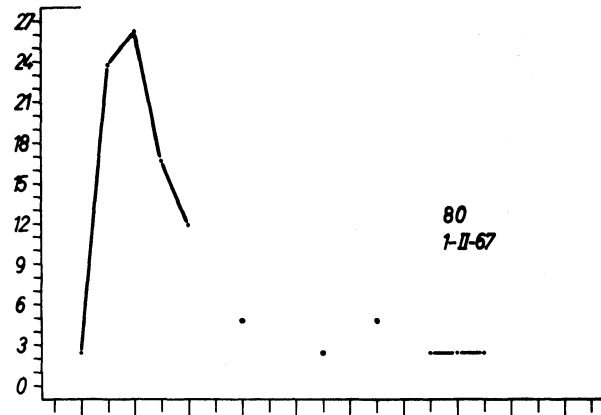
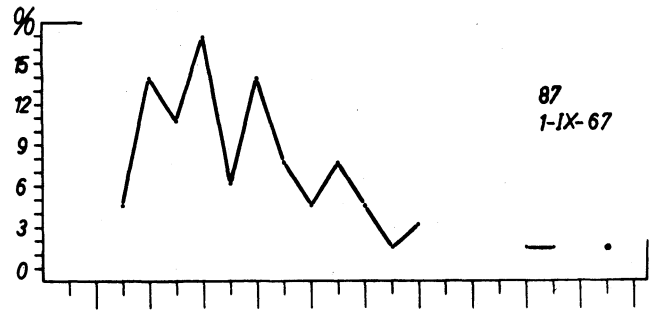
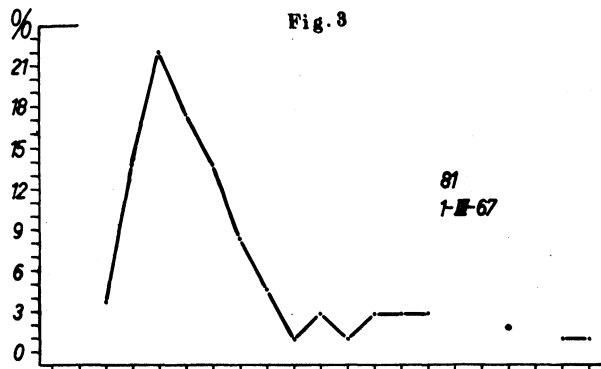
Relación talla-edad

Con el objeto de obtener la curva de crecimiento de S. lessoni fueron utilizadas las distribuciones de frecuencias de tallas mensuales.

Estas distribuciones provienen de los muestreos realizados durante los tres ciclos anuales considerados, observándose que el correspondiente al período 1966/67 ostentaba la máxima representatividad numérica en todas las tallas (fig. 3). Los muestreos de los ciclos 1967/68 y 1968/69 (fig. 4 y 5), en cambio, no presentaban esta característica. En consecuencia, el análisis de los desplazamientos modales y la obtención de la talla media de cada modo fueron realizadas en las muestras provenientes del ciclo 1966/67.

Como primera etapa para obtener la relación talla-edad se efectuó, sobre cada una de las distribuciones poli-modales de frecuencias, el análisis de descomposición en componentes normales por el método de las diferencias sucesivas (21), obteniéndose así las tallas medias de cada modo.

Todos los modos fueron representados gráficamente con las tallas en el eje de ordenadas y el tiempo (en días) en las abscisas. Aquellos modos que parecían representar una camada de crecimiento se unieron entre sí, formándose cade-



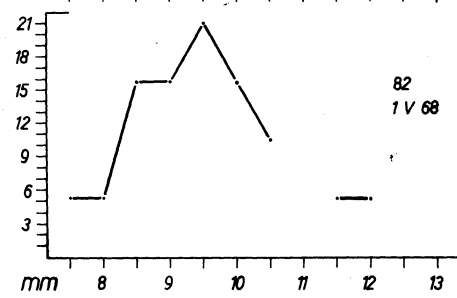
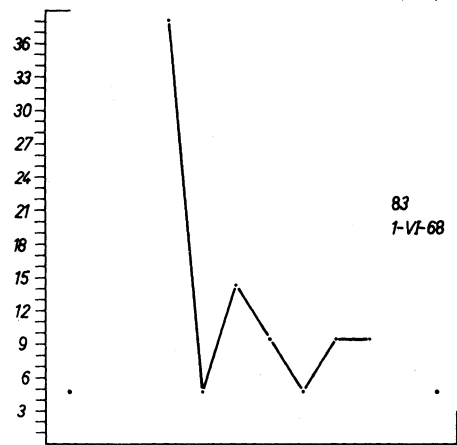
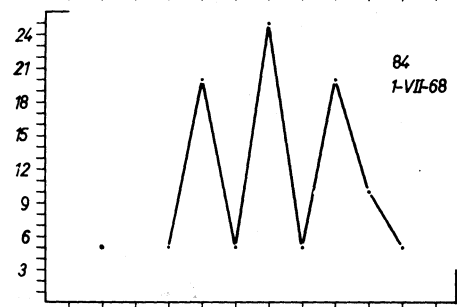
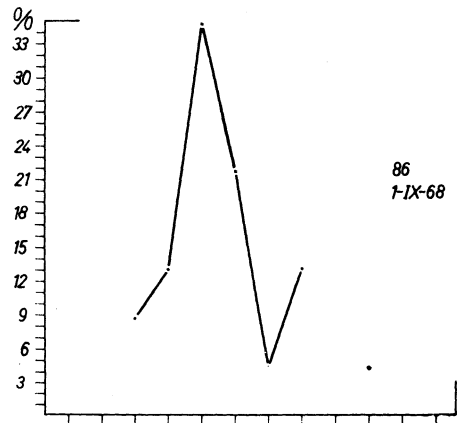
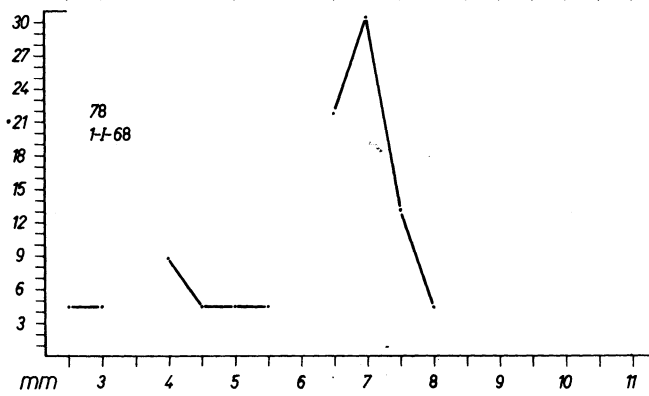
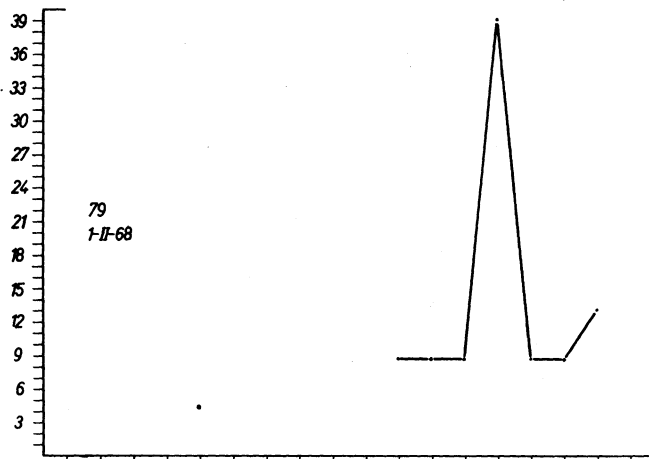
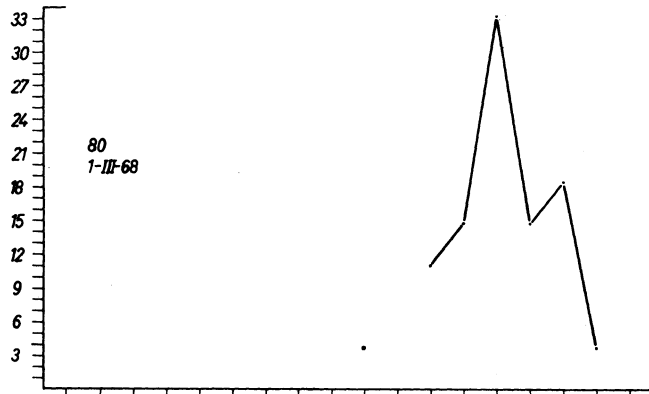
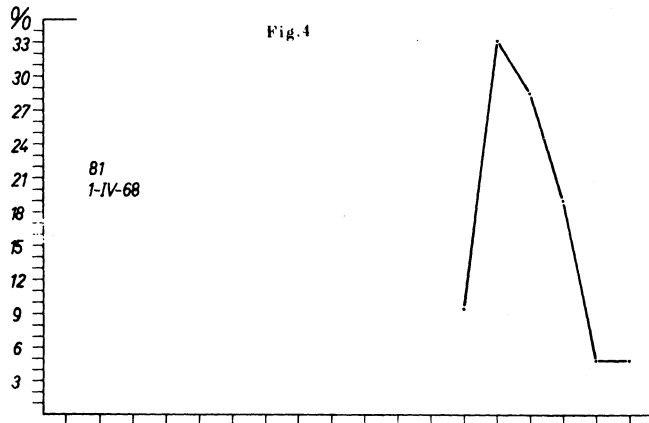


Fig. 5

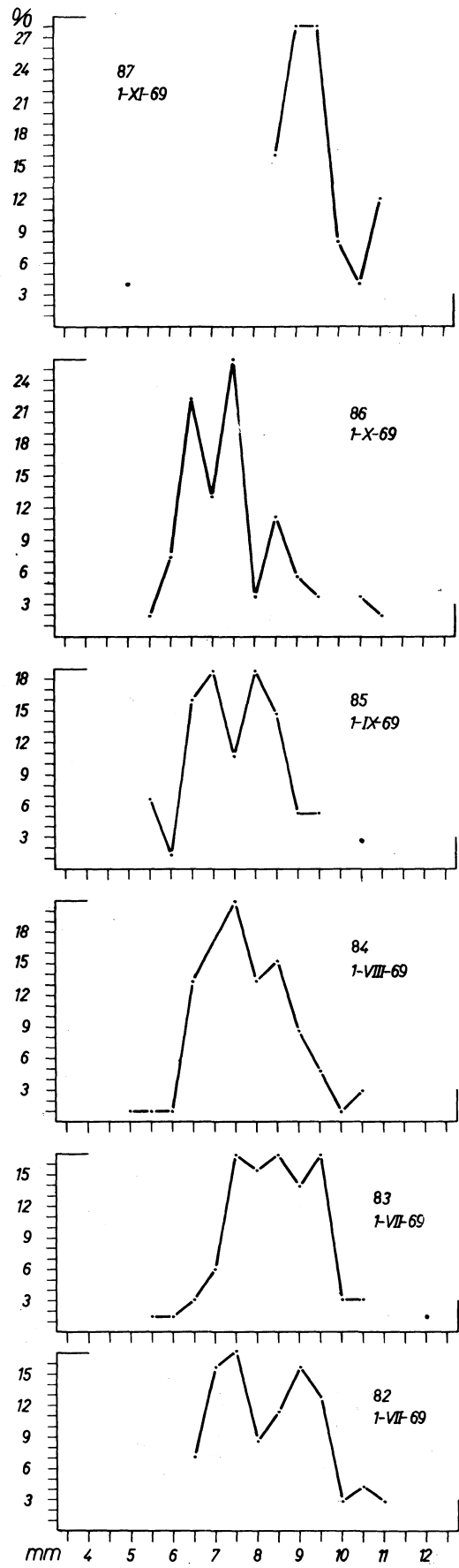
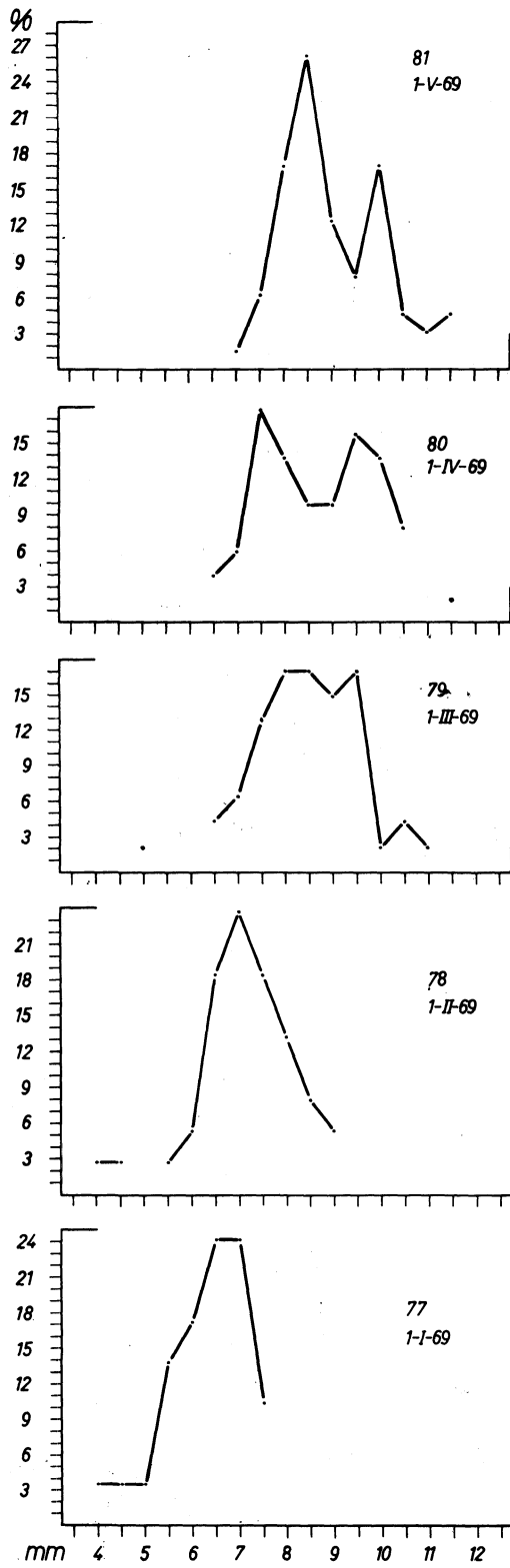


TABLA II

Medias modales en mm obtenidas según el método de las diferencias sucesivas para cada una de las distribuciones de frecuencias de tallas. El valor entre paréntesis representa el porcentaje respecto del total correspondiente a cada componente normal.

Fecha	Días (parcial)	Días (total)	Modo 1	Modo 2	Modo 3	Modo 4	Modo 5
1-XII-66 Panel 78			1,4 (63%)	2,33 (24%)	3,75 (12%)		
1-I-67 Panel 79	31	31		2,5 (46%)	4,6 (39%)	8,3 (4%)	
1-II-67 Panel 80	31	62		2,8 (83%)			
1-III-67 Panel 81	28	90		3,5 (85%)	7,0 (14%)		
1-IV-67 Panel 82	31	121		3,0 (10%)	5,47 (64%)	8,0 (13%)	9,9 (12%)
1-V-67 Panel 83	30	151		4,35 (41%)	5,5 (16%)	7,2 (26%)	9,9 (11%)
1-VI-67 Panel 84	31	182		4,3 (64%)	6,75 (20%)	8,8 (15%)	
1-VII-67 Panel 85	30	212	2,6 (3,8%)	4,5 (75%)		8,18 (19%)	
1-VIII-67 Panel 86	31	243		3,8 (28%)	5,5 (50%)	8,1 (21%)	
1-IX-67 Panel 87	30	273	4,1 (28%)	4,85 (28%)	6,0 (24%)	7,5 (13%)	8,8 (3%)

nas de modos, de tal manera que cada una de ellas representaba una camada de crecimiento individual.

Como la descomposición polimodal fue obtenida por un método no analítico, se unieron sólo aquellos modos que realmente, y sin ninguna duda, configuraban desplazamientos sucesivos. Algunos modos quedaron sin unir y ello se debió a que teníamos escasa evidencia de que representaran una camada y además porque en este tipo de distribuciones suelen existir modos que no son estrictamente estructurales. Estos últimos surgen como consecuencia del método semigráfico de descomposición y de ciertos errores inevitables de medición u otros difíciles de ponderar.

La tasa de crecimiento fue calculada para cada camada, tomando las diferencias de talla entre modos consecutivos de las cadenas, dividida por el intervalo de tiempo correspondiente. Esta tasa, entre modos adyacentes, fue considerada como la tasa de crecimiento correspondiente al largo medio de los dos modos.

En la ecuación de crecimiento, los parámetros fueron obtenidos (9) a través de la relación:

$$\frac{L_2 - L_1}{T_2 - T_1} = K \left(L_{\infty} - \frac{L_1 + L_2}{2} \right) \quad (a)$$

$$t_0 = t - \frac{11}{K} \ln \left(\frac{L_{\infty}}{L_{\infty} - L_t} \right) \quad (b)$$

donde L_2 representa la longitud del ejemplar en cada modo de la cadena

L_1 representa la longitud del ejemplar en el siguiente modo

$T_2 - T_1$ es el intervalo de tiempo (en días) entre ambos modos

K es el coeficiente de catabolismo

L_{∞} es el largo asintótico

t_0 es la edad hipotética del ejemplar para el largo 0.

Los valores de $\frac{L_2 - L_1}{T_2 - T_1}$ y de $\frac{L_1 + L_2}{2}$ fueron ob-

tenidos a partir de los datos que figuran en la Tabla II, y con ellos fue ajustada la recta (a), por el método de ajuste mínimo cuadrático, obteniéndose los valores:

$$K = 0,0042$$

$$L_{\infty} = 24,97 \text{ mm}$$

$$t_0 = -5 \text{ días}$$

Finalmente, la ecuación de crecimiento resultante es:

$$L_t = 24,97 \left[1 - e^{-0,0042(t+5)} \right] \quad (c)$$

$$\frac{L_2 - L_1}{T_2 - T_1} = -0,0042 \left(24,97 - \frac{L_2 + L_1}{2} \right) \quad (d)$$

$$\frac{L_2 - L_1}{T_2 - T_1} = 0,1049 - 0,0042 \frac{L_2 + L_1}{2} \quad (e)$$

La expresión (d) permite conocer de inmediato el tiempo medio que tarda cada ejemplar para pasar de una talla a otra y (e), la velocidad de crecimiento para cualquier talla en todo intervalo de tiempo.

La fig. 6 muestra la curva de crecimiento correspondiente a la ecuación (c).

Es interesante destacar que, de acuerdo a los datos que arroja la curva de crecimiento obtenida (ciclo 1966/67), un individuo alcanza la talla de 4 mm aproximadamente a los 30 días de fijación. Estos valores coinciden con nuestros hallazgos en los paneles experimentales, en los cuales la talla máxima detectada para organismos de aproximadamente un mes de vida (noviembre) fue de 4,6 mm.

En los ciclos 1967/68 y 1968/69 la tasa de crecimiento para los individuos jóvenes resultó más elevada, y ello se debió a que la fijación se produjo en un mes mucho más cálido (enero), con una diferencia de temperatura respecto del primer ciclo de casi 5°C. La influencia de la temperatura en el crecimiento de esta especie es muy marcada, igual que en la mayor parte de los organismos del Puerto de Mar del Plata (3).

A medida que aumenta la talla de los ejemplares, su tasa de crecimiento disminuye considerablemente. Así, se tarda 25 días en aumentar el tamaño de 5 a 7 mm, 32 días entre 9 y 11 mm, 62 días entre 13 y 15 mm, etc.

El largo asintótico obtenido a través del ajuste de la recta (a) fue de 24,97 mm. En un lote de 8 ejemplares coleccionados sobre un sustrato flotante sumergido durante 2 años consecutivos, las tallas oscilaban entre 20,0 y 24,9 mm. Partiendo de la base de que S. lessoni prácticamente nunca coloniza sustratos con menos de 1 mes de inmersión, podemos afirmar que los ejemplares mencionados tienen a lo sumo 23 meses de vida.

Las condiciones ambientales especiales de la zona portuaria, sobre todo la gran abundancia de fitobentos y la escasa competencia por el mismo, seguramente acelera el ritmo de crecimiento de S. lessoni, respecto de las áreas naturales vecinas.

Con el objeto de determinar edades, se realizó la observación directa de los ejemplares, para detectar posibles anillos de crecimiento.

En los ejemplares pequeños se observaban varias marcas de validez dudosa, muchas de las cuales desaparecían en las de mayor talla en razón del desgaste de las conchillas, permaneciendo sólo algunas sobre las cuales se efectuaron

las mediciones pertinentes..De este modo se observó que el primer anillo no era anual, como han sugerido otros autores (16), sino que correspondía a un tiempo de vida de 90 días, a lo sumo.

Las sucesivas marcas, muy poco claras, también aparecían relacionadas con intervalos de tiempo cortos y relativamente variables.

Estos hechos unidos a la dificultad de identificación correcta de los anillos, motivaron la imposibilidad de relacionarlos con procesos biológicos destacables en la vida de este organismo. Por ello descartamos el uso de los anillos para el estudio del crecimiento de este Molusco.

Relación largo - peso

En las muestras provenientes del ciclo 1968/69 se obtuvo el peso húmedo de todos los ejemplares correspondientes a cada una de las distintas tallas. Con estos datos se trató de hallar la correspondiente relación largo-peso, a través de un modelo de regresión pesada. Las relaciones encontradas, mes por mes, figuran en la Tabla III.

Tomando el conjunto de los datos de los 12 meses, se efectuó finalmente una regresión pesada general, obteniéndose entonces la relación (f). Se observa claramente una amplia variación en la pendiente de la regresión logarítmica.

Relación largo - ancho

En las muestras provenientes de nuestros paneles experimentales fue comparado el largo y el ancho de todos los ejemplares, con el fin de comprobar la existencia de alguna relación entre ambas mediciones.

La simple observación de los datos nos dio una idea

de la aparente linealidad de la relación, pero tomando en cuenta los posibles fenómenos de alometría, los datos observados fueron sometidos a un análisis más fino.

Se tomaron de una muestra los ejemplares correspondientes a determinados rangos de talla. El análisis de cada uno de esos grupos nos permitió inferir que el mejor ajuste para los datos observados no era una única recta ni una curva continua, sino 4 rectas consecutivas que se intersectan y que corresponden a cada uno de los rangos de talla en los que se observó el máximo coeficiente de correlación. Lo expuesto puede ser observado en los valores incluidos en la tabla IV, donde x = largo, y = ancho, r = coeficiente de correlación.

La simple determinación de la pendiente de estas rectas no dio una idea clara de la posible alometría en el crecimiento. Pero si a partir de cada una de las rectas se determinan los valores teóricos del ancho para un largo dado dentro de cada rango, observamos que la proporción de veces en que el ancho está contenido en el largo, aumenta con la talla del animal hasta un largo de 11 mm, permaneciendo constante en tallas mayores. Ello permitiría inferir que, al menos en nuestros paneles experimentales, el crecimiento de S. lessoni presenta características alométricas hasta llegar a la talla de aproximadamente 11 mm, y desde ese valor tiende a ser isométrico.

Intentamos además detectar la supuesta alometría a través de la relación $y = bx^{\alpha}$, en la cual para un valor dado de α distinto de 1, el crecimiento se considera alométrico. En nuestro caso el valor de α obtenido fue de 0,88, que entendemos corrobora la leve alometría hallada siguiendo el modelo anterior, que, a nuestro criterio, resulta ser el más realista.

El modelo que utiliza la relación $y = bx^{\alpha}$ seguramente enmascara las variaciones en crecimiento en las distintas tallas, ya que la relación no ajusta en forma sensible los datos reales.

TABLA III
RELACION LARGO-PESO POR MES Y GENERAL

Panel 77	$\ln P = - 3,2525 + 3,5190 \ln L$	N = 29
Panel 78	$\ln P = - 1,6756 + 2,6843 \ln L$	N = 38
Panel 79	$\ln P = - 1,3826 + 2,6622 \ln L$	N = 48
Panel 80	$\ln P = - 1,7714 + 2,7728 \ln L$	N = 51
Panel 81	$\ln P = - 2,3109 + 3,0357 \ln L$	N = 65
Panel 82	$\ln P = - 1,0130 + 2,3898 \ln L$	N = 69
Panel 83	$\ln P = - 1,9671 + 2,9138 \ln L$	N = 65
Panel 84	$\ln P = - 2,9130 + 3,2116 \ln L$	N = 105
Panel 85	$\ln P = - 2,4951 + 3,1142 \ln L$	N = 75
Panel 86	$\ln P = - 1,7475 + 2,7251 \ln L$	N = 54
Panel 87	$\ln P = - 4,3504 + 3,7863 \ln L$	N = 24
Regresión general:		
	$\ln P = - 2,6539 + 3,0855 \ln L \quad (f)$	N = 623
Análisis de varianza de (f):		
	F = 4704	F _{0,01} (621:1)

TABLA IV
RELACION LARGO-ANCHO PARA DISTINTOS RANGOS
DE TALLA (*Siphonaria lessoni*)

Rango de tallas: de 3,95 a 7,00 mm	$r = 0,9648$	$y = 0,6114 + 0,5750 x$
Rango de tallas: de 7,00 a 9,00 mm	$r = 0,8191$	$y = 0,4372 + 0,6432 x$
Rango de tallas: de 9,00 a 12,00 mm	$r = 0,7900$	$y = 3,0190 + 0,3888 x$
Rango de tallas: de 11,00 a 24,00 mm	$r = 0,9700$	$y = - 2,2257 + 0,8165 x$

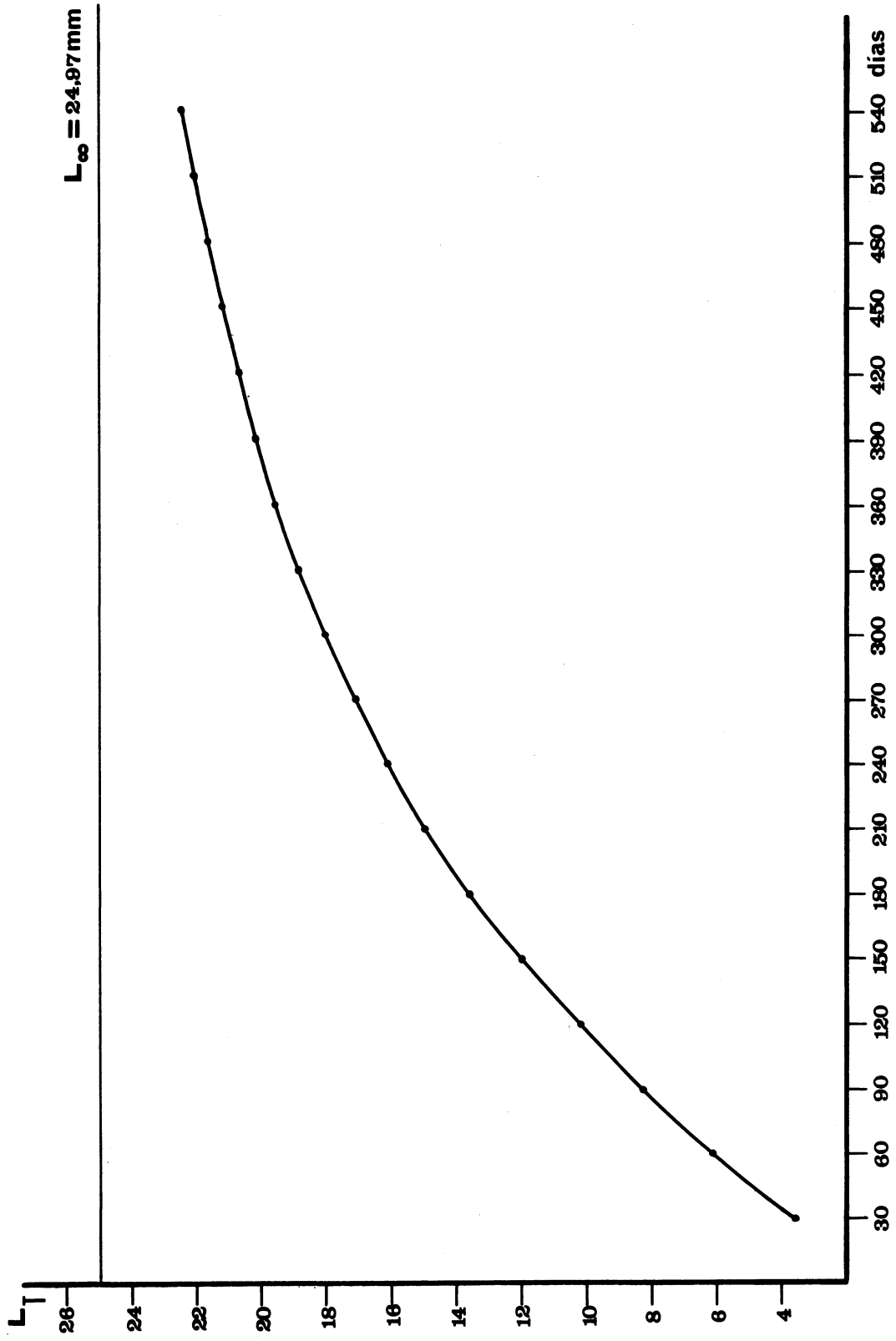


Fig. 6.- Curva de crecimiento de *Siphonaria lessona*

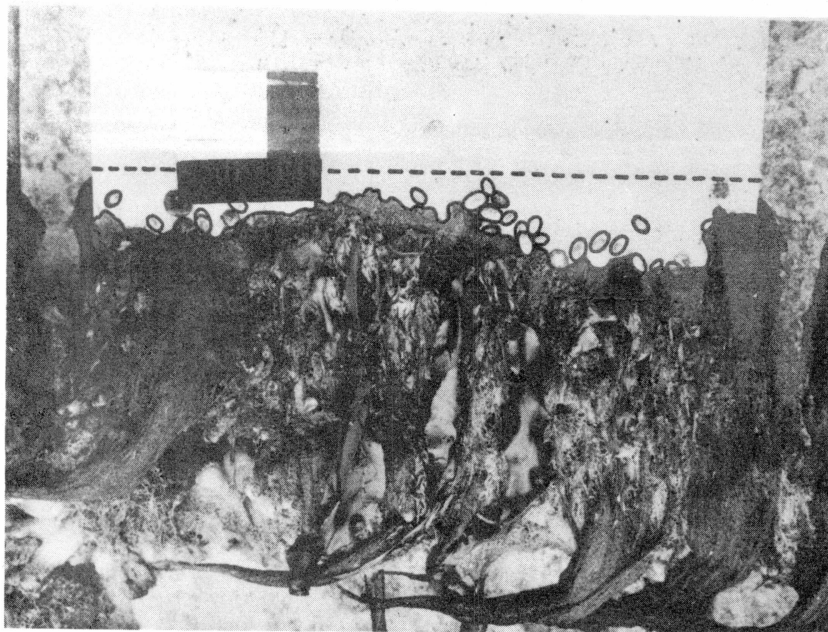
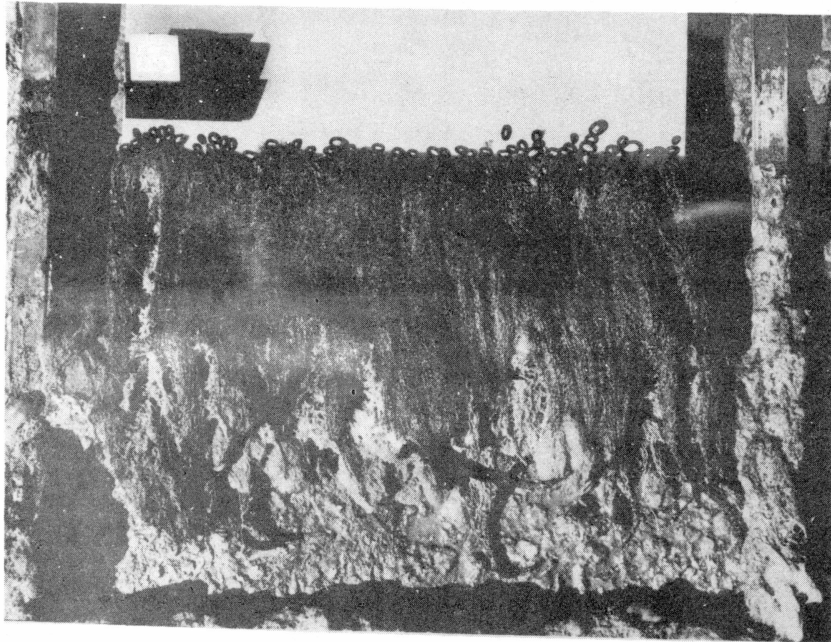


Fig. 7.- Paneles de línea de flotación colonizados por Siphonaria lessoni. Arriba, una población joven, ubicada en el límite superior del cinturón de Algas, el que aún permanece casi inalterado. Abajo, se observan los efectos del pastoreo producidos por una población adulta; la línea punteada indica el primitivo límite del cinturón de Algas.

EL ROL DE Siphonaria lessoni COMO ORGANISMO INCRUSTANTE

La mayor parte de los estudios realizados sobre organismos incrustantes están referidos a especies de acción perjudicial directa. Se involucra una amplia gama de organismos desde aquellos muy resistentes a los tóxicos y que destruyen mecánicamente el film de pintura (Cirripedios, Serpúlidos, etc.), hasta otros de sensibilidad variable que si bien no alteran la superficie de fijación, aumentan notablemente la resistencia a la fricción de los sustratos flotantes en su desplazamiento en el agua (Tunicados, Algas, etc.).

Sin embargo también otros organismos merecen especial atención, pues si bien pueden no tener una acción perjudicial directa, juegan un rol importante en la economía de la comunidad incrustante por constituirse en sustento trófico fundamental. Otras especies, en cambio, pueden crear condiciones propicias para la fijación de otros organismos francamente perjudiciales. Este último es precisamente el caso de S. lessoni.

La acción de pastoreo de nuestra lapa reduce parcialmente la superficie ocupada por el cinturón de algas. De esta manera quedan expuestas superficies libres en las que se produce la fijación y posterior desarrollo de especies como Balanus amphitrite. Este Cirripedio, al igual que muchos otros, resulta altamente perjudicial ya que al destruir el film de pintura protectora de los sustratos flotantes, genera centros de corrosión.

Es necesario destacar que, de no ser por la acción de S. lessoni, B. amphitrite no podría incursionar en este nivel ya que el sustrato está totalmente ocupado por el cinturón de algas, el que por su densidad resulta prácticamente impenetrable.

Por otra parte, la acción perjudicial del Cirripedio se ve acentuada, ya que tanto la línea de flotación de las embarcaciones como los paneles de línea de las balsas expe-

rimentales no llevan pintura tóxica, de manera que la superficie del sustrato queda totalmente expuesta a la agresividad del organismo.

Experiencias realizadas con estructuras flotantes que poseían pintura antiincrustante, demostraron que S. lessoni es muy sensible a la acción de los tóxicos, característica general, de la mayoría de los Moluscos. También hemos comprobado que la pintura asfáltica es altamente perjudicial para el desarrollo de esta especie, principalmente para los ejemplares juveniles.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la valiosa colaboración del Técnico V. Torreiro y de la estudiante de Ciencias Biológicas de la Universidad de Buenos Aires, Srta. A. Benitez, en las sucesivas etapas del presente trabajo.

CONCLUSIONES

- 1.- Siphonaria lessoni había sido citada en los sustratos rocosos de la Provincia de Buenos Aires exclusivamente para los Pisos Supralitoral y Mediolitoral. Nuestros hallazgos utilizando buceo autónomo, confirmaron su presencia en el Piso Infralitoral.
- 2.- La inclinación del sustrato juega un papel definitorio en la distribución vertical de este Gasterópodo. En aquellos perfectamente verticales se restringen al Piso Mediolitoral.
- 3.- En el ambiente natural S. lessoni integra en el Piso Mediolitoral la comunidad de Brachyodontes rodriguezi - Mytilus platensis. En la zona portuaria, en cambio, está generalmente asociada a una comunidad dominada por Balanus.

amphitrite.

4.- El hecho de que S. lessoni colonizara un sustrato flotante permitió demostrar en forma fehaciente que su larva es eminentemente planctónica. Se comprobó también que las veliger se distribuyen en las capas de agua superficiales, hasta una profundidad de 50 cm a lo sumo.

5.- Las larvas de S. lessoni se fijan sobre el sustrato experimental recién a partir del segundo mes de inmersión, es decir cuando la comunidad ha adquirido un cierto grado de complejidad, pasando por ciertas etapas sucesionales.

6.- En la balsa experimental S. lessoni se fija exclusivamente en el panel de línea, bordeando el límite superior del cinturón de algas. Los desplazamientos por encima de este nivel se ven limitados por la ausencia de alimento, por la escasísima humectación y por la ausencia de refugios adecuados en los momentos de máxima desecación. Si el borde del cinturón de algas desciende, son capaces de incursionar en niveles más inferiores.

7.- Diatomeas de diversas especies, Clorofitas, principalmente Ulva lactuca y Enteromorpha intestinalis y Rodofitas de los géneros Polysiphonia, Ceramium y Bangia, componen el espectro trófico de S. lessoni.

8.- En base a la abundancia de fitobentos y a la escasa competencia trófica, puede inferirse que la densidad de la población de S. lessoni no está regulada por la cantidad de alimento presente sino más bien por la disponibilidad de vías de acceso al mismo.

9.- La curva de crecimiento de S. lessoni responde a la expresión $L_t = 24,97 \left[1 - e^{-0,0042 (t + 5)} \right]$: Esta última fue obtenida a través del desplazamiento modal de las distribuciones de frecuencias de tallas mensuales previamente descompuestas en componentes normales (modos estructurales).

10.- Los anillos registrados en las valvas de S. lessoni corresponden a intervalos de tiempo muy cortos (el primer anillo aparece a los 90 días a lo sumo). Este hecho unido a la dificultad de identificación precisa motivaron la imposibilidad de relacionarlos con procesos biológicos des-

tacables en la vida de este organismo. Es por ello que descartamos el uso de anillos para el estudio del crecimiento de este Molusco.

11.- El peso húmedo de los ejemplares está relacionado con su talla a través de la relación $\ln P = -2,6539 + 3,0855 \ln L$.

12.- El mejor ajuste de los datos de largo y ancho obtenidos está dado por cuatro rectas correspondientes a cuatro rangos consecutivos de talla, en lugar de una curva lisa y continua de la forma $y = bx^\alpha$, menos sensitiva que la anterior. Las proporciones entre valores teóricos permitieron detectar una leve alometría hasta el largo de 11 mm, talla a partir de la cual el crecimiento se hace isométrico.

13.- En base a las condiciones ambientales de la zona portuaria y a las características de la balsa experimental pudo demostrarse que las variaciones en la forma de las conchillas están directamente relacionadas con la turbulencia, con prescindencia del grado de humectación. Las valvas de tipo alto se encuentran generalmente en zonas de moda calma y las de tipo chato en áreas expuestas directamente al embate del oleaje.

14.- Si bien S. lessoni no es una especie agresiva juega un papel importante como organismo incrustante. Su acción de pastoreo reduce parcialmente la superficie ocupada por el cinturón de algas de manera que quedan expuestas zonas limpias que son rápidamente colonizadas por el Cirripedio Balanus amphitrite, especie de conocida acción perjudicial.

BIBLIOGRAFIA

- (1).- Abe, N., 1940.- The homing, spawning and other habits of a limpet, Siphonaria japonica. Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ., 4th. ser. Biol. 15 (1): 59-96.
- (2).- Bastida, R., 1967.- Preliminary notes of the marine fouling at the port of Mar del Plata (Ar-

gentina). Communication to the 2nd. International Congress on Marine Fouling and Corrosion, Athens, Greece. (Preprint LEMIT, serie II, 16 pp.).

- (3).- Bastida, R., 1968.- Las incrustaciones biológicas en el Puerto de Mar del Plata, período 1966/67 (1a. parte). LEMIT, serie II, 68 pp.
- (4).- Bastida, R., 1969.- Las incrustaciones biológicas en el Puerto de Mar del Plata, período 1966/67 (2a. parte). LEMIT, serie II, 45 pp.
- (5).- Carcelles, A. R., 1944.- Catálogo de los moluscos marinos de Puerto Quequén (República Argentina). Rev. Mus. La Plata (n.s.), Sec. Zool. 3: 233-309.
- (6).- Craig, P. C., 1968.- The Activity Pattern and Food Habits of the Limpet Acmaea pelta. The Veliger, 11 (Supplement): 13-19.
- (7).- Crisp, D. y J. Ryland, 1960.- Influence of filming and surface texture on the settlement of marine organisms. Nature, 185 (4706), 119.
- (8).- Crisp, D., 1965.- The ecology of Marine Fouling. 5th. Symp. Brit. Ecol. Soc., pp. 99-117.
- (9).- Gulland, J. A. y S. J. Holt, 1959.- Estimation of growth parameters for data at unequal time intervals. Jour. du Conseil, 25 (1).
- (10).- Hubendick, B., 1964.- Phylogenie und tiergeographie zur Kenntnis der Phylogenie in der Ordnung Basommatophora und des Ursprung der Pulmonatengruppe. Uppsala Univ., Zool. Bidr., 24:1-216.
- (11).- Hubendick, B., 1947.- Systematic monograph of the Patelliformia. Svenska Vetensk. Akad. Handl., 23 (5):1-93.
- (12).- Jobe, A., 1968.- A Study of Morphological Variation in the Limpet Acmaea pelta. The Veliger, 11 (Supplement): 69-72.

- (13).- McKendree Eaton, C., 1968.- The activity and food of the File Limpet Acmaea limatula. The Veliger, 11 (Supplement): 5-12.
- (14).- Moore, H. B., 1934.- The relation of shell growth to environment in Patella vulgata. Proc. Malac. Soc., 21: 217-222.
- (15).- Olivier, S. R., Escofet, A., Orensanz, J. M., Pezzani, S. E., Turró, A. M. y M. E. Turró, 1966.- Contribución al conocimiento de las comunidades bénticas de Mar del Plata. I. El litoral rocoso entre Playa Grande y Playa Chica. An. Coms. Invest. Cient. Prov. Bs. As., 7:185-206.
- (16).- Olivier, S. R. y P. E. Penchaszadeh, 1968.- Observaciones sobre la ecología y biología de Siphonaria (Pachysiphonaria) lessoni (Blainville, 1824) (Gastropoda, Siphonariidae) en el litoral rocoso de Mar del Plata (Buenos Aires). Cahiers de Biologie Marine, 9:469-491.
- (17).- Orton, J. H., 1933.- Studies on the relation between the organisms and environment. Proc. Liverpool Biol. Soc., 46:1-16.
- (18).- Rascio, V. J. D., 1967.- El problema de la corrosión submarina y de las incrustaciones biológicas (fouling) en carenas de barcos. Navitecnia, 21 (2):281-288.
- (19).- Rascio, V. J. D., 1967.- Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. I. Resultados de ensayos en balsa, ciclo 1965/67, LEMIT, serie II, 31 pp.
- (20).- Struhsaker, J. W., 1968.- Selection mechanisms associated with intraspecific shell variation in Littorina picta (Prosobranchia: Mesogastropoda). Evolution, 22 (3):459-480.
- (21).- Tanner, W., 1959.- Sample componentes obtained by the methods of differences. Journ. of Sedimen-

tary Petrology, 29 (3).

- (22).- Teissier, G., 1960.- Relative growth, en The Physiology of Crustacea, I (16):537-560. Academic Press, New York - London.
- (23).- Thompson, D'A. W., 1942.- On growth and form. Cambridge University Press. London - New York, 1116 pp.
- (24).- Voss, N. A., 1959.- Studies on the Pulmonate Gastropod Siphonaria pectinata (L) from the southeast coast of Florida. Bull. Mar. Sc. Gulf Caribbean, (1):84-99.
- (25).- Wilbur, K.M. y G. Owen, 1964.- Growth, en Physiology of Mollusca, I (7):211-242. Academic Press. New York - London.
- (26).- Woods Hole Oceanographic Institution, 1952.- Marine fouling and its prevention. Prepared for the U.S. Bureau of Ships, Navy Dept., Annapolis, Maryland. U.S. Naval Inst., 388 pp.

Nota.- Trabajo realizado con subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Cientificas y Técnicas y por convenio entre el LEMIT y el Instituto de Biología Marina.

STUDY OF THE MARINE FOULING AT THE PORT OF MAR DEL PLATA (Argentina), 1966/67. 2nd. part.

LEMIT, 4-1969, 1/60 (Serie II, n° 144). R. Bastida.

The present paper is the second part of a complete study about Mar del Plata port's fouling communities. The communities' evolution is analysed on fouling samples obtained from long term panels. This work includes a study on its successional process, seasonal variations, competition, etc.

Many typical species on cumulative panels, not observed on monthly samples, certify a successional type process.

Other topics considered are the trophic relations, the influence of the organic detritus and the epibiosis processes. A scale of main fouling organisms sensibility to the toxics has been made for the first time in Argentina.

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF ANTIFOULING PAINT PROPERTIES. II)
INFLUENCE OF THE TOXICS CONTENTS

LEMIT, 4-1969, 61/110 (Serie II, n° 145). V. Rascio, J. J. Carrari and R. Bastida.

This is the second part of an extensive study on antifouling paint's behaviour under the hydrological and biological conditions of the port of Mar del Plata (Argentina).

Raft trials have showed that the antifouling power of paint film was reduced when increasing amounts of ferric oxide were added to the pigment of a rosin antifouling paint. On the other hand, this variable gave contradictory results in vinyl paint formulations.

The paper also provide information about oleoresinous and vinyl formulations with different toxics which fully prevent fouling grow during one year under the conditions described.

LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA,
PERIODO 1966/67. 2a. parte.

LEMIT, 4-1969, 1/60 (Serie II, nº 144). R. Bastida.

Este trabajo constituye la segunda parte de un estudio completo referente a las comunidades incrustantes en el puerto de Mar del Plata. Se analiza la evolución de las comunidades sobre muestras obtenidas en paneles sumergidos durante diferentes períodos de tiempo. Incluye el estudio de los procesos sucesionales, variaciones estacionales, competencia, etc.

Muchas especies típicas de estos paneles, que no se observan en los sumergidos mensualmente, certifican un proceso de tipo sucesional.

Otros aspectos considerados son las relaciones tróficas, la influencia del detrito orgánico y los procesos de epibiosis. Se ha preparado por primera vez en el país una escala de sensibilidad de los organismos a los tóxicos.

→ superfeto

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS AN-
TI INCRUSTANTES. II) INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE TOXICO

LEMIT, 4-1969, 61/110 (Serie II, nº 145). V. Rascio, J. J. Caprari y R. Bastida.

Se ha continuado con el estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes en las condiciones ambientales del puerto de Mar del Plata (Argentina).

Se realizaron experiencias en balsa, en las cuáles se determinó que en las pinturas a base de colofonia, la incorporación de cantidades crecientes de óxido férrico al pigmento, tiene influencia sobre el poder antifouling, el cuál se reduce a medida que aumenta la proporción de inerte. En pinturas vinílicas, el estudio de esta variable ha dado resultados contradictorios.

Se proporciona información sobre formulaciones oleoresinosas y vinílicas a base de diferentes tóxicos, que previenen totalmente la fijación de fouling durante un año en el medio marino citado.

ANTICORROSION PAINTS FOR THE PROTECTION OF SHIPS' BOTTOMS. II)
OLEORESINOUS AND VINYL SYSTEMS FOR WATER-LINE

LEMIT, 4-1969, 111/151 (Serie II, n° 146). V. Rascio and J. J. Caprari.

The present paper deals with the second part of a study on boot topping paint's behaviour in raft trials during one year, at the port of Mar del Plata (Argentina).

Anticorrosive paints with oleoresinous binders (phenolic varnishes, with and without chlorinated rubber, and epoxy esters) and vinyl binders, were experimented. The paints were pigmented with different anticorrosion pigments. The binders composition have an important influence on the anticorrosion behaviour.

The protection obtained is increased when chemically resistant compositions are used.

The influence of the sandblast, the pretreatment with a vinyl wash-primer and the thickness of the film are also studied.

ZINC RICH PRIMERS WITH INORGANIC BINDERS (SILICATES)

LEMIT, 4-1969, 153/185 (Serie II, n° 147). W. O. Bruzzoni, A. A. Laurenzano and J. Rivas.

Zinc rich primers pigmented with 94 % zinc dust were prepared. Their vehicles were formulated with sodium and potassium silicates, a mixture of these silicates, and ~~different~~ silica/alkali relations. Brushability, appearance of the film and stability of the primers were evaluated, as well as their anticorrosive properties in marine paint systems.

The primers prepared with a vehicle containing potassium silicate gave good results for water line systems and this improvement is proportionally increased by the use of high silica/alkali relations. Moreover the 24 hours old primers have showed better anticorrosive properties than those applied immediately after prepared. For underwater protection, the best results were only given by potassium silicate primers applied 24 hours after their production.

PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS.
II. SISTEMAS OLEORESINOSOS Y VINILICOS PARA LINEA DE FLOTACION

LEMIT, 4-1969, 111/151 (Serie II, nº 146). V. J. D. Rascio y J. J. Caprari.

En el presente trabajo se continúa con el estudio del comportamiento de sistemas de pinturas para línea de flotación (ensayos en balsa).

Se experimentaron pinturas anticorrosivas con vehículos oleoresinosos (barnices fenólicos con y sin caucho clorado, y ésteres de resinas epoxídicas) y vinílicos, con diferentes pigmentaciones. La composición del vehículo resultó el factor de mayor incidencia sobre el comportamiento de estas pinturas; a medida que aumenta la resistencia química se logra mayor protección.

El pretratamiento de la chapa arenada con wash-primer vinílico y el espesor de película tienen también gran importancia.

PINTURAS A BASE DE POLVO DE CINCO CON VEHICULO INORGANICO (SILICATOS)

LEMIT, 4-1969, 153/185 (Serie II, nº 147). W. O. Bruzzoni, A. A. Laurenzano y J. Rivas.

Se prepararon primers pigmentados con 94 % de cinc en polvo. Los vehículos utilizados fueron formulados con silicatos de sodio o de potasio, o con una mezcla de ambos, y con diferentes relaciones sílice/álcali. Se determinaron las características de aplicación y de conservación de los primers y se estudió su comportamiento como fondo anticorrosivo en sistemas para uso marino.

En línea de flotación, se comportan satisfactoriamente los primers preparados con vehículo a base de silicatos de potasio, y el comportamiento mejora a medida que aumenta la relación sílice/álcali. Los primers de 24 horas de edad, presentan mayor poder anticorrosivo que aquellos que se aplican inmediatamente de preparados. En sistemas de carena sólo se comportan correctamente los primers de silicato de potasio aplicados luego de 24 horas de su preparación.

THE X RAY FLUORESCENCE APPLIED TO THE ANALYSIS OF ANTIFOULING PAINTS. DETERMINATION OF COPPER AND ARSENIC

LEMIT, 4-1969, 187/198 (Serie II, n° 148). C. L. Miniussi and R. H. Pérez.

The X Ray fluorescence can be applied successfully to the determination of copper and arsenic, without previous separation, in antifouling paints.

The attack of the sample is made with $\text{NO}_3\text{H}-\text{SO}_4\text{H}_2$, and spectrometric determination is performed with the solution, adding potassium bromide as internal standard.

It works with an anode of chromium and crystal of FLi, using $K\alpha$ lines for copper and arsenic, and $K\beta$ for bromide (internal standard).

The relative error is 2,1 % for arsenic and 1,6 % for copper.

FOULING ORGANISMS AT THE PORT OF MAR DEL PLATA (ARGENTINA). I) Siphonaria lessoni (Blainville, 1824), ECOLOGICAL AND BIOMETRIC ASPECTS

LEMIT, 4-1969, 199/233 (Serie II, n° 149). R. Bastida, D. A. A. Capezzani and M. R. Torti.

The present paper deals on ecological aspects of the Gastropoda Pulmonata Siphonaria lessoni (Blainville, 1824), a common member of fouling communities in Mar del Plata's port (38°08'17" S, 57°31'18" W).

Populations on colonized panels of an experimental raft were studied along three annual cycles, to determine feeding, habits, growth and those factors that restrict their distribution on floating substratum. Although Siphonaria lessoni is a harmless species as a fouling organism, its grazing on the Algae-belt clears up a part of substratum's surface, then quickly colonized by really aggressive organisms such as Balanus amphitrite.

APLICACION DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X AL ANALISIS DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. DETERMINACION CONJUNTA DE COBRE Y ARSENICO.

LEMIT, 4-1969, 187/198 (Serie II, nº 148). C. L. Miniussi y R. H. Pérez.

La fluorescencia de Rayos X puede ser aplicada con ventajas a la determinación conjunta de cobre y arsénico en pinturas anti-incrustantes.

La muestra se mineraliza mediante un ataque sulfo-nítrico, realizándose la determinación espectrométrica sobre la solución resultante, y agregando bromuro de potasio como standard interno.

Se opera con ánodo de cromo y cristal de fluoruro de litio, utilizando las líneas K α para el cobre y el arsénico, y la línea K β para el bromuro (standard interno).

El error relativo es de 2,1 % para el arsénico y de 1,6 % para el cobre.

LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA (ARGENTINA). I. *Siphonaria lessoni* (Blainville, 1824), ASPECTOS ECOLOGICOS Y BIOMETRICOS.

LEMIT, 4-1969, 199/233 (Serie II, nº 149). R. Bastida, D. A. A. Capezzani y M. R. Torti.

La especie que motiva el presente trabajo es el Gasterópodo Pulmonado *Siphonaria lessoni* (Blainville, 1824), típico representante de las comunidades incrustantes del puerto de Mar del Plata (38°08'17" S, 57°31'18" W).

Fueron estudiadas las poblaciones que colonizaron los paneles de una balsa experimental, a lo largo de tres ciclos anuales consecutivos, destacándose algunos aspectos de su ecología, tales como alimentación, factores que limitan su distribución en sustratos flotantes y crecimiento. Si bien ésta no es una especie perjudicial como organismo incrustante, su acción de pastoreo sobre el límite superior del cinturón de Algas, expone parte de la superficie del sustrato, que es entonces rápidamente colonizado por organismos agresivos, como Balanus amphitrite.

ESTUDIOS SOBRE PINTURAS MARINAS (1966/70)

I. TRABAJOS PUBLICADOS.

Preliminary notes of the marine fouling at the port of Mar del Plata, Argentina. Ricardo Bastida. Compte Rendu, 2nd. International Congress on Marine Fouling and Corrosion. Athens, 1968. LEMIT, serie II, 1967, copia mimeográfica.

Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. 1a. parte, Estudio sobre paneles mensuales. Ricardo Bastida. LEMIT, serie II, 1968, copia mimeográfica.

Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. 2a. parte, Estudio sobre paneles acumulativos. Ricardo Bastida. LEMIT, 4-1969, 1/60 (serie II, n° 144).

Los organismos incrustantes del puerto de Mar del Plata. I. Siphonaria lessoni (Blainville, 1824), aspectos ecológicos y biométricos. Ricardo Bastida, Dante A. Capezzani y María Rosa Torti. LEMIT, 4-1969 (serie II, n° 149).

Las incrustaciones biológicas (fouling) y su control por medio de pinturas. Ricardo Bastida, Juan J. Caprari y Vicente J.D. Rascio. Anales del IV Congreso Latinoamericano de Zoología, Caracas, Venezuela, 1968 (en prensa).

Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. I. Resultados de Ensayos en balsa, 1966/67. Vicente J. D. Rascio. Revista de Ingeniería, 27, (64), 15/30, enero-marzo, 1969; LEMIT, serie II, n° 126, 1968; Compte Rendu, 2nd. International Congress on Marine Fouling and Corrosion, Athens, 1968.

Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. II. Sistemas oleoresinosos y vinílicos para línea de flotación. Vicente J.D. Rascio y Juan J. Caprari. Revista de Ingeniería, 27, (67), 35/47, octubre-diciembre, 1969; LEMIT, 4-1969, 111/151 (serie II, n° 146).

Pinturas anticorrosivas a base de cinc en polvo con vehículo orgánico. Walter O. Bruzzoni. Compte Rendu, 2nd. International Congress on Marine Fouling and Corrosion, Athens, 1968; LEMIT, serie II, 1968 (copia mimeográfica).

Pinturas anticorrosivas a base de cinc en polvo con vehículo inorgánico (silicatos). Walter O. Bruzzoni, Angel Laurenzano y José A. Rivas. LEMIT, 4-1969 (serie II, n° 147), 153/185.

Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. I. Influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo. Vicente J.D. Rascio y Juan J. Caprari. Industria y Química, 26, (3), 170/77, 1968; Peintures, Pigments, Vernis, 45, (2), 102/113, 1969; LEMIT, serie II, n° 128, 1968; Compte Rendu, 2nd. International Congress on Marine Fouling and Corrosion, Athens, 1968.

Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. II. Influencia del contenido de tóxico. Vicente J.D. Rascio, Juan J. Caprari y Ricardo Bastida. Industria y Química, 27, (4), 155/58, 1969; Peintures, Pigments, Vernis, 45, (11), 724/35, 1969; LEMIT, 4-1969, 61/110 (serie II, n° 145).

Aplicaciones de la espectrofotometría infrarroja en el análisis del vehículo de pinturas Marinas. Philippe Gramain y Vicente J.D. Rascio. *Industria y Química*, 25, (5-6), 370/75, 1967; *Revista de la Sociedad Química de México*, 12, (2), 68B/76B, 1968; *Peintures, Pigments, Vernis*, 43, (12), 808/18, 1967; LEMIT, serie II, n° 117.

Correlación entre ensayos de laboratorio y comportamiento en servicio de pinturas anticorrosivas marinas. LEMIT, serie II, 1967, copia mimeográfica; citado en *Informaciones IRAM*, con el título: Normas en Función, Calidad y Economía, 32, (2), 63/64, 1968.

Aplicación de la fluorescencia de Rayos X al análisis de pinturas antiincrustantes. I. Determinación conjunta de cobre y arsénico. Claudio L. Miniussi y Raúl H. Pérez. LEMIT, 4-1968 (serie II, n° 148).

II. TRABAJOS TERMINADOS, NO PUBLICADOS.

Estudio preliminar de las incrustaciones biológicas en Puerto Belgrano. Ricardo Bastida.

Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1967/69. Ricardo Bastida,

Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. III. Sistemas oleoresinosos y vinílicos para carena. Vicente J.D. Rascio y Juan J. Caprari.

Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. III. Estudio conjunto de las variables tipo de tóxico, relación tóxico/inerte y solubilidad del vehículo, 1968/69. Vicente J.D. Rascio y Juan J. Caprari.

Técnicas analíticas para el dosaje de tóxicos en pinturas antiincrustantes: cobre, arsénico y mercurio. Miguel Chiessa.

III. ARTICULOS DE DIVULGACION.

El problema de la corrosión submarina y de las incrustaciones biológicas (fouling) en cascos de barcos. Vicente J.D. Rascio. *Navitecnia*, 21, (2), 281/88, marzo-abril, 1967.

Condiciones ambientales del mar y su influencia sobre las incrustaciones biológicas. Ricardo O. Bastida. *Navitecnia*, 21, (3), 302/7, mayo junio, 1967; *Pesca y Marina (México)*, 20, (4), 4/12, agosto-setiembre, 1968.

Principales organismos que constituyen las incrustaciones biológicas. Ricardo Bastida. *Navitecnia*, 21, (4), 353/60, julio-agosto, 1967; y 21, (5), 398/406, setiembre-octubre, 1967.

Importancia de la elección del método de pintado y de preparación de superficies sobre el comportamiento de las pinturas para carena. Vicente J. D. Rascio. *Navitecnia*, 21, (6), 437/444, noviembre-diciembre, 1967.

Protección de carenas de barcos mediante pinturas anticorrosivas. Vicente J.D. Rascio. *Navitecnia*, 22, (1), 9/16, enero-febrero, 1968.

Las pinturas de cinc en la protección anticorrosiva del acero. Walter O. Bruzzoni. Navitecnia, 22, (3), 89/94, mayo-junio, 1968.

Pinturas antifouling. Vicente J. D. Rascio. Navitecnia, 22, (4), 120/24, julio-agosto, 1968; (5), 145/50, setiembre-octubre, 1968.

Pinturas vinílicas para carena y línea de flotación. Vicente J.D. Rascio. Navitecnia, 23, (2), 228/239, marzo-abril, 1969.

IV. TRABAJOS EN DESARROLLO.

Escala fotográfica de grados de oxidación de superficies de acero pintadas y sumergidas en agua de mar.

Escala fotográfica de grados de fijación de organismos incrustantes (fouling) sobre superficies metálicas protegidas por pinturas y sumergidas en agua de mar.

Pinturas para obra muerta y superestructura.

Compatibilidad de pinturas para carena con sistemas de protección catódica.

Pinturas antiincrustantes. IV. Ensayos en balsa, 1969/70.

Pinturas antiincrustantes. V. Acción de los compuestos orgánicos de estaño.

Pinturas antiincrustantes. VI. Acción de los tóxicos sobre Algas.

Pinturas anticorrosivas a base de caucho clorado.

Aplicación de la fluorescencia de Rayos X al análisis de pinturas antiincrustantes. II. Determinación de mercurio.

Este número se terminó de
imprimir el día 26 de ene
ro de 1970

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