

ISSN - 0325 - 4186

# **C**IDEPINT

# ANALES

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

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

# 1980

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

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

**Desarrolla sus actividades en cinco áreas de investigación: estudios electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión, propiedades fisicoquímicas de películas de pintura, propiedades protectoras de películas de pintura, planta piloto y estudios sobre incrustaciones biológicas y biodeterioro en medio marino.**

# CIDEPINT

## ANALES

CIDEPINT  
Centro de Investigación y Desarrollo  
en Tecnología de Pinturas  
CIC - CONICET  
53 e/ 121 y 122 (1800) La Plata

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

# 1980

1

2

3

4

5

6

# **GIDEPINT**

---

## COMITE DE REPRESENTANTES

---

Ing. Luis A. Bonet y Dr. Justo P. Sosa (LEMIT)  
Dr. Teodoro G. Krenkel e Ing. Ascensio C. Lara (CONICET)  
Dr. José J. Podestá e Ing. Jorge Vilche (CIC)

---

## DIRECTOR

---

Dr. Vicente J. D. Rascio

---

## RESPONSABLES DE AREAS

---

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

Ing. Alberto C. Aznar  
Propiedades físico-químicas de películas de pintura

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

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

a/cargo Dr. Ricardo O. Bastida (convenio INIDEP)  
Estudios sobre incrustaciones biológicas y biodeterioro en  
medio marino

Lic. Raúl L. Pérez Duprat  
Análisis orgánico



Diagramación: Sra. Elba D. Ardenghi de Lacabe

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

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



- pág. 1 PINTURAS DE PROTECCION TEMPORARIA. III. VARIABLES DE COMPOSICION QUE AFECTAN EL COMPORTAMIENTO DE LAS FORMULACIONES A BASE DE POLVO DE CINC  
Lic. Beatriz del Amo  
Ing. Quím. Juan J. Caprari  
Dr. Vicente J. D. Rascio  
Quím. Miguel J. Chiesa
- pág. 31 PREPARACION DE PINTURAS EN MOLINOS DE BOLAS. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES INVOLUCRADAS EN EL CAMBIO DE ESCALA  
Ing. Quím. Carlos A. Giudice  
Ing. Quím. Juan J. Benítez  
Dr. Vicente J. D. Rascio  
Tco. Quím. Mario A. Presta
- pág. 61 COMPORTAMIENTO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES OLEORRESINOSAS EN SERVICIO Y Balsa EXPERIMENTAL  
Dr. Vicente J. D. Rascio  
Ing. Quím. Carlos A. Giudice  
Ing. Quím. Juan C. Benítez  
Tco. Quím. Mario A. Presta
- pág. 91 SISTEMAS VINILICOS DE ALTO ESPESOR PARA LA PROTECCION ANTICORROSIVA DE CARENAS DE BARCOS  
Ing. Quím. Juan J. Caprari  
Lic. Beatriz del Amo  
Ing. Horacio Rodríguez Presa  
Dr. Vicente J. D. Rascio
- pág. 119 EFECTO DEL ENSAYO DE INMERSION ALTERNADA SOBRE LOS SISTEMAS ANTICORROSIVOS MARINOS DE ALTA RESISTENCIA  
Ing. Quím. Juan J. Caprari  
Dr. Manuel Morcillo  
Dr. Sebastián Feliú
- pág. 153 EVALUACION DEL COMPORTAMIENTO DE BARNICES PARA EXTERIOR Y DE USO MARINO DE ACUERDO CON LA NORMA IRAM 1228  
Ing. Quím. Juan J. Caprari  
Quím. Miguel Chiesa  
Lic. Beatriz del Amo  
Tco. Quím. Roberto Ingeniero

0100010  
001 1000000000  
000000000000  
000000000000  
000000000000  
000000000000

- pág. 173 LA FIJACION DE FOULING EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA,  
PERIODO 1976/77  
Dr. Ricardo Bastida  
Lic. Mirta Stupak
- pág. 233 CORROSION EN ALEACION DE ALUMINIO TIPO 6000  
Lic. Santos A. Allende  
Dr. Vicente F. Vetere
- pág. 253 EVALUACION DE LA RELACION  $\text{Cu}^{\circ}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  EN LAS DIFEREN-  
TES ETAPAS DE PREPARACION DE UNA PINTURA ANTIINCRUS-  
TANTE  
Ing. Quím. Carlos A. Giudice  
Lic. Beatriz del Amo  
Ing. Quím. Juan J. Benítez
- pág. 277 MEMORIA DE LAS ACTIVIDADES DEL CIDEPINT DURANTE EL AÑO  
1979.



## PINTURAS DE PROTECCION TEMPORARIA

### III. VARIABLES DE COMPOSICION QUE AFECTAN EL COMPORTAMIENTO DE LAS FORMULACIONES A BASE DE POLVO DE CINC\*

LIC. BEATRIZ DEL AMO, ING. QUIM. JUAN J. CAPRARI\*\*,  
DR. VICENTE J. D. RASCIO\*\*\* Y QUIM. MIGUEL J. CHIESA

- \* Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes del Centro (LEMIT, CONICET y CIC).
- \*\* Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET y Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pinturas.
- \*\*\* Director del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET y del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation de Matériaux en Milieu Marin (COIPM).



## SUMMARY\*

In the industry and specially in shipyards, steel is protected from the environmental action by means of shop-primers after being correctly cleaned by sandblasting or gritblasting. Shop-primers are used to preserve the metal during shipbuilding up to the moment of applying the final paint system.

These shop-primers may belong to different types. Some of them have inhibitive pigments (as zinc tetroxychromate) which act passivating the metal. Other primers have substances that react with the metal and form a continuous film of phosphates and chromates. A third group of shop-primers act by barrier effect delaying the ionic and molecular passage through the film. The shop-primers studied in this paper are formulated with zinc dust in order to obtain a change of potential in the metal towards the negative zone and to make it resistant to corrosion.

The aim of this work is to establish the influence of zinc-rich primers' composition on the anticorrosive protection when they are directly exposed outdoors as well as when they belong to protective systems for ship's hulls.

The binders employed in the formulations were prepared with isomerized rubber plasticized with chlorinated paraffin 42 per cent, chlorinated rubber 20 cP with the same plasticizer and a mixture of phenolic varnish-chlorinated rubber 20 cP (2.5/1 ratio W/W). Toluene, xylene and Solvesso 100 were used as solvents.

Paints were formulated using zinc dust as only pigment and also mixtures of zinc dust-zinc oxide (75/25 ratio W/W), zinc dust-zinc oxide-aluminium powder (75/20/5 ratio W/W) and zinc dust-aluminium powder (95/5 ratio W/W). The content of metallic zinc in the film ranges between 66 and 94 per cent for the different samples.

The behaviour of these products was evaluated by natural weathering and after an immersion period in the raft anchored in the Mar del Plata's Harbour. Two protective systems were applied over the shop-primers and one of them included an intermediate paint of high chemical resistance.

Paints with higher content of zinc dust showed the best results specially when this pigment was used as the only inhibitive-component. When zinc dust is partially replaced by high leafing aluminium powder the resistance to blistering increases. The barrier effect of aluminium is confirmed by the good anticorrosive resistance obtained with primers formulated with zinc dust-zinc oxide-aluminium (75/20/5 ratio W/W). By means of scanning electron

microscopy it was able to study how the aluminium is placed in the film.

Regarding to the influence of the type of binder, chlorinated rubber presents better behaviour than the other two binders employed, but the products formulated with phenolic varnish-chlorinated rubber are also effective for anticorrosive protection. This is very important to be considered because this kind of shop-primers could be an interesting alternative from the economic point of view.

The use of intermediate paints in the system increases its impermeability and reduces the possibility of blistering.

---

\* Del Amo, B., Caprari, J. J., Rascio, V. & Chiesa, M. J.- Variables of composition which affect the behaviour of zinc-rich primers. CIDEPINT-Anales, 1980, 1-29.

---

## INTRODUCCION

---

El método de preparación de la superficie metálica, la correcta elección del esquema de pintado y la forma de aplicación de las pinturas, son algunos de los factores que contribuyen a lograr una buena resistencia a la corrosión de estructuras o chapas expuestas a medios de elevada agresividad.

El acero en contacto con el medio agresivo sufre una corrosión cuya intensidad depende de las peculiaridades de dicho medio (humedad, salinidad, pH, contaminantes atmosféricos, etc.) y de las propiedades físicoquímicas del metal (composición, estructura cristalográfica, tensiones residuales, etc.).

En la sistemática seguida para proteger al metal es de esencial importancia la correcta preparación de la superficie metálica, como ya se ha demostrado en trabajos anteriores (1, 2), en especial cuando el acero a utilizar será empleado en construcciones navales. Los productos de corrosión formados durante la laminación de la chapa naval (calamina o escama de laminación) o durante el período de almacenaje, son eliminados en los astilleros por arenado o granallado de la superficie, procedimientos estos que confieren a la chapa una rugosidad adecuada, que contribuye a aumentar la adhesividad de las pinturas de protección temporaria ("shop primers"), que son aplicadas inmediatamente después de dicho tratamiento superficial para evitar la ulterior corrosión del acero.

La acción de estos "shop-primers" debe mantenerse durante el período de 8-10 meses que dura la construcción del casco, con espesores de película seca del orden de 20-25 micrones. Además, estas pinturas deben secar rápidamente dando un "film" elástico, adherente y resistente a la abrasión a fin de poder soportar las operaciones de manipuleo y doblado de las chapas y deberá ser razonablemente resistente a los agentes químicos, grasas, aceites, etc. (3). No afectará las operaciones de oxicorte y soldadura y no desprenderá gases tóxicos durante las mismas. En las zonas de soldaduras, donde el "primer" se quema, es necesario realizar una exhaustiva limpieza de la superficie y un repintado de mantenimiento, ya que es precisamente en ese lugar donde con más frecuencia ocurre la falla del revestimiento protector (1).

La industria utiliza "shop-primers" con vehículos inorgánicos (a base de silicatos alcalinos) y con vehículos de tipo orgánico (alquídicos, fenólicos, vinílicos, caucho clorado e isomerizado, epoxídico, poliuretánicos, etc.) (4, 5, 6). A su vez dentro de los "primers" con vehículo orgánico pueden considerarse cuatro grupos, que se diferencian entre sí en el tipo de pigmento empleado en su

formulación y en el mecanismo por el cual protegen la superficie metálica (7):

- a) Los "primers" preparados con pigmentos inhibidores, tales como cromatos básicos o tetroxicromatos de cinc, que actúan disolviéndose en contacto con el electrolito. La solución así formada pasiva al metal.
- b) Los que contienen sustancias que reaccionan químicamente con el metal, tales como fosfatos o ácido fosfórico, cuya acción es también pasivante por formación de una película de composición compleja.
- c) Aquellos que no contienen pigmentos inhibidores y que actúan sólo por efecto de barrera; tienden a impedir el paso de moléculas o de iones a través de la película y se formulan en base a óxido férrico.
- d) Los preparados a base de cinc en polvo, con una concentración elevada en la película y que actúan provocando un cambio de potencial del metal y produciendo una acción de barrera que es, generalmente, complementaria de la anterior.

Los productos estudiados en el presente trabajo corresponden a este último grupo, sobre los cuales Ashman (8) distingue dos tipos básicos a efectos de aclarar el grado de indeterminación aparecido en este campo. Para este autor las *pinturas ricas en cinc* ("*zinc rich primers*") son aquellas, formuladas con una concentración de cinc muy alta en película seca (85-95 por ciento en peso), con vehículo inorgánico u orgánico y que actúan fundamentalmente por protección catódica, con efecto de barrera complementario.

Las *pinturas de cinc metálico* ("*metallic zinc paints*") compuestas por un máximo de 80 por ciento de cinc y 20 por ciento de óxido de cinc sobre película seca, que también actúan por efecto mixto (protección galvánica y barrera), con la aparente ventaja de que el óxido de cinc retarda el asentamiento de la pintura y mejora sus propiedades de aplicación, aunque no está claramente definido cómo dicho pigmento afecta las propiedades anticorrosivas del "primer".

En ambos casos y debido a la poca cantidad de ligante utilizado en su vehículo, fundamentalmente para mantener el contacto eléctrico entre las partículas del metal, la película presenta cierta porosidad inmediatamente después de aplicada.

Cuando estas pinturas son utilizadas como protección temporaria, la exposición a la intemperie provoca la formación, en un lapso relativamente breve, de una serie de productos de corrosión del cinc (óxidos, hidróxidos, carbonato básico) que colmatan los poros, tienden a impedir el acceso del medio al contacto con el sustrato y transforman la película en "barrera".

Sin embargo en atmósferas muy contaminadas, especialmente con cloruros y sulfatos, se forman compuestos mucho más solubles que

los mencionados precedentemente, que perjudican la efectividad y durabilidad de la película, pudiendo inclusive llegar a la desintegración y desprendimiento del "film".

Todas estas consideraciones imponen ciertas condiciones a cumplir en la formulación de las pinturas a base de cinc. Las más importantes son las siguientes:

- a) Contener la cantidad óptima de polvo de cinc en la película seca, a fin de lograr la mayor protección electroquímica.
- b) Que el polvo de cinc utilizado tenga pureza, tipo y tamaño de partícula adecuados.
- c) Utilizar un ligante que tenga la máxima resistencia posible a la acción de los álcalis, por la naturaleza alcalina de los productos de corrosión del cinc y por la presencia de iones hidroxilo que se generan en la reacción catódica:  $(2 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4 \text{ e}^- \rightarrow 4 \text{ OH}^-)$ .
- d) El ligante deberá tener cierta *permeabilidad* a fin de que el cinc pueda reaccionar con el medio ambiente, formando así los *productos de corrosión* que aseguren la *impermeabilidad posterior* de la película. Deberá ser además resistente a la abrasión, a la intemperie y tener estabilidad térmica y propiedades mecánicas adecuadas.
- e) Su componente fundamental deberá tener una *composición química* que asegure polaridad y adhesión, reduciendo al mínimo el empleo de aditivos a fin de que los mismos no interfieran en el contacto eléctrico entre las partículas de cinc y el de las mismas con el hierro.
- f) Serán compatibles con las diferentes pinturas anticorrosivas a aplicar.

En el presente estudio se trata de establecer la *influencia de la composición* de "shop primers" a base de cinc con un *ligante orgánico*, sobre las propiedades anticorrosivas, tanto cuando la película es expuesta directamente a la acción de la intemperie, como cuando forma parte de esquemas protectores para carenas de embarcaciones.

Mediante el uso del microscopio electrónico, se ha tratado además de establecer la disposición espacial de los diferentes constituyentes de la formulación dentro de la película y correlacionar la misma con los resultados obtenidos en los ensayos en servicio.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

Los vehículos de las diferentes muestras de "shop-primers" en-

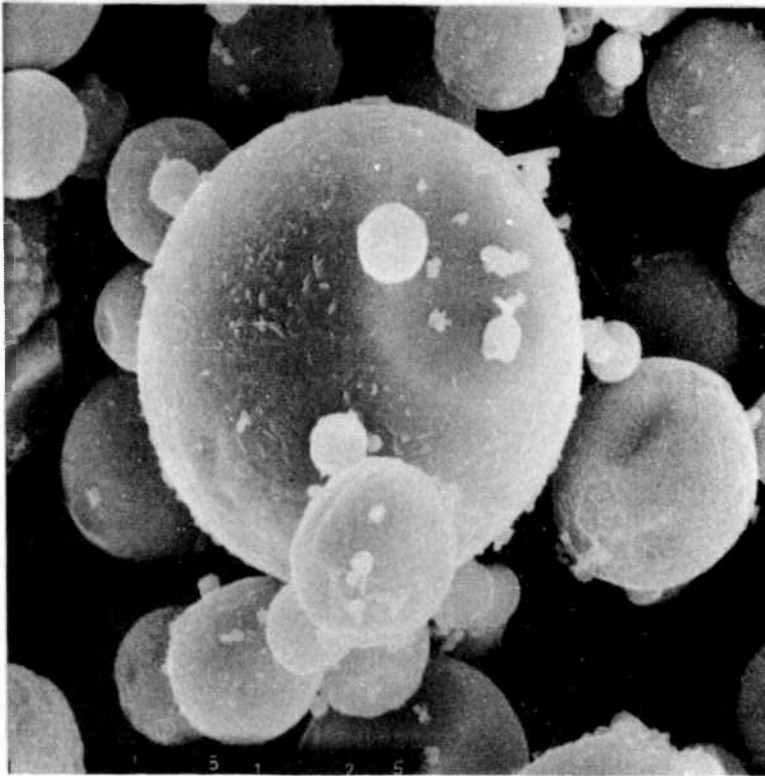


Fig. 1.- Partículas del polvo de cinc utilizado en la elaboración de las pinturas de protección temporaria: 6000 X

sayadas se formularon en base a:

- a) *Caucho isomerizado plastificado con parafina clorada* 42 por ciento (tabla I), utilizando tolueno como disolvente.
- b) *Caucho clorado* 20 cP, con el mismo plastificante mencionado precedentemente (tabla II) y mezcla de xileno-Solvesso 100 como disolvente y diluyente, respectivamente.
- c) Mezcla de *barniz fenólico-caucho clorado* 20 cP (relación de sólidos 2,5/1) (tabla III) y tolueno-aguarrás mineral.

Se empleó un *antisedimentante inorgánico*, en proporción adecuada para asegurar buena estabilidad en el envase.

El *polvo de cinc* utilizado contiene como impurezas, menos de 0,1 por ciento de plomo y arsénico y 0,01 por ciento de cadmio. El tamaño de partícula es de 4,2 micrones para el 80 por ciento de las mismas y de 6,3 micrones para el 20 por ciento restante. Se trata de un producto obtenido por sublimación, lo que da origen a una partícula de tipo esférico (9), ideal para obtener un empaquetamiento

compacto. Lo manifestado precedentemente se ha podido comprobar por el uso del microscopio electrónico (Stereoscan 7SM-V-3), mediante técnica de reflexión, con la cual se ha obtenido la fotografía de la figura 1.

El polvo de cinc, conjuntamente con el antisedimentante, se incorporaron al ligante por dispersión, empleándose para tal fin un equipo de laboratorio de alta velocidad. En los casos en que se usa además aluminio de alto "leafing", el mismo se agregó en forma de pasta (Standard 12 Plata, 72 % de sólidos) antes de finalizar la operación de dispersión.

Se obtuvieron así formulaciones a base de: *cinc* (como único pigmento), *cinc-óxido de cinc* (en relación 75/25 partes en peso), *cinc-óxido de cinc-aluminio alto "leafing"* (75/20/5 partes en peso) y *cinc-aluminio alto "leafing"* (95/5 partes en peso).

Con cada una de las muestras se procedió al pintado de cuatro series de paneles de acero, previamente arenados y desengrasados. Se obtuvo un espesor de película seca que osciló entre 20 y 25 micrones.

Luego de 24 horas de secado los paneles fueron expuestos a la intemperie en la estación experimental de La Plata (30°54'27" S y 57°55'45" W), en un ambiente que puede ser considerado como semi-industrial por los niveles de contaminación encontrados (10) y en condiciones climáticas agresivas, ya que la humedad relativa promedio anual está por encima del 70 %.

Las *series I y II* fueron empleadas para establecer la capacidad de protección anticorrosiva de estos "primers", manteniéndolos a la intemperie durante un año y realizando observaciones parciales de las chapas expuestas a los 3, 5 y 8 meses. En los paneles de la *serie II* se efectuó un corte en la película, en forma de cruz, con el objeto de comprobar el poder inhibitor del "film" sobre el acero que no está en contacto con él.

Las *series III y IV*, destinadas a los ensayos en balsa experimental, se mantuvieron primero a la intemperie durante 5 meses, observándose los para registrar el grado de ataque de los paneles (tablas VI, VII y VIII). Se lavaron a presión para eliminar de la superficie las sales solubles y los productos de corrosión del cinc no adheridos firmemente y en los lugares de oxidación se procedió a la limpieza con material abrasivo y se retocó la película de "shop primer" con el producto correspondiente.

Sobre dichos paneles se completaron los esquemas de pintado que se indican en el cuadro de la página siguiente, obteniéndose en cada caso los espesores de película que se indican (Cuadro I).

Las formulaciones de las restantes pinturas del esquema (anticorrosiva, intermedia y antiincrustante), se indican en la tabla IV (11).

### Cuadro 1

#### Esquemas de pintado ensayados en la balsa experimental

Pintura	Espesores serie III	Espesores serie IV
"Shop-primer".....	1 mano, 20-25 $\mu\text{m}$	1 mano, 20-25 $\mu\text{m}$
Pintura anticorrosiva	2 manos, 90-100 $\mu\text{m}$	2 manos, 90-100 $\mu\text{m}$
Pintura intermedia...	1 mano, 50-60 $\mu\text{m}$	-----
Pint. antiincrustante	2 manos, 90-100 $\mu\text{m}$	2 manos, 90-100 $\mu\text{m}$
Total.....	6 manos, 250-285 $\mu\text{m}$	5 manos, 200-225 $\mu\text{m}$

La inmersión de los paneles colocados en la balsa experimental de Mar del Plata se prolongó durante 12 meses.

#### DISCUSION DE LOS RESULTADOS

##### ENSAYOS DE EXPOSICION A LA INTEMPERIE

Los paneles sometidos al ensayo de exposición a la intemperie fueron observados a los 3, 5, 8 y 12 meses. En las muestras que se indican en la tabla V aparecieron los primeros indicios de corrosión a los 5 y 8 meses.

Los resultados obtenidos luego de permanecer los paneles durante 12 meses en las condiciones climáticas mencionadas anteriormente se muestran en las tablas VI, VII y VIII.

El *cinc*, actuando sin el agregado de otros pigmentos, ha proporcionado resultados satisfactorios en la mayoría de los casos. La excepción está constituida por la muestra 27 (barniz fenólico-caucho clorado, con 88 % de cinc sobre película seca).

El resto de los valores obtenidos lleva a deducir que la concentración de cinc en la película seca ha sido lo suficientemente alta como para lograr adecuado contacto eléctrico entre partículas y otorgar protección catódica a la superficie metálica (serie II), para las condiciones existentes en el ensayo de intemperie en la zona de La Plata. Esto parece quedar confirmado por las fotografías obtenidas mediante microscopio electrónico (figura 2) con 200 X, donde se puede observar la distribución de las partículas del metal al estado de película en el caso de la muestra de "shop-primer" número 21.

Con el *reemplazo de 5 % de cinc por aluminio alto "leafing"*, se obtuvieron resultados satisfactorios en todas las muestras de la serie I (sin corte), mientras se aprecia mucha oxidación en el corte para los "primers" 29 y 30 (ligante barniz fenólico-caucho clorado, 87 % y 84 % de cinc sobre película seca, respectivamente).

El estudio por microscopía electrónica de estas muestras (figuras 3, 4 y 5), permite observar una estructura diferente, donde la partícula de aluminio adopta una disposición laminar, formando un "puente" entre las partículas de polvo de cinc y aumentando la conductividad de la película; esta disposición permite suponer un aumento adicional en la impermeabilidad del sistema a los iones y al agua, tal como lo manifiesta Payne (12).

En este estudio se hace referencia a un trabajo en el que Ashman (8) pone de relieve las ventajas que tiene el agregado de hasta 20 por ciento de óxido de cinc en la formulación, ya que por su menor densidad respecto del cinc metálico, retarda su velocidad de asentamiento, torna el precipitado más esponjoso y fácil de incorporar y mejora la pintabilidad. Esto se comprobó experimentalmente para los "primers" aquí utilizados, pero paralelamente se notó una apreciable disminución en el poder anticorrosivo de dichas formulaciones, respecto de los que contienen polvo de cinc solo o polvo de cinc-aluminio alto "leafing".

Analizada la estructura que toma la película mediante el microscopio electrónico con 2000 X, se puede visualizar (fig. 6) que las partículas de cinc metálico aparecen separadas, sin contacto eléctrico entre ellas y produciéndose probablemente, un aumento en la permeabilidad del sistema.

Este problema parece solucionarse cuando se reemplaza en dichas muestras parte del cinc metálico por 5 % de aluminio alto "leafing". Esto ocurre particularmente para los "shop primers" a base de caucho clorado de 20 cP y barniz fenólico-caucho clorado, aún cuando en este último caso el tenor de cinc sobre película seca alcanza valores tan bajos como 66 por ciento. Es importante destacar que en este caso, el aluminio laminar reestablece el contacto eléctrico entre partículas y mejora la impermeabilidad del sistema, como parece demostrarlo la fotografía de la fig. 7, donde se observa disposición espacial que adopta este último pigmento.

#### ENSAYO DE INMERSION

En este caso se ha podido realizar una evaluación correcta del comportamiento anticorrosivo, debido al excelente comportamiento de la pintura antiincrustante utilizada, que permitió mantener libre de "fouling" los paneles durante los 12 meses de exposición en balsa experimental.

El *ampollado* alcanzó su máximo valor en los paneles que tenían aplicadas pinturas a base de polvo de cinc como único pigmento y vehículo caucho isomerizado, para el esquema de pintado que no utiliza pintura intermedia (serie IV, fig. 8). Con caucho clorado 20 cP, este fenómeno se produce también para esta pigmentación, pero solamente en los casos de menor proporción de cinc sobre película seca y sobre los dos esquemas de pintado ensayados. Con ligante barniz fenólico-caucho 20 cP, los resultados fueron todos satisfactorios.

Dicho ampollado puede producirse en este tipo de pintura como consecuencia de los siguientes mecanismos (9). El electrolito puede penetrar a través de la película del "primer" y reaccionar químicamente con el cinc presente liberando hidrógeno o el hidrógeno puede generarse como consecuencia de una reacción electroquímica en las áreas catódicas. La presión ejercida por el gas puede producir ampollas entre el "shop primer" y la capa de pintura intermedia (lo que no ha ocurrido en nuestro caso) o entre el "shop primer" y el sustrato. Esta reacción está acompañada por un incremento en la concentración de iones hidroxilo, aumentando la alcalinidad y causando desprendimiento. Es por ello que el sistema aplicado sobre el "primer" debe ser resistente a la humedad y a la intemperie.

Este último mecanismo parece ser el que se ha producido en nuestro caso, ya que las ampollas se ubican en forma discontinua en toda la superficie de la placa (lo que sugiere zonas de diferente potencial), mientras que se ha verificado que el ampollado se ha manifestado entre la superficie protegida y la capa de "shop primer". El análisis de los resultados obtenidos para los "primers" formulados a base de cinc-óxido de cinc, parecen confirmar lo manifestado precedentemente, sobre todo en los casos en que no se ha aplicado pintura intermedia de alta impermeabilidad.

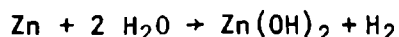
Por otra parte, en las formulaciones con aluminio este defecto disminuyó debido a que, como ya se ha manifestado, aumenta la impermeabilidad al pasaje de iones y agua. Esto se refleja también en los *menores valores de oxidación* que se observan para estos sistemas (fig. 9) con respecto a aquellos que tienen cinc u óxido de cinc como pigmento (fig. 10).

#### ESTABILIDAD EN EL ENVASE

Los resultados obtenidos en los ensayos en servicio, carecen de valor práctico si el producto no posee razonables características de estabilidad en el envase, las que se pueden evaluar por la resistencia a la producción de hidrógeno, homogeneidad y falta de asentamiento.

Berger (5), presta especial atención al tipo y tamaño de la partícula de polvo de cinc y a las condiciones de almacenamiento de la materia prima durante largos períodos, ya que puede ocurrir for-

mación de un carbonato básico de cinc por contacto con el anhídrido carbónico atmosférico o de hidróxido de cinc u óxido de cinc hidratado por la acción de la humedad ambiente. Una vez al estado de pintura, se produce el desprendimiento de hidrógeno dentro del recipiente, probablemente como consecuencia de la reacción:



El agregado de óxido de cinc incide favorablemente sobre las condiciones de homogeneidad y asentamiento, pero en detrimento de las propiedades protectoras de los "shop primers", desde el punto de vista anticorrosivo. Para el caso particular del caucho isomerizado el asentamiento producido es duro y difícil de incorporar aún en este caso, mientras que para el resto de las pinturas el sedimento producido es esponjoso y de fácil homogeneización.

Un tamaño de partícula adecuado permite obtener un valor de grado de molienda, según cuña IRAM, de 4 a 5, mientras que los tiempos de secado medidos indican que los productos obtenidos se ajustan a las exigencias de los astilleros para este tipo de "shop-primers"

---

## CONCLUSIONES

---

### 1. Influencia de la pigmentación

Los mejores resultados desde el punto de vista del poder protector, se obtuvieron con aquellas pinturas ricas en cinc que poseían mayor contenido de dicho elemento sobre la película seca, cuando se lo utilizó como único pigmento.

En formulaciones con pigmentaciones binarias, el reemplazo de polvo de cinc por aluminio alto "leafing" (relación 95/5, en peso) aumenta la resistencia al ampollado y a la oxidación del sistema. Los productos pigmentados con polvo de cinc-óxido de cinc (75/25 en peso) otorgan menor protección al metal de base.

La acción de "barrera" del aluminio laminar está confirmada por los buenos resultados obtenidos en las muestras pigmentadas con polvo de cinc-óxido de cinc-aluminio alto "leafing" (relación 75/20/75, en peso), que alcanzan valores máximos de 1 (muy poco) aún en el caso de las pinturas con el menor contenido de cinc (60 %).

### 2. Influencia del tipo de ligante

De acuerdo con los resultados obtenidos, el caucho clorado pre

presenta un comportamiento ligeramente superior con respecto a los otros ligantes. Se debe destacar especialmente la efectividad anticorrosiva de los productos a base de barniz fenólico-caucho clorado (relación 2,5/1 en peso), lo que podría constituir una alternativa interesante desde el punto de vista económico.

### 3. *Influencia del esquema de pintado*

La aplicación de una pintura intermedia disminuye los valores de ampollado en forma sensible, dado que en esas condiciones el sistema tiene mayor resistencia al pasaje de agua.

### 4. *Resistencia a la intemperie*

Los valores de oxidación en la zona del corte de la película, indican que el contenido de pigmento es suficiente para proporcionar protección, aún en el caso de las pinturas con menor contenido de cinc. Existe relación entre estos resultados y los obtenidos para ensayos de inmersión.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

1. Caprari J. J., Morcillo M. y Feliú S.- Comportamiento en agua de mar del sistema de pinturas aplicado a soldaduras realizadas en planchas de acero imprimadas. Efecto de la preparación de superficies y otras variables. CIDEPINT-ANALES, 1979, 171-201.
2. Caprari J. J., Morcillo M. y Feliú S.- El estado de la superficie metálica, factor clave en el comportamiento del revestimiento de pintura. CIDEPINT-ANALES, 1979, 205-214.
3. Caprari J. J., Rascio V. y Filocomo O.- Propiedades de pinturas de protección temporal ('shop-primers'). Corrosión y Protección (España), 4 (4), 3, 1974.
4. Bishop H., Dorsey C. and Fisher J.- Organic vehicle zinc-rich coatings. Corrosion/75, Paper n° 76, Ontario, Canadá, 1971.
5. Berger D.- Zinc Rich coatings. Modern Paint and Coatings, 19-26, June 1975.
6. Bruzzoni W. O.- Pinturas anticorrosivas a base de polvo de cinc con vehículos orgánicos. Corrosión y Protección (España), 2 (6), 29, 1971.
7. Rajopalan K.- Electrochemical methods of evaluation of protection by paints. Journ. Scient. Ind. Res., 34 (9), 482, 1975.
8. Ashman, G.- Zinc dust pigment paints.- American Paint Journal, 76-82, June 1963.

9. Elm A.- Zinc dust metal protective coatings. The New Jersey Zinc Co, 1968.
10. Nieto A.- Preservación de los recursos naturales, contaminación atmosférica. Pre-print, Dpto. Toxicología Industrial y Saneamiento ambiental. Instituto Biológico de La Plata.
11. Rascio V., Giúdice A., Benítez J. C. y Presta M.- Estudio de pinturas antiincrustantes sobre carenas de barcos. I. Optimización de formulaciones oleorresinosas. CIDEPINT-ANALES, 1978, 245-279.
12. Payne H. F.- Tecnología de pinturas, vol. II, Ed. Blume (Madrid), 1973.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Comisión Asesora por su autorización para el uso del equipo y al Personal del Servicio de Microscopía Electrónica de Barrido del Instituto de Neurobiología, dependiente del CONICET, por la valiosa colaboración prestada en la realización del presente trabajo.

**TABLA I. COMPOSICION DE LOS "PRIMERS" A BASE DE CINC (g/100 g)**  
**Formulaciones a base de caucho isomerizado**

"Primer" n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Poivo de cinc.....	75,9	67,8	59,4	72,1	64,4	56,4	60,8	54,4	47,6	57,0	51,0	44,6
Oxido de cinc.....	--	--	--	--	--	--	15,2	13,5	11,9	15,2	13,5	11,9
Aluminio (alto "leafing").....	--	--	--	3,8	3,4	3,0	--	--	--	3,8	3,4	3,0
Ligante y aditivos.....	4,8	7,0	8,6	4,8	7,0	3,6	4,7	6,9	8,5	4,7	6,9	8,5
Disolventes y diluyentes.....	19,3	25,2	32,0	19,3	25,2	32,0	19,3	25,2	32,0	19,3	25,2	32,0
Contenido de cinc en la película.	94,0	91,0	87,0	89,0	86,0	83,0	75,0	73,0	70,0	72,0	69,0	67,0

**TABLA II. COMPOSICION DE LOS "PRIMERS" A BASE DE CINC (g/100 g)**  
**Formulaciones a base de caucho clorado**

"Primer" n°	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Poivo de cinc.....	75,9	67,7	59,4	72,1	64,6	57,3	60,8	54,6	48,5	57,0	51,2	45,5
Oxido de cinc.....	--	--	--	--	--	--	15,2	13,5	11,9	15,2	13,5	11,9
Aluminio (alto "leafing").....	--	--	--	3,8	3,4	3,0	--	--	--	3,8	3,4	3,0
Ligante y aditivos.....	4,8	6,1	7,3	4,8	6,1	7,3	4,7	6,0	7,2	4,7	6,0	7,2
Disolventes y diluyentes.....	19,3	26,2	33,3	19,3	25,9	32,4	19,3	25,9	32,4	19,3	25,9	32,4
Contenido de cinc en la película.	94,0	91,0	89,0	89,0	87,0	85,0	75,0	74,0	72,0	71,0	69,0	67,0

TABLA III. COMPOSICION DE LOS "PRIMERS" A BASE DE CINCO (g/100 g)  
Formulaciones a base de barniz fenólico-caucho clorado (2,5/1)

"Primer" n°	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Polvero de cinc.....	75,9	67,8	59,4	72,1	64,4	56,4	60,8	54,4	47,6	56,9	50,9	44,5
Oxido de cinc.....	--	--	--	--	--	--	15,2	13,5	11,9	15,2	13,5	11,9
Aluminio (alto "leafing").....	--	--	--	3,8	3,4	3,0	--	--	--	3,8	3,4	3,0
Ligantes y aditivos.....	5,7	8,5	10,6	5,7	8,5	10,6	5,6	8,4	10,5	5,6	8,4	10,5
Disolventes y diluyentes.....	18,4	23,7	30,0	18,4	23,7	30,0	18,4	23,7	30,0	18,4	23,8	30,1
Contenido de cin en la película..	94,0	91,0	88,0	89,0	87,0	84,0	75,0	73,0	71,0	71,0	69,0	66,0

TABLA IV

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVA, INTERMEDIA Y ANTIINCRUSTANTE  
EMPLEADAS EN LOS DIFERENTES ESQUEMAS (g/100 g)

Componentes	Pintura anticorrosiva	Pintura intermedia	Pintura antiincrustante
Tetroxicromato de cinc.....	9,1	--	--
Oxido férrico.....	12,1	21,2	--
Barita.....	12,1	12,1	--
Oxido cuproso.....	--	--	50,5
Estearato de aluminio.....	2,2	2,2	3,6
Vehículo (sólidos) y aditivos....	31,3	31,3	22,9
Disolventes y diluyentes.....	33,2	33,2	23,0

TABLA V. OXIDACION DE LOS PANELES

"Primer" n°.	4	5	7	9	10	11	14	19	21	27	29	30	31	32
SERIE I :														
5 meses...	-	-	muy poco	-	muy poco	-	-	-	muy poco	muy poco	-	-	muy poco	muy poco
8 meses...	muy poco	muy poco	muy poco	-	muy poco	muy poco	-	-	muy poco	muy poco	-	-	muy poco	muy poco
SERIE II														
5 meses	-	-	muy poco	muy poco	-	-	-	-	-	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	-
8 meses	-	-	muy poco	muy poco	muy poco	-	muy poco	muy poco	-	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	-

TABLA VI. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE EXPOSICIÓN A LA INTemperIE E INMERSIÓN EN Balsa EXPERIMENTAL

FORMULACIONES A BASE DE CAUCHO ISOMERIZADO

"Primer" n°	Composición de pigmento (%)	Contenido de Zn sobre película seca (%)	Exposición a la intemperie*				Inmersión en balsa experimental *					
			Oxidación de las paneles				Ampollado					
			Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 3	Serie 4	Serie 3	Serie 4		
1	Zn(100%)	94	-	-	muy poco	regular	muy poco	muy poco	poco	poco	poco	regular**
2	Zn(100%)	91	-	-	poco	mucho	poco	mucho	poco	poco	poco	regular
3	Zn(100%)	87	-	muy poco	poco	mucho	poco	mucho	poco	poco	poco	regular
4	Zn(95%)-Al(5%)	89	poco	-	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco
5	Zn(95%)-Al(5%)	86	poco	-	poco	poco	poco	poco	poco	muy poco	muy poco	muy poco
6	Zn(95%)-Al(5%)	83	poco	poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco
7	Zn(75%)-ZnO(25%)	75	regular	mucho	muy poco	muy poco	muy poco	regular	muy poco	regular	regular	poco
8	Zn(75%)-ZnO(25%)	73	poco	poco	poco	poco	poco	poco	poco	regular	regular	poco
9	Zn(75%)-ZnO(25%)	70	poco	mucho	regular	mucho	regular	mucho	mucho	regular	regular	poco
10	Zn(75%)-ZnO(20%)-Al(5%)	72	regular	regular	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	-
11	Zn(75%)-ZnO(20%)-Al(5%)	69	regular	-	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	poco	-
12	Zn(75%)-ZnO(20%)-Al(5%)	67	-	-	poco	poco	poco	poco	poco	poco	poco	poco

\* 12 meses

\*\* Picaduras ("pitting")

**TABLA VII. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE EXPOSICIÓN A LA INTemperIE E INMERSIÓN EN Balsa EXPERIMENTAL**

**FORMULACIONES A BASE DE CAUCHO CLORADO**

"Primer" n°	Composición del pigmento (%)	Contenido de Zn sobre película seca (%)	Exposición a la intemperie*				Inmersión en balsa experimental*				
			Oxidación de los paneles				Ampollado				
			Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 3	Serie 4	Serie 3	Serie 4	
13	Zn(100%)	94	-	-	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco
14	Zn(100%)	91	muy poco	poco	-	regular	regular	regular	poco	poco	poco
15	Zn(100%)	89	-	-	-	regular	regular	mucho	regular	regular	poco
16	Zn(95%)-Al(5%)	89	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	Zn(95%)-Al(5%)	87	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	Zn(95%)-Al(5%)	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	Zn(75%)-ZnO(25%)	75	poco	regular	poco	poco	regular	regular	poco	poco	regular
20	Zn(75%)-ZnO(25%)	74	poco	poco	poco	poco	poco	mucho	regular**	regular**	regular**
21	Zn(75%)-ZnO(25%)	72	mucho	mucho	regular	regular	regular	mucho	poco	poco	poco
22	Zn(75%)-ZnO(20%)-Al(5%)	71	-	regular	-	-	poco	poco	poco	poco	poco
23	Zn(75%)-ZnO(20%)-Al(5%)	69	-	-	-	-	poco	poco	muy poco	muy poco	muy poco
24	Zn(75%)-ZnO(20%)-Al(5%)	67	-	-	-	muy poco	poco	poco	muy poco	muy poco	muy poco

\* 12 meses

\*\* Picaduras ("pitting")

TABLA VIII. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE EXPOSICIÓN A LA INTERPERIE E INMERSIÓN EN Balsa EXPERIMENTAL

FORMULACIONES A BASE DE BARNIZ FENOLICO-GAUCHO CLORADO (2,5/1)

"Primer" n°	Composición del pigmento (%)	Contenido de Zn sobre película seca (%)	Exposición a la interperie*				Inmersión en balsa experimental*				
			Oxidación de las paredes		Ampollado		Oxidación de las paredes		Ampollado		
			Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 3	Serie 4	Serie 3	Serie 4	
25	Zn(100%)	94	-	-	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	-	-
26	Zn(100%)	91	-	-	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	-	-
27	Zn(100%)	88	mucho	mucho	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	regular	muy poco
28	Zn(95%)-Al(5%)	89	-	-	-	-	muy poco	muy poco	muy poco	poco	muy poco
29	Zn(95%)-Al(5%)	87	poco	mucho	-	-	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	poco
30	Zn(95%)-Al(5%)	84	muy poco	mucho	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco
31	Zn(75%)-ZnO(25%)	75	mucho	mucho	-	-	muy poco	muy poco	muy poco	regular	mucho**
32	Zn(75%)-ZnO(25%)	73	regular	poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	poco	regular
33	Zn(75%)-ZnO(25%)	71	poco	poco	poco	poco	poco	poco	poco	mucho	mucho
34	Zn(75%)-ZnO(20%)-Al(5%)	71	-	poco	-	-	-	-	-	poco	muy poco
35	Zn(75%)-ZnO(20%)-Al(5%)	69	muy poco	poco	-	-	-	-	-	poco	muy poco
36	Zn(75%)-ZnO(20%)-Al(5%)	66	-	poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	poco	muy poco

\* 12 meses

\*\* Picaduras ("pitting")

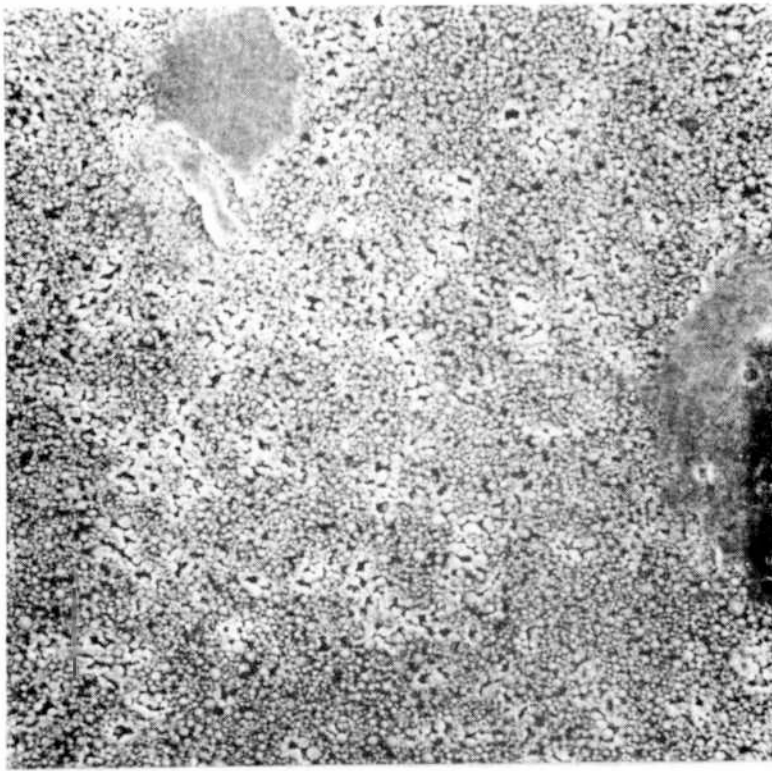


Figura 2.- Estructura de una película de "shop-primer" a base de polvo de cinc (100 %), ligante caucho clorado (observación 200 X)

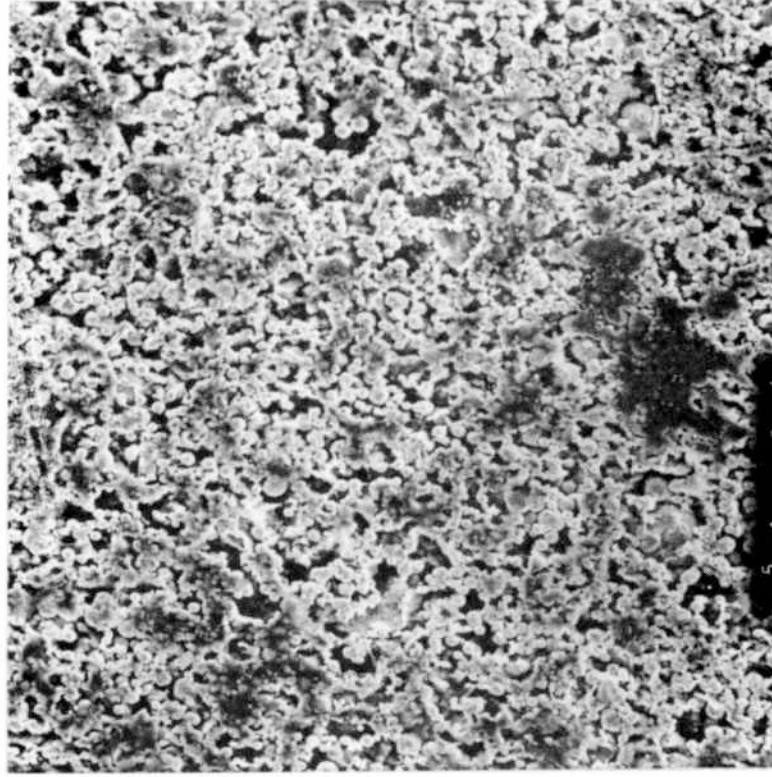


Figura 3.- Estructura de una película de "shop-primer" a base de polvo de cinc (95 %) y aluminio alto "leafing", ligante caucho clorado (observación 200 X)



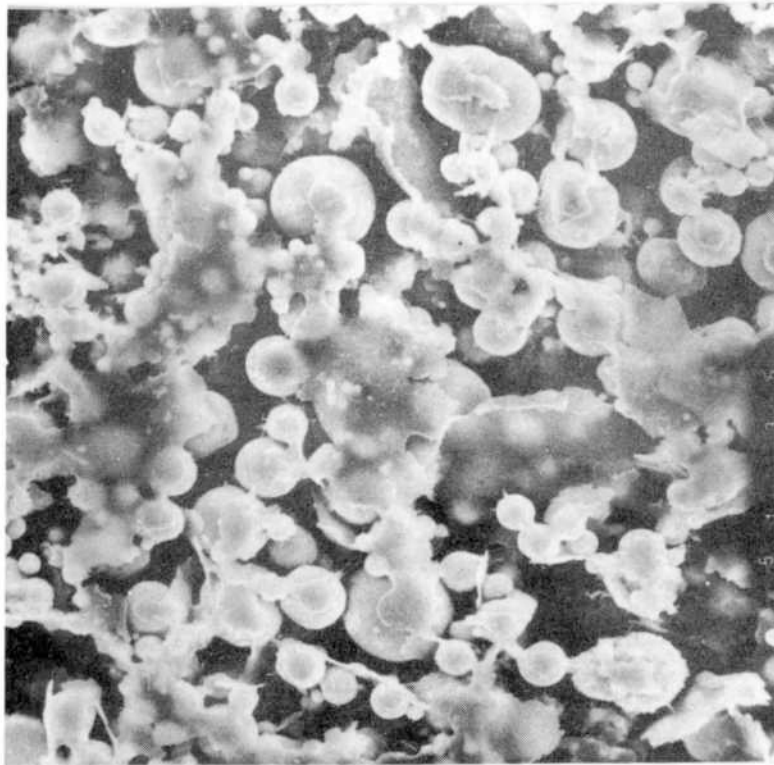


Fig. 4.- Estructura correspondiente al "primer" de la figura 3 (observación 1000 X)

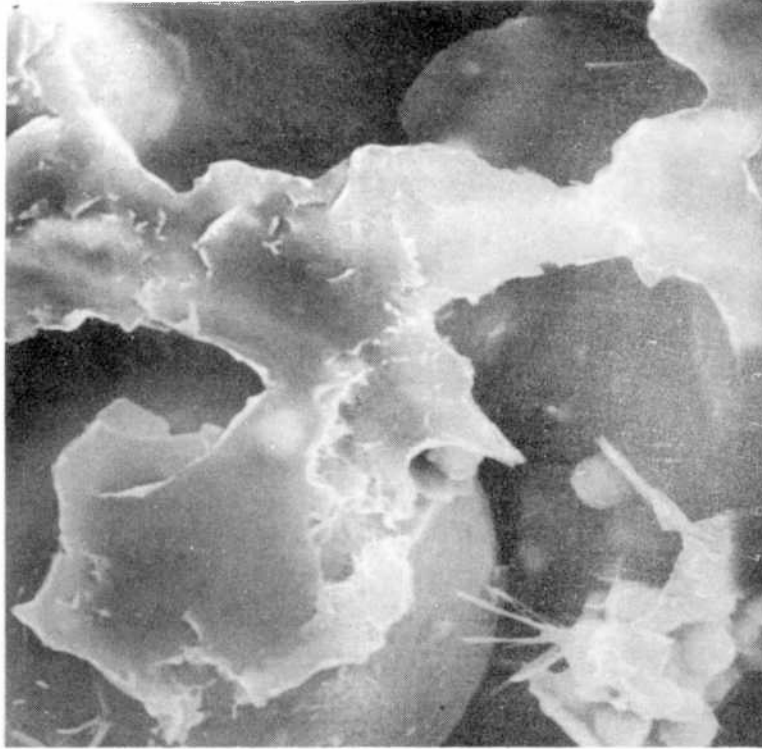


Figura 5.- Aluminio laminar estableciendo contacto entre las partículas de cinc en el mismo "primer" de la figura 3 (observación 8000 X)



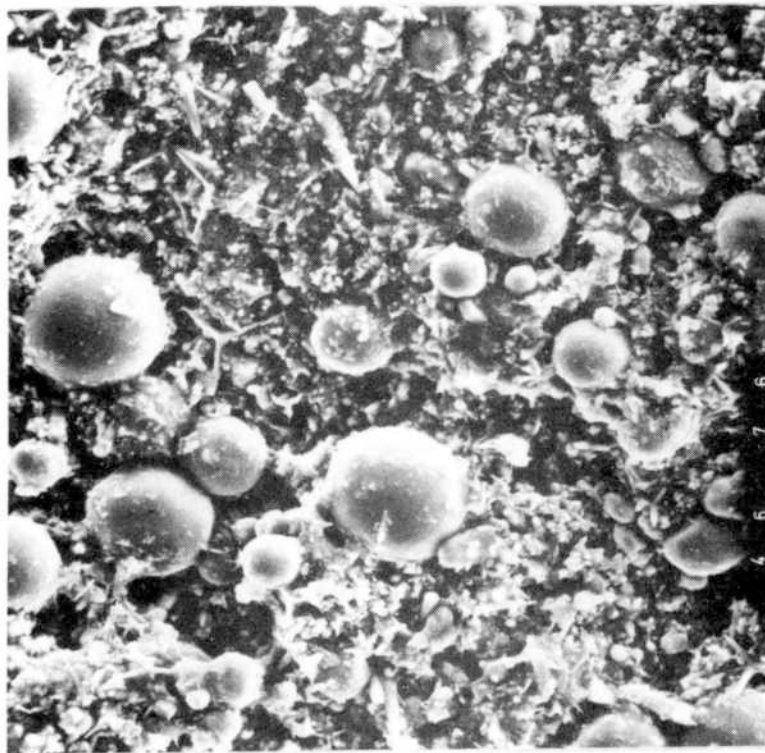


Figura 6.- Estructura de una película de "shop-primer" a base de polvo de cinc (75 %) y óxido de cinc (25 %); ligante caucho clorado (observación 2000 X)

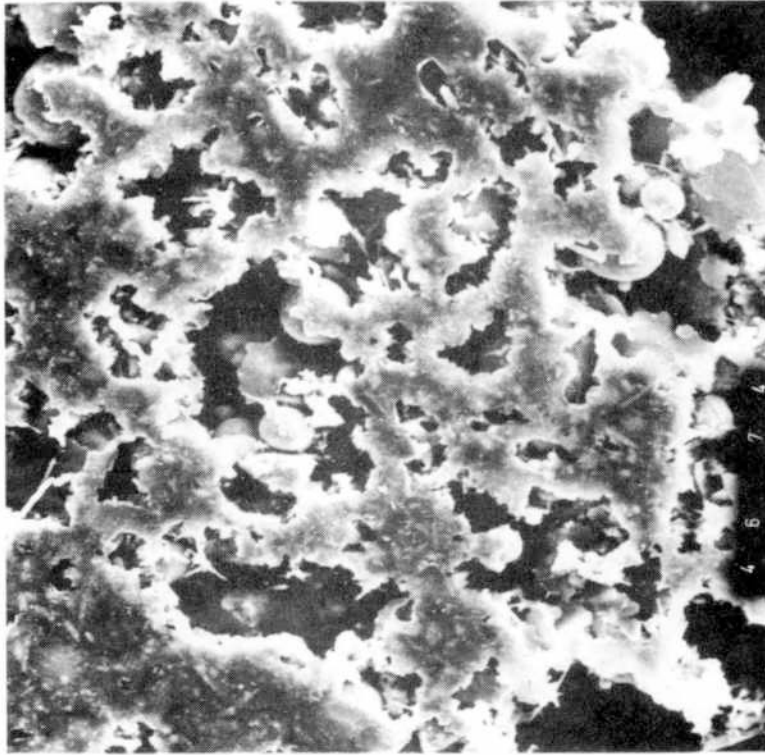


Figura 7.- Estructura de una película de "shop-primer" a base de polvo de cinc (75 %), óxido de cinc (20 %) y aluminio alto "leafing" (5 %) (observación 2000 X)



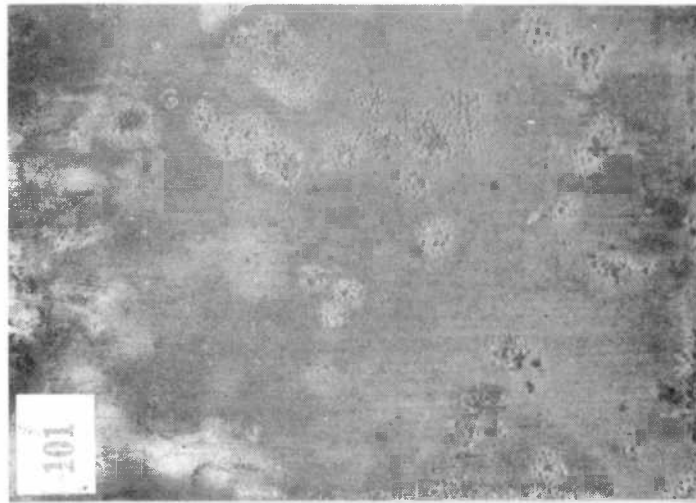


Figura 8.- Ampollado de la película en un sistema sin pintura intermedia (polvo de cinc, 100 % y caucho isomerizado)

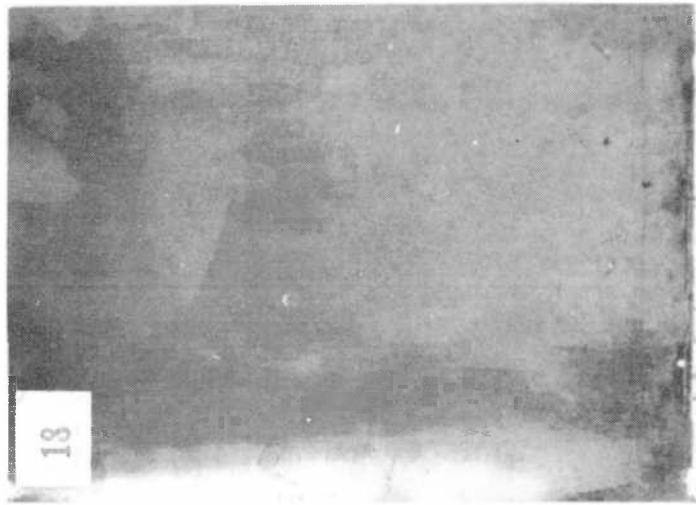


Figura 9.- Muestra 18, grado de oxidación 0 (nada): polvo de cinc, 95 %; aluminio, 5 %; ligante caucho clorado

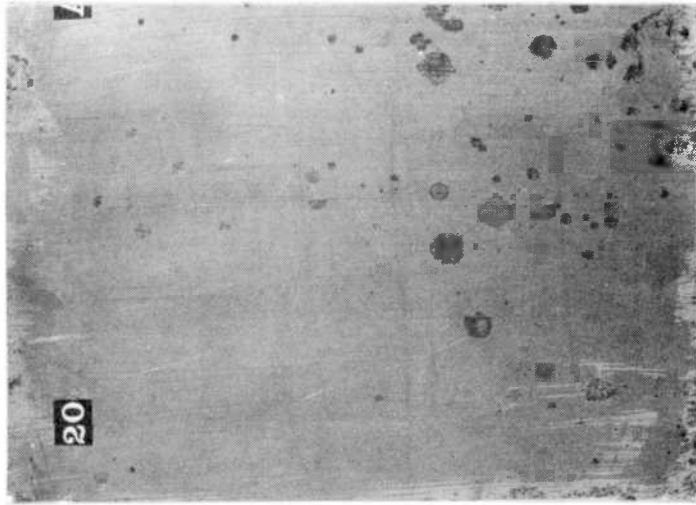


Figura 10.- Muestra 20, grado de oxidación 3 (regular): polvo de cinc, 75 %; óxido de cinc, 25 %; ligante, caucho clorado



PREPARACION DE PINTURAS EN MOLINOS DE BOLAS  
INFLUENCIA DE LAS VARIABLES INVOLUCRADAS EN EL  
CAMBIO DE ESCALA\*

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

- \* Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes del Centro (LEMIT-CONICET-CIC)
- \*\* Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT
- \*\*\* Director del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET y del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Preservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM)



---

## SUMMARY\*

---

The preparation of the experimental paints designed for our experimental work, is made in ball-mills, high-speed dispersors, sand mills, etc., in a laboratory scale, owing fundamentally to economic and operative reasons.

The control tests and the evaluation of paints' behaviour is made by statistical interpretation of the results in order to optimize the experimental formulations.

Our research group studies several paint systems for the protection of ships' bottoms, specially anticorrosive and antifouling formulations.

The manufacturing processes requires the detailed knowledge of the operative characteristics of each one of the equipments and prototypes, so as to reproduce later, in a pilot plant scale, the paints of successful performance established in previous trials and to be able to made the definitive service tests.

The variables to be considered in this paper have a marked influence specially on the behaviour of the antifouling paints, since they may be frequently the responsible for not to obtain similar results with paints prepared in the laboratory scale and in industrial scale.

The different variables which affect the dispersion and the milling processes in a ball mill were evaluated. Then, with regard to the porcelain balls employed, the optimum load volume and the interstitial spaces generated were determined, whether for unique size balls, since for mixing (1:1 in weight) of two different diameters.

The experimental results were kept out of the ball mills dimensions in such a way that the conclusions obtained may be applied to ball mills of different capacities.

The influence of the ball load's, density, size and shape is also mentioned.

With regard to the paint charge of the mill, the optimum volume for an efficient dispersion is determined. Besides the influence that exert the density, the viscosity and the pigment/binder ratio is taking into account.

Otherwise, a relation between the more satisfactory rotation speed of the jar and the diameter was found.

The technique employed for the evaluation of the different

milling rates consists in a sedimentation analysis of pigment's size distribution from a selected paint sample, in order to determine the settlement velocity starting from the Stokes' law, which validity and different stages are mentioned.

---

\* Glúdice C. A., Benítez J. C., Rascio V. & Presta M.- Ball mills paints'manufacture. Influence of the variables involved in the scale change. CIDEPINT-Anales, 1980, 31-60.

---

## INTRODUCCION

---

Por razones operativas y fundamentalmente económicas, la preparación de los ligantes y la de las pinturas experimentales diseñadas ha sido realizada hasta el presente, dentro de los planes de investigaciones en desarrollo, empleando dispersoras de alta velocidad, molinos de bolas, molinos de arena y reactores tipo tanque agitado, en escala de laboratorio.

A su vez, la evaluación de las propiedades de los productos laborados se ha realizado mediante ensayos fisicoquímicos, electroquímicos, envejecimiento acelerado y exposición en balsas experimentales. Luego, por tratamiento estadístico de los resultados, se ha obtenido la información básica necesaria para poder realizar, en una segunda etapa, la optimización de las formulaciones estudiadas.

Posteriormente, y como consecuencia del desarrollo anteriormente mencionado, se iniciaron en forma intensiva los estudios en planta piloto sobre formulaciones anticorrosivas y antiincrustante que evidenciaron un satisfactorio comportamiento previo (1, 2, 3). Finalizado el equipamiento de la planta, que incluyó el diseño y cálculo de un reactor destinado a la polimerización de aceites y preparación de barnices (4), se iniciaron los estudios de pinturas marinas sobre carenas de embarcaciones. Estas experiencias se realizaron sobre paneles de aproximadamente 12 metros cuadrados de su superficie y en algunos casos sobre la totalidad del casco.

Teniendo en cuenta el hecho de que los molinos de bolas han sido los equipos más empleados hasta el presente en la elaboración de pinturas, se ha decidido comenzar estos estudios estableciendo las diferentes variables involucradas en el cambio de escala para los mismos. Además, para las investigaciones en desarrollo, se dispone de molinos de capacidades muy diferentes (3, 10, 28, 141 y 400 litros).

Las variables a evaluar tienen influencia tanto sobre las propiedades de las pinturas anticorrosivas como sobre las de las antiincrustantes. En este último caso es de particular importancia establecer el tiempo adecuado de dispersión del óxido cuproso, de tal manera de lograr una adecuada distribución de tamaño de partícula, mínima reacción entre pigmento y componentes del vehículo y máxima bioactividad y durabilidad en servicio.

---

## METODO PARA EVALUACION DEL GRADO DE DISPERSION

---

El proceso de dispersión involucra el mojado de la partícula

la, la rotura mecánica de la misma y, finalmente, la estabilización de la dispersión contra la floculación (5). Durante el mojado o humectación la interfase aire húmedo/pigmento es reemplazada por ligante/pigmento; en la segunda etapa, las partículas de pigmento son fragmentadas en otras de tamaño menor; en la estabilización se logra un producto que puede ser mantenido durante períodos prolongados sin modificaciones o alteraciones importantes. Diferentes autores han realizado un estudio exhaustivo de las etapas mencionadas (6, 7).

La evaluación cuantitativa del grado de dispersión del pigmento en la pintura presenta muchos inconvenientes. Normalmente se hace uso de medidores de molienda o cuñas, método que sólo sirve para establecer la presencia de partículas no convenientemente dispersadas pero que no informa sobre las de menor tamaño. En nuestro caso, el examen microscópico, seguido por un análisis por sedimentación, conjuntamente con el empleo de la cuña de molienda, ha sido el método utilizado para determinar la distribución de tamaño de las partículas de pigmento.

Para establecer mediante un análisis por sedimentación la distribución de tamaño de las partículas de pigmento de una pintura, se determinan sus velocidades de asentamiento en base a la ley de Stokes (8). La velocidad final de caída se establece cuando la resistencia viscosa a la caída de una esfera en un fluido es igual a la fuerza de gravedad de esa esfera menos la fuerza de flotación que ejerce el fluido:

$$6 \pi r v \nu = \frac{4}{3} (\pi r^3 d_e g) - \frac{4}{3} (\pi r^3 d_f g)$$

$$v = \frac{2 (d_e - d_f) g r^2}{9 \nu}$$

donde:  $r$  radio de la esfera (cm)  
 $\nu$  viscosidad dinámica del fluido (poise)  
 $v$  velocidad de caída (cm/s)  
 $d_e$  densidad de la esfera (g/cm<sup>3</sup>)  
 $d_f$  densidad del fluido (g/cm<sup>3</sup>)  
 $g$  aceleración de la gravedad (cm/s<sup>2</sup>)

A una temperatura determinada, la expresión se puede simplificar a:

$$v = c D^2$$

donde:  $c = \frac{(d_e - d_f) g}{18 \nu}$

De esa manera, conocida la velocidad de asentamiento para una determinada temperatura, se puede calcular el diámetro D de la partícula.

En el sentido estrictamente teórico, la ley de Stokes es válida si se cumplen las siguientes condiciones:

- a) Las partículas tienen que haber llegado a la velocidad final de caída; según Weyssenhoff se llega casi instantáneamente (0,003 s) para partículas cuyo diámetro D es de 50  $\mu\text{m}$ .
- b) Las partículas deben ser esféricas, rígidas y lisas.
- c) No debe existir deslizamiento entre la partícula y el fluido, encontrándose este último en una extensión infinitamente grande en relación a las partículas.
- d) El rango de aplicabilidad varía entre 0,5 y 50  $\mu\text{m}$ ; partículas inferiores a 0,5  $\mu\text{m}$  son afectadas por un movimiento browniano que no permite la caída en línea recta; partículas mayores de 50  $\mu\text{m}$  generan turbulencia, aunque en la fracción 50-62  $\mu\text{m}$  el error que se comete es pequeño.

Con anterioridad a la determinación por sedimentación es necesario realizar la extracción del pigmento mediante un líquido que en un ensayo previo demuestre ser eficiente. En la norma IRAM 1109, A-VI, se mencionan diferentes disolventes y mezclas de ellos.

La técnica utilizada consistió en pesar, con la precisión de  $10^{-4}$  g, aproximadamente 25 g de la pintura preparada. La composición de la muestra se indica en la tabla I.

A fin de eliminar las partículas de tamaño superior al mencionado más arriba (50  $\mu\text{m}$ ), el óxido férrico utilizado fue previamente tamizado (IRAM 62  $\mu\text{m}$ , n° 230). De esta manera se evitó la formación de turbulencias y con ello la introducción de errores experimentales durante la determinación. La cantidad retenida fue de 3 por ciento sobre el total del material tamizado.

La muestra se colocó en un tubo de centrifuga de fondo torresférico, con el fin de facilitar la separación de los sólidos. Se adicionó el líquido de extracción (mezcla tolueno/xileno en las primeras extracciones y éter de petróleo al finalizar), se mezcló cuidadosamente con una varilla de vidrio, se lavó esta última y se completó el volumen del tubo hasta el enrase, lo que corresponde aproximadamente a 60 ml. Luego del centrifugado se eliminó la porción sobrenadante y se repitió la extracción hasta que el líquido utilizado quedó limpio.

El pigmento se secó en estufa y se pesó en una balanza analítica (aproximadamente 10 g). Se agregó luego una pequeña canti-

TABLA I

COMPOSICION DE LA PINTURA ESTUDIADA, g/100 g

---

Pigmento:	Oxido de hierro rojo.....	34,9
	Estearato de aluminio.....	2,1
Ligante:	Resina fenólica (Beckacite n° 5209).....	7,4
	Aceite de tung.....	14,8
Disolventes:	Tolueno/xileno (1/1).....	40,8
PVC = 29,4 %		
Sólidos, en volumen = 40,0 %		
Densidad = 1,27 g/cm <sup>3</sup>		
Viscosidad (180 s <sup>-1</sup> ) = 3 poise		

---

dad de agua destilada y se procedió a dispersar en un equipo de alta velocidad. A fin de facilitar la defloculación es conveniente calentar y agregar peróxido de hidrógeno para la total eliminación de la materia orgánica.

Se incorporó luego un agente tensioactivo amoniacoal a fin de permitir una adecuada dispersión. Posteriormente se volcó el producto en una probeta de 1000 ml de capacidad y se completó con agua destilada hasta ese volumen. Se agitó adecuadamente para lograr una distribución uniforme del material y se realizó un examen microscópico para comprobar la completa defloculación.

Por medio de una pipeta de doble aforo se extrajeron luego alícuotas de la suspensión en tiempos y a profundidades calculadas a partir de la mencionada ley de Stokes. A los efectos de determinar la variable diámetro de la partícula (D) es necesario conocer la temperatura de la suspensión, para así poder introducir en la expresión  $v = c.D^2$  los valores correspondientes a la densidad.

Las fracciones extraídas se volcaron en un crisol, se secaron en estufa sin llegar a ebullición y se pesaron en una balanza analítica. Se continuó la operación hasta llegar a peso constante.

La alícuota extraída en tiempo cero, es decir cuando la suspensión está completamente homogénea, corresponde a una muestra representativa de todo el material. Al multiplicar por el factor volumen total/volumen de alícuota el peso obtenido debe ser igual al peso del pigmento introducido originariamente.

En las posteriores extracciones, la disminución de peso entre dos tomas consecutivas indica la fracción depositada correspondiente a esos diámetros.

Finalizada esta serie de operaciones se calculan los porcentajes de cada una de las fracciones depositadas. Dichos valores se graficaron en forma de histogramas, representando en ordenadas el porcentaje de partículas (P) y en abscisas el diámetro (D) de las mismas.

La *eficiencia de molienda* se establece por medio de *momentos coeficientes* que se calculan de la siguiente forma:

$$\text{Momento coeficiente} = \sum P D_m$$

donde  $D_m$  es el diámetro medio de los intervalos considerados. De ello se deduce que momentos coeficientes elevados implican acciones dispersivas menos eficientes que en los casos en que los momentos coeficientes son más pequeños.

---

#### VARIABLES ESTUDIADAS Y RESULTADOS OBTENIDOS

---

La elaboración de pinturas, ya sea para formulaciones anticorrosivas como antiincrustantes requiere, por los motivos expuestos anteriormente, conocer las variables del proceso que puedan tener influencia sobre su comportamiento.

Por ejemplo, para reproducir las excelentes características de bioactividad de pinturas antiincrustantes preparadas en molinos de laboratorio y ensayadas en balsas experimentales, es necesario definir las características operativas de los equipos que se emplearán en escala de planta piloto.

Para el diseño a partir de modelos pequeños ("scaling up") se pueden emplear dos alternativas diferentes: a) por similitud, y b) experimental.

Para el *diseño por similitud* se pueden utilizar, a su vez, distintos criterios: similitud geométrica, similitud mecánica (estática, cinemática y dinámica), similitud térmica y similitud química.

La similitud geométrica implica que todas las longitudes equivalentes tienen una relación constante, es decir son geométricamente similares; cuando la similitud es distorsionada hay diferentes factores de escala para cada dirección.

En las similitudes mecánicas (estática, cinemática y dinámica), las fuerzas aplicadas, perfiles de velocidad y fuerzas del mismo tipo (viscosas, de inercia, gravitatorias, de presión, etc.) producen deformaciones que tienen relación con puntos correspondientes del sistema.

Existe similitud térmica si las diferencias de temperatura entre puntos correspondientes mantienen una relación constante; la energía calórica es directamente proporcional a dichos incrementos.

La similitud química se presenta cuando las diferencias de concentración de cada uno de los componentes mantienen una relación definida durante el transcurso del proceso.

Es importante destacar que cada una de las similitudes mencionadas lleva implícitas las anteriores; se trata, en consecuencia, de implicancias decrecientes.

En algunos diseños por similitud es factible encontrar una solución que implique, por ejemplo, el cambio de fluido. Si  $Re$  y  $Fr$  son, respectivamente, los números adimensionales de Reynolds y de Froude, para el modelo pequeño se tiene:

$$Re_1 = \frac{\rho_1 D_1^2 N_1}{\nu_1} \qquad Fr_1 = \frac{D_1 N_1^2}{g}$$

y para el prototipo:

$$Re_2 = \frac{\rho_2 D_2^2 N_2}{\nu_2} \qquad Fr_2 = \frac{D_2 N_2^2}{g}$$

- donde:  $\rho$  = densidad del fluido ( $g/cm^3$ )  
 $D$  = longitud característica (p.ej. diámetro de la jarra) (cm)  
 $N$  = número de revoluciones por unidad de tiempo (rps)  
 $\nu$  = viscosidad absoluta del fluido ( $g/cm \text{ s}$ )

Igualando los Reynolds y despejando:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\rho_2 \nu_1}{\rho_1 \nu_2} \left( \frac{D_2}{D_1} \right)^2$$

e igualando los Froude y despejando:

$$\frac{N_1}{N_2} = \left( \frac{D_2}{D_1} \right)^{1/2}$$

La solución simultánea de ambas ecuaciones es posible úni-

camente sí

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} \frac{v_1}{v_2} \neq 1.$$

es decir fluidos diferentes.

Esta incompatibilidad de escala hace que el *diseño por similitud* no haya sido el adoptado en este caso, habiéndose optado en cambio por el *diseño experimental*, basado en definir las variables que influyen en el proceso y determinar mediante ensayos la relación entre ellas, asignando valores constantes a aquellas no sometidas a estudio.

Precisando las *variables a estudiar*, para el caso de los procesos de dispersión y molienda (9), se tienen las *referentes a las bolas* (volumen de carga, densidad, tamaño, forma, espacios intersticiales generados), las *referentes a la carga* (volumen y composición, incluyendo densidad, viscosidad, relación pigmento/li-gante, etc.) y las *referentes a la olla* (diámetro del recipiente y velocidad de rotación).

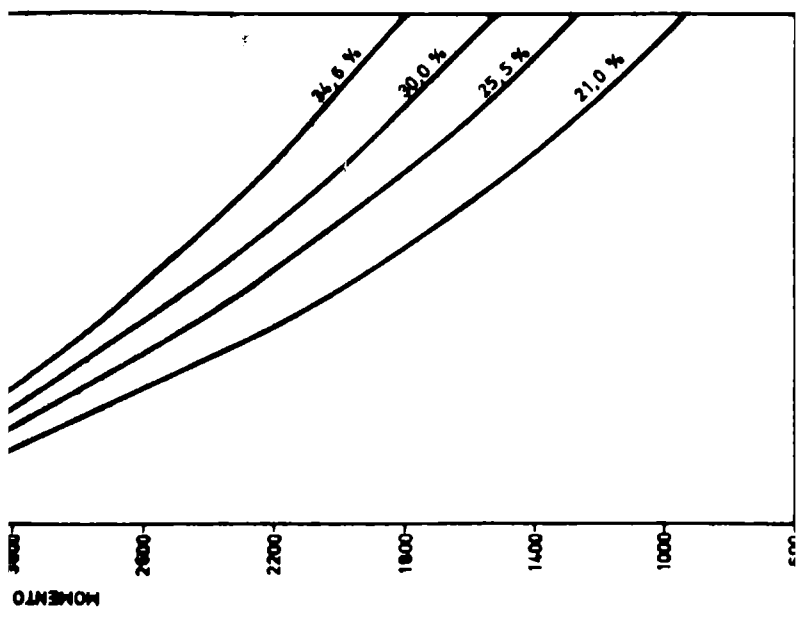
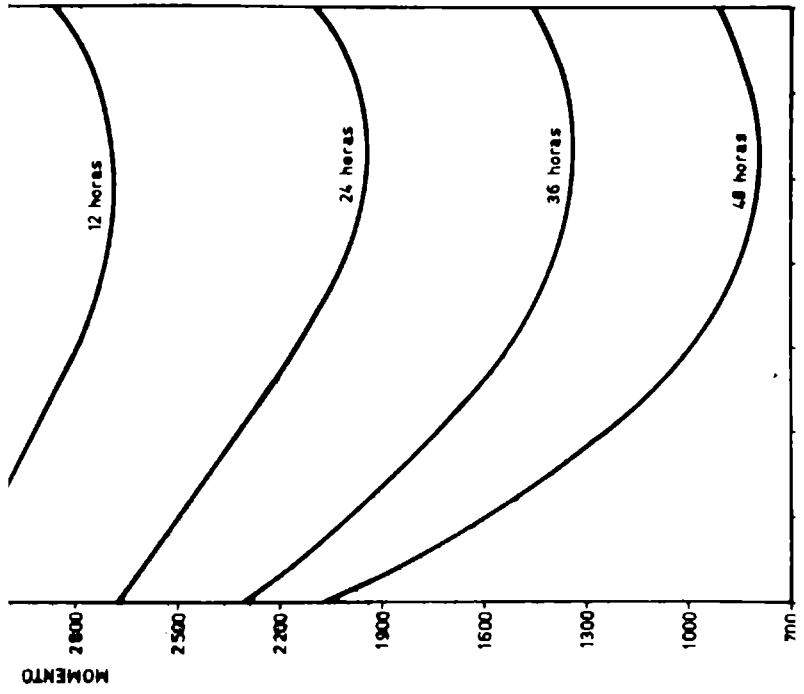
## 1. VARIABLES REFERENTES A LAS BOLAS Y A LA CARGA

### a) Volumen de bolas y carga de pintura

Para realizar una dispersión efectiva será importante determinar la carga y las características de las bolas que conducen a un elevado número de impactos, lo que se logrará con una excesiva carga y mínimo diámetro. Además la densidad de las bolas deberá ser elevada con respecto a la de la carga, para aumentar la fuerza actuante sobre las bolas durante su caída.

Sin embargo, una carga de bolas excesiva tendrá como consecuencia un elevado consumo de energía, mientras que una insuficiente carga de bolas producirá un retardo en la acción dispersante. Entre estas dos situaciones extremas habrá una carga que determina un proceso operativo óptimo. Este aspecto es el que se pretende establecer en esta parte del trabajo. Además, las bolas de mínimo diámetro proporcionan un máximo número de impactos específicos y una máxima área de dispersión, pero paralelamente el menor espacio intersticial entre las bolas limita la carga del molino, disminuyendo el rendimiento del proceso.

Es importante mencionar que la selección de la densidad y del diámetro de las bolas para una molienda eficiente está íntimamente ligada con las propiedades de las pinturas y fundamentalmente con su densidad y viscosidad. La fuerza actuante sobre cada bola es de igual dirección y sentido que la fuerza de gravedad y está dada por la diferencia entre el peso de la bola y el efecto de



flotación ejercido por la carga del molino. La fuerza actuante sobre cada bola está representada por la ecuación:

$$F = ( \rho_b - \rho_c ) g V_b$$

donde:  $\rho_c$  = densidad de la carga (g/cm<sup>3</sup>)  
 $\rho_b$  = densidad de las bolas (g/cm<sup>3</sup>)  
 $g$  = aceleración de la gravedad (cm/s<sup>2</sup>)  
 $V_b$  = volumen de la bola (cm<sup>3</sup>)

La componente de esta fuerza, paralela a la superficie libre de la carga en movimiento, es la responsable del deslizamiento y de la acción dispersante. Se deduce de esta ecuación que bolas de mayor densidad tienden a producir una mayor acción dispersante.

Para determinar el *volumen óptimo de bolas* se realizaron experiencias con diferentes porcentajes de carga (entre 20 y 80 por ciento del total de la olla); se emplearon para tal fin jarras de 3,3 litros de capacidad total.

La composición de la pintura empleada en las experiencias se indica en la tabla I. Su volumen es considerado una variable por estar directamente vinculado con la carga de bolas. El tiempo y la velocidad de rotación de la jarra (24 horas y 70 rpm, respectivamente) se mantuvieron constantes durante toda la experiencia. La toma de muestras se realizó cada 6 horas, cubriendo un total de dos días de molienda.

Es importante mencionar que una cantidad de pintura menor que la requerida para llenar los espacios libres implica el choque de las bolas entre sí. Esto produce un innecesario desgaste de las bolas y una acción dispersante poco eficaz. En el otro caso extremo, una carga muy grande hace que el exceso no sea dispersado hasta que aleatoriamente quede incorporado en la porción activa; se retarda así el tiempo del proceso.

Por tal motivo, las experiencias se efectuaron con cargas de pintura variables entre la cantidad necesaria para cubrir las bolas y un valor máximo equivalente al 30 por ciento del volumen total de la jarra, incrementándose 5 por ciento en cada experiencia.

Teniendo en cuenta que la temperatura ambiente es una variable de importancia fundamental, las determinaciones se realizaron a 18-20°C.

Representando gráficamente los momentos coeficientes en función de los diferentes tiempos de dispersión (figura 1) se observa que la carga base óptima para cada una de las diferentes cargas de bolas es la que satisface los espacios intersticiales. Así por ejemplo, para una carga de bolas aparente del 50 por ciento de la capacidad total de la olla (que genera un 42 por ciento de espa-

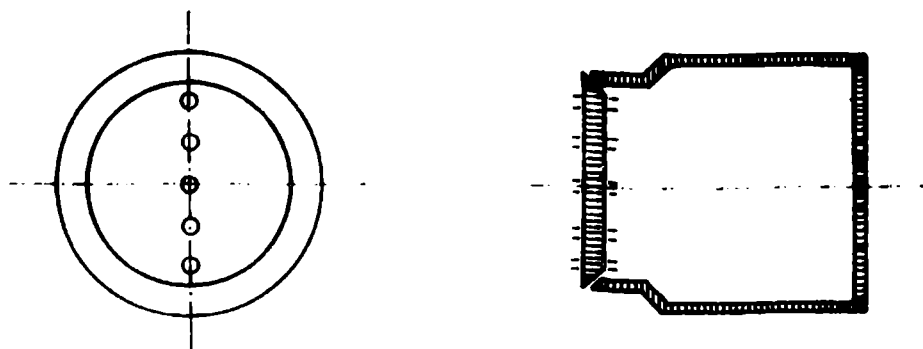


Figura 3

ció intersticial) y para tiempos de molienda de hasta 48 horas y cargas de pintura de 34,6, 30,0, 25,5 y 21,0 por ciento, se puede deducir que si se especifica un volumen de carga base del 21,0 por ciento (valor que corresponde al nivel en que las bolas son cubiertas en su totalidad), se obtendría el grado de molienda más eficiente).

Asimismo, graficando momentos coeficientes para distintas cargas de bolas con tiempos de dispersión constantes, se observa que la carga aparente de bolas más satisfactoria es, en todos los casos, la correspondiente al 50 por ciento del volumen de la jarra (figura 2).

Realizando un análisis de los resultados, esta carga óptima cumple con algunas consideraciones teóricas: la mayor distancia de recorrido de las bolas, en su acción dispersante, corresponderá al caso en que el molino tiene una carga igual a la mitad de su capacidad.

Es importante mencionar además que en la práctica es aconsejable cargar el molino con un exceso de producto de manera tal que en el fondo de la cascada quede una capa de amortiguamiento, para evitar el impacto directo entre las bolas.

Finalmente puede observarse la relación que existe entre el exceso de pintura agregado a un proceso considerado eficiente y el incremento del tiempo de molienda necesario para lograr una misma acción dispersante. Por ejemplo, si se define un momento coeficiente de 1920, se observa que para una carga de pintura del 21,0 por ciento de la capacidad total de la olla se requieren 24 horas de molienda, mientras que para 34,6 por ciento se necesitan aproximadamente 44 horas. En este caso un incremento del 13,6 por ciento de la carga implicará aproximadamente duplicar el tiempo de molienda.

A fin de precisar la influencia de las variables que afectan a los procesos de dispersión y molienda y establecer las condi-

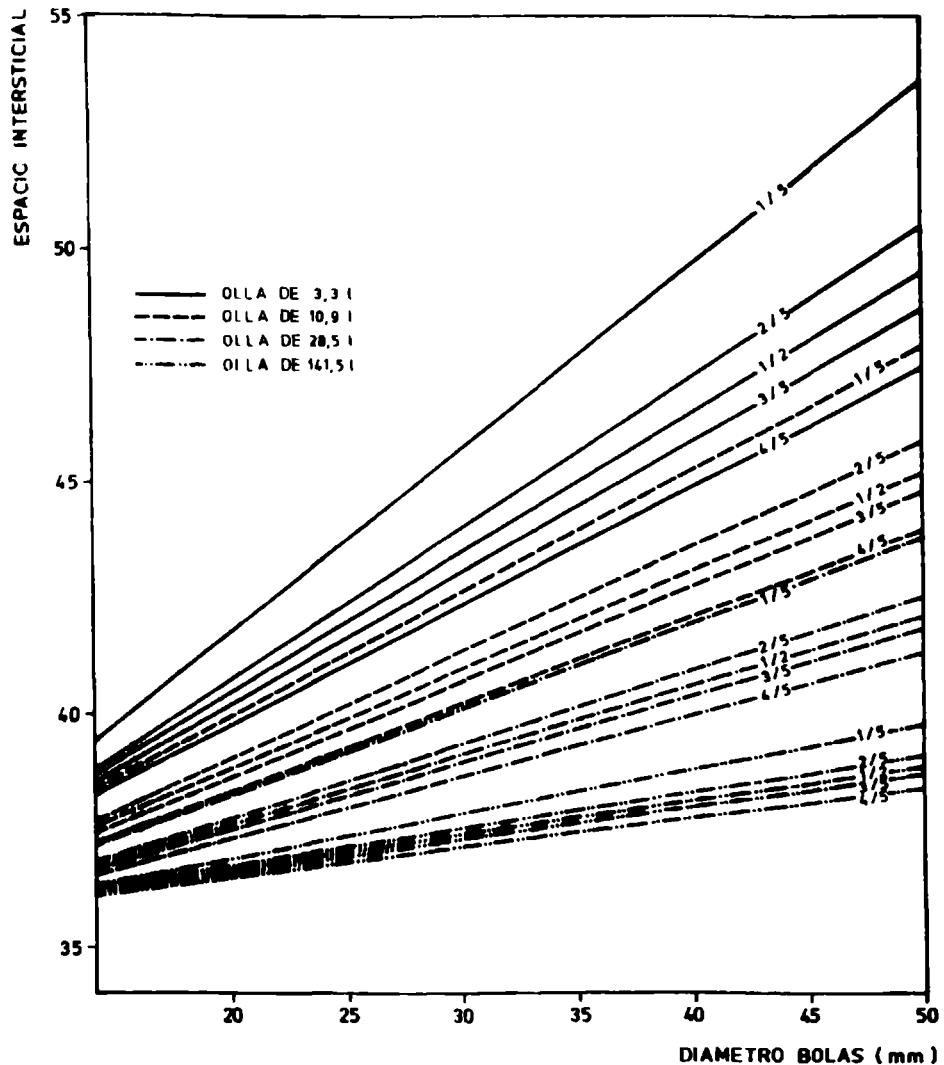


Fig. 4.- Espacios intersticiales generados por bolas esféricas de tamaño uniforme en función de diferentes alturas diametrales de carga

ciones más eficientes de trabajo, se realizó también la determinación de las correlaciones experimentales con las cuáles es factible predecir los espacios intersticiales, expresados en por ciento, con respecto al volumen aparente de carga, que resultan de emplear bolas de diámetro único o bien de dos tamaños diferentes (relación 1/1 en peso) en molinos que, según su capacidad de producción, se pueden clasificar como de laboratorio e industriales.

#### b) Espacio intersticial

Las diferentes etapas en la determinación de los volúmenes intersticiales, se desarrollaron en forma similar en cada una de

TABLA II  
 CARACTERISTICAS DE LAS JARRAS EMPLEADAS EN LAS EXPERIENCIAS

Capacidad de la jarra (l)	Altura (mm)	Diámetro (mm)	Relación D/h
3,3	165	170	1,03
10,9	230	235	1,02
28,5	330	330	1,00
141,5	555	570	1,03

TABLA III  
 MEZCLAS DE BOLAS (RELACION 1/1 EN PESO) DE DOS DIAMETROS DIFERENTES (en mm) UTILIZADAS EN LA DETERMINACION DE LOS ESPACIOS INTERSTICIALES

14,0 + 19,5	14,0 + 22,5	14,0 + 25,0	14,0 + 38,0	14,0 + 50,0
19,5 + 22,5	19,5 + 25,0	19,5 + 38,0	19,5 + 50,0	
22,5 + 25,0	22,5 + 38,0	22,5 + 50,0		
25,0 + 38,0	25,0 + 50,0			
38,0 + 50,0				

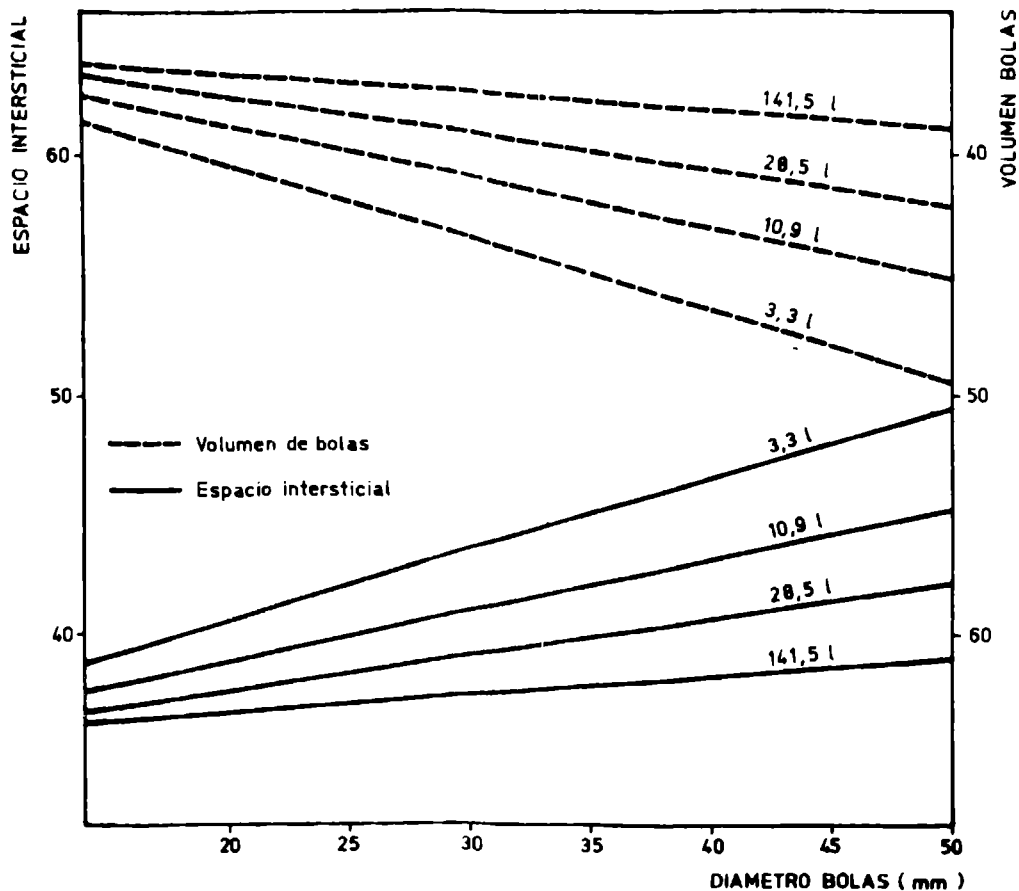


Fig. 5.- Relación entre el espacio intersticial y el volumen real de bolas, con el diámetro de las mismas

las experiencias, tanto para las distintas pinturas ensayadas como para las diferentes cargas de bolas. La altura diametral de cada una de las jarras se fraccionó en cinco partes iguales, realizándose para cada uno de estos cuatro primeros niveles y para el correspondiente al 50 por ciento del diámetro, las determinaciones que permitieron estudiar la influencia de esta variable. No se realizó la evaluación en la olla totalmente llena por carecer la misma de valor práctico.

En relación con la carga de bolas, se eligieron bolas de tamaño uniforme y mezclas en pesos iguales, correspondientes a dos diámetros diferentes. Se utilizaron bolas de porcelana de seis diámetros distintos (14,0 - 19,5 - 22,5 - 25,0 - 38,0 - 50,0 mm), siendo la densidad promedio de las mismas 2,38 g/cm<sup>3</sup>.

Las jarras seleccionadas corresponden a diferentes volúmenes totales (3,3 - 10,9 - 28,5 - 141,5 litros). Sus características generales se indican en la tabla II.

Para cada determinación se colocó en la jarra la correspondiente carga de bolas. Se las hizo rodar en cada uno de los molinos, empleando el número de revoluciones usual en este tipo de operaciones, con el objeto de lograr una distribución totalmente aleatoria.

La cantidad de bolas empleada es la necesaria para alcanzar cada uno de los niveles prefijados, evitando de esta manera el mojado de las bolas excedentes, lo que introduciría error en las determinaciones.

Luego de pesado el conjunto (olla y bolas) se agregó agua destilada hasta alcanzar diferentes alturas del diámetro interno de la jarra:  $1/5$ ,  $2/5$ ,  $1/2$ ,  $3/5$  y  $4/5$ . Esto último se logró por rebalse a través de orificios ubicados en las tapas y que fueron expresamente preparados para ese fin (figura 3). Es importante mencionar que las jarras, ubicadas en posición horizontal, fueron previamente niveladas para su correcta evaluación.

Por diferencia de peso entre la última medida y la anterior, se determinó la masa de agua intersticial, para cada caso. De la misma manera se determinaron los pesos de los volúmenes parciales correspondientes a cada nivel, sin carga de bolas. En todos los casos el valor final obtenido fue el promedio de tres determinaciones.

Finalmente, y considerando la densidad del agua a la temperatura de la experiencia, cada uno de estos valores fue expresado en volumen y finalmente en por ciento con respecto al volumen aparente de bolas.

Para el caso de *bolas esféricas de tamaño uniforme*, se ha representado gráficamente la relación existente entre el espacio intersticial ( $I$ ), expresado en por ciento, y el diámetro ( $D$ ) de las bolas, para cada una de las jarras seleccionadas y para cada nivel ensayado (figura 4).

Puede observarse que hay una proporcionalidad directa entre los parámetros  $I$  y  $D$ , en función de las diferentes alturas ensayadas.

En la figura 5 se muestra la relación entre el espacio intersticial ( $I$ ) y el volumen real de bolas ( $V_r$ ), valor éste complementario del anterior, en función del diámetro de bolas, sólo para volúmenes aparentes correspondientes al 50 por ciento de la capacidad total de la olla. También en este caso se observa la misma proporcionalidad directa entre  $I$  y  $D$ .

Analizando los resultados obtenidos, se deduce que para alcanzar espacios intersticiales iguales en ollas de capacidades diferentes, será necesario emplear bolas de tamaño muy variado. Por lo tanto, la influencia del efecto de borde es un factor importante y tiene una marcada influencia sobre los resultados. Por ejem-

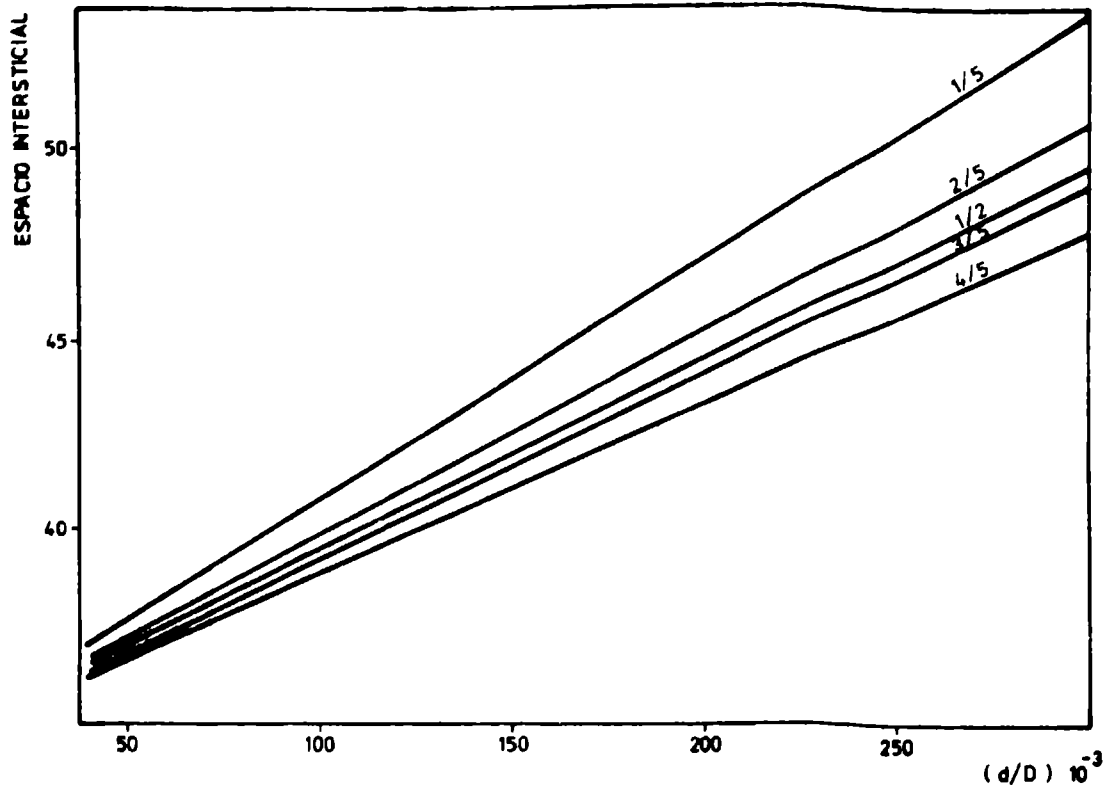


Fig. 6.- Relación entre el espacio Intersticial (I) y el parámetro adimensional  $d/D$ , en función de los diferentes niveles de carga de bolas

plo, al emplear bolas de 38 mm en jarras de 170 y 570 mm de diámetro, con un volumen aparente de bolas equivalente al 50 por ciento de la capacidad de la olla, se generarán espacios intersticiales de 45,9 y 38,0 por ciento, respectivamente, variando, en consecuencia, la eficiencia de la dispersión.

Considerando un parámetro característico del sistema, como por ejemplo el diámetro de la jarra ( $D$ ), es posible relacionar el diámetro de las bolas ( $d$ ) con  $D$ , obteniendo el parámetro adimensional  $d/D$ . Se observa además una proporcionalidad lineal entre  $I$  y  $d/D$  (figura 6), pero el hecho de que los valores experimentales sean ahora independientes del tamaño de la jarra resulta de fundamental importancia, ya que así resulta factible aplicar las consideraciones anteriores a molinos de tamaños diversos.

Con mezclas de bolas esféricas de dos tamaños diferentes (tabla III) y con una relación (1/1 en peso), se aplicó la misma técnica detallada anteriormente a la determinación de los espacios intersticiales en cada uno de los molinos mencionados.

Los valores experimentales obtenidos para  $I$  en cada uno de

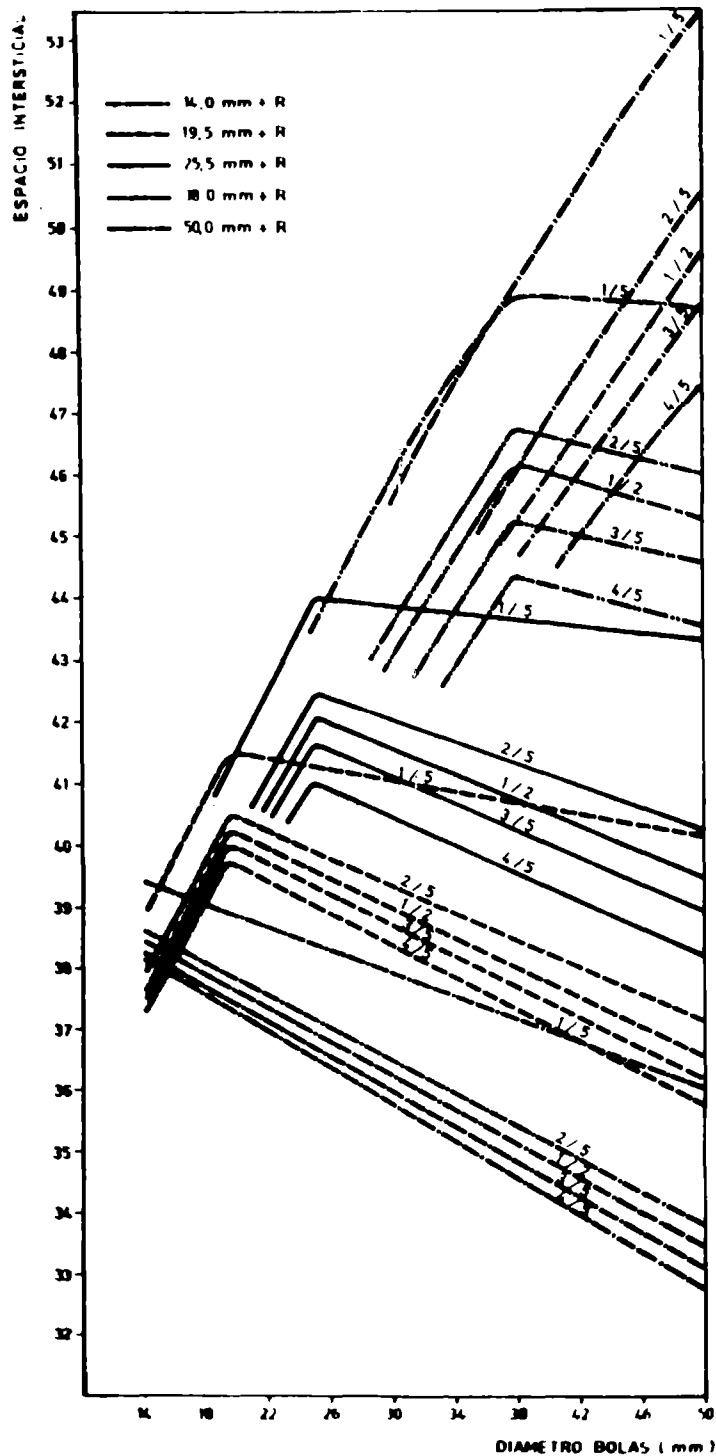


Fig. 7.- Determinación de los espacios intersticiales generados por mezclas de bolas esféricas de dos diámetros diferentes (relación 1/1 en peso), para distintos niveles de carga, en molinos de 3,3 litros de capacidad

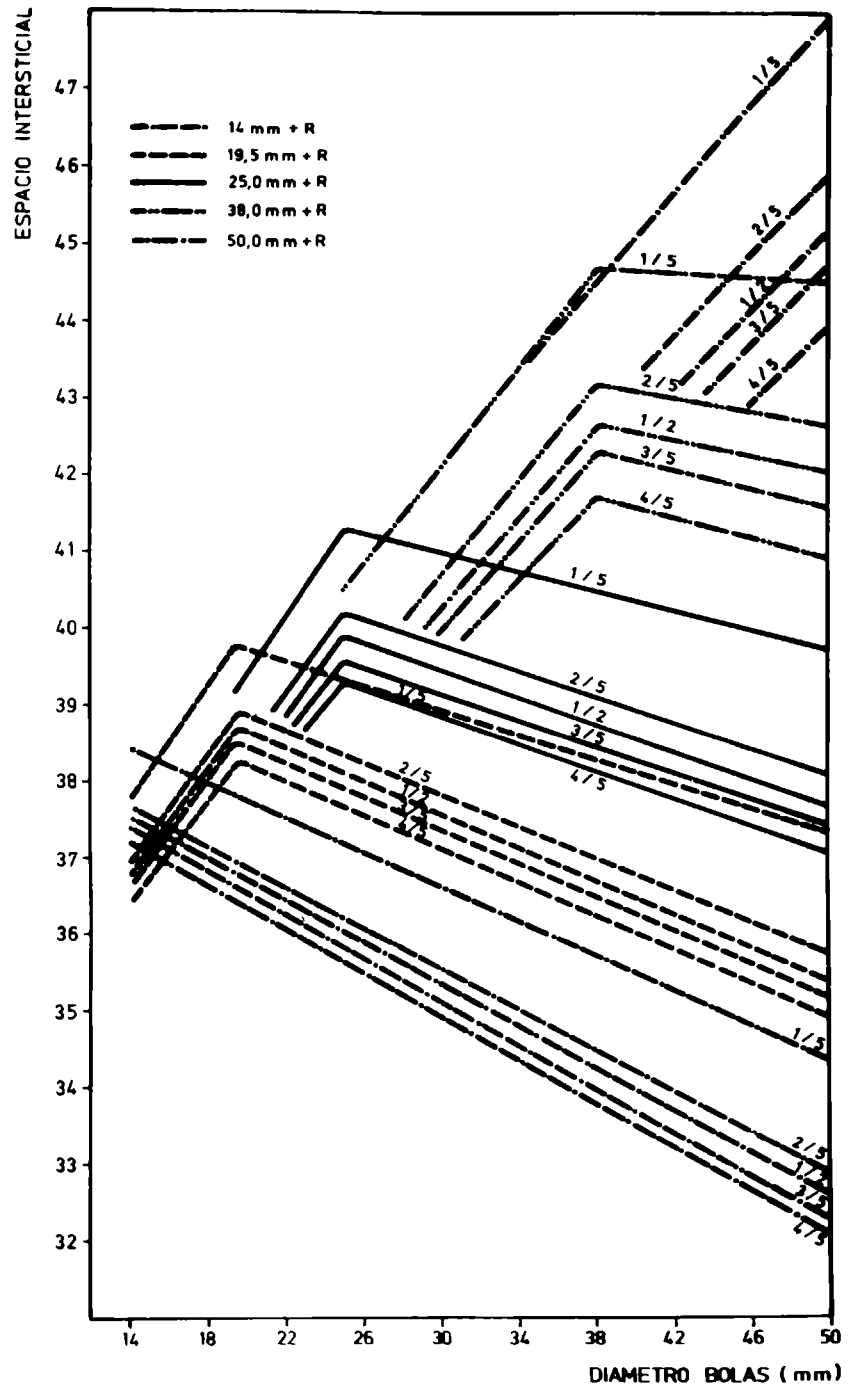


Fig. 8.- Determinación de los espacios intersticiales generados por mezclas de bolas esféricas de dos diámetros diferentes (relación 1/1 en peso), para distintos niveles de carga, en molinos de 10,9 litros de capacidad

los cinco niveles en que fue subdividido el diámetro de la olla, se representaron en función de los diferentes tamaños de bolas. Así por ejemplo, seleccionada una bola que identifica la curva, se representó gráficamente el correspondiente  $l$  en función del diámetro de las bolas restantes que conforman las mezclas de la tabla III, para los diferentes niveles elegidos. En las figuras 7 y 8 aparecen los valores referentes a las jarras de 3,3 y 10,9 litros de capacidad, respectivamente. En la figura 9 se representaron los mismos parámetros para las jarras de 3,3, 10,9 y 28,5 litros, pero ahora únicamente para el nivel  $D/2$ , es decir un volumen aparente del 50 por ciento de la capacidad de la jarra.

Se observa que los máximos para cada curva corresponden a la bola de tamaño único, es decir la mezcla de la bola consigo misma, y que las curvas para cada molino mantienen entre sí una similitud bastante apreciable, aunque el aumento del diámetro de la jarra implica una disminución en ordenadas de todo el conjunto de curvas.

A fin de que el tamaño del molino sea independiente de los valores experimentales de  $l$ , se calcularon los valores  $d_1/D$  y  $d_2/D$ , donde  $d_1$  es el diámetro de la bola mayor y  $d_2$  el de la bola menor. Posteriormente se representaron gráficamente en ordenadas y abscisas  $d_1/D$  y  $d_2/D$  para cada uno de los diferentes niveles de carga empleados. La figura 10 corresponde a 20, 40 y 50 por ciento de carga de bolas y la figura 11 a 60 y 80 por ciento.

Haciendo uso adecuado de estos diagramas es factible predecir el tamaño de bolas con que deberá trabajar la jarra de un molino para obtener el espacio intersticial deseado. Por ejemplo, para una jarra de porcelana de 20 litros de capacidad, donde el diámetro es aproximadamente igual a la altura (295 mm) y trabajando con bolas de 45 mm de diámetro, las curvas de la figura 10 permiten establecer que para el caso particular en que se desea trabajar con un volumen aparente de bolas del 50 por ciento de la capacidad total de la jarra y un espacio intersticial del 41 por ciento, bolas de 39 mm o de 69 mm deberán acompañar a las anteriores. Esta alternativa se origina ante la posibilidad de considerar a la bola de 45 mm como la de tamaño mayor o menor, respectivamente.

Por otra parte, también es posible determinar cualquiera de las variables que están vinculadas entre sí, conociendo o definiendo las restantes. Así, precisando el diámetro de la olla ( $D = 500$  mm) y los tamaños de las bolas a emplear ( $d_1 = 100$  mm y  $d_2 = 60$  mm), queda especificado el espacio intersticial generado ( $l = 39$  por ciento) para una determinada carga de bolas (50 por ciento).

## 2. VARIABLES REFERENTES A LA JARRA

Como ya se ha mencionado precedentemente, es de importancia fundamental el diámetro de la jarra y la velocidad de rotación. Ambos aspectos están íntimamente ligados entre sí y por lo tanto la

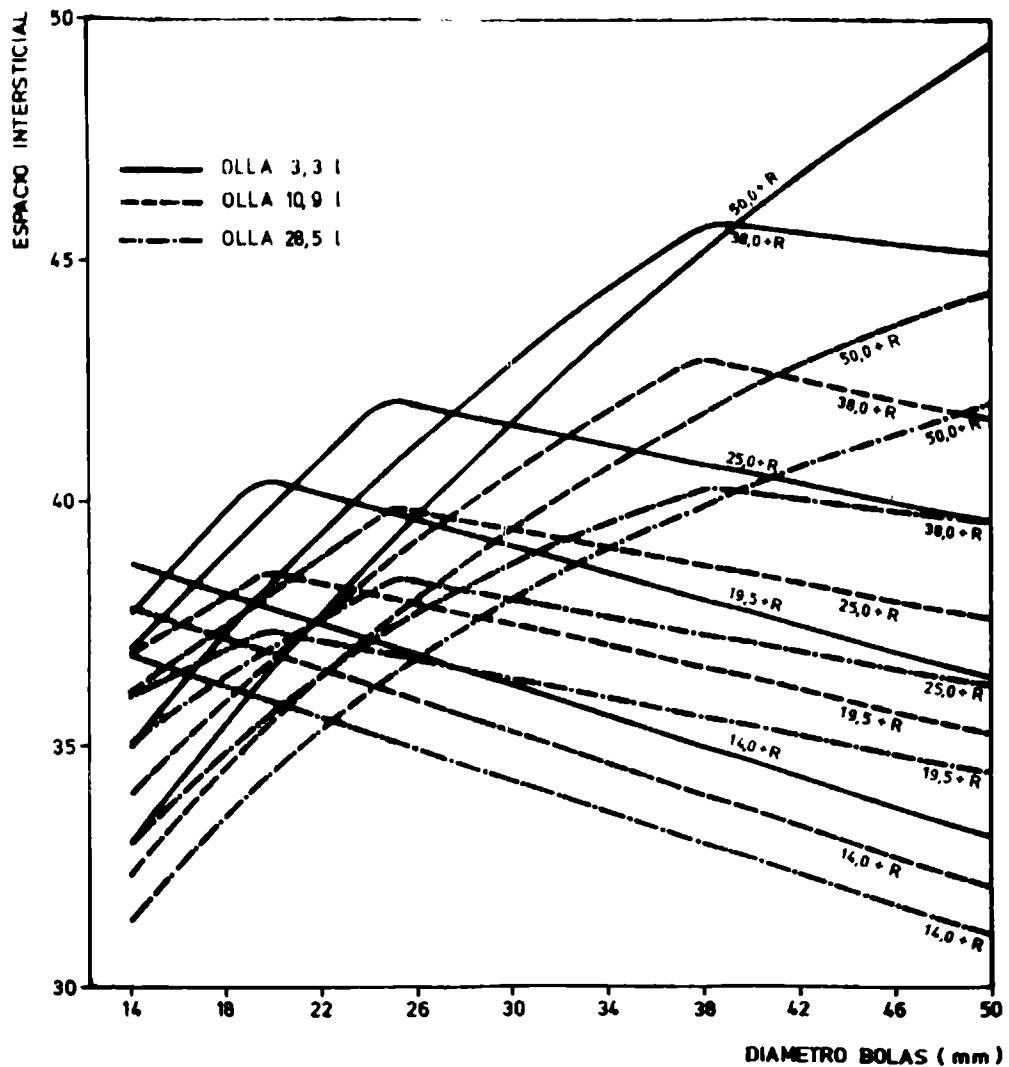


Fig. 9.- Determinación de espacios intersticiales en molinos de diferente capacidad, empleando mezclas de bolas esféricas de dos diámetros distintos (1/1 en peso)

determinación de su influencia debe realizarse simultáneamente.

El recorrido de las bolas en el interior del molino en movimiento depende de la velocidad de rotación del mismo. Un elevado número de revoluciones hará que las bolas queden firmemente retenidas contra la pared interna de la jarra, desplazándose conjuntamente con ella, pero sin moverse. La dispersión, en consecuencia, será poco efectiva.

Por el contrario, con velocidades angulares reducidas, las bolas se desplazarán sobre la cara interna del molino, alcanzando una determinada altura sobre el eje diametral horizontal. Luego caerán, desplazándose sobre las superficie libre de bolas, que

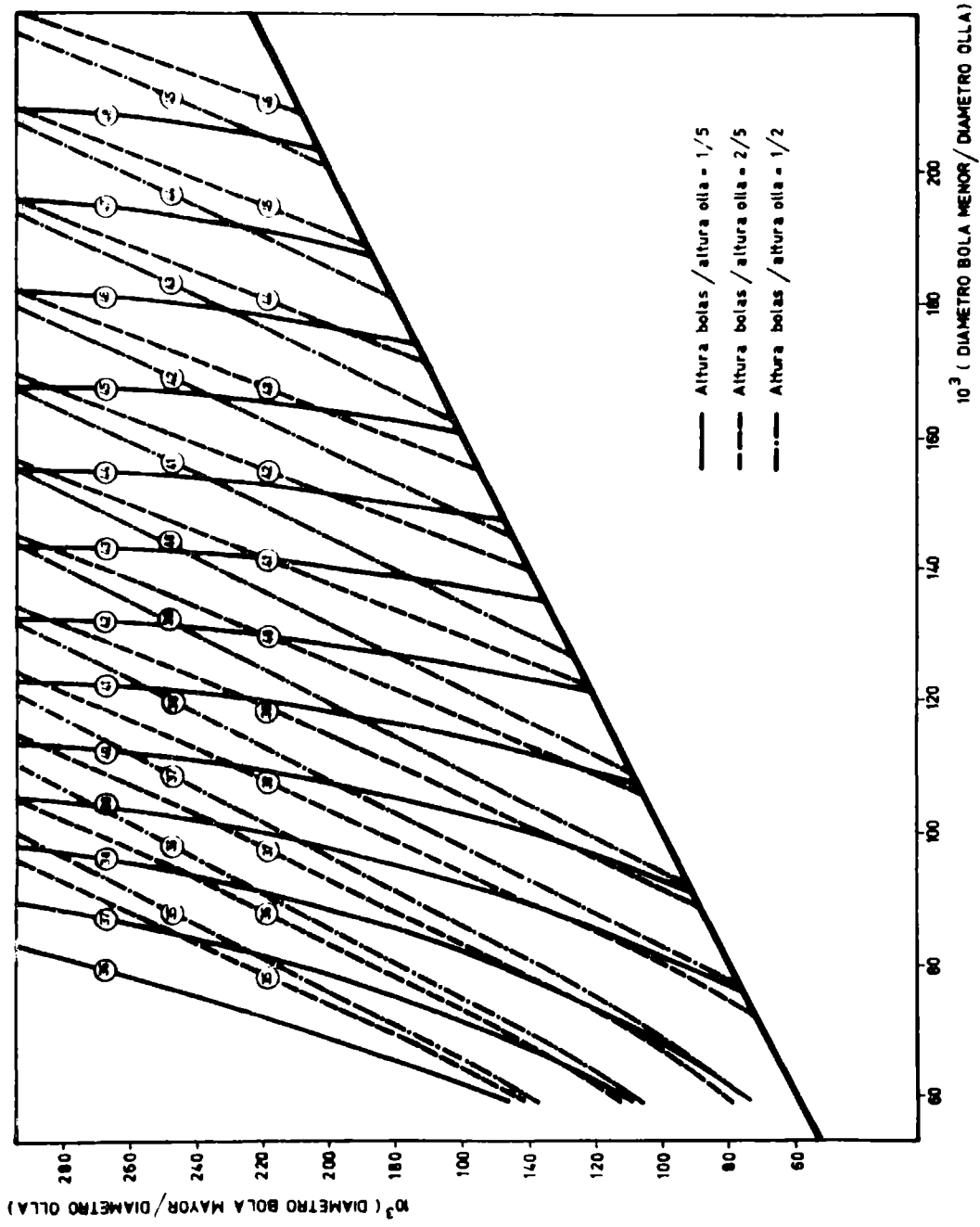


Figura 10

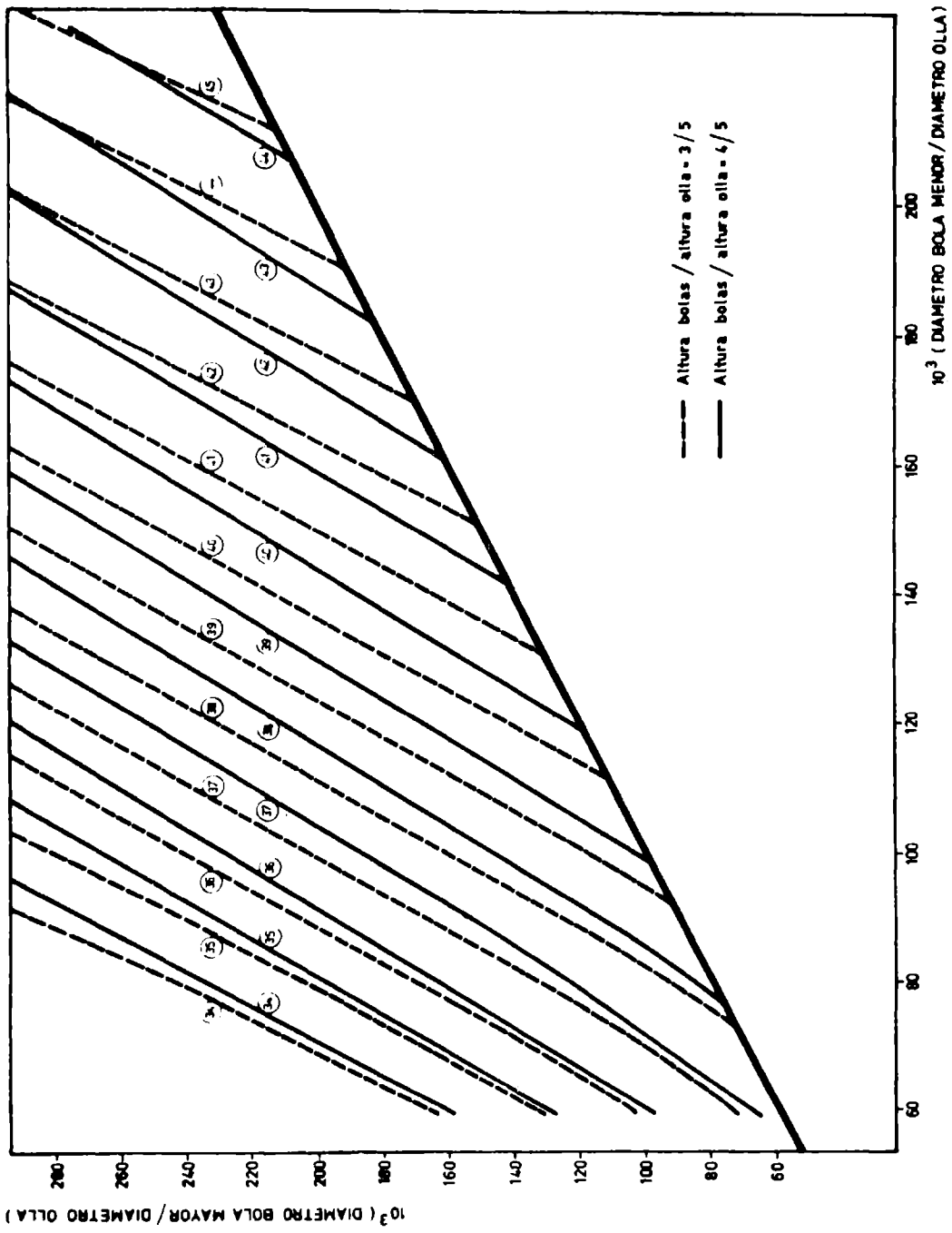


Figura 11

está contenida aproximadamente en un plano inclinado.

Un número de revoluciones que genere este tipo de desplazamiento, para el mayor ángulo conformado entre el plano horizontal y el mencionado plano inclinado, es el óptimo para un proceso eficiente. Velocidades mayores implicarán recorridos de bolas que serán lanzadas al vacío luego de alcanzar la altura máxima y en consecuencia no se producirá el número elevado de impactos que se logra en el deslizamiento superficial.

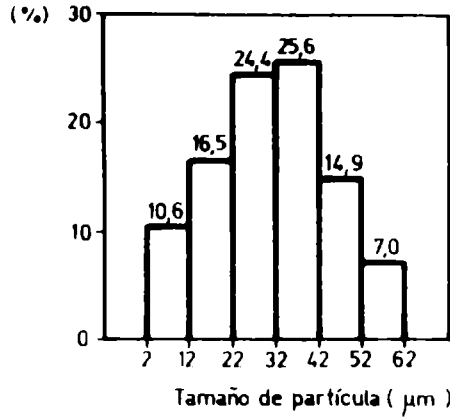
El estudio de estas variables se efectuó utilizando jarras de porcelana de 3,3, 10,9 y 28,5 litros. Para poder trabajar con diferentes velocidades se acopló al molino un variador de velocidad electrónico, que genera velocidades que oscilan entre 10 y 90 revoluciones por minuto.

Seleccionada la carga óptima de bolas (50 por ciento del volumen aparente de la jarra) y bolas esféricas de tamaño uniforme (diámetro 25 mm) que generan espacios intersticiales similares (42, 40 y 38 por ciento del volumen aparente de bolas para las jarras de 3,3, 10,9 y 28,5 litros, respectivamente), se procedió a aplicar diferentes velocidades de rotación. La molienda final se determinó por medio de la cuña IRAM y se efectuaron además los correspondientes análisis por sedimentación, previa observación microscópica. Los valores obtenidos se han representado en las figuras 12 y 13.

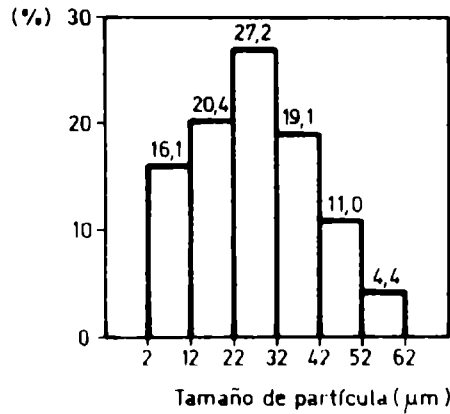
La carga de pintura del molino fue la misma en todos los casos y la composición es la que ya se mencionó en la tabla I. El volumen escogido fue el suficiente para cubrir totalmente las bolas. Considerando para todas las jarras un espacio intersticial promedio del 40 por ciento con respecto al volumen aparente de bolas, en cada jarra se tuvo, con respecto a la capacidad total, 50 por ciento de espacio libre, 30 por ciento de bolas y 20 por ciento de carga.

Representando gráficamente los momentos coeficientes en función de la velocidad de rotación de la olla para los diferentes tiempos de molienda (figura 14) se puede establecer la velocidad de rotación óptima (momento coeficiente mínimo) para cada uno de los molinos estudiados.

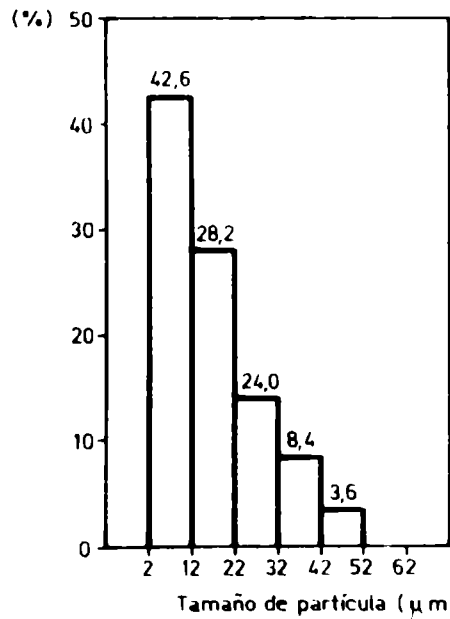
Finalmente, esos puntos, representados en función de los diámetros de las jarras de los molinos, permiten obtener la curva de la figura 15, donde es posible precisar las velocidades de rotación óptimas para molinos de diferentes diámetros, en escala de laboratorio.



(A)  
 Rotación = 31,9 r p m  
 Molienda ( IRAM ) = 5 - 6  
 Partículas menores que  $2\mu\text{m}$  = 1,0%  
 Momento coeficiente = 3060

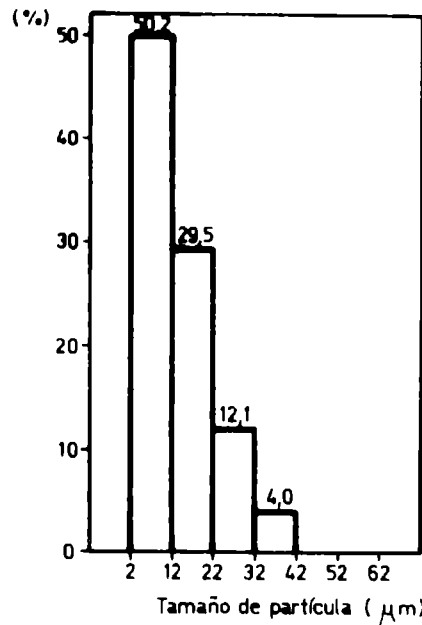


(B)  
 Rotación = 36,2 r p m  
 Molienda ( IRAM ) = 4 - 5  
 Partículas menores que  $2\mu\text{m}$  = 1,8%  
 Momento coeficiente = 2668

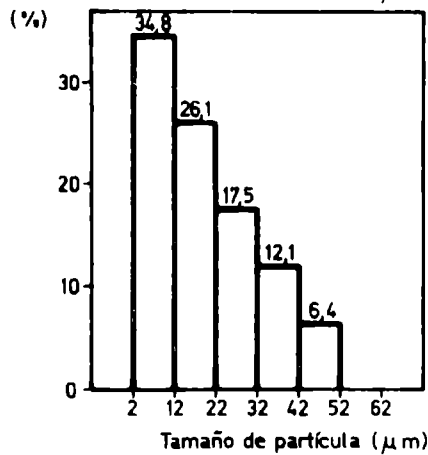


(C)  
 Rotación = 52,9 r p m  
 Molienda ( IRAM ) = 3 - 4  
 Partículas menores que  $2\mu\text{m}$  = 3,2%  
 Momento coeficiente = 1636

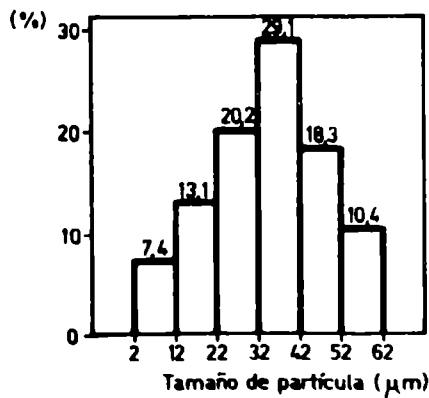
Fig. 12.- Distribución del tamaño de partícula de pigmento en una pintura, para diferentes velocidades de rotación (31,9 - 36,2 - 52,9 rpm)



Ⓓ  
 Rotación = 66,6 r p m  
 Molienda ( IRAM ) = 2 - 3  
 Partículas menores que  $2\mu\text{m}$  = 4,2%  
 Momento coeficiente = 1328



Ⓔ  
 Rotación = 81,1 r p m  
 Molienda ( IRAM ) = 4 - 5  
 Partículas menores que  $2\mu\text{m}$  = 3,1%  
 Momento coeficiente = 1908



Ⓕ  
 Rotación = 87,1 r p m  
 Molienda ( IRAM ) = 5 - 6  
 Partículas menores que  $2\mu\text{m}$  = 1,5%  
 Momento coeficiente = 3350

Fig. 13.- Distribución del tamaño de partícula de pigmento en una pintura, para diferentes velocidades de rotación (66,6 - 81,1 y 87,1 rpm)

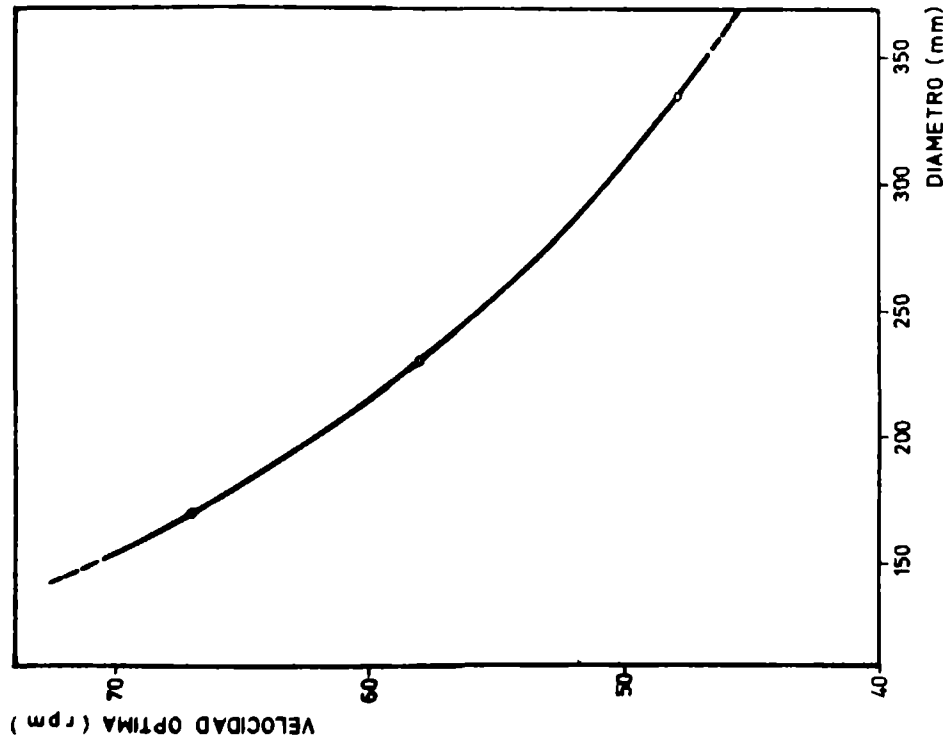


Fig. 15.- Relación entre el diámetro del molino y la velocidad óptima de rotación para un proceso de dispersión eficiente

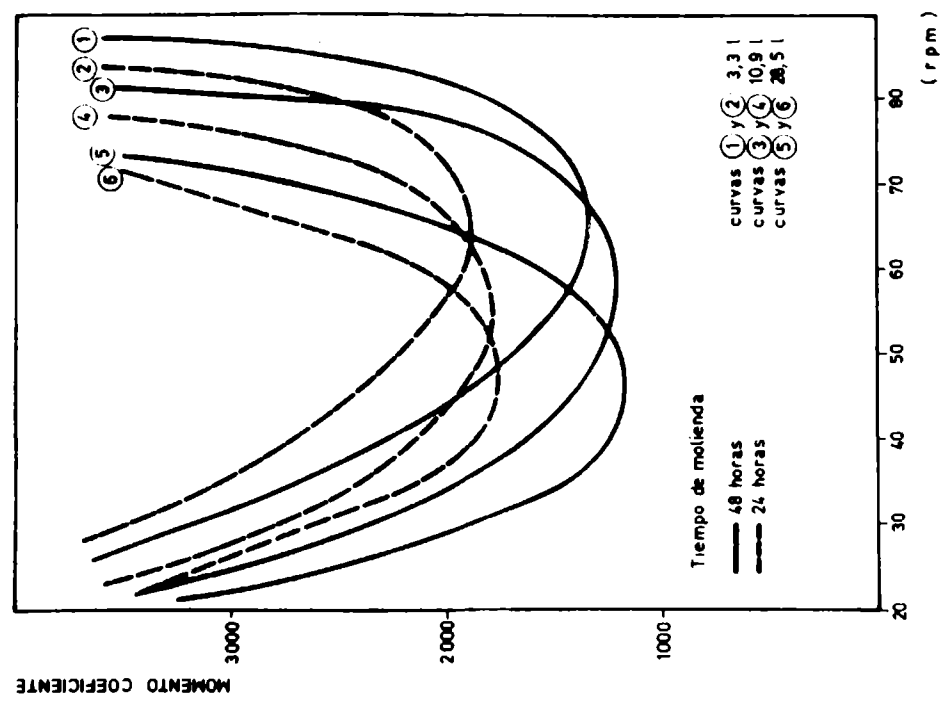


Fig. 14.- Eficiencia de la dispersión (momentos coeficientes) en función de las diferentes velocidades de rotación, para ollas de distinta capacidad

---

## REFERENCIAS

---

1. Rascio V., Giúdice C. A., Benítez J. C. & Presta M.- Ships'trials of oleoresinous antifouling paints. I. Formulations with high and medium toxicant contents. Journal Oil Col. Chem. Assoc., 61 (10), 383-389, 1978.
2. Rascio V., Giúdice C. A., Benítez J. C. & Presta M.- Ships'trials of oleoresinous antifouling paints. II. Formulations with medium and low toxicant contents. Journal Oil Col. Chem. Assos., 62 (8), 282-292.
3. Rascio V. & Caprari J. J.- A new approach to the use of extenders in toxin leachable antifouling paints. J. Coatings Technology, 50 (637), 65-70, 1978.
4. Benítez J. C. y Giúdice C. A.- Cálculo de un reactor prototipo para planta piloto de pinturas. CIDEPINT-Anales, 157-188, 1978.
5. Crowl V. T.- The theory and practice of dispersion. J. Oil. Col. Chem. Assoc., 55 (5), 388-420, 1972.
6. Crowl V. T.- The interaction of the pigment with the mediums. J. Oil Col. Chem. Assoc., 46 (3), 169-206, 1963.
7. Patterson D. (Editor).- Pigments, an introduction to their physical chemistry. Elsevier, London, 1967.
8. Carver R.- Procedures in sedimentary petrology. Wiley & Sons, New York, 1971.
9. Patton T. C.- Paint flow and pigment dispersion. Interscience, New York, 1968.

COMPORTAMIENTO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES OLEORRESINOSAS  
EN SERVICIO Y Balsa EXPERIMENTAL\*

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

- \* Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes del Centro y con subsidio del Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (Programa ECOMAR).
- \*\* Director del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET y del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin.
- \*\*\* Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT.



---

## SUMMARY\*

---

This work intends to establish a correlation between the results obtained with antifouling paints tested in service (ships' hulls) and in raft trials.

Ships' trials were done on six ships of the Argentine Navy with different operative characteristics. Two of these ships (tug-boats) and the raft stayed at Belgrano's Harbour, while the others sailed in the South Atlantic and periodically were anchored at the same port. This is an area whose biological and hydrological characteristics were determined in a previous stage.

Variables which involve formulation parameters, experimental parameters and those which affect the elaboration process were studied.

The formulation parameters allowed fundamentally to determine the influence of the binder chemical composition and its solubility in sea water, which regulates the dissolution speed of bioactive material; the influence of the main toxicant concentration (cuprous oxide) preparing with this substance samples with high, medium and low contents; the use of reinforcement toxicants (i.e. mercurous arsenate and zinc oxide) and finally the influence of inert content (whiting).

Not only the film thickness but the different preparation of the metallic surfaces on raft and in service were considered.

With the aim to establish the influence of the production process, the samples were prepared on ball mills with different dimensions and characteristics.

As a result of these experiences it could be observed that:

a) In the case that the immersion period was less than 12 months, the raft tests of the antifouling formulations showed an acceptable correlation with those obtained in service trials. After 25 months of immersion at Belgrano's Harbour the settlement on panels was bigger than those observed on ships' hulls. This fact is against the expected idea bearing in mind the different characteristics of both tests (static on the raft, dynamic on ships) and the existing bibliographical information.

b) Formulations with high and medium toxicant content showed the best reproductibility results independently of the binders solubility. The samples with low toxicant level have significant difference behaviour for all matrix solubilities, specially when the test is enlarged.

c) The fact that the results obtained with paints elaborated in ball mills of 28 litre capacity are clearly better (less fouling settlement) than those obtained in 3.3 litres jars remarks the importance of controlling the elaboration process variables both of the binder and the paint with the aim to obtain similar effective toxicant products.

d) It must be achieved the optimization of the dispersion process for each one of the mills used and then evaluate the influence of these variables on the scaling-up with the aim to reproduce on industrial mills the excellent bioactivity obtained with antifouling paints elaborated on laboratory scale.

---

\* Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. and Presta, M.- Oleo-resinous antifouling paints performance under raft and service conditions. CIDEPINT-Anales, 1980, 61-89.

---

## INTRODUCCION

---

La destrucción del acero en agua de mar tiene lugar fundamentalmente por corrosión, debida a la acción agresiva del electrolito sobre el metal. Dicho deterioro puede controlarse mediante el uso de pinturas anticorrosivas eficientes, aplicadas sobre superficies correctamente preparadas y empleando adecuados espesores de película.

Si además se considera el posible daño mecánico que puede sufrir la película de pintura por efectos del "fouling", se llegará a la conclusión que los esquemas de pintado para la parte sumergida del casco deben incluir necesariamente pinturas antiincrustantes de buen comportamiento, a fin de repeler dichos organismos y evitar su fijación. Normalmente la eficiencia de una pintura antiincrustante se mide por el tiempo durante el cual mantiene su bioactividad.

Ensayar una pintura anticorrosiva en el laboratorio y correlacionar los resultados que se obtienen con los logrados en servicio es una tarea factible. La composición química puede establecerse por análisis del pigmento y del vehículo, se pueden realizar ensayos físicos normalizados para determinar ciertas propiedades de la película (flexibilidad, adhesividad, resistencia al rascado o a la abrasión, etc.) y, finalmente, se pueden efectuar ensayos acelerados destinados a producir rápidas alteraciones de la cubierta protectora (inmersión en agua de mar artificial o natural, exposición en cámara de niebla salina o en un gabinete de temperatura y humedad controladas). Eventualmente probetas pintadas pueden ser expuestas a la intemperie en medios de diferente agresividad (ambiente marino, zonas industriales) a fin de comprobar su acción protectora del acero.

Estudiar una pintura antiincrustante es una tarea de mayor complejidad, ya que su principal propiedad, es decir la acción tóxica frente a los organismos incrustantes, sólo puede establecerse de manera confiable por inmersión en el medio natural. Por este motivo no se puede emitir informe sobre su comportamiento antes de que transcurra un lapso prolongado.

Los ensayos de las pinturas antiincrustantes se realizan habitualmente en balsas experimentales. Los esquemas para carena se aplican sobre chapas de acero arenadas o granalladas y se dejan secar durante un tiempo adecuado en ambiente de laboratorio. Los paneles se fijan luego en bastidores dispuestos en dichas balsas, las cuáles son fondeadas en lugares de características hidrológicas y biológicas conocidas, a fin de establecer la acción tóxica

de los productos en experimentación sobre el "fouling" de la zona. Inspecciones periódicas de los paneles permiten observar las modificaciones que tienen lugar en la película de pintura a lo largo del tiempo y fundamentalmente si la pintura antiincrustante impide o no la fijación de organismos. Un inconveniente adicional que se plantea en los ensayos en balsa está vinculado con la diferente velocidad de flujo a que es sometida la pintura antiincrustante con respecto a las condiciones reales de servicio; por dicho motivo debería resultar mayor la vida útil de las muestras. Uno de los objetivos de este trabajo es, precisamente, establecer si una experiencia en balsa, realizada durante un lapso prolongado en un sitio como Puerto Belgrano, donde están presentes organismos muy resistentes a la acción de los tóxicos, proporciona resultados concordantes con los que se obtienen en servicio sobre la carena de embarcaciones, considerando el caso de navegación en aguas templadas o frías y sin incursionar las naves en zonas tropicales.

La realidad indica que una confirmación de las propiedades tóxicas observadas en los ensayos en balsas experimentales sólo podrá lograrse estudiando el comportamiento de los productos más exitosos, en una segunda etapa, sobre el casco de embarcaciones. Una información completa se obtendrá realizando estas experiencias sobre navíos de diferentes características operativas, que incluyan desde embarcaciones de puerto, tales como remolcadores (que navegan permanentemente en el área donde se efectúan los ensayos en balsa) hasta otras que se desplazan a velocidades mayores, con itinerarios variados y que tengan diferentes períodos de permanencia en puerto.

Un problema importante relacionado con este tipo de experiencias es su elevado costo. Es por ello que sólo se justifican cuando se trata de optimizar formulaciones previo a su empleo en servicio.

Otro aspecto a tener en cuenta lo constituye el hecho de que sólo puede lograrse información sobre el comportamiento final de las pinturas cuando el barco entra a dique seco dentro del cumplimiento de los planes de carenado establecidos. Sólo las embarcaciones pequeñas (remolcadores) presentan la posibilidad de entradas a dique periódicas a los efectos de inspeccionar la carena. Se está tratando de subsanar este inconveniente mediante el empleo de técnicas de observación y de televisión submarina, que podrían eventualmente ser utilizadas cada vez que la embarcación entra a puerto.

El tema es complejo y ha sido estudiado por numerosos autores en todo el mundo (1, 2, 3, 4, 5, 6). Las opiniones emitidas por los mismos y que se registran en la bibliografía son muy diversas y no siempre coincidentes. Esto ha inducido a nuestro equipo de investigación a encarar una experiencia de tipo comparativo para establecer si existe correlación entre los resultados que se

obtienen en ambos casos con los mismos productos. De esta manera se podrá seleccionar una serie de formulaciones destinadas a ser utilizadas por nuestra Marina de Guerra con alto grado de confiabilidad.

Este trabajo complementa estudios anteriores realizados sobre balsas experimentales (7, 8, 9, 10, 11) y sobre cascos de buques (12, 13).

El conocimiento de las características del medio, tanto hidrológicas (especialmente pH) como biológicas (especies presentes, períodos de fijación) es importante, pues permite tener una idea previa sobre las formulaciones a utilizar. La balsa estuvo fondeada permanentemente en Puerto Belgrano y dicho lugar fue también el asiento de los buques empleados mientras no navegaban en mar abierto. El itinerario de las embarcaciones, por razones obvias, no es conocido por los investigadores participantes del proyecto.

Además en esta oportunidad se estudió también el comportamiento comparativo de formulaciones antiincrustantes elaboradas en molinos de bolas de diferente capacidad.

---

## VARIABLES ESTUDIADAS

---

### *1. Variables que involucran parámetros de formulación*

Se estudió la influencia de las diferentes variables de composición que pueden incidir sobre el comportamiento de las muestras en los ensayos en balsa y en servicio, como etapa previa a la optimización que se deberá efectuar para las disímiles características de flujo hidrodinámico y de rugosidad existentes en la carena de las diferentes embarcaciones.

Se ha estudiado fundamentalmente la influencia de la composición química del vehículo y su solubilidad en agua de mar, que permite regular la velocidad de disolución del material bioactivo; la influencia de la concentración del tóxico fundamental (óxido cuproso), preparándose muestras con alto, mediano y bajo contenido de esta sustancia; la posibilidad de uso de tóxicos de refuerzo (óxido de cinc y/o arseniato mercurioso); y, finalmente, la influencia del contenido de inerte (carbonato de calcio). Se ha buscado lograr no solamente buena toxicidad mediante una adecuada puesta en libertad del veneno, sino también obtener otras características importantes en la película de pintura antiincrustante: buena dureza, a fin de resistir la acción abrasiva de la

TABLA I

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES (g/100 g)

Pinturas.....	1	2	3	4
Oxido cuproso.....	50,6	45,9	29,3	26,6
Oxido de cinc.....	-	4,7	-	2,7
Carbonato de calcio.....	-	-	21,3	21,3
Ligante (sólidos).....	22,9	22,9	22,9	22,9
Aditivos (*).....	3,6	3,6	3,6	3,6
Disolventes y diluyentes..	22,9	22,9	22,9	22,9
Relación Rosin/barniz.....	3/1	3/1	3/1	3/1

Pinturas.....	5	6	7	8
Oxido cuproso.....	52,7	48,1	30,6	27,8
Oxido de cinc.....	-	4,8	-	2,8
Arseniato mercurioso.....	1,9	1,7	1,1	1,0
Carbonato de calcio.....	-	-	23,1	23,0
Ligante (sólidos).....	24,2	24,2	24,2	24,2
Aditivos (*).....	0,7	0,7	0,7	0,7
Disolventes y diluyentes..	20,5	20,5	20,3	20,5
Relación Rosin/barniz.....	5/1	5/1	5/1	5/1

(\*) Humectantes, espesantes y/o estabilizantes

arena o el efecto del choque contra objetos flotantes o sumergidos; satisfactoria adhesividad sobre la película de pintura anticorrosiva en las condiciones ambientales en que se trabaja en los diques de carena, que no son siempre las ideales; y un tiempo de secado lo más corto posible de tal manera que la estada en dique seco pueda ser independizada de esta variable.

## 2. Variables de ensayo

Se busca fundamentalmente comparar los resultados obtenidos sobre carenas con los de paneles expuestos en la balsa experimental, como ya se ha indicado anteriormente, aún cuando la preparación de las superficies y los esquemas de pintado no son similares. En los cascos de las embarcaciones utilizadas, las pinturas antiincrustantes se aplicaron directamente sobre la pintura anticorrosiva empleada habitualmente por la Armada, mientras que los paneles de la balsa fueron arenados, pretratados con "wash-primer" vinílico y pintados luego con dos manos de pintura anticorrosiva, una mano de pintura intermedia y dos manos de pintura antiincrustante.

La pintura anticorrosiva empleada se preparó con tetroxicromato de cinc, óxido férrico y barita, dispersados en un vehículo constituido por caucho clorado 20 cP, barniz fenólico y parafina clorada 42 %, disolventes y diluyentes. La pintura intermedia se formuló con el mismo vehículo, pero el pigmento estuvo constituido por óxido férrico y barita.

## 3. Variables que afectan los procesos de preparación

Las pinturas se prepararon en molinos de bolas de dimensiones y características operativas distintas, a fin de examinar la influencia de los parámetros vinculados con el cambio de escala. Diferencias de comportamiento atribuibles a esta variable fueron observadas en experiencias anteriores.

---

## FORMULACIONES ESTUDIADAS

---

La primera serie de muestras (tabla I, pinturas 1 a 8) fue formulada utilizando alto y mediano contenido de óxido cuproso. El contenido de este tóxico varía entre 50,6 y 26,6 por ciento en peso sobre la pintura para las muestras 1 a 4 y entre 52,7 y 27,8 por ciento para las muestras 5 a 8; estas últimas contienen además arseniato mercurioso. La solubilidad del vehículo es menor en el primer caso (relación Rosin WW/barniz 3/1, en peso) que en el segundo (5/1).

TABLA II

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES (g/100 g)

Pinturas.....	11	12	13	14	15	16
Oxido cuproso.....	46,0	27,0	14,0	46,0	27,0	14,0
Carbonato de calcio.	-	19,0	32,0	-	19,0	32,0
Aditivos (*).....	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Ligante (sólidos)...	27,3	27,3	27,3	25,0	25,0	25,0
Disolv. y diluyentes.	22,7	22,7	22,7	25,0	25,0	25,0
Relac. Rosin/barniz.	2/1	2/1	2/1	3/1	3/1	3/1

Pinturas.....	17	18	19	20	21	22
Oxido cuproso.....	46,0	27,0	14,0	46,0	27,0	14,0
Carbonato de calcio.	-	19,0	32,0	-	19,0	32,0
Aditivos (*).....	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Ligante (sólidos)...	27,0	27,0	27,0	27,1	27,1	27,1
Disolv. y diluyentes.	23,0	23,0	23,0	22,9	22,9	22,9
Relac. Rosin/barniz.	4/1	4/1	4/1	5/1	5/1	5/1

(\*) Humectantes, espesantes y/o estabilizantes

En la segunda serie de muestras (tabla II, pinturas 11 a 22) se han incluido composiciones con alto, mediano y bajo contenido de óxido cuproso (46, 27 y 14 por ciento en peso, respectivamente). La relación Rosin WW/barniz (2/1, 3/1, 4/1, 5/1) fue regulada de manera de tener ligantes con cuatro solubilidades diferentes. En las pinturas de esta serie no se emplearon tóxicos de refuerzo.

---

## PREPARACION DE LAS MUESTRAS

---

Las pinturas destinadas a ser ensayadas simultáneamente en servicio y en la balsa experimental se prepararon en molinos de bolas de porcelana con jarras del mismo material, de 28 litros de capacidad. Réplicas de las mismas formulaciones se elaboraron en recipientes del mismo tipo y material, pero de 3,3 litros de capacidad; estas muestras fueron ensayadas exclusivamente en balsa.

Las diferencias en la tecnología de preparación radicaron en el hecho de que se fijó una velocidad de rotación de 41 rpm en el caso de las jarras mayores y de 68 rpm en las de menor tamaño; esta última es coincidente con la utilizada en la preparación de pinturas antiincrustantes en experiencias previas (7, 8, 9, 10, 11).

En cuanto a las bolas de porcelana se seleccionaron mezclas en peso iguales, de 19, 25 y 38 mm de diámetro, con una carga total de 10 litros en el primer caso, y de 14, 19 y 25 mm, con un total de 1,6 litros, en el segundo.

La carga de pintura en los recipientes mayores fue de 11 kg (8 litros) y en los menores 1,5 kg (1,1 litros).

El tiempo de molienda fue de 24 horas en ambos casos, para la totalidad de los componentes, excluido el óxido cuproso. Este se incorporó sólo durante el tiempo indispensable para lograr adecuada dispersión, evitándose de esta manera reacciones entre tóxico y vehículo, que alteran la composición de la pintura antiincrustante.

---

## EXPERIENCIAS REALIZADAS

---

Las pinturas de la primera serie se aplicaron en la carena de los barcos n° 1 (destructor), n° 2 (crucero) y n° 3 (remolcador). Las doce pinturas de la segunda serie experimental se pintaron en

los cascos de los barcos n° 4 (remolcador), n° 5 (aviso) y n° 6 (portaaviones). Las condiciones operativas de las embarcaciones incluidas en esta experiencia son lo suficientemente diferentes como para permitir establecer la influencia de las condiciones de navegación sobre el comportamiento de la película de pintura.

Por razones ajenas a la planificación preparada, los estudios en los barcos mencionados se iniciaron en diferentes épocas del año. El lapso experimental varió desde 12 meses (barco n° 2) hasta 25 meses (barco n° 3). En los barcos 1 y 3 el ensayo involucró dos períodos de "fouling" intenso (verano), uno al principio y otro al final de la experiencia. Este aspecto no incidió, como se verá, sobre los resultados obtenidos.

En el caso de los ensayos en balsa, la inmersión de los paneles se inició en diciembre de 1976. Se observaron por primera vez en diciembre de 1977 (12 meses) y el examen final se efectuó en enero de 1979 (25 meses). En consecuencia, las muestras estuvieron sometidas a la acción de tres períodos de "fouling" intenso (el último sólo parcial).

Los espesores de película de pintura antiincrustante en los paneles de los barcos (aplicación a rodillo) oscilaron entre 80 y 100  $\mu\text{m}$ ; en los paneles de la balsa experimental (aplicación a pincel), los espesores logrados fueron mayores (entre 160 y 180  $\mu\text{m}$ ).

---

## DISCUSION DE RESULTADOS

---

1. *Pinturas de la primera serie experimental (muestras 1 a 8, tablas I y III).*

Estos productos involucran formulaciones con alto y medio contenido de tóxico. Las pinturas 1 y 3 contienen exclusivamente óxido cuproso como material bioactivo. En las restantes muestras se utilizan, además, tóxicos de refuerzo: óxido de cinc (pinturas 2 y 4), arseniato mercurioso (5 y 7) y ambas sustancias conjuntamente (6 y 8).

Si se comparan los resultados obtenidos en los ensayos en balsa y en servicio durante un período de hasta 15 meses de inmersión, en las muestras elaboradas en molinos de 28 litros, las variables tipo y contenido de tóxico no parecen tener influencia sobre los mismos. La fijación de "fouling" fue mínima y prácticamente similar en todas las pinturas. Sólo las muestras 5 y 6, aplicadas en el costado estribor del barco n° 2, presentaron una fijación que excedió ligeramente el valor 1. En todos los demás casos fue 0, 0-1 ó

**TABLA III - FIJACION DE FOULING**

Pinturas.....	1	2	3	4
<b>ENSAYOS EN BARCOS</b>				
Barco n° 1 (B), 15 meses.....	0-1	0	0-1	0-1
Barco n° 1 (E), 15 meses.....	0-1	1	0-1	0-1
Barco n° 2 (B), 12 meses.....	0-1	0-1	0	0
Barco n° 2 (E), 12 meses.....	0-1	1	0-1	0-1
Barco n° 3 (B), 15 meses.....	0	0-1	0	0
Barco n° 3 (E), 15 meses.....	0	0	0	0
Barco n° 3 (B), 25 meses.....	0-1	0-1	0-1	0-1
Barco n° 3 (E), 25 meses.....	0-1	0-1	0-1	0-1
<b>ENSAYOS EN BALSA</b>				
<u>Molino de 28 litros:</u>				
12 meses de inmersión.....	0	0	0	0-1
25 meses de inmersión.....	1-2	2	1-2	1-2
<u>Molino de 3,3 litros:</u>				
12 meses de inmersión.....	0	0	0	0-1
25 meses de inmersión.....	1-2	2	2-3	3
<u>RELACION ROSIN WW/BARNIZ.....</u>	3/1	3/1	3/1	3/1
<u>OXIDO CUPROSO (% en peso).....</u>	50,6	45,9	29,3	26,6
<hr/>				
Pinturas.....	5	6	7	8
<b>ENSAYOS EN BARCOS</b>				
Barco n° 1 (B), 15 meses.....	0	0-1	0	0
Barco n° 1 (E), 15 meses.....	0-1	0-1	0-1	0
Barco n° 2 (B), 12 meses.....	0	0-1	0	0
Barco n° 2 (E), 12 meses.....	1-2	1-2	1	0
Barco n° 3 (B), 15 meses.....	0	0	0	0
Barco n° 3 (E), 15 meses.....	0	0	0	0
Barco n° 3 (B), 25 meses.....	1-2	1-2	0-1	0-1
Barco n° 3 (E), 25 meses.....	1-2	0-1	0-1	0-1
<b>ENSAYOS EN BALSA</b>				
<u>Molino de 28 litros:</u>				
12 meses de inmersión.....	0	0	0	0
25 meses de inmersión.....	1	1-2	0-1	1
<u>Molino de 3,3 litros:</u>				
12 meses de inmersión.....	0	0	0	0-1
25 meses de inmersión.....	1-2	1-2	0-1	1-2
<u>RELACION ROSIN WW/BARNIZ.....</u>	5/1	5/1	5/1	5/1
<u>OXIDO CUPROSO (% en peso).....</u>	52,7	48,1	30,6	27,8

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

1. Las réplicas de las formulaciones 1 a 8, preparadas en molinos de 3,3 litros y ensayadas únicamente en balsa, tuvieron comportamiento similar.

Para un *lapso experimental de hasta 25 meses*, las muestras de menor solubilidad (pinturas 1 a 4) presentaron en servicio fijación 0-1 en todos los paneles (barco n°3, ambos costados). Estas pinturas, preparadas en molinos de 28 litros, registraron fijación 1-2 ó 2 en la balsa experimental. La diferencia de fijación fue más significativa con las mismas composiciones preparadas en molino de 3,3 litros; en este caso, las pinturas 3 y 4 presentaron fijación 2-3 y 3, respectivamente.

En cambio, en el caso de las muestras de mayor solubilidad (relación 5/1, pinturas 5 a 8), en servicio (barco n° 3) y en balsa (molinos de 28 y 3,3 litros), los resultados logrados se pueden considerar en conjunto como similares. La fijación osciló entre 0-1 y 1-2 en todos los paneles.

De lo expuesto precedentemente para los ensayos de 25 meses de duración, el comportamiento diferente en balsa y en servicio para las pinturas 1 a 4 y similar para las muestras 5 a 8, se podría atribuir al agregado de arseniato mercurioso a estas últimas, que son las que tienen vehículo de mayor solubilidad.

En particular, corresponde hacer notar que los mejores resultados generales, considerando la totalidad de las experiencias de esta serie, se obtuvieron con la pintura n° 7. En ella se empleó arseniato como tóxico de refuerzo en la proporción 1,1 por ciento en peso y se reemplazó además parte del óxido cuproso por carbonato de calcio. El efecto de la incorporación de este pigmento corroboró resultados anteriores (7, 8) y demostró que el factor más importante no es un nivel de tóxico elevado, sino complementar su acción con la presencia de otras sustancias que, regulando la solubilidad del vehículo, exalten la bioactividad de la pintura antiincrustante.

La pintura n° 8, muy similar en su composición a la anterior (contiene además de arseniato, óxido de cinc), presentó también muy buen comportamiento y sólo excedió el valor 1 de fijación en el ensayo de 25 meses en balsa (1-2) en el caso de la muestra preparada en el molino de 3,3 litros.

En relación con la variable *solubilidad de la matriz* (diferentes relaciones colofonia/plastificante), tampoco ésta parece ser de gran significación. Las pinturas 1 a 4 (relación 3/1) y 5 a 8 (relación 5/1), cuando son elaboradas en equipos de características similares, proporcionan resultados comparables para el mismo tipo de ensayo y períodos de inmersión.

**TABLA IV - FIJACION DE FOULING**

Pinturas.....	11	12	13	14	15	16
<b>ENSAYOS EN BARCOS</b>						
Barco n° 4 (B), 11 meses	0	0	0	0	0	0-1
Barco n° 4 (E), 11 meses						
Barco n° 4 (B), 18 meses	1	0	1	1	1-2	2
Barco n° 4 (E), 18 meses						
Barco n° 5 (B), 14 meses	0	0-1	1	0	0	0-1
Barco n° 5 (E), 14 meses	2	2	2	0	0-1	1-2
Barco n° 6 (B), 18 meses	0	0	0-1	0	0	0
Barco n° 6 (E), 18 meses	0	0	0	0-1	0-1	0
<b>ENSAYOS EN BALSA</b>						
<u>Molino de 28 litros</u>						
12 meses de inmersión...	0	0-1	1-2	0	0	1-2
25 meses de inmersión...	0-1	1-2	2-3	0-1	1-2	4
<u>Molinos de 3,3 litros</u>						
12 meses de inmersión...	0-1	0-1	3-4	0-1	0-1	2
25 meses de inmersión...	2	2	5	1	2	5
<u>RELACION ROSIN WW/BARNIZ..</u>	2/1	2/1	2/1	3/1	3/1	3/1
<u>OXIDO CUPROSO (% en peso).</u>	46,0	27,0	14,0	46,0	27,0	14,0
<hr/>						
Pinturas.....	17	18	19	20	21	22
<b>ENSAYOS EN BARCOS</b>						
Barco n° 4 (B), 11 meses						
Barco n° 4 (E), 11 meses	0	0	0	0	0	0-1
Barco n° 4 (B), 18 meses						
Barco n° 4 (E), 18 meses	0-1	1	1	0-1	1	2
Barco n° 5 (B), 14 meses	0	0-1	1	0	0	0
Barco n° 5 (E), 14 meses	1	0	1	0	0	0
Barco n° 6 (B), 18 meses	0	0-1	1	0	0	0
Barco n° 6 (E), 18 meses	0	0-1	0	0-1	0	0-1
<b>ENSAYOS EN BALSA</b>						
<u>Molino de 28 litros:</u>						
12 meses de inmersión...	0-1	1	1-2	0-1	0-1	0-1
25 meses de inmersión...	1	1-2	2-3	1	2-3	2-3
<u>Molino de 3,3 litros:</u>						
12 meses de inmersión...	2	3-4	3	1-2	0-1	0-1
25 meses de inmersión...	3-4	5	5	3-4	5	5
<u>RELACION ROSIN WW/BARNIZ..</u>	4/1	4/1	4/1	5/1	5/1	5/1
<u>OXIDO CUPROSO (% en peso).</u>	46,0	27,0	14,0	46,0	27,0	14,0

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

## 2. Pinturas de la segunda serie experimental (muestras 11 a 22, tablas II y IV).

Esta serie de pinturas se formuló, como ya se ha indicado, con tres niveles de óxido cuproso (46, 27 y 14 por ciento, en peso) y cuatro solubilidades diferentes de ligante. Ninguna de las muestras incluyó tóxicos de refuerzo; en consecuencia la bioactividad de las mismas está relacionada, fundamentalmente, con el contenido de óxido cuproso de las formulaciones. En el caso de las muestras con mediano y bajo contenido de tóxico, el óxido cuproso fue reemplazado por carbonato de calcio.

La comparación de los resultados registrados en servicio y en la balsa experimental resulta una tarea compleja por no corresponder las experiencias involucradas a períodos de inmersión similares. Un inconveniente adicional está relacionado con el hecho de que los ensayos comenzaron en diferentes épocas del año. En efecto, las pruebas en servicio se efectuaron durante 11 y 18 meses en el barco n° 4 (uno y dos períodos de "fouling", respectivamente), durante 14 meses en el barco n° 5 y durante 18 en el barco n° 6 (un sólo período de "fouling" intenso en estos dos últimos casos. En la balsa, los ensayos de 12 y 25 meses de inmersión incluyeron respectivamente uno y dos períodos de fijación de 4 a 5 meses de duración cada uno, realizándose la observación final un mes después del comienzo del tercero.

El análisis de los resultados de ambos ensayos y considerando las muestras preparadas en molinos de 28 litros, con un único período de fijación intenso de "fouling" y para todas las solubilidades de ligante ensayadas, indica que la totalidad de las pinturas tuvo comportamiento similar; particularmente se acentuó para las relaciones colofonia/barniz 4/1 y 5/1. En el ensayo en servicio del barco n° 2 (18 meses) y en el ensayo en balsa (25 meses), que involucraron dos períodos de "fouling", se observó que la fijación en servicio fue siempre menor.

Si se toma el caso de la relación Rosin WW/barniz 5/1, puede observarse que a medida que se prolonga la duración del ensayo en balsa, la diferencia de comportamiento con respecto a la experiencia en servicio se acentúa, presentando las pinturas 20, 21 y 22 mayor fijación en los paneles de la balsa. En este caso no se han utilizado tóxicos de refuerzo y tal circunstancia justificaría esa diferencia.

Desde el punto de vista de la comparación de la eficiencia de las pinturas antiincrustantes en esta segunda serie experimental, se observa que los mejores resultados en servicio se lograron con las pinturas de mayor solubilidad (es decir las relaciones 4/1 y 5/1). No hay diferencias importantes para los distintos niveles de tóxico y sólo una de las muestras con 14 por ciento de óxido cuproso

(pintura n° 22) presentó fijación 2. En todos los demás casos la fijación registrada osciló entre 0 y 1. La adherencia de "fouling" en los cascos es algo mayor en algunas de las pinturas correspondientes a las relaciones 2/1 y 3/1, es decir las que proporcionan películas de menor solubilidad.

En lo referente a la *preparación de las pinturas* propiamente dicha, muestras elaboradas en molinos de 28 litros y ensayadas en balsa 12 meses, presentaron en general menor fijación que la de los productos similares preparados utilizando jarras de 3,3 litros. Cuando los ensayos en balsa se prolongaron hasta 25 meses la diferencia resultó más marcada, correspondiendo siempre la mayor fijación a las muestras preparadas en los recipientes menores. En consecuencia su comportamiento se aparta más significativamente aún del observado en servicio. Lo expuesto indica la importancia que tiene controlar la operación de molienda del tóxico, optimizándola para los diferentes tamaños de recipientes o equipos empleados.

Los resultados obtenidos indican que no es conveniente una reducción excesiva del contenido de tóxico de las pinturas, por cuanto simultáneamente disminuye el período de eficiente actividad. Quedan corroborados así resultados de trabajos anteriores, pero esto no excluye la posibilidad de que pinturas de esas características puedan ser empleadas con éxito cuando los lapsos de carenado no superan los 12 meses o bien cuando los períodos de navegación son prolongados y en consecuencia la estadía en puerto reducida.

### *3. Influencia del espesor de película y de las condiciones de flujo.*

Muchas de las muestras ensayadas en balsa y en servicio, a pesar de que el espesor de película seca de pintura antiincrustante en ambas experiencias fue marcadamente diferente, presentaron similitud de comportamiento.

Las experiencias efectuadas indican que para las condiciones de servicio de las embarcaciones utilizadas, un espesor de 80-100  $\mu\text{m}$  de pintura tóxica resulta suficiente para controlar la acción del "fouling" por lapsos de hasta 25 meses, incluyendo hasta dos períodos de fijación intensa frente a especies de alta agresividad.

Este tipo de pinturas pierde la mayor parte del veneno cuando el barco se encuentra en movimiento, es decir cuando las posibilidades de fijación son prácticamente nulas. Este hecho, sin embargo, no ha incidido sobre la efectividad de las pinturas ensayadas.

En los paneles de la balsa experimental, por ser menor la velocidad de flujo, la disolución de la película de pintura se

produce más lentamente que en servicio. En consecuencia, los requerimientos en cuanto a espesor de pintura antiincrustante deberían ser menores. Se observa sin embargo que en muchas muestras la fijación fue mayor en estos paneles que sobre el casco de las embarcaciones. Es posible que por falta de reactivación de la película tóxica, restos de matriz o productos de reacción de la misma con el medio, al quedar adheridos sobre la superficie, bloqueen aunque sea parcialmente el funcionamiento de las pinturas.

En los barcos, como consecuencia de la navegación y del movimiento del agua sobre la superficie pintada, ésta se mantiene limpia y en consecuencia permanentemente activa. De ahí que las zonas testigo, pintadas con pintura antiincrustante comercial, aparezcan mucho más incrustadas en los remolcadores (de navegación muy lenta) que en las demás embarcaciones consideradas.

---

## CONSIDERACIONES FINALES

---

1. Los ensayos en balsa de las formulaciones antiincrustantes diseñadas mostraron una aceptable correlación con los resultados logrados en servicio, en todos los casos en que el período de inmersión no superó el lapso de 12 meses. Al cabo de 25 meses de exposición en el área de Puerto Belgrano, la fijación sobre los paneles de la balsa fue en general mayor que la observada sobre el casco de las embarcaciones. Esto se opone a lo que podía preverse teniendo en cuenta las características de ambos ensayos (estático el de la balsa, dinámico el realizado en los barcos) y a la información bibliográfica existente.

2. La mayor reproductibilidad de resultados corresponde a las formulaciones con alto y mediano contenido de tóxico, independientemente de la solubilidad del ligante. La diferencia de comportamiento es más significativa en las muestras con bajo contenido de tóxico, para todas las solubilidades de matriz, especialmente cuando el ensayo se prolonga.

3. Los resultados obtenidos con pinturas preparadas en molinos de bolas de 28 litros fueron claramente superiores (menor fijación de "fouling" que aquellos obtenidos con réplicas elaboradas en jarras de 3,3 litros. Esto indica la importancia que tiene el controlar todas las variables del proceso de elaboración, tanto del ligante como de la pintura, a fin de obtener productos de poder tóxico similar. La reactividad del óxido cuproso con la colofonia hace necesario, en particular, ajustar las condiciones de la operación de mollenda, a fin de reducir al mínimo la formación de jabones de cobre.

4. Se debe lograr la optimización de los procesos de dis-

persión y molienda para cada uno de los molinos utilizados y evaluar luego la influencia de esas variables en el cambio de escala, a fin de reproducir en molinos industriales los mismos resultados satisfactorios logrados en las pinturas antiincrustantes preparadas en equipos de laboratorio. Mucho más compleja puede ser la tarea cuando se reemplacen los molinos de bolas por otro tipo de equipos (p. ej. molinos de arena), donde deberá controlarse con mucha exactitud el tiempo de residencia y la temperatura de trabajo.

---

## REFERENCIAS

---

1. Barnes, H.- Studies on antifouling compositions, IV. J. Iron & Steel Institute, 175-185, London, June, 1948.
2. Bureau of Ships, Navy Department.- Marine Fouling and its prevention. Woods Hole Oceanographic Institution, U. S. Naval Institute, Massachusetts, 1952.
3. Saroyan, J. R.- Protection of underwater structures. West Coast Reserve Seminar, Mare Island Division, San Francisco Bay Naval Shipyard, Vallejo, California, 1966.
4. Devoluy, R., Nowacki L. J. & Fink F. W.- Simulated service evaluation of marine coatings. Marine Technology, 4 (2), 189-195, 1967.
5. Van Londen, A. M.- Treatment and protection of ships'hulls. Fairplay International Shipping Journal, nov. 1971.
6. De la Court, F. H. & De Vries, H. J.- Advances in fouling prevention. Progress in Organic Coatings, 1, 375-404, 1973.
7. Rascio, V. & Caprari, J. J.- Study of some variables affecting antifouling paints'performance. Lat. Am. J. Chem. Eng. & Appl. Chem., 2 (2), 117-150, 1972.
8. Rascio, V. & Caprari, J. J.- The influence of the use of calcium carbonate as extender in soluble antifouling paints based on cuprous oxide. J. Oil Col. Chem. Ass., 57, 407-414, 1974.
9. Rascio, V. & Caprari, J. J.- The use of arsenates as reinforcing toxicants in soluble antifouling paints based on cuprous oxide. J. Oil Col. Chem. Ass., 60, 161-168, 1977.
10. Bastida, R., Adabbo, H. E. & Rascio, V.- Toxic action of antifouling paints based on cuprous oxide. Corrosion Marine-Fouling, 1 (1), 5-17, 1976.
11. Rascio, V. & Caprari, J. J.- A new approach to the use of extenders in toxin leachable antifouling paints. J. Coat. Tech.,

50 (637), 65-70, 1978.

12. Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. & Presta, M.- Ships' trials of oleoresinous antifouling paints. Part I. J. Oil Col. Chem. Ass., 61 (10), 383-389, 1978.
13. Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. & Presta, M.- Ships' trials of oleoresinous antifouling paints. Part II. J. Oil Col. Chem. Ass., 62 (8), 282-292, 1979.
14. Bastida, R. O. y Torti, M. R.- Estudio preliminar de las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. LEMIT-Anales, 3-1971, 45-75.
15. Bastida, R. O., Spivak, E., L'Hoste, S. G. y Adabbo, H. O.- Las Incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. I. Estudio de la fijación sobre paneles mensuales, período 1971/72. Corrosión y Protección, 8 (8-9), 11-31, 1977.
16. Bastida, R. O., L'Hoste, S., Spivak, E. y Adabbo H. O.- Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. II. Estudio de los procesos de epibiosis registrados sobre paneles mensuales. Corrosión y Protección, 8 (8-9), 33-41, 1977.



Fig. 1.- Aspecto que presenta la pintura n.º 7 después de 15 meses de ensayo en el barco n.º 3 (re-  
molcador, izquierda) y de 12 meses en la balsa experimental (panel 20, elaborada en molino de 3,3  
litros; panel 21, en molino de 28 litros)





Fig. 2.- Aspecto que presenta la pintura n° 7 después de 25 meses de ensayo en el barco n° 3 (re-  
molcador, izquierda) y en la balsa experimental luego de igual lapso (panel 20, elaborada en mo-  
lino de 3,3 litros; panel 21, en molino de 28 litros)



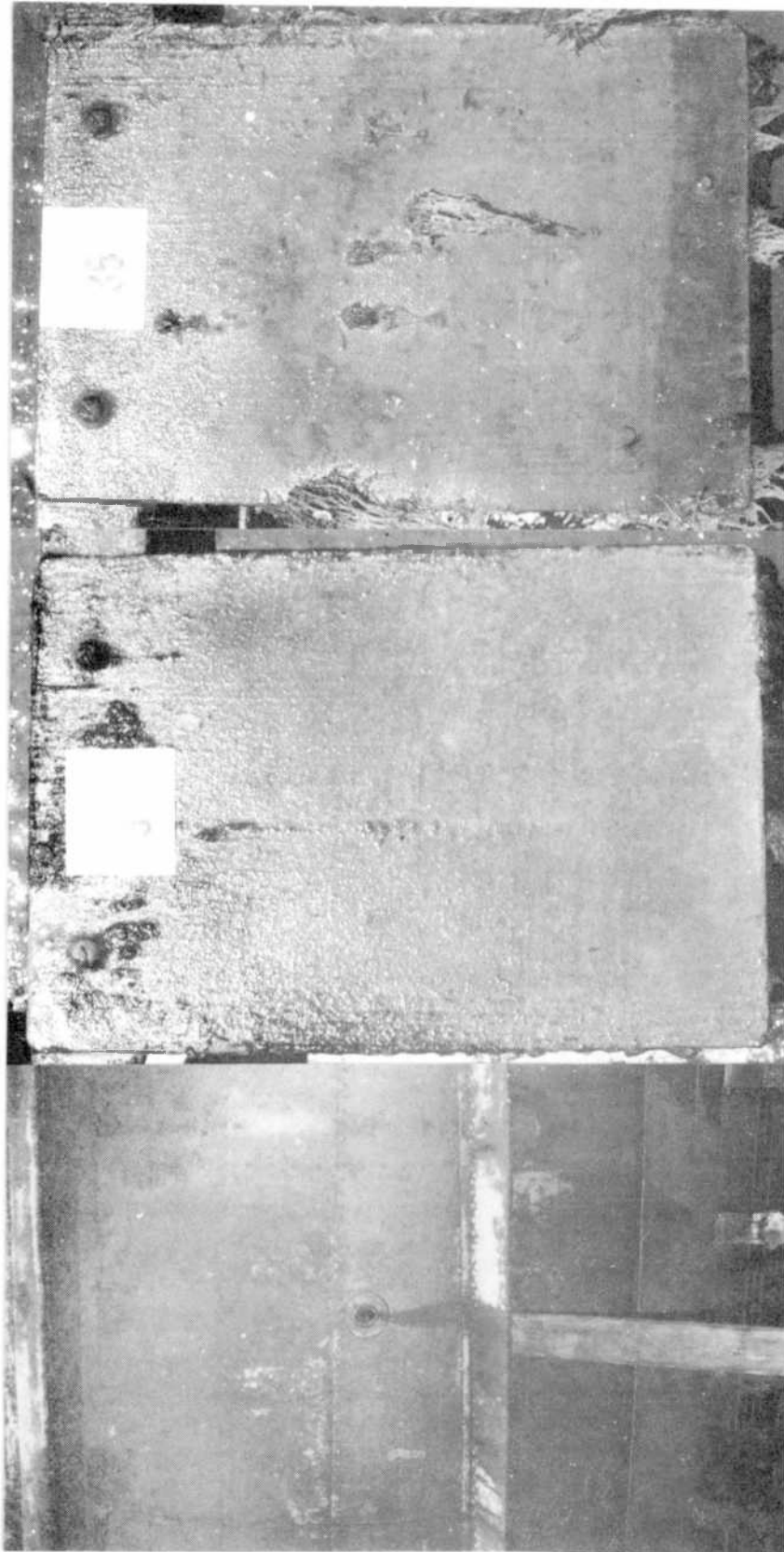


Fig. 3.- Aspecto que presenta la pintura n° 14 después de 14 meses de ensayo en el barco n° 5 (aviso, izquierda) y de 12 meses en la balsa experimental (panel 34, elaborada en molino de 3,3 litros; panel 35 en molino de 28 litros)



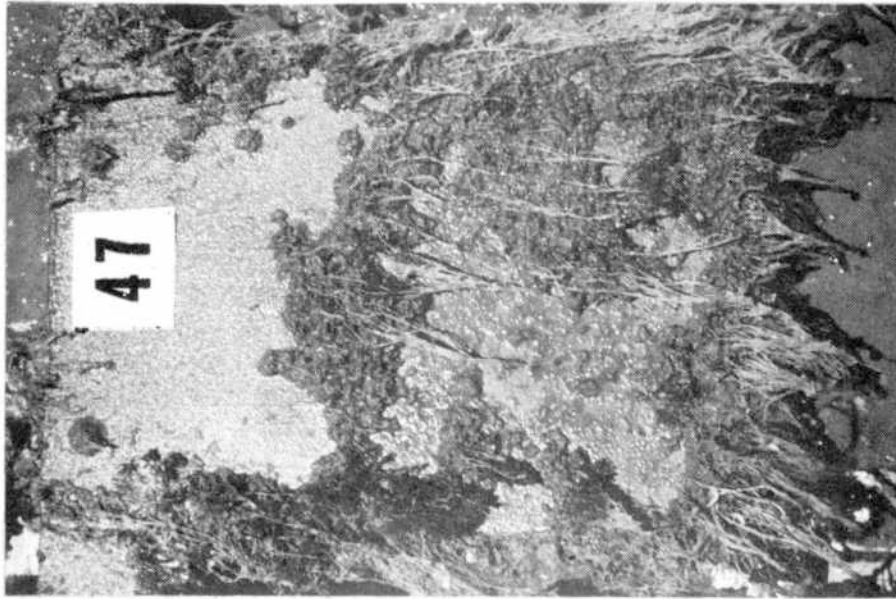


Fig. 4.- Paneles correspondientes a la pintura n° 18 luego de 12 meses de inmersión en la balsa experimental (47, elaborada en molino de 3,3 litros; 48, en molino de 28 litros)



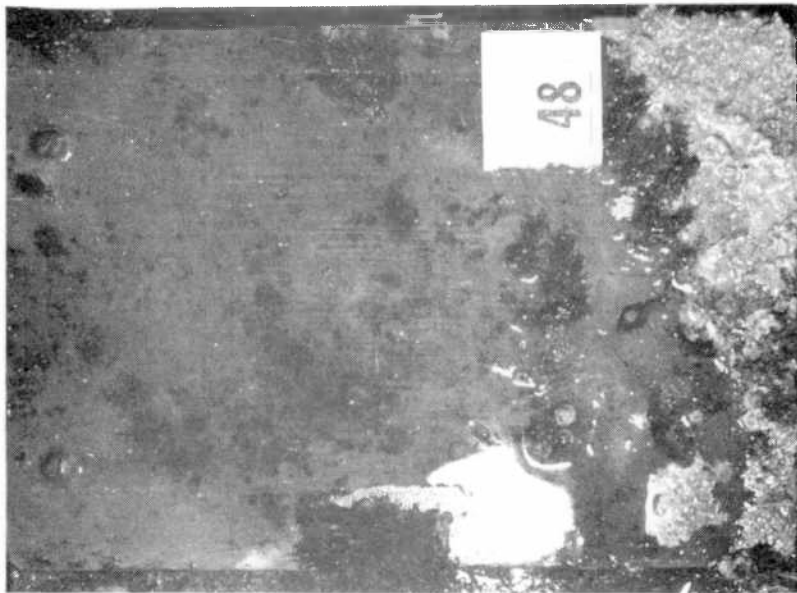
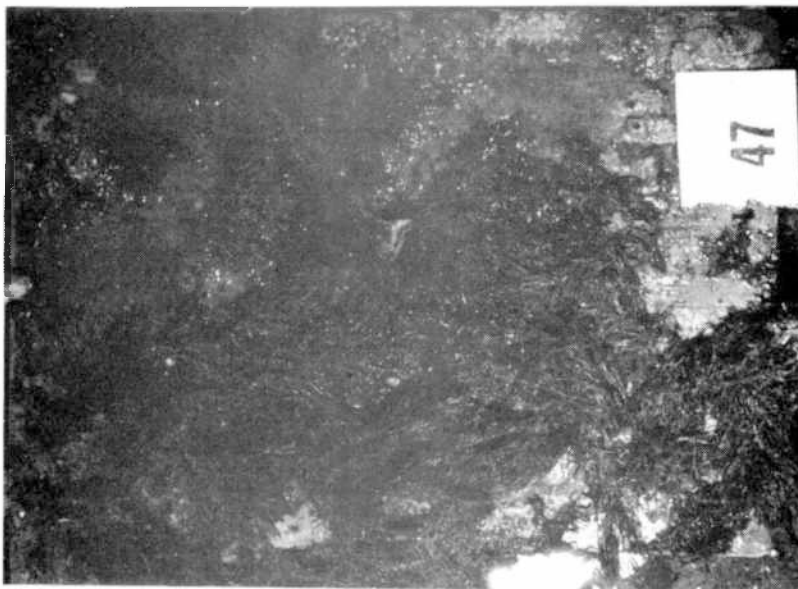
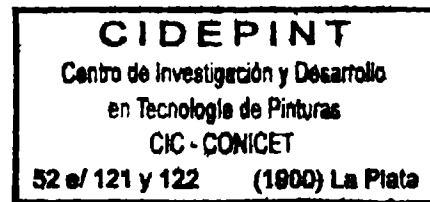


Fig. 5.- Paneles correspondientes a la pintura n° 18 luego de 25 meses de inmersión en la balsa experimental (47, elaborada en molino de 3,3 litros; 48, en molino de 28 litros)





SISTEMAS VINILICOS DE ALTO ESPESOR PARA LA  
PROTECCION ANTICORROSIVA DE CARENAS DE BARCOS\*

ING. QUIM JUAN J. CAPRARI\*\*, LIC. BEATRIZ DEL AMO,  
ING. HORACIO RODRIGUEZ PRESA Y DR. VICENTE J. D. RASCIO\*\*\*

- \* Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes del Centro. Remitido al V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones Biológicas, Barcelona, España, 1980.
- \*\* Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pinturas y Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET.
- \*\*\* Director del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET.



---

## SUMMARY\*

---

The vinyl systems formulated with copolymers of vinyl chloride-vinyl acetate are usually applied by conventional spraying equipment. Each coat has approximately 25-30  $\mu\text{m}$ , so it is necessary to apply at least 8-10 coats to get the needed thickness in order to provide a good protection.

Recent researches developed vinyl resins with lower molecular weight and with great solubility, so the content of solids in the binder could be increased. Using paints formulated with these resins thickness of 100-120  $\mu\text{m}$  per coat were obtained.

In this study the elaboration process of high build vinyl anticorrosive paints has been fundamentally considered paying special attention to the addition sequence of the different components.

The temperature has a particular importance in the case of thixotropic paints, because it determines the rheological characteristics of the final product.

One vinyl wash-primer and three low build anticorrosive primers were prepared for the different paint systems tested. The high build anticorrosive paints were pigmented with lead oxide, zinc tetroxychromate and zinc phosphate. Different solvent mixtures were used showing better workability those formulations prepared with cellosolve acetate/methyl-isobutyl-ketone/toluene (4/1/1 w/w ratio).

Castor oil (organic gellant) and Aerosil 200 (inorganic) were tested as thixotropic agents and its behaviour was determined by the study of the rheologic curves.

Raft trials were used to establish the behaviour of the different paint systems studied. The results obtained have been analyzed by means of a factorial statistic design belonging to the type  $3 \times 2 \times 2 \times 2 \times 4$ , it allows to determine the different interactions existent between the different components.

The most important conclusions obtained are:

1. The best performance was shown by the anticorrosive system in which a vinyl primer pigmented with ferric oxide and non leafing aluminium was applied after the sandblasting of the plates. The anticorrosive high build paint was pigmented with zinc tetroxychromate using castor oil as a gellant.

2. The resin/plasticizer ratio has no influence on the results. Using the 6/1 ratio the film solvent retention may be reduced to a minimum value.

3. The use of inorganic gellant reduces the anticorrosive power of the anticorrosive paint.

---

\* Caprari, J.J.; del Amo, B.; Rodríguez Presa, H. and Rascío V. J.D.- High build vinyl systems for ship's hulls anticorrosive protection. CIDEPINT-ANALES 1980, 91-117.

---

## INTRODUCCION

---

Las resinas vinílicas se utilizan para la elaboración de pinturas cuya película tiene una serie de propiedades, tales como elevada dureza, buena flexibilidad, satisfactoria adhesividad y que además son resistentes a la Intemperie y a diferentes medios agresivos. Por este motivo dichas pinturas son sumamente aptas para la protección en medio marino.

Con cualquier esquema protector que se utilice, la preparación de la superficie metálica es un factor sumamente importante y de gran incidencia sobre los resultados que se logran en servicio (1). Sustratos con alto grado de limpieza sólo se consiguen mediante arenado o granallado y este tipo de tratamiento es indispensable para obtener buena adhesión de las pinturas vinílicas, se trate de "wash-primers" o de imprimaciones vinílicas de bajo espesor.

La rugosidad de la superficie, como consecuencia de tal operación, depende del estado inicial de la chapa utilizada (2), del tamaño de partícula y de la dureza del abrasivo empleado, de la presión de trabajo y de la distancia de impacto (3). Se pueden alcanzar alturas de perfil (diferencia entre el pico más alto y el valle más profundo) que alcanzan a 120-140 micrones. En un trabajo anterior (4) se ha establecido que para obtener buen comportamiento anticorrosivo con revestimientos vinílicos, se requiere un espesor mínimo de película seca que oscila entre 150 y 180 micrones. En consecuencia, en la práctica se deberán obtener espesores totales del orden de los 300 micrones a fin de asegurar buen comportamiento en servicio durante lapsos prolongados.

Los sistemas vinílicos a base de resinas VAGH y VYHH (copolímeros de cloruro-acetato de polivinilo) se formulan normalmente para aplicación a soplete convencional, es decir con aire comprimido. El espesor de película por mano de tales formulaciones es de 25-30 micrones, lo que exige utilizar sistemas multicapa (8-10 manos) para alcanzar los espesores necesarios. Si bien es posible lograr esto en un tiempo relativamente breve por el rápido tiempo de secado de la pintura, resulta antieconómico por el elevado costo de la mano de obra de aplicación.

El problema fundamental reside en el hecho de que el alto peso molecular de los polímeros utilizados limita su solubilidad y en consecuencia, para las condiciones normales de trabajo, las pinturas tienen bajo contenido de sólidos.

Los más recientes desarrollos tecnológicos en esta espe-

cialidad han permitido la obtención de resinas vinílicas de menor peso molecular y en consecuencia de mayor solubilidad. De este modo se puede incrementar el contenido de sólidos del vehículo (ligante) de la pintura, manteniendo condiciones de viscosidad adecuadas que permitan la aplicación a pincel en superficies pequeñas o a soplete en superficies mayores. Así se obtiene mayor espesor de película por mano, con la consiguiente economía de mano de obra de aplicación.

Las principales propiedades que deben reunir las pinturas elaboradas con resinas de este tipo son las siguientes:

- a) Deben ser de fácil aplicación por medio de soplete sin aire comprimido ("airless spray") y que la película obtenida pueda ser retocada a pincel o a rodillo.
- b) Deben permitir la obtención de espesores elevados por mano (100-120 micrones) sin que se produzcan corrimientos o chorreaduras y con un mínimo de retención de disolvente.
- c) La película debe poseer buenas propiedades anticorrosivas (lo que se logra incorporando pigmentos adecuados) y buena resistencia química.
- d) El contenido de sólidos del producto elaborado debe ser sustancialmente mayor que el de las formulaciones vinílicas convencionales.

---

#### PARAMETROS DE FORMULACION A ESTUDIAR

---

Se emplean diferentes resinas en las distintas pinturas que constituyen el revestimiento protector.

Si se utiliza como *pretratamiento de superficie* un "wash-primer" vinílico, ya se ha comprobado con anterioridad la eficacia del producto que se ajusta a las especificaciones de la Marina de los Estados Unidos de Norteamérica (Sp. MIL-C-15328, Form. 117) o del Steel Structures Painting Council (SSPC-PT-3-64). Si en cambio se opta por una imprimación anticorrosiva de bajo espesor se deben emplear resinas modificadas con ácido maleico (resinas vinílicas VMCH, AXCM-2 o similares). La introducción de grupos carboxilo en la estructura aumenta la polaridad y por ende la adhesión de la película al metal. En este caso es importante tener en cuenta la acidez de la resina para seleccionar adecuadamente el pigmento anticorrosivo. Deben ser evitados los pigmentos básicos que, al reaccionar con los grupos carboxilo, forman geles insolubles y alteran las pre-

paraciones.

Para las *pinturas anticorrosivas de fondo* se deben utilizar resinas de bajo peso molecular, que dan soluciones con mayor contenido de sólidos, manteniéndose la viscosidad dentro de límites normales. Se puede emplear para este fin un copolímero de cloruro-acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado (tipo VAGD o similar). Los grupos hidroxilo también confieren polaridad y además mejoran la compatibilidad con plastificantes y con otras resinas.

En las *pinturas de terminación* se deben emplear productos no oxidables y de alta resistencia, ya que la película que forman no debe ser atacada, a temperatura ambiente, por álcalis o ácidos minerales diluidos por alcoholes, grasas, aceites o hidrocarburos alifáticos. Deben tener baja permeabilidad al vapor de agua y adecuadas características de dureza y de flexibilidad (5).

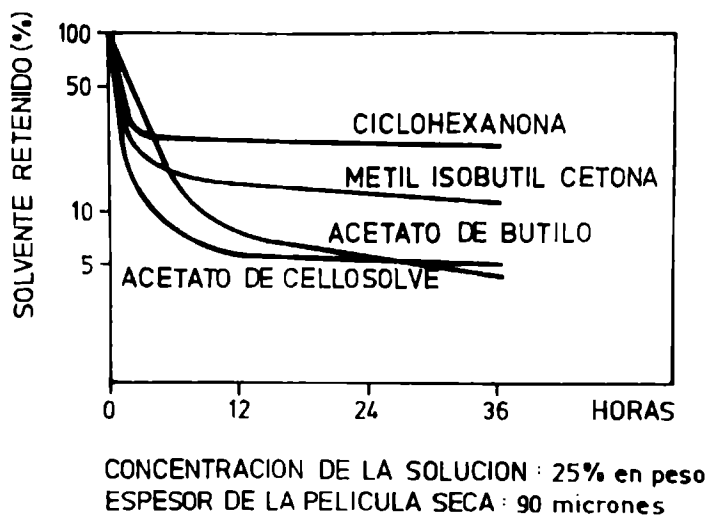


Figura 1.- Retención de diferentes disolventes en películas de resina vinílica para pinturas de alto espesor

Se debe hacer notar que tanto para los productos de fondo como para los de terminación, es de suma importancia la *selección de los disolventes y diluyentes* a emplear en los procesos de fabricación. En este tipo de pinturas, el secado tiene lugar por simple evaporación de los componentes volátiles y debe ser rápido, para que no se produzcan chorreaduras que afecten la uniformidad de la película, pero no tan acelerado como para impedir que se puedan hacer, eventualmente, retoques a pincel o a rodillo.

Se debe emplear en la mezcla disolvente una reducida cantidad de cetonas (metil-etil o metil-isobutil-cetona) por la tendencia a la retención de las mismas que manifiesta la película de resina vinílica.

ca de alto espesor (figura 1). Dicha retención da lugar a que la película formada no tenga la dureza adecuada, pudiendo ampollar fácilmente en contacto con el medio agresivo (6). Los diluyentes más adecuados son algunos ésteres, como el acetato de cellosolve, e hidrocarburos aromáticos (tolueno).

El *plastificante* a emplear es una variable de mucha importancia, de la cual dependen las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del sistema y por consiguiente la resistencia de la película (7). Algunos plastificantes pueden influir sobre la retención de disolventes, incrementándola (8); por ese motivo se prefieren productos de tipo monómero, como fosfato de tricresilo o ftalato de diisodécilo.

Finalmente, el *agente tixotrópico* incorporado tiene también gran importancia sobre el espesor de película y sobre las características de resistencia al medio agresivo de la misma. Estos aditivos, a través de la interacción que se produce entre las partículas, producen un efecto de falso cuerpo que se destruye cuando al producto se le aplica un esfuerzo de corte apreciable.

Los gelantes mantienen la estructura cerrada ante esfuerzos de corte de muy poca magnitud, como los que se producen en la nivelación de la película, chorreado de la misma, sedimentación de la pintura, etc. Ante esfuerzos mayores como los que se ejercen durante la agitación del producto o en la aplicación a pincel, rodillo o soplete sin aire comprimido, la viscosidad desciende rápidamente porque se destruye o se hace despreciable la estructura creada por el aditivo.

Cuando cesa el esfuerzo mencionado la estructura original vuelve a su condición inicial con una velocidad que depende, fundamentalmente, del agente tixotrópico utilizado. El cambio debe ser suficientemente rápido para que no se produzcan modificaciones en la película aplicada sobre superficies verticales que alteren su uniformidad, pero no tan rápido como para que no se logre una nivelación adecuada en la película. Los agentes tixotrópicos más empleados son el aceite de ricino hidrogenado estabilizado (castor oil), el dióxido de silicio finamente dividido (Aerosil) y arcillas tratadas con aminas (Bentone).

En este estudio se ha considerado fundamentalmente la tecnología de elaboración de pinturas vinílicas para sistemas de alto espesor ("high-build systems"), prestándose especial atención, desde el punto de vista del proceso en sí, a la secuencia de agregado de los diferentes componentes y a la temperatura de trabajo. Estos parámetros tienen especial importancia, particularmente en el caso de los agentes gelantes y éstos son a su vez los que determinan las características reológicas del producto final.

Se ha evaluado el comportamiento en servicio de diferentes esquemas vinílicos de alto espesor, principalmente por medio de en-

TABLA I.- COMPOSICION DE LAS IMPRIMACIONES Y PINTURA ANTI INCRUSTANTE EMPLEADAS EN LOS ESQUEMAS DE PINTADO (g/100 g)

	Imprimación 1.1	Imprimación 1.2	Imprimación 1.3	Pintura antiincrustante
Diatomea 230.....	0,3	0,3	0,3	---
Polvo de aluminio.....	---	---	2,9	---
Fosfato de cinc.....	---	4,7	---	---
Oxido férrico.....	21,6	16,2	12,7	---
Oxido cuproso.....	---	---	---	50,0
Arseniato mercurioso.....	---	---	---	10,0
Resina colofonia (Rosin MW).....	---	---	---	6,0
Resina vinílica.....	16,0	16,0	16,0	6,0
Plastificante.....	1,6	1,6	1,6	1,5
Diluyentes y diluyentes.....	60,5	61,2	66,5	26,5

TABLA II.- COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS VINILICAS DE ALTO ESPESOR A BASE DE MINIO (g/100 g)

	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8
Minio.....	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5
Oxido férrico.....	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
Talco micronizado.....	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
Resina vinílica.....	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2
Fosfato de tricresilo.....	1,7	2,9	1,7	2,9	---	---	---	---
Ftalato de diisodécilo.....	---	---	---	---	1,7	2,9	1,7	2,9
Aditivos y tixótropos.....	1,8	1,8	1,3	1,3	1,8	1,8	1,3	1,3
Diluyentes y diluyentes.....	52,9	51,7	53,4	52,2	52,9	51,7	53,4	52,2
Pigmento.....	25,4	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4
Ligante.....	20,7	21,9	20,2	21,4	20,7	21,9	20,2	21,4
Diluyentes y diluyentes.....	52,9	51,7	53,4	52,2	52,9	51,7	53,4	52,2

sayos efectuados en la balsa experimental de Mar del Plata. Los resultados obtenidos han sido analizados por medio de un diseño estadístico de tipo factorial, que permite determinar las distintas interacciones existentes entre los componentes.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

En la preparación de las pinturas se utilizó un molino de laboratorio discontinuo, que trabaja a alta velocidad. El equipo empleado puede adaptarse para cumplir la doble función de dispersor y de molino.

Para los diferentes esquemas a aplicar se elaboró un "wash-primer" vinílico (SSPC-PT-3-64) y tres imprimaciones anticorrosivas de bajo espesor. En la preparación del ligante se utilizó, en el primer caso, una resina de polivinilbutiral y en el segundo un copolímero de cloruro de vinilo (86 %), acetato de vinilo (13 %) y ácido dibásico interpolimerizado (1 %). Para el wash-primer se empleó como pigmento tetroxicromato de cinc y para las imprimaciones se optó por la utilización de óxido férrico, sólo o mezclado con fosfato de cinc o polvo de aluminio (tabla I).

Las pinturas anticorrosivas de fondo que se prepararon corresponden a tres series, pigmentadas con minio (tabla II), con tetroxicromato de cinc (tabla III) o con fosfato de cinc (tabla IV), respectivamente. El ligante es un copolímero de cloruro de vinilo (91 %) y acetato de vinilo (3 %), modificado con alcohol polivinílico (6 %). Como plastificante se emplearon dos sustancias, fosfato de tricresilo y ftalato de diisodécilo, en dos concentraciones con relación a la resina (relación resina/plastificante 10/1 y 6/1, en peso).

Se ensayaron diferentes mezclas de disolventes (?), resultando adecuada la constituida por acetato de cellosolve, metil-isobutil-cetona y tolueno, en relación 4/1/1 en peso.

En algunas de las muestras se utilizó un agente gelante de naturaleza orgánica (castor oil); en otras composiciones similares se incorporó Aerosil 200 (inorgánico). La concentración de agente tixotrópico y la forma de agregado se detallará más adelante.

Para facilitar la molienda se agregó un agente humectante, que a su vez actúa como estabilizante (aceite de soja-girasol epoxidado), en concentración de 0,3 % sobre el total de la formulación.

Se utilizaron elementos molturadores (bolillas) de 2,5-3,5 mm de diámetro, de adecuada dureza. El proceso de molienda se pro-

TABLA III.- COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS VINILICAS DE ALTO ESPESOR A BASE DE TETROXICROMATO DE CINC (5/100)

	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
Tetroxicromato de cinc.....	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3
Oxido ferrico.....	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2
Talco micronizado.....	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
Resina vinilica.....	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2
Fosfato de tricresilo.....	1,7	2,9	1,7	2,9	---	---	---	---
Ftalato de diisodocilo.....	---	---	---	---	1,7	2,9	1,7	2,9
Aditivos y tixotropos.....	1,8	1,8	1,3	1,3	1,8	1,8	1,3	1,3
Disolventes y diluyentes.....	52,9	51,7	53,4	52,2	52,9	51,7	53,4	52,2
Pigmento.....	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4
Ligante.....	20,7	21,9	20,2	21,4	20,7	21,9	20,2	21,4
Disolventes y diluyentes.....	52,9	51,7	53,4	52,2	52,9	51,7	53,4	52,2

TABLA IV.- COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS VINILICAS DE ALTO ESPESOR A BASE DE FOSFATO DE CINC (g/100 g)

	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8
Fosfato de cinc.....	29,6	29,6	29,6	29,6	29,6	29,6	29,6	29,6
Oxido ferrico.....	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2
Talco micronizado.....	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Resina vinilica.....	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2
Fosfato de tricresilo.....	1,7	2,9	1,7	2,9	---	---	---	---
Ftalato de diisodocilo.....	---	---	---	---	1,7	2,9	1,7	2,9
Aditivos y tixotropos.....	1,8	1,8	1,3	1,3	1,8	1,8	1,3	1,3
Disolventes y diluyentes.....	39,1	37,9	39,6	38,4	39,1	37,9	39,6	38,4
Pigmento.....	40,2	40,2	40,2	40,2	40,2	40,2	40,2	40,2
Ligante.....	20,7	21,9	20,2	21,4	20,7	21,9	20,2	21,4
Disolventes y diluyentes.....	39,1	37,9	39,6	38,4	39,1	37,9	39,6	38,4

longó hasta alcanzar el valor 3 en la cuña IRAM.

A los 15 días de elaboradas las pinturas se procedió a controlar sus características de homogeneidad y asentamiento, resultando las mismas satisfactorias en todos los casos.

La pintura antiincrustante utilizada, cuya formulación se indica en la tabla I, es un producto de eficiencia comprobada en estudios previos (9).

---

#### FORMA DE APLICACION Y ESQUEMAS DE PINTADO

---

Las pinturas fueron formuladas para aplicación a soplete sin aire comprimido pero el pintado debió realizarse a pincel, debido a la limitada cantidad de muestra disponible. Esto fue posible debido a la adecuada elección de disolventes y diluyentes y al reducido tamaño de los paneles (0,30 x 0,40 m, es decir 0,12 m<sup>2</sup> por cara). De esta manera se comprobó prácticamente la posibilidad de efectuar retoques a pincel o a rodillo, en el caso de la aplicación sobre superficies más grandes. El tiempo de secado al tacto, para las distintas muestras, osciló entre 10 y 20 minutos, mientras que el secado duro varió entre 10 y 30 minutos.

Las probetas se construyeron en chapa de acero doble decapado de 1,5 mm de espesor, nueva. Se arenaron a blanco y se desengrasaron con tolueno antes del pintado. El diseño estadístico realizado requirió el empleo de 96 paneles.

Se utilizaron los siguientes *esquemas de pintado*:

Esquema 1: Arenado a blanco

- 1 mano de wash-primer vinílico, 5-10  $\mu\text{m}$
- 3 manos de pintura anticorrosiva, 270-300  $\mu\text{m}$
- 3 manos de pintura antiincrustante, 90-100  $\mu\text{m}$

Esquema 2: Arenado a blanco

- 1 mano de imprimación vinílica, 25-30  $\mu\text{m}$
- 3 manos de pintura anticorrosiva, 270-300  $\mu\text{m}$
- 3 manos de pintura antiincrustante, 90-100  $\mu\text{m}$

El tiempo de secado entre manos fue de 24 horas y los paneles se sumergieron 48 horas después de aplicada la última mano de pintura antiincrustante.

El ensayo en balsa tuvo una duración de 20 meses, habiéndose iniciado en mayo de 1976, Incluyó un período de fouling intenso.

Al final de la experiencia en balsa los paneles se retira-

ron de los respectivos bastidores y se sumergieron en disolventes adecuados a fin de remover la película de pintura.

La evaluación del grado de corrosión se efectuó en forma visual, con la ayuda de fotografías tipo. Los valores obtenidos se trataron estadísticamente según un diseño factorial del tipo  $3 \times 2 \times 2 \times 2 \times 4$ .

---

## DISCUSION DE RESULTADOS

---

### 1. ASPECTOS TECNOLOGICOS DE ELABORACION

El paso previo a realizar antes de la elaboración es determinar qué modificaciones se producen en el comportamiento reológico de la resina vinílica por el agregado de un agente tixotrópico.

Para ello se preparó una disolución de resina VAGD en la mezcla de disolventes indicada anteriormente, utilizando una concentración de resina y de aditivo similar a la seleccionada para la formulación de la pintura.

Mediante un viscosímetro Brookfield se obtuvieron datos para construir un gráfico de lecturas de la escala (proporcionales al momento de torsión del aparato) en función de las revoluciones por minuto del rotor (proporcionales a la velocidad de corte, para un buzo determinado).

Los resultados obtenidos para la solución de resina sólo indican el comportamiento newtoniano del sistema (figura 2a). Con el agregado de 1,5 por ciento de castor oil sobre el total de la muestra se observa la formación de un ojal de histéresis muy angosto (figura 2b) que indicaría una leve tixotropía. El agregado de 1 por ciento de Aerosil muestra un aumento de superficie apreciable (2c), correspondiente a una tixotropía de mediano grado. Esta comparación establece que este último agente gelante tiene mejores características tixotrópicas, ya que se obtienen mejores resultados con cantidades menores de producto.

Este hecho está indicando cuáles deben ser las condiciones de trabajo, ya que se debe contar con suficiente *reserva de potencia* en el motor de la dispersora como para mantener un *esfuerzo de corte elevado* y trabajar a *temperaturas comprendidas entre 43 y 46°C*, a fin de reducir la viscosidad de la carga y permitir la molienda efectiva de los pigmentos.

El desarrollo de la estructura del agente gelante exige al-

TABLA V.- PINTURAS ANTICORROSIVAS VINILICAS A BASE DE MINIO; RESULTADO DE LOS ENSAYOS EN Balsa (PANELES DE CARENA)

Pintura...	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8
Plastificante.....		Fosfato de tricresilo				ftalato de diisodocilo		
Agente tixotrópico.....		castor oil	Aerosil 200		castor oil			
Relac. resina/plastificante...	10/1	6/1	10/1	6/1	10/1	6/1	10/1	Aerosil 200 6/1
1. Con "wash-primer":								
a) oxidación frente panel.....	4	6	2	2	6	10	2	2
b) oxidación dorso panel.....	4	6	2	2	6	10	2	2
2. Con imprimación 1.1:								
a) oxidación frente panel.....	6	6	2	2	6	10	2	2
b) oxidación dorso panel.....	6	6	2	2	6	10	2	2
3. Con imprimación 1.2:								
a) oxidación frente panel.....	2	2	2	2	6	6	6	6
b) oxidación dorso panel.....	2	2	2	2	6	6	6	6
4. Con imprimación 1.3:								
a) oxidación frente panel.....	6	6	2	6	10	10	2	6
b) oxidación dorso panel.....	6	6	2	6	10	10	2	6

TABLA VI.- PINTURAS ANTICORROSIVAS VINILICAS A BASE DE TETROXICROMATO DE CINC; RESULTADO DE LOS ENSAYOS EN Balsa (PANELES DE CARENA).

Pintura...	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
Plastificante.....		Fosfato de tricresilo				ftalato de diisodocilo		
Agente tixotrópico.....		castor oil	Aerosil 200		castor oil			
Relac. resina/plastificante...	10/1	6/1	10/1	6/1	10/1	6/1	10/1	Aerosil 200 6/1
1. Con "wash-primer":								
a) oxidación frente panel.....	4	10	4	2	4	10	2	6
b) oxidación dorso panel.....	4	10	4	2	4	10	2	6
2. Con imprimación 1.1:								
a) oxidación frente panel.....	10	10	6	10	10	10	10	10
b) oxidación dorso panel.....	10	10	6	10	10	10	10	10
3. Con imprimación 1.2:								
a) oxidación frente panel.....	2	6	2	4	6	4	2	6
b) oxidación dorso panel.....	2	6	2	4	6	4	2	6
4. Con imprimación 1.3:								
a) oxidación frente panel.....	6	10	6	10	10	6	10	10
b) oxidación dorso panel.....	6	10	6	10	10	6	10	10

TABLA VII.- PINTURAS ANTICORROSIVAS VINILICAS A BASE DE FOSFATO DE CINC; RESULTADOS DE LOS ENSAYOS EN Balsa (PANELES DE CARENA)

	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8
Plastificante.....		fosfato de tricresilo	Aerosil 200		ftalato de diisodocilo			
Agente timotrópico.....		castor oil	Aerosil 200		castor oil			
Relac. resina/plastificante...	10/1	6/1	10/1	6/1	10/1	6/1	10/1	6/1
1. Con "wash-primer":								
a) oxidación frente panel.....	6	6	4	6	6	10	2	2
b) oxidación dorso panel.....	6	6	4	6	6	10	2	2
2. Con Imprimación 1.1:								
a) oxidación frente panel.....	4	2	2	2	6	10	2	2
b) oxidación dorso panel.....	4	2	2	2	6	10	2	2
3. Con Imprimación 1.2:								
a) oxidación frente panel.....	4	2	4	2	10	10	6	2
b) oxidación dorso panel.....	4	2	4	2	10	10	6	2
4. Con Imprimación 1.3:								
a) oxidación frente panel.....	6	2	4	2	10	10	10	6
b) oxidación dorso panel.....	6	2	4	2	10	10	10	6

TABLA VIII.- RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ANALISIS ESTADISTICO; MEDIA DE LOS EFECTOS PRINCIPALES

Factor	Nivel		Valor media
	Variable	Denominación	
Pigmento anticorrosivo (A)	Minio	a.1	7,34
	Tetroxocromato de cinc	a.2	8,40
	Fosfato de cinc	a.3	7,53
Tipo de plastificante (B)	Fosfato de tricresilo	b.1	7,27
	Ftalato de diisodocilo	b.2	8,25
Contenido de plastificante (C)	Relación resina/plastificante 10/1	c.1	no significativo
	Relación resina/plastificante 6/1	c.2	no significativo
Tipo de gelante (D)	Castor oil	d.1	8,35
	Aerosil 200	d.2	7,17
Tipo de imprimación (E)	Oxido férrico	e.1	7,96
	Oxido férrico-fosfato de cinc	e.2	7,17
	Oxido férrico-aluminio	e.3	8,46
	Wash-primer	e.4	7,46

canzar un buen grado de dispersión, lo que es función de su naturaleza (orgánico o inorgánico) y del tiempo de operación. Estos dos factores condicionan la secuencia del agregado del producto dentro del dispersor.

El *aceite de ricino hidrogenado* (orgánico), se agrega en forma de gel al 15 por ciento al final de la operación de molienda, debiendo mantenerse la temperatura de trabajo entre 43 y 46°C, ya que así se facilita la incorporación del producto. Esta temperatura le permite, además, desarrollar sus máximas características tixotrópicas.

Este tixótropo es sensible a temperaturas superiores a 50°C, produciéndose la ruptura de su efecto gelante. Las experiencias realizadas demuestran que el rango de temperatura óptimo es el mencionado precedentemente, obteniéndose un excelente grado de dispersión del producto en alrededor de 10-15 minutos, para una carga de molino de 1200 gramos,

El estudio de la secuencia de agregado de la *silice amorfa coloidal* (Aerosil 200), de naturaleza inorgánica, indica que la misma debe realizarse en forma de polvo, no bien ha terminado la disolución de la resina y luego de incorporar el plastificante. De esta forma el producto se dispersa en alrededor de 45 minutos, para un batch correspondiente a la carga ya mencionada. Los estudios realizados han indicado que el agregado de esta sustancia al final del período de molienda no produce el grado de dispersión deseado, en el lapso (10-15 minutos) que se destina a esta operación; alargar el mismo implica, evidentemente, costos adicionales.

Para este caso, los requerimientos de potencia del dispersor aumentan respecto al necesario para procesar las formulaciones que contiene castor oil, debido a que se produce un espesamiento inicial de la masa que dificulta la posterior molienda. Como este agente tixotrópico no es afectado por la temperatura, los límites de trabajo no son tan críticos, aunque se recomienda utilizar los mismos que se indican para el aditivo mencionado anteriormente.

#### ANALISIS ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS OBTENIDO EN EL ENSAYO EN BALSA EXPERIMENTAL

Como ya se indicó, los resultados del ensayo en balsa fueron tratados estadísticamente según un diseño factorial del tipo  $3 \times 2 \times 2 \times 2 \times 4$ .

Los paneles luego del ensayo fueron sometidos a un examen por medio de dos observadores, que establecieron visualmente su condición y los calificaron con números de 0 a 10, de acuerdo al grado de resistencia a la corrosión manifestado por la pintura, según se indica en el cuadro 1 de la página siguiente.

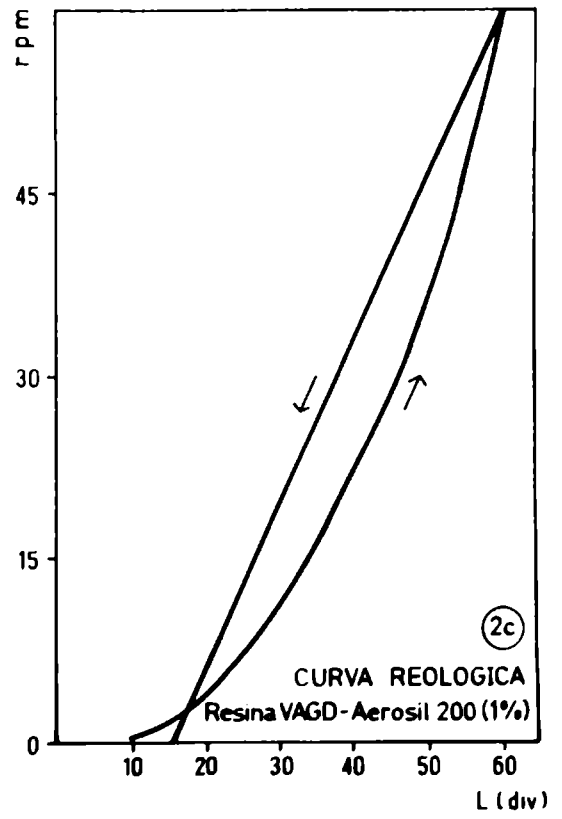
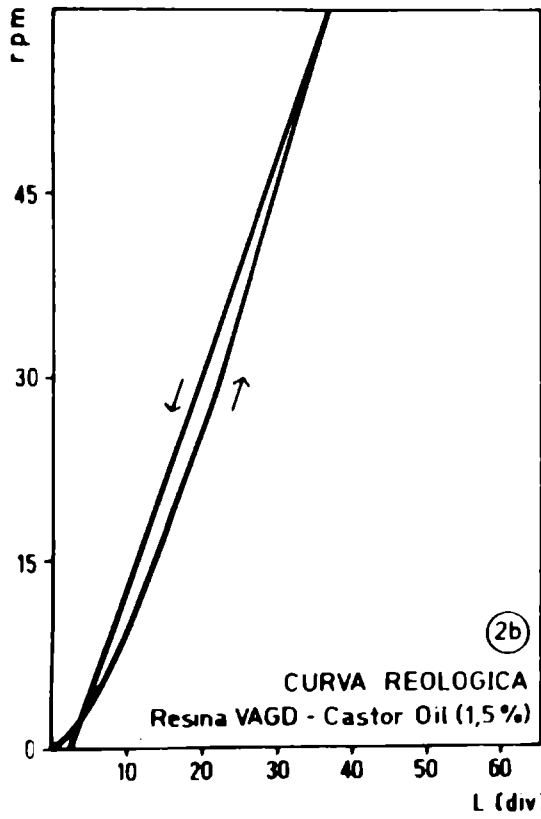
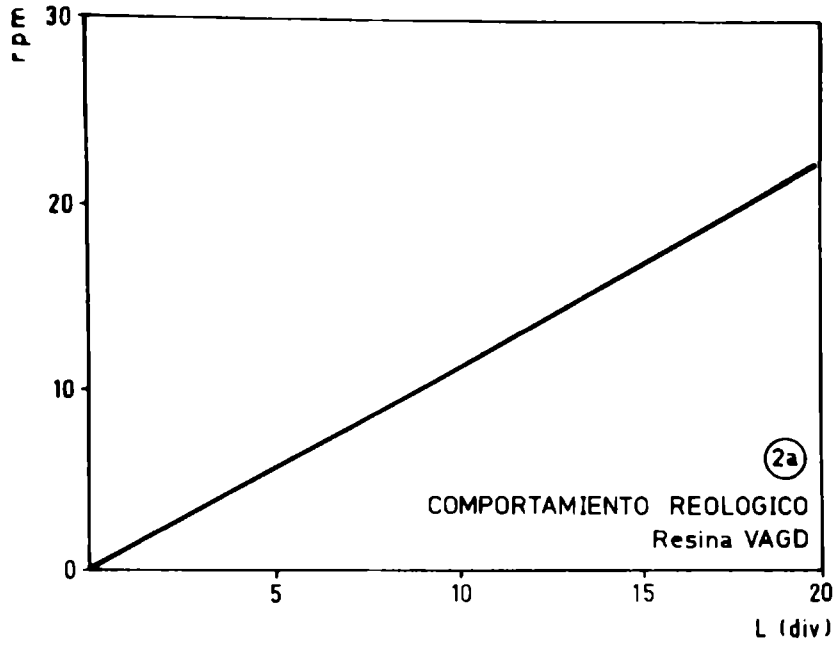


Figura 2

Cuadro 1  
Escala de evaluación utilizada

Estado del panel	Valor numérico
Totalmente oxidado.....	0
Mucha oxidación.....	2
Regular oxidación.....	4
Poca oxidación.....	6
Muy poca oxidación.....	8
Sin oxidación.....	10

Los valores utilizados en el cálculo estadístico son el promedio de las dos observaciones individuales y se resumen en las tablas V, VI y VII. No habiendo replicaciones, se tomó como estimación de la varianza de error el cuadrado medio resultante de la combinación de las interacciones triples, cuádruples y quíntuples, cuya influencia en el proceso puede considerarse despreciable.

Aplicando la prueba de Fisher resultaron significativos los factores *tipo de pigmento anticorrosivo (A)*, *tipo de plastificante (B)*, *tipo de agente gelante (D)* y *tipo de imprimación (E)*, y las *interacciones AD* (pigmento anticorrosivo-agente gelante), *AE* (pigmento anticorrosivo-tipo de imprimación) y *DE* (agente gelante-tipo de imprimación). De los factores estudiados, el único que no muestra tener influencia sobre los resultados es el contenido de plastificante (C).

#### ESTUDIO DE LOS EFECTOS PRINCIPALES

El valor de la media de cada uno de los efectos principales se indica en la tabla VIII.

Mediante el método de las comparaciones de Duncan se pudo establecer como significativamente mejores los siguientes niveles de cada factor:

a) En los pigmentos anticorrosivos (A) el *tetroxicromato de cinc (a.2)* es el que muestra el valor más alto de la media de los efectos principales, lo que indica un mejor comportamiento respecto al fosfato de cinc y al minio, que le siguen en ese or-

den.

b) Dentro de los plastificantes ensayados (B), el *ftalato de diisodécilo* (b.2) demostró tener mayor eficiencia que el fosfato de tricresilo (b.1), independientemente de la relación resina/plastificante que se utilice y dentro de las concentraciones empleadas.

c) Las pinturas anticorrosivas que contiene *aceite de ricino hidrogenado (castor oil)* (d.1) han demostrado poseer mayor resistencia anticorrosivas que las formuladas con Aerosil 200 (d.2), lo que demuestra la importancia del tipo de agente gelante (D) incorporado a la formulación. Este resultado puede atribuirse al carácter higroscópico del Aerosil 200, sería desventaja del producto para su uso en pinturas anticorrosivas en la concentración estudiada en el presente trabajo. Por el hecho de haber quedado demostrado que tiene un poder gelante importante, sería útil ensayar su acción a concentraciones menores, con el fin de lograr un equilibrio entre una adecuada tixotropía, conjuntamente con una menor absorción de agua, o reemplazarlo por otro grado que posea propiedades hidrófobas.

d) Con respecto al *tipo de imprimación* (E), los valores obtenidos indican que la formulación de mayor eficacia es aquella pigmentada con óxido férrico-aluminio "no leafing" (e.3). En los niveles siguientes deben considerarse la que contiene óxido férrico solamente, el "wash-primer" vinílico (e.4) y la formulada con óxido férrico-fosfato de cinc (e.2), respectivamente.

## ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES

El comportamiento de las interacciones se ha resumido en cuatro gráficos, con el objeto de facilitar su estudio. Es de hacer resaltar que las mismas confirman los resultados obtenidos en el análisis de los efectos principales.

Para la *interacción BC* (tipo de plastificante-concentración de plastificante) se observa que las rectas resultantes son paralelas, lo que indica la falta de significación de esta interacción (figura 3).

En la *interacción AD* (pigmento anticorrosivo-agente gelante) (figura 4) el valor más alto se obtiene para el par a.2-d.1, lo que demuestra que la mejor combinación para este tipo de formulaciones es la compuesta por *tetroxicromato de cinc* como pigmento anticorrosivo y *aceite de ricino hidrogenado (castor oil)* como aditivo tixotrópico. Estos resultados confirman la selección realizada en forma individual en el estudio de los efectos principales (figuras 7 y 8).

El estudio de la *interacción AE* (pigmento anticorrosivo-tipo de imprimación) (figura 5) establece claramente que el mejor sis-

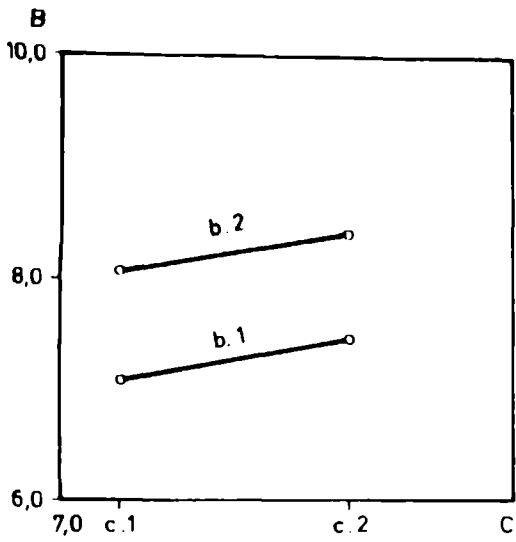


Figura 3

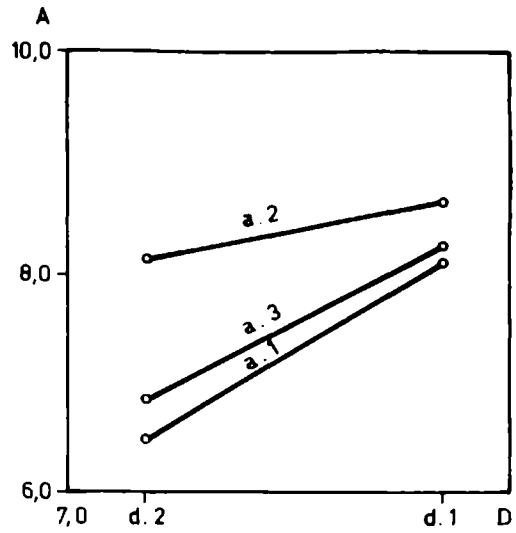


Figura 4

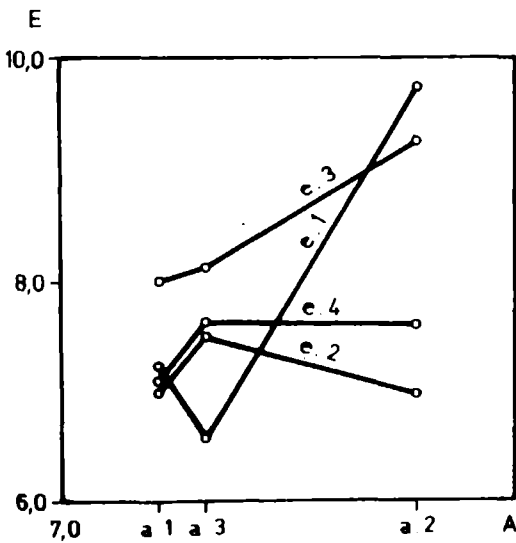


Figura 5

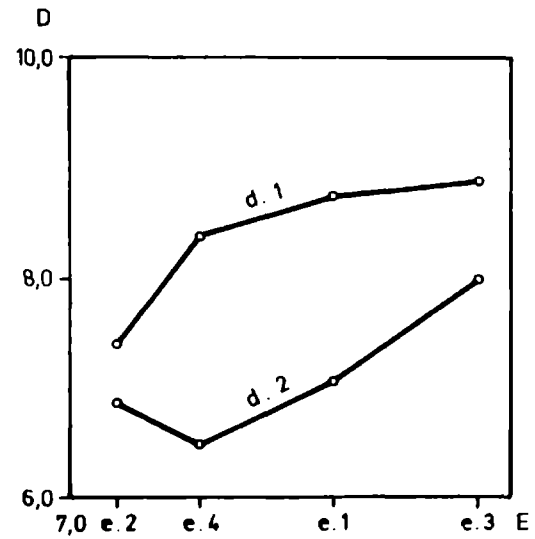


Figura 6

tema es aquel que utiliza imprimación vinílica a base de *óxido férrico-aluminio "no leafing"* y una pintura anticorrosiva de fondo con *tetroxicromato de cinc* como agente inhibidor. En este caso se produce una discrepancia para el par a.2-e.1, que muestra un valor máximo superior al teórico a.2-e.3, pero esta diferencia no es significativa y puede considerarse puramente accidental (figuras 9 y 10).

Por último, para la *interacción DE* (agente gelante-tipo de imprimación) (figura 6) se encuentra que el mejor valor corresponde en el gráfico al punto e.3-d.1, que identifica a la conjunción del agente tixotrópico orgánico (castor oil) con la imprimación vinílica formulada con *óxido férrico-aluminio "no leafing"* (figuras 11 y 12).

---

## CONCLUSIONES

---

1. El sistema anticorrosivo de mayor eficacia ha demostrado ser el que utiliza, luego del arenado, una imprimación vinílica pigmentada con *óxido férrico y aluminio "no leafing"*. La pintura anticorrosiva vinílica de fondo deberá tener en su composición *tetroxicromato de cinc* como pigmento inhibidor y *aceite de ricino hidrogenado estabilizado (castor oil)* como agente tixotrópico.

2. Las relaciones resina/plastificante utilizadas han demostrado no influir sobre los resultados obtenidos. Esto es ventajoso, ya que utilizando la relación 6/1 se puede disminuir la proporción de disolventes en la formulación, reduciendo al mínimo su retención por parte de la película y evitando consecuentemente que este tenga efectos adversos sobre el comportamiento del sistema. Deberá estudiarse en el futuro hasta qué límites puede aumentarse esta relación sin alterar las propiedades protectoras que posee la película.

3. La sílice amorfa coloidal disminuye el poder anticorrosivo de las pinturas de fondo al nivel de concentración utilizado, debido probablemente al carácter hidrófilo de este aditivo. Su buen poder gelante aconseja sin embargo un nuevo estudio con el fin de encontrar la dosificación óptima o buscar su reemplazo por otro de características hidrófobas.

---

## REFERENCIAS

---

(1) Caprari, J. J., Morcillo, M. y Feliú, S.- Comportamiento en a-

- gua de mar del sistema de pinturas aplicado a soldaduras realizadas en planchas de acero imprimadas. Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (2), 19-25, 1979.
- (2) Caprari, J. J., Morcillo, M. y Feliú, S.- El estado de la superficie metálica, factor clave en el comportamiento del revestimiento de pintura. Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (3), 45-50, 1979.
  - (3) Caprari, J. J.- Preparación y pretratamiento de superficies. Informe inédito. CIDEPINT, 1979.
  - (4) Rascio, V. y Caprari, J. J.- Pinturas anti corrosivas para la preparación de carenas de barcos. II. Sistemas oleoresinosos y vínlícos para línea de flotación. LEMIT, 4-1969, 111-151.
  - (5) Union Carbide Corporation.- Bakelite vinyl solution resin VAGD. Cat. F-42583, 1973.
  - (6) Anónimo.- Vinyl paints for maintenance systems. Pigment & Resin Technol., 2 (6), 4-18, 1973.
  - (7) Caprari, J. J., Del Amo, B., Giúdice, C. A., Ingeniero, R. D.- Influencia del plastificante sobre las propiedades de vehículos para sistemas de alto espesor para uso marino. Corrosión y Protección, 9 (9-10), 35-46, 1978.
  - (8) Pila, S.- Factors involved in the formulation of anticorrosive high-build vinyl coatings. J. Oil Col. Chem. Assoc., 56 (5), 195-209, 1973.
  - (9) Rascio, V., Caprari, J. J., Bastida, R. O.- Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. II. Influencia del contenido de tóxico. LEMIT, 4-1969, 61-110.

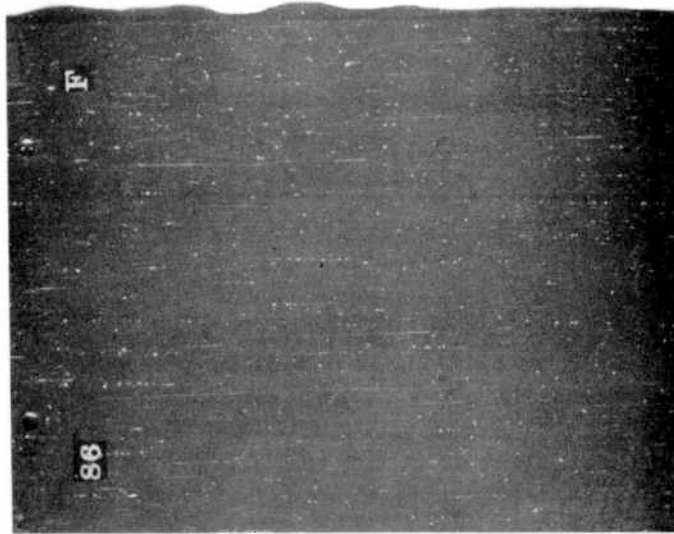


Fig. 7.- Pintura 3.6, a base de tetroxí-  
mato de cinc; plastificante, ftalato de di-  
isodecilo; agente tixotrópico, castor oil;  
calificación, 10 (sin oxidación)

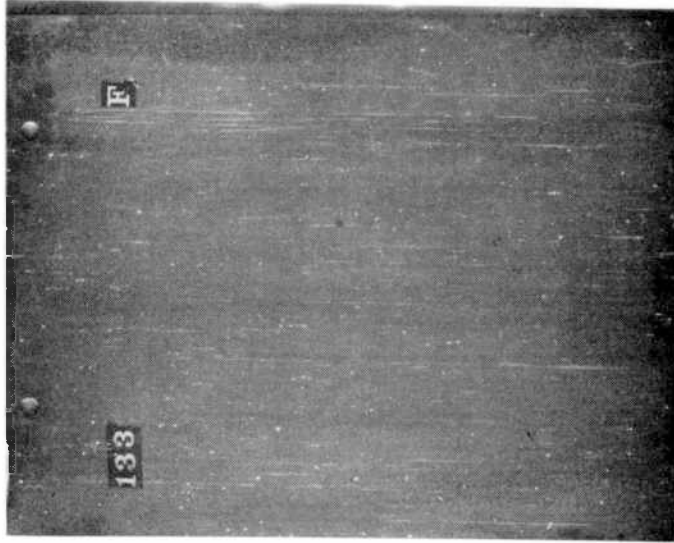


Fig. 8.- Pintura 3.7, a base de tetroxí-  
mato de cinc; plastificante, ftalato de di-  
isodecilo; agente tixotrópico, Aerosil 200;  
calificación, 2 (mucho oxidación)



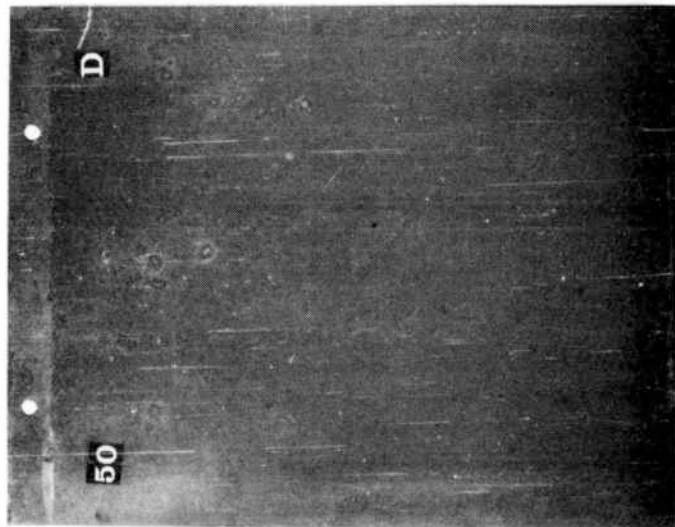


Fig. 9.- Sistema imprimación vinílica 1.3 (óxido férrico-aluminio) y pintura 3.5 (tetroxicromato de cinc); calificación, 10 (sin oxidación)

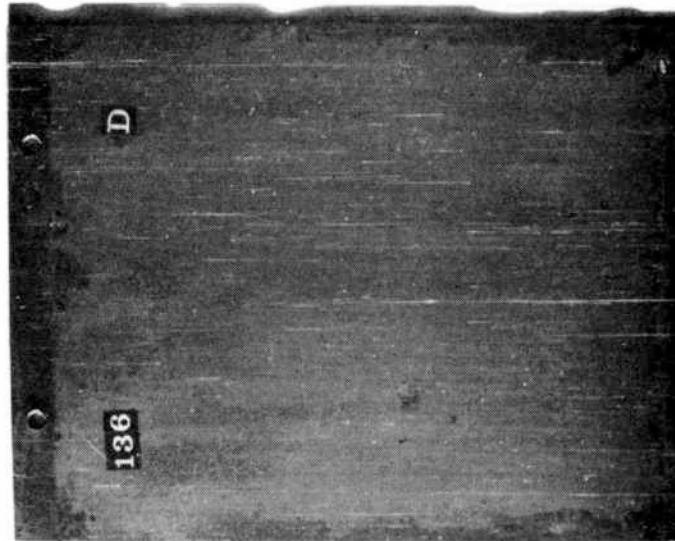


Fig. 10.- Sistema "wash-primer" vinílico 1.1 y pintura anticorrosiva 3.5 (tetroxicromato de cinc; calificación, 4 (regular oxidación)



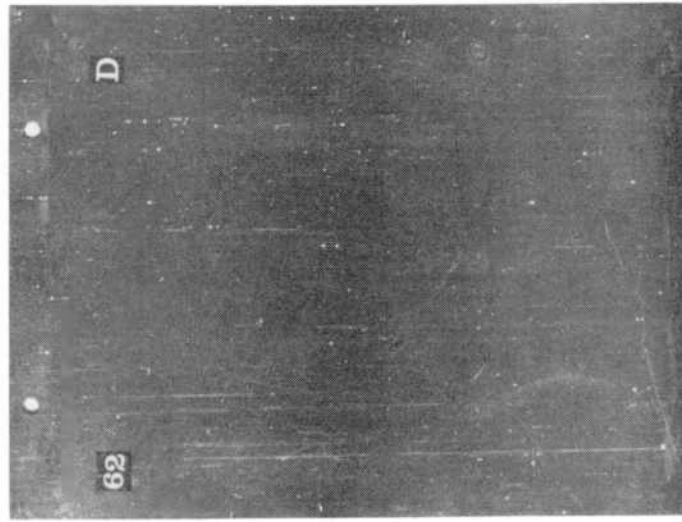


Fig. 11.- Sistema imprimación vinílica 1.3 (óxido férrico-aluminio) y pintura 3.2 (tetroxicromato de cinc); calificación 10 (sin oxidación)

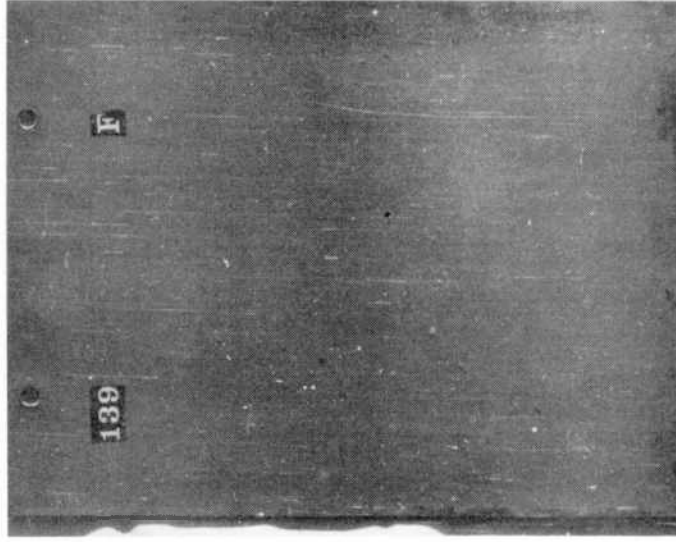


Fig. 12.- Sistema imprimación 1.2 (fosfato de cinc - óxido férrico) y pintura 3.2 (tetroxicromato de cinc); calificación, 6 (poca oxidación)



EFFECTO DEL ENSAYO DE INMERSION ALTERNADA SOBRE LOS  
SISTEMAS ANTICORROSIVOS MARINOS DE ALTA RESISTENCIA\*

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

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



---

## SUMMARY\*

---

The exposure to a marine environment is one of the most severe conditions for a paint system. In service, paints were directly exposed in coastal or offshore structures, submitted to complete or partial immersion in sea water (ship hulls or boot-topping areas) or may suffer the action of tidal variations.

In the last condition the paint system used must have a greater resistance. In practice this resistance is determined by means of painted plates exposed in the level of medium tide and supported by frames fixed to a wharf. According to the different level of tides the plates were completely or partially immersed or exposed to weather. Every testing area has special conditions which will determine the frequency of exposure to each of these circumstances.

The action of the electrolyte, sweeping or erosion by waves, atmospheric or sea water pollution, salts or sediments settled on the film must be considered. The fouling organisms may attack the immersed zones of the plates, accelerating the corrosion processes.

In this work the behaviour of different high build systems based on chlorinated rubber were studied. Shop-primers pigmented with lead oxide, zinc chromate or tribasic lead sulfate-non leafing aluminium and using chlorinated rubber as binder were employed. Two different intermediate paints were applied: ferric oxide-baryte-chlorinated rubber and titanium dioxide-chlorinated rubber. A finishing coat was also used corresponding to thicknesses of 125  $\mu\text{m}$  in one of the series and 250  $\mu\text{m}$  in the other.

Carbon steel plates were used, and a welding coat has been applied in the longitudinal way. Five different surface treatments were considered: gritblasting, sandblasting, mechanical and manual brushing and washing with tap water.

The plates were exposed 18 months in a natural environment (Bilbao estuary, Spain), and solid contents, pH, salinity and water temperature were periodically recorded:

Two observers evaluated the different defects (checking, blistering and rusting) and the numerical values were treated by means of a factorial design belonging to the type  $3 \times 5 \times 2 \times 2$ .

The following conclusions were obtained:

1. The protection given by the anticorrosive systems depend on the preparation of the metallic surface. The methods which leave a surface absolutely clean such as shotblasting or gritblasting of the

metal (including the treatment of the welded zone) are clearly superior than those which use mechanical brushing. This method may be accepted as an alternative procedure when shotblasting may not be applied. Manual brushing and washing are inefficient and may be discarded.

2. The primer formulated with lead oxide showed the best behaviour in these experiences. The next primer in order of efficiency was that prepared with chlorinated rubber-zinc chromate and then the chlorinated rubber-tribasic lead sulfate-non leafing aluminium. The results obtained are also related to the degree of preparation of the metallic surface.

3. Considering the intermediate coats, the best protection was obtained with the paint prepared with ferric oxide-baryte-chlorinated rubber.

4. Increasing the thickness of the paint system more anti-corrosive protection was obtained only if the metallic surfaces have been adequately prepared and the paints employed have a good resistance to the aggressive environment to which they are exposed.

---

\* Caprarí J.J., Morcillo M. & Feliú S.- Effect of the tide range exposure test on the behaviour of high build anticorrosive marine systems. CIDEPINT-ANALES, 1980, 119-151.

---

## INTRODUCCION

---

Una de las condiciones de exposición más severas para un sistema de pinturas es la que está relacionada con la acción del ambiente marino. En la práctica ello puede manifestarse tanto por la exposición directa a la intemperie en zonas costeras, como por inmersión total (carena de embarcaciones) o parcial (línea de flotación); puede ocurrir también que dichos sistemas estén sometidos, tanto en servicio como en forma experimental, a la variación de las mareas (estructuras fijas de puertos).

Este último caso es, sin duda, el que exige mayores condiciones de resistencia. Experimentalmente la misma se determina colocando paneles de ensayo de dimensiones adecuadas en el nivel correspondiente a la media marea, lo cuál significa que los mismos estarán sujetos a inmersión total (pleamar), inmersión parcial (media marea) o exposición a la intemperie (bajamar). La frecuencia de exposición a cada una de estas circunstancias estará vinculada a las condiciones particulares del lugar de ensayo.

Humble (1) ha realizado un estudio empleando una lámina continua de acero y también paneles separados, colocados a intervalos regulares. Los resultados obtenidos por dicho investigador se resumen en la figura 1 y demuestran claramente que los valores más importantes de corrosión se obtienen en la zona de salpicado y de inmersión alternada.

Los paneles pintados están sometidos a la acción del electrolito, al golpe de las olas, humedad ambiente, presencia de contaminantes atmosféricos, sales o sedimentos depositados sobre la película, etc. De las condiciones hidrológicas y biológicas de la zona depende la posibilidad que actúen también organismos incrustantes ("fouling") y la resistencia de la película puede estar también afectada por la contaminación del agua (sedimentos, grasas o aceites, residuos de petróleo, etc.).

Será necesario emplear entonces pinturas formuladas con resinas que proporcionen una película de alta dureza y resistencia; en las zonas sumergidas en forma permanente se requerirá el empleo de productos antiincrustantes.

La acción de la fracción ultravioleta de la luz solar y otros factores son considerados también por Lohr y Barry (2) cuando afirman que el ensayo de inmersión alternada produce el deterioro acelerado de los sistemas de pintura y permite la selección de aquellos que se van a emplear en la protección de la línea de flotación de embarcaciones y de estructuras sometidas a variación de las mareas.

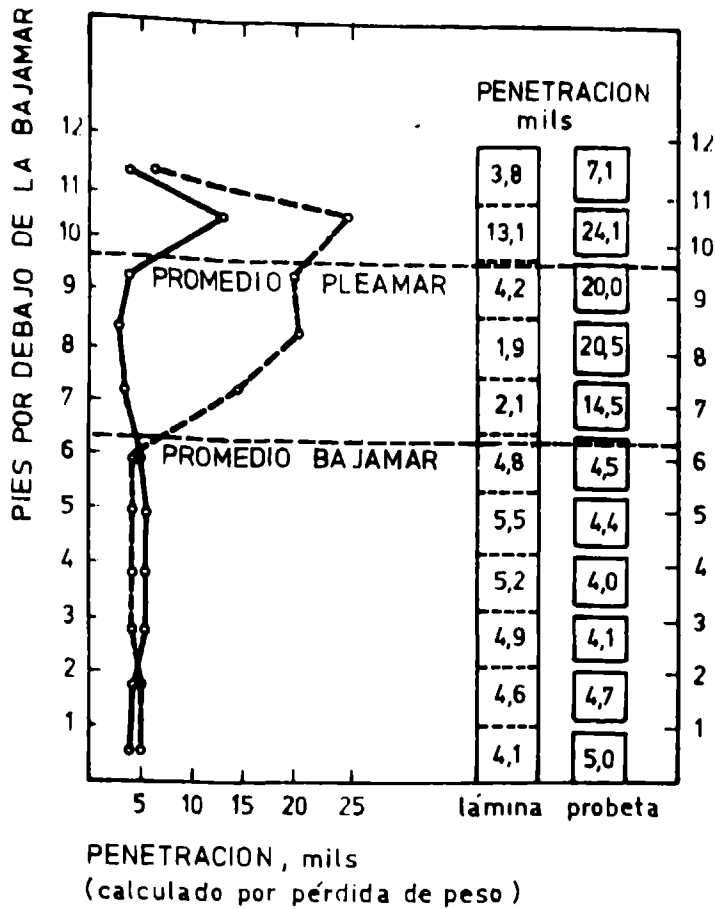


Figura 1.- Corrosión del acero desnudo a nivel de media marea, según Humble (1)

Los sistemas para línea de flotación deben reunir los requisitos siguientes (3):

- Elevada impermeabilidad, a fin de evitar la corrosión del metal por el electrolito (acción del sistema como barrera y del fondo como inhibidor).
- Alta dureza, para resistir los efectos de choque o acciones abrasivas provenientes del medio; la película no deberá sufrir deterioro por acción de algunos organismos incrustantes, como Balanus o Serpúlidos.
- Buena resistencia a la intemperie.

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

Las propiedades mencionadas son impuestas por los factores existentes en el lugar de inmersión del recubrimiento. Sin embargo es necesario tener en cuenta, además, otras tres variables de suma importancia: el tipo de superficie metálica, la preparación de dicha superficie y el espesor de película total logrado.

El tipo de superficie metálica depende fundamentalmente de la historia previa del metal, esto es del grado de deterioro que se ha producido en el parque de almacenaje antes de la aplicación de la pintura de protección temporaria (4). Se debe hacer notar que son lugares particularmente vulnerables aquellos donde están presentes cordones de soldadura o áreas disímiles por la presencia de chapas de distintas partidas, que pueden tener diferencias de composición.

La preparación de la superficie metálica y el espesor de película del sistema ejercen una influencia decisiva sobre el comportamiento del esquema protector, llegando a reducir al mínimo la influencia del tipo de imprimación (5).

El presente trabajo es el tercero de una serie realizada por los autores sobre este tema (4,5) y que han servido para profundizar el estudio del comportamiento de sistemas a base de caucho clorado utilizando distintas composiciones, esquemas de pintado y preparación de superficies, y en los que se ha prestado especial atención a algunas zonas críticas de un casco, como lo son los cordones de soldadura.

---

#### TECNICA EXPERIMENTAL

---

Los ensayos se realizaron en instalaciones de Astilleros Españoles S. A., Factoría de Sestao, sobre la ría de Bilbao, durante 18 meses.

Las probetas fueron construidas en chapa de acero naval de 4 mm de espesor, de 150 x 300 mm. Se expusieron 6 meses a la acción de la intemperie y luego se granallaron (granalla de acero) en máquina automática, aplicándose una mano de imprimación anticorrosiva de protección temporaria de tipo óxido de hierro-resina epoxídica, de uso habitual en dicha Factoría.

Luego del tratamiento mencionado precedentemente, el material volvió al parque de depósito, donde estuvo sometido a la acción de la intemperie durante otro lapso similar.

Se procedió entonces a aplicar sobre la chapa, en forma longitudinal, un cordón de 10 mm de ancho y 2-3 mm de espesor, por procedimiento manual y utilizando electrodo básico E 7018. Como consecuencia de esta operación se quemó la película de shop-primer 5 cm hacia cada lado del cordón, tomando como referencia la línea media o eje central del mismo, tanto en la cara anterior como en la posterior.

Ambas caras de las probetas así preparadas fueron sometidas a la acción directa de la niebla salina artificial, durante 24 horas, a fin de acelerar el proceso de oxidación en esa zona, es decir algo similar a lo que habitualmente ocurre en los astilleros durante la etapa constructiva.

Las probetas fueron lavadas luego con agua potable y se procedió a efectuar cinco tratamientos de superficie diferentes según el siguiente detalle: a) granallado de toda la probeta; b) granallado de la zona del cordón, exclusivamente; c) cepillado mecánico rotativo (1400 r.p.m.); d) cepillado manual vigoroso; y e) simple tratamiento con agua y cepillo de cerdas blandas.

En los cuatro primeros tratamientos el trabajo se realizó sobre ambas caras de la probeta, eliminándose del cordón las escorias y salpicaduras provenientes del proceso de soldadura por picareteado. La preparación indicada en e) se efectuó también sobre ambas caras, pero sin emplear el picareteado previo.

Sobre las probetas así preparadas se aplicaron a pincel los esquemas de pintado que se indican en la tabla I, utilizando las pinturas cuya composición se presenta en las tablas II y III. El control de los espesores se efectuó según el esquema indicado en la figura 2, tomándose el promedio de cuatro lecturas para cada valor previsto (125 ó 250  $\mu$ m), tanto a 3 mm a cada lado del cordón como en el resto de la probeta.

El modo de sujeción de la probeta a los bastidores de ensayo se indica en la figura 3; en la figura 4 se muestra el lugar de emplazamiento de las probetas mencionadas.

La evaluación de resultados se efectuó teniendo en cuenta los tres defectos principales que pueden aparecer en este tipo de ensayo: *cuarteado*, *ampollado* y *oxidación*. Se realizó una observación preliminar "in situ" y los resultados definitivos se establecieron utilizando como referencia de comparación fotografías en color preparadas especialmente a tal efecto.

A cada defecto observado se aplica una escala de evaluación donde el valor 10 indica la ausencia de alteraciones y el valor 0 corresponde al panel completamente alterado. Esta metodología ha permitido obtener un puntaje total que, asignado al sistema, hace que un esquema de pintado de excelente comportamiento reúna un valor total de 30 puntos, escalonándose los otros sistemas según el orden de méritos obtenidos mediante tal mecanismo.

Se analizaron luego los resultados utilizando un diseño estadístico factorial del tipo  $5 \times 3 \times 2 \times 2$ , cuya efectividad ha quedado demostrada en un trabajo anterior (6).

Para tener información sobre las *características del medio experimental*, se realizaron determinaciones de pH, salinidad y materias en suspensión, durante dos períodos: marzo-setiembre de 1977 (primavera-verano) y diciembre 1977-marzo 1978 (invierno). Los resultados obtenidos se resumen en los gráficos de la figura 5. La temperatura durante los períodos mencionados osciló entre 12 y 16 C.

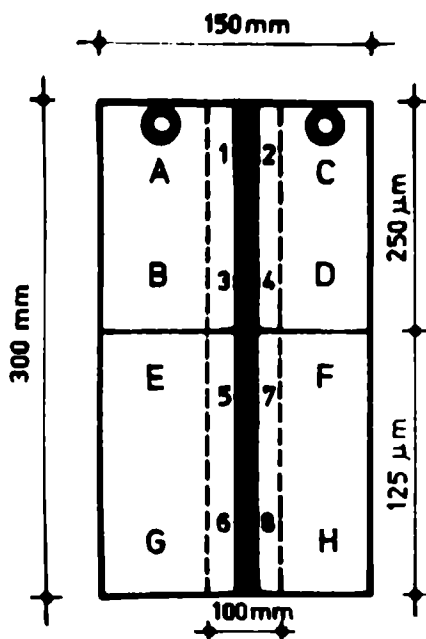


Figura 2.- Control del espesor de película en los paneles de ensayo

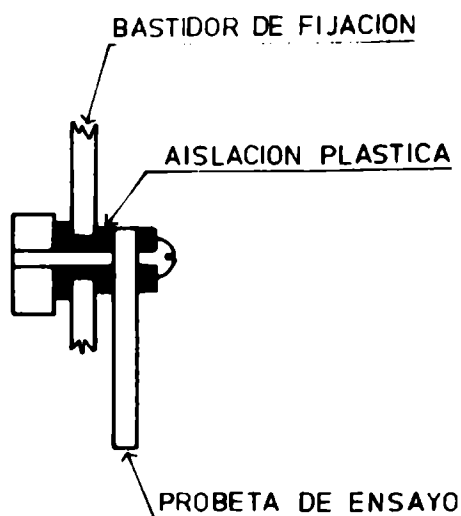


Figura 3.- Forma de sujeción del panel al bastidor

Un panel de acrílico arenado fue colocado para recolectar el "fouling" y determinar qué especies incrustantes caracterizaban la zona. Durante el período del ensayo no se registró fijación, depositándose en cambio sobre dichos paneles una capa apreciable de hidrocarburos y petróleo.

TABLA I  
ESQUEMAS DE PINTADO ENSAYADOS

	Esquema 1 (*)		Esquema 2 (**)	
	Capas	Espesor, $\mu\text{m}$	Capas	Espesor, $\mu\text{m}$
Imprimación anticorrosiva.....	2	40-50	2	45-50
Pintura intermedia inerte.....	1	50-55	2	125-130
Pintura de terminación.....	2	40-50	2	45-50
Total.....	5	130-155	6	215-230

(\*) Espesor previsto, 125  $\mu\text{m}$

(\*\*) Espesor previsto, 250  $\mu\text{m}$

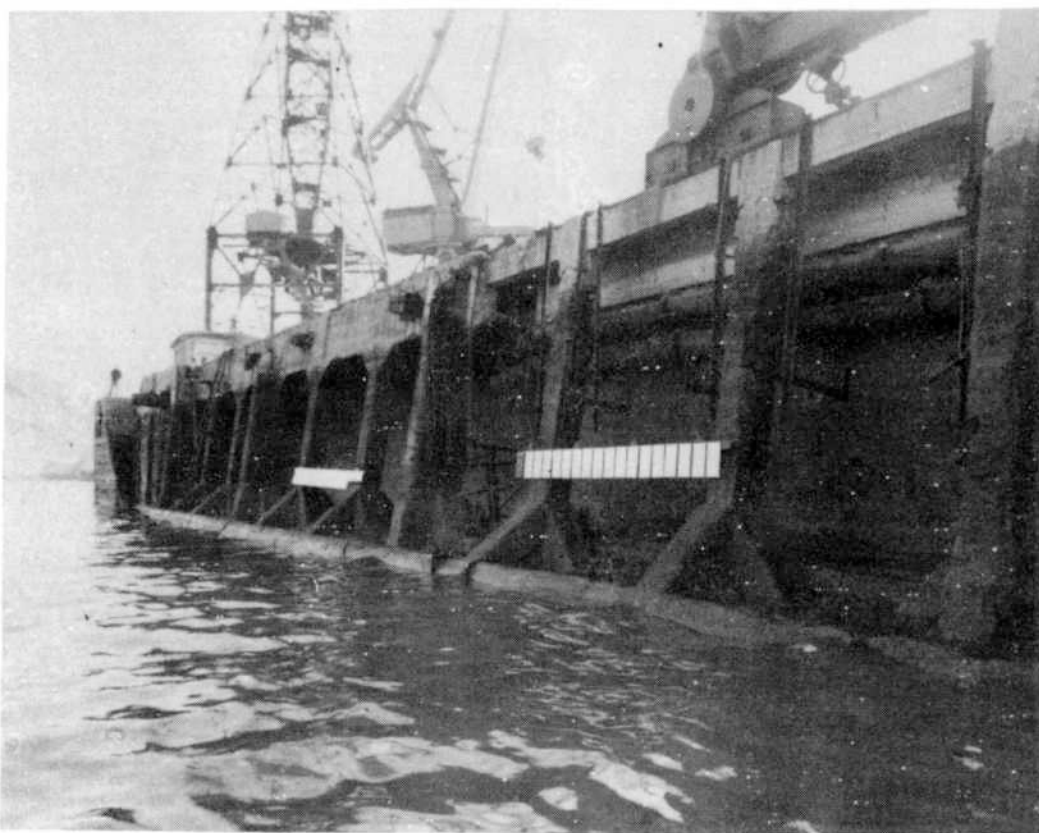


Figura 4.- Vista del lugar de emplazamiento de los bastidores, en la ría de Bilbao (España)

---

## RESULTADOS OBTENIDOS

---

### EFFECTOS DE LAS CARACTERISTICAS DEL MEDIO

En áreas de estuarios y puertos, la composición química del agua suele sufrir alteraciones debido fundamentalmente al aporte de agua dulce (de lluvia o de un río que desemboque en dicho lugar) o a la contaminación <sup>(8)</sup>.

El primer factor altera la salinidad y produce grandes fluctuaciones de la misma. Esto ocurre en la zona experimental por el aporte de agua dulce del río Nervión.

En cuanto al pH, los valores observados a lo largo del período experimental no muestran grandes variaciones, aunque se ubi-

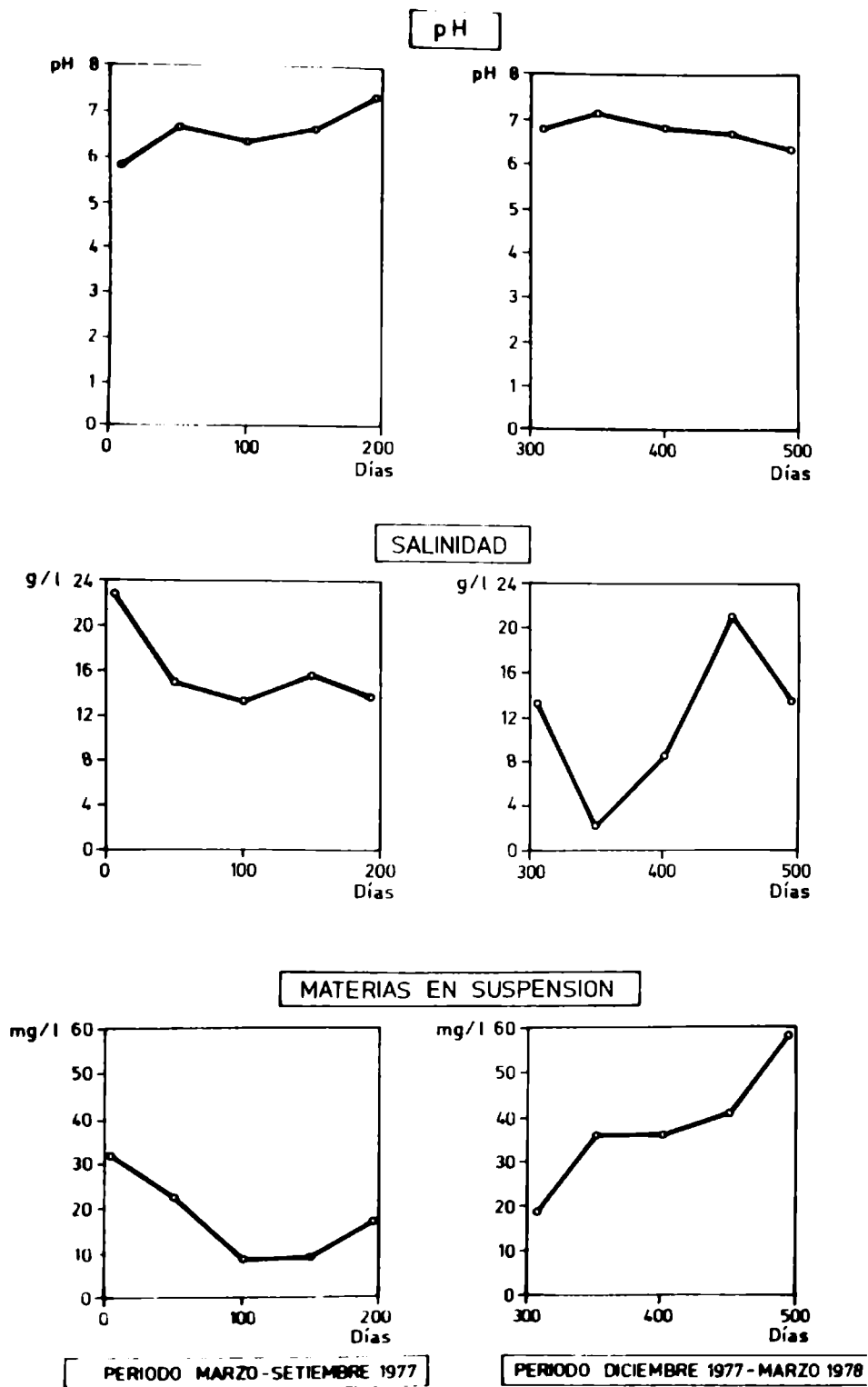


Figura 5.- Características del agua del medio experimental (ría de Bilbao)

TABLA II  
 COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS A BASE DE  
 CAUCHO CLORADO (g/100 g)

	E-10	E-20	E-30
<b>Ligante:</b>			
Caucho clorado 20 cP.....	13,8	15,7	--
Caucho clorado 10 cP.....	--	--	12,3
Parafina clorada 70 %.....	--	--	7,2
Difenilo clorado 48 %.....	7,4	7,9	4,1
<b>Pigmento:</b>			
Minio 'non setting'.....	29,0	--	--
Oxido de hierro rojo.....	8,9	2,5	6,7
Barita.....	3,6	--	6,7
Cromato de cinc A.....	--	13,6	--
Carbonato de calcio y magnesio	--	5,3	--
Silicato magnesio hidratado...	--	7,7	--
Sulfato tribásico de plomo....	--	--	13,3
Aluminio 'no leafing'.....	--	--	9,2
<b>Agente tixotrópico:</b>			
Thixatrol ST.....	0,8	1,6	1,6
<b>Disolventes y diluyentes:</b>			
Xileno.....	18,2	22,8	31,1
Aromasol H.....	18,3	22,9	7,8
PVC.....	31,0	35,0	30,0
Pigmento, %.....	41,5	19,1	35,9
Ligante, %.....	22,0	25,2	25,2
Disolventes y diluyentes, %.....	36,5	45,7	38,9
Sólidos totales, en peso, %.....	63,5	54,3	60,8
Relación resina/plastificante...	1/0,53	1/0,50	1/0,21

TABLA III

COMPOSICION DE LAS PINTURAS INTERMEDIAS Y DE TERMINACION (g/100 g)

	Pinturas intermedias		Pintura de terminación
	EI-100	EI-200	
<b>Ligante:</b>			
Caucho clorado 20 cP.....	--	--	19,5
Caucho clorado 10 cP.....	14,5	19,6	--
Parafina clorada 70 %.....	9,7	13,0	--
Difenilo clorado 48 %.....	4,9	6,7	--
Difenilo clorado 60 %.....	--	--	13,0
<b>Pigmento:</b>			
Tioxide R-CR 2.....	--	13,3	16,5
Oxido de hierro rojo.....	19,1	--	--
Barita.....	19,1	13,3	--
Negro de humo.....	--	0,2	--
Bentone 34.....	--	0,1	--
<b>Agente tixotrópico:</b>			
Bentone 34.....	1,9	--	--
Thixatrol ST.....	--	1,7	0,5
<b>Disolventes y diluyentes:</b>			
Etanol.....	0,8	--	--
Xileno.....	15,0	16,0	33,7
Aromasol H.....	15,0	16,1	16,8
PVC.....	33,0	19,0	15,0
Pigmento, %.....	38,2	26,9	16,5
Ligante, %.....	31,0	41,0	33,0
Disolventes y diluyentes.....	30,8	32,1	50,5
Sólidos totales (en peso), %.	69,2	67,9	49,5
Relación resina/plastificante	1/0,20	1/0,20	1/0,66

can dentro de la zona ácida. El pH normal de agua de mar oscila entre 8,2 y 8,3; los valores obtenidos muestran importantes desviaciones, relacionadas con la descomposición de materia orgánica y presencia de apreciables cantidades de ácido sulfhídrico provenientes del mismo proceso. En algunos casos se llega a valores de 7,0 o menores (7).

El agua de la rfa lleva además abundante cantidad de petróleo en su superficie, formándose una capa que aísla el electrolito del aire e impidiendo la oxigenación del medio. Este es un factor que reduce el desarrollo biológico en el lugar.

La falta de información sobre la cantidad de oxígeno disuelto y de ácido sulfhídrico presente, determinaciones que no se realizaron por falta de instrumental adecuado, impide confirmar si este es el motivo que ha provocado la desaparición de especies incrustantes en la zona.

Del análisis de los datos obtenidos se puede observar que el planteo realizado en la introducción del presente trabajo respecto a las condiciones que debe reunir un sistema para línea de flotación o inmersión alternada es acertado. En este caso particular el sistema deberá presentar una apreciable resistencia a los agentes químicos de naturaleza ácida, que aceleran los procesos de corrosión, y además al petróleo y sus derivados.

#### ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS DEL ENSAYO DE INMERSIÓN ALTERNADA

Los resultados obtenidos al aplicar el criterio de evaluación mencionado anteriormente se trataron estadísticamente, como ya se indicó, mediante un diseño factorial de tipo  $3 \times 5 \times 2 \times 2$ .

Las fotografías en color obtenidas a los 18 meses de ensayo fueron examinadas por dos observadores, que procedieron a calificar los diferentes defectos observados (cuarteado, ampollado y oxidación) en ambas caras del panel. El puntaje total obtenido para cada muestra se resume en los gráficos de las figuras 6 y 7.

Al no realizarse replicaciones, se tomó como estimación de la varianza del error el cuadrado medio resultante de las interacciones triples, cuádruples y quíntuples, cuya influencia en el proceso puede considerarse despreciable. Este criterio fue adoptado por haber quedado demostrado (6) que es acertado.

Aplicando las pruebas de Fisher, resultaron significativos los factores *imprimación anticorrosiva* (A), *preparación de superficies* (B), *pintura intermedia* (C) y en un plano secundario el *espesor de película* (D) y las interacciones AB (*imprimación an-*

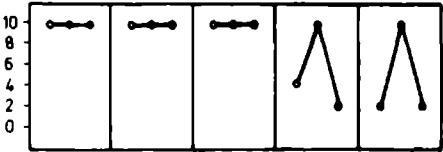
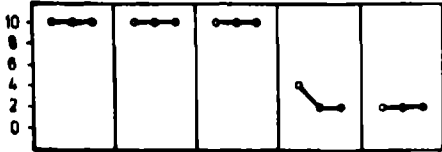
**PINTURA INTERMEDIA : CLOROCAUCHO-OXIDO FERRICO - BARITA**

**ESPESOR DEL SISTEMA · 125 μm**

**ESPESOR DEL SISTEMA 250 μm**

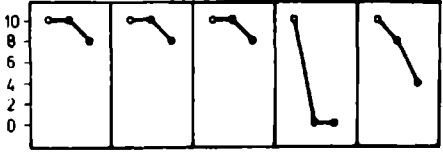
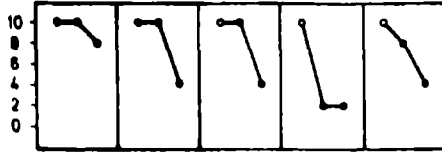
IMPRIMACION : CLOROCAUCHO - MINIO

IMPRIMACION CLOROCAUCHO - MINIO



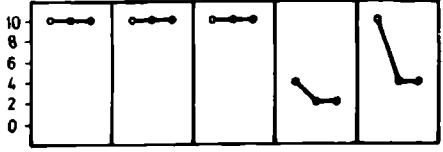
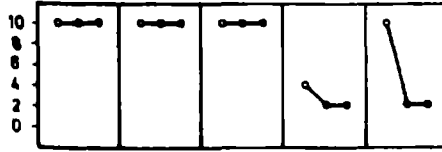
IMPRIMACION : CLOROCAUCHO - CROMATO DE CINC

IMPRIMACION : CLOROCAUCHO - CROMATO DE CINC



IMPRIMACION : SULFATO TRIBASICO DE PLOMO-ALUMINIO "NON LEAFING"

IMPRIMACION : SULFATO TRIBASICO DE PLOMO-ALUMINIO "NON LEAFING"



GRANALLADO TOTAL    GRANALLADO CORDON    CEPILLADO MECANICO    CEPILLADO MANUAL    LAVADO

GRANALLADO TOTAL    GRANALLADO CORDON    CEPILLADO MECANICO    CEPILLADO MANUAL    LAVADO

- CUARTEADO
- AMPOLLADO
- OXIDACION

Figura 6.- Resultados de los ensayos de inmersión alternada (pintura intermedia a base de caucho clorado, óxido férrico y barita)

ticorrosiva-pintura intermedia), BC (preparación de superficie-pintura intermedia) y en menor medida la interacción CD (pintura intermedia-espesor de película).

**ESTUDIO DE LOS EFECTOS PRINCIPALES**

Los resultados obtenidos para el valor de la media de los efectos principales se resumen en la tabla IV.

Por medio del método de las comparaciones de Duncan, se pu-

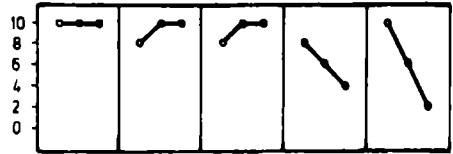
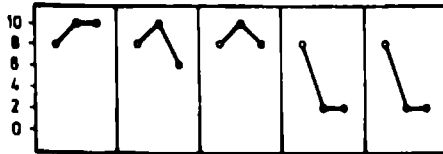
## PINTURA INTERMEDIA : CLOROCAUCHO - BIOXIDO DE TITANIO - BARITA

ESPESOR DEL SISTEMA 125  $\mu\text{m}$

ESPESOR DEL SISTEMA 250  $\mu\text{m}$

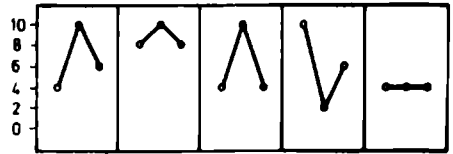
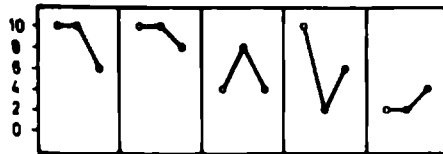
IMPRIMACION · CLOROCAUCHO - MINIO

IMPRIMACION · CLOROCAUCHO - MINIO



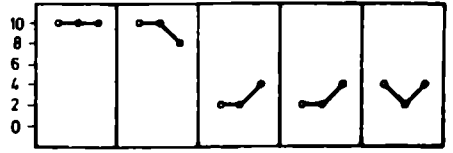
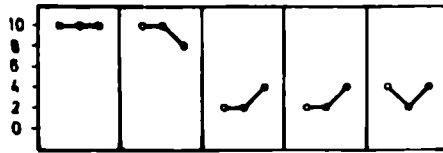
IMPRIMACION · CLOROCAUCHO - CROMATO DE CINC

IMPRIMACION · CLOROCAUCHO - CROMATO DE CINC



IMPRIMACION · SULFATO TRIBASICO DE PLOMO-ALUMINIO "NON LEAFING"

IMPRIMACION · SULFATO TRIBASICO DE PLOMO-ALUMINIO "NON LEAFING"



GRANALLADO TOTAL    GRANALLADO CORDON    CEPILLADO MECANICO    CEPILLADO MANUAL    LAVADO

GRANALLADO TOTAL    GRANALLADO CORDON    CEPILLADO MECANICO    CEPILLADO MANUAL    LAVADO

- CUARTEADO
- AMPOLLADO
- OXIDACION

Figura 7.- Resultados de los ensayos de inmersión alternada (pintura intermedia a base de caucho clorado-bióxido de titanio-barita)

do establecer como significativamente mejores los siguientes niveles de cada factor:

De los pigmentos anticorrosivos (A), el minio de plomo (a.1) es el que muestra el valor más alto de la media de los efectos principales, con respecto al cromato de cinc (a.2) y sulfato tribásico de plomo-aluminio (a.3), que le siguen en ese orden. Si en cambio la comparación se realiza de a pares, no se notan diferencias significativas entre el comportamiento del minio de plomo y del

TABLA IV  
 RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ANALISIS ESTADISTICO. MEDIA DE LOS EFECTOS PRINCIPALES

Factor	Nivel		Valor media
	Variable	Denominación	
Imprimación anticorrosiva (A)	Caucho clorado-Minio	a.1	22,50
	Caucho clorado-Cromato de cinc	a.2	21,10
	Caucho clorado-Sulfato tribásico de plomo-Aluminio	a.3	19,80
Preparación de superficie (B)	Granallado total	b.1	28,25
	Granallado cordón	b.2	28,50
	Cepillado mecánico	b.3	23,42
	Cepillado manual	b.4	12,08
	Lavado	b.5	13,42
Pintura intermedia (C)	Caucho clorado-Oxido férrico-Barita	c.1	22,57
	Caucho clorado-Bióxido de titanio-Barita	c.2	19,70
Espesor de película (D)	125 micrones	d.1	20,53
	250 micrones	d.2	21,73

cromato básico de cinc (dupla a.1-a.2). Estas diferencias, en cambio adquieren significación cuando se comparan las composiciones minio de plomo-sulfato tribásico de plomo-aluminio no leafing (a.1-a.3) y cromato de cinc-sulfato tribásico de plomo-aluminio no leafing (a.2-a.3), siendo altamente significativos los valores de comparación para los dos pigmentos de plomo.

El factor *preparación de superficies* (B) demuestra la importancia de este parámetro sobre el rendimiento del esquema protector. El *granallado total de la probeta* (b.1) y el *granallado del cordón* (b.2) muestran valores significativamente mayores al de los otros tratamientos superficiales y similar comportamiento cuando se compara entre sí el valor de sus medias. En orden de importancia le siguen el *cepillado mecánico* (b.3), el *lavado* (b.5) y el *cepillado manual* (b.4).

El estudio de la variable *pintura intermedia* (C) muestra un mejor comportamiento del intermediario *caucho clorado-óxido ferrico-barita* (c.1) respecto al formulado con *caucho clorado-bióxido de titanio-barita* (c.2), mientras que para el *espesor de película* (D) se puede deducir un mejor comportamiento para los sistemas de 250 micrones de espesor (d.2).

#### ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES

Los resultados obtenidos para las diferentes interacciones que han resultado significativas se resumen en gráficos, con el objeto de facilitar su estudio, habiéndose obtenido conclusiones interesantes respecto a la verdadera influencia de cada factor sobre los resultados.

Para la *interacción AB* (imprimación anticorrosiva-preparación de superficies) la diferencia entre pigmentos anticorrosivos existe, pero no es muy significativa para los tratamientos de superficie más eficaces, como el granallado total de la probeta o el de la zona del cordón (figura 8).

En los tres restantes tratamientos se comienzan a notar diferencias sustanciales en el comportamiento de las distintas imprimaciones anticorrosivas de acuerdo con el tipo de pigmento inhibidor utilizado. El cepillado mecánico del cordón puede considerarse un tratamiento más efectivo que el cepillado manual o el lavado, aunque incompleto desde el punto de vista de la remoción total del óxido y de la pintura quemada por efecto de la soldadura.

Como lo indican los gráficos obtenidos, en el punto b.3 la imprimación a base de minio muestra un mejor comportamiento que las otras dos, como si tuviera mayor resistencia al cambio en las condiciones de limpieza de la superficie de base. Luego le siguen el cromato de cinc y el sulfato tribásico de plomo-aluminio no leafing, respectivamente.

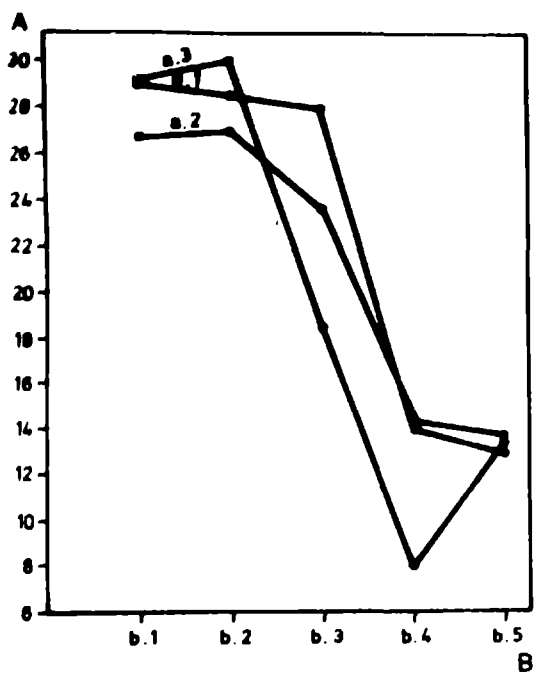


Figura 8

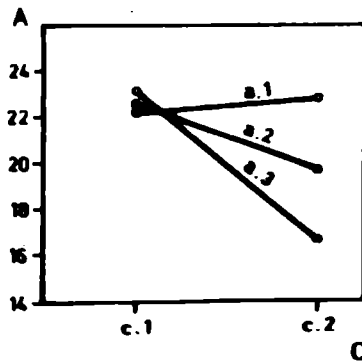


Figura 9

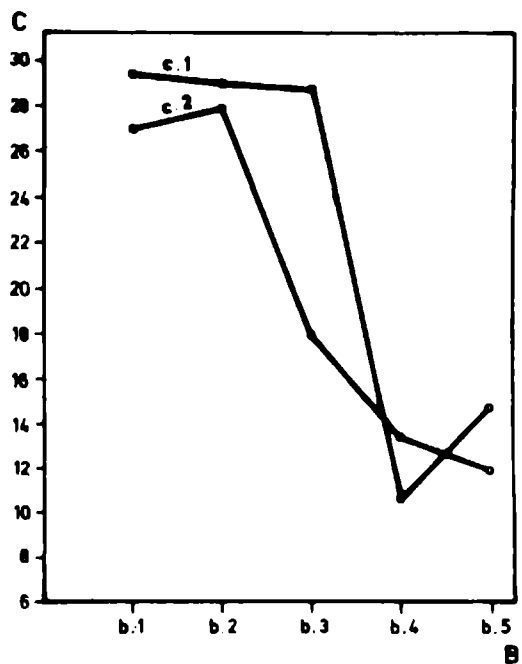


Figura 10

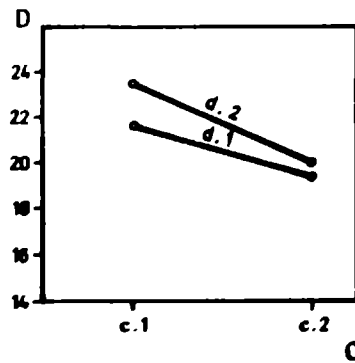


Figura 11

La ineficiencia de los otros dos tratamientos queda evidenciada por el similar comportamiento de todas las imprimaciones utilizadas, lo que indica claramente que los mismos deben ser descartados.

Como resumen del estudio realizado para la *interacción AB* se concluye que la diferencia entre pinturas anticorrosivas existe, pero pierde significación ante la gran influencia que sobre su comportamiento ejerce el grado de limpieza de la superficie de base.

En la *interacción AC* (imprimación anticorrosiva-pintura intermedia) el gráfico obtenido indica que la composición de la imprimación anticorrosiva también pierde significación frente al mismo parámetro de la pintura intermedia (figura 9) cuando el intermedio utilizado está compuesto por caucho clorado-óxido férrico-barita (c.1). Se encuentran diferencias significativas cuando el intermedio inerte está compuesto por caucho clorado-bióxido de titanio-barita (c.2), obteniéndose un mejor rendimiento para el minio de plomo (a.1), seguido por el cromato de cinc (a.2) y ubicándose en último término la pigmentación sulfato tribásico de plomo-aluminio no leafing (a.3).

El estudio de la *interacción BC* (preparación de superficie-pintura intermedia), que se presenta en el gráfico de la figura 10, indica que para los dos tratamientos de superficie de mayor calidad (granallado total y granallado del cordón), el tipo de pintura intermedia no tiene significación, ya que se obtienen valores estadísticamente similares para ambos.

La influencia comienza a notarse en el cepillado mecánico, donde la pintura intermedia a base de caucho clorado-óxido férrico-barita (c.1) muestra un comportamiento superior al de la formulada con caucho clorado-bióxido de titanio-barita (c.2), tal como puede observarse en el punto b.3.

Para los dos tratamientos restantes los resultados que se obtienen muestran que en este caso también la composición del intermedio pierde significación frente a la gran influencia que ejerce la limpieza incorrecta de la superficie.

La *interacción CD* (pintura intermedia-espesor de película) indica que a mayor espesor (c.1-d.2) mejora el resultado obtenido (figura 11). En este caso el efecto que el mencionado parámetro tiene frente al comportamiento del sistema, disminuye frente a la gran importancia que adquieren el grado de preparación de la superficie, la composición de la película intermedia y la composición de la imprimación anticorrosiva.

Lo manifestado precedentemente confirma lo que se menciona con frecuencia en la bibliografía, en el sentido de que el espesor de película del sistema es determinante del rendimiento del sistema protector sólo si el mismo ha sido aplicado sobre superficies

con un grado de limpieza adecuado y si se utilizan productos cuya resistencia sea la adecuada para las condiciones de servicio a las que estarán expuestos.

---

## CONCLUSIONES

---

1. Los resultados obtenidos con un sistema protector anticorrosivo dependen fundamentalmente del grado de preparación de la superficie metálica. Los métodos que proporcionan superficies muy limpias, como el granallado total de la probeta o el granallado de la zona del cordón, para eliminar restos de pintura quemada durante la soldadura, son netamente superiores al cepillado mecánico, alternativa que podría considerarse aceptable en aquellos casos en que no puedan ser aplicados los mencionados en primer término. Debe descartarse en cambio el cepillado manual y el lavado, por la manifiesta ineficiencia de ambos métodos.

2. La imprimación anticorrosiva de mejor comportamiento en estas experiencias es la formulada con caucho clorado-minio de plomo, siguiendo en orden de eficiencia caucho clorado-cromato de cinc y caucho clorado-sulfato tribásico de plomo-aluminio no leafing. Los resultados están relacionados también con el grado de preparación de la superficie metálica.

3. La pintura intermedia de mejor comportamiento es la formulada con caucho clorado-óxido férrico-barita, siendo significativa su influencia sobre el rendimiento del esquema protector para tratamientos de menor calidad como el cepillado mecánico. Por su composición dicha formulación es la de menor costo entre las utilizadas.

4. Un mayor espesor de película redundará en una mayor protección del sistema aplicado sólo si las superficies han sido adecuadamente preparadas y las pinturas utilizadas tienen buena resistencia al medio agresivo frente al cuál están expuestas.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- (<sup>1</sup>) Allor, W. H.- Handbook on corrosion testing and evaluation. J. Wiley & Sons, New York, 1971.

- (2) Sward, G. G. (editor).- Paint testing manual. ASTM Special Tech. Publ. 04-50000-14, Philadelphia, 1972.
- (3) Rascio, V. y Caprari, J. J.- Sistemas oleorresinosos y vinílicos para línea de flotación. Revista de Ingeniería, 17 (67), 35, 1969.
- (4) Caprari, J. J., Morcillo, M. y Feliú, S.- El estado de la superficie de acero, factor clave en el comportamiento del recubrimiento de pintura. Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (3), 45, 1979.
- (5) Caprari, J. J., Morcillo, M. y Feliú, S.- Comportamiento en agua de mar del sistema de pintura aplicado sobre soldaduras realizadas en planchas de acero imprimadas. Efecto de la preparación de superficies. Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (2), 19, 1979.
- (6) Caprari, J. J., Del Amo, B., Rodríguez Presa H. y Rascio V.- Sistemas vinílicos de alto espesor para la protección anticorrosiva de carenas de barcos. Remitido al V Congreso Internacional de corrosión marina e incrustaciones biológicas, Barcelona, 1980.
- (7) Uhlig, H.- Corrosion Handbook. J. Wiley & Sons, 1948.
- (8) Gay, P.- Some features of ship painting. J. Oil Col. Chem. Ass., 51 (4), 287, 1968.

---

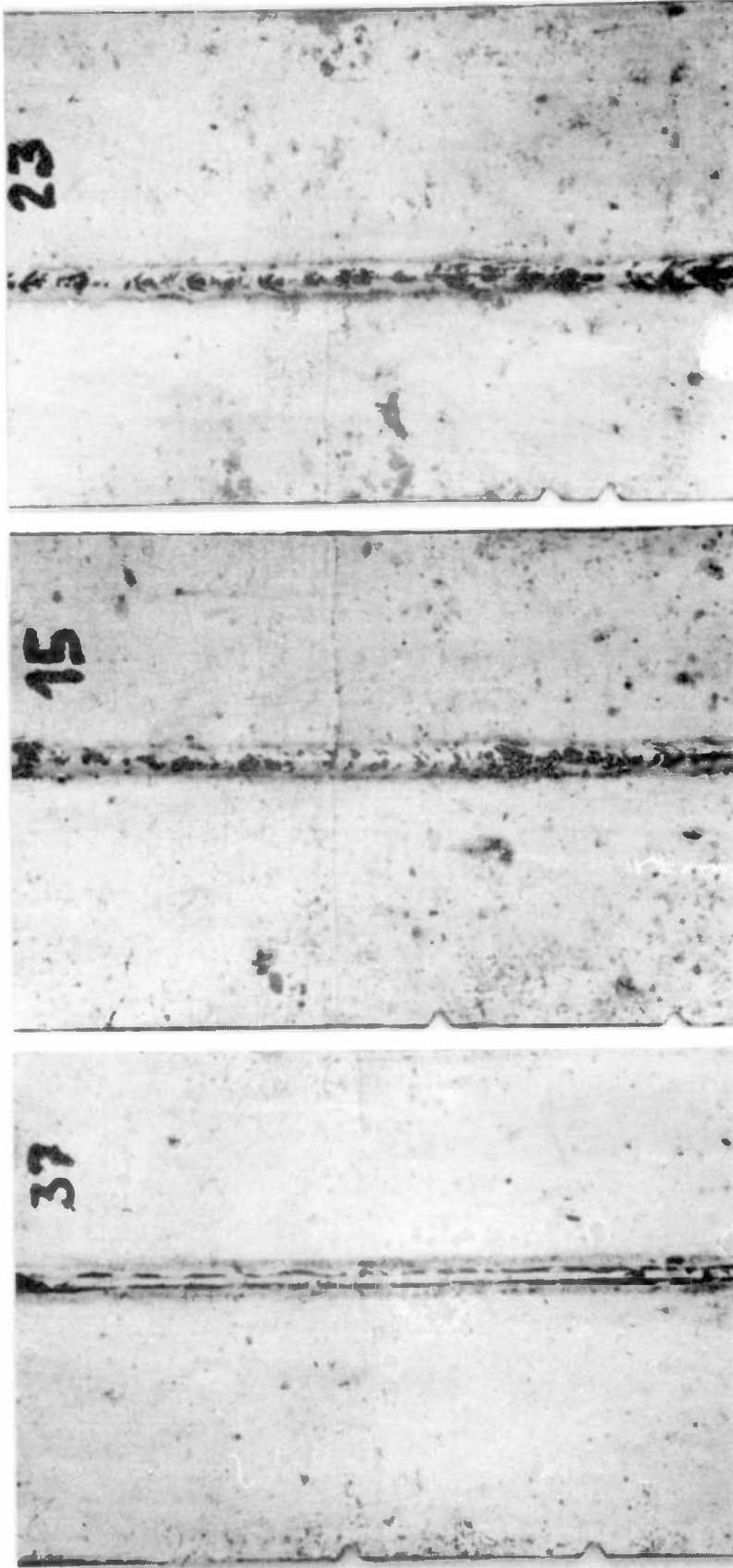
#### AGRADECIMIENTOS

---

Los autores expresan su agradecimiento a Astilleros Españoles S. A., Factoría de Sestao, por haber facilitado la chapa de acero imprimada sobre la que se han llevado a cabo los ensayos y a Industrias de Pinturas Españolas S. A. por la colaboración prestada en la fabricación de las pinturas empleadas en el presente estudio. El Ing. J. J. Caprari agradece además al Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la Argentina la Beca de Intercambio que posibilitó la estadía en España y la realización, entre otros, de este trabajo.

.

.



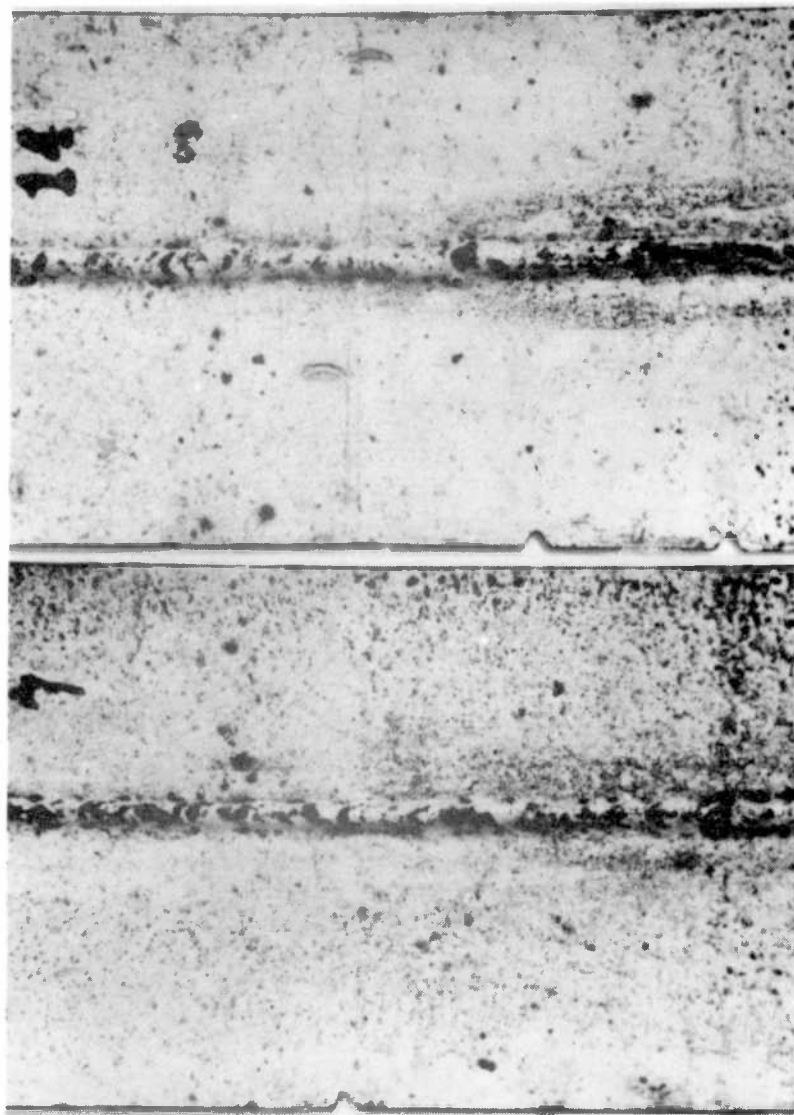
Granallado total de la probeta

Granallado zona del cordón

Cepillado mecánico zona cordón

Fig. 12.- Efecto de la preparación de la superficie (Factor B); imprimación de caucho clorado-minio de plomo; pintura intermedia de caucho clorado-óxido férrico-barita

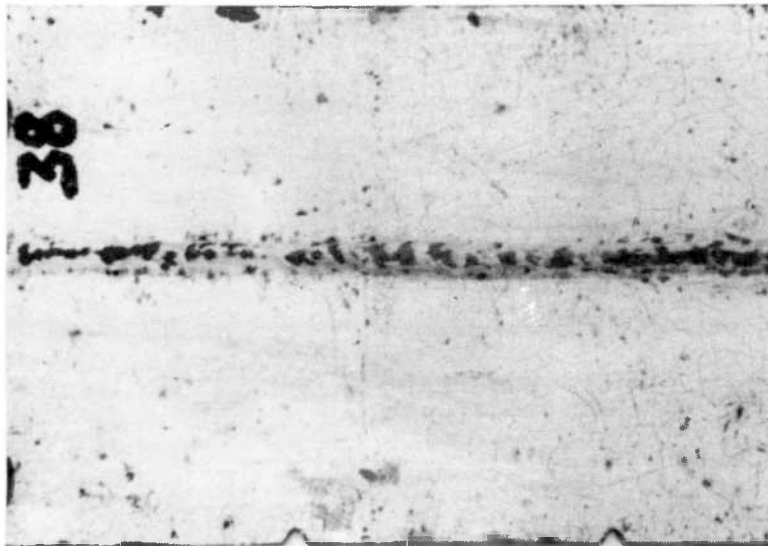




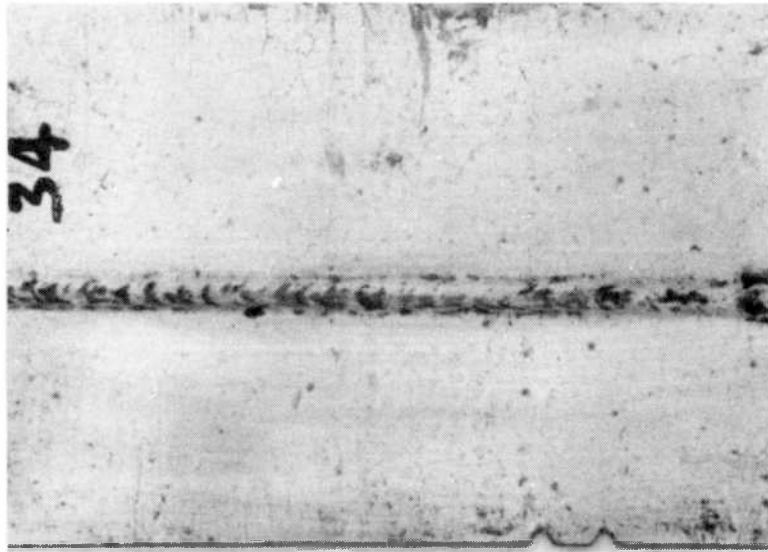
Cepillado manual zona cordón Lavado con agua y cepillo de cerda

Fig. 13.- Efecto de la preparación de la superficie de la superficie (Factor B); imprimación de caucho clorado-minio de plomo; pintura intermedia de caucho clorado-óxido férrico-barita

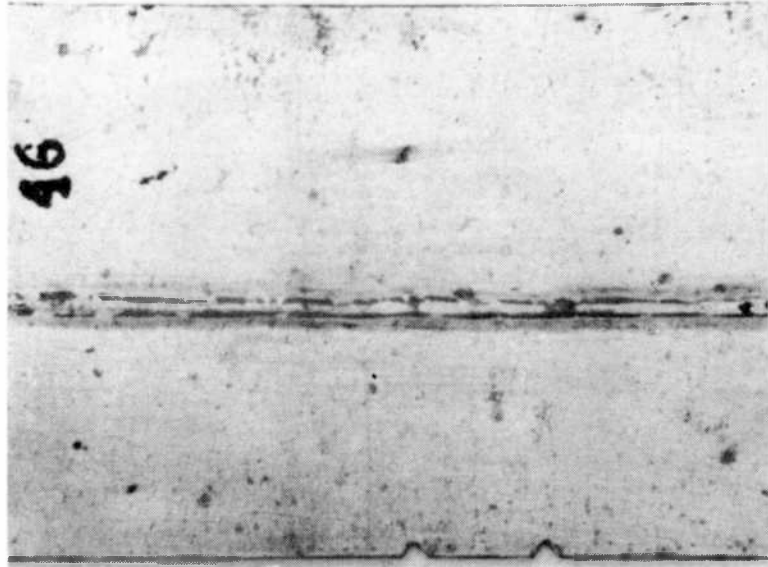




Granallado total; imprimación cau-  
cho clorado-minio de plomo



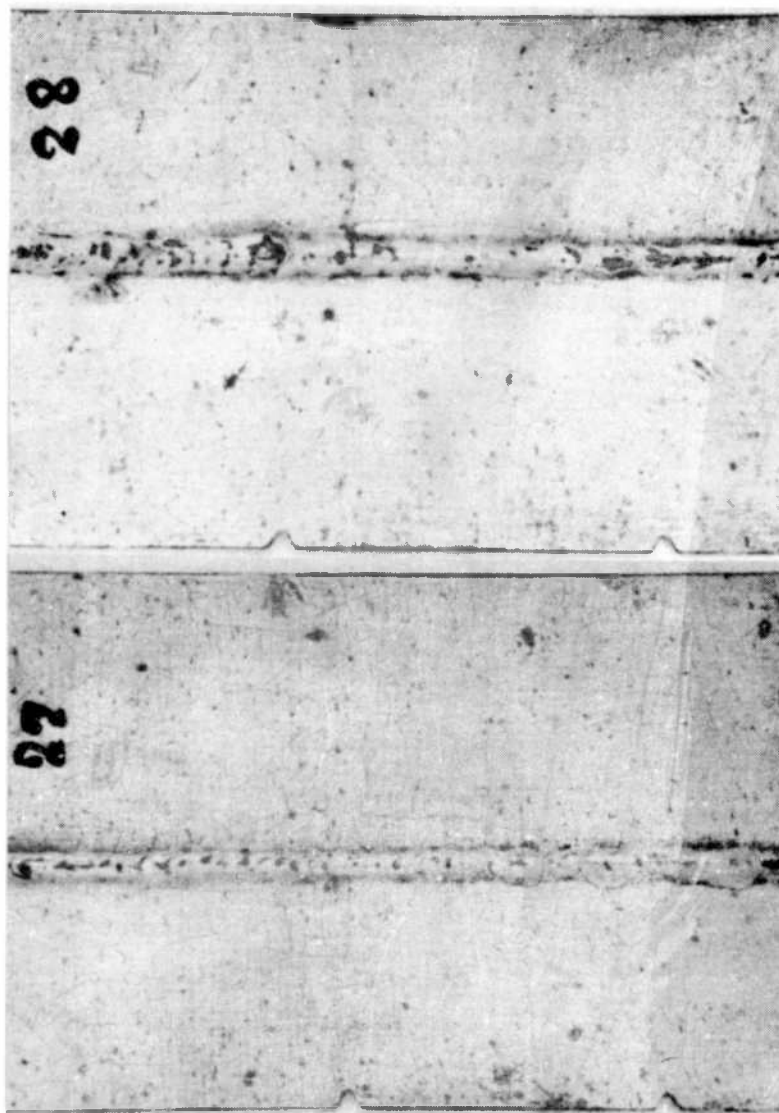
Granallado cordón; imprimación cau-  
clorado-cromato de cinc



Granallado total; imprimación cau-  
cho clorado-sulfato plomo-aluminio

Fig. 14.- Interacción AB (imprimación anticorrosiva-preparación de superficie); paneles con pintura inter-  
media de caucho clorado-óxido férrico-barita



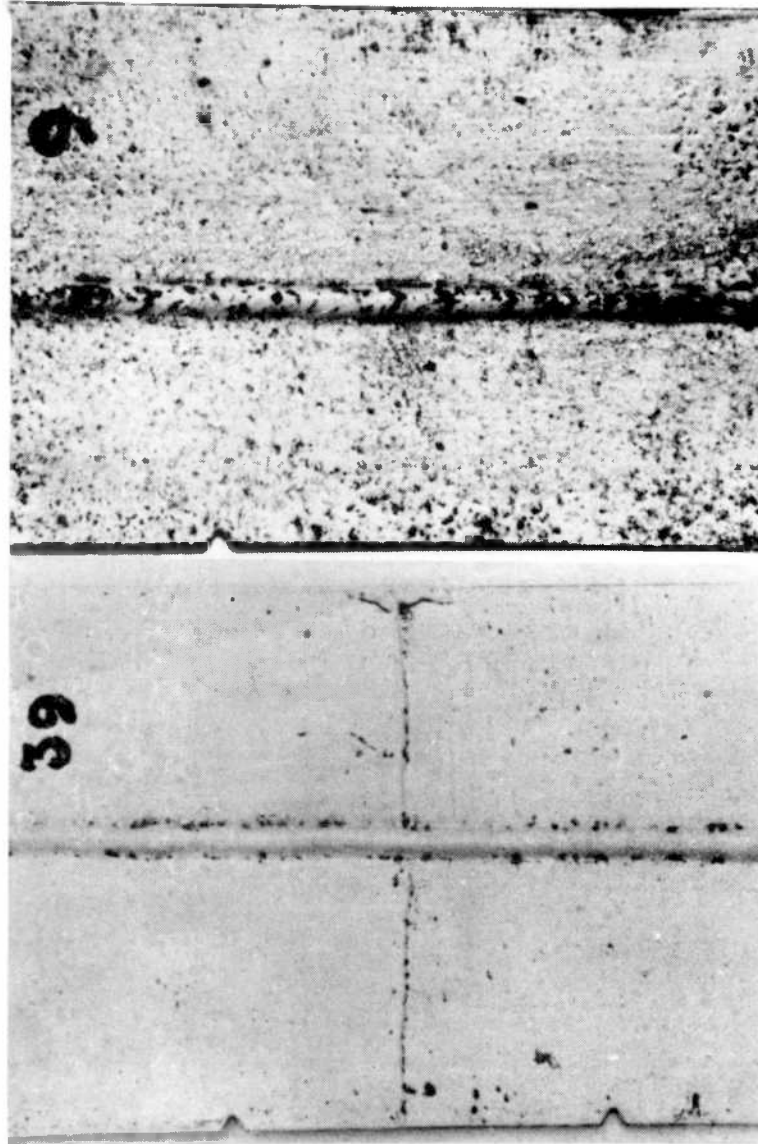


Pintura intermedia de caucho clo-  
rado-bióxido de titanio-barita

Pintura intermedia de caucho clo-  
rado-óxido férrico-barita

Fig. 15.- Interacción BC (preparación de la superficie-pintura intermedia); granallado de la zona del cordón





Imprimación de caucho clorado-croma-  
 to de cinc; granallado total (parte  
 inferior, 125  $\mu\text{m}$  y superior, 250  $\mu\text{m}$ )

Imprimación de caucho clorado-croma-  
 to de cinc; cepillado manual (parte  
 inferior, 125  $\mu\text{m}$  y superior, 250  $\mu\text{m}$ )

Interacción CD (pintura intermedia-espesor de película); pintura intermedia de caucho-  
 clorado-óxido férrico-barita



NOTA TECNICA

EVALUACION DEL COMPORTAMIENTO DE BARNICES PARA  
EXTERIOR Y DE USO MARINO DE ACUERDO CON LA NORMA IRAM 1228\*

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

- \* Trabajo realizado con el aporte económico de los organismos patrocinantes del Centro. Remitido para su publicación a la Revista "Tecnología y Gestión" (IRAM).
- \*\* Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pintura; Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.



---

## SUMMARY\*

---

At present the construction of public and private buildings includes the intense use of timber. Varnishes are employed for the exterior protection of those structures.

Varnishes are non pigmented liquid compounds obtained by dissolving a resin in an adequate medium or by chemical reaction of resins and drying oils. Applied on a surface they provide a glossy, uniform and relatively hard film.

The resistance of the film to natural weathering is related with some intrinsic factors just as the kind of wood, its humidity content, surface preparation, prime coats employed and resin used in varnish manufacture and also with the aggressive environmental conditions (light, humidity, pollution).

The preparation of new surfaces to be varnished only requires the treatment with sandpaper and a correct elimination of dust and dirt. In the case of structures or buildings in service it is necessary to remove the film completely, specially if damages as checking or cracking are observed.

The aim of this paper is to determine the quality of some samples of exterior and marine varnishes produced by the domestic industry. The requirements established by the IRAM specification 1228 were applied and some of the results were correlated with those obtained from the outdoor exposure tests under different climatic conditions (testing sites in La Plata, Gonnet and Mar del Plata). The information thus obtained about the varnishes' behaviour under several conditions of aggressiveness was completed with the results secured in Weather-Ometer Atlas Sunshine Arc.

The plates employed in these two tests were prepared with stationery cedar wood previously polished and brushed. Two different prime coats for wood were used, the first prepared with linseed oil/white spirit mixture (1/1 ratio W/W) and the other with the varnish dissolved in an adequate solvent.

The varnishes tested belong to different types: polyurethanic varnishes of two components, alkyd varnishes, alkyd modified with phenolic, silicone or polyurethanic resins.

The tests were done as laid down in the mentioned IRAM Specification and they include the determination of the aspect and gloss of the film, colour, granulations, workability, stability on the container, drying time, adhesion, elasticity and volatile substances. The above mentioned test of accelerated and natural weathering were also performed.

The best results were obtained of varnishes with polyurethanic resin in their formulation, when they are exclusively prepared with this resin as well as when this raw material acts as modifier of the quality of alkyd resins.

Besides it was established that the prime coat of better compatibility with the varnish film is that prepared with the tested sample dissolved in mineral spirits or in the solvent recommended by the manufacturer.

Flexibility tests (cylindrical and conical mandrel) do not show any correlation with the checking observed in the samples exposed to natural weathering.

The cycle employed in the accelerated aging test (Weather-Ometer) does not reproduce the failures of the outdoor exposure in different sites and so it is necessary to establish the conditions to be followed in this trial.

---

\* Caprari, J. J., Chiesa, M. J., Del Amo, B. & Ingeniero, R. D.-  
Quality evaluation of exterior and marine varnishes according  
to IRAM Specification 1228. CIDEPINT-Anales, 1980, 153-171.

---

## INTRODUCCION

---

La tendencia actual en arquitectura incluye el uso intensivo de la madera en exteriores, tanto en obras públicas como en construcciones particulares. La durabilidad y el valor estético del material utilizado están en relación directa con su calidad. Estas maderas (cedro, raulí, etc.) no se pintan sino que se protegen con películas transparentes (barnices).

Un barniz se puede definir como un compuesto líquido no pigmentado, que al ser aplicado proporciona una película uniforme y que seca al aire, dando una superficie lisa, brillante y relativamente dura <sup>(1)</sup>. En nuestro país, la norma IRAM 1228 <sup>(2)</sup> establece las características de calidad a las que deben ajustarse los barnices de acabado brillante, semimate y mate, para interiores y exteriores.

De acuerdo con la citada norma, los barnices para exteriores y de uso marino (objeto principal de este estudio), "pueden ser elaborados con resinas fenólicas, alquídicas o poliuretánicas, de acuerdo con las exigencias de brillo, elasticidad, rápido tiempo de secado, dureza de película y resistencia a la intemperie".

Sobre la resistencia a la intemperie del barniz influyen factores intrínsecos del sistema, tales como la especie de madera, su contenido de humedad (grado de estacionamiento), la preparación de la superficie, el tipo de imprimación y la composición del barniz, y otros exteriores tales como las características de agresividad del medio (luz, humedad, etc.).

Las propiedades físicas de la madera dependen de la estación del año en que se la obtiene <sup>(3)</sup>. Su densidad es menor para las especies cortadas en primavera, produciéndose en este caso, durante la operación de fabricación de la tabla, una mayor compactación de la fibra. El mojado o la absorción posterior de humedad causa un apreciable cambio de volumen y si se barniza en esas condiciones puede producirse el desprendimiento de la película <sup>(4)</sup>.

La preparación de superficies nuevas a barnizar sólo requiere un lijado suave y la correcta limpieza del polvo y de la suciedad acumulados. En construcciones en servicio que se deban repintar el tratamiento dependerá del estado del revestimiento existente, debiéndose eliminar el mismo por completo si presenta desprendimiento o si se quiere cambiar el tipo de barniz protector.

Es importante la relación existente entre la composición del barniz y los factores responsables de su alteración, prove-

nientes del medio ambiente, en especial la radiación solar. Esta provoca aumento de la temperatura y es catalizadora de reacciones indeseables de los componentes del ligante entre sí y de estos con los contaminantes presentes en la atmósfera.

La fracción Infrarroja del espectro produce aumento de temperatura en la superficie barnizada, mientras que la fracción visible no provoca alteraciones, ya que su nivel energético es inferior al necesario para que comiencen las reacciones de descomposición (5).

Para que las mismas se produzcan, la radiación incidente debe tener nivel energético mayor que la energía de enlace existente entre los átomos de la cadena. En las uniones presentes en los polímeros utilizados como ligantes, la misma tiene valores comprendidos entre 60 y 120 kcal/mol, razón por la cuál sólo son afectadas por la fracción ultravioleta del espectro (200-400 nm), que posee energía suficiente para provocar rotura en la molécula de los aceites que se utilizan en la elaboración de alguno de los tipos de barnices mencionados (6).

Las reacciones que se producen son procesos de isomerización y de combinación entre dobles ligaduras, especialmente en grupos conjugados, formándose compuestos complejos de estructura cíclica (7).

Además, las impurezas que contiene la película y que provienen del proceso de polimerización (constituidas por trazas de peróxidos, radicales libres residuales o productos de oxidación) se transforman por esta radiación en radicales iniciadores de la degradación o actúan simplemente transfiriendo energía a otros grupos que desencadenan reacciones secundarias de descomposición (5).

La fracción ultravioleta también provoca reacciones entre los componentes de la madera protegida por películas transparentes, alterándose la estructura celular en la capa superior. Queda así afectada la interfase película/sustrato, con pérdida de adhesión y posterior desprendimiento de la película (3).

Efectos no menos importantes producen las fluctuaciones de temperatura en ciclos día-noche y lluvia-sol (estos últimos menos frecuentes), que dan lugar a importantes variaciones mecánicas y volumétricas del sustrato, afectando la película. Esto se manifiesta por la aparición de cuarteado en esta última, si la elasticidad del sistema no es adecuada.

El agua de lluvia lava la superficie barnizada, eliminando los contaminantes atmosféricos y reduciendo al mínimo su acción perjudicial. En cambio el rocío depositado sobre ella los disuelve y facilita su acceso a la interfase madera/película de barniz, ya sea a través de los poros del "film" o de las grietas

correspondientes al cuarteado de la película, si el revestimiento está afectado, acelerándose así el deterioro.

El presente trabajo está destinado a evaluar la calidad actual de los barnices para exterior y uso marino producidos por la industria nacional. Para ello se han aplicado los requisitos exigidos por la norma IRAM 1228, y tratando de correlacionar algunos de los resultados obtenidos con los provenientes de ensayos de intemperie en tres estaciones de diferentes condiciones climáticas.

Como resultado de la tarea realizada surge la necesidad de revisión de algunos valores establecidos por la citada norma de tal manera de asegurar al usuario un instrumento lo más idóneo posible para el juzgamiento de los productos que adquiere. Este es, en última instancia, el objetivo de los comités y subcomités de normalización que actúan dentro del IRAM.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

Los paneles de ensayo al exterior fueron expuestos en tres zonas diferentes de la provincia de Buenos Aires: Manuel B. Gonnert (zona rural), La Plata (zona semi-industrial) y Mar del Plata (zona marítima).

Se empleó como material para la construcción de los mismos madera de cedro, con un contenido de humedad de 17 por ciento, lo que indica un período previo de estacionamiento adecuado. Con dicha madera se prepararon tanto los citados paneles para intemperie como los que se emplearon en el ensayo de envejecimiento acelerado, de acuerdo con lo indicado en la norma IRAM 1228.

La superficie fue cepillada y posteriormente lijada a máquina con abrasivo para madera 1/2-40, hasta obtener un sustrato liso y libre de imperfecciones. Los nudos y los pequeños agujeros fueron sellados con tapaporos antes de aplicar la mano de imprimación.

Las muestras fueron adquiridas directamente en el comercio local y se identificaron con las letras A a G. Corresponden a los siguientes tipos de barniz:

- A Alquídico con poliuretano
- B Alquídico con poliuretano
- C Poliuretánico (doble envase)
- D Alquídico
- E Alquídico con siliconas
- F Alquídico-fenólico (uso marino)

TABLA I

VARIACION PORCENTUAL DE BRILLO ( $\Delta B$ ) Y CUARTEADO DE LOS BARRICES COMERCIALES

Barniz	Imprimación	La Plata		Exposición a la intemperie 12 meses en M. B. Gomet		Mar del Plata		Envejecimiento acelerado en Weather-Ometer Atlas	
		$\Delta B$ (%)	Cuarteado (10X)	$\Delta B$ (%)	Cuarteado (10X)	$\Delta B$ (%)	Cuarteado (10X)	$\Delta B$ (%)	Cuarteado (10X)
A	IMP-1	66,9	---	64,5	---	43,3	---	38,0	D-6
	IMP-2	64,2	---	61,3	---	42,2	---	30,9	A-4
B	IMP-1	58,6	---	59,8	---	42,7	---	38,9	I-10
	IMP-2	56,5	---	54,8	---	38,9	---	38,1	O-10
C	IMP-1	36,7	---	40,4	---	29,8	---	38,8	B-6
	IMP-2	33,9	---	33,7	---	30,0	---	36,4	C-2
D	IMP-1	61,0	K-6	66,7	K-8	49,6	K-10	60,9	E-10
	IMP-2	55,8	K-2	48,7	J-2	42,6	F-8	36,3	E-10
E	IMP-1	73,4	L-8	58,5	K-10	83,5	J-10	59,9	E-10
	IMP-2	54,3	K-8	53,4	K-8	80,3	F-10	41,2	E-8
F	IMP-1	82,5	I-10	60,9	I-10	69,8	I-10	72,2	E-10
	IMP-2	69,2	I-10	54,8	I-10	62,1	I-10	57,7	D-10
G	IMP-1	74,6	J-10	61,6	M-10	62,2	L-10	53,8	H-10
	IMP-2	71,0	J-10	47,4	M-10	56,0	F-10	48,3	E-10

## G Alquídico-fenólico (uso marino)

Se emplearon dos imprimaciones: la muestra IMP-1, constituida por aceite de linaza doble cocido diluido con aguarrás mineral (1/1) y la IMP-2, preparada en cada caso con el barniz en estudio diluido con aguarrás mineral (1/1).

En el caso del producto C, por tratarse de un barniz poliuretánico de doble envase, la imprimación se preparó mezclando el barniz con el diluyente indicado por el fabricante (también en proporción 1/1), ya que la resina es incompatible con el aguarrás mineral.

Se aplicó luego una mano de cada imprimación, completándose el esquema con tres manos del barniz en ensayo, hasta totalizar 50-60 micrones de espesor y con un tiempo de secado entre manos de 24 horas.

Los ensayos se realizaron de acuerdo con lo especificado en la norma IRAM 1228 (2), que son fácilmente reproducibles por la mayoría de los laboratorios de control de calidad y se completaron con algunas determinaciones adicionales según especificaciones extranjeras.

En la exposición a la intemperie y envejecimiento acelerado se propone una evaluación numérica para determinar los valores límite de brillo. Dicha propuesta deriva de la norma IRAM 1023 (8) y está destinada a mejorar la calificación que se indica en el punto G-21 de dicha norma.

Se realizaron comparativamente ensayos de elasticidad y flexibilidad, según lo indicado en la norma IRAM 1109, Método B-V (9) doblado sobre mandril cónico según ASTM D-522/60 (10) y embutición Erichsen, según DIN 53 156 (11), correlacionando los resultados con los obtenidos en servicio.

Por último, y en lo relativo a los ensayos de laboratorio, la viscosidad se evaluó por medio de viscosímetro de burbuja Gardner 1963 y el color mediante la escala Gardner 1963. En este último caso se reemplazó el método indicado en IRAM 1228, G-4/5.

---

## DISCUSION DE RESULTADOS

---

### ENSAYO DE EXPOSICION A LA INTEMPERIE Y DE ENVEJECIMIENTO ACCELERADO

Los resultados obtenidos se indican en la tabla I. Se ha calculado la variación de brillo porcentual de cada muestra al fi-

nal del ensayo, aplicando la fórmula:

$$\Delta B \% = \frac{BI - BF}{BI} \cdot 100$$

donde:  $\Delta B$  = variación porcentual relativa de brillo  
BI = brillo inicial  
BF = brillo final

Se obtiene así una variación relativa de brillo con respecto al valor original de este parámetro y que indica la pérdida sufrida por la película en relación con sus características iniciales. Aplicando este criterio a los valores límite que establece la Norma IRAM 1228, el máximo permitido para  $\Delta B$  es de cincuenta por ciento al cabo de 12 meses de exposición a la intemperie.

En la tabla mencionada se indica además el tipo de cuarteado observado y su intensidad. La clasificación se hizo en base a una escala propuesta oportunamente <sup>(12)</sup> y actualmente normalizada <sup>(8)</sup>.

Establecidos estos dos criterios básicos de evaluación se puede observar que satisfacen las exigencias del ensayo de exposición al exterior (12 meses) sin presentar cuarteado, las muestras A y B (alquídicas con poliuretano, figura 1) y C (poliuretano doble envase, figura 2) en las tres zonas de experimentación. Para las dos primeras la variación relativa de brillo tiene valor aceptable sólo en Mar del Plata, siendo mayor en las otras dos zonas. El barniz poliuretánico de doble envase tuvo un comportamiento que es similar y que puede estimarse como satisfactorio ( $\Delta B$  varía entre 29,8 y 40,4 por ciento) en las tres ubicaciones geográficas.

Las muestras restantes presentan pérdida de brillo variable, con mucho cuarteado del "film". Este deterioro es importante en los barnices F y G, productos definidos por sus fabricantes como de uso marino, término este que corresponde a productos con características de alta resistencia a la intemperie y al agua (figura 3).

No se han podido obtener conclusiones definitivas sobre la influencia de las condiciones climáticas de la estación de ensayo. Los resultados logrados indican una mayor pérdida de brillo, para las muestras A, B y C, que se han mantenido sin cuarteado en la exposición en La Plata y Gonnet, sobre ambas imprimaciones.

Las diferencias se pueden apreciar cuando se estudian dichos valores para las dos imprimaciones utilizadas. La pérdida de brillo y el cuarteado son siempre menores en aquellas probetas imprimadas con la muestra IMP-1 (aceite de linaza doble cocido-aguarrás mineral 1/1).

No hay correlación entre los resultados obtenidos en la exposición a la intemperie y en el envejecimiento acelerado. La variación relativa de brillo es menor para el primer caso, y se observa cuarteado en los paneles de Weather-Ometer correspondientes a las muestras A, B y C, que no habían presentado ese defecto a la intemperie. El tipo e intensidad de los defectos mencionados, en el resto de las muestras, es diferente para ambos métodos.

Esto muestra una vez más la necesidad de estudiar ciclos particulares de envejecimiento acelerado, para poder predecir mediante este procedimiento, la resistencia a la intemperie de ciertos productos.

El envejecimiento acelerado resulta de la exposición de un material a la luz, calor y lluvia, en condiciones de laboratorio controladas. Su propósito es acelerar el deterioro por acción de la radiación ultravioleta, cuya intensidad y composición corresponde a la que normalmente se encuentra al mediodía en ambientes naturales. Esta radiación actúa en períodos de 18 horas en forma continuada en el Weather-Ometer Sunshine Arc XW utilizado, mientras que a la intemperie puede abarcar lapsos muy variables, desde muy amplios (verano) hasta muy breves (invierno).

Los agentes agresivos mencionados actúan conjuntamente y en las condiciones ya mencionadas, por lo que no es posible esperar que se puedan reproducir con exactitud las variaciones meteorológicas que se encuentran en las diferentes estaciones de ensayo y por lo tanto lograr similitud en los defectos que aparecen en el "film". Sólo se puede determinar qué productos son los de mejor comportamiento relativo en muestras ensayadas simultáneamente.

No se ha estudiado hasta el momento en forma exhaustiva para este ensayo de envejecimiento acelerado cuál es la influencia que el alto nivel de radiación puede tener sobre la superficie de base, esto es la madera. Kalmis (3) ha determinado que por acción de la radiación solar, la madera pierde grupos metoxilo y lignina, con un incremento paralelo de la acidez superficial por evolución a formaldehído y metanol. Esta degradación ablandaría el sustrato provocando la consiguiente pérdida de adherencia y deterioro de la película de barniz. Este proceso es particularmente importante en lugares donde hay defectos estructurales (nudos), por producirse allí cambios dimensionales apreciables.

#### ENSAYOS DE ELASTICIDAD Y FLEXIBILIDAD

No se ha observado correlación de los métodos empleados entre sí y con el cuarteado que se produce a la intemperie o como consecuencia del envejecimiento acelerado. Los diferentes barnices ensayados según Norma IRAM 1109 o con el mandril cónico (ASTM D-522-60) no cuarteán en las condiciones experimentales de los mismos.

TABLA II  
 RESULTADO DE LOS ENSAYOS DE LABORATORIO DE LOS BARNICES COMERCIALES

Muestra	A	B	C	D	E	F	G
Color, Escala Gardner.....	14	17	3	13	10	> 18	12-13
Materia no volátil, %.....	50	56	33	66	52	58	66
Viscosidad Gardner.....	M	M	A	Q	L	H	F
Viscosidad en Stokes.....	3,20	3,20	0,50	4,35	3,00	2,00	1,40
Tiempo de secado:							
a) Tacto (min).....	30	30	35	30	30	30	60
b) Duro (horas).....	1	1	3	2	2	2	3
Formación de costra (es- tabilidad, 24 horas)....	No	Sí	No	Sí	No	Sí	No

En la resistencia a la embutición (DIN 53 156) no se observaron diferencias apreciables por variación de espesor, ya que se han obtenido resultados similares para 50 y 75 micrones. Han sufrido cuarteado las muestras A (75 micrones) y C (50 y 75 micrones), que no presentan este defecto al exterior, mientras que la muestra F, en la que se observa mucho cuarteado y desprendimiento en servicio, ello ocurre sólo para espesores de 75 micrones.

La flexibilidad, determinada como lo establecen las especificaciones, no depende sólo de las características de la película sino que tiene también relación con la adhesión de la misma al sustrato.

El soporte que se emplea normalmente en este ensayo es chapa de hojalata. Con el mandril se efectúa un alargamiento brusco de la película (IRAM) o progresivo (ASTM), pero no se reproducen las condiciones que provoca la inestabilidad dimensional de la madera como consecuencia de variaciones importantes en el contenido de humedad (pasaje de agua a través de los poros o por daños en la película) y que pueden involucrar simultáneamente cambios de tipo radial, tangencial o de volumen.

#### ENSAYOS DE LABORATORIO

Dentro de los ensayos que se indican en la norma IRAM 1228, los de aspecto, condiciones de trabajo, brillo y granulaciones son satisfechos por la totalidad de las muestras estudiadas.

Mediante el ensayo de color (Escala Gardner 1963) se evalúa no sólo el color del producto sino también el color que la imprimación proporciona a la superficie barnizada.

En general, la imprimación constituida por el barniz en examen diluido en un disolvente adecuado (relación 1/1) no altera el color de la superficie de base. Los paneles pretratados con la muestra IMP-1 oscurecen como consecuencia del color del aceite de linaza utilizado (fig. 4 y 5, parte inferior), lo que afecta la capacidad decorativa del sistema aplicado.

El contenido de materias volátiles es importante, ya que los sólidos fijos determinan el espesor final de la película de barniz. Solamente la muestra C (poliuretano, doble envase) presenta un valor por debajo de los límites establecidos establecidos en la norma, lo que se debe a que los productos de este tipo se elaboran con menor contenido de sólidos por la baja solubilidad de la resina. Esto significa que en la práctica se deberá aplicar mayor cantidad de manos del producto para conseguir el espesor adecuado (40-50 micrones).

Se debe hacer notar que el complemento endurecedor de

este producto presenta poca estabilidad en el envase (alteración del polilisocianato por acción de la humedad en reacción progresiva), lo que se traduce en espesamiento, pudiendo llegarse al endurecimiento total, que lo inutiliza por completo. Este hecho debe ser tenido en cuenta por los usuarios de este producto.

El ensayo de formación de costra da una medida de la estabilidad en el envase de los barnices. El ensayo consiste en colocar 170 ml del barniz en estudio en un vaso de precipitado tapado con vidrio de reloj; con ello se asegura que siempre quede aire en contacto con la superficie libre del barniz. Hess (13) indica que la formación de película puede constituir el primer paso hacia la gelificación, ya que la misma se puede presentar inicialmente como una capa monomolecular, delgada, que se va espesando, hasta que en un determinado momento toda la masa adquiere dicha característica.

Los barnices son soluciones coloidales. La estabilidad de las mismas depende de la solubilidad que tengan los respectivos ligantes (aceites, resinas, etc.) en los disolventes empleados. Cuanto más complejo es lo relativo a composición es el barniz, tanto más factible es que se produzca algún tipo de alteración. Este aspecto está íntimamente relacionado con la adecuada selección de los disolventes y de los ligantes empleados en su elaboración.

Los resultados obtenidos indican que tienen menor estabilidad los productos comerciales correspondientes a las muestras B (alquídica con poliuretano), D (alquídica) y F (alquídica-fenólica, uso marino), que forman película a las 24 horas.

Los valores de tiempo de secado exigidos por la norma IRAM para barnices del tipo de los ensayados, se considera que son demasiado altos (tacto, 3-4 horas, duro, 8-16 horas). En ambientes de alta humedad y aplicando productos que cumplieran con los valores máximos indicados, el secado podría tener lugar en presencia de agua de condensación que, al depositarse sobre la película produciría "blanqueado" de la misma.

Este defecto ha sido observado con frecuencia por distintos investigadores. Wornum (14) ha establecido que puede ocurrir por cambios en la estructura de la película sometida a esas condiciones.

Todas las muestras ensayadas tienen valores muy por debajo de lo establecido en la norma IRAM 1228 (tacto, 30-35 minutos, duro 1-3 horas) por lo que una modificación de la misma en el sentido apuntado no significaría inconveniente alguno para la elaboración industrial de estos productos.

---

## CONCLUSIONES

---

1. Los mejores resultados se obtuvieron con los barnices que contienen resina poliuretánica en su composición, ya sea elaborados exclusivamente en base a dicha materia prima o actuando como modificador de resinas alquídicas.

2. La imprimación de mejor resultado en la compuesta por partes iguales del barniz en examen en aguarrás mineral o en el disolvente particular aconsejado por el fabricante. Para proteger la madera en obra debe desecharse el uso de aceite de linaza, reemplazándolo por una mano de imprimación a base de barniz-aguarrás (1/1) y una mano de barniz. El esquema se completará una vez que se eliminen los factores que puedan deteriorar la película, durante la etapa de realización de la obra.

3. Deben reducirse los valores máximos de tiempo de secado que establece la Norma IRAM 1228 para los barnices para uso exterior y de tipo marino. Se estima que los mismos son altos para las condiciones climáticas existentes en algunas zonas del país, lo que puede actuar en detrimento de las propiedades protectoras del producto, principalmente durante la etapa de formación de la película.

4. El ciclo utilizado en los ensayos de envejecimiento acelerado no reproduce las condiciones de exposición al exterior y los resultados obtenidos no son concordantes. Deberá estudiarse la posibilidad de modificarlo con el objeto de regular los factores de deterioro que actúan sobre la superficie barnizada, tanto en intensidad como en tiempo.

5. Los resultados de los ensayos de flexibilidad no muestran correlación con el cuarteado que se observa en la exposición al exterior. En los mismos no tiene lugar la totalidad de los cambios dimensionales que ocurren en la madera barnizada como consecuencia de las variaciones de su contenido de humedad o de factores atmosféricos.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- (1) Matiello J. J.- Protective and decorative coatings, Vol. III, J. Wiley & Sons, N. Y., 1943.
- (2) Norma IRAM 1228.- Barnices. Buenos Aires, 1971.

- (3) Kalmins, M. A.- Surface characteristics of wood as they affect durability of finishes. Forest Research Paper, FPL 57.
- (4) Schurr, G. G.- Exterior house paints. Fed. Series of Coatings Technology (Ed. by W. H. Madson).
- (5) Ammar, C. et Longuet, M.- Liants résineux; durabilité, simulation de l'action solaire. Matériaux et Constructions, 9 (50), 119-127, 1976.
- (6) Bruylants, P.- Traité de Chimie Organique. Dunod, Paris, 1962.
- (7) Carleton, E. and Wells, A.- The chemical action of ultraviolet rays. Reinhold Publishing Co., N. Y., 1941.
- (8) Norma IRAM 1023.- Método de ensayo a la intemperie. Buenos Aires, 1969.
- (9) Norma IRAM 1109.- Métodos generales (B-V). Buenos Aires, 1973.
- (10) Norma ASTM D-522/60.- Elongation of attached organic coatings with conical mandrel apparatus. Buenos Aires, 1973.
- (11) Norma DIN 53 156.- Ensayo de Embutición según Erichsen, 1971.
- (12) Rascio, V.- Escala de cuarteado y agrietado de películas de pinturas y barnices. LEMIT, serie II, n° 109, 1967.
- (13) Hess, M.- Defectos de capas de pinturas (causas y remedios). Ed. Blume, Madrid, 1975.
- (14) Wornum, W. E.- Coloidal behaviour. J. Oil Col. Chem. Assoc., 17 (4), 132, 1934.

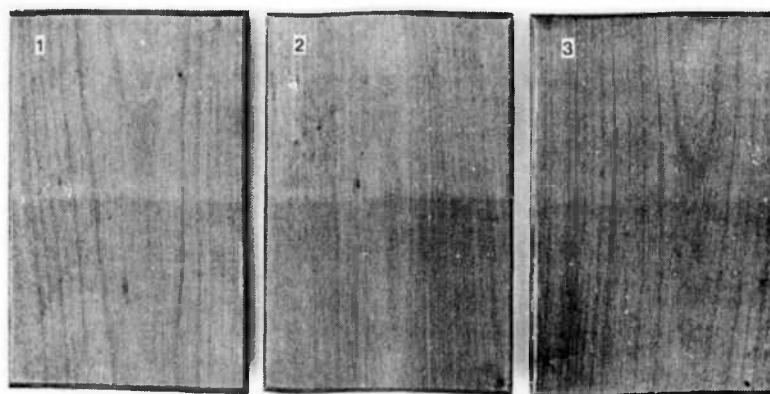


Fig. 1.- Muestra A, barniz alquídico con poliuretano, expuesto 12 meses en La Plata (1), Gonnet (2) y Mar del Plata (3)

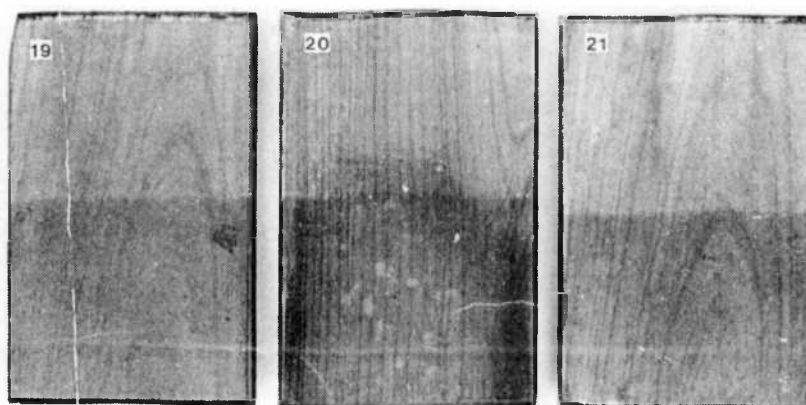


Fig. 2.- Muestra C, barniz poliuretánico de dos componentes, expuesto 12 meses en La Plata (19), Gonnet (20) y Mar del Plata (21)

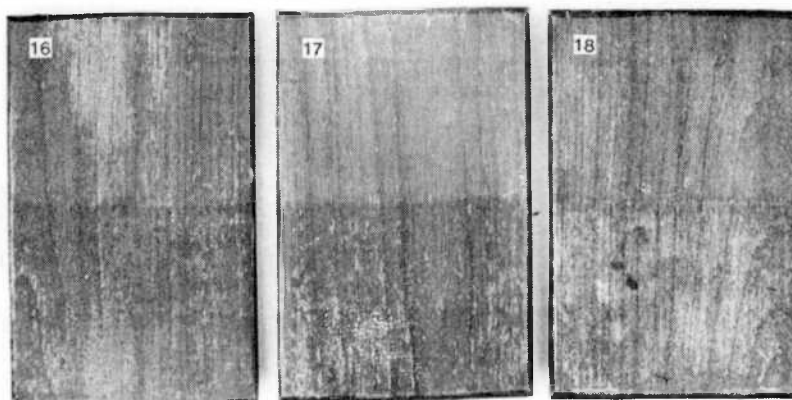


Fig. 3.- Barniz F, tipo "uso marino", expuesto 12 meses en La Plata (16), Gonnet (17) y Mar del Plata (18)



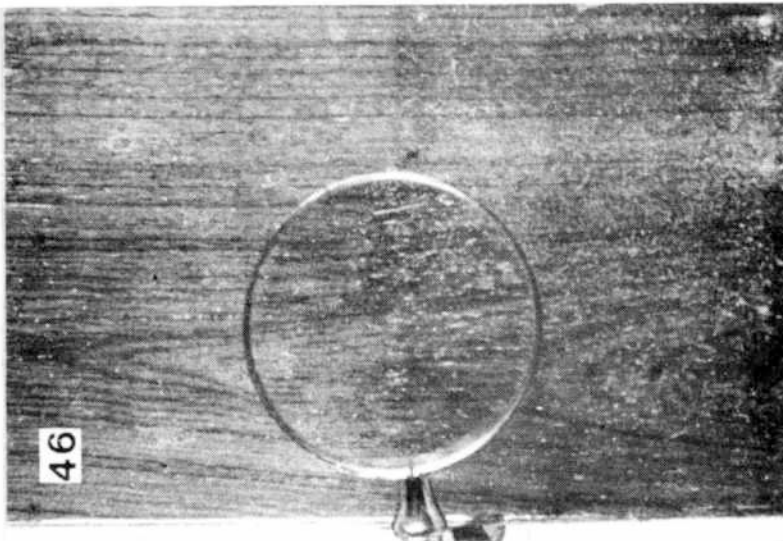


Fig. 4.- Cuarteado de la parte inferior del panel correspondiente a la muestra 4 (barniz alquídico), imprimación a base de aceite de linaza-aguarrás mineral

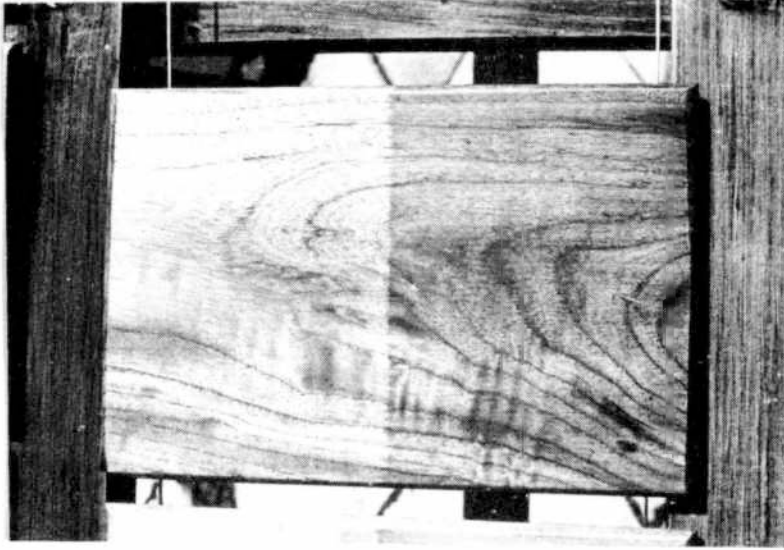


Fig. 5.- Alteración de color en la parte inferior de un panel donde se ha empleado imprimación a base de aceite de linaza y aguarrás mineral



LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS DEL PUERTO DE  
MAR DEL PLATA (ARGENTINA). PERIODO 1976/77\*

MIRTA E. STUPAK\*\*, RICARDO O. BASTIDA\*\*\*, PABLO J. ARIAS\*\*\*

\* Trabajo realizado con el aporte económico de los organismos patrocinantes del Centro y por Convenio con el Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero (INIDEP). Contribución del INIDEP N° 382.

\*\* Becaria del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

\*\*\* INIDEP



---

## SUMMARY\*

---

Researches on fouling communities from South Atlantic waters were initiated in 1964 at the port of Mar del Plata, Argentina. This is one of the main fishing, commercial and tactive Argentine ports and is at present one of the best known harbour areas in Latin America from the point of view of its fouling communities.

Investigations developed up to the moment have included general ecological aspects of the community as well as studies on species presenting particular practical interest. These studies were made using artificial substrates on experimental raft for periods of one year. Complementary laboratory experiments and observations in the natural environment were simultaneously carried out.

This paper is the result of a new annual assay (1976/77), which completes the information obtained in previous years on the fouling community. Settlement cycles of the main colonizing species were outlined through samples from short-term panels and compared with those observed in past years.

The evolution of the fouling community was followed on the long-term series; on the other hand, biomass fluctuations and their relation with water temperature were analyzed on both types of panels.

With this study, the local basic knowledge of fouling communities of the area is now considered to be completed. Future efforts will be limited to specific studies on organisms showing high resistance to toxics contained in antifouling paints. The line of research initiated at Mar del Plata has been continued in other important harbours of the country so as to obtain a good approach to this problem along the vast Argentine coast.

General hydrological conditions at the port of Mar del Plata were found to be similar to those recorded in previous years. Monthly mean water temperatures ranged between 8.66 and 20.62°C; the maximum temperature was 24.70°C and the minimum 5.80°C. Other factors like salinity and pH remained within expected ranges.

Fouling growth on short-term panels was directly related to water temperature. The lowest biomass values were registered in September, two months after the occurrence of the minimum mean water temperature. Peak biomass values (6.75 g/dm<sup>2</sup> in dry weight) were recorded during March and were considerably higher than those obtained for 1973/74 (3.48 g/dm<sup>2</sup> in dry weight).

Biomass variation on long-term panels was similar to that observed in previous years, increasing with the raise of water temperature during the first months and later unrelated with this factor. Peak values were similar to those registered in past assays (35.4 g/dm<sup>2</sup> in dry weight).

Attachment cycles of the different species were outlined on the basis of observations on short-term panels. In some species, the season of settlement was found to remain unchanged along the years; others, on the other hand, presented different degrees of variation, both in length of their colonizing period as in numerical abundance.

With respect to highly aggressive organisms, barnacles have presented a longer settling period as a result of an increase in the populations of *Balanus improvisus* and *B. cf. glandula*, very scanty in past years. The other two barnacle species, *Balanus amphitrite* and *B. trigonus*, have shown similar cycles to those observed in previous assays.

*Polydora ligni*, another important fouling organism, has settled along the whole year; during the first studies in the area, this species presented a seasonal cycle. Among plant components, the different species of *Enteromorpha* (*E. intestinalis*, *E. prolifera* and *E. flexuosa*) have settled on the waterline level and most abundantly during the hot months.

The evolution of the fouling community was analyzed on the long-term series and was similar to that observed in previous studies. Since panels were submerged during winter, it was possible to observe with more detail the first stages of fouling development and the community as a whole has presented greater stability.

---

\* Stupak, M. E., Bastida, R. O. y Arias, P. J.- Fouling of Mar del Plata's Harbour, period 1976/77. CIDEPIINT-ANALES, 1980, 173-231.

---

## INTRODUCCION

---

Cuando se iniciaron en 1964 las investigaciones sobre las comunidades incrustantes de las costas argentinas, se tomó como principal área de estudios al puerto de Mar del Plata. Ello respondía básicamente a la importancia del mismo como puerto pesquero, comercial y táctico, como así también su proximidad con los institutos vinculados con los diversos aspectos de las investigaciones proyectadas.

Los estudios realizados durante el mencionado período seguramente convierten al puerto de Mar del Plata en el mejor conocido de toda Latinoamérica en cuanto a la dinámica de sus comunidades incrustantes.

Las investigaciones realizadas hasta el presente han comprendido tanto aspectos ecológicos generales de la comunidad como también estudios particulares sobre organismos de especial interés desde el punto de vista aplicado. Estos estudios se llevaron a cabo por períodos anuales, empleando para ello sustratos artificiales sobre balsas experimentales y complementados en muchos casos con experiencias de laboratorio, observaciones de sustratos naturales, etc.

El presente trabajo constituye el resultado de una nueva experiencia anual (1976/77) mediante el empleo de balsa experimental que complementa el panorama obtenido en años previos sobre el conjunto de la comunidad incrustante local. El mismo constituye el último ensayo de tipo general sobre la comunidad a realizarse en la zona, ya que se considera cubierto el panorama básico local. Los esfuerzos futuros a desarrollar en este puerto se limitarán, en lo que hace a los aspectos biológicos, a investigaciones particulares sobre especies incrustantes de alta resistencia tóxica.

La tarea realizada inicialmente en el puerto de Mar del Plata ha sido proseguida en otras áreas portuarias de Argentina, con la finalidad de conocer las características de este problema en los principales puertos de nuestra extensa costa marítima.

---

## AREA DE ESTUDIOS

---

El puerto de Mar del Plata se caracteriza por presentar un

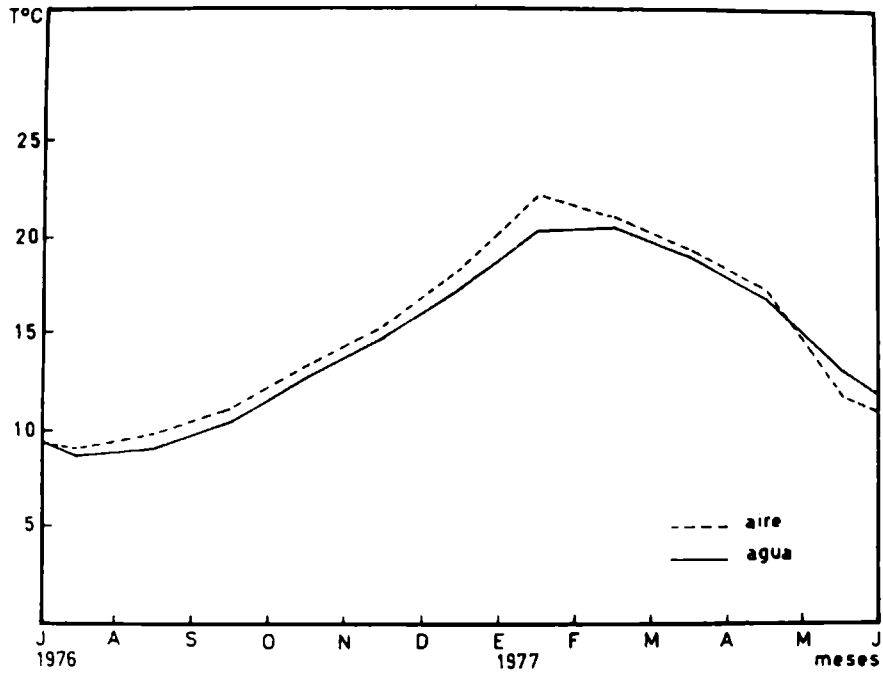


Fig. 1.- Temperatura media del agua y del aire

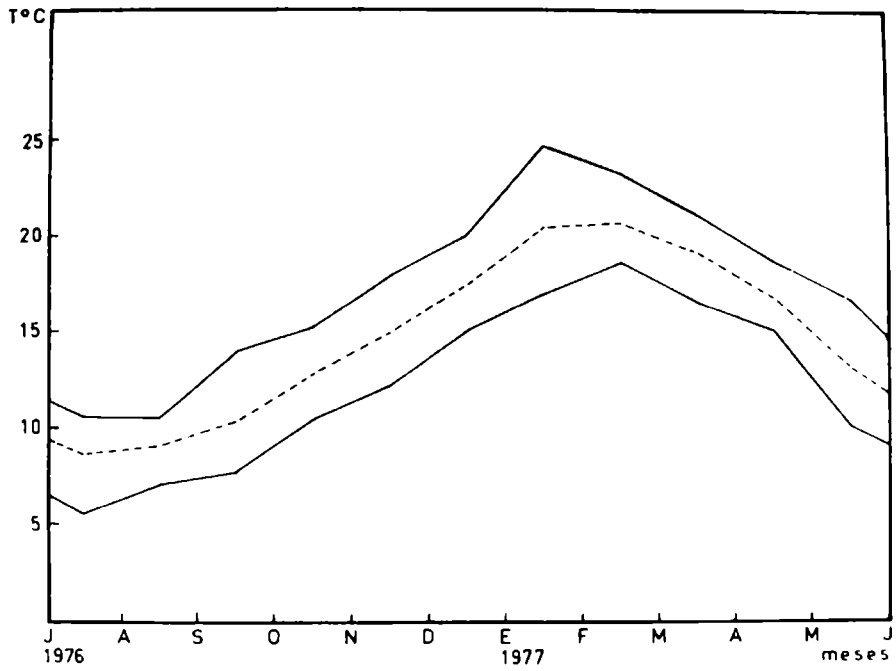


Fig. 2.- Temperatura máxima, media y mínima del agua

fouling altamente agresivo, probablemente el más intenso de toda la costa argentina.

Las características generales del mismo, así como también su tipificación ambiental, han sido exhaustivamente considerados en trabajos previos (Bastida, 1971a y b; 1972; Bastida et al., 1977). A manera de resumen cabe mencionar que en el mismo se desarrollan comunidades bentónicas particulares, fácilmente diferenciables de aquellas de zonas aledañas, fenómeno que también se observa en los componentes del plancton.

Estas diferencias se deben básicamente al ambiente particular que se crea en la zona portuaria, tanto por su construcción como por el aporte de diversas sustancias a sus aguas, consecuencia de la actividad industrial que se desarrolla en sus alrededores.

Se trata de un ambiente de moda calma que no recibe aportes fluviales significativos, de ahí que la salinidad de sus aguas se mantenga uniforme a lo largo de todo el año. Datos obtenidos a través de varios períodos anuales indican un rango máximo de 31,4 a 35,00 ‰ y un promedio aproximado de 33,00 ‰, valores semejantes a los de la zona natural aledaña. Por estas características la salinidad no resulta un factor que condicione los ciclos de fijación ni que afecte mayormente la dinámica general de las comunidades.

El pH del agua durante el ciclo 1976/77 ha presentado, al igual que en años anteriores, valores por debajo de los normales para el agua de mar (sin llegar a registrarse valores inferiores a 7,5) debido a los procesos de eutroficación del área portuaria.

Entre los factores ambientales del área conviene considerar de manera especial la temperatura, ya que es la que condiciona en forma directa la dinámica de las comunidades incrustantes locales. El patrón anual de variación térmica ha presentado grandes similitudes con el de ensayos previos.

Durante el presente período se ha comprobado nuevamente la estrecha relación existente entre la temperatura del aire y del agua (fig. 1). La temperatura media del agua superficial del período 1976/77 ha oscilado entre 8,66°C y 20,62°C mientras que la máxima ha sido de 24,70°C y la mínima de 5,80°C (fig. 2) presentando de esta forma un rango más amplio que en otros períodos.

---

## METODOLOGIA

---

Este estudio fue realizado con el empleo de una balsa expe-

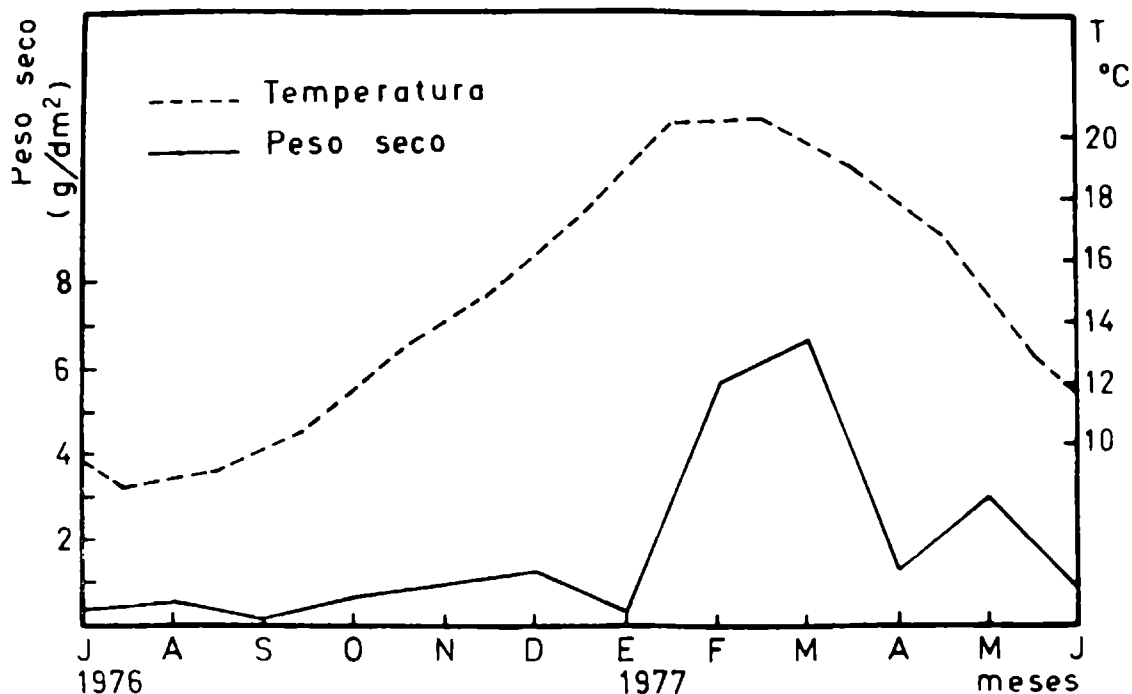


Fig. 3.- Temperatura media del agua y biomasa de paneles mensuales; promedio de los valores obtenidos en los niveles A, B, C y D

rimental fondeada en el área portuaria; las características de la misma han sido comentadas detalladamente en trabajos previos (Bastida, 1971a y b; Bastida et al, 1977).

El sistema de paneles experimentales es el mismo que se viene empleando desde 1973 y consiste de una serie de placas de acrílico inerte, arenadas. Estos paneles van ubicados en bastidores, a cuatro niveles diferentes de profundidad: el panel superior o panel de línea (A), parcialmente sumergido y los tres restantes o paneles de carena (B, C y D), totalmente sumergidos a profundidades variables, entre 0,50 y 2 metros. Las dimensiones de los paneles son de 10 x 50 cm para los de línea y 10 x 43 cm para los de carena.

A los efectos de contar simultáneamente con dos juegos de muestras, se trabajó con paneles dobles colocados en forma superpuesta, usando uno de ellos para el estudio biológico general y el otro para las determinaciones de biomasa.

La presente experiencia cubrió el período 15/6/76 - 15/6/77, obteniéndose todos los meses una muestra de fouling correspondien-

te a la fijación mensual y otra a la acumulativa.

El material biológico fue procesado en laboratorio siguiendo las normas habituales para este tipo de estudios, aplicando para la mayor parte de las especies registradas una escala de abundancia relativa, según el procedimiento empleado en ensayos anteriores y que comprende cuatro categorías (A, abundante; F, frecuente; E, escaso; R, raro).

Las muestras para determinación de biomasa fueron procesadas con las técnicas clásicas para obtención de peso húmedo, seco y cenizas.

---

### FLUCTUACIONES DE LA BIOMASA DEL FOULING

---

La curva general de biomasa de paneles mensuales (fig. 3) resulta semejante a aquella de la temperatura media del agua para el mismo período, coincidiendo con lo observado en años anteriores (Bastida et al., 1977).

Los valores mínimos de biomasa (tabla I) se presentan en el mes de setiembre (0,15 g/dm<sup>2</sup>, expresado en peso seco), es decir aproximadamente dos meses después de registrarse el valor mínimo de temperatura media del agua. Esto coincide exactamente con los cálculos predictivos realizados a partir del análisis térmico, ya que el estado I de desarrollo de la comunidad (E<sub>I</sub>), el de menor biomasa, se produce teóricamente por las temperaturas medias más bajas de los dos meses precedentes (Bastida et al, op.cit.).

A partir de setiembre se nota un aumento paulatino de biomasa relacionado con el incremento de temperatura de las aguas, hasta llegar al mes de marzo en el cual se registra el valor máximo, panorama semejante al observado durante el período 1973/74. Luego se produce un descenso de biomasa coincidente también con el enfriamiento de las aguas.

Cabe señalar sin embargo, dos descensos particulares que se producen en enero y abril respectivamente y que se apartan en cierta medida de lo esperado de acuerdo a los valores térmicos reinantes (fig. 4). El descenso que se observa en enero coincide con una brusca disminución en el ritmo de colonización de *Balanus* spp. (*Balanus improvisus* y *B. cf. glandula*) especies presentes en la zona y que inician su colonización en el mes de octubre, principalmente en los niveles A y B (fig. 18).

El brusco ascenso observado en los meses de febrero y marzo

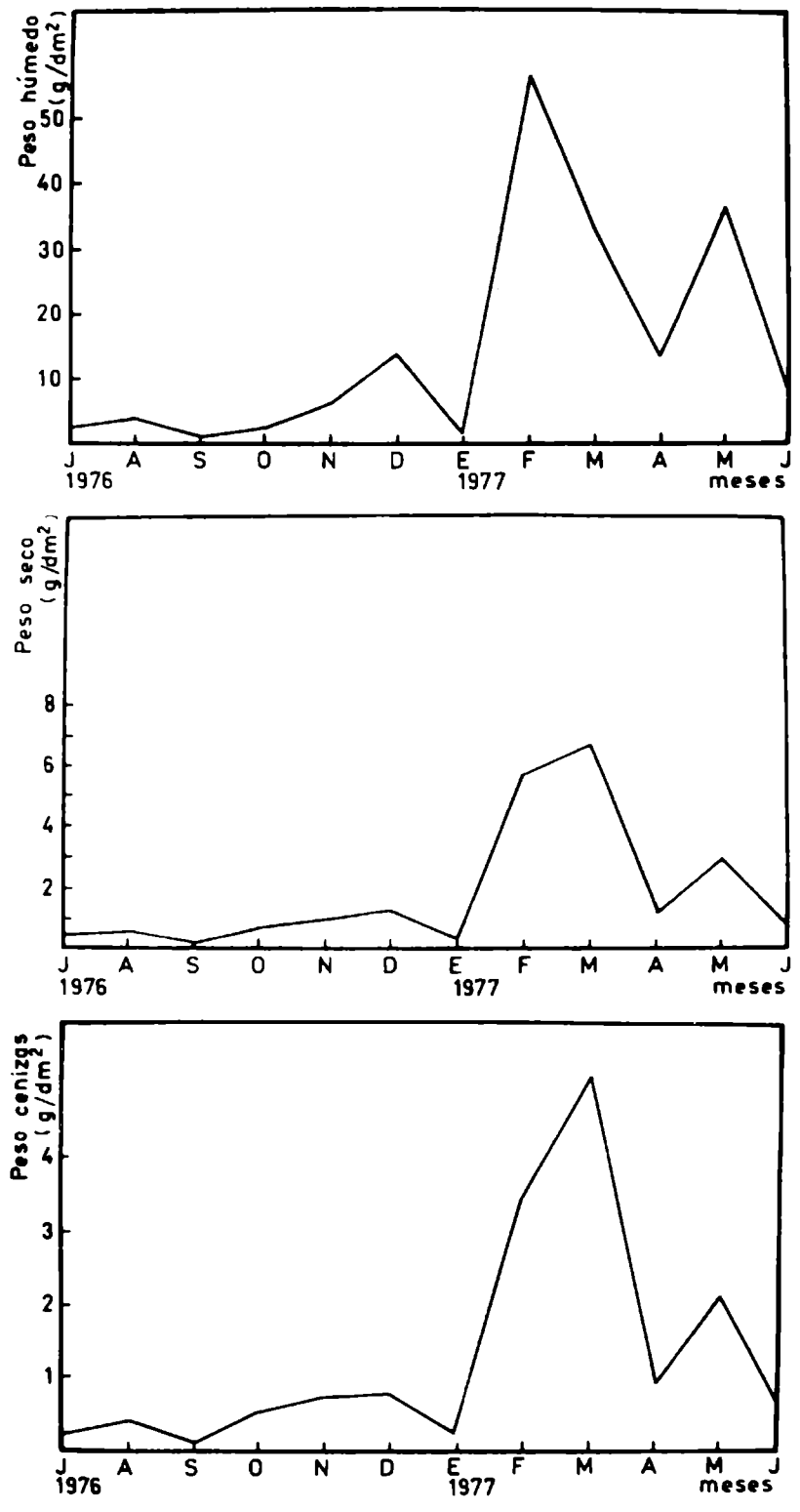


Fig. 4.- Biomasa del fouling de paneles mensuales; promedio de los valores obtenidos en los niveles A, B, C y D

está a su vez estrechamente relacionado con el aumento en la colonización de otras dos especies de *Balanus* (*B. amphitrite* y *B. trigonus*), de *Mytilus platensis* así como también de *Ciona intestinalis*, que colonizan principalmente los paneles de carena (figs. 16, 17 y 18).

La disminución de biomasa que se produce en el mes de abril ocurre simultáneamente con la finalización de los ciclos de fijación de *Ciona intestinalis*, de todas las especies de *Balanus* y de *Mytilus platensis*. El leve incremento de biomasa que sigue en mayo, podría deberse en parte a la presencia de *Polydora ligni* y al detrito con el que se asocian sus tubos.

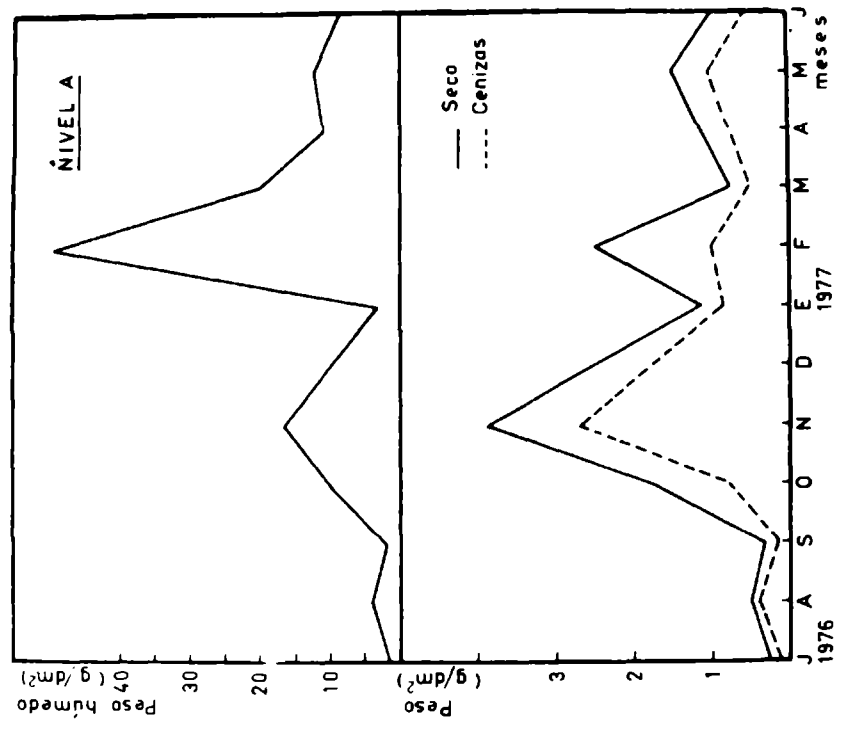
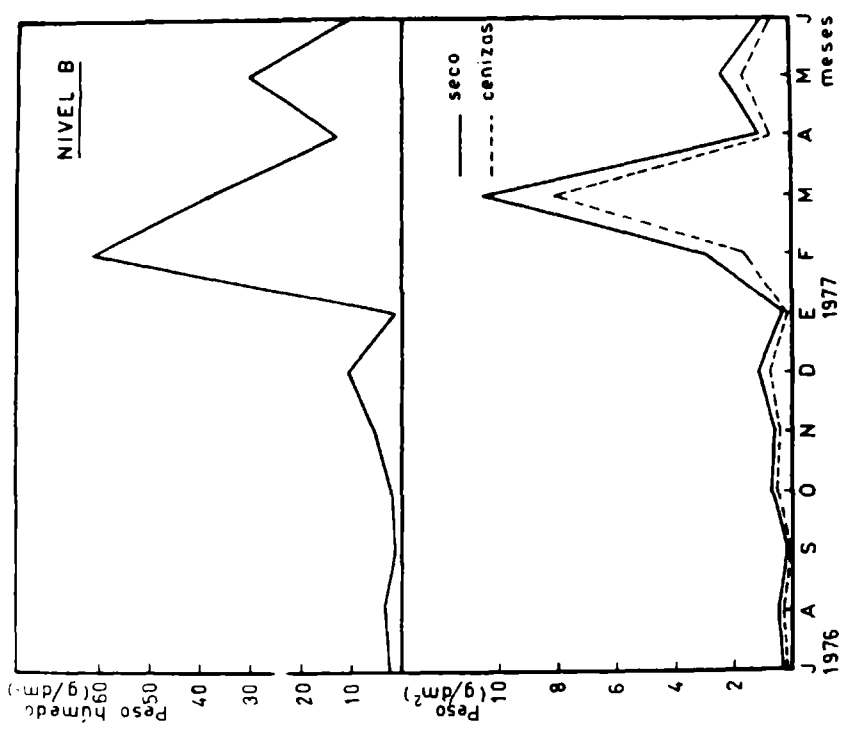
Las diferencias que pueden observarse en las curvas de biomasa de cada uno de los niveles estudiados (fig. 5), se deben fundamentalmente a la estratificación que presentan las diversas especies involucradas y que quedan enmascaradas al realizarse los promedios de los valores obtenidos en cada nivel. También debe tenerse presente que algunos desplazamientos de los picos de la curva de peso húmedo con respecto a los de peso seco (fig. 4), que ocurren principalmente en el mes de febrero, se deben a la dominancia de las algas en los niveles superiores y a *Ciona intestinalis* en los inferiores.

Comparando los valores de biomasa, expresados en peso seco, de paneles mensuales del presente período con aquellos de 1973/74, vemos que los máximos prácticamente se han duplicado (3,48 g/dm<sup>2</sup> para 1973/74; 6,75 g/dm<sup>2</sup> para 1976/77). Estos valores sirven para dar una idea de la agresividad de la zona en cuanto a sus incrustaciones, las que no se ven afectadas por los procesos de contaminación que tienen lugar en el área portuaria.

Las curvas de biomasa obtenidas a partir de los paneles acumulativos (figs. 6 y 7) indican que la influencia de la temperatura es especialmente significativa durante los primeros meses, coincidente con lo observado en años anteriores (Bastida et al., op.cit.). Una vez que la comunidad se encuentra en pleno desarrollo, las fluctuaciones en la biomasa son al margen de las variaciones térmicas y responden fundamentalmente a procesos propios de la dinámica de la comunidad. De ahí que al producirse un descenso de temperatura no se presente un descenso paralelo en la biomasa.

En cuanto a los valores máximos alcanzados en paneles acumulativos durante 1976/77 (35,4 g/dm<sup>2</sup> en abril - tabla II) resultan semejantes a los del período 1973/74 (37,42 g/dm<sup>2</sup> en junio-julio). Estos valores de peso seco pueden ser considerados como los máximos posibles en el área de estudio, ya que el espesor que puede llegar a tener la comunidad sobre los sustratos experimentales se encuentra limitado por el peso de la misma. Así se alcanza un determinado espesor a partir del cual comienzan a producirse desprendimientos que ocasionan los lógicos descensos en los valores de biomasa.

Analizando los gráficos de biomasa de los paneles acumulativos



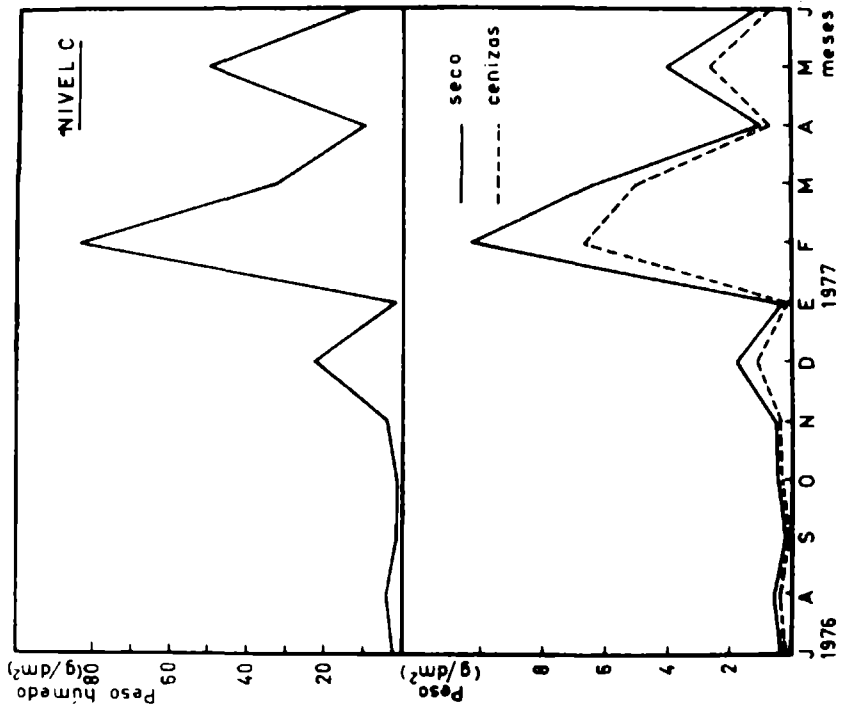
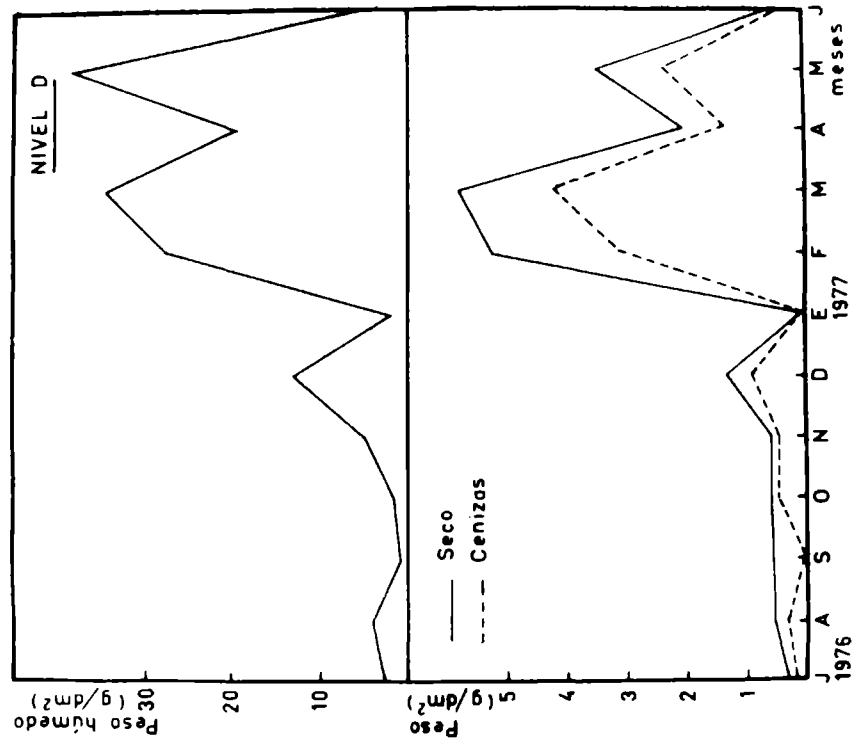


Fig. 5.- Biomasa del fouling de paneles mensuales en cada uno de los niveles de profundidad

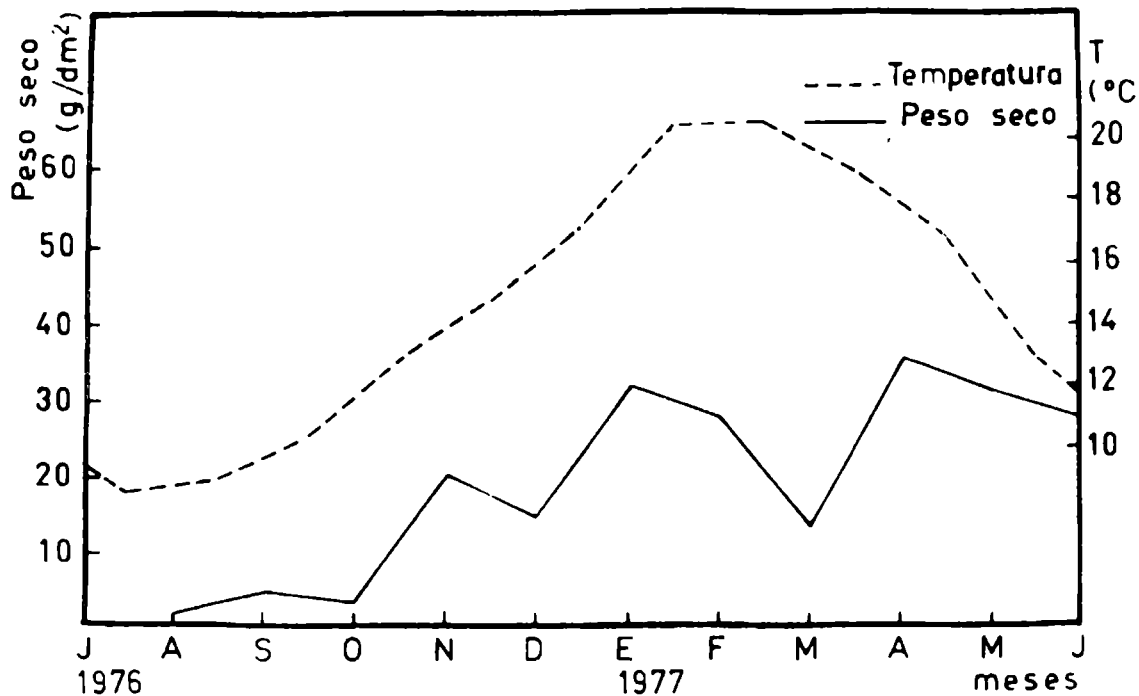


Fig. 6.- Temperatura media del agua y biomasa del fouling de paneles acumulativos; promedio de los valores obtenidos en los niveles A, B, C y D

en cada uno de los niveles (fig. 8) se observan claras diferencias entre ellos, que responden fundamentalmente a los mecanismos de evolución de la comunidad, pudiendo notarse sin embargo afinidades entre el panel de línea y el primero de carena y entre los dos inferiores de carena, respectivamente. Este esquema es coincidente con lo observado durante el período 1973/74.

En cuanto a la productividad de cada uno de los niveles de paneles acumulativos (fig.8) se llega a la conclusión de que el A y el B son los que presentan más altos valores de biomasa, de la misma forma que lo registrado en 1973/74.

---

CICLOS DE FIJACION REGISTRADOS SOBRE  
PANELES MENSUALES

---

Al igual que en ensayos anteriores, se le ha dado princi-

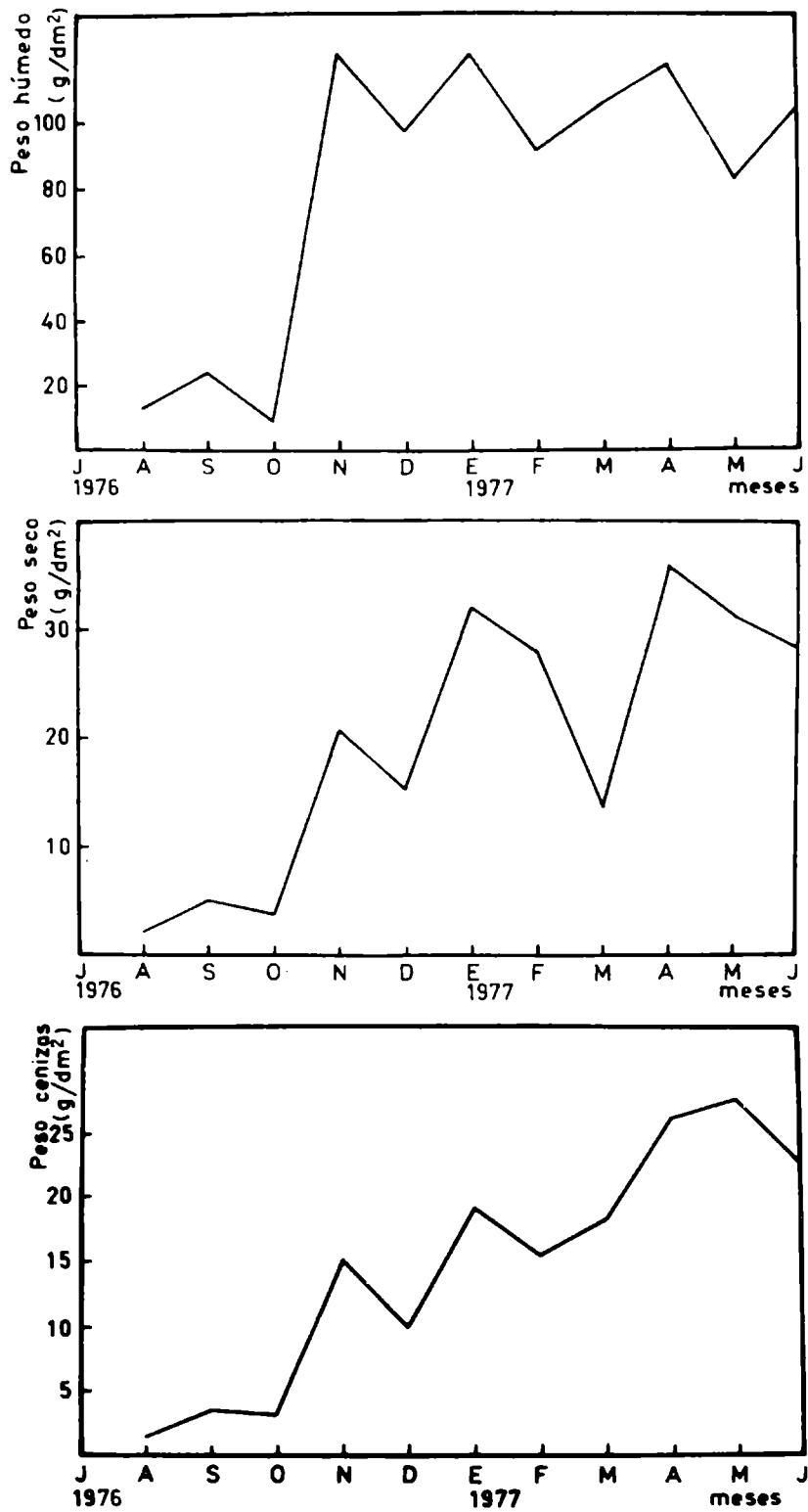


Fig. 7.- Biomasa del fouling de paneles acumulativos; promedio de los valores obtenidos en los niveles A, B, C y D

pal importancia a este aspecto, ya que en base al mismo puede determinarse el ritmo del fouling local a lo largo del año. Esta información permite además efectuar comparaciones con ciclos previos y en definitiva constituye el término de referencia básico para los estudios sobre comportamiento de pinturas antifouling. A su vez, es posible diferenciar en base a ella los procesos de tipo estacional de otros correspondientes a la sucesión ecológica de la comunidad.

Como ya fue indicado al principio, se ha aplicado para la realización de los gráficos respectivos una escala de abundancia relativa que incluye cuatro categorías (abundante, frecuente, escaso y raro) y que son expresadas con trazos de grosor decreciente. Dicha metodología ha demostrado gran utilidad práctica y permite el procesamiento relativamente rápido de un elevado número de muestras.

En estudios sobre especies de particular interés, como aquellas de gran resistencia tóxica, se han realizado recuentos numéricos que permiten aplicar tratamientos estadísticos.

El conocimiento de los ciclos de fijación a lo largo de varios años en forma ininterrumpida ha permitido, por otra parte, realizar cálculos predictivos, como por ejemplo determinar las fechas más apropiadas para que las embarcaciones sean carenadas o entren en servicio.

Se describen a continuación, en orden sistemático, aquellas especies registradas durante el ensayo y que presentan un ciclo de fijación factible de ser graficado. Otras especies que han aparecido en forma esporádica o accidental se incluyen en la lista correspondiente, pero no se hacen comentarios sobre las mismas.

## DIATOMEAS

El importante papel que juegan las diatomeas durante las primeras etapas sucesionales de las comunidades incrustantes ha motivado que se las haya considerado en forma especial durante los últimos ensayos realizados en el puerto de Mar del Plata.

Cabe señalar que en gran parte de los estudios realizados en otras latitudes, este grupo no ha sido considerado en forma particular desde el punto de vista específico y numérico. Por tal motivo, no existen demasiadas referencias sobre los ciclos de fijación de estos organismos y sobre los factores ambientales que regulan los mismos.

Por otra parte, ha podido comprobarse, en estudios realizados algún tiempo atrás, que la comunidad incrustante local se

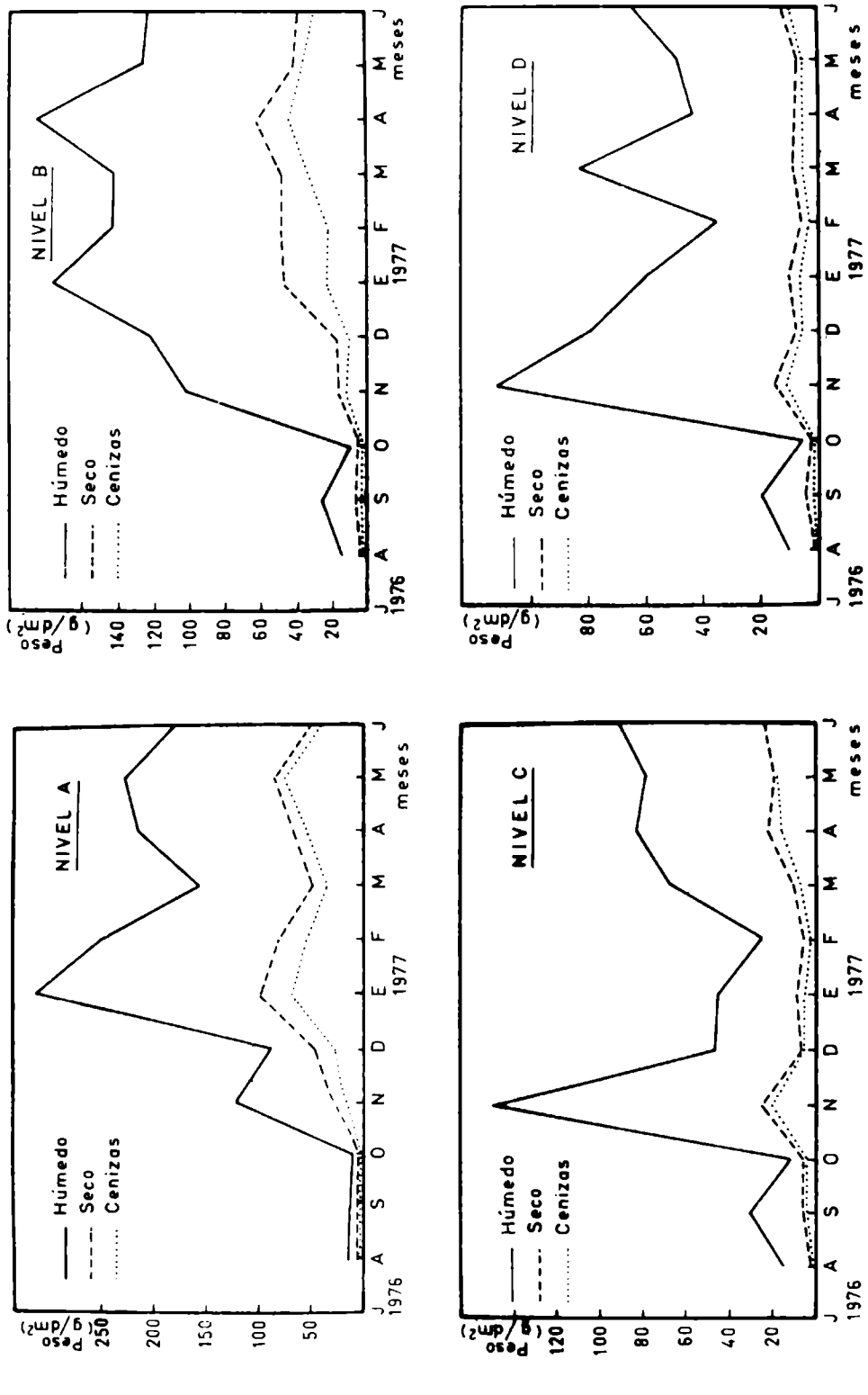


Fig. 8.- Biomasa del fouling de paneles acumulativos en cada uno de los niveles de profundidad

sustenta tróficamente sobre estos organismos.

Estos aspectos sobre el papel que juegan las diatomeas en el fouling motivaron que recientemente se concretara un estudio particular sobre las mismas (Bastida y Stupak, 1979).

*Coscinodiscus* sp. (fig. 9)

Ha estado presente a lo largo de todo el período de ensayo, pero siempre en mínima densidad. En experiencias anteriores (1969/70 y 1973/74), presentó un patrón de fijación semejante, si bien con algunos períodos de fijación de mayor densidad que la actual. En estos momentos se está estudiando la ubicación específica de los ejemplares coleccionados.

*Melosira* sp. (fig. 9)

Ha estado presente a lo largo de todo el año en los cuatro niveles de profundidad estudiados, denotándose dos períodos de colonización principales que se extienden aproximadamente entre julio-octubre y entre diciembre-abril.

Los ejemplares coleccionados presentan ciertas similitudes con *Melosira dubia* y con *M. moniliformis* var. *subglobosa*, aspectos que están siendo estudiados actualmente.

Otra especie de este género, *Melosira sulcata*, fue registrada en forma abundante durante ensayos anteriores (1969/70 y 1973/74), pero en el actual período estuvo presente en forma esporádica y en mínima densidad, motivo por el cual no se incluyen gráficos sobre su ciclo de fijación.

*Skeletonema costatum* (fig. 9)

Esta ha sido la especie más importante registrada durante el presente ensayo.

Si bien se trata de una especie de hábitos típicamente planctónicos, durante los períodos de mayor densidad en la masa de agua suele integrarse, por procesos de sedimentación, a los paneles experimentales.

Presenta un ciclo de fijación anual con tres períodos principales de colonización: el primero en setiembre, el segundo entre noviembre y enero y el tercero, que es el más largo, entre mediados de marzo y junio; los valores de máxima densidad se registran en abril y marzo.

Durante ensayos previos, esta especie también fue registrada en forma abundante, existiendo sin embargo, ciertas diferencias con respecto a los períodos de mayor fijación.

Se nota una mayor abundancia en los niveles más profundos de

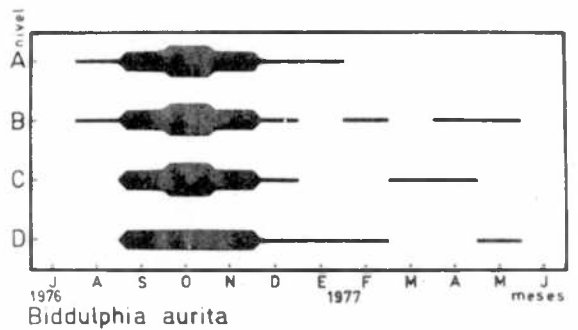
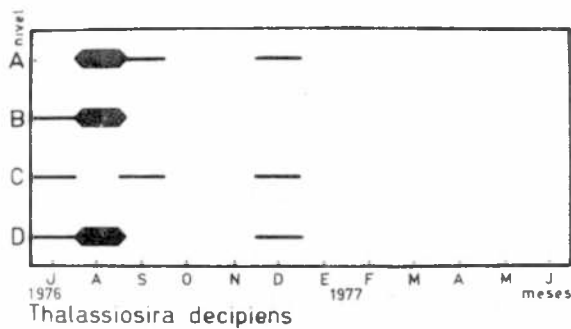
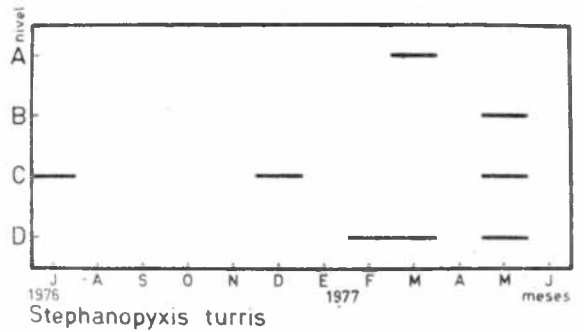
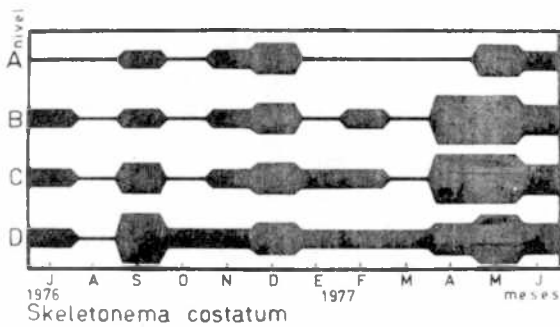
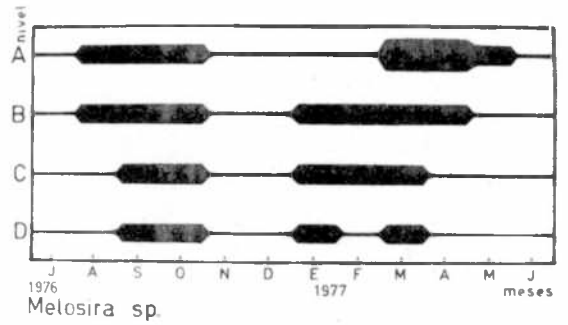
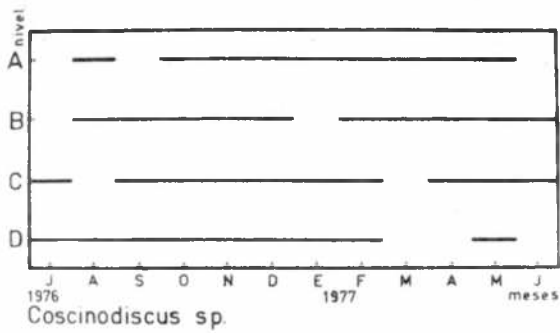


Fig. 9.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales (Mar del Plata, período 1976/77)

la balsa por efecto de la sedimentación.

*Stephanopyxis turris* (fig. 9)

Es una de las especies menos numerosas de las encontradas en la zona. Durante el último año no presentó un ciclo de fijación definido; su aparición en los paneles ha sido esporádica y poco significativa en los cuatro niveles de profundidad analizados. En años anteriores esta especie planctónica ha presentado un comportamiento semejante.

*Thalassiosira decipiens* (fig. 9)

Es otra especie de hábitos planctónicos que se integra al fouling por procesos de sedimentación en los períodos de mayor abundancia en la masa de agua.

Ha sido registrada en forma esporádica y en baja densidad, sin llegar a configurar un ciclo de fijación definido. En años anteriores, si bien mejor representada, siempre ha estado presente en bajas densidades.

*Biddulphia aurita* (fig. 9)

Está representada en nuestra zona por la variedad *obtusa*, de hábitos típicamente bentónicos.

Ha presentado un ciclo de colonización de tipo estacional que se extiende fundamentalmente entre agosto y noviembre, pudiendo registrarse en el resto del período otras fijaciones de mínima densidad.

Durante el período 1969/70 esta diatomea (citada como *Biddulphia roperiana*) presentó un ciclo muy semejante, mientras que durante 1973/74 estuvo poco representada.

*Biddulphia chinensis* (fig. 10)

Esta especie de hábitos planctónicos se integra a los paneles por procesos de sedimentación. Su presencia ha sido esporádica y mínima su densidad en los cuatro niveles de profundidad estudiados. No existen referencias de esta especie en años anteriores.

*Biddulphia mobiliensis* (fig. 10)

También se integra al fouling por procesos de sedimentación. Ha sido registrada en mínima densidad y en forma esporádica; solamente durante el mes de mayo se la registra simultáneamente en

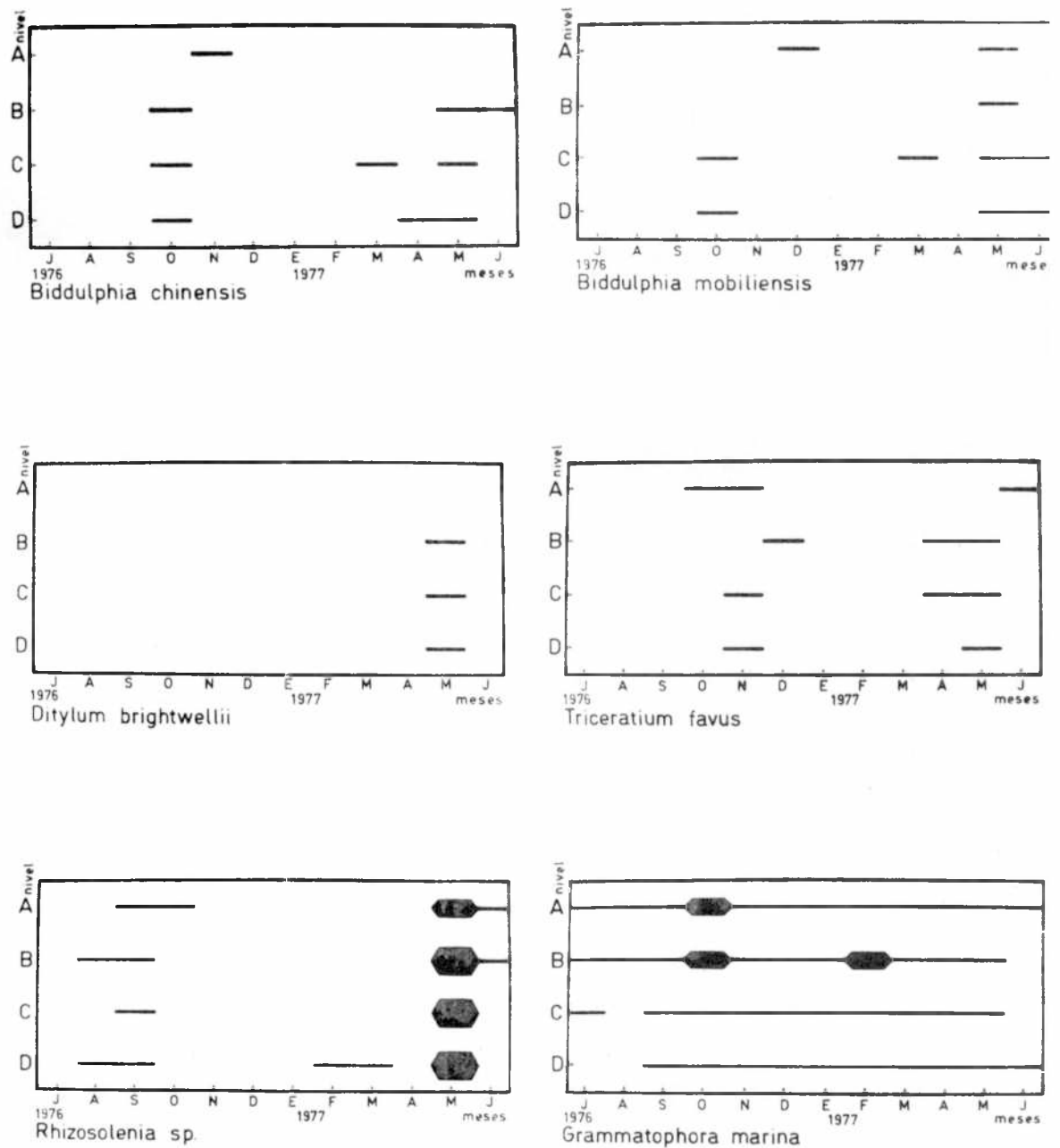


Fig. 10.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales (Mar del Plata, período 1976/77)

los cuatro niveles de profundidad.

No existen datos en ensayos realizados anteriormente.

*Ditylum brightwellii* (fig. 10)

De hábitos planctónicos, se integra ocasionalmente a las comunidades incrustantes de la zona. Durante el presente ensayo colonizó en mínima densidad los paneles de carena en los meses de abril y mayo.

No existe información de años previos.

*Triceratium favus* (fig. 10)

Se trata de una especie que puede estar integrada tanto al plancton como al bentos. Se la ha registrado esporádicamente en las comunidades incrustantes y en mínima densidad en los cuatro niveles de profundidad analizados, pero sin llegar a constituir un ciclo de colonización definido.

Durante años anteriores también ha estado poco representada.

*Rhizosolenia* sp. (fig. 10)

Se trata de una diatomea de hábitos planctónicos que juega un papel de poca importancia dentro del fouling. Durante el presente ensayo presentó un ciclo de fijación de tipo estacional con un período de densidad mínima alrededor de agosto y setiembre, y otro de mayor densidad en abril y mayo. Se nota en estos últimos meses una tendencia por colonizar más densamente los paneles de carena como es típico en otras especies planctónicas.

*Grammatophora marina* (fig. 10)

Ha estado presente a lo largo de todo el ensayo, pero siempre en mínimas densidades, con un incremento en el mes de octubre y febrero; muestra una cierta tendencia por colonizar los paneles superiores (A y B).

Durante 1973/74 ha presentado un ciclo semejante al actual. En cambio, durante 1969/70 estuvo presente en mayor densidad con claras preferencias por el panel de línea (A).

*Grammatophora marina* ha tendido a disminuir su colonización con el correr de los años, ya que esta especie resultó ser dominante durante ciertos períodos del trienio 1966/69.

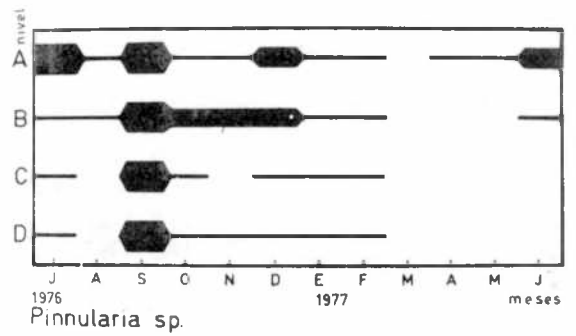
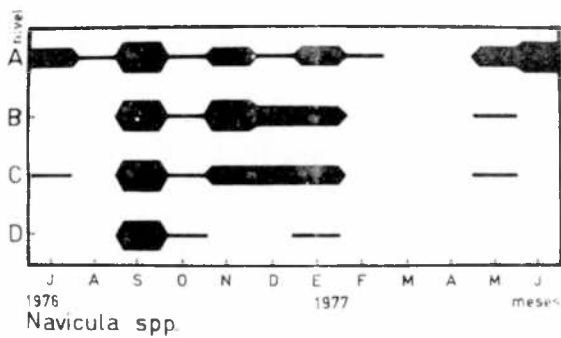
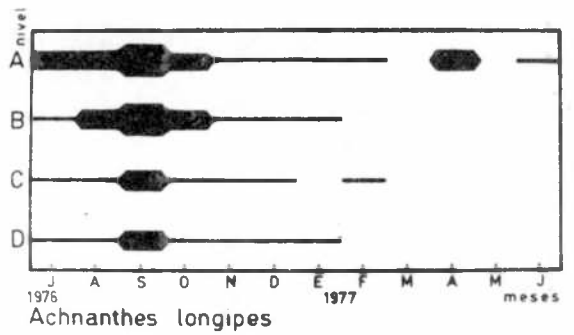
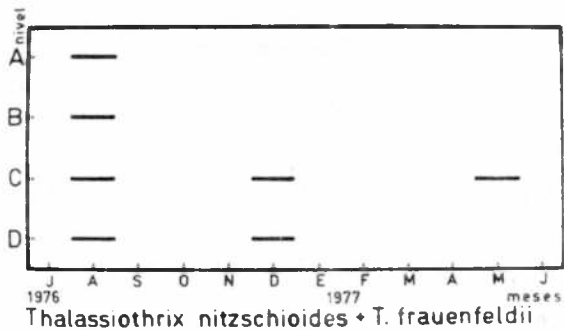
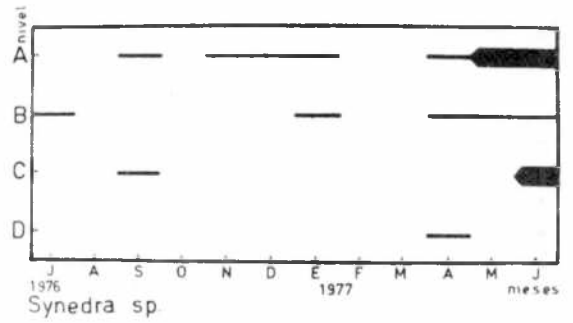
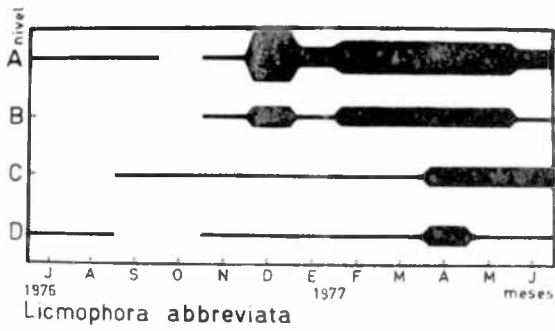


Fig. 11.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales (Mar del Plata, período 1976/77)

*Licmophora abbreviata* (fig. 11)

Es una de las diatomeas bentónicas más frecuentes del área marplatense. Durante el presente ensayo ha sido registrada a lo largo de todo el año, si bien durante los primeros cinco meses se la encontró en mínima densidad e incluso estuvo ausente en algunos de los niveles de profundidad considerados. A mediados de noviembre aumenta su densidad, especialmente en los niveles superiores de la balsa.

Durante experiencias anteriores, esta especie fue citada como *Licmophora lyngbyei* que actualmente ha pasado a integrar la sinonimia de *L. abbreviata*. Su ciclo de fijación en dichas oportunidades (1966/69, 1969/70 y 1973/74) ha sido más importante, notándose ciertos desfases de un año a otro en los períodos de máxima fijación.

*Synedra* sp. (fig. 11)

Ha estado presente en forma esporádica en los cuatro niveles de profundidad estudiados, sin llegar a configurar un ciclo de fijación definido. Durante otras experiencias (1973/74) este género estuvo presente a lo largo de todo el año, con un período de mayor fijación entre diciembre y julio.

*Thalassiothrix nitzschioides* + *T. frauenfeldii* (fig. 11)

Por una cuestión de tipo práctico ambas especies han sido graficadas conjuntamente, si bien *Thalassiothrix nitzschioides* siempre resulta ser la más abundante. Estas diatomeas, típicamente planctónicas, se han fijado en forma esporádica y en mínimas densidades, motivo por el cual no han llegado a configurar un ciclo de fijación particular.

*Achnanthes longipes* (fig. 11)

Se trata de una especie típicamente bentónica que presentó una colonización más densa durante los primeros cuatro meses del ensayo, con un período de máxima fijación entre agosto y septiembre en los cuatro niveles de profundidad estudiados. A partir de octubre la fijación se hace mínima en todas las profundidades y en los últimos cuatro meses del ensayo sólo está presente en los paneles de línea de flotación, con lo cual el ciclo evidencia ciertas tendencias de tipo estacional.

Esta diatomea muestra preferencia por colonizar en forma más abundante el nivel de línea de flotación y el primero de carena (panel A y B respectivamente). Durante experiencias previas fue registrada en forma esporádica y en bajas densidades, sin llegar a constituir ciclos de fijación definidos.

*Navicula* spp. (fig. 11)

El género *Navicula* suele estar bien representado en las comunidades incrustantes de la zona, si bien hasta el momento sólo ha sido identificada con precisión *Navicula grevillei*.

Se trata de un género sumamente diversificado, de hábitos típicamente bentónicos, que suele integrar el fouling de diversas áreas geográficas.

En el gráfico respectivo se incluye la fijación del conjunto de especies pertenecientes al género. La parte correspondiente a la colonización de *Navicula grevillei* se extiende básicamente entre octubre y febrero, con una clara preferencia por los niveles superiores más iluminados, estando ausente en los niveles inferiores de carena.

*Pinnularia* sp. (fig. 11)

Este género ha presentado durante este último período un ciclo de fijación casi anual con marcadas variaciones en la densidad de colonización.

El primer semestre ha sido el más importante, con una mayor fijación en el mes de setiembre en los cuatro niveles de profundidad. Sin embargo, muestra preferencia por colonizar el panel de línea de flotación y el primero de carena (paneles A y B respectivamente).

Con respecto a experiencias previas (1973/74) el presente ciclo muestra ciertas similitudes, siendo la intensidad de fijación un poco mayor.

*Pleurosigma* sp. (fig. 12)

Las especies de este género son típicamente bentónicas. Durante el presente período se han fijado a lo largo de casi todo el año, con algunos hiatus al comienzo del mismo. Este ciclo ha sido similar al observado durante el período 1969/70; en cambio durante 1973/74 estuvo presente a lo largo de todo el año en mayor densidad.

*Amphora* sp. (fig. 12)

Durante 1976/77 ha aparecido en forma esporádica en los cuatro niveles de profundidad estudiados y en mínima densidad. No ha llegado a constituir un ciclo de fijación definido, al igual que lo observado en experiencias previas.

*Nitzschia closterium* (fig. 12)

Esta especie ha estado poco representada durante el presente período, lo que no permite sacar mayores conclusiones sobre su colonización. En ensayos anteriores (1973/74), a pesar de sus hábitos planctónicos, ha estado mejor representada llegando a colonizar en forma densa los cuatro niveles de profundidad.

*Nitzschia seriata* (fig. 12)

Ha sido registrada también en muy baja densidad durante dos períodos muy breves, sin llegar a configurar un ciclo de fijación particular. Debido a sus hábitos planctónicos se integra al fouling por procesos de sedimentación.

Otra representante de este género, *Nitzschia longissima*, de hábitos principalmente bentónicos, ha sido registrada ocasionalmente en los paneles experimentales.

## CIANOFITAS

Estas algas han estado representadas principalmente por el grupo Oscillatoriaceae, del cual fueron identificadas dos especies; otras no determinadas sistemáticamente fueron graficadas conjuntamente.

Las cianofitas, así como la mayoría de las algas registradas en los paneles experimentales, muestran predilección por colonizar los niveles superiores que son los más iluminados.

Este grupo suele ser importante en las primeras etapas de colonización de las comunidades incrustantes.

*Phormidium corium* (fig. 12)

Esta especie fue registrada en forma esporádica sin llegar a configurar un ciclo de fijación definido. Se presenta en muy baja densidad sólo al principio del ensayo, en el nivel de línea de flotación (A) y en los dos superiores de carena (B y C).

*Oscillatoria limnetica* (fig. 12)

Esta cianofita presenta un ciclo de fijación estacional, colonizando los cuatro niveles de profundidad estudiados, principalmente entre julio-setiembre y mostrando cierta preferencia por fijarse en los niveles superiores A y B. La mayor densidad en los cuatro niveles se produjo entre julio y agosto.

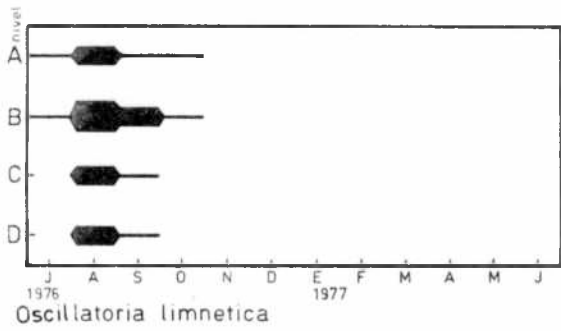
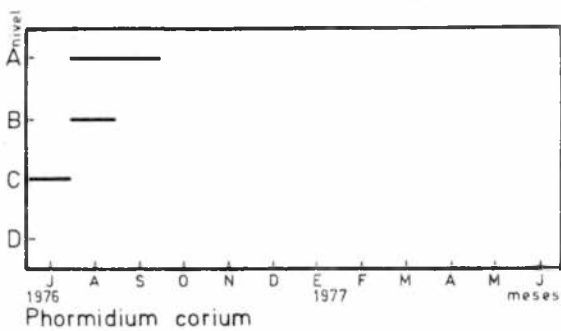
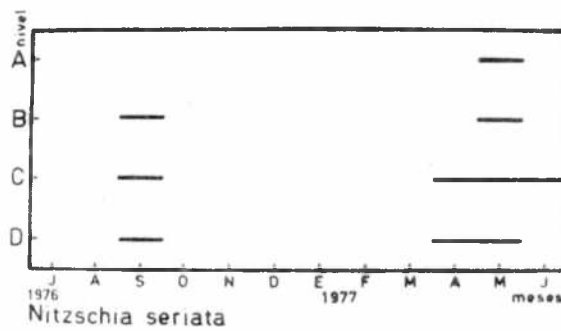
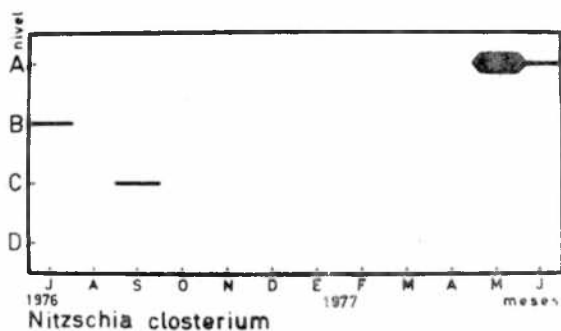
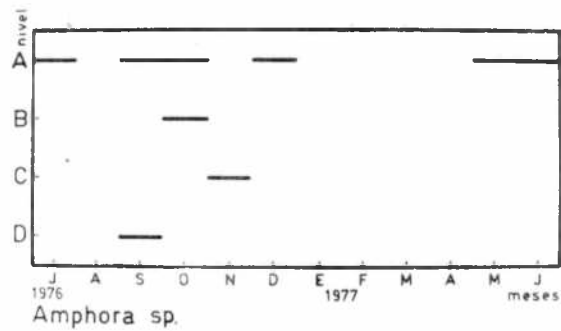
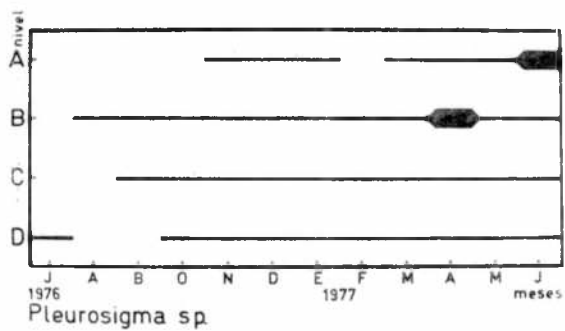


Fig. 12.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales (Mar del Plata, período 1976/77)

### Cianofíceas (fig. 13)

Además de *Oscillatoria limnetica* y *Phormidium corium* (cianofitas pertenecientes a la familia Oscillatoriaceae), fueron registradas otras especies no determinadas cuyos datos se graficaron conjuntamente. Desde el principio del ensayo hasta octubre, el esquema del ciclo es similar al de *Oscillatoria limnetica*. Desde noviembre hasta junio, final del ensayo, existe otro período de colonización, pero no tan claramente marcado como el anterior y con algunos hiatus.

Con respecto a ensayos previos, en 1970 las cianofitas estuvieron también representadas por el grupo de las Oscillatoriaceae, observándose diferencias en el período de mayor fijación, el cual coincidía con los meses de temperaturas más altas.

### CLOROFITAS

En el presente ensayo las clorofitas estuvieron representadas especialmente por varias especies de *Enteromorpha*, *Ulothrix pseudoflacca* y *Chaetomorpha* sp.

En años anteriores las especies representadas principalmente eran: *Enteromorpha intestinalis*, *Ulva lactuca* y *Bryopsis plumosa*. En la presente experiencia las dos últimas especies citadas no fueron registradas, probablemente debido a fenómenos de contaminación local.

Se observa en todos los casos una clara predilección por colonizar aquellos paneles que reciben mayor iluminación, o sea el A y la parte superior del B.

#### *Enteromorpha* spp. (fig. 13)

Las clorofitas pertenecientes a este género están presentes a lo largo de todo el año, con un período de mayor colonización entre diciembre-junio, que coincide con los meses de temperatura más cálida.

En ensayos previos se analizó a *Enteromorpha intestinalis*, especie que fue registrada en mayor densidad y cuyo ciclo de fijación presenta notables semejanzas con el presente, tanto en el período de mayor densidad de colonización como en la preferencia por colonizar los niveles más iluminados.

Hasta el presente se han registrado en el área portuaria las siguientes especies del género: *Enteromorpha intestinalis*, *E. prolifera*, *E. flexuosa* y *E. compressa*.

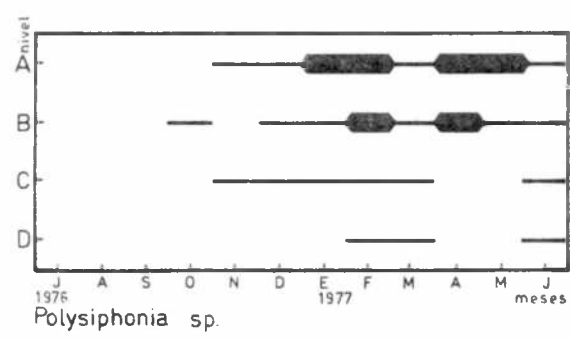
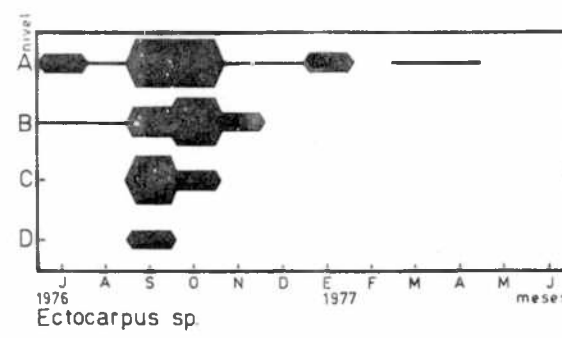
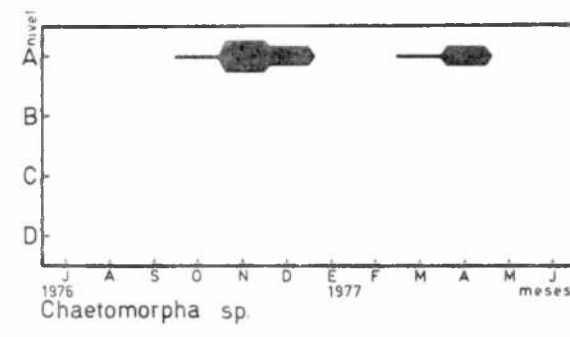
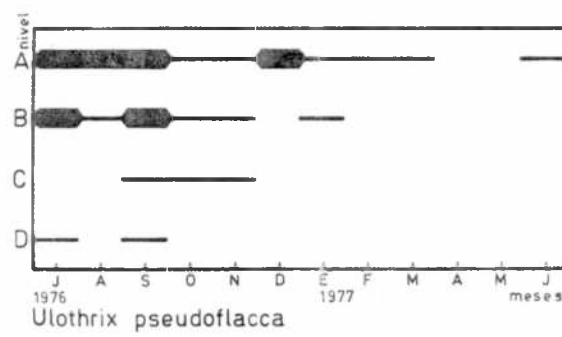
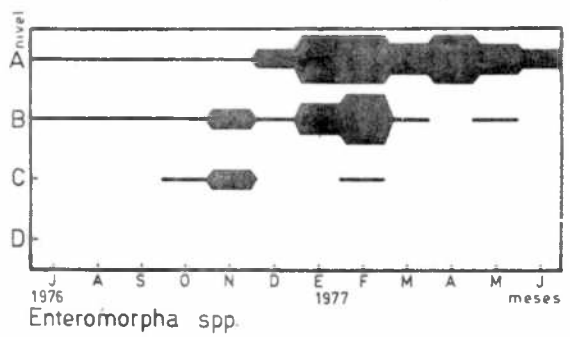
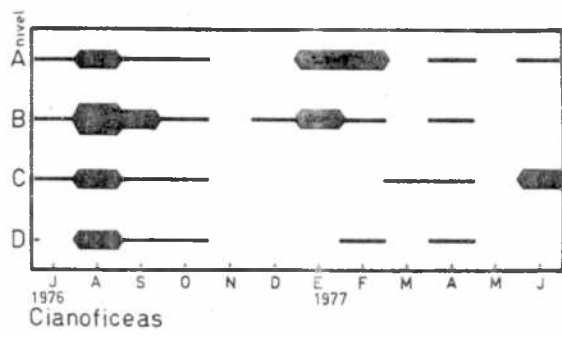


Fig. 13.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales (Mar del Plata, período 1976/77)

*Ulothrix pseudoflacca* (fig. 13)

Durante el presente período, esta especie estuvo presente desde el comienzo de la experiencia hasta el mes de marzo, con un período de mayor fijación entre julio y setiembre. Si bien es capaz de colonizar los cuatro niveles de profundidad, muestra preferencia por el panel de línea y el primero de carena.

En ensayos previos, *Ulothrix pseudoflacca* estuvo presente aún en densidades más bajas que las actuales, motivo por el cual no se realizaron los comentarios ni gráficos respectivos.

*Chaetomorpha* sp. (fig. 13)

Esta clorofita se presentó durante el período 1976/77 en forma esporádica y exclusivamente en el nivel correspondiente a la línea de flotación, con dos períodos de fijación entre los meses de setiembre-diciembre y febrero-abril. Si bien se trata de una clorofita que caracteriza al piso mediolitoral de zonas naturales aledañas, nunca había sido registrada previamente en el área portuaria, dado que las condiciones ambientales del mismo parecen no ser propicias para su afincamiento definitivo.

FEOFITAS

*Ectocarpus* sp. (fig. 13)

Esta feofita presenta un ciclo de fijación estacional, registrándose un período de abundante colonización principalmente entre agosto y octubre. Demuestra predilección por fijarse en los niveles superiores A y B.

En ensayos previos el género *Ectocarpus* estuvo muy poco representado, motivo por el cual no se hicieron los comentarios ni gráficos respectivos.

RODOFITAS

*Polysiphonia* sp. (fig. 13)

Es la rodofita mejor representada en las comunidades incrustantes locales. Durante el presente ensayo el ciclo de fijación se inició a partir de octubre, extendiéndose en mínimas densidades hasta el inicio de la estación estival, cuando comienza a co-

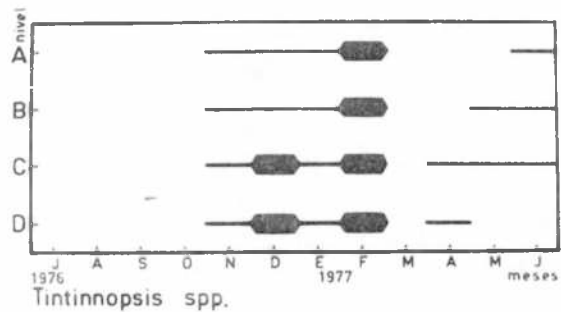
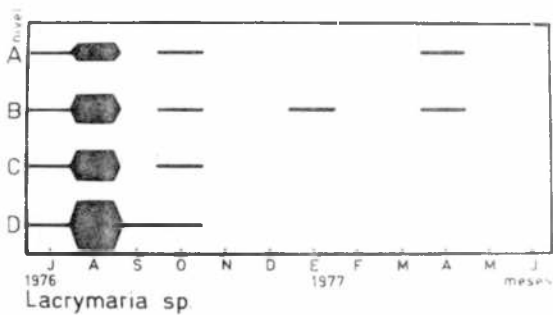
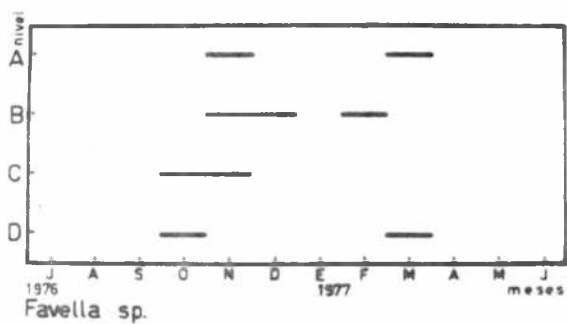
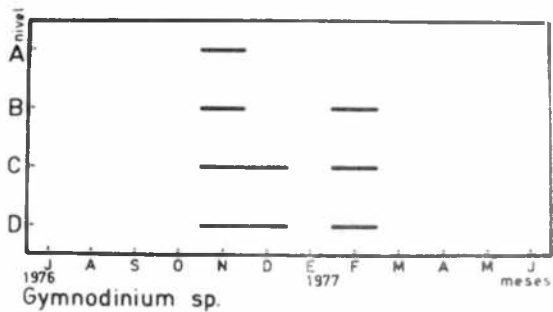
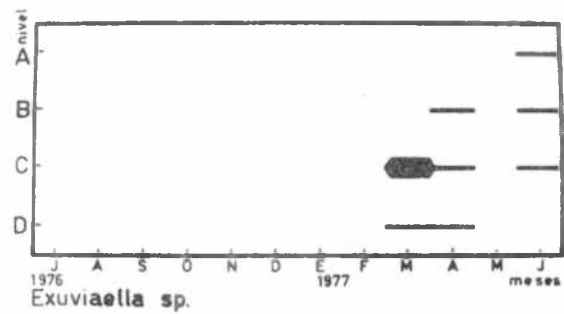
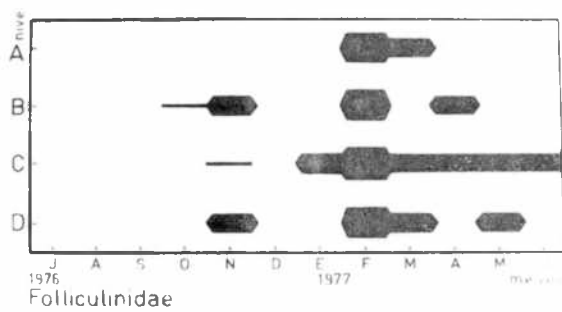


Fig. 14.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales (Mar del Plata, período 1976/77)

lonizar los paneles en forma más importante. Si bien esta rodofita es capaz de colonizar los cuatro niveles de profundidad estudiados, muestra preferencia por el panel de línea y el primero de carena.

En los paneles mensuales esta especie está representada por ejemplares jóvenes; solamente pueden encontrarse ejemplares adultos en paneles acumulativos, donde suele formar un típico cinturón en el panel de línea.

Con respecto a años anteriores se nota una cierta disminución en la colonización.

## PROTOZOOS

Estos organismos, junto a las bacterias y las diatomeas, caracterizan las primeras etapas sucesionales de las comunidades incrustantes, siendo en este aspecto donde reside fundamentalmente la importancia del grupo. Su valor como sustento trófico de la comunidad ha quedado también señalado en trabajos previos (Bastida, 1971a).

En nuestra área de estudios los ciliados resultan ser los protozoos mejor representados.

### *Folliculinidae* (fig. 14)

Esta familia de vida sésil está integrada en nuestra área principalmente por los géneros *Claustrofolliculina* y *Lagotia*.

Durante el presente ensayo estos organismos han iniciado la colonización en el mes de octubre, presentando luego un hiatus durante aproximadamente dos meses, para reiniciar la fijación a partir del mes de enero, período en que se registra la mayor colonización en los cuatro niveles estudiados. A partir de marzo la fijación continúa en forma ininterrumpida en el nivel C, mientras que en los restantes presenta algunos hiatus.

Si bien los foliculínidos han estado presentes en todos los ensayos anteriores, en dichas oportunidades no fueron graficados, motivo por el cual no se pueden hacer comentarios de tipo comparativo.

### *Exuviaella* sp. (fig. 14)

Ha estado presente en forma temporaria y en muy bajas densidades durante este ensayo, aspecto que coincide con lo observado en otros previos. Su colonización no configura un ciclo definido, iniciándose la misma recién a partir del mes de febrero y exten-

diéndose en mínimas cantidades hasta el final del ensayo. Es capaz de colonizar los cuatro niveles de profundidad estudiados.

*Gymnodinium* sp. (fig. 14)

Este dinoflagelado también constituye un organismo de poca importancia en el fouling de esta zona. Durante el presente ciclo hace su aparición en mínima densidad a partir de mediados de octubre, extendiéndose hasta mediados de febrero con algunas interrupciones, con lo cual no llega a configurar un ciclo de fijación definido. Es capaz de colonizar los cuatro niveles de profundidad.

*Favella* sp. (fig. 14)

Al igual que lo observado durante 1973/74, este tintínido ha estado poco representado numéricamente. No presenta un patrón de fijación definido e incluso se notan diferencias de un año a otro en los meses que coloniza los paneles experimentales.

*Lacrymaria* sp. (fig. 14)

Es uno de los ciliados que suelen encontrarse en las comunidades locales, si bien hasta el presente no ha sido graficado su ciclo de fijación. En esta oportunidad hizo su aparición en mínima densidad al comienzo del ensayo, con un período de máxima fijación en los cuatro niveles correspondiente al período julio-agosto. A partir de esa fecha, las fijaciones se suceden en forma esporádica y en mínima densidad.

*Tintinnopsis* spp. (fig. 14)

Las especies que integran el género han sido graficadas en forma conjunta. Durante el presente período hacen su aparición a mediados de octubre y continúa la colonización con intensidad variable hasta fines del ensayo. El período de máxima fijación en los cuatro niveles estudiados comprende los meses de enero-febrero. Durante noviembre-diciembre también se nota una mayor fijación, restringida a los paneles inferiores de carena. En años anteriores (1973/74) también se notan dos períodos de mayor fijación aproximadamente en los meses ya mencionados.

*Vorticella* sp. (fig. 15)

Es otro de los ciliados que se registra con frecuencia en los paneles experimentales. Durante el presente período fue observado a lo largo de casi todo el año, si bien con algunas interrupciones.

El ciclo registrado durante el período 1973/74 difiere bastante del presente e incluso los períodos de mayor fijación transcurren en semestres opuestos.

*Zoothamnium* sp. (fig. 15)

Sin duda alguna constituye el protozoo más importante de las incrustaciones locales, según ha podido observarse en la mayor parte de las experiencias realizadas desde 1966.

Durante el presente período se ha fijado a lo largo de casi todo el año, si bien con algunas leves interrupciones. Al igual que lo observado en ensayos previos, muestra tendencia por colonizar en forma más densa los niveles inferiores de carena.

En todas las experiencias se ha observado que *Zoothamnium* presenta una menor densidad en los meses en que la comunidad de los paneles mensuales se encuentra más desarrollada, etapa coincidente con los meses más cálidos. Esta menor densidad se debe fundamentalmente a un desplazamiento por competencia espacial, más que a una reducción en la colonización.

*Acineta* sp. (fig. 15)

Junto con *Ephelota* y *Podophrya*, integra el grupo de succionarios registrados en la balsa experimental.

Durante el presente período *Acineta* sp. ha estado presente en forma esporádica y en bajas densidades, sin constituir un ciclo de fijación definido. La mayor densidad se ha registrado en el panel de línea y primero de carena en el período enero-febrero.

Durante 1973/74 este organismo estuvo presente en forma más abundante, constituyendo un ciclo de fijación de tipo estacional.

## CELEENTERADOS

Este grupo ha estado representado exclusivamente por hidrozooos. En todos los ensayos realizados hasta el presente han sido registradas las mismas especies que se citan a continuación, las cuales no tienen predilecciones batimétricas colonizando por lo tanto los cuatro niveles estudiados.

Los actinarios, si bien presentes en el área portuaria y zonas aledañas, no logran colonizar exitosamente los paneles experimentales.

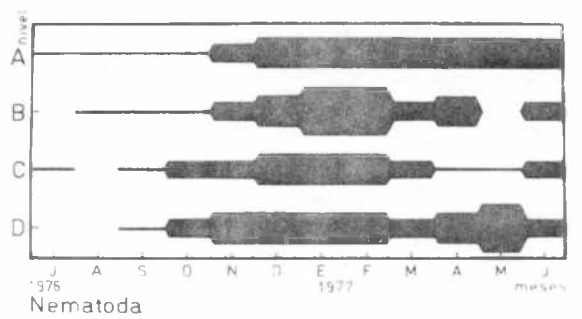
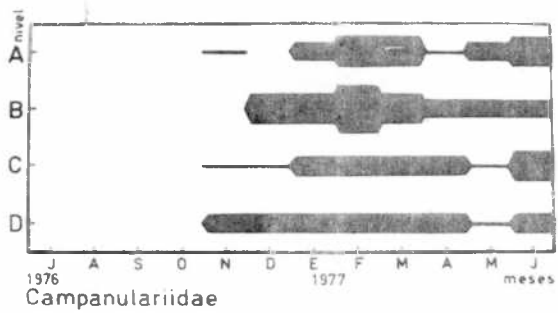
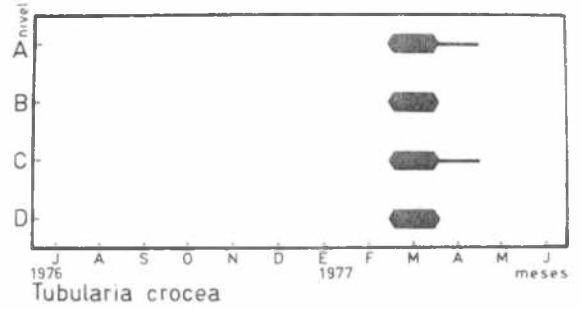
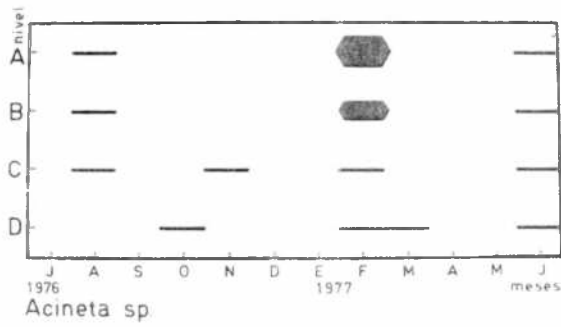
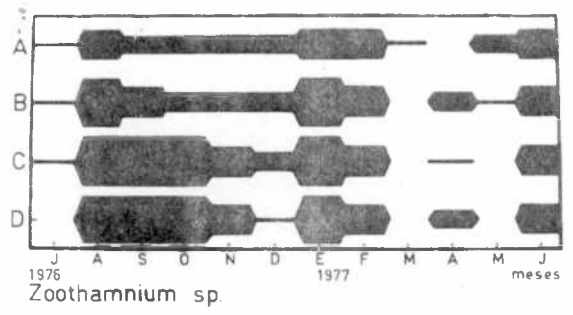
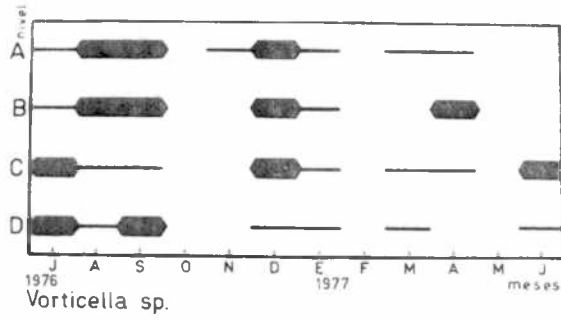


Fig. 15.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales (Mar del Plata, período 1976/77)

### *Tubularia crocea* (fig. 15)

Durante el último ensayo ha presentado un ciclo de fijación muy restringido que se extiende básicamente entre mediados de febrero y mediados de marzo, con igual intensidad en los cuatro niveles estudiados.

Esta especie ha estado presente en todas las experiencias realizadas desde 1966, sin embargo muestra variaciones en los distintos períodos. De esta forma tenemos que en 1968, 1970 y 1976/77 ha presentado un ciclo muy restringido, en cambio durante 1966/67, 1969 y 1973/74 ha sido más extenso.

*Tubularia crocea* se caracteriza porque su distribución sobre los paneles resulta heterogénea, mostrando preferencias por adherirse sobre los bordes o formando agrupaciones en forma de mechones más o menos compactos sobre el resto de la superficie.

### *Campanulariidae* (fig. 15)

Esta familia está integrada en nuestra zona de estudio por las especies *Obelia angulosa* y *Gonothyraea inornata*. Ambas se fijan en forma simultánea, motivo por el cual han sido graficadas conjuntamente. Se trata de especies de rápido crecimiento, capaces de madurar sexualmente en menos de treinta días e incluso cumplir su ciclo biológico en dicho período.

Durante el presente ensayo han iniciado la colonización en el mes de octubre y proseguido hasta el final del ensayo, con un período de mayor fijación coincidente aproximadamente con la estación estival. Aparentemente configuran un ciclo de fijación de tipo estacional, si bien en base a los ensayos previos se observan marcadas variaciones en los ciclos de un año a otro. Así, durante ciertos ensayos presentaron un ciclo de fijación anual muy bien representado en los cuatro niveles, en otros hicieron su aparición en forma estacional cubriendo un número variable de meses.

### NEMATODES (fig. 15)

Constituye un grupo importante dentro del fouling local, generalmente vinculado con la fracción del detrito orgánico del fouling.

Este grupo está representado por varias especies que no han podido ser determinadas aún por falta de especialistas en el tema.

Durante el presente ensayo estos organismos han sido registrados a lo largo de todo el año; si bien durante los tres primeros meses en cantidades mínimas, a partir de mediados de octubre la densidad aumenta en los cuatro niveles de profundidad estudiados.

En ensayos anteriores, este grupo también estuvo bien representado a lo largo de casi todo el período anual, si bien los ciclos presentan ciertas diferencias de un año a otro. En principio, la mayor colonización coincidiría con la estación estival. Aparentemente este grupo no presenta predilecciones batimétricas.

## ANELIDOS

Han estado representados principalmente por *Polydora ligni* y secundariamente por *Syllis* sp. La primera especie juega un papel muy importante en la dinámica del fouling local, constituyendo un serio problema desde el punto de vista práctico, pues se trata de una especie resistente a los tóxicos de uso frecuente. Por otra parte, los habitáculos que construye a manera de tubos posibilitan el ingreso de otras especies por procesos de epibiosis.

En años anteriores la dominancia del grupo estaba dada generalmente por los serpúlidos (*Mercierella enigmatica*, *Hydroïdes elegans*, *H. plateni* y *Serpula* sp.), resultando llamativa la ausencia casi total de esta familia durante el período 1976/77. El fenómeno de disminución de los serpúlidos viene observándose desde 1973/74 y puede deberse a factores ambientales o a fluctuaciones propias de las poblaciones locales, como se ha observado con otras especies.

### *Polydora ligni* (fig. 16)

Su presencia ha sido registrada desde los primeros ensayos realizados en el puerto de Mar del Plata, en los cuales se presentaba como una especie de fijación estacional. Con el correr de los años ha pasado a ser una especie con colonización de tipo anual, si bien con algunas variaciones entre un año y otro.

Durante el presente período se ha fijado en forma importante en los cuatro niveles recién a partir de setiembre, continuando hasta el fin del ensayo con un hiatus parcial entre mediados de febrero y mediados de marzo.

El aumento de esta especie durante los últimos años puede deberse en parte al incremento de la contaminación local.

### *Syllidae* (fig. 16)

Esta familia está básicamente representada por el género *Syllis* que ha sido registrado con cierta frecuencia desde el inicio de los estudios de la zona, pero siempre en bajas densidades.

Durante el período 1976/77 hace su aparición en la balsa experimental a mediados de diciembre, con un ciclo de fijación poco definido que se extiende hasta mediados de mayo.

El ciclo de fijación de este poliqueto fue graficado por primera vez durante 1969/70, presentando en esa oportunidad un período más extenso, si bien siempre en bajas densidades y con varias interrupciones.

## BRIOZOOS

En el área de estudio los briozoos están representados por diversas especies que juegan roles diferentes dentro de la comunidad. Así, las colonias de *Bugula stolonifera* y *B. flabellata* son de tipo arborescente, las de *Bowerbankia gracilis* de tipo rastrero y las de *Conopeum* sp. calcáreas incrustantes. Estas últimas suelen fijarse fuertemente al sustrato y perduran adheridas una vez que han cumplido su ciclo vital, permitiendo que sobre sus cubiertas calcáreas colonicen otros organismos; en el caso de lograr fijarse sobre superficies tratadas con pinturas antifouling, pueden llegar a bloquear los sistemas de protección.

### *Bowerbankia gracilis* (fig. 16)

La fijación de esta especie se registra a partir del mes de noviembre, continuando hasta el final del ensayo, si bien en muy bajas densidades y con interrupciones en los cuatro niveles de profundidad. Estas características no permiten delimitar un ciclo de colonización determinado.

Durante el presente ensayo la máxima fijación se registró entre mediados de diciembre y mediados de febrero en el nivel B.

En experiencias anteriores tanto sus períodos de fijación como su densidad muestran variaciones notables, siendo durante 1966/67 cuando presentó un ciclo de colonización más definido e importante.

### *Bugula stolonifera* (fig. 16)

Esta especie actualmente en estudio, fue referida en ex-

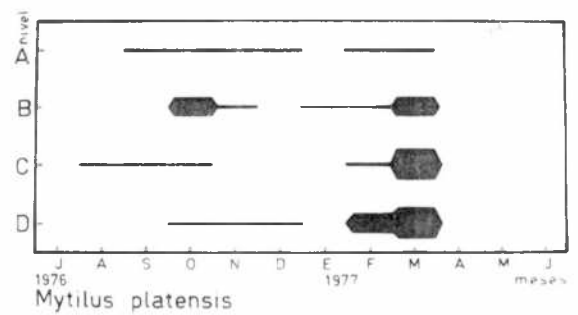
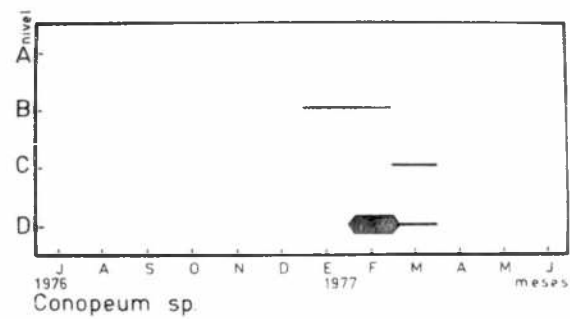
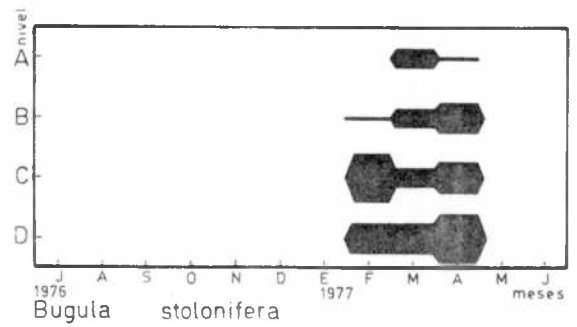
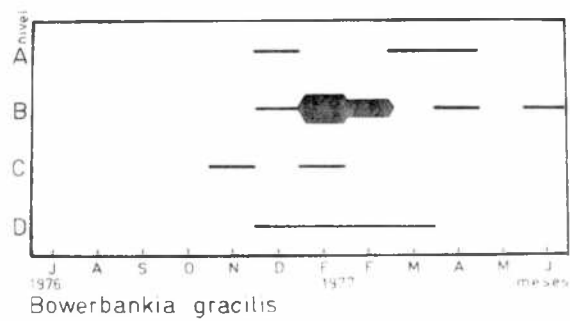
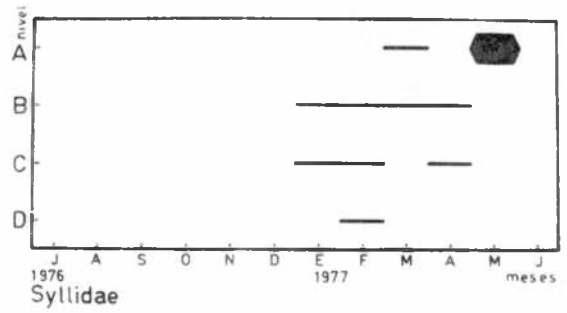
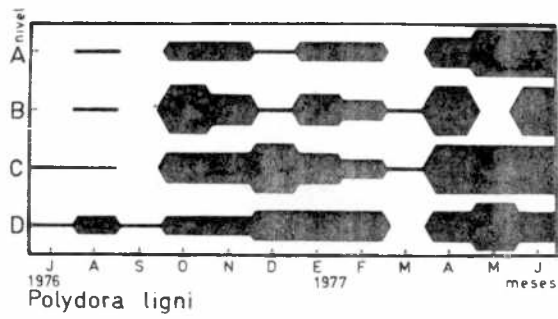


Fig. 16.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales (Mar del Plata, período 1976/77)

periencias anteriores como *Bugula* sp.

Presenta siempre un ciclo de fijación estacional que en el presente período se extiende entre enero y abril, mostrando una clara tendencia por fijarse en mayor abundancia en los dos niveles inferiores de carena.

Con respecto a años anteriores existe cierta semejanza en el período de fijación, coincidente con los meses más cálidos, notándose en la actualidad una mayor densidad de colonización.

Para el área, esta especie constituye el briozoo ramificado de hábito erguido más importante. Otra especie afín, *Bugula flabellata*, suele aparecer en forma esporádica y siempre en bajas densidades.

*Conopeum* sp. (fig. 16)

Si bien este briozoo fue citado en ensayos anteriores, nunca fue graficada su fijación para el área de Mar del Plata, en virtud de su escasa presencia en los paneles mensuales. Durante el presente ensayo ha presentado una situación semejante, coincidiendo su fijación con los meses más cálidos.

En otras áreas portuarias, como Puerto Belgrano, este briozoo constituye un componente importante de las incrustaciones, presentando un ciclo de fijación que se extiende a lo largo de casi todo el año (Bastida et al., 1974).

## MOLUSCOS

Para concretar su colonización los representantes de este grupo necesitan, por lo general, que la comunidad incrustante se encuentre bastante desarrollada. Es por ello que sobre los paneles mensuales suelen estar poco representados, pues las condiciones que les brindan los mismos no son las óptimas requeridas por las distintas especies. Por tal motivo, son registrados en mayor densidad en los paneles acumulativos, como es el caso de *Mytilus platensis* y *Siphonaria lessoni*. La otra especie del grupo registrada en la balsa experimental, *Tenellia pallida*, necesita para su fijación la presencia previa de los campanuláridos.

*Mytilus platensis* (fig. 16)

Durante el presente ensayo esta especie aparece entre julio y marzo, presentando ciertos hiatus, con un período de principal colonización coincidente con la finalización del verano y desapareciendo bruscamente a mediados de marzo. Si bien ha coloniza-

do los cuatro niveles de profundidad estudiados, tiene predilección por hacerlo en los dos inferiores de carena.

Esta especie ha estado ausente o representada en cantidades mínimas en paneles mensuales de experiencias anteriores, pues se caracteriza por integrarse a la comunidad una vez que la misma adquiere una mayor complejidad; por ello casi siempre ha sido registrada en paneles acumulativos.

#### *Tenellia pallida* (fig. 17)

Esta especie ha hecho su aparición a partir del segundo semestre con un ciclo principal que se extiende entre noviembre y mediados de marzo. Como ya fue mencionado en trabajos anteriores (Bastida, 1971a; Bastida et al., 1977), esta especie está condicionada para su fijación por la presencia de los campanuláridos, de ahí que existan coincidencias entre ambos ciclos de fijación. La baja densidad en la colonización de *Tenellia pallida* durante los últimos tres meses del ensayo, coincide con descensos en la densidad de fijación de los campanuláridos.

### CRUSTACEOS

Si bien este grupo está representado por diversas especies, cabe mencionar que los cirripedios y los anfípodos son los más agresivos desde el punto de vista aplicado. Los primeros presentan alta resistencia a los tóxicos y producen alteraciones sobre los sustratos en que se fijan, mientras que los anfípodos, en el caso de la especie registrada sobre la balsa experimental, *Corophium* cf. *insidiosum*, pueden llegar a formar con sus tubos densas capas capaces de bloquear los sistemas de control y favorecer además la colonización por parte de otros organismos.

Otros crustáceos, como los copépodos, isópodos y decápodos, aunque no producen una acción perjudicial directa, juegan un papel importante en las relaciones tróficas de la comunidad incrustante.

#### *Copepoda harpacticoidea* (fig. 17)

Los copépodos harpacticoideos representados por varias especies, principalmente del género *Tisbe* y *Harpacticus*, han sido considerados conjuntamente. Hacen su aparición a partir del inicio del ensayo, declinando su fijación durante los últimos tres meses. En términos generales puede considerarse que se trata de organismos capaces de colonizar los sustratos experimentales a lo largo de todo el año sin predilecciones batimétricas aparentes.

Durante algunos años, como en 1973/74, han mostrado períodos de bajas densidades de colonización.

*Paraltheuta minuta* (fig. 17)

Esta es la única especie de copépodo harpacticoídeo considerada en forma particular por presentar un período restringido de fijación. El mismo se extiende en los cuatro niveles de profundidad desde mediados de enero a mediados de marzo, habiéndose registrado una fijación esporádica y mínima durante el mes de octubre.

Este es el primer ensayo en el cual se grafica su presencia, motivo por el cual no es posible hacer comparaciones con años anteriores.

*Sphaeroma cf. serratum* (fig. 17)

En ensayos previos, este isópodo fue fundamentalmente registrado sobre paneles acumulativos por requerir para su asentamiento un estado de desarrollo avanzado de la comunidad. En los últimos años las poblaciones portuarias de esta especie han mostrado un incremento notable e incluso han llegado a desplazar de sus niveles típicos a otras especies, como el caso de los Grapsidae. Este incremento de las poblaciones y la falta de sustratos para colonizar seguramente han hecho en esta oportunidad que se los registre sobre los paneles mensuales. Su fijación, registrada sólo en tres oportunidades se ha restringido al panel de línea, por tratarse de un organismo de hábitos típicamente mediolitorales (Bastida, 1971a).

*Corophium cf. insidiosum* (fig. 17)

Este anfípodo fue registrado durante el presente ensayo a partir del segundo semestre, con un período principal de colonización entre mediados de diciembre y mediados de abril coincidiendo con los meses más cálidos, al igual que lo observado en años anteriores. Si bien en esta oportunidad muestra tendencia por fijarse en los dos niveles inferiores de carena, en años previos se ha distribuido en forma homogénea en los cuatro niveles de profundidad estudiados.

*Balanus amphitrite* (fig. 17)

Es uno de los componentes del fouling local que muestra siempre un claro período de fijación estacional. El mismo se inicia con el calentamiento de las aguas a mediados de noviembre, intensificándose la colonización en los meses estivales; a partir de ese momento se interrumpe bruscamente la fijación. Mues-

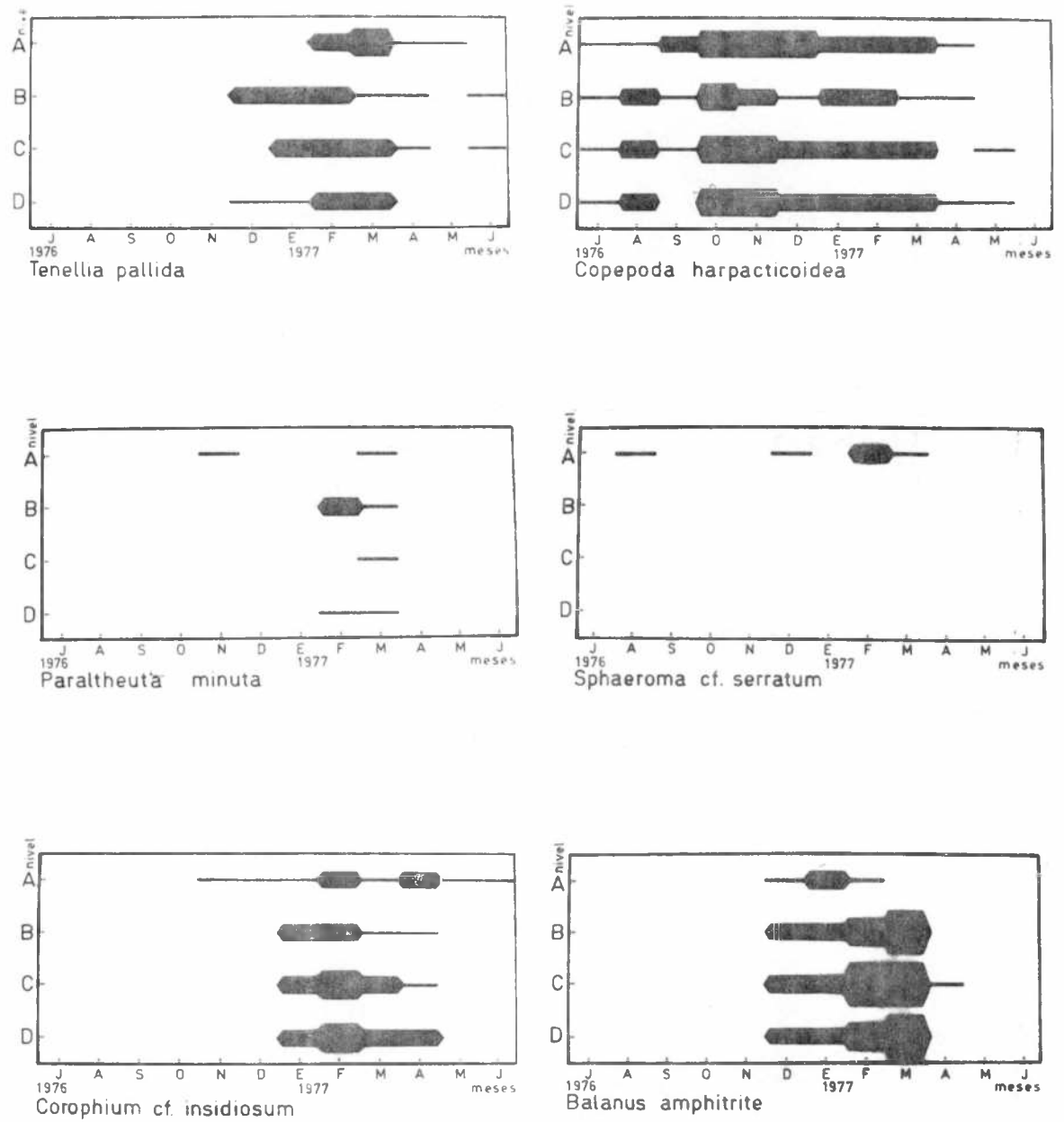


Fig. 17.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales  
(Mar del Plata, período 1976/77)

tra igual preferencia por los tres paneles de carena y si bien se fija en el de línea, generalmente lo hace en menor densidad.

#### *Balanus trigonus* (fig. 18)

Es otra de las especies con un claro ciclo de fijación estacional también coincidente con el ascenso de temperatura de las aguas, siendo en general más restringido que el ciclo de *Balanus amphitrite*.

En esta oportunidad el ciclo se ha extendido entre mediados de enero y abril, en los tres paneles de carena exclusivamente y con una máxima densidad en el panel D, lo cual coincide con los ensayos realizados anteriormente.

Además de las dos especies de *Balanus* citadas, se han registrado otras dos, *Balanus improvisus* y *B. cf. glandula*. Estas dos especies muestran un ciclo de fijación semejante entre sí y restringido casi exclusivamente al panel de línea de flotación y al primero de carena. Cabe señalar que estas dos especies han sido registradas recién en los últimos años sobre la balsa experimental, como consecuencia de un incremento de las poblaciones asentadas en el piso mediolitoral del área portuaria y zonas aledañas.

Dado que la acción perjudicial de las distintas especies de cirrípedios es semejante, han sido graficadas todas conjuntamente. Dos de las especies han sido citadas como *Balanus* spp. debido a que en sus etapas juveniles resultan muy difíciles de diferenciar.

El ciclo de fijación de *Balanus improvisus* y *B. cf. glandula* precede a los de *B. amphitrite* y *B. trigonus*, extendiéndose de esta forma notablemente el período de fijación para cirrípedios en el área de estudio.

#### *Cyrtograpsus angulatus* (fig. 18)

Durante el presente ensayo, esta especie fue registrada entre los meses de noviembre y marzo en bajas densidades y con tendencia a colonizar los paneles de carena. La relación del ciclo de fijación con la época estival es coincidente con lo observado en ensayos anteriores; se pueden notar sin embargo ciertas variaciones en cuanto a la densidad y extensión del ciclo.

La especie afín *Cyrtograpsus altimanus* no fue registrada durante este ensayo, al igual que en la experiencia realizada en el período 1973/74, como consecuencia de la declinación de las poblaciones en el área portuaria.

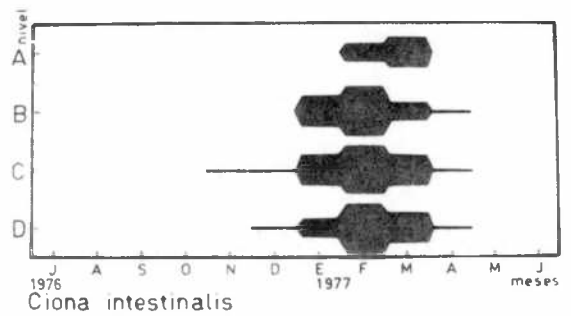
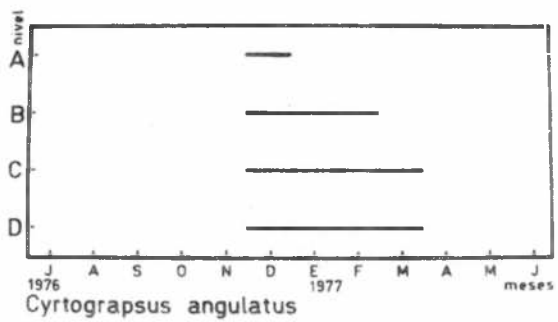
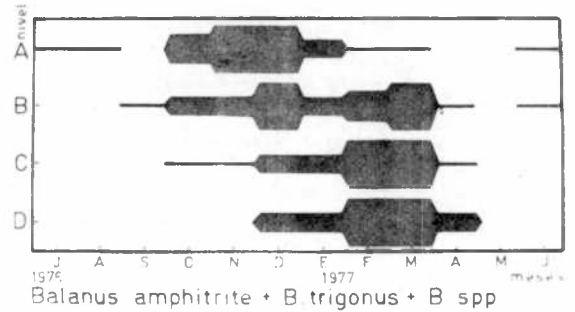
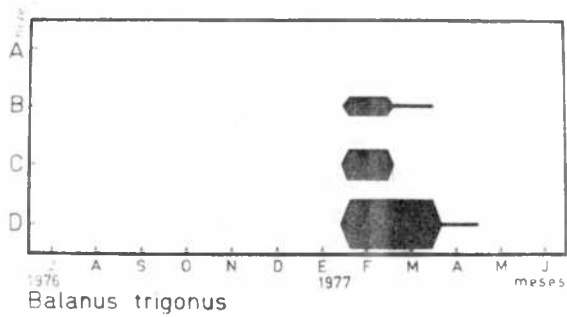


Fig. 18.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales  
(Mar del Plata, período 1976/77)

LISTA DE LAS ESPECIES REGISTRADAS SOBRE PANELES EXPERIMENTALES  
 PUERTO DE MAR DEL PLATA - PERIODO 1976/77

ALGAS

Crisofitas

*Actinopterychus* sp.  
*Achnanthes longipes*  
*Amphora* sp.  
*Asterionella japonica*  
*Biddulphia aurita* var. *obtusa*  
*Biddulphia chinensis*  
*Biddulphia mobiliensis*  
*Chaetoceros* sp.  
*Cocconeis* sp.  
*Coscinodiscus* sp.  
*Ditylum brightwellii*  
*Grammatophora marina*  
*Licmophora abbreviata*  
*Melosira* sp.  
*Melosira sulcata*  
*Navicula grevillei*  
*Navicula* spp.  
*Nitzschia closterium*  
*Nitzschia longissima*  
*Nitzschia seriata*  
*Pinnularia* sp.  
*Pleurosigma* sp.  
*Rhabdonema* sp.  
*Rhizosolenia* sp.  
*Skeletonema costatum*  
*Stephanopyxis turris*  
*Synedra* sp.  
*Thalassiosira decipiens*  
*Thalassiothrix frauenfeldii*  
*Thalassiothrix nitzschioides*  
*Triceratium favus*

Cianofitas

*Phormidium corium*  
*Oscillatoria limnetica*

Clorofitas

*Bryopsis plumosa*  
*Cladophora* sp.  
*Chaetomorpha* sp.  
*Enteromorpha compressa*  
*Enteromorpha flexuosa*

*Enteromorpha intestinalis*  
*Enteromorpha prolifera*  
*Ulothrix pseudoflacca*  
*Ulva lactuca*

Feofitas

*Ectocarpus* sp.

Rodofitas

*Bangia* sp.  
*Ceramium* sp.  
*Polysiphonia* sp.  
*Porphyra* sp.

PROTOZOOS

Dinoflagelados

*Ceratium* sp.  
*Exuviaella* sp.  
*Gymnodinium* sp.  
*Peridinium* sp.

Silicoflagelados

*Dictyocha* sp.

Ciliados

*Claustrofolliculina* sp.  
*Condylostoma* sp.  
*Cothurnia* sp.  
*Favella* sp.  
*Helicostomella* sp.  
*Lacrymaria* sp.  
*Lagotia* sp.  
*Tintinnopsis* sp.  
*Tintinnus* sp.  
*Vorticella* sp.  
*Zoothamnium* sp.

Suctorios

*Acineta* sp.  
*Ephelota* sp.  
*Podophrya* sp.

Rizópodos

*Bolivina* sp.  
*Elphidium* sp.

<i>Quinqueloculina</i> sp.	<i>Siphonaria lessoni</i>
<b>CELEENTERADOS</b>	<i>Tenellia pallida</i>
<i>Gonothyrea inornata</i>	<b>PICNOGONIDOS</b>
<i>Obelia angulosa</i>	<i>Anoplodactylus</i> spp.
<i>Tubularia crocea</i>	<b>CRUSTACEOS</b>
<b>ROTIFEROS</b>	Copépodos
<i>Colurella</i> sp.	<i>Harpacticus</i> spp.
<i>Trichocerca</i> sp.	<i>Paraltheuta minuta</i>
<b>NEMATODES</b> indet.	<i>Tisbe gurneyi</i>
<b>ANELIDOS</b>	<b>Isópodos</b>
<i>Capitella capitata</i>	<i>Sphaeroma</i> cf. <i>serratum</i>
<i>Cirratulus cirratus</i>	<b>Anfípodos</b>
<i>Halosydrella australis</i>	<i>Corophium</i> cf. <i>insidiosum</i>
<i>Hydroides elegans</i>	<b>Cirripedios</b>
<i>Mercierella enigmatica</i>	<i>Balanus amphitrite</i>
<i>Polydora ligni</i>	<i>Balanus</i> cf. <i>glandula</i>
<i>Serpula</i> sp.	<i>Balanus improvisus</i>
<i>Syllis</i> sp.	<i>Balanus trigonus</i>
<i>Typosyllis</i> sp.	<b>Decápodos</b>
<b>BRIOZOOS</b>	<i>Cyrtograpsus angulatus</i>
<i>Alcyonidium</i> sp.	<b>INSECTOS</b>
<i>Bowerbankia gracilis</i>	Chironomidae (larvas)
<i>Bugula flabellata</i>	<b>TUNICADOS</b>
<i>Bugula stolonifera</i>	<i>Ciona intestinalis</i>
<i>Conopeum</i> sp.	<i>Molgula</i> sp.
<i>Cryptosula pallasiana</i> .	
<b>MOLUSCOS</b>	
<i>Mytilus platensis</i>	
<i>Pyrene</i> sp.	

## TUNICADOS

### *Ciona intestinalis* (fig. 18)

Es el único tunicado registrado durante este ensayo. Presenta un ciclo de fijación estacional coincidente con la época más cálida, con un período de mayor densidad de colonización entre mediados de enero y mediados de febrero, principalmente en los tres niveles de la zona de carena.

Durante las primeras experiencias, *Ciona intestinalis*, espe-

cie característica de las comunidades bentónicas infralitorales del puerto de Mar del Plata (Bastida, 1971a), presentaba un ciclo de fijación mucho más amplio, transformándose con el transcurso del tiempo en un ciclo estacional, coincidente con la estación cálida, como lo observado en 1973/74.

---

## EVOLUCION DE LA COMUNIDAD SOBRE PANELES ACUMULATIVOS

---

La iniciación de la presente experiencia coincidió con el período invernal, motivo por el cual fue posible registrar con bastante detalle las primeras etapas sucesionales a través de los muestreos mensuales. Ya ha sido expresado oportunamente (Bastida et al., 1977) que durante la estación cálida los procesos sucesionales ocurren a una velocidad tal que es necesario realizar inspecciones semanales para registrar los cambios que se producen en la evolución de la comunidad.

Durante el primer mes de inmersión logra formarse un film inicial caracterizado fundamentalmente por diatomeas, siendo las mejor representadas *Pinnularia* sp., *Achnanthes longipes* y *Navicula* spp. Dicho film permitió, en los niveles superiores, el desarrollo de ejemplares de pequeña talla de algas superiores tales como *Ectocarpus* sp., *Enteromorpha* spp. y *Ulothrix pseudoflacca*, haciéndose su densidad menor con el aumento de la profundidad y la consecuente disminución de la intensidad luminosa. En estos niveles más profundos la dominancia de las diatomeas es reemplazada principalmente por el ciliado sésil *Zoothamnium* sp. y secundariamente por larvas y juveniles de *Polydora ligni*. Esta última especie encuentra en el film inicial condiciones apropiadas para su ingreso a la comunidad, tales como la abundancia de detrito, para poder consolidar sus habitáculos y aprovecharlo tróficamente, como así también bacterias, diatomeas y protozoos. La presencia de *Polydora ligni* constituye una etapa importante en la evolución de la comunidad pues modifica notablemente las características originales del sustrato experimental.

Durante el segundo mes de inmersión la comunidad en su conjunto no ha variado notablemente, persistiendo aún el film inicial. Las diatomeas siguen siendo integrantes importantes de la misma; *Achnanthes longipes* es una de las mejor representadas, siguiéndole en importancia especies distintas de las del mes anterior, *Melosira* sp. y *Thalassiosira decipiens*. Esta última especie se integra a la comunidad como consecuencia de procesos de sedimentación y debido a su dominancia en el fitoplancton portuario.

En los paneles superiores se observa el ingreso de nuevas

especies colonizadoras tales como juveniles de *Balanus* spp. y *Mytilus platensis*, si bien en baja densidad. En los niveles inferiores hacen su ingreso ejemplares de *Ciona intestinalis*. La población de *Polydora ligni* muestra durante este segundo mes de inmersión un incremento en talla y número de sus integrantes; otro tanto ocurre con las algas en los niveles más iluminados.

En el tercer mes de inmersión ya puede notarse a simple vista la formación del típico cinturón de algas verdes dominado especialmente por diversas especies de *Enteromorpha*. El alga parda *Ectocarpus* sp. queda consecuentemente distribuida por debajo de este cinturón, habiéndose registrado un rápido desarrollo de los ejemplares y encontrándose la mayoría de ellos fructificados. Ingresa a la comunidad en esta etapa la rodofita *Polysiphonia* sp. que se fija inicialmente en los bordes laterales del panel de línea. Las diatomeas continúan siendo integrantes importantes; en los niveles superiores domina *Pinnularia* sp. mientras que en los inferiores lo hacen *Achnanthes longipes* y *Skeletonema costatum*. Esta última especie se integra a las incrustaciones por procesos de sedimentación y como consecuencia de un cambio en la dominancia del fitoplancton local.

La comunidad se hace aún más compleja con el ingreso del briozoo incrustante *Conopeum* sp. que cubre parte del sustrato desplazando al film inicial. También ingresan ejemplares del anfípodo *Corophium* cf. *insidiosum*.

Los integrantes de las poblaciones pioneras, citadas en los meses precedentes, siguen aumentando en talla y número.

En el cuarto mes, como consecuencia del aumento de talla y densidad de gran parte de los componentes de la comunidad, se producen claros fenómenos de competencia espacial. Ingresan además otros componentes como los campanuláridos (*Gonothyraea inornata* y *Obelia angulosa*) y asociados a ellos el nudibranquio *Tenellia pallida*. Algunas especies, como el caso de *Mytilus platensis*, alcanzan en este mes su mayor densidad, si bien los ejemplares son de pequeña talla.

Cabe señalar que en esta etapa del desarrollo de la comunidad suelen actuar conjuntamente tanto procesos de sucesión ecológica como sucesivos procesos de fijación estacional, que tienden a complicar cada vez más los pasos seguidos por la comunidad incrustante.

En el quinto mes de inmersión, sobre el típico cinturón de algas verdes dominado por *Enteromorpha*, se encuentran pequeños ejemplares del gasterópodo pulmonado *Siphonaria lessoni*. El alga parda *Ectocarpus* sp. presente en las etapas anteriores tiende a desaparecer de la comunidad. Justo por debajo del cinturón algal es notable la presencia de cirripedios (*Balanus* cf. *glandula* y *B. improvisus*) que tienden a formar una franja y cuya densidad disminuye con la profundidad. Los ejemplares de *Polydora ligni* han alcanzado un alto

grado de desarrollo siendo dominantes en los niveles correspondientes a la zona de carena. Entre las nuevas especies que ingresaron cabe mencionar a los briozoos *Bugula stolonifera* y *Bowerbankia gracilis*. Los organismos incorporados anteriormente como por ejemplo *Mytilus platensis*, las colonias de campanuláridos y *Polysiphonia* sp., además de continuar su desarrollo, incrementan sus poblaciones con nuevos contingentes.

Durante el sexto mes, el aspecto de la comunidad no ha variado en forma notable, alcanzando algunos organismos un alto grado de desarrollo; tal es el caso de *Polysiphonia* sp. cuyos ejemplares han fructificado. En el nivel de línea de flotación, *Enteromorpha* y *Balanus* siguen siendo los organismos más representativos mientras que en los niveles de carena la dominancia de *Polydora ligni* es ahora compartida por *Mytilus platensis* y colonias de campanuláridos. La mayor densidad de mitílidos se presenta en el panel B. Como nuevo integrante de la comunidad puede citarse al poliqueto *Cirratulus cirratus*.

A partir del séptimo mes comienzan a observarse variaciones de distinto tipo en la comunidad. Por una parte, *Polysiphonia* sp. tiende a desplazarse al cinturón de *Enteromorpha*; por otra, comienzan a registrarse pequeños desprendimientos debido a que algunos organismos van cumpliendo su ciclo vital. En estas zonas se observan procesos de recolonización de *Ciona intestinalis* y otras especies. La dominancia en la zona de carena continúa dada por las mismas especies que el mes anterior. Se registran además nuevos ingresos; tal es el caso de *Sphaeroma* cf. *serratum* que se asocia al cinturón algal tanto por requerimientos de tipo trófico como por sus hábitos mediolitorales (Bastida, 1971a; Bastida et al., 1977). En los niveles inferiores se ha sumado a *Conopeum* sp. otra especie de briozoo incrustante, *Cryptosula pallasiana*, con la cual compite por el espacio. Se nota también la presencia de unas pocas colonias de *Bugula flabellata* y ejemplares de *Balanus amphitrite*.

En el octavo mes, en el panel de línea se observa que el cinturón algal está dominado por *Polysiphonia* y que debajo del mismo siguen dominando los cirripedios. En los niveles inferiores la densidad de *Polydora ligni* ha disminuido en forma considerable, siendo los campanuláridos, *Mytilus platensis* y *Ciona intestinalis* los organismos más representativos. Le sigue en importancia *Balanus amphitrite*; algunos de los ejemplares, ya cumplido su ciclo vital, dejan sus caparazones vacíos que sirven de refugio para otros organismos tales como *Cirratulus cirratus* y *Sphaeroma* cf. *serratum*. Se han incorporado a la comunidad pocos ejemplares de *Tubularia crocea* que se ubican principalmente en los bordes laterales de los paneles. Se nota además un aumento en la densidad del anfípodo tubícola *Corophium* cf. *insidiosum*, principalmente en los niveles más profundos, así como también de *Bowerbankia gracilis*.

Durante el noveno mes no se observan modificaciones en cuanto

a la diversidad de especies. En el nivel superior siguen dominando las algas rojas y los cirripedios, encontrándose por encima de la línea de flotación ejemplares de *Siphonaria lessoni*. Hacia abajo la comunidad está caracterizada por *Mytilus platensis* y campanuláridos como así también por colonias de *Bowerbankia gracilis* y *Bugula stolonifera*, que han incrementado su densidad. *Conopeum* sp. y *Cryptosula pallasiana* han logrado colonizar gran parte del sustrato experimental y en algunos casos llegan incluso a cubrir a los cirripedios; son comunes también los procesos de epibiosis entre las dos especies de briozoos incrustantes. Si bien en todos los niveles de carena se encuentra *Ciona intestinalis*, esta especie domina el nivel más profundo (panel D).

Durante el décimo mes de inmersión tampoco se observan grandes variaciones en cuanto a los integrantes de la comunidad. Sin embargo, algunos ejemplares de especies como *Ciona intestinalis* y *Balanus* spp. han cumplido su ciclo biológico, por lo cual se producen desprendimientos.

Durante el undécimo mes de inmersión comienza la declinación del cinturón de *Polysiphonia*, produciéndose recolonización por parte de distintas especies de *Enteromorpha* en las partes descubiertas, la acompañan también unos pocos ejemplares de *Ulva*. El resto de los organismos continúa en forma semejante a lo observado anteriormente; *Bugula stolonifera* y *Bowerbankia gracilis* prosiguen su desarrollo habiendo ingresado también nuevos contingentes, son por lo tanto especies que dominan la comunidad juntamente con las colonias de campanuláridos.

La población de *Mytilus platensis*, *Balanus amphitrite* y *Balanus trigonus* alcanzan valores de máxima densidad y desarrollo, coincidente con el valor más alto de peso cenizas obtenido a lo largo del período estudiado.

Al cumplirse el duodécimo mes de inmersión, otros organismos completan sus ciclos de vida, tal es el caso de las diversas especies de *Balanus*. A su vez, en la línea de flotación comienza a formarse nuevamente el cinturón de algas verdes. Se presentan también claros fenómenos de recolonización por parte de *Polydora ligni* que tiende a dominar los niveles más profundos. *Bowerbankia gracilis*, *Bugula stolonifera* y los campanuláridos caracterizan principalmente esta etapa de la comunidad.

---

## CONSIDERACIONES FINALES

---

Las características hidrológicas generales del puerto de Mar

del Plata fueron semejantes, durante este nuevo período, a las observadas en ensayos previos. La temperatura superficial del agua, estrechamente ligada a la del aire, presentó un rango de temperaturas medias mensuales que osciló entre 8,66°C y 20,62°C, algo mayor al observado en años anteriores. La temperatura máxima del agua fue de 24,70°C y la mínima de 5,80°C.

La salinidad no mostró mayores variaciones a lo largo del año, con valores de alrededor de 33,00 ‰. En cuanto al pH del agua, debido a los procesos de eutroficación de la zona portuaria, presentó valores por debajo de los normales para el agua de mar, si bien no se registraron durante este período valores inferiores a 7,5.

La biomasa del fouling de paneles mensuales estuvo directamente relacionada con la temperatura del agua. Los valores mínimos de biomasa se registraron durante el mes de setiembre, aproximadamente dos meses después de alcanzarse la mínima temperatura media del agua, hecho que coincide con los cálculos predictivos realizados a partir del análisis térmico. El valor máximo de biomasa se obtuvo durante el mes de marzo, semejante a lo observado en años anteriores. Cabe señalar que durante el período 1976/77 los valores máximos de biomasa (6,75 g/dm<sup>2</sup> en peso seco) prácticamente se duplicaron con respecto al período 1973/74 (3,48 g/dm<sup>2</sup> en peso seco), lo que da una clara idea de la agresividad que siguen presentando las incrustaciones locales.

La variación en la biomasa de paneles acumulativos presentó un ritmo similar al de períodos anteriores, influenciada por la temperatura del agua durante los primeros meses de inmersión para luego continuar al margen de este factor. El valor máximo alcanzado fue de 35,4 g/dm<sup>2</sup> (peso seco), semejante a los registros de años anteriores.

En base a la colonización de los paneles mensuales por parte de las diferentes especies, fue posible graficar los respectivos ciclos de fijación. Se observa que ciertas especies presentaron ciclos similares a los de años anteriores, mientras que otras lo han ampliado o reducido, tanto en lo que respecta a los períodos de fijación como al grado general de abundancia. Otros organismos han mostrado desplazamientos importantes en los períodos de colonización, con lo cual queda descartada la relación directa de estos procesos con los factores ambientales considerados.

Por último, algunas especies que fueron importantes colonizadoras en períodos previos no se registraron durante este ensayo; otras, ausentes o poco representadas anteriormente, se han fijado en esta oportunidad en forma significativa. No siempre es posible explicar el motivo de los cambios mencionados y por medio de futuras observaciones podrá establecerse si se trata de fenómenos temporarios o definitivos en la comunidad.

Con respecto a las especies altamente agresivas, cabe señalar que en el caso de los cirripedios, su ciclo de fijación se amplió durante este último período debido al incremento en las poblaciones de *Balanus improvisus* y *B. cf. glandula*, dos especies poco comunes anteriormente en la balsa experimental; las dos especies restantes, *B. amphitrite* y *B. trigonus*, han presentado un ciclo semejante al de años anteriores.

Otra especie que crea serios inconvenientes, *Polydora ligni*, mostró en los últimos años una tendencia a ampliar su período de colonización. Durante los primeros ensayos se presentó como un organismo de fijación estacional y en la actualidad puede ser considerada como una especie de fijación prácticamente anual. Otros poliquetos muy agresivos como los serpúlidos, muy comunes en años anteriores y con un claro ciclo de fijación estacional regulado por la temperatura del agua, han estado muy poco representados en las últimas experiencias.

Entre las algas de alta resistencia tóxica, pueden mencionarse a las especies del género *Enteromorpha* (*E. intestinalis*, *E. prolifera*, *E. flexuosa* y *E. compressa*).

La evolución de la comunidad incrustante fue analizada a través de la serie de paneles acumulativos.

Durante los primeros meses de inmersión la comunidad está caracterizada fundamentalmente por un film inicial constituido por diatomeas, juveniles de algas, protozoos y larvas de diversos invertebrados. Con respecto a las diatomeas, suelen observarse cambios en los géneros dominantes dentro de períodos bastante breves y si bien siempre están presentes, tienden a ser menos importantes a medida que la comunidad va haciéndose más compleja.

Al tercer mes de inmersión ya puede detectarse a simple vista sobre el panel de línea, el típico cinturón de algas dominado por varias especies del género *Enteromorpha*. Por debajo del mismo se observa el alga parda *Ectocarpus* que tiende a desaparecer rápidamente de la comunidad. En esta etapa inicia su colonización la rodofita *Polysiphonia*, que competirá más adelante por el espacio ocupado por *Enteromorpha*. En los paneles de carena la comunidad se va haciendo más compleja por el ingreso de nuevos organismos, aumentando de esta forma la diversidad específica de la misma.

Ya en el quinto mes se encuentra totalmente definido y desarrollado el cinturón algal y asociado a él una población de *Siphonaria lessoni* cuyos integrantes ejercen acción de pastoreo sobre las algas. Por debajo del cinturón se ha constituido una franja dominada por *Balanus improvisus* y *B. cf. glandula*, caracterizando a los paneles de carena una población bien desarrollada de *Polydora ligni*.

Durante el séptimo mes pueden observarse claramente los fenó-

menos de competencia espacial que tienen lugar en el cinturón algal entre *Enteromorpha* spp. y *Polysiphonia* sp., concretándose la dominancia de esta última al octavo mes de inmersión.

En los paneles de carena se nota cierta declinación en la población de *Polydora ligni*, con incremento de los campanuláridos, *Mytilus platensis*, *Ciona intestinalis* y *Balanus amphitrite*.

Durante el noveno y décimo mes la comunidad no presenta mayores modificaciones en cuanto a sus componentes, registrándose desprendimientos por haber cumplido algunos organismos su ciclo biológico; tal es el caso de ejemplares de *Ciona intestinalis* y *Balanus* spp. En los niveles de carena la dominancia está dada por *Mytilus platensis*, campanuláridos, *Bowerbankia gracilis* y *Bugula stolonifera*, y en el nivel más profundo por *Ciona intestinalis*.

Durante el undécimo mes comienza la declinación del cinturón de *Polysiphonia* sp., con procesos de recolonización por parte de nuevos contingentes de *Enteromorpha* spp. Las poblaciones de *Mytilus platensis*, *Balanus amphitrite* y *B. trigonus*, alcanzan durante esta etapa los valores de mayor densidad y desarrollo.

Al cumplirse el año de inmersión, en la línea de flotación comienza a formarse nuevamente el cinturón de algas verdes. En los niveles de carena *Bowerbankia gracilis*, *Bugula stolonifera* y los campanuláridos siguen caracterizando a la comunidad, y se registran procesos de recolonización por parte de *Polydora ligni*; las distintas especies de cirripedios han completado su ciclo biológico.

Las observaciones sobre evolución de la comunidad coinciden en muchos aspectos con las realizadas en ensayos anteriores. Existen, sin embargo, diferencias debidas en parte a variaciones en los componentes de la comunidad y a modificaciones en los ciclos de fijación de las diversas especies. Por otra parte, dado que la experiencia fue iniciada durante la estación fría, han podido observarse con más detalle las primeras etapas serales y la comunidad ha presentado en términos generales una mayor estabilidad en el tiempo.

### Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al personal de Servicios Marítimos de la Base Naval Mar del Plata por la colaboración prestada durante los muestreos y a la Lic. Victoria Lichtscheim de Bastida por su contribución en la redacción del presente trabajo.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- Bastida, R., 1968.- Preliminary notes on the marine fouling at the port of Mar del Plata (Argentina). *Compte Rendu 2nd. Congr. mar. Fouling Corrosion* (Athens, Greece): 557-562.
- Bastida, R., 1971a.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. *Rev. Mus. Arg. Csas. Nat. B. Rivadavia, Hidrobiol.*, 3 (2): 203-285.
- Bastida, R., 1971b.- Las incrustaciones biológicas en las costas argentinas. La fijación mensual en el puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. *Corrosión y Protección* (España), 2 (1): 21-37.
- Bastida, R., 1972.- Studies of the fouling communities along argentine coasts. *Proc. 3rd. Int. Congr. mar. Fouling Corrosion* (Gaythersburg, Maryland): 1-17.
- Bastida, R. y H. Adabbo, 1975.- Fijación del fouling en el puerto de Mar del Plata (período 1969/70). *LEMIT-ANALES*, 3-1975: 3-39.
- Bastida, R., D. Capezzani and M. Torti, 1971.- Fouling organisms in the port of Mar del Plata (Argentina). I. *Siphonaria lessoni*: ecological and biometric aspects. *Marine Biology*, 10: 297-307.
- Bastida R., M. E. T. de Mandri, V. L. de Bastida y M. E. Stupak, 1977.- Aspectos ecológicos de las comunidades incrustantes ("fouling") del puerto de Mar del Plata, período 1973/74. *CIDE-PINT-ANALES*, Ser. II (357): 119-202.
- Bastida, R., E. Spivak, S. L'Hoste y H. Adabbo, 1974.- Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. I. Estudio de la fijación sobre paneles mensuales, período 1971/72. *LEMIT-ANALES*, 3-1974, 97-165.
- Bastida, R. y M. E. Stupak, 1979.- Las diatomeas de las comunidades incrustantes del puerto de Mar del Plata. Clave para su reconocimiento. *CIDEPINT-ANALES*: 91-167.
- Kawahara, T., 1962.- Studies on the marine fouling communities. I. Development of the fouling community. *Rep. Fac. Fish., Pref. Univ. Mie*, 4 (2): 27-41.
- Rascio, V. y R. Bastida, 1973.- Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. V. Acción de los tóxicos sobre las algas a nivel de línea de flotación. *Corrosión y Protección* (España), 4 (3): 19-27.
- Woods Hole Oceanographic Institution, 1952.- Marine fouling and its prevention. U. S. Naval Inst., Annapolis, Maryland, 388 pp.

TABLA I - BIOMASA DEL FOULING DE PANELES MENSUALES -

Periodo de Inmersión	Nivel	Peso húmedo		Peso seco		Peso cenizas	
		(g)	(g/dm <sup>2</sup> )	(g)	(g/dm <sup>2</sup> )	(g)	(g/dm <sup>2</sup> )
15-VI-76/ 15-VII-76	A	2,98	1,61	0,42	0,23	0,20	0,11
	B	9,84	2,29	1,38	0,32	0,88	0,21
	C	9,18	2,13	1,38	0,32	0,90	0,21
	D	11,44	2,66	1,42	0,33	0,92	0,21
	Total Promedio	33,44		4,60	0,31	2,90	0,20
15-VIII-76/ 15-VIII-76	A	7,50	4,05	0,95	0,51	0,73	0,39
	B	14,35	3,34	2,16	0,50	1,48	0,34
	C	17,89	4,16	2,33	0,54	1,71	0,40
	D	17,55	4,08	2,41	0,56	1,62	0,38
	Total Promedio	57,29	3,88	7,85	0,53	5,54	0,38
15-VIII-76/ 15-IX-76	A	3,50	1,89	0,60	0,32	0,27	0,15
	B	5,10	1,19	0,60	0,14	0,39	0,09
	C	5,10	1,19	0,60	0,14	0,33	0,08
	D	3,20	0,74	0,40	0,09	0,26	0,06
	Total Promedio	16,60	1,13	2,20	0,15	1,25	0,08
15-IX-76/ 15-X-76	A	18,20	9,84	3,20	1,73	1,79	0,79
	B	8,09	1,88	3,03	0,70	2,34	0,54
	C	4,82	1,12	1,82	0,42	1,48	0,34
	D	6,40	1,49	2,66	0,62	2,21	0,51
	Total Promedio	37,51	2,54	10,72	0,73	7,82	0,53
15-X-76/ 15-XI-76	A	30,70	16,59	7,20	3,89	4,96	2,68
	B	22,49	5,23	2,77	0,64	2,11	0,49
	C	15,62	3,63	2,15	0,50	1,62	0,38
	D	20,90	4,86	2,60	0,60	2,18	0,51
	Total Promedio	89,70	6,08	14,72	0,99	10,86	0,74
15-XI-76/ 15-XII-76	A	15,81	8,55	4,50	2,43	3,13	1,69
	B	41,80	9,72	4,34	1,01	3,05	0,70
	C	93,80	21,81	7,49	1,74	4,65	1,08
	D	53,70	12,49	5,76	1,33	3,73	0,86
	Total Promedio	205,11	13,90	22,09	1,49	14,56	0,98

PUERTO DE MAR DEL PLATA, PERIODO 15-VI-76/15-VI-77

Período de Inmersión	Nivel	Peso húmedo		Peso seco		Peso cenizas	
		(g)	(g/dm <sup>2</sup> )	(g)	(g/dm <sup>2</sup> )	(g)	(g/dm <sup>2</sup> )
15-XII-76/ 15-I-77	A	5,97	3,23	2,07	1,12	1,58	0,85
	B	6,58	1,53	1,43	0,33	0,92	0,21
	C	6,79	1,58	1,27	0,29	0,82	0,19
	D	7,47	1,74	0,72	0,17	0,47	0,11
	Total Promedio	26,82	1,82	5,24	0,35	4,05	0,27
15-I-77/ 15-III-77	A	91,40	49,41	4,60	2,49	1,85	1,00
	B	263,00	61,16	13,00	3,02	7,28	1,69
	C	360,30	83,79	44,40	10,33	28,65	6,66
	D	118,80	27,63	22,80	5,30	13,60	3,16
	Total Promedio	833,50	56,51	84,80	5,75	51,38	3,48
15-III-77/ 15-III-77	A	37,40	20,22	1,40	0,76	0,92	0,50
	B	163,00	37,91	45,80	10,65	34,73	8,08
	C	140,30	32,63	27,30	6,35	21,53	5,01
	D	148,80	34,60	25,10	5,84	18,48	4,30
	Total Promedio	489,50	33,19	99,60	6,75	75,66	5,13
15-III-77/ 15-IV-77	A	20,10	10,87	2,10	1,13	1,39	0,75
	B	55,00	12,79	4,80	1,12	3,09	0,72
	C	43,30	10,07	4,30	1,00	2,66	0,62
	D	83,80	19,49	9,00	2,09	6,03	1,40
	Total Promedio	202,20	13,71	20,20	1,37	13,17	0,89
15-IV-77/ 15-V-77	A	22,90	12,38	2,70	1,46	1,85	1,00
	B	129,00	30,00	10,05	2,34	7,04	1,64
	C	217,30	50,53	17,20	4,00	11,25	2,62
	D	168,80	39,26	15,10	3,51	10,48	2,44
	Total Promedio	538,00	36,47	45,05	3,05	30,62	2,08
15-V-77/ 15-VI-77	A	15,90	8,59	1,80	0,97	1,04	0,56
	B	44,10	10,26	4,30	1,00	2,72	0,63
	C	47,40	11,02	4,50	1,05	2,71	0,63
	D	20,25	4,71	2,50	0,58	1,55	0,36
	Total Promedio	127,65	8,65	13,10	0,89	8,02	0,54

TABLA II - BIOMASA DEL FOULING DE PANELES ACUMULATIVOS -

Meses de Inmersión	Nivel	Peso húmedo		Peso seco		Peso cenizas	
		(g)	(g/dm <sup>2</sup> )	(g)	(g/dm <sup>2</sup> )	(g)	(g/dm <sup>2</sup> )
2	A	24,00	12,97	4,53	2,45	3,43	1,85
	B	60,00	13,95	9,52	2,21	7,81	1,82
	C	64,00	14,88	9,53	2,22	6,30	1,47
	D	46,00	10,70	6,42	1,49	4,48	1,04
	Total Promedio	194,00	13,15	30,00	2,03	22,02	1,49
3	A	23,10	12,49	5,90	3,19	3,68	1,99
	B	110,10	25,61	24,20	5,63	16,13	3,75
	C	129,50	30,12	26,80	6,23	18,82	4,38
	D	85,10	19,79	18,60	4,33	12,26	2,85
	Total Promedio	347,80	23,58	75,50	5,12	50,89	3,45
4	A	17,20	9,30	5,20	2,81	3,05	1,65
	B	42,20	9,81	17,70	4,12	14,01	3,26
	C	54,00	12,56	25,00	5,81	21,02	4,89
	D	24,10	5,60	10,00	2,33	8,51	1,98
	Total Promedio	137,50	9,32	57,90	3,93	46,59	3,16
5	A	222,30	120,16	52,30	28,27	31,97	17,28
	B	432,60	100,60	70,60	16,42	53,25	12,38
	C	646,00	150,23	112,95	26,27	89,66	20,85
	D	481,10	111,88	66,90	15,56	51,19	11,90
	Total Promedio	1 782,00	120,81	302,75	20,53	223,07	15,12
6	A	363,70	84,58	86,80	46,92	54,36	29,38
	B	523,80	121,81	77,60	18,05	51,19	11,90
	C	202,00	46,98	28,20	6,56	19,82	4,61
	D	343,00	79,77	34,20	7,95	22,85	5,31
	Total Promedio	1 432,50	97,12	226,80	15,38	148,22	10,05
7	A	574,00	310,27	183,50	99,19	128,95	69,70
	B	752,60	175,02	202,60	47,12	102,44	23,83
	C	196,00	45,58	37,80	8,79	22,22	5,17
	D	259,00	60,23	46,00	10,70	27,19	6,32
	Total Promedio	1 781,60	120,79	469,90	31,86	280,84	19,04

PUERTO DE MAR DEL PLATA, PERIODO 15-VI-76/15-VI-77

Meses de Inmersión	Nivel	Peso húmedo		Peso seco		Peso cenizas	
		(g)	(g/dm <sup>2</sup> )	(g)	(g/dm <sup>2</sup> )	(g)	(g/dm <sup>2</sup> )
8	A	454,00	245,41	150,00	81,08	101,81	55,03
	B	612,60	142,47	208,00	48,37	100,56	23,39
	C	116,00	26,98	25,10	5,84	14,09	3,28
	D	153,00	35,58	26,90	6,26	13,38	3,11
	Total Promedio	1 335,60	90,55	410,00	27,80	229,85	15,58
9	A	289,00	156,22	93,20	50,38	67,22	36,34
	B	607,60	141,30	211,30	49,14	145,07	33,74
	C	291,00	67,67	46,30	10,77	33,84	7,87
	D	360,00	83,72	40,00	9,30	23,30	5,42
	Total Promedio	1 547,60	104,92	200,80	13,61	269,43	18,27
10	A	389,00	210,27	122,70	66,32	100,87	54,52
	B	792,60	184,33	268,90	62,53	191,17	44,46
	C	357,00	83,02	94,20	21,91	69,28	16,11
	D	190,00	44,19	36,40	8,47	23,58	5,48
	Total Promedio	1 728,60	117,19	522,20	35,40	384,90	26,09
11	A	414,00	223,78	155,00	83,78	141,21	76,33
	B	539,60	125,49	181,70	42,26	161,74	37,61
	C	338,80	78,79	92,40	21,49	79,98	18,60
	D	214,10	49,79	31,60	7,35	23,56	5,48
	Total Promedio	1 206,50	81,80	460,70	31,23	406,49	27,56
12	A	325,00	175,68	94,90	51,30	77,32	41,79
	B	526,60	122,47	169,10	39,33	133,16	30,97
	C	392,10	91,19	98,90	23,00	78,85	18,34
	D	281,00	65,35	54,80	12,74	42,59	9,90
	Total Promedio	1 524,70	103,37	417,70	28,32	331,92	22,50



NOTA TECNICA

CORROSION EN ALEACION DE ALUMINIO TIPO 6000

LIC. SANTOS A. ALLENDE (\*) Y DR. VICENTE F. VETERE (\*\*)

(\*) Responsable del Area Tecnología Metalúrgica del LEMIT

(\*\*) Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados  
Problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPIINT



---

## SUMMARY\*

---

The present work has the purpose to establish the causes that produce the alteration of an aluminium type 6 000 alloy (beer barrel). In one of the periodical leakproof tests done, a breakdown was produced with charges lower than normal.

The studied barrel, which was used as a beer container, is coated with a plastic film inside and connected with bronze tubes.

These tests include chemical and metallographic analysis and a series of electrochemical tests in order to simulate the corrosion conditions of the system in service.

Chemical analysis showed an aluminium alloy in which the ratio Mg-Si is balanced, and so it belongs to a type of material which normally shows good resistance to localized and intergranular corrosion. However, the metallographic study permit to establish that the corrosion process begins in very localized places and that after a certain progress in deepness, it goes on as a stratified intergranular corrosion.

Considering this apparent contradiction we tried to simulate the corrosion conditions of the system. The variables that must be taken into account since they were considered fundamentals are: aggressiveness of the liquid, plastic coat porosity and the effect of electric couple between aluminium and bronze.

The autocorrosion trials of aluminium test tubes, bare and covered with a plastic coat, immersed in tap water and in beer, showed that these environments were not specially aggressive. The principal difference is that the corrosion products started in tap water are solid and rather adhering while those produced in beer always remain in solution.

The resistance measures to the passage of alternating current show that the plastic coat has a considerable porosity although it has not mechanical failures. Besides, it was found that the potential difference between bronze and aluminium, measured in similar conditions of those of service, is of the order of 550 mV and that the current density of the galvanic couple is of about 74  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Furthermore, as in the autocorrosion case, the reactions products are soluble and the attack characteristics of the tubes are absolutely similar to the ones observed in the barrel studied. This leads to the supposition that the corrosion is produced by the electric couple between aluminium and bronze.

Corrosion begins through the plastic coat pores and it goes on in deepness because the soluble reaction products can not plug the attack zones.

The later stratified corrosion may be due to the particular service conditions (washing, emptying, drying and filling of the barrels) and besides the presence of chlorides may have influenced the corrosion process.

\* Allende, A. S. & Vetere, V.- Corrosion of aluminium type 6 000 alloy. CIDEPINT-ANALES, 1980, 233-252.

---

## INTRODUCCION

---

En ocasión de realizarse inspecciones periódicas en barriles de aluminio destinados al almacenamiento y comercialización de cerveza, los ensayos hidráulicos acusaron alteraciones del recipiente, al dar valores de rotura muy inferiores a los exigidos.

Se realizó un estudio de las características de la rotura, mediante un análisis mecánico-metalográfico y posteriormente a través de una simulación del probable mecanismo de corrosión de la aleación se logró determinar las causas del colapso producido.

La aleación utilizada en la fabricación de recipientes para almacenamiento de cerveza corresponde al tipo 6061 (sin cobre), Norma SAE ó AA), con la siguiente composición:

Magnesio (Mg).....	1,15 %
Manganeso (Mn).....	0,60 %
Silicio (Si).....	0,64 %
Cobre (Cu).....	0,01 %
Aluminio (Al).....	resto

Las características mecánicas, con tratamiento térmico, son:

Tensión de rotura.....	30,1 kg/mm <sup>2</sup>
Alargamiento.....	16,0 %
Estricción.....	32,0 %

El barril es conformado por estampado en dos mitades, las que luego son soldadas. El interior del recipiente lleva una cubierta de material plástico de 10 micrones de espesor.

Normalmente se realizan ensayos hidráulicos anuales de cada recipiente para comprobar su estanqueidad. Al realizarse uno de dichos ensayos un barril experimentó una rotura con cargas muy inferiores a la de prueba. El aspecto de dicha rotura puede observarse en la figura 1, que corresponde al fondo del recipiente, el que está presentado en forma invertida.

La investigación para determinar las causas de esta anomalía llevó a la realización de los siguientes ensayos:

- a) Ensayos de tracción de la chapa de un barril no corroído y del alterado.
- b) Análisis fractográfico.
- c) Análisis macro y micrográfico.

Las técnicas empleadas y los resultados obtenidos se indican a continuación.

---

## ENSAYOS DE TRACCION

---

De un barril en buenas condiciones se extrajeron dos probetas, a las que se les realizó el ensayo de tracción, dando el siguiente resultado:

	Probeta n° 1	Probeta n° 2
Tensión de rotura.....	31 kg/mm <sup>2</sup>	30,5 kg/mm <sup>2</sup>
Alargamiento.....	18 %	19 %
Estricción.....	28 %	32 %

En el barril alterado se procedió de idéntica forma, obteniéndose los siguientes valores:

	Probeta n° 3	Probeta n° 4
Tensión de rotura.....	30,1 kg/mm <sup>2</sup>	27,1 kg/mm <sup>2</sup>
Alargamiento.....	7,4 %	1,5 %

La observación de las fracturas muestra discontinuidades presentes con anterioridad al ensayo, las que provocaron la disminución de ductilidad.

---

## ANALISIS FRACTOGRAFICO

---

Se realizó un análisis de la fractura tomando en cuenta los distintos aspectos que la misma presentaba, y que pueden observarse en la figura 2.

En la misma se aprecian dos tipos de morfología de la fractura: una zona A, brillante y lisa, y una zona B, negruzca, irregular y que en algunas zonas llega a ocupar un 60 por ciento de la sección útil del espesor del recipiente.

La observación al microscopio electrónico por barrido certifi-



Figura 1 (X 0,4).- Aspecto del barril luego de la prueba de estanqueidad correspondiente al fondo

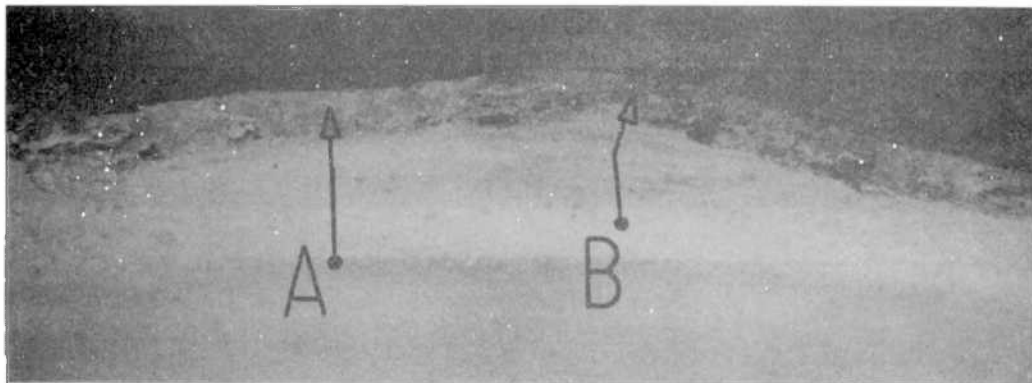


Figura 2 (X 2).- Aspecto de la fractura: se observan dos zonas características, una lisa y brillante (A) y otra ne-gruzca e irregular (B)



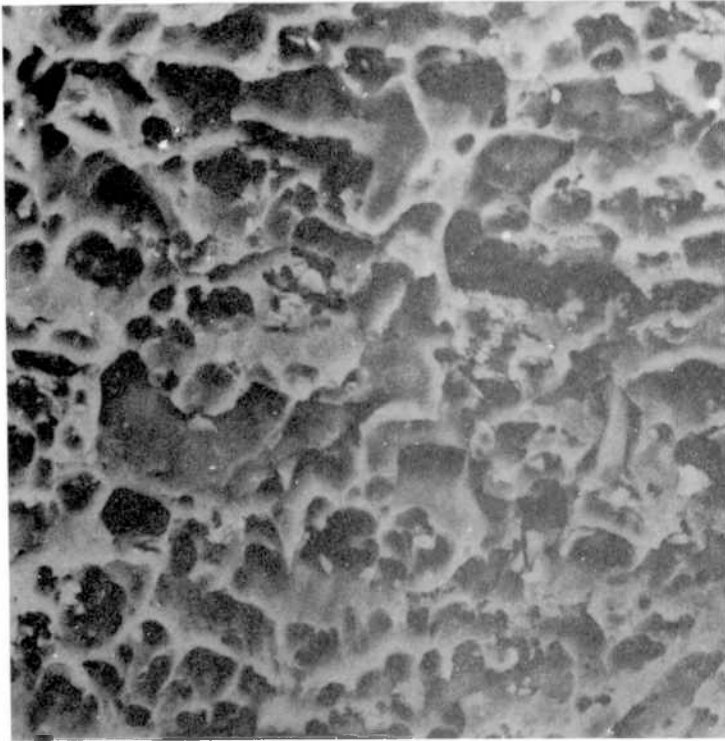


Figura 3 (X 2000).-  
Fractografía elec-  
trónica de la zona  
A; dimples orienta-  
dos; fractura dúc-  
til

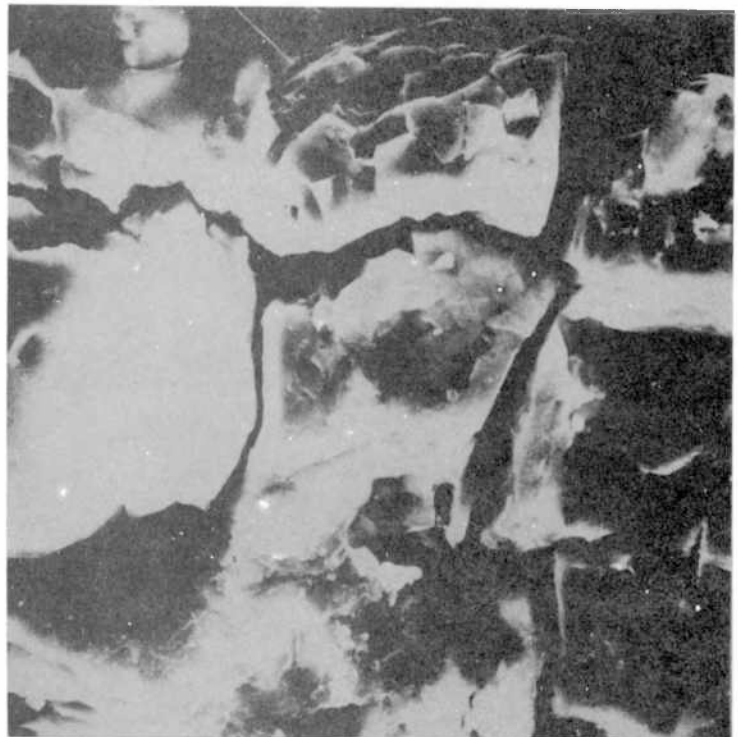


Figura 4 (X 2000).-  
Fractografía elec-  
trónica de la zona  
B; fractura inter-  
cristalina



có la diferencia morfológica entre ambas zonas:

Zona A: Abundancia de "dimples" orientados, que representa una fractura dúctil por cizallamiento (figura 3, x 2000).

Zona B: Fractura intercrystalina con productos de corrosión en el límite de grano. La fractura se origina en la parte interior del recipiente y progresa hacia el exterior (figura 4, x 2000).

Ateniéndose a lo observado en las fracturas es lógico pensar que en la zona B se ha centralizado un fenómeno fragilizante, el cual ha provocado el colapso observado. Por ese motivo se profundizó el estudio en dicha zona.

---

#### ANALISIS MACRO Y MICROGRAFICO

---

La fotomacrografía correspondiente (figura 5) muestra el aspecto superficial del interior del recipiente. La superficie del recubrimiento plástico se encuentra fisurada, con aspecto de "tela de araña". Debajo de la misma puede apreciarse un ataque localizado con picaduras ("pits") de diversa magnitud.

Se efectuó un análisis metalográfico en profundidad de una picadura. El mismo tiene el aspecto que se observa en la figura 6 (fotomicrografía x 2000).

A partir de la superficie de la picadura se desarrollan perpendicularmente fisuras que coinciden con el sentido de laminación. Dichas fisuras son intercrystalinas y progresan en forma estratificada. El origen de la picadura se ha producido en las fisuras del plástico.

---

#### CAUSAS QUE PROVOCARON LA CORROSION

---

El sistema en estudio consiste en un recipiente de aleación de aluminio con una cubierta plástica en la parte interior, conectado

al cilindro de dióxido de carbono por tubos de bronce y que contiene normalmente cerveza y dióxido de carbono. Un análisis de las posibles causas que tienden a favorecer el tipo de corrosión observada llevan de inmediato a distinguir tres factores importantes: la agresividad del líquido, el efecto de cupla galvánica entre el aluminio y el bronce y la porosidad de la cubierta plástica. Para determinar el grado de participación de cada uno de ellos en el fenómeno de corrosión se realizaron los ensayos que se describen a continuación.

### 1. POROSIDAD DE LA CUBIERTA

Este ensayo se basa en la medida de la resistencia de la probeta tratada en diferentes condiciones y sumergida en solución de cloruro de sodio al 10 por ciento.

Se trabaja con: a) la probeta metálica con la cubierta plástica; b) la probeta metálica libre de plástico; c) la probeta metálica a la que se aplica una mano de un barniz vinílico (película de 25 micrones de espesor).

Las medidas se realizan con la celda que puede verse en la figura 7 y utilizando un puente de conductividad convencional de 1000 Hz. El área de probeta expuesta es de 5 cm<sup>2</sup>.

Los resultados de las medidas de resistencia son los siguientes:

Probeta	Resistencia $\Omega/\text{cm}^2$
Con la cubierta plástica (10 $\mu\text{m}$ )..	800
Desnuda.....	3
Con barniz vinílico (25 $\mu\text{m}$ ).....	500 000

Comparando la resistencia de la probeta con la cubierta plástica (800  $\Omega/\text{cm}^2$ ) con la de la probeta desnuda (3  $\Omega/\text{cm}^2$ ) se evidencia que el plástico del recubrimiento original no presenta microfisuras o grietas, pues en ese caso la resistencia sería mucho más baja. En cambio, por comparación con la probeta recubierta con la película vinílica (500 000  $\Omega/\text{cm}^2$ ), se deduce que la cubierta original de la muestra tiene una porosidad apreciable. Es decir, se trata de una cubierta que no posee fallas mecánicas pero sí apreciable porosidad.

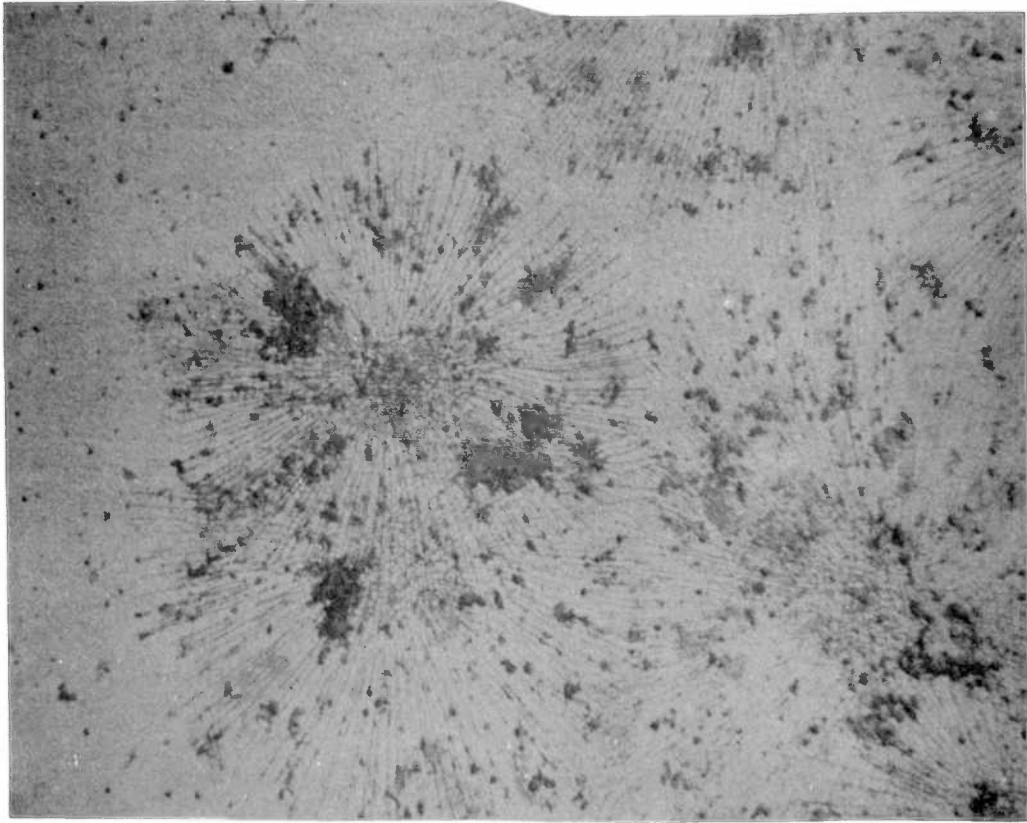


Figura 5 (x 2).- Aspecto superficial del interior del barril; la película plástica se ha fisurado, apreciándose numerosas picaduras

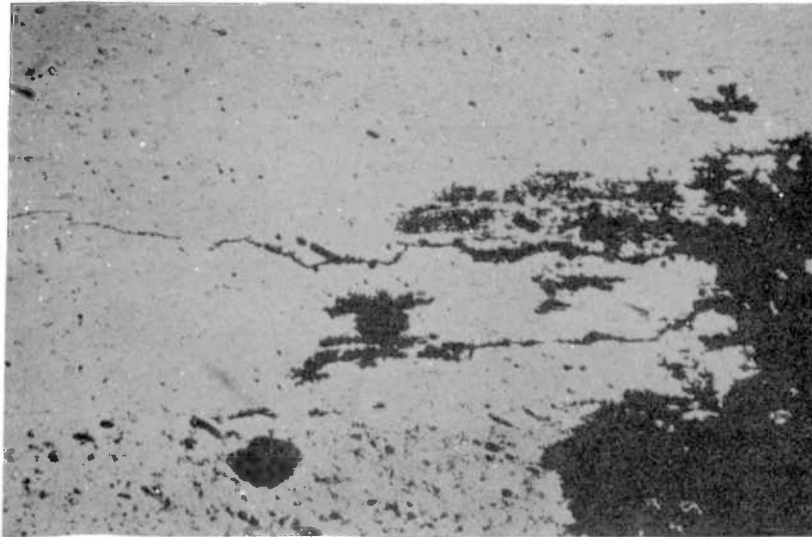


Figura 6 (x 200).- Aspecto de la superficie de una picadura; fisuras que progresan en el sentido de laminación



## 2. GRADO DE ACIDEZ DEL LIQUIDO A ALMACENAR

Se obtuvieron los siguientes valores:

pH de la cerveza aireada..... 4,1  
pH de la cerveza saturada con CO<sub>2</sub>.. 4,0

La presencia de dióxido de carbono no incide mayormente en el pH de la cerveza.

## 3. AGRESIVIDAD DEL LIQUIDO RESPECTO DE LA ALEACION DE ALUMINIO

Se realizaron ensayos comparativos entre la cerveza y agua potable, esta última a su pH natural (7,5) y acidificada a pH 4 con ácido sulfúrico para comparar su comportamiento a valores de pH similares al medio corrosivo (cerveza). Se sumergieron en estos sistemas tanto probetas desnudas como con la cubierta de plástico (dimensiones de las probetas 3 x 3 cm). La inmersión se prolongó durante 30 días.

Luego de determinada la cantidad total de aluminio disuelto en los diferentes sistemas, por pérdida de peso de la probeta y/o por análisis de los productos de corrosión totales (solubles o sólidos), se obtuvieron los siguientes resultados:

Solución	Aluminio disuelto (mg.cm <sup>-1</sup> .día <sup>-1</sup> )	
	Probetas desnudas	Probetas con plástico original
Agua potable, pH 7,5.....	0,033	< 0,002
Agua potable, pH 4.....	0,040	< 0,002
Cerveza.....	0,100	< 0,002

En el caso de las probetas con la cubierta de plástico no se observa ningún tipo de ataque. En cambio, las probetas desnudas presentan todas ataque generalizado. Los productos de corrosión en el caso en que el líquido en contacto sea cerveza, son solubles, pero cuando se utiliza agua se aprecia la presencia de abundantes productos de corrosión insolubles.

De los resultados expuestos se deduce que:

- la cerveza no es marcadamente más agresiva que el agua po-

table para la aleación desnuda;

- b) ninguno de los líquidos probados ataca apreciablemente el aluminio cuando éste posee la cubierta plástica;
- c) la cerveza puede mantener en solución los productos de corrosión del aluminio, debido seguramente a la formación de complejos con los productos hidroxilados orgánicos, dado que la acidez del medio no es lo suficientemente alta como para mantener el aluminio en solución, como queda demostrado en el ensayo realizado.

#### 4. ENSAYOS CON POLARIZACION

Para completar la serie de estudios sobre el material considerado se sometieron varias probetas con la cubierta de plástico al pasaje de corriente eléctrica. Se emplearon dos técnicas, una por medio de pulsos potencioestáticos y otra conectando en cortocircuito la probeta de aluminio con una chapa de bronce midiendo la caída de potencial entre ambos electrodos y la corriente galvánica drenada.

##### *a) Ensayos potencioestáticos*

Como electrodo de trabajo se emplearon probetas de aluminio con el recubrimiento de plástico original, revistiendo la cara posterior, los bordes y la interfase con pintura asfáltica, de manera que quedara sumergida un área de 4 x 4 cm. La celda se completó con un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de calomel saturado. Se aplicaron potencioestáticamente tensiones de 100, 200, 300 y 500 mV. Como medio electrolítico se utilizaron soluciones de agua potable y cerveza.

Se observó que en el caso del agua la corriente generada no era constante, creciendo o disminuyendo periódicamente, produciéndose además la aparición de productos sólidos sobre el electrodo. En el caso de la cerveza la corriente toma un valor constante para cada ensayo sin formación de sólidos superficiales. Luego de terminado el proceso se procedió a observar la superficie expuesta, en la que aparecieron surcos longitudinales en el caso del agua y formaciones más enmarañadas en la cerveza, semejantes a "telas de araña" (figura 8).

La tensión aplicada fue suficiente en todos los casos para provocar la rotura de la película de plástico; el aluminio se ataca a través de la fisura. Cuando el medio es cerveza los productos de corrosión se disuelven, observándose el ataque localizado a través de la fisura con la formación de picaduras.

##### *b) Ensayos con la cupla eléctrica*

Se construyó una pila con ambas aleaciones (aluminio y bron-

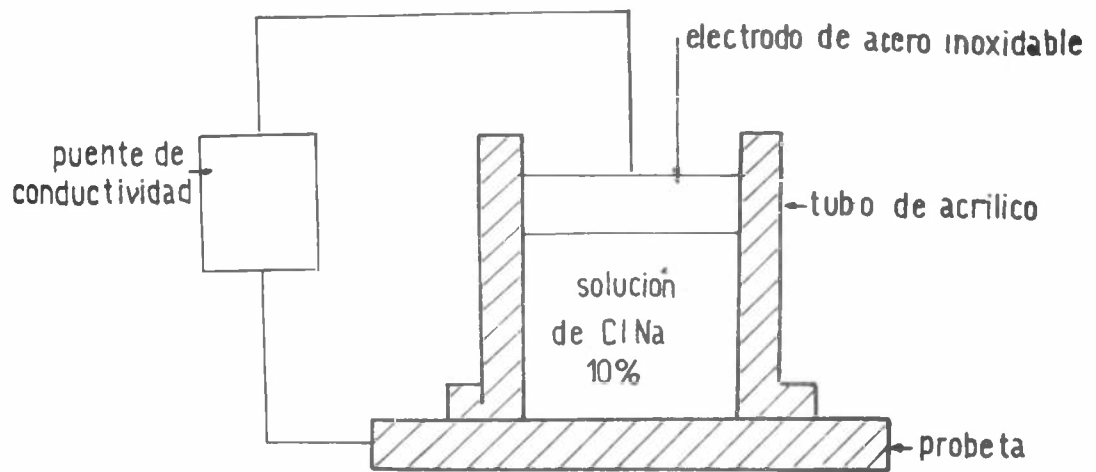


Figura 7.- Celda utilizada para medir la porosidad de las cubiertas

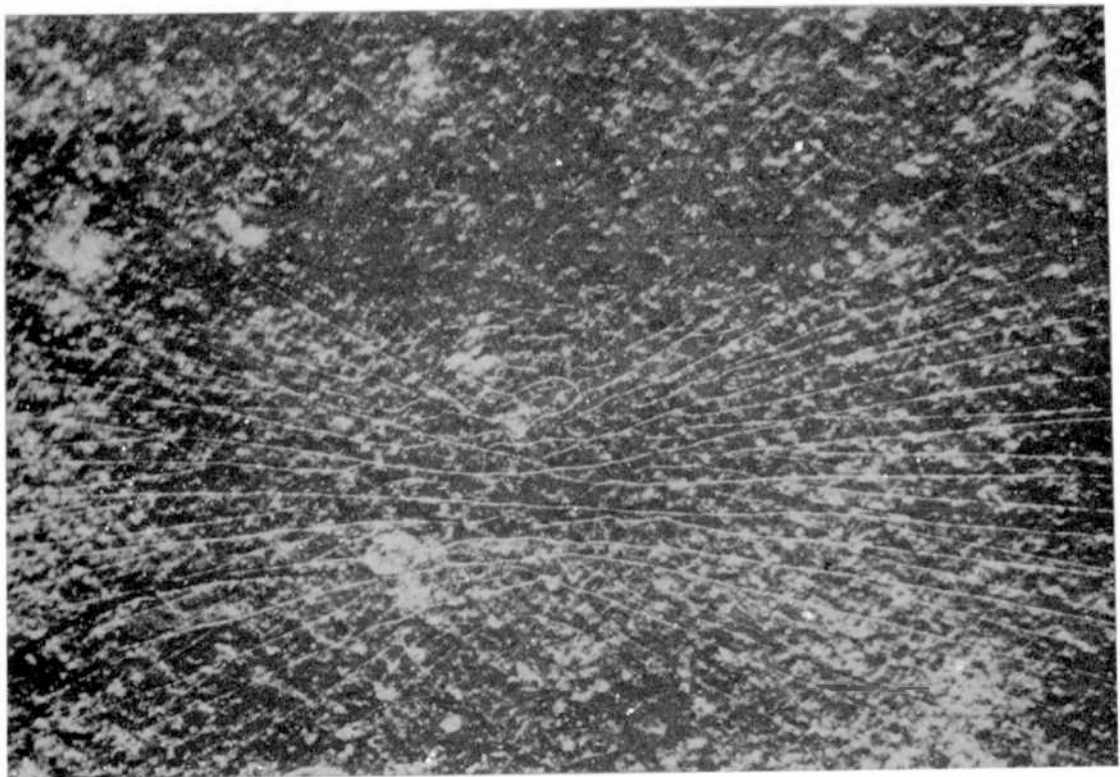


Figura 8 (X 3,5).- Aspecto de la superficie interna luego del ensayo potencioestático



ce), sumergiéndolas en agua potable y en cerveza. Se midió en el primer caso un potencial de 450 mV y una corriente galvánica (oscilante) cuyo valor máximo es de  $35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; en el caso de la cerveza el potencial es de 550 mV y la corriente (que se mantiene constante) de  $74 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Las características eléctricas y morfológicas de este proceso son similares a las de los ensayos potencioestáticos.

Luego de mantener las probetas en estas condiciones durante alrededor de 20 días, la superficie de las mismas adquiere un aspecto similar al de la muestra.

De los ensayos realizados se deduce que la fuerza impulsora principal de la corrosión observada proviene de la cupla originada entre el bronce y el aluminio, proceso que se ve favorecido por la porosidad de la capa de plástico y por el poder complejante que ejerce la cerveza sobre los productos de corrosión de la aleación de aluminio los que, al solubilizarse y difundir, dificultan el bloqueo de los puntos de ataque y permiten que la corrosión progrese en profundidad.

---

## CONCLUSIONES

---

1. La aleación de aluminio considerada sufrió un proceso de corrosión localizada del tipo picado ("pitting"), seguido por corrosión estratificada.

2. Las causas del proceso corrosivo están relacionadas con la formación de una pila aluminio-bronce, cuyo potencial provocó la fisura de la película de plástico. En dicha fisura comienza el proceso de picado en un medio que, como la cerveza, al disolver los productos de corrosión, facilita la continuación del proceso.

3. Las aleaciones del tipo 6061 pertenecen a las llamadas "balanceadas", es decir poseen cantidades de magnesio y silicio en proporción correcta para formar el siliciuro de magnesio ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ), en contraste con las "no balanceadas", donde el contenido de silicio excede la cantidad de magnesio que necesita para formar el citado siliciuro. En general, las aleaciones "balanceadas" tienen una buena resistencia al picado y a la corrosión intergranular, pero en el caso estudiado las condiciones particulares han influido para que se produzca un intenso picado en un medio normalmente poco agresivo, con una progresión intergranular.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- (1) American Society for Metals.- Metals Handbook, 8a. ed., vol. 1, Properties and selection of metals. EE.UU., 1961.
- (2) Colángelo, V. J. y Heiser, S. A.- Analysis of metallurgical failures. Wiley & Sons Inc., N.Y., 1974, p. 137.
- (3) Fontana, M. G. y Greene, N. D.- Corrosion Engineering. Mc. Graw Hill, N.Y., 1967, p. 52.
- (4) Godard, H. G., Jepson, W. B., Bothwell, M. R. and Kate, L. R.- The corrosion of light metals. Wiley & Sons Inc., N.Y., 1967, p. 28.
- (5) Bell, W. & Campbell, H.- J. of the Institute of Metals, 89, 464-471, 1961.
- (6) Carter, V. & Campbell, H.- J. of the Institute of Metals, 89, 472-475, 1961.
- (7) Evans, U. R.- Corrosion, 7, 238, 1951.
- (8) Greene, N. D. y Fontana, M. G.- Corrosion, 15, 41-47, 1959.
- (9) Lifka, B. W. & Sprowls, D. O.- Corrosion, 22, 7-15, 1966.

EVALUACION DE LA RELACION  $Cu^0/Cu_2O/CuO$  EN LAS  
DIFERENTES ETAPAS DE PREPARACION DE UNA  
PINTURA ANTIINCRUSTANTE\*

ING. QUIM. CARLOS A. GIUDICE\*\*, LIC. BEATRIZ DEL AMO  
E ING. QUIM. JUAN C. BENITEZ

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

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



---

## SUMMARY\*

---

The structures immersed in sea water are rapidly colonized by benthonic species (fouling). After corrosion, fouling is the most important problem in the protection of ships' bottoms. The growth on submerged surfaces of vegetable or animal organisms increases the frictional resistance of vessels, causes damage to coatings and accelerates the corrosion due to differential aeration.

Antifouling paints were used to combat fouling settlement. The composition of the antifouling film is permanently modified by its contact with sea water. The matrix as well as the toxicant are soluble, having the toxic pigment a lethal effect on the fouling.

In antifouling paints based on cuprous oxide, the chemical composition of the toxicant (purity in cuprous oxide) and the particle size distribution influence on the toxic efficiency. These characteristics are determined by the work conditions existing in electrolytic cuprous oxide elaboration.

The presence of  $\text{Cu}^{+2}$  ions generated in the cuprous oxide manufacture or during the preparation of the antifouling paint (dispersion and milling) or when the final product is stored, produces a reduction in the matrix solubility due to the formation of a substance which besides affects the paint bioactivity.

Appropriate analytical methods have been adapted in order to establish carefully the content of  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^{+2}$  in the different stages above mentioned.

The pigment's composition is modified during the storage under the normal conditions employed in the paint industry and  $\text{Cu}^0$  and  $\text{Cu}^{+2}$  content is increased with the consequent reduction of its richness in cuprous oxide. After ten days' storage the  $\text{Cu}^0$  concentration reaches to 0.74 per cent, value which has no significance in paint formulation and does not affect its bioactivity. The cupric oxide increases to 4.53 per cent, showing that during the elaboration process the quantity of free abiestic acid in the formulation will be considerably reduced and the matrix solubility will be modified. The reduction of cuprous oxide content during the same time was of about 5 per cent, but this fact does not affect the paint toxicity since it has been demonstrated in previous works (paints with low toxicant content are equally effective).

It was possible to establish that the generation of  $\text{Cu}^{+2}$

ions got up to significant values when the dispersion and milling of cuprous oxide was made in water, in a solvent mixture and in an oleoresinous binder. The  $\text{Cu}^0$  and  $\text{Cu}^{+2}$  content in the paint also increased in function of the storage time.

The quantity of resin employed in the formation of the compound  $(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2\text{Cu}$  was calculated for different milling and storing times under the assumption that the reaction is complete and in an stequiometric ratio. This reaction reduces significantly the free abiestic acid content, affecting the Rosin WW/plasticizer ratio and modifying the matrix solubility. Consequently the specific speed of toxicant dissolution is reduced.

In this work it has been demonstrated that it is necessary to control the different stages of the antifouling paints manufacture, when cuprous oxide and Rosin WW are used as raw materials.

The elaboration of these paints in ball mills in a pilot plant or industrial scale, starting from optimized formulations may be done studying the variables that take part in the change of scale or controlling the formation of cupric oxide and stopping the milling process when a predetermined value is reached. In this way it is possible to obtain antifouling paints with a similar bioactivity starting from the same formulation and using equipments with different size and also with different operative characteristics.

(\*) Giudice, C. A., Del Amo, B. & Benítez, J. C.- Evaluation of  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^{+2}$  ratio in the different stages of the antifouling paint preparation. CIDEPINT-ANALES, 253-275, 1980.

---

## INTRODUCCION

---

Los sustratos sumergidos en agua de mar son rápidamente colonizados por especies bentónicas (incrustaciones biológicas o "fouling"), cuyo posterior crecimiento provoca, en el caso particular de las embarcaciones, inconvenientes en el desplazamiento al aumentar la fricción sobre el casco durante la navegación. Además, estos organismos deterioran la cubierta orgánica protectora y favorecen el ataque de la superficie metálica. Resulta imprescindible, en consecuencia, el empleo de pinturas anticorrosivas y antiincrustantes (1).

Estas últimas constituyen posiblemente la capa más importante del revestimiento protector, ya que si funcionan correctamente impiden la adherencia de los organismos citados durante lapsos prolongados.

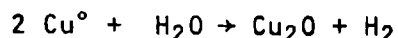
La película de pintura antiincrustante modifica permanentemente su composición en contacto con el agua de mar; normalmente se solubiliza tanto la matriz como el tóxico y este último es el que tiene acción letal sobre el "fouling". La solubilización de las pinturas antiincrustantes empleadas en nuestras experiencias se basa en la reacción del ácido abiético de la resina colofonia con el agua de mar (de pH 8,2, medio ligeramente alcalino). Dicha solubilidad se regula con la incorporación de un plastificante, habiéndose empleado en las formulaciones citadas un barniz fenólico (2).

El tóxico usado habitualmente es el óxido cuproso, pudiéndose emplear como refuerzo compuestos de cinc, de arsénico, de mercurio u organometálicos. El óxido cuproso tiene características tóxicas que han sido puestas en evidencia en experiencias previas (3, 4, 5, 6) y por su amplio espectro actúa sobre la mayor parte de los organismos del "fouling".

El mecanismo de disolución del óxido cuproso está basado en la formación de complejos solubles del tipo  $(Cl_2Cu)^{-1}$  y  $(Cl_3Cu)^{-2}$  (7). Su máxima acción letal se manifiesta en la zona adyacente a la película y decrece rápidamente o desaparece en zonas más alejadas.

La composición química del pigmento (pureza en óxido cuproso) y la distribución del tamaño de partícula tienen influencia sobre la eficiencia tóxica. Dichas características quedan definidas por las condiciones de trabajo en el proceso de obtención electrolítico.

La ecuación global que interpreta la reacción de formación del óxido cuproso es la siguiente:



El rendimiento de la operación depende entre otros parámetros de la densidad de corriente aplicada, temperatura, pH y concentración del electrolito empleado. Así, por ejemplo, la temperatura del baño influye en la pureza, en el tamaño de partícula y en el color del producto final. La densidad de corriente incide sobre el tamaño de los cristales y si no es la adecuada modifica la pureza, por formación de iones  $\text{Cu}^{+2}$ .

Como los procesos electrolíticos de obtención del pigmento pueden generar cantidades variables de  $\text{Cu}^{\circ}$  y  $\text{Cu}^{+2}$ , es necesario ajustar adecuadamente las condiciones de trabajo para evitar la presencia de estos productos o reducir su cantidad. Además, debido a la facilidad con que el  $\text{Cu}^{+1}$  pasa a  $\text{Cu}^{+2}$  por dismutación o por oxidación en contacto con el aire, se hace necesaria la estabilización inmediatamente de finalizado el proceso de obtención, utilizando diferentes agentes inhibidores.

Para disponer de una pintura antiincrustante de eficiente bioactividad es necesario emplear una correcta formulación y controlar cada una de las diferentes etapas de elaboración. Es decir, que la tecnología de estos procesos adquiere significativa relevancia en el comportamiento final del producto.

La presencia de iones  $\text{Cu}^{+2}$  generados en la fabricación del óxido cuproso, durante la preparación de la pintura antiincrustante (dispersión y molienda) y en el almacenamiento posterior, disminuye la solubilidad del vehículo por la formación de una sustancia del tipo  $(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2 \text{Cu}$ .

Como consecuencia de lo expuesto precedentemente surgió la necesidad de establecer cuidadosamente el contenido de  $\text{Cu}^{\circ}$ ,  $\text{Cu}^{+1}$  y  $\text{Cu}^{+2}$  en las distintas etapas indicadas, para lo cual se procedió a adoptar técnicas analíticas de control. Las mismas se citan en el apéndice.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

### 1. Análisis del pigmento

Se tomó una muestra de óxido cuproso comercial, recientemente

T A B L A I

MODIFICACION DE LA COMPOSICION DEL PIGMENTO DURANTE EL ALMACENAMIENTO, g/100 g

Tiempo (días)	Cu°	Cu <sub>2</sub> O	CuO	Cobre total, método químico	Cobre total, método electroquímico
1	0,03	99,84	0,04	88,74	88,72
2	0,13	99,13	0,53	88,60	88,68
3	0,21	98,38	1,30	88,63	88,63
4	0,30	97,75	1,51	88,17	88,58
5	0,38	96,74	2,25	88,10	88,54
6	0,47	96,16	2,65	88,00	88,50
8	0,61	95,20	3,63	88,07	88,41
10	0,74	94,16	4,53	87,99	88,32
15	1,02	92,41	6,09	87,96	88,09
30	1,43	88,98	8,78	87,47	87,42

preparado y estabilizado, se lavó con tolueno y alcohol etílico de 96° y se secó en estufa a 105-110°C; se dejó enfriar en desecador y se pesó. Se determinó así el contenido de material estabilizante que fue del orden de 12 por ciento en las diferentes partidas.

Con el objeto de establecer la eficiencia de la estabilización de la muestra empleada, la misma fue mantenida en depósito, en doble bolsa de polietileno herméticamente cerrada, empleando cloruro de calcio anhidro como agente deshidratante. La temperatura media ambiente osciló entre 20 y 25°C. En dicha muestra se evaluó, diariamente y durante un mes  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^{+1}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  y cobre total, y este último valor se determinó también electrolíticamente. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 1.

## *2. Molienda del pigmento en diferentes medios; influencia del almacenamiento*

El pigmento comercial empleado tiene la composición inicial (día 1) indicada en la tabla 1.

Se procedió a dispersar dicho pigmento en un molino de bolas de porcelana de 3,3 litros de capacidad total, con una velocidad de rotación de 59 rpm. La carga de bolas ocupó el 50 por ciento del volumen del recipiente, estando conformada por bolas esféricas de tres tamaños diferentes (19,0; 22,5 y 25,0 mm de diámetro, en relación 1:1:1 en peso). El espacio intersticial generado es de 41 por ciento (8).

La jarra se cargó, en todos los casos, con 810 g de óxido cuproso y 690 g de medio dispersante (agua destilada, mezcla de tolueno/aguarrás mineral o un ligante de tipo oleorresinoso).

La temperatura media de trabajo osciló entre 25 y 28°C y el tiempo de molienda se extendió hasta 150 horas.

Las determinaciones de  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^{+1}$  y  $\text{Cu}^{+2}$  fueron realizadas sobre el pigmento extraído de la pintura por sucesivos lavados con disolventes adecuados y centrifugado posterior. Los disolventes se reservaron para evaluar el contenido de  $\text{Cu}^{+1}$  y  $\text{Cu}^{+2}$ .

Con respecto a las experiencias de dispersión en los tres medios mencionados corresponde indicar lo siguiente:

a) El agua destilada se utilizó con el fin de obtener información preliminar con respecto a las investigaciones actualmente en desarrollo sobre formulaciones de pinturas antiincrustantes con vehículos tipo emulsión. En este caso se evaluó, inmediatamente después de finalizado el proceso, la influencia de los tiempos de molienda y de almacenamiento sobre la relación  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^{+2}$ .

b) La mezcla de tolueno/aguarrás mineral, en relación 1:1 en

peso, se utilizó teniendo en cuenta que es la empleada habitualmente en la formulación de las pinturas antiincrustantes de tipo oleorresinoso y que es conveniente, en consecuencia, contar con información sobre el comportamiento del óxido cuproso en ese medio. También en este caso se evaluó la influencia de los tiempos de molienda y estacionamiento en función de los distintos estados de oxidación del cobre.

c) El vehículo oleorresinoso utilizado como medio de dispersión tiene la composición que se menciona en la tabla II, y ha evidenciado proporcionar una matriz de solubilidad adecuada tanto en ensayos en balsa como en servicio. Se evaluaron las mismas variables anteriormente mencionadas, prolongándose el tiempo de molienda hasta 150 horas y el estacionamiento hasta 48 meses, utilizándose sólo pinturas con 3 horas de molienda.

## T A B L A II

### COMPOSICION DEL VEHICULO OLEORRESINOSO (g/100 g)

Resina colofonia (Rosin WW)*.....	39,1
Plastificante.....	13,1
Tolueno/aguarrás (1/1).....	47,8
* Contenido de ácido abiético.....	85,0

---

### RESULTADOS OBTENIDOS

---

La mayor dificultad que tiene la elaboración de pinturas antiincrustantes, además de lograrse la obtención de una matriz de adecuada solubilidad y larga vida útil, es el hecho de no poder almacenar el óxido cuproso durante períodos prolongados sin que se produzca una alteración del mismo, a pesar de la estabilización que se efectúa al final del proceso electrolítico de obtención.

El análisis del pigmento (tabla I) realizado a las 24 horas de su obtención muestra que los contenidos de  $\text{Cu}^{\circ}$  y  $\text{CuO}$  son pequeños y similares (0,03 y 0,04 por ciento, respectivamente); por otra parte el producto recién obtenido tiene una pureza de 99,84 por ciento. Esto demuestra que las condiciones de trabajo del pro-

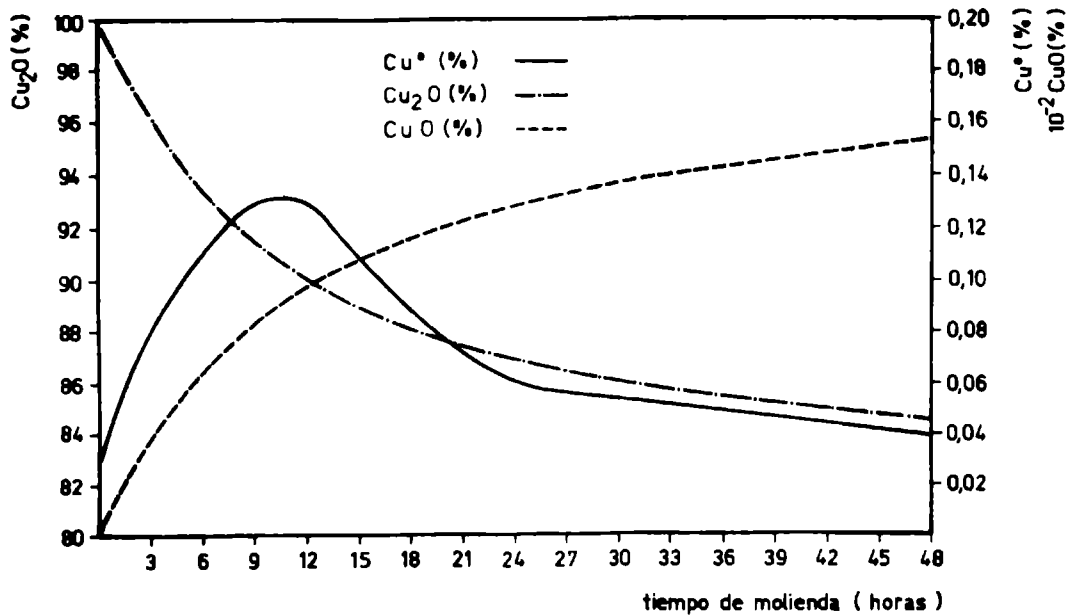


Fig. 1.- Composición del pigmento para diferentes tiempos de molienda (medio dispersante, agua destilada)

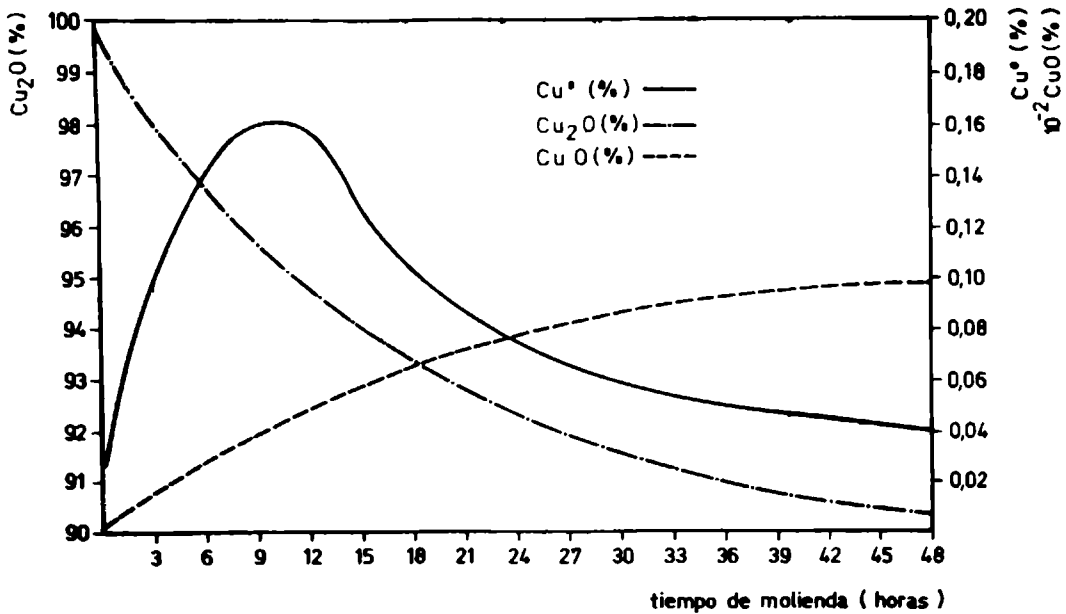


Fig. 2.- Composición del pigmento para diferentes tiempos de molienda (medio dispersante, mezcla de tolueno-aguarrás mineral)

ceso de electroobtención son las adecuadas.

La composición del pigmento durante el almacenamiento, en las condiciones anteriormente mencionadas, evoluciona hacia un mayor contenido de  $\text{Cu}^0$  y  $\text{Cu}^{+2}$ . A los 10 días el  $\text{Cu}^0$  alcanza una concentración de 0,74 por ciento, valor que en la composición de una pintura carece de relevancia. La disminución del  $\text{Cu}_2\text{O}$  en este tiempo excede el 5 por ciento con respecto al pigmento original; esta pérdida no modificaría la bioactividad de la pintura antiincrustante ya que formulaciones ensayadas, por ejemplo, con contenidos de óxido cuproso de 19 y 20 por ciento sobre la pintura mostraron igual eficiencia tóxica.

El contenido de  $\text{CuO}$  adquirió en este período un valor significativo (4,53 %) que fue creciendo con el tiempo de almacenamiento hasta alcanzar en 30 días un valor de 8,78 % el cual reducirá, en el proceso de elaboración de la pintura, la cantidad de ácido abiético presente, afectando considerablemente la solubilidad del vehículo. Para este último período los valores de  $\text{Cu}^0$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$  resultaron 1,43 y 88,98 por ciento, respectivamente.

Los resultados obtenidos muestran que la formación de ion cúprico va evolucionando a lo largo del tiempo, resultando siempre mayor que la de cobre metálico. Esto es ocasionado por la suma de los procesos de dismutación y oxidación del óxido cuproso por la acción del aire, fenómeno este último que adquiere mayor significación con el transcurso del tiempo.

Queda evidenciado, en consecuencia, que la estabilización para almacenamiento a que habitualmente se somete el pigmento no es satisfactoria.

Analizando los resultados obtenidos en los procesos de dispersión y molienda realizados en medio acuoso y en disolvente (sistemas con características fisicoquímicas diferentes), se encuentra que la evolución del óxido cuproso a sus otros estados de oxidación se produce, como era de esperar, en forma más significativa en el agua, para iguales tiempos de molienda. En ambos casos se observa que en las primeras horas ocurre una rápida reacción con generación de iones  $\text{Cu}^{+2}$  en forma directamente proporcional al tiempo de molienda. Así, por ejemplo, realizada la determinación en forma inmediata a la finalización del proceso de dispersión, el óxido cúprico generado alcanza, para 15 horas de molienda en agua destilada (fig. 1), un valor de 10,9 por ciento, mientras que con el empleo de tolueno/aguarrás como medio dispersante (fig. 2) llegó a 5,7 por ciento. Esta diferencia de comportamiento representa 91,2 por ciento de incremento en el óxido cúprico, tomando como referencia el medio tolueno/aguarrás. Para 48 horas de molienda el contenido de óxido cúprico es de 15,2 y 9,8 por ciento en agua y en el disolvente, respectivamente; la diferencia, si bien es mayor que en el caso anterior, porcentualmente disminuye, aunque alcanza, sin embargo, 55,1 por ciento. Esto último se fundamentaría en el ma-

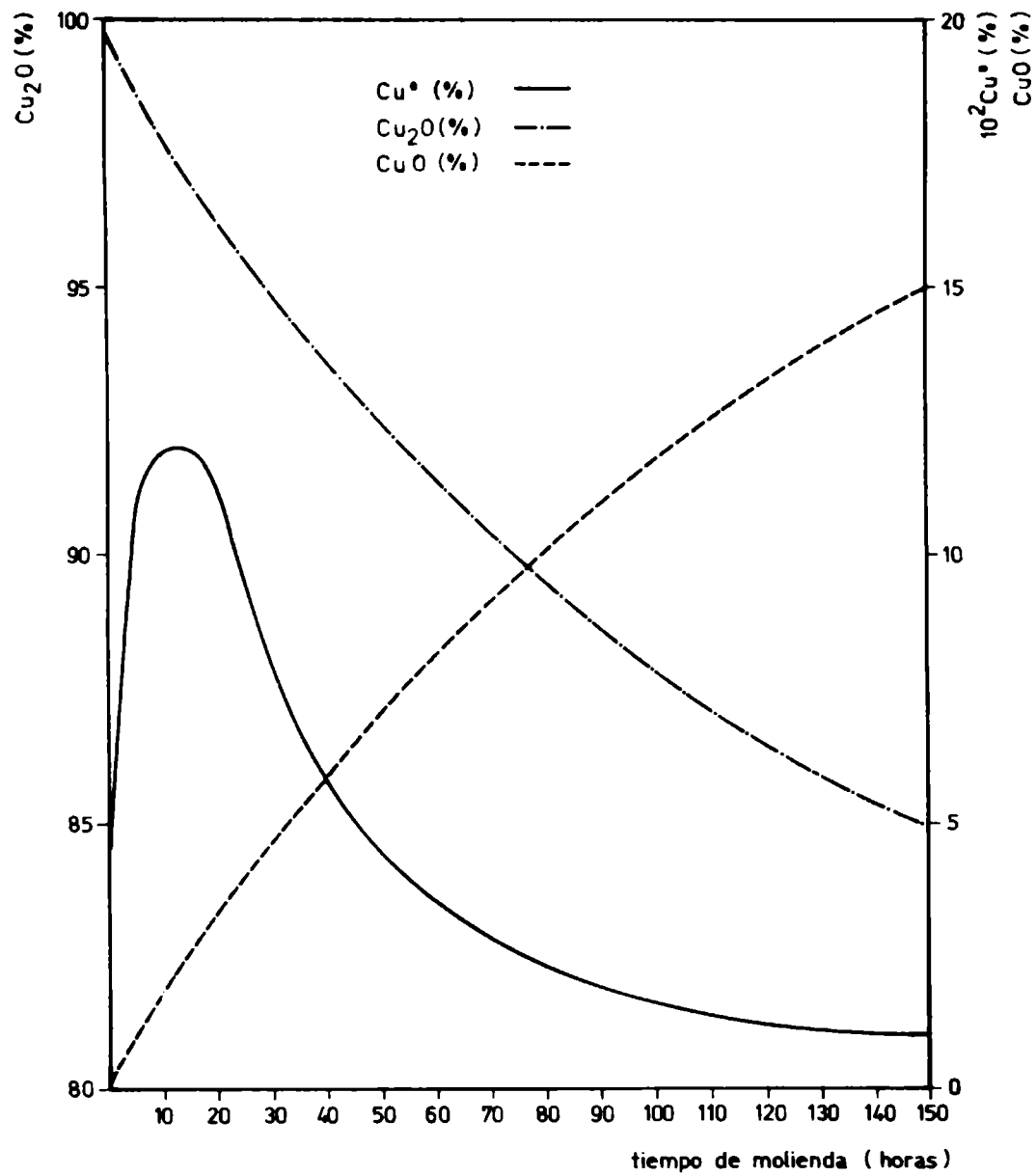


Fig. 3.- Composición del pigmento para diferentes tiempos de molienda (medio dispersante, vehículo oleorresinoso)

yor contenido de oxígeno disuelto en agua destilada con respecto a la mezcla tolueno-aguarrás, el cual luego de una rápida reacción inicial llegaría en ambos casos a niveles similares en el interior del molino.

Empleando el vehículo oleorresinoso como medio dispersante, el tiempo de molienda, también en este caso, tiene un efecto importante en la generación de  $\text{Cu}^{+2}$ .

La oxidación de  $\text{Cu}^{+1}$  durante la molienda puede ser debida a la reacción directa del oxígeno contenido en la jarra o bien a la presencia de otros componentes del vehículo. Sin embargo, la aparición de  $\text{Cu}^{+2}$  es menor que la generada con agua destilada o mezcla tolueno-aguarrás debido al revestimiento orgánico que rodea a las partículas.

Como se observa en la figura 3, después de un período inicial de rápida reacción, la cantidad de ion cúprico es directamente proporcional al tiempo de molienda. Es de esperar que durante esa etapa se produzca una reacción entre el óxido cúprico y los componentes ácidos del vehículo, en especial con el ácido abiético de la resina colofonia, formando el compuesto  $(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2\text{Cu}$ . La cantidad formada dependerá de los contenidos relativos de resina colofonia y de óxido cuproso, del tiempo y eficiencia del proceso de molienda y de la temperatura en el molino.

La magnitud de la reacción fue evaluada inmediatamente de finalizado el proceso, mediante la determinación del óxido cúprico generado y del óxido cuproso remanente.

Para 15 y 48 horas de molienda se registraron valores de 2,61 y 6,82 por ciento, respectivamente, para el óxido cúprico, referidos al contenido de pigmento. Estos valores son considerablemente menores, como era de esperar, a los observados con agua y en la mezcla de disolventes, para los mismos tiempos.

El control del proceso de molienda del óxido cuproso no puede realizarse determinando el contenido de  $\text{Cu}^0$  ya que las partículas metálicas, visibles a simple vista, quedan fuertemente adheridas a las paredes y bolas del molino, lo que hace que los valores de cobre metálico hallados en las diferentes muestras sean despreciables.

Se prestó especial atención a la cantidad de óxido cúprico generado, por reacción entre el ion  $\text{Cu}^{+2}$  y el ácido abiético, por lo expuesto precedentemente. La cantidad de resina que interviene en la reacción puede ser calculada suponiendo que la formación del compuesto  $(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2\text{Cu}$  se produce en forma completa y en relación estequiométrica. Los porcentajes de resina convertida, para distintos tiempos de molienda, que han sido calculados con la hipótesis anterior, se indican en la tabla III. Se observa que la reacción ha reducido significativamente la cantidad de ácido abiético libre afectan-

T A B L A IIICALCULO DEL ACIDO ABIETICO LIBRE PARA DISTINTOS TIEMPOS DE MOLIENDA DE UNA PINTURA ANTIINCORUSTANTE

Tiempo de molienda (horas)	Oxido cúprico (%, sobre pigmento)	Acido abiético consumido (%, sobre pintura)	Acido abiético consumido (%, sobre resina original)
3	0,79	3,2	21,0
6	1,23	5,0	32,8
9	1,75	7,2	47,1
12	2,22	9,1	59,5
15	2,60	10,6	69,4
18	3,00	12,3	80,6
21	3,45	14,1	92,3
24	3,80	15,6	101,7

T A B L A IV

CALCULO DEL ACIDO ABIETICO LIBRE PARA DISTINTOS TIEMPOS DE ALMACENAMIENTO DE UNA

PINTURA ANTI INCRUSTANTE

Tiempo de almacenamiento (días)	Oxido cúprico (%, sobre pigmento)	Acido abiético consumido (%, sobre pintura)	Acido abiético consumido (%, sobre resina original)
30	1,15	4,7	31,0
60	1,50	6,1	39,7
90	1,81	7,4	48,3
120	2,12	8,5	55,8
150	2,40	9,8	63,8
180	2,65	10,8	70,6
210	2,90	11,8	76,9
240	3,20	13,1	85,6
270	3,45	14,1	92,4
300	3,77	15,4	101,0

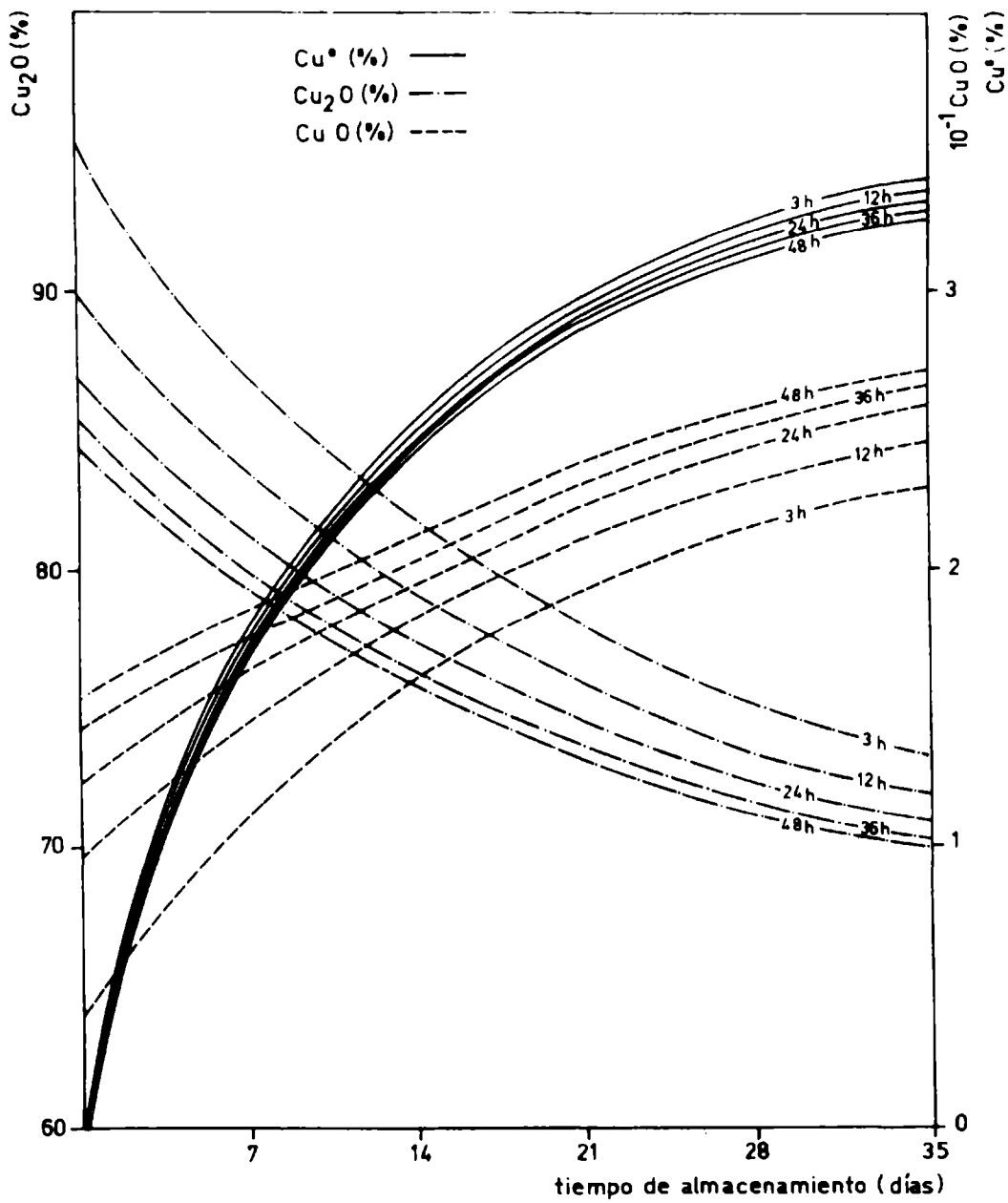


Fig. 4.- Composición del pigmento para diferentes tiempos de almacenamiento en función del tiempo de molienda (medio dispersante, agua destilada)

do la relación colofonia-plastificante. Este cambio modifica la solubilidad del vehículo y en consecuencia la velocidad específica de disolución del tóxico.

De esta manera para tres horas de molienda, el ácido abiético consumido alcanzaría el 21,0 por ciento sobre la cantidad de resina presente en la formulación. Al cabo de 24 horas llegaría a combinarse totalmente.

El análisis de los datos obtenidos en el proceso de molienda pone de manifiesto la necesidad de seguir cuidadosamente esta etapa por los significativos cambios que en ella se producen (9).

La preparación de una pintura antiincrustante en planta piloto o en escala industrial, partiendo de una formulación optimizada en el laboratorio, podría efectuarse realizando un estudio de las variables que intervienen en el cambio de escala de los equipos utilizados o bien siguiendo la reacción con la determinación de óxido cúprico y deteniendo el proceso cuando se alcanza un valor predeterminado. Se lograría así elaborar pinturas antiincrustantes de igual bioactividad, partiendo de la misma formulación y utilizando equipos de tamaño y características operativas diferentes (8, 10, 11).

La composición del pigmento en función del tiempo de almacenamiento, para tiempos de molienda diferentes y empleando agua destilada (fig. 4) y tolueno/aguarrás (fig. 5) como medio dispersante, indica una significativa evolución de  $\text{Cu}^{+1}$  a sus otros dos estados de oxidación. La misma es más acentuada aún para el caso particular del agua con respecto a la mezcla de disolventes y es además directamente proporcional al tiempo de envejecimiento.

Durante el almacenamiento de la pintura también es factible la reacción entre el pigmento tóxico ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y la resina, la que depende de la cantidad que haya quedado sin reaccionar durante la preparación.

Para una pintura con 3 horas de molienda en el molino de las características ya mencionadas, se evaluó el envejecimiento en el envase determinando la evolución del pigmento (fig. 6).

Los valores registrados demuestran un incremento sensible en el contenido de  $\text{Cu}^0$  y óxido cúprico. Así por ejemplo, para 180 días en el envase, alcanzó 1,61 y 2,65 por ciento, respectivamente, sobre el pigmento seco.

En este caso (tabla IV), el cálculo del ácido abiético consumido llegó al 70,6 por ciento sobre la resina original, valor que por sí solo manifiesta la acción negativa del tiempo en la composición de la pintura.

Para 300 días de almacenamiento se determinó un contenido de  $\text{Cu}^0$  y óxido cúprico de 2,67 y 3,77 por ciento respectivamente. El ácido abiético llegaría teóricamente a reaccionar en forma total en ese pe-

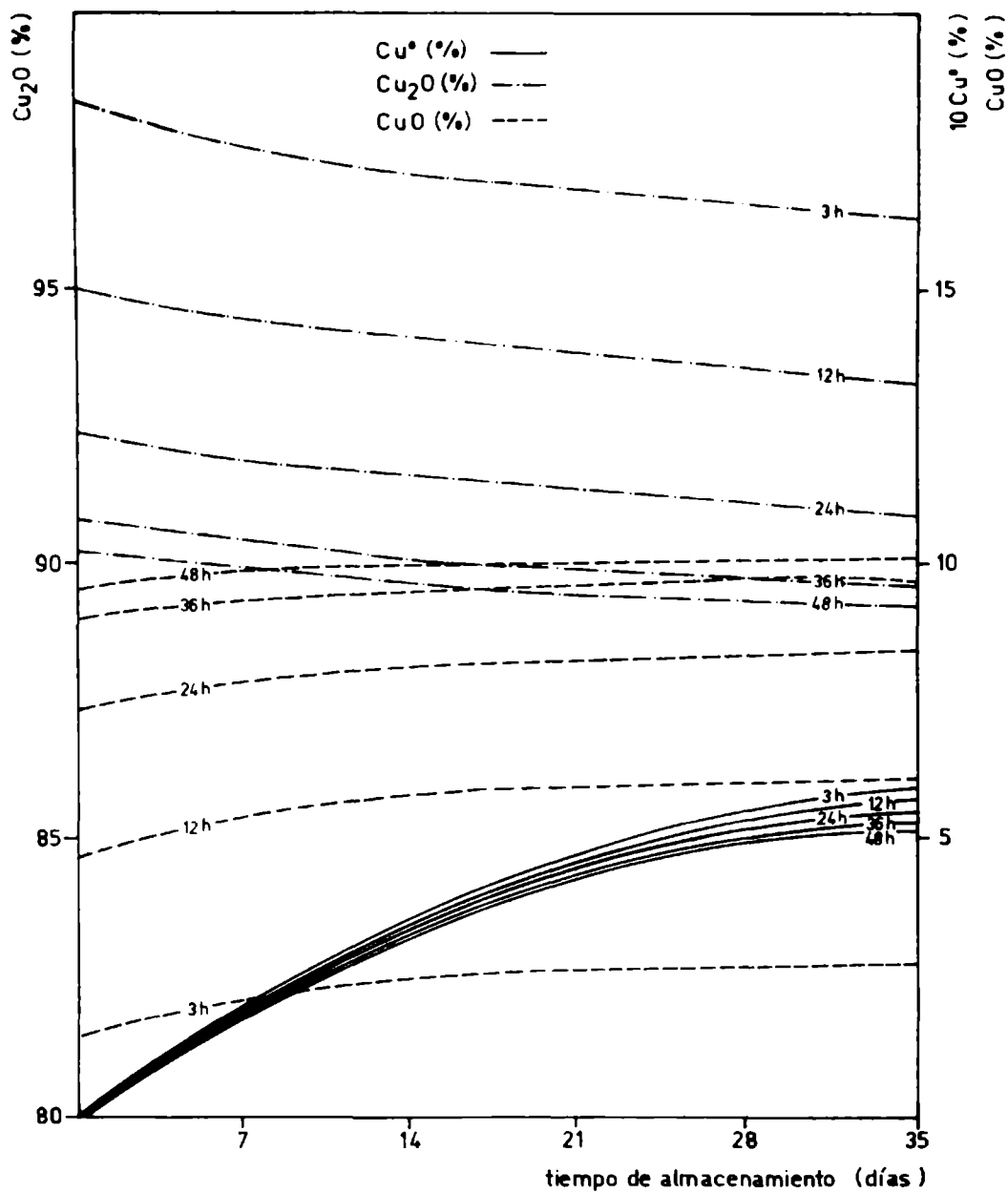


Fig. 5.- Composición del pigmento para diferentes tiempos de almacenamiento en función del tiempo de molienda (medio dispersante, mezcla tolueno-aguarrás mineral)

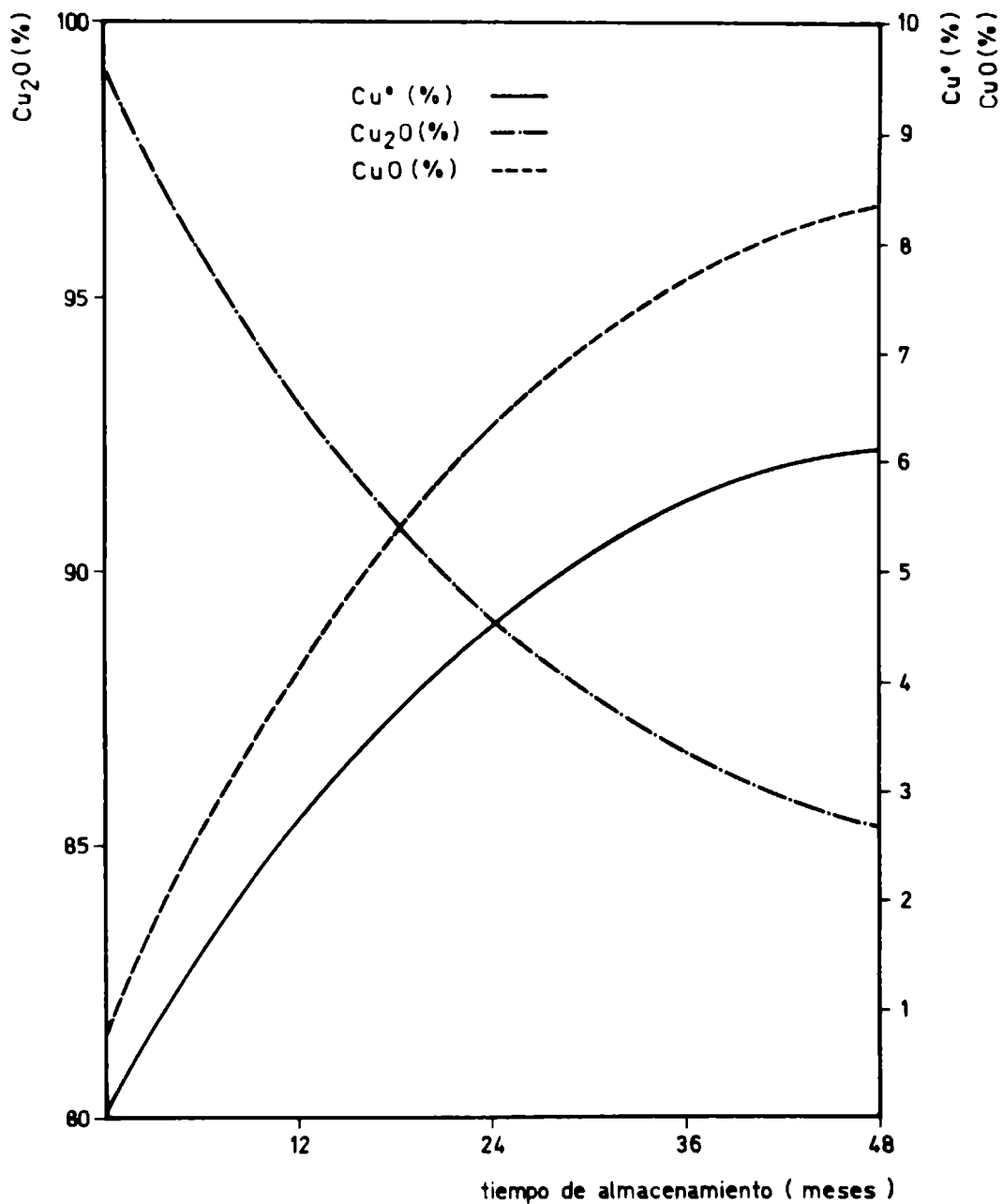


Fig. 6.- Composición del pigmento para diferentes tiempos de almacenamiento (medio dispersante, vehículo oleorresinoso, pintura elaborada con 3 horas de molienda)

ríodo, anulando de esta manera la solubilidad de la matriz y por consiguiente la eficiencia de la pintura.

La evolución indicada de  $\text{Cu}^{+2}$  en los procesos de molienda y almacenamiento es la que corresponde a una pintura con 54 por ciento de óxido cuproso. Si el contenido del mismo en la pintura es menor, la generación de  $\text{Cu}^{\circ}$  y óxido cúprico disminuirá proporcionalmente, tornándose menor la influencia de los tiempos de molienda y almacenamiento sobre el "leaching rate" de la pintura.

El proceso de envejecimiento debido al almacenamiento puede evaluarse en forma directa mediante la determinación del cobre metálico presente, ya que el mismo es el generado únicamente en esta etapa. El producido durante la molienda queda fuertemente retenido en las paredes y bolas del molino, haciéndose despreciable en la composición de la pintura inmediatamente después de finalizada su preparación.

Si bien es necesario controlar el almacenamiento, la etapa crítica desde el punto de vista de la aparición de  $\text{Cu}^{+2}$  está relacionada con el proceso de elaboración. Los datos obtenidos luego de tres horas de molienda muestran que se ha consumido 21 por ciento de ácido abiético con respecto al contenido en la resina original, mientras que en la pintura, con un posterior almacenamiento de 30 días, el consumo total de ácido abiético llega al 31 por ciento. La contribución del almacenamiento es, para este período, del 10 por ciento.

---

## CONSIDERACIONES FINALES

---

1. Los parámetros del proceso electrolítico de obtención del óxido cuproso industrial son los adecuados y permiten obtener un producto final de elevada pureza. No obstante, la estabilización del pigmento no satisface los requerimientos del almacenamiento en las condiciones habituales existentes en una planta de elaboración de pinturas.

2. El control del proceso de molienda del óxido cuproso se puede realizar determinando la cantidad de  $\text{Cu}^{+2}$  generada. El proceso de envejecimiento por almacenamiento puede conocerse directamente por la determinación de  $\text{Cu}^{\circ}$ .

3. Si la relación colofonia-plastificante es alta (matrices muy solubles) y el contenido de óxido cuproso bajo, la influencia de los procesos de molienda y almacenamiento no es tan significativa como en los casos de vehículos de menor solubilidad, para igual proporción de óxido cuproso en la formulación.

4. Los resultados obtenidos demuestran la necesidad de fijar adecuadamente el tiempo de molienda óptimo, en función de las características operativas de los diferentes equipos que pueden emplearse en la preparación de pinturas antiincrustantes.

5. Las técnicas utilizadas en las determinaciones de  $\text{Cu}^{\circ}$ , óxido cuproso y óxido cúprico son aceptables para alcanzar los objetivos prefijados en este estudio; ello queda evidenciado al comparar los valores de cobre total obtenidos con el método electrolítico y con el método químico empleado (tabla I).

---

## REFERENCIAS

---

1. Rascio V.- CIDEPINT-ANALES, 1-28, 1978,
2. Partington A., Dunn P. F.- Paint Technology, 26 (6), 14-33, 1962.
3. Rascio V. y Caprari J.J.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 57 (11), 407-414, 1974.
4. Rascio V. y Caprari J.J.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 60 (5), 161-168, 1977.
5. Rascio V., Giudice C. A., Benítez J. C. y Presta M.- J. Oil Chem. Assoc., 61 (10), 383-389, 1978.
6. Rascio V., Giudice C.A., Benítez J. C. y Presta M.- J. Oil Chem. Assoc., 62 (8), 282-292, 1979.
7. de la Court F. H., de Vries H.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 56 (8), 388-395, 1973.
8. Giudice C.A., Benítez J.C., Rascio V. y Presta M.- CIDEPINT-ANALES 1980, 31-60; J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153-162, 1980.
9. Rascio V., Caprari J.J. y Bastida R.- LEMIT-ANALES, 61-110, 4-1969.
10. Sheppard I.R.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 47 (9), 669-690, 1964.
11. Benítez J.C., Giudice C.A.- CIDEPINT-ANALES, 157-188, 1978.

---

## APENDICE

---

### DETERMINACION DE $\text{Cu}^{\circ}$

Se pesa aproximadamente 1 g de óxido cuproso, libre de material estabilizante, se coloca en un Erlenmeyer, removiendo el aire con una corriente de dióxido de carbono. Sin interrumpir el flujo

gaseoso, se incorporan 150 ml de solución de extracción (solución I), evitándose la agitación violenta. El tiempo requerido para la completa disolución del óxido cuproso oscila entre 1 y 5 minutos. Se filtra por succión y se lava 5 ó 6 veces con agua destilada saturada con dióxido de carbono, para eliminar restos de agentes reductores.

El sólido constituido por óxido cúprico-cobre metálico se calienta con 15 ml de solución de cloruro férrico (II) hasta disolución, por debajo de 40°C, se agregan 10 ml de ácido fosfórico 85 por ciento y tres gramos de indicador (solución III) y se titula con dicromato de potasio (solución IV) hasta alcanzar el punto final, que se manifiesta por un cambio de color de verde a violeta oscuro

#### DETERMINACION DE OXIDO CUPROSO

Se pesan aproximadamente 0,2 g de muestra y se agregan 15 ml de solución de cloruro férrico (II) para su disolución. Se hace burbujear dióxido de carbono para que la atmósfera sea inerte y posteriormente se titulan los iones  $Fe^{+2}$  producidos con la solución de dicromato de potasio, de igual manera que para la valoración del cobre metálico. Con la solución de dicromato de potasio se titula tanto el contenido de óxido cúprico como el de cobre metálico. Luego el óxido cuproso de la muestra se calcula de la siguiente manera:

$$Cu_2O \% = \left( V - \frac{Cu (\%) p_1}{N mE_1 100} \right) \frac{N mE_2}{P_2} 100$$

donde:

- $mE_1$ , miliequivalente del  $Cu^0 = 0,03177$
- $mE_2$ , miliequivalente del  $Cu^{+1} = 0,06354$
- $p_1$ , peso de la muestra empleada en la valoración de  $Cu^{+1}$
- $p_2$ , peso de la muestra valorada
- $N$ , normalidad de la solución de dicromato de potasio

#### DETERMINACION DE OXIDO CUPRICO

Se pesa aproximadamente 1 g de muestra y se coloca en matraz cónico con cierre hermético, agregando 10 ml de ácido acético y 5 g de IK. Se deja reaccionar durante 5 minutos. Se comienza a valorar con solución de tiosulfato de sodio (V) hasta color amarillo pálido, adicionando 2 ml de solución de almidón soluble al 2 por ciento y continuando la valoración hasta desaparición del color azul. Se agregan 3 ml de solución de tiocianato de potasio

al 50 por ciento y la valoración finaliza cuando se alcanza el color blanco.

#### SOLUCIONES EMPLEADAS

*Solución de extracción (I).* A un litro de hidróxido de amonio concentrado se le agregan 6 g de sulfato de hidrazina.

*Solución de cloruro férrico (II).* Se pesan 150 g de cloruro férrico, se disuelven en 300 ml de ácido clorhídrico concentrado y 800 ml de agua destilada hervida y saturada con dióxido de carbono. Se guarda tapada.

*Indicador (III).* Se pesan 2 g de difenil-sulfonato de bario y 5 g de sulfato de sodio y se incorporan 50 ml de agua destilada saturada de dióxido de carbono. Se agita hasta obtener una suspensión uniforme. Se agregan 50 ml de agua destilada saturada con dióxido de carbono, se filtra y se guarda tapado en botella oscura.

*Solución de dicromato de potasio (IV).* Se pesan aproximadamente 4,9 g de dicromato de potasio y se incorpora agua destilada hasta completar 1 litro.

*Solución de tiosulfato de sodio (V).* Se pesan aproximadamente 24,8 g de tiosulfato de sodio, se incorpora agua destilada recientemente hervida hasta completar 1 litro. Se agrega un conservador (cloroformo, bórax, carbonato de sodio anhidro, etc.) y se contrasta con solución de dicromato de potasio.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that this is crucial for ensuring the integrity of the financial statements and for providing a clear audit trail.

2. The second part of the document outlines the various methods used to collect and analyze data. It includes a detailed description of the sampling process and the statistical techniques employed to ensure the reliability of the results.

3. The third part of the document presents the findings of the study. It shows that there is a significant correlation between the variables being studied, and it provides a clear explanation of the reasons behind this relationship.

4. The final part of the document discusses the implications of the findings and offers recommendations for future research. It suggests that further studies should be conducted to explore the underlying mechanisms of the observed relationships.

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

M E M O R I A

CORRESPONDIENTE A LAS ACTIVIDADES DEL  
CIDEPIA DURANTE EL AÑO 1979



---

## 1. FINES DEL CENTRO

---

Desarrollar investigaciones científicas y técnicas en el campo de la tecnología de pinturas y otros recubrimientos protectores, dedicando especial atención a los problemas de interés nacional; contribuir a la formación de investigadores y técnicos; prestar asesoramiento a las instituciones oficiales y privadas sobre temas relativos a su especialidad.

---

## 2. FUNCIONES DEL CENTRO

---

Realizar investigación y desarrollo en el ámbito indicado en el párrafo anterior.

Elaborar y ejecutar programas de estudio de los problemas de su especialidad, en forma directa o como colaboración con otras instituciones oficiales y privadas, teniendo como meta esencial propender al desarrollo de una tecnología al servicio del país.

Prestar la colaboración que puedan requerirle instituciones interesadas en el conocimiento, investigación, desarrollo, tecnología y/o economía de pinturas y otros revestimientos protectores, ya sea mediante contribución de trabajo o mediante asesoramiento, siempre que ello no interfiera con la ejecución de sus propios programas de trabajo.

Formar y perfeccionar personal científico especializado.

Difundir los resultados de su actividad por los medios y procedimientos que estime más conveniente.

Organizar seminarios y cursos especiales en las materias de su competencia, o cooperar en su realización.

Mantener relaciones con instituciones dedicadas, en el país, al estudio o investigación de problemas afines, como así también con organismos similares extranjeros y con las instituciones internacionales que se ocupan del desarrollo de estas disciplinas.

---

### 3. ORGANIZACION DEL CENTRO Y TAREAS CIENTIFICAS

---

#### 3.1 DIRECCION Y COMITE DE REPRESENTANTES

La Dirección del Centro continuó a cargo del Dr. Vicente J. D. Rascio, designado por Resolución N° 29/76 del CONICET, a propuesta del Comité de Representantes.

El Comité de Representantes del Centro estuvo integrado, en el año 1979, por el Ingeniero Luis A. Bonet (LEMIT), el Dr. Teodoro G. Krenkel (CONICET) y el Dr. José J. Podestá (CIC). Al producirse el lamentado fallecimiento del Dr. Krenkel, se incorporó en su reemplazo, por el CONICET, el Ingeniero Ascensio C. Lara. En la reunión del mes de diciembre de 1979, el Dr. Justo P. Sosa reemplazó al Ing. Bonet.

#### 3.2 AREA ESTUDIOS ELECTROQUIMICOS APLICADOS A PROBLEMAS DE CORROSION Y ANTICORROSION

Responsable: Dr. Vicente F. Vetere

Colaboradores: Tco. Carlos Popovsky y Tco. Ricardo O. Carbonari.

Actuó en el Area, hasta su renuncia en el mes de noviembre de 1979, la Lic. María Inés Florit.

*Objetivo de las tareas que se realizan*

Se intenta interpretar el comportamiento en servicio de superficies pintadas por medio del estudio del mecanismo de las reacciones químicas y electroquímicas que suceden en el sistema sustrato metálico/cubierta protectora/medio agresivo.

*Proyectos en desarrollo*

a) *Determinación del poder inhibidor y efecto de barrera de esquemas de pintado de alto espesor a base de caucho clorado*

En un estudio anterior se diseñó una metodología tendiente a interpretar, mediante determinaciones electroquímicas (curvas de polarización en estado transitorio) y de medidas eléctricas de circuitos equivalentes tipo resistivos-capacitivos (R.C.), el poder

inhibidor y efecto de barrera de pinturas aplicadas sobre superficies metálicas.

En el trabajo en desarrollo se aplica esta metodología a esquemas de pintado de alto espesor ("high build systems") elaborados en base a caucho clorado y en contacto con agua de mar. Se busca establecer una correlación entre los resultados de estas experiencias con los obtenidos con esquemas similares en balsas experimentales.

#### b) *Estudio de reacciones heterogéneas. I. Hierro-minio*

Este trabajo tiene como objetivo determinar mediante qué mecanismo protegen al hierro ciertos compuestos de plomo, en especial el minio ( $Pb_3O_4$ ) y el óxido de plomo ( $PbO$ ), cuando están incorporados como pigmentos anticorrosivos a una pintura, tanto en vehículos reactivos (oleorresinosos) como en vehículos no reactivos con los pigmentos (resinas vinílicas, caucho clorado).

Se realizan experiencias de laboratorio sumergiendo probetas pintadas en soluciones de cloruro de sodio, perclorato de sodio, sulfato de sodio, agua potable y agua de mar filtrada. Mediante reacciones químicas y electroquímicas se procura establecer la naturaleza de los compuestos que se forman.

#### c) *Galvanostegia. Determinación de las condiciones de funcionamiento de los baños electrolíticos*

El objeto del trabajo es obtener, a partir de técnicas electroquímicas, la información que permita vincular la composición del baño (sustancia electroactiva, agentes complejantes, etc.) y las condiciones de trabajo (temperatura, pH, agitación, densidad de corriente, etc.), con las características del electrodepósito formado. Con esto se pretende introducir en la práctica una metodología relativamente sencilla, tendiente a sistematizar y optimizar las condiciones operativas en escala de laboratorio e industrial.

Los estudios se realizan sobre baños de cobre, cinc, níquel, cromo, plomo y estaño.

### 3.3 AREA PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE PELICULAS DE PINTURA

Responsable: Ing. Quím. Alberto Carlos Aznar

Colaboradores: Ing. Quím. Ricardo Armas, Tco. Luis Iriarte,  
Tco. Carlos Morzilli y Sr. Telésforo Fernández.

Actuaron en esta Area y hasta su retiro, en el curso de 1979,  
el Dr. Walter Osvaldo Bruzzoni y el Sr. Angei José Regis.

### *Objetivo de las tareas que se realizan*

Se estudian las propiedades fisicoquímicas de los recubrimientos orgánicos mediante ensayos de laboratorio normalizados; se busca correlacionar sus resultados con los del envejecimiento a la intemperie o acelerado en equipos especialmente adecuados a dicho fin y con la composición química de los pigmentos y resinas empleados en las formulaciones.

### *Proyectos en desarrollo*

#### *a) Deterioro artificial de películas de pintura*

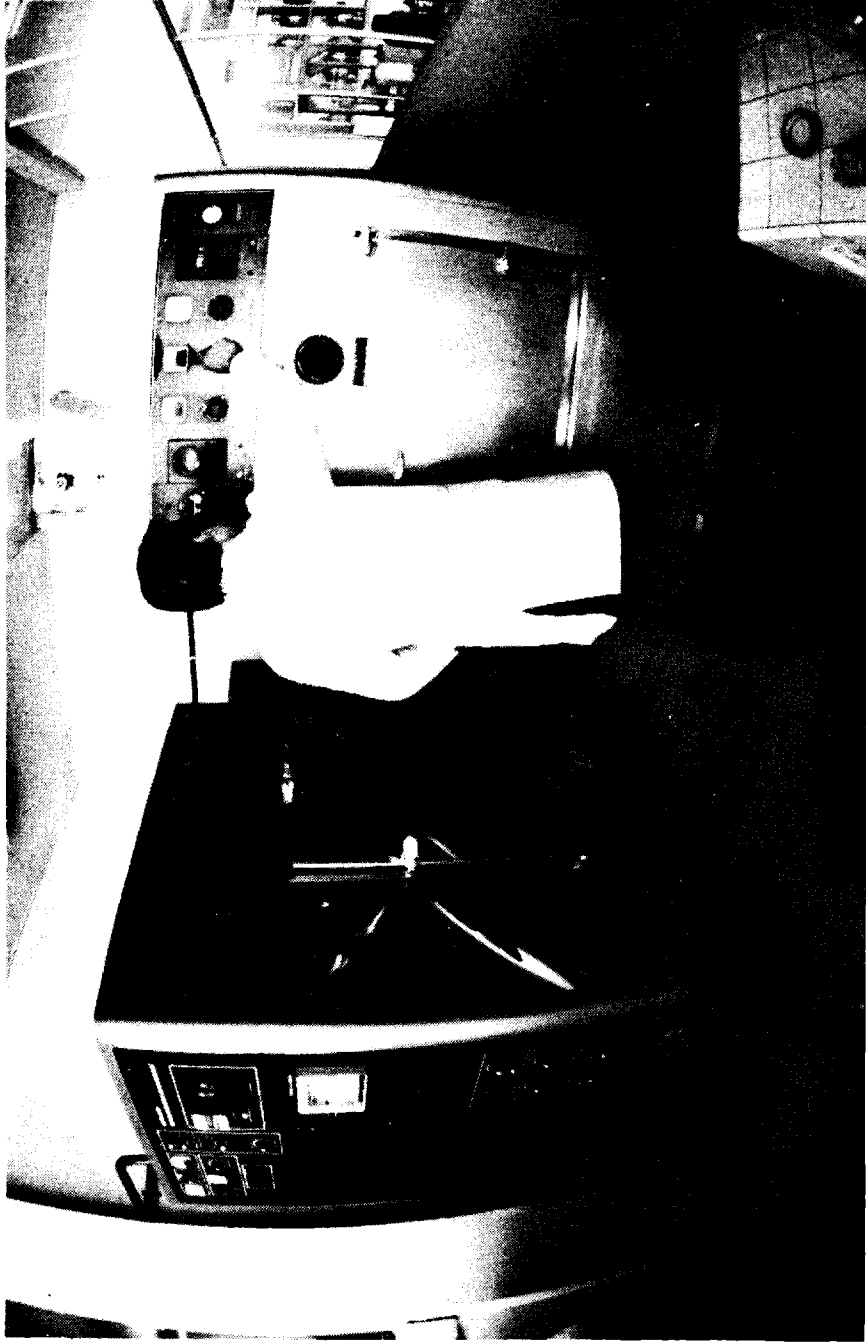
Las diferentes técnicas que se emplean para envejecer artificialmente las cubiertas protectoras de tipo orgánico tienen por finalidad obtener, en períodos cortos de tiempo, información respecto del posible comportamiento de las mismas al exterior.

Se busca establecer un ciclo con un adecuado humedecimiento de los paneles por lluvia o por aire húmedo y acción alternada de una radiación fundamentalmente ultravioleta, a diferentes temperaturas. La tarea se efectúa sobre pinturas esmalte sintético de diferentes colores, aplicados sobre superficies metálicas previamente tratadas a fin de evitar su ataque por oxidación.

Paralelamente se efectúa la exposición a la intemperie y en ambos casos se realizan determinaciones de color y brillo de la película, así como su observación directa o microscópica para detectar la aparición de fallas tales como tizado, cuarteado o agrietado.

#### *b) Empleo de la cámara de humedad y temperatura controladas en el juzgamiento de la capacidad anticorrosiva de pinturas*

La capacidad anticorrosiva de una pintura se juzga por el grado de deterioro que se produce en paneles expuestos a la acción de la niebla salina. Se trata de incorporar ahora un nuevo ensayo, la exposición en cámara húmeda, en la cual las probetas están per-



*Equipos para envejecimiento acelerado de pinturas: Weather-Ometer Atlas  
Xenon Test (izquierda) y Sunshine Arc (derecha)*

- . . .

1

manentemente expuestas a un ambiente saturado y a una oscilación de temperatura entre 42 y 48°C, lo que provoca condensación sobre la superficie de las mismas.

La tarea se efectúa sobre pinturas anticorrosivas formuladas en el Centro, empleando diferentes pigmentos y ligantes. Se trata en todos los casos de pinturas de fondo, las que se recubrieron con dos tipos de terminación. La variable preparación de la superficie metálica también ha sido considerada a los fines de este estudio.

#### *c) Introducción al estudio de sistemas anticorrosivos en fase acuosa*

El objetivo de este trabajo es desarrollar productos eficaces desde el punto de vista de la protección anticorrosiva, eliminando el empleo de disolventes agresivos para el aplicador.

Se han formulado diferentes pinturas anticorrosivas en fase acuosa emulsionadas, conteniendo diferentes pigmentos inhibidores. Se ha ajustado el pH de las emulsiones de manera de evitar la oxidación del metal durante el secado, y como pinturas de terminación se emplearon productos a base de resinas acrílicas emulsionadas, de resinas alquídicas, de resinas poliuretánicas y de polietileno clorosulfonado. En ningún caso la terminación remueve el producto de base, ni existe incompatibilidad (no se aprecia cuarteado o agrietado de la capa de terminación).

Se efectúan diferentes ensayos de laboratorio, al exterior y acelerados, a fin de establecer las propiedades de estos materiales y su ajuste a norma.

### 3.4 AREA PROPIEDADES PROTECTORAS DE PELICULAS DE PINTURA

Responsable: Ing. Quím. Juan José Caprari

Colaboradores: Lic. Beatriz del Amo, Quím. Miguel J. Chiesa,  
Tco.Qco. Roberto D. Ingeniero, Tco.Qco. Carlos Lasquibar,  
Tco.Qco. Jorge F. Meda y Sr. Angel M. Zuppa.

#### *Objetivo de las tareas que se realizan*

Se busca establecer las características que deben reunir los sistemas protectores, anticorrosivos y antiincrustantes, destina-

dos a prevenir el ataque de superficies metálicas en medios de alta agresividad. Se trabaja con formulaciones preparadas en escala de laboratorio, estudiándose simultáneamente la influencia de las variables de formulación y elaboración y el comportamiento en ensayos normalizados y en servicio.

### *Proyectos en desarrollo*

#### *a) Programa de computación para ser usado en la formulación de pinturas*

Se está procediendo al diseño de un programa para uso en pequeñas computadoras (tipo Olivetti Logos P-6060), con entrada de datos por teclado sin orden prefijado, ya que el programa reconoce y agrupa los compuestos en cuatro grupos principales. Esto permite calcular, a partir de una formulación dada, su composición porcentual (en peso y en volumen), composición de la película formada (en peso y en volumen) y datos tales como la concentración de pigmento en volumen (PVC), contenido de sólidos en volumen, densidad teórica, etc.

Puede calcularse también, dado un determinado PVC, los sólidos en volumen y la relación entre los distintos componentes (en peso o en volumen, indistintamente) de manera de obtener la formulación adecuada que cumpla con estos parámetros.

#### *b) Variables de composición que afectan el comportamiento de barnices alquídicos para exterior*

Este trabajo forma parte de un estudio preliminar cuyo objetivo final es la preparación de ligantes alquídicos tixotrópicos para utilizar en formulaciones de pinturas de alto espesor. Un elevado espesor por mano se logra por dos caminos: en primer término, por el empleo de aditivos tixotrópicos, que modifican las características reológicas de las pinturas, produciendo un efecto de "falso cuerpo" que desaparece por agitación en determinadas condiciones; y, en segundo término, por el uso de vehículos intrínsecamente tixotrópicos, modificando la resina durante la fabricación.

Se trabajó por alcoholisis de aceites o mezclas de aceites (linaza, linaza-ricino deshidratado y linaza-tung) y mediante el empleo de diferentes catalizadores, para la obtención del monoglicérido.

*c) Pinturas de caucho clorado de aplicación a soplete sin aire comprimido*

Se estudian diferentes variables inherentes a la formulación de pinturas anticorrosivas de alto espesor a base de caucho clorado 10 cP, destinadas a ser aplicadas en grandes superficies por medio de soplete "Airless" (sin aire comprimido). Dentro de las variables en estudio está el tipo y contenido de pigmento anticorrosivo, la relación resina/plastificante y el tipo de plastificante.

Considerando el efecto de barrera de todo el sistema, también se estudian formulaciones con pigmentos inertes, tanto intermedias como de terminación. Simultáneamente se estudia la influencia de la variable preparación de superficie.

*d) Pinturas bituminosas a base de caucho clorado*

Se estudian las siguientes variables: procedencia del "Coal-tar pitch", composición del ligante, influencia del plastificante e influencia de la resina de hidrocarburo cuya función es compatibilizar el caucho clorado con el material bituminoso. El tipo de pigmentación y el PVC influyen sobre la dureza de la película, y los estabilizantes permiten lograr buena estabilidad en el envase ("pot-life"). Finalmente se estudia también la reología de cada uno de los sistemas para un nivel de gelante que varía entre 1,5 y 1,8 por ciento sobre el total de los componentes de la formulación.

*e) Pinturas para superestructura, 2a. parte*

Como continuación de un trabajo anterior, donde se estudió la influencia del tipo de dióxido de titanio sobre la resistencia a la intemperie y al envejecimiento acelerado de pinturas para superestructura, se considera ahora la variable composición del ligante. Se emplean resinas fenólicas, vinílicas y caucho clorado, y mezclas de ellas en diferentes proporciones a fin de lograr alta resistencia al cuarteado y al tizado en la película de pintura.

*f) Pinturas vinílicas de alto espesor para línea de flotación*

Se desea lograr una optimización de formulaciones anticorro-

sivas ya ensayadas a nivel de carena, teniendo en cuenta que la línea de flotación es la zona de mayor exigencia del navío. En la misma, las pinturas están expuestas no sólo a una inmersión-emersión alternada permanente, sino que además pueden ser deterioradas por la acción de los organismos incrustantes, principalmente animales de naturaleza cálcarea. Este deterioro afecta la continuidad de la película y acelera, en consecuencia, los procesos de corrosión de la superficie metálica expuesta. En las pinturas de fondo se estudian composiciones a base de tetroxicromato de cinc, con diferente contenido de pigmento en volumen (PVC 20, 25, 30 y 35); en las pinturas intermedias y en las de terminación se busca lograr la máxima dureza de la cubierta orgánica protectora.

### 3.5 AREA PLANTA PILOTO

Responsable: Ing. Quím. Carlos A. Giúdice.

Colaboradores: Ing. Quím. Juan Carlos Benítez, Tco. Quím. Mario A. Presta, Tco. Quím. Osvaldo Sindoni, Sr. Manuel Enrique Augusto y Sr. Agustín Garriador.

#### *Objetivo de las tareas que se realizan*

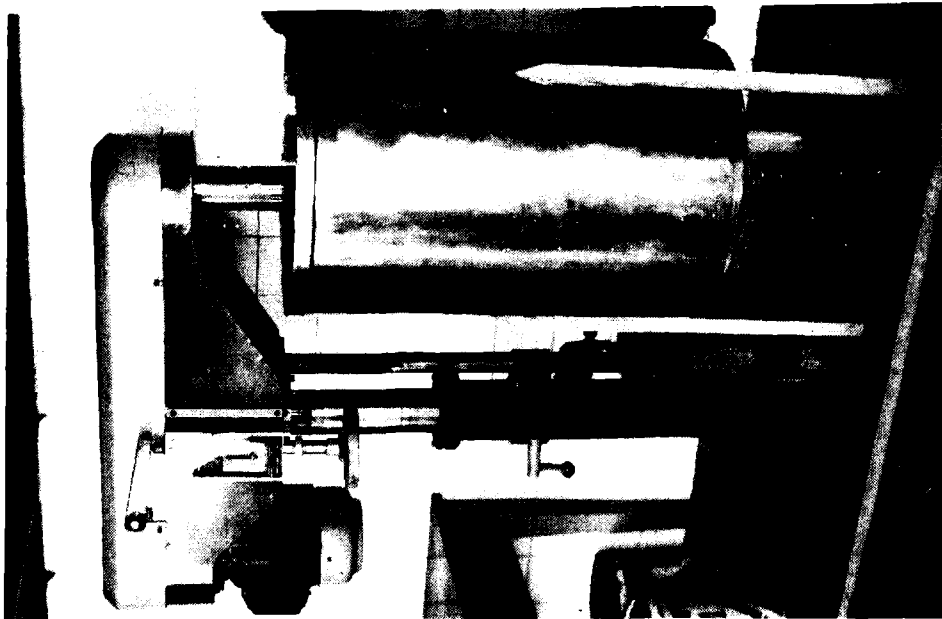
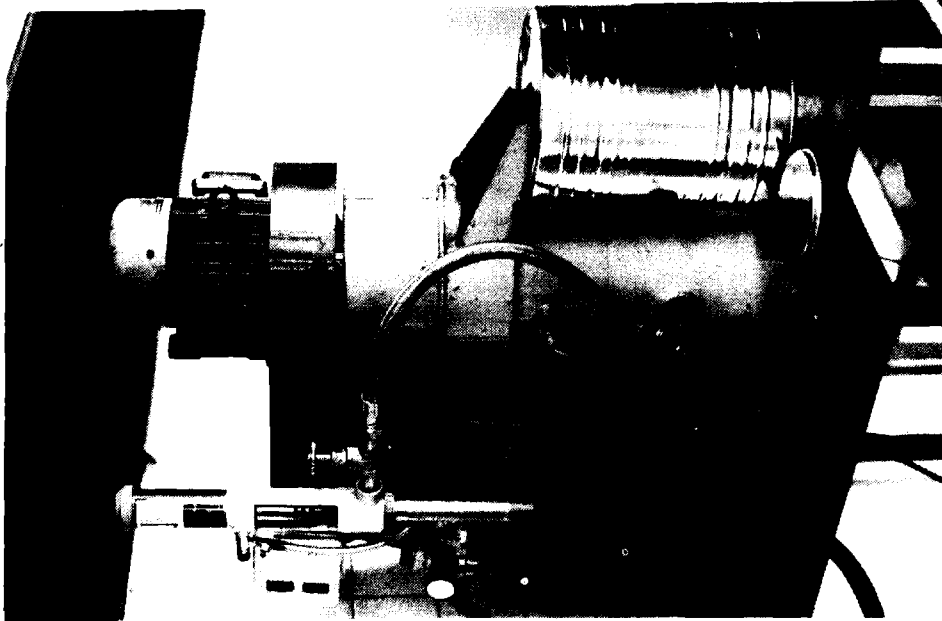
Investigación y desarrollo de formulaciones anticorrosivas, antiincrustantes y de línea de flotación, para uso en embarcaciones mercantes o de guerra, en escala de planta piloto y eventualmente semi-industrial, de larga vida útil.

#### *Proyectos en desarrollo*

a) *Estudios en escala de planta piloto. Pinturas antiincrustantes*

Estas investigaciones involucran la optimización de formulaciones cuyo comportamiento ha sido previamente estudiado en escala de laboratorio y ensayadas en balsas experimentales.

El estudio de las variables de composición y elaboración se realiza en planta piloto y la aplicación de las pinturas a experimentar se efectúa sobre la carena de embarcaciones de la Arma-



*Dispersiona (izquierda) y molino continuo para elaboración de pinturas (derecha) que constituyen parte del equipamiento de la Planta Piloto*



da Argentina. Se determina también la influencia que tiene sobre el comportamiento de las pinturas en servicio el número de manos (espesor de película), la zona del casco donde las mismas son aplicadas (diferente velocidad de flujo) y las condiciones operativas de las naves.

El objetivo fundamental es obtener formulaciones de larga vida útil a fin de espaciar los períodos de carenado, así como también formulaciones económicas cuando la protección requerida no excede un año.

*b) Estudios sobre pinturas anticorrosivas y para línea de flotación; limpieza y tratamiento de superficies*

Las pinturas anticorrosivas constituyen la parte del esquema protector directamente en contacto con el metal; se estudia la influencia del tipo de pigmento, volumen de pigmento en la pintura, tipo de vehículo y relación pigmento/vehículo.

Teniendo en cuenta la influencia que ejerce sobre el comportamiento final de las formulaciones anticorrosivas el estado de la superficie metálica, se efectúa en todos los casos un estudio de los diferentes métodos de limpieza, con y sin la aplicación de pretratamientos y el uso de pinturas intermedias (efecto de barrera del sistema).

*c) Elaboración de pinturas. Variables involucradas en el cambio de escala*

La elaboración de pinturas experimentales, por razones operativas y económicas, se realiza primeramente en escala de laboratorio. El traslado a escalas mayores, exige la determinación de los parámetros característicos de cada uno de los equipos empleados, a fin de reproducir los mismos productos finales.

Se estudia, en molinos de bolas, la influencia de las siguientes variables: referentes a la olla (diámetro y velocidad de rotación), a las bolas (cantidad, forma, densidad, espacios intersticiales para mezclas diferentes) y a la carga (volumen, densidad, viscosidad, etc.).

En los equipos de tipo continuo, de alta velocidad, se evalúa la influencia del tamaño, posición, forma y velocidad de la pala dispersora y su relación con la densidad, viscosidad, etc. de la carga base. Se busca correlacionar además el grado de dispersión en función del tiempo de residencia (velocidad de circulación) y la carga de bolillas (tipo, forma, cantidad, densidad, etc.).

d) *Fenómenos físicos y químicos involucrados en la elaboración de pinturas antiincrustantes*

La tecnología de elaboración de las pinturas antiincrustantes adquiere relevancia para el comportamiento posterior del producto. Optimizada la formulación es necesario precisar las diferentes variables que influyen durante la fabricación como así también el control de algunas propiedades físicas y químicas fundamentales, durante el mismo. Entre las primeras se debe mencionar la distribución de tamaño de partícula de los pigmentos (especialmente el óxido cuproso), la densidad y la viscosidad, que influyen en la eficiencia de los procesos de dispersión y molienda y en consecuencia sobre el tamaño de partícula, etc. Entre las últimas, la reactividad de los componentes ácidos del vehículo con las sustancias alcalinas presentes, que modifican la solubilidad del ligante y en consecuencia el "leaching rate" de la pintura, por la formación de compuestos insolubles, y también la evolución de  $\text{Cu}^{+1}$  a sus otros estados de oxidación ( $\text{Cu}^0$  y  $\text{Cu}^{+2}$ ) durante la molienda, etc.

### 3.6 AREA ANALISIS ORGANICO

Responsable: Lic. Raúl L. Pérez Duprat

Colaboradores: Tco. Quím. Antonio S. Padula

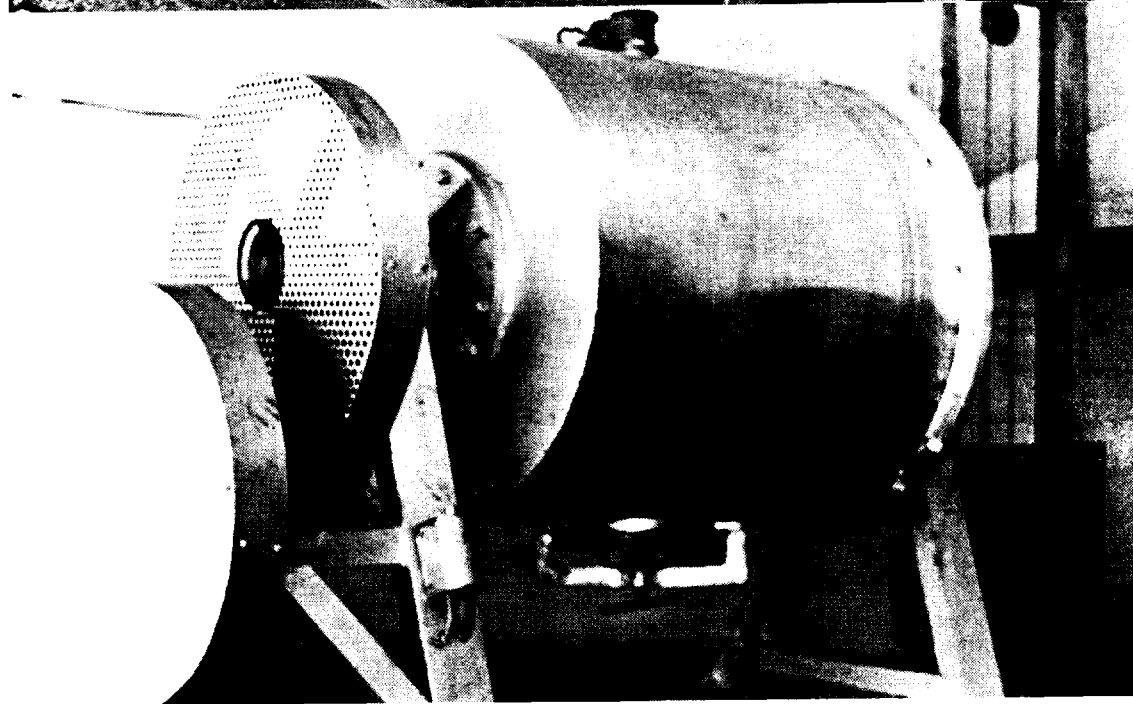
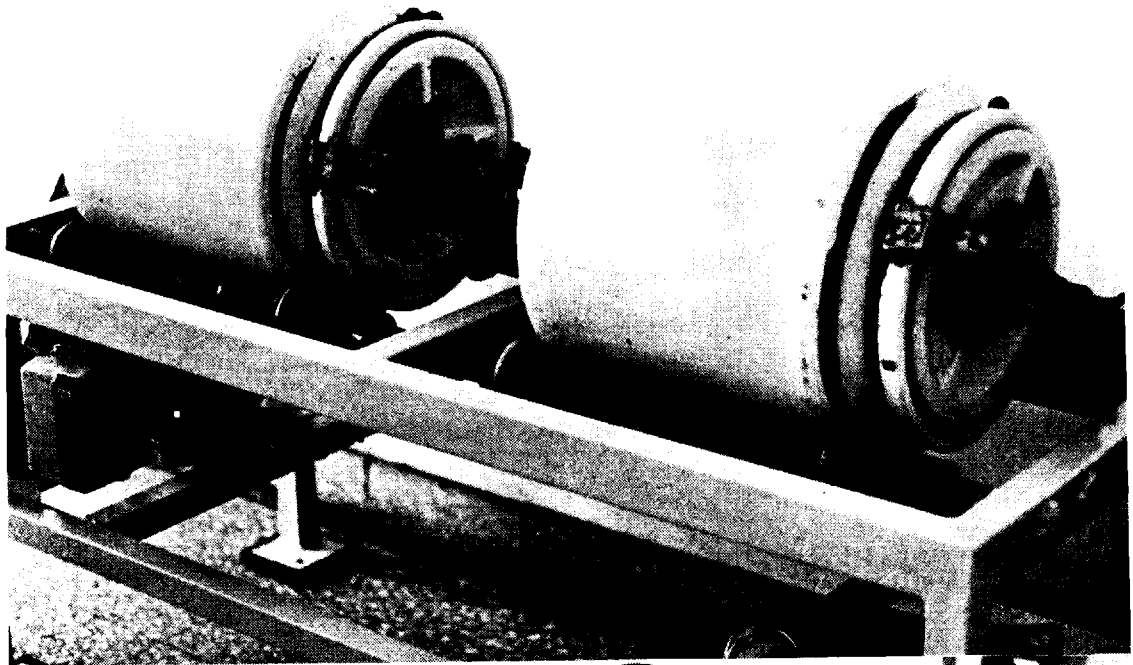
#### *Objetivos*

Estudio e identificación de las materias primas empleadas en la elaboración de cubiertas protectoras, en particular resinas diversas, elastómeros, etc., y estudio de las modificaciones que se producen como consecuencia de dichos procesos o de la exposición al exterior o envejecimiento acelerado de pinturas.

#### *Proyectos en desarrollo*

a) *Aplicación de técnicas espectrofotométricas en el estudio del proceso de deshidratación del aceite de ricino*

Se estudia la incidencia de diferentes variables en la deshidratación del aceite de ricino, empleando técnicas espectrofo-



*Molinos de bolas para preparación de pinturas, de 26 y 400 litros de capacidad*



métricas para la evaluación del producto obtenido. Se aplica un diseño estadístico adecuado, considerando las siguientes variables: tipo de catalizador, temperatura, agitación, tiempo, capacidad del reactor y caudal de gas inerte que circula.

Por los métodos descriptos se determinan, a lo largo del proceso, índice de iodo, de hidroxilo, de acidez, de refracción, viscosidad y espectro en el UV e IR. Se busca reemplazar con métodos espectrográficos las determinaciones químicas citadas en primer término.

*b) Aplicación de técnicas espectrofotométricas a los procesos de polimerización de aceites vegetales y elaboración de barnices y vehículos para pinturas*

Sobre la base de conceptos similares a los mencionados precedentemente, se controla mediante este tipo de técnicas la evolución de composición de sustancias orgánicas durante los procesos de polimerización o durante las reacciones que tienen lugar en la transformación de los mismos en ligantes para pinturas.

Mediante estas técnicas se reemplazará, con una mayor precisión, la determinación habitual de índice de acidez, índice de iodo y viscosidad, que requieren mucho mayor tiempo para su realización y son de menor precisión.

### 3.7 AREA ESTUDIOS SOBRE INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS (por convenio con el INIDEP, Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero)

Responsable: Dr. Ricardo O. Bastida (INIDEP)

Colaboradores: Lic. Mirta Elena Stupak y Lic. Matilde Trivi de Mandri.

*Objetivo de las tareas que se realizan*

Estudio de las condiciones hidrológicas y biológicas de puertos argentinos. Estudio de la acción de deterioro que los organismos incrustantes ("fouling") provocan sobre las superficies sumergidas, flotantes o fijas. Aspectos relativos a los organismos vegetales y animales más importantes de las zonas consideradas.

## *Proyectos en desarrollo*

### *a) Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. IV. Estudio de la fijación sobre paneles acumulativos*

Se completa, mediante este estudio, el relevamiento de la zona de Puerto Belgrano. Anteriormente se había realizado una investigación sobre la fijación de organismos de fouling en paneles mensuales, y sobre los procesos de epibiosis que tenían lugar en paneles mensuales y en paneles acumulativos.

Se han identificado los organismos más frecuentes en la zona (Bugula, Ciona, Balanus, Corophium, Tubularia, Enteromorpha, Polydora, etc.) y se relaciona la frecuencia de fijación a lo largo del año con las características del medio (salinidad, pH, temperatura, concentración de oxígeno, etc.).

La importancia fundamental de este estudio está vinculada con el hecho de que en la zona de Puerto Belgrano se realizan experiencias en balsa y sobre carenas de embarcaciones, con diferentes formulaciones antiincrustantes. De esta manera puede vincularse adecuadamente la eficiencia o bioactividad de las pinturas con las características agresivas de la zona.

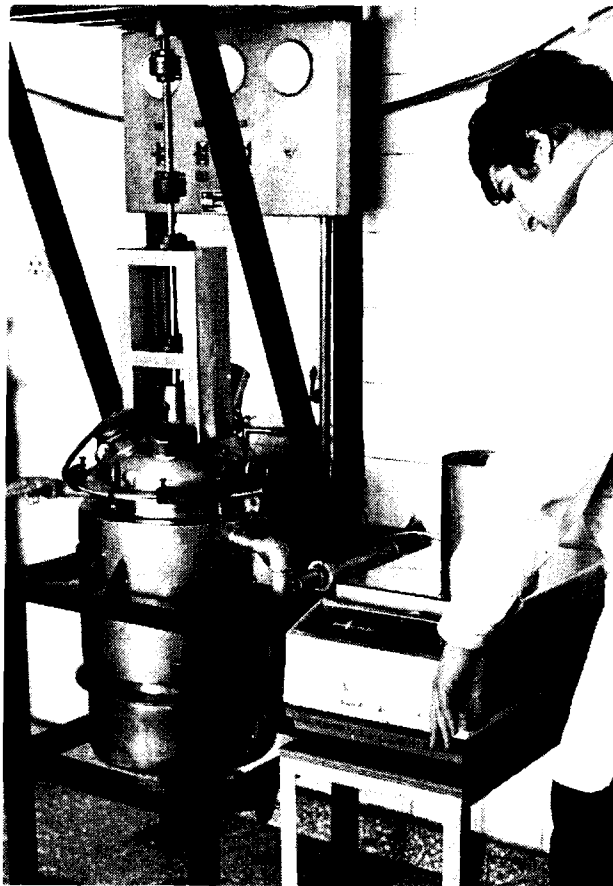
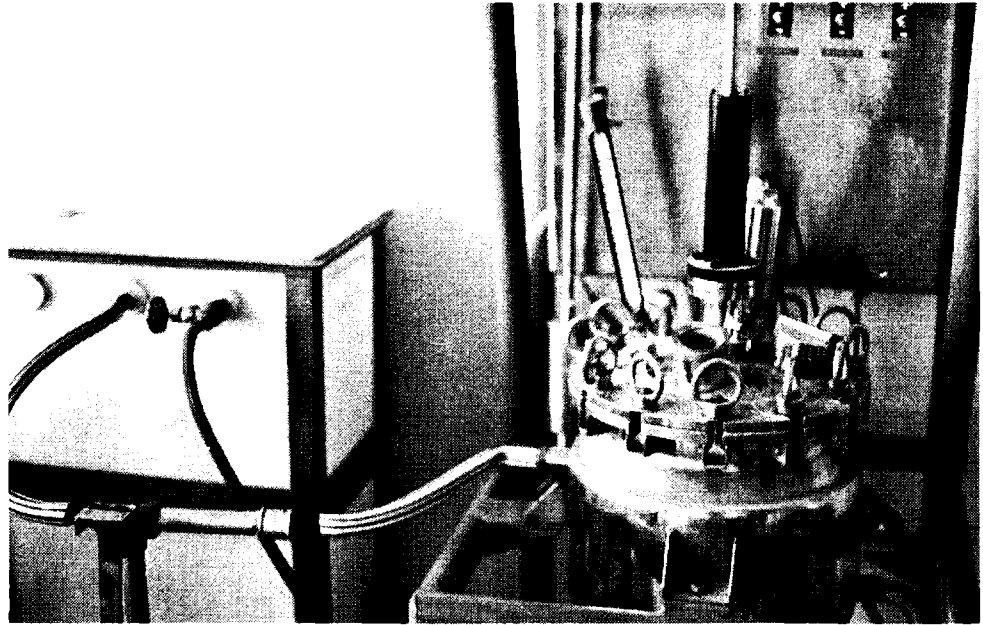
### *b) Estudios sobre la población de Balanus amphitrite de Puerto Belgrano*

Se ha considerado esta especie en particular por sus características de resistencia a los tóxicos de las pinturas antiincrustantes y por el hecho de que una vez fijada, su base calcárea se incrusta en la película de pintura deteriorándola y favoreciendo así los procesos de corrosión localizada del metal de base.

### *c) Estudio sobre las comunidades incrustantes de Puerto Quequén*

Este trabajo está vinculado con la acción perjudicial que las comunidades incrustantes de Puerto Quequén producen sobre los sistemas de refrigeración de la Central Termoeléctrica de la Dirección de la Energía de la Provincia de Buenos Aires (DEBA).

Tiene particular relevancia por el hecho de que hasta la fecha de su iniciación no se había realizado en el país ningún estudio sobre el tema, ni tampoco existían antecedentes sobre la sis-



*Reactores de  
laboratorio,  
de 10 y 25 litros  
de capacidad*



temática y ecología de las comunidades bentónicas de la zona citada ni sobre las características hidrológicas generales de este puerto, que presenta como característica particular el hecho de que el aporte de agua dulce del Río Quequén modifica permanentemente la salinidad.

Se correlaciona la presencia de larvas de organismos incrustantes en la masa de agua con los procesos de fijación de los mismos, y las muestras de "fouling", a los efectos de establecer su ciclo de fijación, se efectuó sobre sustratos artificiales ubicados a diferentes niveles de profundidad.

Se ha establecido hasta el presente el ciclo de fijación de diferentes Celenterados, Moluscos, Anélidos, Crustáceos, Briozoos y Tunicados, así como también las fluctuaciones que tienen lugar en la biomasa de las comunidades incrustantes.

d) *Estudios sobre organismos de alta resistencia tóxica. Biología, ecología y cultivo en laboratorio de especies del género Enteromorpha (Algae, Chlorophyta)*

La importancia de las Algas dentro de las comunidades incrustantes reside fundamentalmente en los roles que cumplen en las sucesivas etapas de la comunidad, comenzando con una etapa dominante de Diatomeas (modifican las características físicas y químicas del sustrato y constituyen el alimento de los primeros integrantes faunísticos del "fouling"), para continuar luego con el desarrollo de Algas de mayor tamaño.

En particular las Clorofitas (entre ellas *Enteromorpha*) se ubican en los niveles superiores de los objetos sumergidos, es decir en las zonas de mayor iluminación. En el caso particular de las embarcaciones, afectan fundamentalmente la línea de flotación del navío, por lo que el conocimiento de sus características, modo de fijación y resistencia tóxica son fundamentales para el desarrollo de pinturas antiincrustantes eficaces en línea de flotación.

e) *Estudios sobre organismos incrustantes de alta resistencia tóxica. Biología, ecología y cultivo en laboratorio de Polydora ligni (Annelida, Spionidae).*

Se ha estudiado todo lo relativo a la biología de este poliqueto, que se muestra particularmente agresivo en las experiencias con pinturas antiincrustantes, apareciendo (aún cuando débilmente fijado) sobre muestras cuya efectividad y bioactividad ha sido comprobada en experiencias anteriores.

Se ha estudiado todo lo referente a la ubicación sistemática de esta familia, así como de sus subfamilias y géneros. Se ha considerado su biología y ecología, incluyéndose el habitat, morfología, reproducción y desarrollo de las Spionidae.

La segunda parte de este trabajo, que también se ha iniciado, incluye el desarrollo larval y cultivo de ejemplares obtenidos en la zona de Mar del Plata y en Mar Chiquita.

---

#### 4. TRABAJOS DE INVESTIGACION

---

##### 4.1 TERMINADOS EN 1979 (9)

Corrosión en aleación de aluminio tipo 6 000

Sistemas anticorrosivos vinílicos de alto espesor para la protección de carenas de barcos

Efecto del ensayo de inmersión alternada sobre los sistemas anticorrosivos marinos de alta resistencia

Evaluación del comportamiento de barnices para exterior y de uso marino de acuerdo con la Norma Iram 1 228

Programa de computación para la formulación de pinturas

Comportamiento de pinturas antiincrustantes oleorresinosas en servicio y en balsa experimental

Preparación de pinturas en molinos de bolas; influencia de las variables involucradas en el cambio de escala

Evaluación de la relación  $Cu^0/Cu_2O/CuO$  en las diferentes etapas de preparación de una pintura antiincrustante

Las incrustaciones biológicas de Puerto Quequén, estudio preliminar

##### 4.2 EN DESARROLLO (25)

Galvanotecnia II. Estudio de los factores que gobiernan los electrodepósitos

Galvanotecnia III. Estudio tecnológico de la deposición de metales (cinc, níquel, cobre y cromo)

Comportamiento del cobre en diferentes medios

Estudio del comportamiento en servicio de pinturas. I. Pinturas anticorrosivas en medio marino

Estudio de reacciones heterogéneas. I. Hierro-minio

Estudio sobre deterioro artificial de películas de pintura

y su correlación con la exposición a la intemperie  
 Empleo de la cámara de temperatura y humedad controladas en el juzgamiento del poder inhibidor de pinturas anticorrosivas  
 Desarrollo de sistemas protectores anticorrosivos en fase acuosa  
 Pinturas anticorrosivas de aplicación a soplete sin aire comprimido para protección de carenas de barcos  
 Pinturas anticorrosivas bituminosas a base de caucho clorado para la protección de carenas de barcos  
 Tecnología y propiedades de productos no pigmentados. II. Variables de composición que afectan el comportamiento de barnices alquídicos para exterior  
 Pinturas para obra muerta y superestructura. II. Formulación a base de diferentes resinas  
 Pinturas vinílicas de alto espesor para línea de flotación  
 Estudio de pinturas antiincrustantes a base de caucho clorado, sobre carenas de embarcaciones  
 Estudio de pinturas anticorrosivas marinas en escala de planta piloto  
 Estudio de pinturas antiincrustantes oleorresinosas aplicadas sobre la carena completa de embarcaciones  
 Influencia de la granulometría del óxido cuproso sobre la bioactividad de las pinturas antiincrustantes  
 Determinación de espacios Intersticiales óptimos para la molienda realizada en molinos de bolas  
 Estudio por técnicas espectrofotométricas del proceso de deshidratación del aceite de ricino  
 Aplicación de técnicas espectrofotométricas a los procesos de polimerización de aceites vegetales y elaboración de barnices y vehículos para pinturas  
 Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. IV. Estudio de la fijación sobre paneles acumulativos  
 Estudios sobre la población de *Balanus amphitrite* de Puerto Belgrano  
 Biología, ecología y cultivo en laboratorio de especies del género *Enteromorpha*  
 Biología, ecología y cultivo en laboratorio de *Polydora ligni*  
 Briozoos de puertos argentinos

#### 4.3 REMITIDOS A CONGRESOS CIENTIFICOS (3)

New approach to the use of extenders in toxin leachable anti-

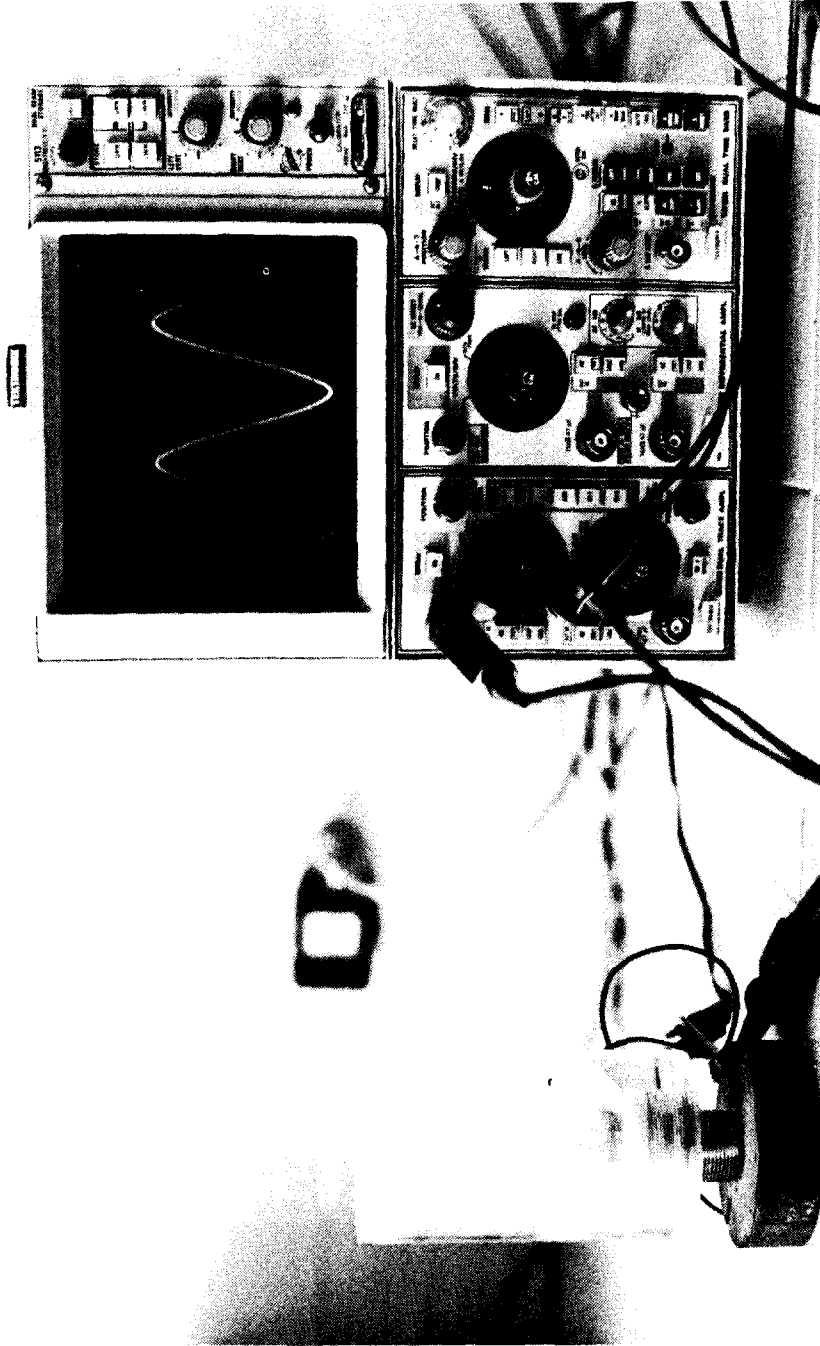
- fouling paints. V. Rascio y J. J. Caprari. Coatings 79, International Symposium on coatings, 22-23 de marzo de 1979, Carillon Hotel, Miami Beach, Estados Unidos de Norteamérica.
- Ship's trials of oleoresinous antifouling paints. II. Formulations with medium and low toxicant contents. V. Rascio, C. A. Giúdice, J. C. Benítez y M. Presta. Eurocoatings 79, European Conference on Paints and Coatings, 25-26 de junio de 1979, Excelsior Hotel, Roma, Italia.
- Variables de composición que afectan el comportamiento de las pinturas ricas en cinc. B. del Amo, J. J. Caprari, V. Rascio y M. J. Chiesa. IV Reunión Latinoamericana de Electroquímica y Corrosión, 25-2/2-3 de 1979, Caracas, Venezuela.

#### 4.4 PUBLICADOS EN CIDEPINT-ANALES 1979 (9)

- Estudio de pinturas antiincrustantes sobre carenas de barcos. II. Formulaciones oleoresinosas con mediano y bajo contenido de tóxico. V. Rascio, C. A. Giúdice, J. C. Benítez y M. Presta, 1-41.
- Estudios en estado no estacionario. I. Diferenciación de sobrepotenciales y análisis del circuito a utilizar. V. Vetere y M. I. Florit, 43-57.
- Estudios en estado no estacionario. II. Determinación del poder inhibitor de pinturas anticorrosivas. V. Vetere, 59-76.
- Las incrustaciones biológicas (fouling) y su acción de deterioro sobre las estructuras sumergidas. R. Bastida, 77-90.
- Las diatomeas de las comunidades incrustantes del puerto de Mar del Plata; clave para su reconocimiento. R. Bastida y M. Stupak, 91-167.
- Comportamiento en agua de mar del sistema de pinturas aplicado a soldaduras realizadas en planchas de acero imprimadas; efecto de la preparación de superficies y otras variables. J. J. Caprari, M. Morcillo y S. Feliú, 169-201.
- El estado de la superficie metálica, factor clave en el comportamiento del revestimiento de pintura. J. J. Caprari, M. Morcillo y S. Feliú, 203-221.
- Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. X. Influencia del pretratamiento de la superficie metálica y del esquema de pintado sobre el comportamiento de los revestimientos epoxibituminosos. J. J. Caprari, B. del Amo, M. J. Chiesa y R. D. Ingeniero, 223-245.
- Propiedades elásticas de películas de barniz. W. O. Bruzzoni, R. Armas y A. C. Aznar, 247-271.

#### 4.5 PUBLICADOS EN REVISTAS CIENTIFICAS (10)

- Permeabilidad de películas de pintura y su relación con la



Osciloscopio para medida de potenciales en frecuencias de 0 a 100 kHz, con rangos desde 1 mV hasta 5 V y velocidad de registro desde 1  $\mu$ seg a 5 segundos; posee dos canales y 4 trazas luminosas



- capacidad protectora. A. C. Aznar y W. O. Bruzzone. Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (1), 25-32, 1979.
- Comportamiento en agua de mar del sistema de pintura aplicado a soldaduras realizadas en planchas de acero imprimadas; efecto de la preparación de superficies y otras variables. J. J. Caprari, M. Morcillo y S. Feliú. Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (2), 19-25, 1979.
- Compatibilidad de revestimientos de pinturas con protección catódica. Tentativa de un método de laboratorio. E. Rozados, V. Vetere y R. Carbonari. Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (2), 33-37, 1979.
- Las incrustaciones biológicas en Puerto Belgrano. III. Estudio de los procesos de epibiosis registrados sobre paneles acumulativos. R. Bastida y V. Lichtschein. Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (3), 7-20, 1979.
- El estado de la superficie del acero, factor clave en el comportamiento del recubrimiento de pintura. J. J. Caprari, M. Morcillo y S. Feliú. Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (3), 45-50, 1979.
- Variables de composición que afectan el comportamiento de las pinturas ricas en cinc (Shop-primers). B. del Amo, J. J. Caprari, V. Rascio y M. J. Chiesa. Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (4), 27-34, 1979.
- Ships' trials of oleoresinous antifouling paints. II. Formulations with medium and low toxicant contents. V. Rascio, C. A. Giúdice, J. C. Benítez and M. A. Presta. J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (8), 282-292, 1979.
- Estudios en estado no estacionario. I. Diferenciación de sobrepotenciales y análisis del circuito a utilizar. V. Vetere y M. I. Florit. Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (5), 43-47, 1979.
- Estudios en estado no estacionario. II. Determinación del poder inhibitor de pinturas anticorrosivas. V. Vetere. Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (6), 31-35, 1979.
- Raft trials of anticorrosive paints of high resistance. V. Rascio, J. J. Caprari, B. del Amo and R. D. Ingeniero. J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (12), 475-485, 1979.

#### 4.6 CITAS EN WORLD SURFACE COATINGS ABSTRACTS (WSCA) Y OTRAS PUBLICACIONES (20)

- Anticorrosive paints for protection of ships' hulls. IX. Plasticiser selection based on mechanical, physical and chemical properties of the film. J. J. Caprari, B. del Amo, C. A. Giúdice and R. D. Ingeniero. CIDEPINT-ANALES, 213-243, 1978. WSCA, 51 (438), 1517, 1978.

- Coatings for exterior protection of economics dwellings. Influence of composition parameters on service behaviour. A. C. Aznar and W. O. Bruzzoni. CIDEPINT-ANALES, 189-212, 1978. WSCA, 51 (438), 1546, 1978.
- Prototype reactor calculation for paint pilot plant. J. C. Benítez and C. A. Giúdice. CIDEPINT-ANALES, 157-188, 1978. WSCA, 51 (438), 1572, 1978.
- Investigations on marine benthos. R. Bastida. CIDEPINT-ANALES, 29-53, 1978, WSCA, 51 (438), 1590, 1978.
- Marine fouling at Puerto Belgrano. III. Epibiosis processes registered on long term pannels. R. Bastida and V. Lichtschein. CIDEPINT-ANALES, 55-97, 1978. WSCA, 51 (438), 1591, 1978.
- Paints for protection of ships'bottoms. V. Rascio. CIDEPINT-ANALES, 1-28, 1978. WSCA, 51 (438), 1591, 1978.
- Ships'trials of oleoresinous antifouling paints. I. Formulations with high and medium toxicant contents. V. Rascio, C. A. Giúdice, J. C. Benítez and M. A. Presta. CIDEPINT-ANALES, 245-279, 1978. WSCA, 51 (438), 1591, 1978; J. Oil Col. Chem. Assoc., 61 (10), 383-389, 1978. WSCA, 52 (442), 426, 1979; ACS Div. ORPL, Papers, 39, 479-486, 1978. WSCA, 52 (446), 969, 1979; Paint Manuf., 49 (1), 27-31, 1979; J. Coat. Technol., 51 (649), 87, 1979.
- Permeability of paint films and its relation to protective power; evaluation by diffusion of water vapour. A. C. Aznar and W. O. Bruzzoni. CIDEPINT-ANALES, 129-155, 1978. WSCA, 51 (438), 1615, 1978; Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (1), 25-32, 1979. WSCA, 52 (448), 1255, 1979.
- Measurement of conductivity, capacity, electrical resistance and permeability of paint films in an aqueous medium. V. Vetere, E. Rozados y R. Carbonari. CIDEPINT-ANALES, 99-128, 1978. WSCA, 51 (438), 1619, 1978; J. Oil Col. Chem. Assoc., 61 (11), 419-426, 1978. WSCA, 52 (443), 566, 1979; J. Coat. Technol., 51 (649), 87, 1979.
- Antifouling paints made with tin and lead organic compounds. V. Rascio, J. J. Caprari, B. del Amo and R. D. Ingeniero. Corrosion Marine Fouling (2), 21-27, 1976. Aquatic Sciences and Fisheries Abstracts, 2 (5742), 72, 1979.
- Antifouling paints made of chlorinated rubber for "high build" type systems. V. Rascio, J. J. Caprari, M. J. Chiesa and R. D. Ingeniero. Corrosion Marine Fouling (2), 15-20, 1976. Aquatic Sciences and Fisheries Abstracts, 2 (5743), 72, 1979.
- Behaviour in sea water of paints applied to welded. primed steel plates. Effect of preparation of surface and other variables. J. J. Caprari, M. Morcillo y S. Feliú. Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (2), 19-25, 1979. WSCA, 52 (450), 1572, 1979.

- Anticorrosive paints for the protection of ships' hulls. X. Influence of pretreatment and of painting system on properties of epoxy coal tar paints. J. J. Caprari, B. del Amo, M. J. Chiesa and R. D. Ingeniero. CIDEPINT-ANALES, 223-245, 1979. WSCA, 52 (450), 1572, 1979.
- State of the metal surface: key factor in the behaviour of paint coatings. J. J. Caprari, M. Morcillo y S. Feliú. CIDEPINT-ANALES, 203-221, 1979. WSCA, 52 (450), 1572, 1979.
- Compatibility of paint coatings with impressed current cathodic protection. Tentative laboratory method. E. Rozados, V. Vetere and O. Eugeni. Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (2), 33-37, 1979. WSCA, 52 (450), 1576, 1979.
- (Corrosion) Studies in the non-stationary state. II. Determination of inhibitive power of anticorrosive paints. V. Vetere. CIDEPINT-ANALES, 59-76, 1979. WSCA, 52 (450), 1577, 1979.
- Fouling and consequent deteriorative action on submerged structures. R. Bastida. CIDEPINT-ANALES, 77-90, 1979. WSCA, 52 (450), 1578, 1979.
- Diatoms in the fouling organisms in Mar del Plata Harbour: identification key. R. Bastida and M. Stupak. CIDEPINT-ANALES, 91-167, 1979. WSCA, 52 (450), 1578, 1979.
- Study of antifouling paints on ships' hulls. II. Oleoresinous formulations with medium and low levels of toxic materials. V. Rascio, C. A. Giúdice, J. C. Benítez and M. A. Presta. CIDEPINT-ANALES, 1-41, 1979. WSCA, 52 (450), 1580, 1979.
- Elastic properties of varnish films. W. O. Bruzzoni, R. Armas and A. C. Aznar. CIDEPINT-ANALES, 245-271, 1979. WSCA, 52 (450), 1590, 1979.

#### 4.7 ACEPTADOS PARA SU PUBLICACION

- Comportamiento de pinturas antiincrustantes oleorresinosas en servicio y balsa experimental. V. Rascio, C. A. Giúdice, J. C. Benítez y M. A. Presta. Será publicado en Corrosión y Protección, 11 (2), 1980.
- Study of variables which affect dispersion of antifouling paints in ball mills. C. A. Giúdice, J. C. Benítez, V. Rascio and M. A. Presta. Será publicado en el J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 1980.

---

## 5. PROGRAMA ECOMAR

---

El convenio para la realización de este programa, como en años anteriores, se efectivizó entre el Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID) y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

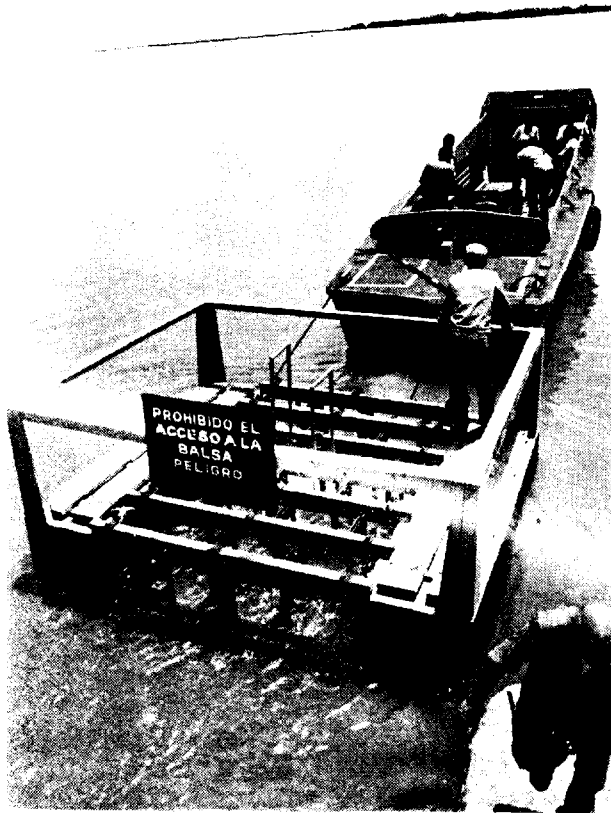
Continuaron participando en este programa, conjuntamente con el Centro, el INIFTA (Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas) y la CONEA (Comisión Nacional de Energía Atómica). El Centro tuvo a su cargo el desarrollo de todas las investigaciones relacionadas con incrustaciones biológicas y pinturas para uso marino.

Se continuó, durante el año 1979, con los estudios en escala de planta piloto destinados a establecer la influencia de las diferentes variables involucradas en los procesos de dispersión y molienda, en molinos de bolas y en equipos de alta velocidad, trabajándose tanto con pinturas antiincrustantes como con formulaciones anticorrosivas. En el caso particular de las pinturas antiincrustantes los estudios se orientan a detectar la presencia de iones  $\text{Cu}^{+2}$  incorporados a la pintura como impureza del óxido cuproso o generados en los procesos de molienda y dispersión o bien producidos en el almacenamiento de la pintura, ya que los mismos disminuyen la solubilidad de la matriz y afectan en consecuencia el "leaching rate". Por ello resulta imprescindible definir la tecnología de elaboración para lograr un producto de determinadas características finales.

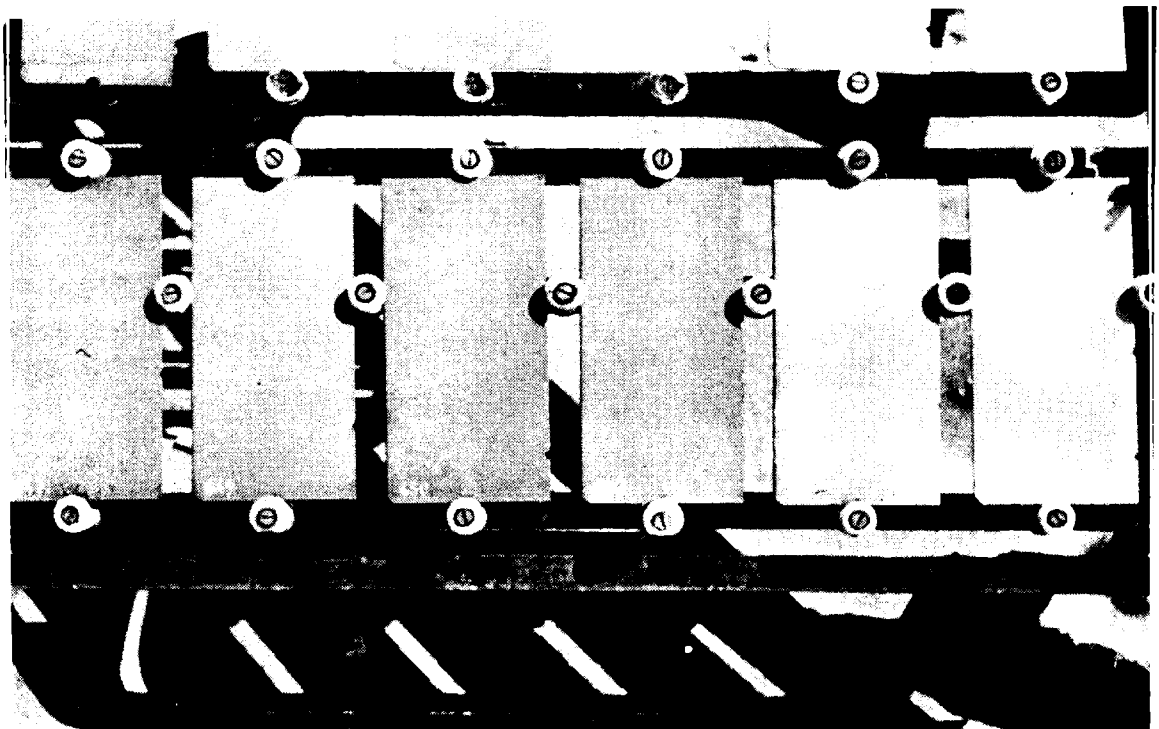
La investigación y desarrollo de las formulaciones estudiadas se realizó en una primera etapa en laboratorio y balsa experimental y las pinturas se aplicaron sobre cascos de embarcaciones de la Marina de Guerra. Estas experiencias involucraron tanto el pintado integral del casco como paneles ubicados en diferentes zonas de la carena.

Con referencia al primer caso (carena completa) se pintaron los destructores ARA "Bouchard" y ARA "Piedrabuena" y el aviso ARA "Sanavirón". Se ensayaron pinturas de tipo oleorresinoso, formuladas con ligantes de dos solubilidades diferentes y dos niveles de óxido cuproso. Estas pinturas fueron preparadas en molinos de bolas de 28 y 400 litros de capacidad, con el objeto de evaluar la influencia de las variables involucradas en el cambio de escala.

A solicitud de la Dirección de Talleres Generales de la Ba-



Balsa de ensayo de pinturas marinas (izquierda) y exposición de paneles pintados a la intemperie (abajo)





se Naval de Puerto Belgrano y con el apoyo económico del SENID, se realizó el pintado del casco de la fragata ARA "Hércules" con pintura intermedia a base de aluminio, pintura antiincrustante para carena y pintura antiincrustante negra para línea de flotación. Esta experiencia implicó la preparación de aproximadamente 1300 litros de pintura. El objetivo de este trabajo es lograr protección total de la carena durante 24 meses.

Las experiencias sobre paneles de carena se refieren a formulaciones "antifouling" preparadas a base de caucho clorado. Las aplicaciones se efectuaron en el aviso ARA "San Julián", remolcador ARA "Chiriguano" y destructor ARA "Seguí". Las formulaciones experimentales incluyeron cinco relaciones colofonia/caucho clorado diferentes. El óxido cuproso y el óxido de cinc fueron empleados como tóxicos.

Las observaciones efectuadas en este período corresponden a experiencias con pinturas "antifouling" a base de caucho clorado realizadas en los destructores ARA "Bouchard", ARA "Storni" y ARA "Seguí". Los resultados de los estudios fueron remitidos al V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones (Barcelona, España, mayo de 1980).

Continuó en 1979 un ensayo que involucra la utilización de pinturas anticorrosivas a base de caucho clorado en el portaaviones ARA "25 de Mayo". Se espera para 1980, efectuar también experiencias con pinturas anticorrosivas pero realizando una adecuada limpieza y tratamiento de superficies.

Además se iniciaron estudios sobre pinturas antiincrustantes en la balsa experimental de Puerto Belgrano. Se evaluará por medio de los mismos el comportamiento de pinturas tóxicas con diferente granulometría del óxido cuproso incorporado tanto a vehículos de tipo oleorresinoso, como a base de caucho clorado. Por otra parte se determinará la eficiencia antiincrustante de pinturas preparadas en molinos de bolas con cargas que generan espacios intersticiales diferentes como así también de aquellas pinturas preparadas en molinos de alta velocidad para distintos tiempos de residencia.

Se estudia también dentro de esta línea de investigaciones la influencia ejercida por diversos plastificantes sobre la bioactividad de las pinturas formuladas; la eficiencia de las pinturas se comparará con la de las muestras preparadas empleando barniz fenólico como plastificante de la colofonia. Con ello se logrará simplificar en forma significativa la tecnología de fabricación de las pinturas antiincrustantes.

Estas investigaciones, realizadas dentro del programa Ecomar, aparecen específicamente detalladas en los puntos 3.5 y 4 de la memoria.

---

## 6. APORTES RECIBIDOS DE LAS PARTES

---

6.1 Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas, Plan de Tecnología de Pinturas.....	\$ 150.000.000
6.2 Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas, parte correspondiente de las remuneraciones del personal.....	\$ 145.733.265
6.3 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Resoluciones 67/78, 620/78, 4/79, 12/79, 69/79, 367/79, 496/79 y 351/79.....	\$ 95.870.000
6.4 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Presupuesto de Capital, equivalente a U\$S 40.000.....	\$ 60.000.000
6.5 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, parte correspondiente a remuneraciones del personal.....	\$ 166.593.836
6.6 Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, subsidio para funcionamiento.....	\$ 31.460.000
6.7 Servicio Naval de Investigación y Desarrollo, Programa Ecomar.....	\$ 10.000.000
<hr/>	
Total de aportes...	\$ 659.657.101

---

El LEMIT contribuyó además con el pago de viáticos y movilidad para comisiones de servicios realizadas durante el período, y con su infraestructura técnica, administrativa y de servicios.

El total de los aportes realizados por las partes corresponde a un valor de U\$S 500.000 (considerando un valor promedio del dólar norteamericano, de \$ 1.300).

De acuerdo con lo expuesto precedentemente, el 44,8 % de los aportes correspondió al LEMIT, 48,4 % al CONICET, 4,8 % a la CIC y 1,5 % al SENID.

Con la reestructuración en curso, la Comisión de Investiga-



*Microscopio para investigaciones, con posibilidad de observación por transparencia y por reflexión, provisto de equipo fotográfico*



ciones Científicas pasará a ocupar, a partir de 1980, el lugar del LEMIT como organismo patrocinante del Centro.

---

7. INSTRUMENTAL CIENTIFICO, ACCESORIOS, MAQUINARIAS,  
VEHICULOS, MOBLAJE Y EQUIPOS PARA OFICINA ADQUIRIDOS

---

7.1 PENDIENTES DE ENTREGA (CONICET)

Espectrofotómetro infrarrojo marca Beckman, modelo 4260, rango 4000 a 200 $\text{cm}^{-1}$ , con 8 velocidades y tiempos de barrido, indicador digital de absorbancia y concentración, registrador integrado, múltiple expansión de ordenadas, posibilidad de expansión de abscisas, por etapas, medidor de fijación precisa de ganancia, compartimiento de muestra con enfoque central, selección de ranura manual o programable, etc. (U\$S 33.617).....	\$ 50.425.500
Celdas diversas para espectrofotometría infrarroja (U\$S 4.862).....	\$ 7.293.000
Accesorios diversos para espectrofotometría infrarroja (U\$S 2.250).....	\$ 3.375.000
	<hr/>
Sub-total.....	\$ 61.093.500

7.2 INCORPORADO POR CONICET

- Libros y revistas científicas.....	\$ 5.600.000
- Moblaje.....	\$ 2.420.000
- Máquinas, motores, etc.....	\$ 2.500.000
- Copiadora Xerox.....	\$ 4.854.000
- Máquina de escribir IBM, modelo 80.....	\$ 3.700.000
- Vehículo.....	\$ 18.850.000
	<hr/>
Sub-total.....	\$ 37.924.000

---

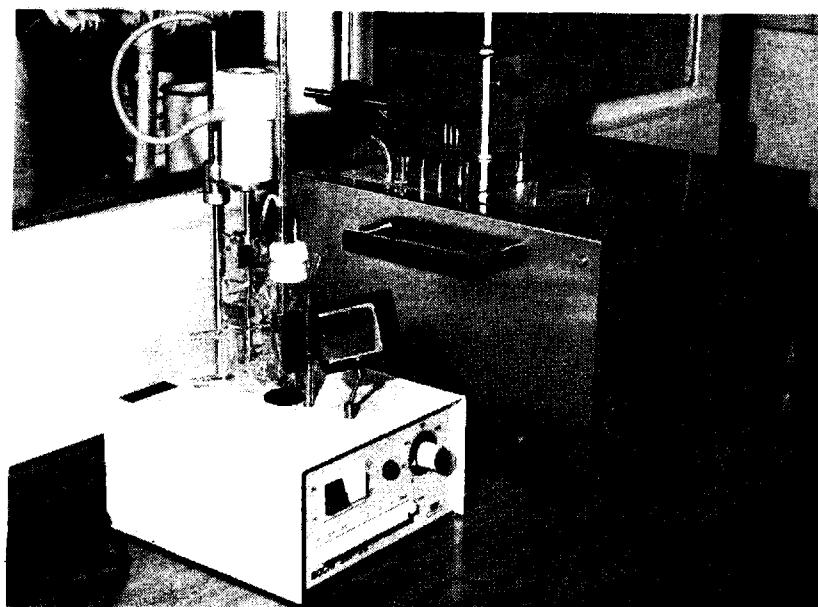
### 7.3 INCORPORADO POR LEMIT

Accesorios para rugosímetro marca Hommel, Tester.....	\$ 14.574.344
Puente automático para medir impedancia marca Genrad.....	\$ 6.900.000
Balanza granataria electrónica marca Sartor- rius 3804 MP de 16 kg.....	\$ 7.700.000
Balanza analítica electrónca marca Met- tler H-54AR.....	\$ 4.740.000
Molino de bolas de laboratorio con jarras de 3,5 litros.....	\$ 4.577.000
Aparato para determinar punto de fusión y ebullición.....	\$ 2.700.000
Bomba de vacío marca Argenvac.....	\$ 754.000
Baño termo y criostático marca Thermomix...	\$ 3.907.000
Micropipetas de volumen ajustable Pipetman P20 y P200 Gilson y otros.....	\$ 1.429.200
Desecador, planchas de calefacción marca Ionomex y material de laboratorio en ge- neral.....	\$ 3.894.694
Equipo para destilación de solventes, psi- crómetro, picnómetros, mantas de calefac- ción, calentador modelo Golfish, cintas calefactoras y otros.....	\$ 2.374.700
Dispersora 5HP marca Vortex modelo DV-5....	\$ 8.054.788
Cuerpos de estanterías.....	\$ 941.160
Medidor de rugosidad superficial marca "Surtronic 2".....	\$ 8.249.000
Dispersora de laboratorio marca Vortex de 2HP.....	\$ 4.445.645
Proyector visual EKTGRAPHIC AV 250 marca KODAK y accesorios.....	\$ 2.175.187
Contador trifásico para motor 2HP.....	\$ 153.120
Envases para nitrógeno.....	\$ 700.000
Picnómetros y balones.....	\$ 499.000
	<hr/>
Sub-total....	\$ 78.769.238
	<hr/>

El equipamiento incorporado por el presupuesto de 1979 im-  
porta la suma de \$ 177.789.738 (US\$ 137.000); dicho monto cons-  
tituye el 27 % del total acordado por las partes.



*Espectrofotómetro infrarrojo, para determinación de grupos funcionales en compuestos orgánicos y en sus mezclas*



*Equipo para determinación de puntos de fusión y de ebullición en compuestos orgánicos*



---

## 8. EDIFICIO DEL CENTRO

---

El Centro continuó funcionando en los locales descriptos en memorias anteriores.

Durante el curso de 1979 la Dirección de Arquitectura de la Provincia de Buenos Aires dio término al proyecto del nuevo edificio para el Centro (conjuntamente con el del Centro de Tecnología del Cuero), a construirse en el predio de M. B. Gonnet. Dicho proyecto está actualmente a consideración de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

---

## 9. CURSOS DICTADOS POR EL PERSONAL DEL CENTRO

---

- 9.1 Base Naval de Puerto Belgrano: Curso sobre corrosión y protección; Dr. V. Rascio, junio de 1979.
- 9.2 Comisión de Investigaciones Científicas: Corrosión Marina, Dr. V. Rascio, agosto de 1979.
- 9.3 Asociación Química Argentina: Tópicos de Corrosión, Dr. V. Rascio, setiembre-noviembre de 1979.
- 9.4 Centro Argentino de Ingenieros: Corrosión de Metales y Protección por Pinturas, Dr. V. Rascio e Ing. J. J. Caprari, noviembre de 1979.
- 9.5 Departamento de graduados, Facultad de Ingeniería, Univ. de Bs.As.: Corrosión y Protección, Dr. V. Rascio e Ing. J. J. Caprari, noviembre de 1979.

Se indica precedentemente los investigadores del Centro que intervinieron en los cursos citados en lo relativo a limpieza y pretratamiento de superficies, aplicación de pinturas, protección anticorrosiva y antiincrustante, propiedades y ensayos de pinturas.

Otros aspectos de los cursos citados fueron desarrollados por investigadores de diferentes institutos.

---

#### 10. CURSOS A LOS QUE ASISTIO PERSONAL DEL CENTRO

---

El Lic. Raúl L. Pérez Duprat asistió al Curso sobre "Técnicas y Aplicaciones Analíticas de la Espectrofotometría Infrarroja", dictado por el Sr. Bill Hayman, de Beckmann Instruments Inc., de Estados Unidos. El curso se efectuó en la Asociación Química Argentina.

---

#### 11. CARRERA DEL PERSONAL DE APOYO A LA INVESTIGACION Y DESARROLLO (CONICET)

---

Ingresaron a la misma, en el año 1979, los Técnicos Químicos Jorge Meda, Carlos Lasquibar, Luis Alberto Iriarte, Osvaldo Néstor Sindoni, Carlos Alberto Morzilli y Antonio S. Padula.

---

#### 12. BECAS

---

Las Licenciadas Matilde Trivi y Mirta Stupak obtuvieron la renovación, para el período 1979/80, de sus becas de perfeccionamiento (CONICET). Ello permitirá la continuación de los trabajos sobre biología, ecología y cultivo en laboratorio de especies de organismos incrustantes de alta agresividad y muy resistentes a los tóxicos usuales de las pinturas antiincrustantes. Actuará como Director de las citadas becarias el Dr. Ricardo Bastida (INIDEP).



*Medidor de brillo de películas de pintura, digital, provisto de módulos para mediciones a 20, 60 y 85 grados*



*Medidor de rugosidad de superficies*



---

### 13. ORGANISMOS ANTE LOS QUE ESTUVO REPRESENTADO EL CENTRO

---

El Dr. V. Rascio continuó actuando como representante del CIDEPINT ante el "Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin" (COIPM) con sede en París (Francia).

El citado investigador representó también al Centro ante el "Comité Argentino de Ingeniería de los Recursos Oceánicos" (CAIRO), dependiente del CONICET.

El Ing. J. J. Caprari actuó como delegado del LEMIT ante el Comité de Pinturas Marinas del IRAM.

---

### 14. CONVENIO CON EL INIDEP

---

Continuó vigente el Convenio con el Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero, a través del LEMIT. De esta manera se pudo continuar en forma conjunta el desarrollo de algunas investigaciones sobre organismos incrustantes y el Dr. Ricardo Bastida actuó como Director de Beca de las Licenciadas Trivi y Stupak.

---

### 15. ALGUNOS ASESORAMIENTOS IMPORTANTES REALIZADOS. TAREAS DE CONTROL DE CALIDAD

---

Los mismos se efectuaron por intermedio de las Areas "Estudios electroquímicos" y "Propiedades fisicoquímicas de películas de pintura". Entre los más importantes pueden mencionarse los siguientes:

- Determinación de las causas de corrosión de aleaciones de

- aluminio tipo 6000.
- Preparación de especificaciones para el pintado de ladrillos (Dirección de la Energía de la Provincia de Buenos Aires).
  - Preparación de especificaciones para el pintado de cerramientos de aluminio (Torre I, Centro Gubernamental La Plata, Dirección de Arquitectura de la Provincia de Buenos Aires).
  - Asesoramiento sobre pintado de Estructuras metálicas (Comisión Nacional de Energía Atómica).
  - Asesoramiento sobre pintado de contenedores de granos (Junta Nacional de Granos).

---

## 16. SECTOR DOCUMENTACION CIENTIFICA

---

### 16.1 ORGANIZACION DEL AREA Y PERSONAL QUE REVISTA

Sra. María Isabel López Blanco de Gagliardi, bibliotecaria  
Sr. Pablo Esteban Bolzán

### 16.2 PUBLICACIONES PERIODICAS CUYAS SUSCRIPCIONES SE RENOVARON O INICIARON EN 1979

- Applied Spectroscopy (EE.UU.) (pendiente de entrega)
- Color Research and Application (EE.UU.)
- Journal of Coatings Technology (EE.UU.)
- Journal of the Oil & Colour Chemists' Association (Gran Bretaña)
- Paint Manufacture (Gran Bretaña)
- Pitture e Vernici (Italia)
- Progress in Organic Coatings (Suiza)
- Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección (España)
- World Surface Coatings Abstracts (Gran Bretaña)

El resto del acervo bibliográfico referente a publicaciones periódicas existentes en el Centro fue suministrado en la Memoria del año 1977, publicada en CIDEPINT-ANALES 1978.

Se reciben sin cargo y periódicamente:

- El estaño y sus aplicaciones



*Computadora con memoria central de 48 K Bytes, con salida a periféricos*



- Ingeniería química para procesos industriales
- Metrolab-Noticias
- Noticiero del Plástico
- Procesos; revista de la Industria y la Ingeniería Química
- Tecnología y Gestión; revista del IRAM
- Temas; revista de Petroquímica Gral. Mosconi

Para 1980, se prevé la incorporación de las siguientes suscripciones:

- Analytical Chemistry
- The Journal of Organic Chemistry
- Journal of the Physical and Chemical Reference Data
- Macromolecules

editadas por la American Chemical Society (EE.UU.)

El *catálogo de autores* de publicaciones periódicas se incrementó en un 14 por ciento con respecto al año 1978, sumando un total de 4920 asientos bibliográficos de los cuales aproximadamente 4200 corresponden a artículos insertos en publicaciones y 720 a folletos, fotocopias, separatas, diapositivas, microfilmes, microfichas, informes científicos y técnicos, etc., obtenidos por canje directo o a través del Centro Argentino de Información Científica y Tecnológica del CONICET (CAICYT), institución con la cual el CIDEPINT mantiene estrecho contacto.

Cada uno de los artículos catalogados se halla incorporado al catálogo sistemático tantas veces como sus diversos temas los requieran.

Los *libros* ascienden a un total de 230 obras catalogadas y clasificadas en forma similar a las publicaciones periódicas. A este número se agregan además las obras referentes a Corrosión y Pinturas existentes en la Biblioteca del LEMIT.

Asimismo, se hallan en trámite de compra aproximadamente 30 libros más que engrosarán el caudal bibliográfico del Centro juntamente con las nuevas adquisiciones programadas para 1980.

### 16.3 COOPERACION INTERBIBLIOTECARIA

Durante el año 1979, CIDEPINT-Documentación Científica ha colaborado con diversas Instituciones a través de préstamos interbibliotecarios de su material específico. Entre ellas: TANDANOR, "Ema", Houston Química, Instituto de Limnología, etc.

Colaboraron con CIDEPINT los servicios de otras Instituciones,

tales como el IAS (Instituto Argentino de Siderurgia), facilitando búsquedas bibliográficas sobre temas específicos, obtenidas a través de su sistema computarizado.

El CAICYT colabora con varios de sus servicios:

*DSI: Difusión Selectiva de la Información:* consiste en el envío periódico de fichas por computadora, pertenecientes a temas incluidos en el Chemical Abstracts Condensate.

*Traducciones:* CIDEPINT solicita este servicio para aquellos trabajos que llegan en lenguas tales como alemán, japonés, holandés, etc.

*Fotoduplicados:* El Centro solicita trabajos cuya búsqueda haya resultado infructuosa por otros accesos.

*Catálogo Colectivo de Publicaciones Periódicas:* CIDEPINT integra este catálogo a partir de su nuevo volumen de próxima aparición.

### *Boletín informativo*

Hasta el momento existen cinco boletines (periodicidad cuatrimestral) que informan sobre todo nuevo material bibliográfico incorporado al Centro.

### *Donaciones*

CIDEPINT ha recibido en el curso de 1979, la donación de tres obras referidas a Química Orgánica, por intermedio de la Embajada de la República Federal Alemana.

### *Repertorio de Bibliotecas Especializadas y Centros de Información*

CIDEPINT-Documentación Científica aparece indizado en la edición preliminar de esta obra (1979), editada por la Secretaría de Planeamiento dependiente de la Presidencia de la Nación.

### *Nuevos equipos incorporados*

Se ha incorporado un equipo Xerox a Documentación Científica, de manera de satisfacer con un servicio de fotocopias los requerimientos internos y eventualmente externos, referentes al área.

(05)  
PINT  
C37  
1847

Este ejemplar se terminó  
de imprimir el día 23 de  
julio de 1980

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