

ISSN 0302-5756

# LEMIT

## ANALES



Provincia de  
Buenos Aires

Ministerio de  
Obras Públicas

LEMIT

# 1-1978

ISSN 0302-5756

# LEMIT

ANALES



Provincia de  
Buenos Aires



Ministerio de  
Obras Públicas



LEMIT

1-1978

---

AUTORIDADES DEL MINISTERIO DE OBRAS PUBLICAS

---

Ministro, Ing. Pablo R. Gorostiaga  
Subsecretario de Obras P ublicas, Agr. Anacleto C. Malu endez  
Subsecretario de Urbanismo, Arq. Alberto E. Mendonça Paz  
Subsecretario de Coordinación e Inversiones, Ing. Carlos J. Gioia

---

L E M I T

---

Director, Ing. Luis A. Bonet  
Jefe del Departamento Tecnología de Pinturas y Corrosión,  
Dr. en Química Vicente J. D. Rascio  
Jefe del Departamento Tecnología del Cuero,  
Dr. en Química Alberto Sofia  
Jefe del Departamento Tecnología Aplicada y Plantas Experimentales,  
Dr. en Química Luis A. Borlando  
Jefe del Departamento Análisis Químico y Ensayos Fisicoquímicos,  
Dr. en Química Claudio Miniussi  
Jefe del Departamento Ingeniería Mecánica, Eléctrica y Seguridad,  
Ing. Mecánico y Electricista Héctor P. Alcalde  
Jefe del Departamento Ingeniería Civil y Tecnología de la Construcción,  
Ing. Civil Duilio D. Massaccesi (a cargo)  
Jefe del Departamento Servicios Generales,  
Ing. Mecánico y Electricista Horacio J. Rodríguez Pressa

Dirección de los ANALES: Dr. Vicente J. D. Rascio

Diagramación: Sra. Elba D. Ardenghi de Lacabe

Fotografía: Lic. en Qca. Francisco Da Cruz

Impresión: Dirección de Impresiones del  
Estado y Boletín Oficial

L. E. M. I. T.  
52, entre 121 y 122  
1900 - La Plata  
Argentina

---

I N D I C E

---

- Pág. 1 PROTECCION DE CARENAS DE EMBARCACIONES POR MEDIO DE PINTURAS  
Dr. Vicente J. D. Rascio
- Pág. 29 INVESTIGACIONES SOBRE EL BENTOS  
Dr. Ricardo Bastida
- Pág. 55 LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS DE PUERTO BELGRANO. III. ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE EPIBIOSIS REGISTRADOS SOBRE PANELES ACUMULATIVOS  
Dr. Ricardo Bastida  
Lic. Victoria L. de Bastida
- Pág. 99 COMPORTAMIENTO DE PELICULAS DE PINTURA EN MEDIO ACUOSO. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD, CAPACIDAD, RESISTENCIA OHMICA Y PERMEABILIDAD  
Dr. Vicente F. Vetere  
Dr. Epifanio Rozados  
Tco. Qco. Ricardo Carbonari
- Pág. 129 PERMEABILIDAD DE PELICULAS DE PINTURA Y SU RELACION CON LA CAPACIDAD PROTECTORA. VALORACION POR DIFUSION DE VAPOR DE AGUA  
Ing. Quím. Alberto C. Aznar  
Dr. Walter O. Bruzzoni
- Pág. 157 CALCULO DE UN REACTOR PROTOTIPO PARA PLANTA PILOTO DE PINTURAS  
Ing. Quím. Juan C. Benítez  
Ing. Quím. Carlos A. Giúdice
- Pág. 189 REVESTIMIENTOS EXTERIORES PARA VIVIENDAS ECONOMICAS. II. INFLUENCIA DE LOS PARAMETROS DE COMPOSICION SOBRE EL COMPORTAMIENTO EN SERVICIO  
Ing. Quím. Alberto C. Aznar  
Dr. Walter O. Bruzzoni

Pág. 213 PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS. IX. SELECCION DEL PLASTIFICANTE EN BASE A LAS PROPIEDADES MECANICAS, FISICAS Y QUIMICAS DEL SISTEMA

Ing. Quím. Juan J. Caprari  
Lic. Beatriz del Amo  
Ing. Quím. Carlos A. Giúdice  
Tco. Quím. Roberto D. Ingeniero

Pág. 245 ESTUDIO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES SOBRE CARENAS DE BARCOS. I. OPTIMIZACION DE FORMULACIONES OLEORRESINOSAS

Dr. Vicente J. D. Rascio  
Ing. Quím. Carlos A. Giúdice  
Ing. Quím. Juan C. Benítez  
Tco. Quím. Mario Presta

#### APENDICE

Resúmenes de los trabajos (Abstracts of papers  
in this issue)

**PROTECCION DE CARENAS DE EMBARCACIONES  
POR MEDIO DE PINTURAS \***

**Dr. Vicente J. D. Rascio \*\***

**SERIE II, N° 366**

- \* Trabajo presentado a la Reunión sobre "Ciencia y Tecnología del Mar" organizada por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (Mar del Plata, noviembre de 1977).
- \*\* Director del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM).

---

## INTRODUCCION

---

El desarrollo actual de la industria naval y las exigencias de servicio para los diferentes tipos de embarcaciones, tanto mercantes como de guerra, plantea requerimientos cada vez más rigurosos en todo lo relativo a la conservación y protección, tanto de los cascos como de la superestructura.

En particular, el mantener limpia y sin deterioro la superficie de la carena, tiene una influencia decisiva sobre las condiciones operativas de la embarcación. Un aumento de la rugosidad superficial provoca pérdida de velocidad o incremento de consumo de combustible para mantener una determinada velocidad de desplazamiento. La fijación de organismos incrustantes acelera además el deterioro por corrosión y provoca la frecuente entrada a dique para reparación y pintado.

El problema es muy complejo por la diversidad de características de las zonas a proteger y en consecuencia, las pinturas o esquemas de pintado que se van a emplear, se seleccionarán criteriosamente.

Considerando la parte exterior de la embarcación, se pueden diferenciar cuatro zonas fundamentales: la superestructura, la parte emergida del casco, la zona de línea de flotación o franja variable y la carena (fig. 1).

En todos los casos el esquema de pintado, como se indicará después, incluye diferentes tipos de pinturas. Estas pinturas son aplicadas en manos sucesivas y cada capa tiene una función predeterminada.

Por lo pronto, diferenciaremos las pinturas de terminación en cuanto a sus características. En superestructura (donde se utiliza el color blanco o gris), el producto empleado debe reunir propiedades de alta resistencia a la humedad y a la luz ultravioleta. Esta última constituye la fracción de la luz solar que mayor efecto de deterioro produce sobre una película orgánica. Afecta el color de los pigmentos, lo que se traduce en decoloración; actúa sobre el ligante (es decir sobre los componentes resinosos u oleorresinosos que forman la película orgánica) provocando su alteración si los mismos no

han sido adecuadamente seleccionados.

La pintura de terminación para el casco, además de las propiedades de la de superestructura, debe poseer una alta resistencia a los procesos alternados de humidificación y de secado que ocurren cuando un barco está en navegación o en puerto, respectivamente.

En la línea de flotación, la pintura de franja variable debe proporcionar una película suficientemente dura e impermeable como para resistir el contacto permanente con el agua de mar y además la exposición al aire según las condiciones de carga del barco. Deberá soportar también la fijación de los mencionados organismos incrustantes, algunos de los cuales, si está incorrectamente formulada, podrían perforarla, contribuyendo así a su destrucción y al ataque de la superficie de base.

Finalmente, la parte permanentemente sumergida o carena debe estar recubierta por un producto antincrustante cuya acción tóxica evitará la fijación del "fouling".

Lo expuesto precedentemente se refiere exclusivamente a la capa final del esquema de pintado. La protección de las estructuras en medio marino requiere sistemas multicapa, que tienen en conjunto acción pasivante y acción de barrera.

El primer aspecto, es decir la pasivación del acero, se logra mediante productos de pretratamiento. Se trata de pinturas (denominadas "wash-primers") con pigmentos inhibidores, cuyo rol es no sólo la formación de una película (de espesor muy pequeño, aproximadamente 10 micrones en este caso) sino que dichas sustancias, en cuya composición interviene el ácido fosfórico y el cromato de cinc, reaccionan químicamente con el metal formando fosfatos y cromatos complejos. Como efecto suplementario, esta capa facilita la adhesión del resto del esquema protector. El vehículo de estos "wash-primers" está formado por una resina vinílica altamente polar, para permitir su mejor aplicación y fijación al sustrato. Su uso requiere una adecuada preparación de la superficie metálica.

A continuación se aplica el número necesario de manos de pintura anticorrosiva. Esta pintura tiene también pigmentos inhibidores y su vehículo o ligante es una sustancia orgánica (resina) cuya inercia química deberá ser mayor cuanto más rigurosa es la condición de exposición. Se requiere mayor re-

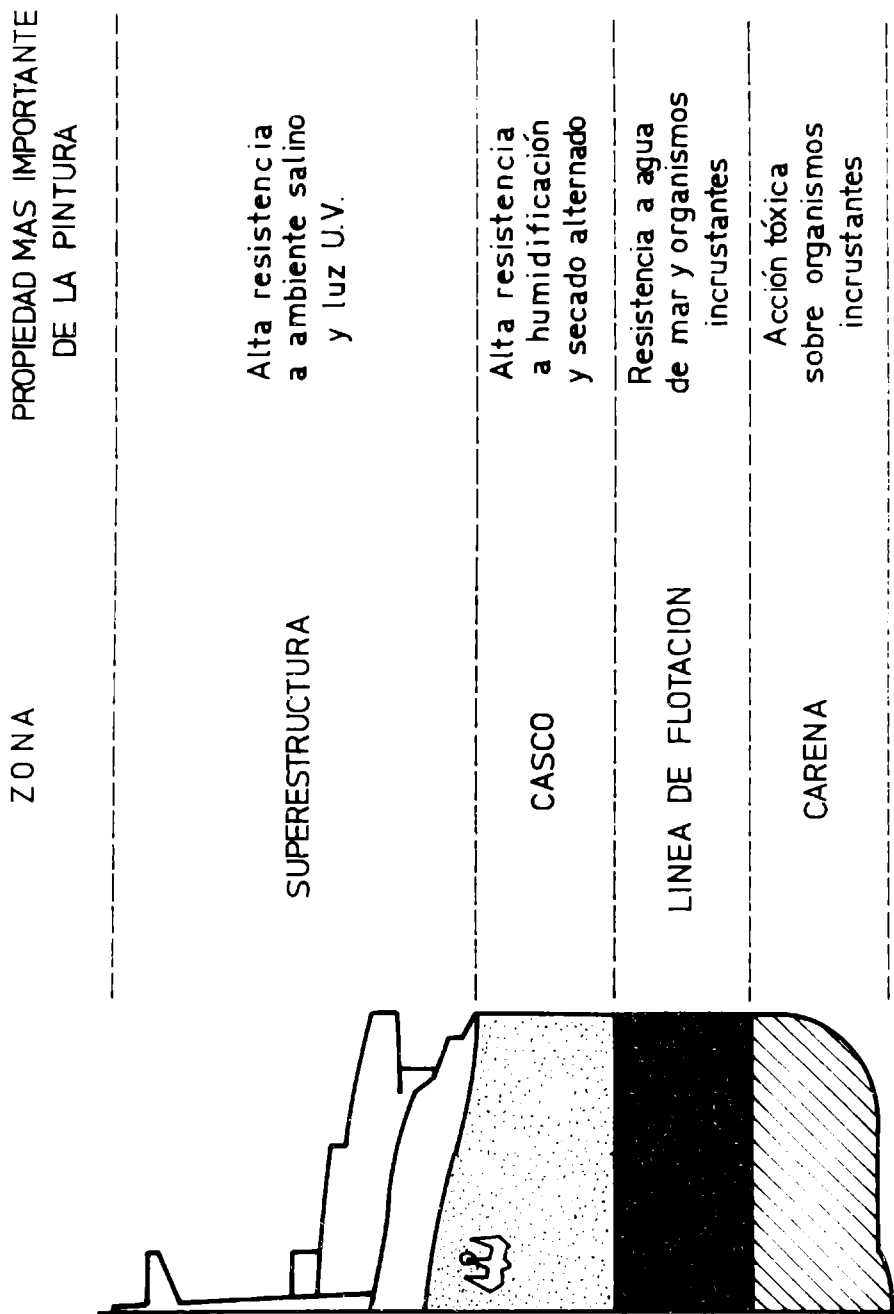
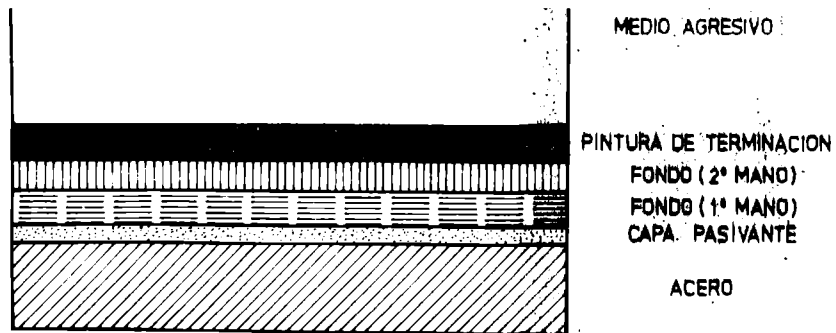


FIGURA 1



ACCION PASIVANTE Y DE BARRERA DEL SISTEMA ANTICORROSIVO

FIGURA 2

sistencia al agua de mar en una pintura anticorrosiva de carena que en una para superestructura. Esta pintura actúa hacia el sustrato metálico complementando el efecto pasivante del pretratamiento.

El efecto de "barrera" del sistema se completa mediante el empleo de pinturas intermedias o utilizando pinturas de terminación adecuadas. En este efecto de "barrera" tiene mucha importancia el espesor total de la película y a medida que aumentan las exigencias (por ejemplo en el caso de la inmersión permanente en agua de mar) se deberá incrementar el espesor total, como se verá más adelante, por aplicación de un mayor número de manos o mediante el empleo de pinturas especiales (tixotrópicas) que pueden ser empleadas en espesores mayores sin que se produzcan corrimientos antes del secado.

En la fig. 2 se esquematizan las capas de un sistema de pintado para uso marino.

Para finalizar con esta introducción mencionaremos que el comportamiento de un esquema protector está condicionado además por el estado de la superficie metálica, por la calidad de la aplicación y por las condiciones ambientales en que la misma tiene lugar.

Debe hacerse resaltar también que no es lo mismo prote-

ger superficies nuevas que embarcaciones con muchos años de servicio. En el primer caso los logros pueden ser muy superiores y el desarrollo tecnológico actual apunta a obtener resultados satisfactorios por lapsos no inferiores a diez años. En embarcaciones viejas, en cambio, los avances de la investigación en pinturas y la obtención de productos cada vez más resistentes se ve contrarrestada en gran parte por el mal estado de los cascos o por la defectuosa aplicación de las pinturas.

---

#### PROBLEMAS DE DISEÑO Y DE PINTADO PREPARACION DE SUPERFICIES

---

El factor fundamental de decisión en cuanto a establecer el momento en que corresponde el repintado, es el estado general del casco y el grado de oxidación del mismo.

Los diseños modernos de las estructuras navales facilitan su mantenimiento. La eliminación de chapas superpuestas y de remaches y su reemplazo por cordones de soldadura proporciona superficies continuas y dicha continuidad aparece también en la película protectora.

Algunas zonas del casco presentan problemas particulares. En la proa hay una mayor tendencia al deterioro por el golpe continuo del agua durante la navegación. En la zona de deslizamiento del ancla y de su cadena hay también un efecto abrasivo imposible de evitar, que deteriora el revestimiento orgánico, cuya dureza es limitada.

En la popa hay acciones galvánicas particulares por la presencia de metales diferentes (por ejemplo acero en el casco y bronce en las hélices). La reacción electroquímica que se produce, y en la que interviene el agua de mar, genera álcali en la zona catódica y éste ataca las capas de pintura. En consecuencia, no pueden emplearse para la fabricación de dichas pinturas materiales saponificables (tales como barnices oleorresinosos) sino productos químicamente resistentes a las sustancias alcalinas (caucho clorado, resinas

epoxídicas, resinas vinílicas, etc.). Reacciones del mismo tipo pueden también tener lugar como consecuencia del uso de protección catódica por ánodos de sacrificio o por corriente impresa. Las pinturas que se emplean deberán ser de probada compatibilidad con dichos sistemas.

Una correcta limpieza y preparación de la superficie metálica es fundamental para lograr un adecuado comportamiento del esquema protector.

Es un hecho comprobado experimentalmente que se obtienen mejores resultados con una pintura de calidad moderada aplicada sobre una superficie bien preparada, que cuando se utiliza una excelente pintura sobre chapas con defectos graves de limpieza o con óxido. En particular los esquemas vinílicos, que se caracterizan por su gran resistencia al agua de mar, requieren una cuidadosa preparación del metal, pues en caso contrario fracasan totalmente.

En los astilleros, y como tarea previa a la utilización de la chapa de acero naval, es necesario eliminar de la misma el óxido que la recubre. Ello se hace empleando equipos arenadores o granalladores que, por acción mecánica (choque de la partícula de arena o granalla metálica contra la superficie) separa la capa de óxido de laminación o "calamina" dejando el acero limpio y con una rugosidad adecuada para el pintado posterior.

Tareas como la enunciada han obligado a la preparación de patrones de referencia para control de la limpieza de dichas superficies. Debe mencionarse el uso de las especificaciones del Steel Structures Painting Council (1952, revisadas en 1963 y 1975), la Escala Sueca (1962, 1967), las normas de la British Standards Institution (1967), las normas japonesas (1969) y las del Dutch Corrosion Centre (1973) y de la German Standards Organization (1975) de Alemania Occidental. A ellas hay que agregar las elaboradas por la National Association of Corrosion Engineers (1963) de los Estados Unidos de Norteamérica.

La Escala Sueca Svensk Standard SIS 05 59 00 incluye patrones fotográficos. La misma considera cuatro tipos de superficies oxidadas, que denomina A, B, C y D, y las define de la siguiente manera:

- (A) Superficie completamente cubierta con la escama de laminación, de color azulado; dicha escama es prácticamente continua, con poco o nada de óxido.
- (B) Superficie que ha comenzado a oxidarse, con parcial desprendimiento de la escama.
- (C) La escama ha oxidado total o parcialmente y se desprende por rasquetado; poco picado ("pitting") de la superficie, pero observable a simple vista.
- (D) La escama se ha desprendido totalmente por oxidación y la chapa presenta un apreciable picado.

Para cada tipo de superficie se dan cuatro grados de pieza, por arenado o por granallado, denominados Sa 1, Sa 2.5 y Sa 3:

- (Sa 1) Limpieza liviana, en la que se eliminan las escamas y el óxido sueltos, y también las impurezas.
- (Sa 2) Limpieza cuidadosa, con eliminación de la mayor parte de las escamas, óxidos, etc.
- (Sa 2.5) Limpieza muy cuidadosa, luego de la cual sólo quedan trazas de impurezas.
- (Sa 3) Limpieza total a metal puro o a metal "blanco", con remoción completa de las impurezas.

En cada caso, el color y la textura de la superficie obtenida deberá corresponderse con la del respectivo patrón forfórico.

Como en algunos casos, por carencia de otros equipos, sólo puede hacerse limpieza por rasquetado o por cepillado, la norma sueca proporciona también las referencias correspondientes a tales superficies.

El establecimiento de controles como el citado ha significado un gran avance en lo relativo a cuantificar el grado de pieza o el estado de una superficie, pero no elimina totalmente las posibilidades de controversia por cuanto la comparación se realiza en forma visual, lo que exige personal adecuadamente capacitado.

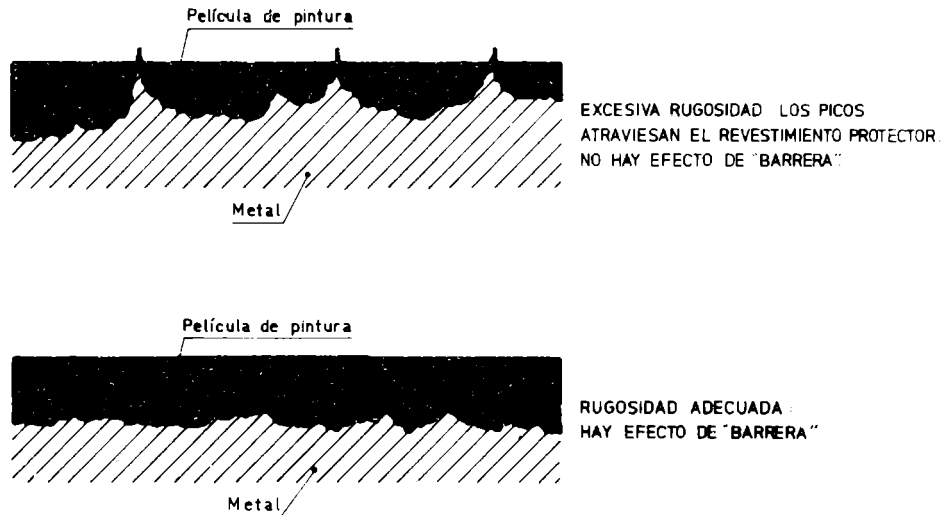


FIGURA 3

Un parámetro que debería ser mejor definido en las especificaciones es el perfil de la superficie. En dicho perfil influye el tipo de abrasivo, su granulometría, la dureza y la forma de la partícula, el estado de la superficie a limpiar, la presión de trabajo, la distancia del soplete a la superficie, etc.

Es importante que la rugosidad no sea excesiva (fig. 3) a fin de evitar que los picos atraviesen el recubrimiento protector y anulen así el efecto de barrera, permitiendo al ataque del metal de base.

Lo aconsejable en la práctica es que el espesor mínimo del recubrimiento sea tres veces la distancia existente entre picos y valles. Estos perfiles pueden establecerse mediante el empleo de rugosímetros especialmente diseñados.

Un aspecto que tampoco puede dejar de mencionarse en este capítulo es el relacionado con el uso de "shop-primers" durante la etapa constructiva.

Estos "shop-primers" tienen por objeto proteger en forma temporaria la superficie metálica durante un período predeterminado (por ejemplo un año), y deben cumplir tal exigencia con espesores de película del orden de los 25 micrones. Se aplican a soplete sobre las chapas, en forma automática, inme-

diatamente después de realizado el granallado o el arenado.

Los problemas involucrados con el uso de estos productos se han hecho cada vez más complejos por la multiplicidad de esquemas de pintado y de tipos de pintura empleados en la actualidad. El minio, los cromatos de cinc de baja solubilidad y algunos compuestos básicos de plomo son los pigmentos corrientemente utilizados en su fabricación. Ciertas formulaciones contienen solamente inertes y otras están pigmentadas con polvo de cinc ("zinc rich primers").

Las chapas pintadas con "shop-primers" deben admitir el corte a soplete, deben poder ser soldadas sin que se produzcan humos o gases tóxicos y la presencia de la pintura no debe afectar la calidad de la soldadura. Durante esta última operación, la pintura se quema y el metal queda expuesto a la acción del medio ambiente. Es un grave error no realizar en forma inmediata y permanente la limpieza y el repintado de dichas zonas, a fin de mantener la superficie sin oxidación. Es frecuente que en nuestros astilleros se llegue al final de proceso constructivo con el casco totalmente atacado y que las pinturas destinadas a protegerlo se apliquen sin la correspondiente eliminación del óxido.

---

## PROTECCION ANTICORROSIVA

---

La corrosión marina es un proceso constante y continuo. Todas las estructuras ubicadas en zonas próximas al mar o en el mar mismo se atacan. En consecuencia, se las debe proteger contra la desintegración por corrosión no sólo por el alto costo que significa su reparación o reemplazo, sino para mantenerlas en condiciones operativas.

Un barco es la estructura típica sometida a la acción de la corrosión marina ya que se encuentra en inmersión permanente (la carena) o expuesto a la atmósfera salina (resto del casco, superestructura, etc.).

La acción del electrolito (agua de mar) o del aire (saturado de humedad), en presencia de abundante oxígeno en ambos

casos, constituye una condición de exigencia tal que sólo puede ser superada eligiendo los mejores revestimientos protectores.

En la construcción de un casco se emplea el acero naval, que reúne los requisitos de resistencia requeridos por la estructura final y que es de menor costo que otros metales y aleaciones. Se trata sin embargo de un material fácilmente atacable, que se encuentra a su vez en un medio altamente agresivo conteniendo cloruros, sulfatos, carbonatos, como así también ácidos o álcalis, según el grado de contaminación del agua de mar.

La pintura, en forma de una película o "film" de no muy alto espesor (máximo 350 a 400 micrones) debe actuar separando este material del medio. Para que pueda cumplir con eficiencia esa función debe tener continuidad y uniformidad, no agrietarse o cuartearse por los movimientos o deformaciones de la estructura y presentar un mínimo de ataque por acción de agentes químicos.

En síntesis, las condiciones fundamentales de un revestimiento anticorrosivo son las siguientes:

a) Buena resistencia al agua y baja absorción, ya que se encontrará muchas veces en contacto continuo con la misma y en esas condiciones no deberá manifestar pérdida de adhesión, ampollado, ablandamiento o hinchamiento. Este fenómeno está relacionado con la cantidad de agua que penetra en la película y que es retenida en los espacios intermoleculares del polímero. Depende fundamentalmente de la resina empleada.

b) Resistencia a la transferencia de vapor de agua. Es un fenómeno muy importante en relación con la protección del acero y se refiere al pasaje de agua vapor en forma molecular a través de la película orgánica. Es una propiedad característica del material formador del "film" y cuanto menor sea la transferencia de vapor de agua mayor será la capacidad protectora de la pintura.

c) Resistencia al pasaje de iones. La membrana deberá actuar como barrera para impedir la penetración de cloruros, sulfatos, carbonatos, etc., iones éstos que iniciarían o acelerarían los procesos de corrosión en caso de ponerse en contacto con el metal.

d) Resistencia a los fenómenos osmóticos. Osmosis es el pasaje de agua a través de una membrana semipermeable, de una solución más diluida a otra más concentrada. Todas las membranas orgánicas se comportan como semipermeables, y los fenómenos osmóticos tienen lugar principalmente cuando se pinta sobre superficies contaminadas con sales, lo que es frecuente en ambiente marino.

e) Resistencia a la intemperie, especialmente en superestructura y en línea de flotación. Esta resistencia se manifiesta por una buena retención de brillo o de color, poco tizado, ausencia de cuarteado, adecuada dureza, etc.

f) Resistencia a los agentes químicos, en especial a los álcalis.

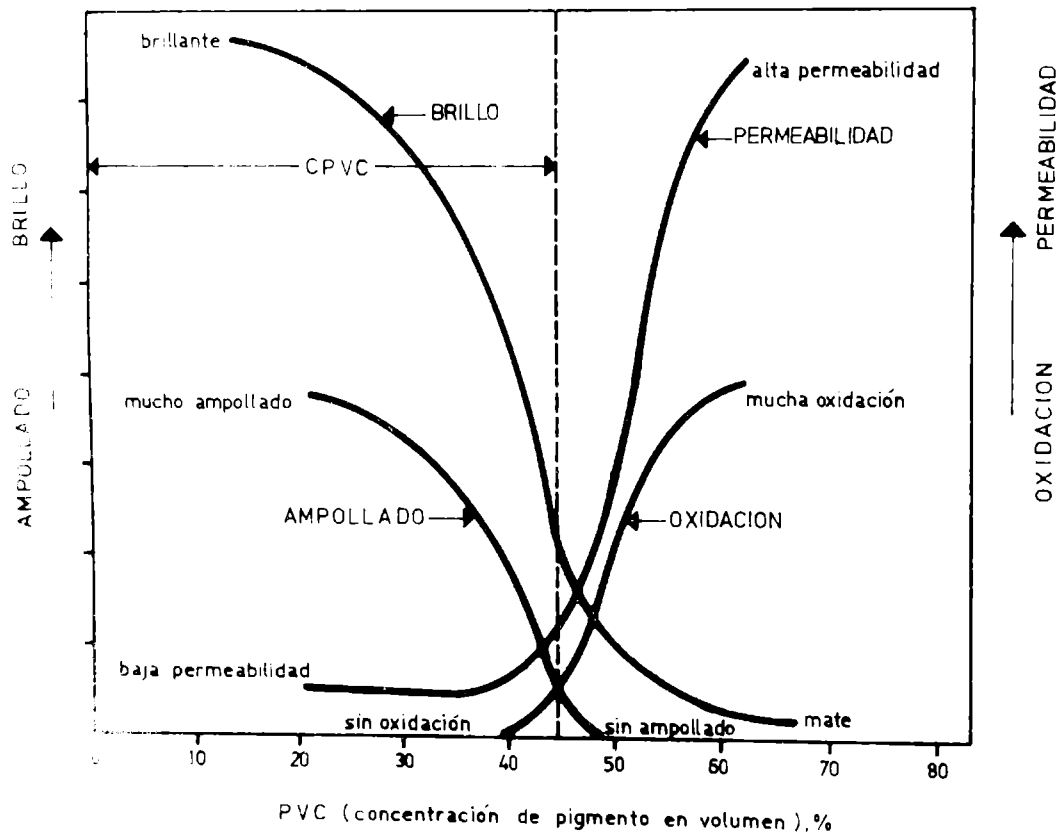
g) Buena adhesión, a fin de reducir al mínimo el deterioro por desprendimiento en caso de rozaduras, choques, etc.

En las pinturas anticorrosivas para uso marino deben seleccionarse muy adecuadamente los pigmentos y los componentes del vehículo o ligante y además la relación volumétrica entre ambos.

Los pigmentos empleados pueden ser básicos (minio, óxido de cinc, sulfato dibásico de plomo, sílicocromato básico de plomo), solubles (cromato de cinc, tetroxicromato de cinc) o metálicos (polvo de cinc, aluminio) y cada uno tiene una función o comportamiento particular.

El vehículo, por su parte, debe poseer la máxima inercia química posible, aconsejándose por ese motivo el empleo de resinas vinílicas, epoxídicas o caucho clorado. En ciertos casos pueden ser empleados barnices fenólicos modificados por el agregado de la última de las resinas mencionadas.

Pero lo importante en una pintura anticorrosiva marina, como ya se expresó más arriba, es lograr la concentración de pigmento en volumen que proporcione una película con las propiedades deseadas. Para este tipo de pinturas existe un valor CPVC (concentración crítica de pigmento en volumen) de 45 por ciento, para el cual la película reúne simultáneamente las condiciones de alta resistencia al ampollado, poco brillo (lo que facilita la adhesión de las otras capas), baja permeabilidad y buena resistencia a la oxidación. En el gráfico de la figura 4 las curvas muestran como evolucionan dichas propieda-



**FIGURA 4**

des cuando se modifica el volumen de pigmento.

La mejor protección del casco se logra con cubiertas muy impermeables al agua, al aire, al oxígeno y a los iones y con alta inercia química. Como esas condiciones no se cumplen nunca en forma total, lo que ha quedado demostrado por experiencias realizadas por numerosos investigadores, parte de la efectividad del sistema protector está basada en que las diferentes capas se complementen entre sí. De esa manera, el líquido que eventualmente pueda atravesar la cubierta modifica sus propiedades, reduciéndose así su acción sobre el sustrato.

Dichas modificaciones ocurren cuando en la formulación del fondo anticorrosivo se emplean pigmentos inhibidores, los que son disueltos ligeramente. En el caso de los cromatos la solución forma una delgada capa monomolecular y crea una con-

TABLA I

CLASIFICACION DE LAS CUBIERTAS PROTECTORAS SEGUN EL TIPO DE SECADO

Tipo de secado	Naturaleza del material formador de la película
Oxidación, por acción del oxígeno del aire, y posterior polimerización	Productos oleoresinosos tales como barnices alquídicos, fenólicos, etc.
Evaporación de disolventes	Caucho clorado, copolímeros de cloruro-acetato de polivinilo
Reacción química, con intervención de catalizadores o agentes de curado	Resinas epoxídicas, productos epoxi-bituminosos o "coal-tar" epoxy, poliuretanos, etc.

dición de pasividad en el metal. Si se usan pigmentos como el minio, el ión responsable del efecto inhibitor es el anión plumbato, el cual produce un medio alcalino que contribuye a reducir las posibilidades de corrosión.

El polvo de cinc actúa como metal de sacrificio, ya que es anódico con respecto al acero. El aluminio laminar, en cambio, sólo tiene acción física, mejorando la impermeabilidad de la película al disponerse las partículas en forma paralela a la superficie que recubren.

Un aspecto importante que también debe ser tenido en cuenta es la forma de secado de los componentes del vehículo, ya que éste condiciona el tiempo que deberá transcurrir antes de enviar el navío al agua.

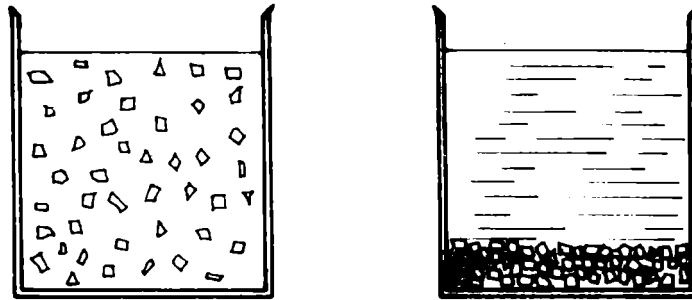
Desde este punto de vista se debe distinguir entre las sustancias que secan y polimerizan por oxidación al aire (el secado es en este caso una transformación de tipo físico-químico) de aquellas en las cuales el pasaje de líquido a sólido se produce por simple evaporación de los disolventes, sin modificaciones de orden químico. Un tercer caso está dado por los productos que secan por la adición de un catalizador o agente de curado. Esta sustancia es la que encadena las moléculas de menor magnitud (tabla I).

El tiempo de secado es mayor en los productos del primer grupo por lo que no es conveniente su empleo en el pintado de carenas, ya que éstas entran en contacto con el agua muy poco tiempo después de pintadas y sin haber adquirido la película el máximo de dureza y de resistencia. Estos materiales polimerizan lentamente después de aplicados. La película en su estado final es insoluble en los disolventes de la pintura.

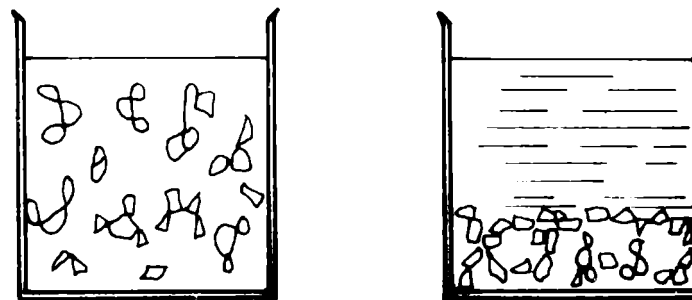
Cuando el secado tiene lugar por simple evaporación de los disolventes, el mismo transcurre rápidamente, pero la película puede redisolverse en los disolventes empleados en la fabricación.

En las pinturas epoxídicas, donde la transformación se produce con intervención de un agente de curado, la película final no es atacada por los disolventes de aquéllas.

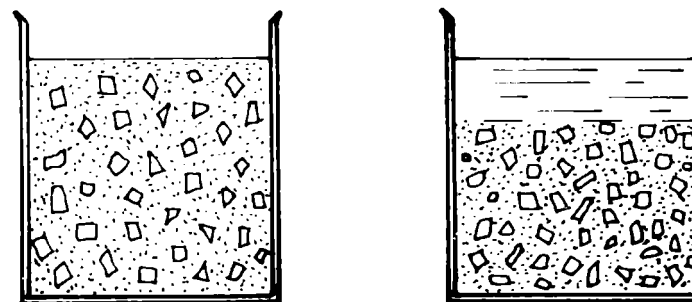
Para finalizar con este punto mencionaremos rápidamente la importancia de la incorporación de algunos aditivos a las formulaciones.



Sedimentación hasta empaquetamiento, duro y resistente a redispersión.



Sedimentación que produce un depósito fácilmente redispersable (pigmento floculado).



Incorporación de agentes tixotrópicos que reducen significativamente la sedimentación de los pigmentos.

**FIGURA 5**

Tres tipos de aditivos tienen particular significación sobre algunas propiedades de los fondos anticorrosivos. Durante el proceso de fabricación se recurre a la utilización de agentes humectantes, cuya función es recubrir la partícula de pigmento, reemplazar el aire y la humedad de su superficie, reducir la tensión superficial y permitir el íntimo contacto de pigmento y vehículo. De esta manera se facilita la dispersión de aquél.

La utilización de agentes antisedimentantes evita la formación de depósitos y masas duras y resistentes a la redispersión, fenómeno que podría tener lugar si el estacionamiento de las pinturas se prolonga excesivamente, especialmente cuando se emplean en las formulaciones pigmentos de alto peso específico.

En la formulación de pinturas marinas, donde interesa obtener el máximo espesor de pintura por mano, se agregan también sustancias tixotrópicas. El producto tiene una alta viscosidad aparente, la que se reduce por agitación y se recupera por reposo. Sustancias inorgánicas (arcillas tratadas con aminas) y orgánicas ("castor oil") cumplen esta función, para lo cual deben incorporarse en forma de gel. Pinturas de estas características pueden ser aplicadas en capas gruesas ("high build systems") sin que se produzcan corrimientos antes del secado de la película.

En la figura 5 se esquematizan algunos de los efectos citados.

---

## PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

---

A la inversa de lo que ocurre con el fondo anticorrosivo, que debe tener la máxima resistencia, en las pinturas antiincrustantes la película se degrada y se disuelve lentamente, lo que permite la puesta en libertad del tóxico. Su acción se dirige, en consecuencia, hacia el medio que rodea la carena.

El objetivo fundamental de la pintura antiincrustante

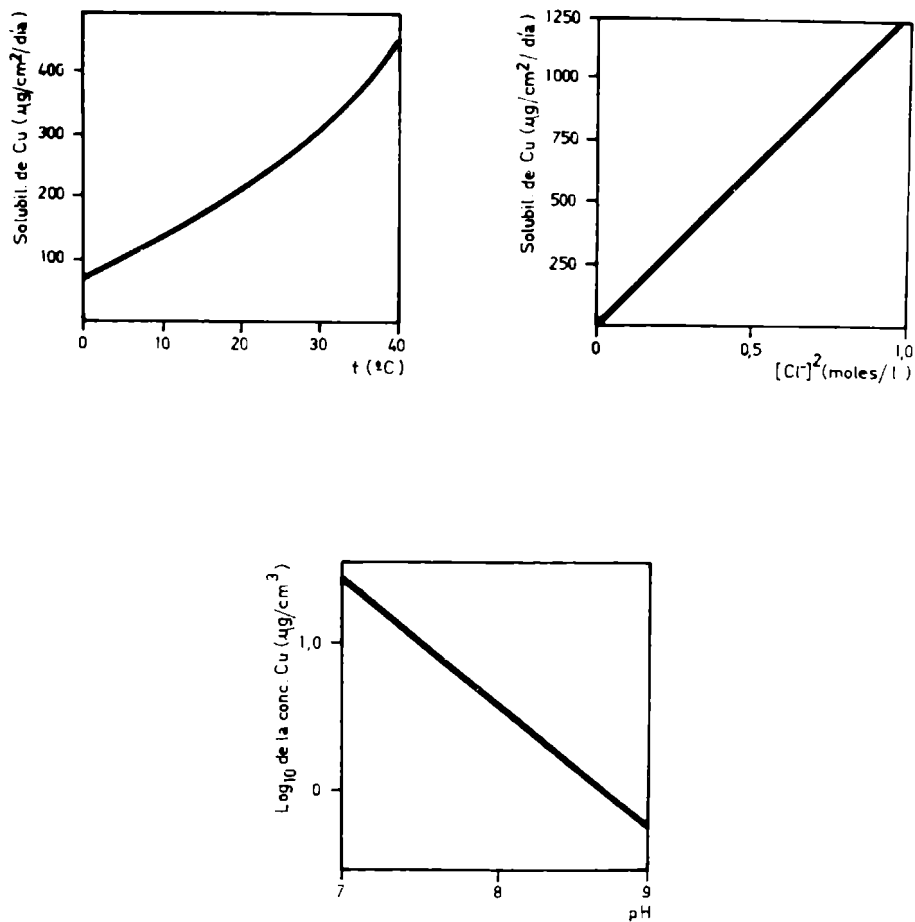
es mantener la parte sumergida del casco libre de incrustaciones de tipo biológico. Al lograrse esto no sólo disminuye la fricción del casco contra el agua, sino que se mantiene la continuidad de la película y en consecuencia la eficacia del esquema protector.

La acción de los tóxicos puede ser de repelencia hacia los organismos mencionados, pueden producir la muerte de los mismos antes de su fijación definitiva o pueden actuar luego de la fijación, alterando sus procesos metabólicos y produciendo finalmente su muerte. Es importante cuando se selecciona un tóxico que su acción esté encuadrada dentro de los dos primeros mecanismos, ya que si el organismo muere después de haberse fijado en forma definitiva se manifestarán los problemas de fricción que habíamos puntualizado anteriormente.

En la formulación de pinturas antiincrustantes se prefiere el empleo de tóxicos de amplio espectro, como el óxido cuproso. Estos tóxicos actúan sobre la mayor parte de los organismos animales y vegetales. Cuando se encuentran presentes en el medio especies altamente resistentes, tales como las algas Enteromorpha intestinalis o Ectocarpus, los cirripedios Balanus amphitrite y Balanus trigonus o algunos Serpúlidos, es conveniente el empleo de sustancias de refuerzo, de acción altamente específica, tales como algunos óxidos o sales de mercurio, compuestos organoestánnicos u organoplúmbicos, etc. El tóxico empleado debe ser accesible económicamente.

Al disolverse el tóxico en el agua de mar se forma una capa laminar, con alta concentración, en contacto con la superficie a proteger. Si la misma se encuentra en una situación estática (caso de los barcos anclados en puertos) el desgaste del "film" tóxico es menor que en una condición dinámica (barco en navegación). De ahí que sea tan complejo el estudio de este tipo de pinturas, por la gran cantidad de parámetros involucrados.

El ajuste se efectúa mediante investigaciones que requieren el empleo de balsas experimentales y paneles colocados a diferente profundidad. En estos paneles se aplican los esquemas de pintado cuyas propiedades se desea establecer.



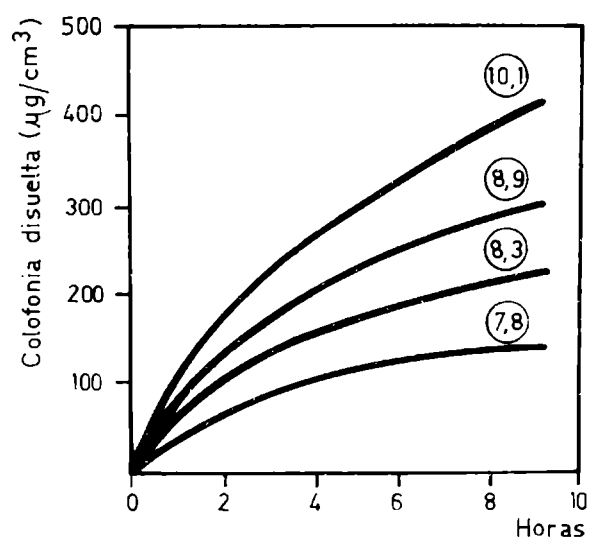
SOLUBILIDAD DEL OXIDO CUPROSO EN FUNCION DE DIFERENTES VARIABLES

FIGURA 6

En nuestro país, en el Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), dependiente del LEMIT, del CONICET y de la CIC, se han realizado numerosas experiencias de este tipo durante un lapso de ocho años, lo que ha permitido lograr formulaciones antiincrustantes cuya acción letal se mantiene durante períodos variables entre 12 y 36 meses. Tales pinturas poseen vehículos de naturaleza olerorresinosa o contienen resinas vinílicas o caucho clorado. El material resinoso del vehículo debe tener afinidad con la sustancia formadora de película de los otros componentes del esquema anticorrosivo.

La materia prima fundamental que determina las propiedades de estas pinturas es la resina colofonia (Rosin WW), que se caracteriza por poseer una alta acidez libre, lo que le permite reaccionar químicamente con el agua de mar ligeramente alcalina (pH 8,2) formando resinatos solubles.

Como la otra resina que compone el vehículo es insoluble, se está en presencia de un proceso de solubilización controlada. Se debe poner en libertad la mínima cantidad de tóxico necesaria para evitar la fijación. De esta manera la eficacia de la pintura se mantiene durante un lapso más pro-



DISOLUCION DE COLOFONIA (ROSIN WW) DE PANELES PINTADOS POR INMERSION EN SOLUCIONES "BUFFER"ALCALINAS, DE DIFERENTE pH.

FIGURA 7

longado. El objetivo fundamental de estas investigaciones es lograr formulaciones de buena bioactividad y de larga vida útil.

En la figura 6 se muestra el comportamiento de uno de los componentes solubles de las pinturas antiincrustantes, el óxido cuproso. En los gráficos se observa cómo la solubilidad del tóxico aumenta con la temperatura y con la concentración de ión cloruro del agua de mar y disminuye con el incremento del pH.

En la figura 7 se ha representado el comportamiento del otro componente, la colofonia, indicándose su solubilidad en soluciones "buffer" de alcalinidad creciente. Puede verse que la solubilidad aumenta al aumentar el pH del medio. En consecuencia la contaminación que se observa en muchos puertos, con el consiguiente descenso del pH, es un factor que puede llegar a bloquear la acción de una pintura antiincrustante.

Con el objeto de trasladar estas investigaciones a escala real se ha instrumentado un convenio con el SENID (Servicio Naval de Investigación y Desarrollo de la Armada Argentina) el que ha permitido, en una primera etapa, experimentar diversas formulaciones antiincrustantes sobre carenas de embarcaciones de la Marina de Guerra de diferentes características operativas. Actualmente se encuentran en marcha experiencias en el Portaviones ARA 25 de Mayo, en el crucero ARA General Belgrano, en varios destructores, avisos y remolcadores.

Los primeros resultados obtenidos son francamente alentadores, habiéndose logrado formulaciones de alta eficacia con muy bajo contenido de tóxico. El ajuste de otras variables, como el pH de la interfase película de pintura/agua de mar, ha contribuido a estos logros.

Paralelamente estas investigaciones obligaron a crear la infraestructura, el equipamiento y los recursos humanos necesarios. Se construyó y equipó una planta piloto, la cual está en proceso de expansión permanente. El plan de investigaciones en desarrollo contempla también el estudio simultáneo de las variables comprendidas en el cambio de escala y la influencia de los diferentes componentes de las formulaciones. Algunos de los equipos incorporados han sido diseñados por los investigadores del grupo, los cuales a su vez supervisaron la construcción.

En la figura 8 se aprecia el aspecto del costado babor de una embarcación de la Armada. Las diferentes formulaciones antiincrustantes experimentadas han satisfecho las exigencias de un lapso de quince meses de inmersión, que incluye dos períodos de "fouling" intenso. La prueba se desarrolló entre diciembre de 1975 y marzo de 1977.

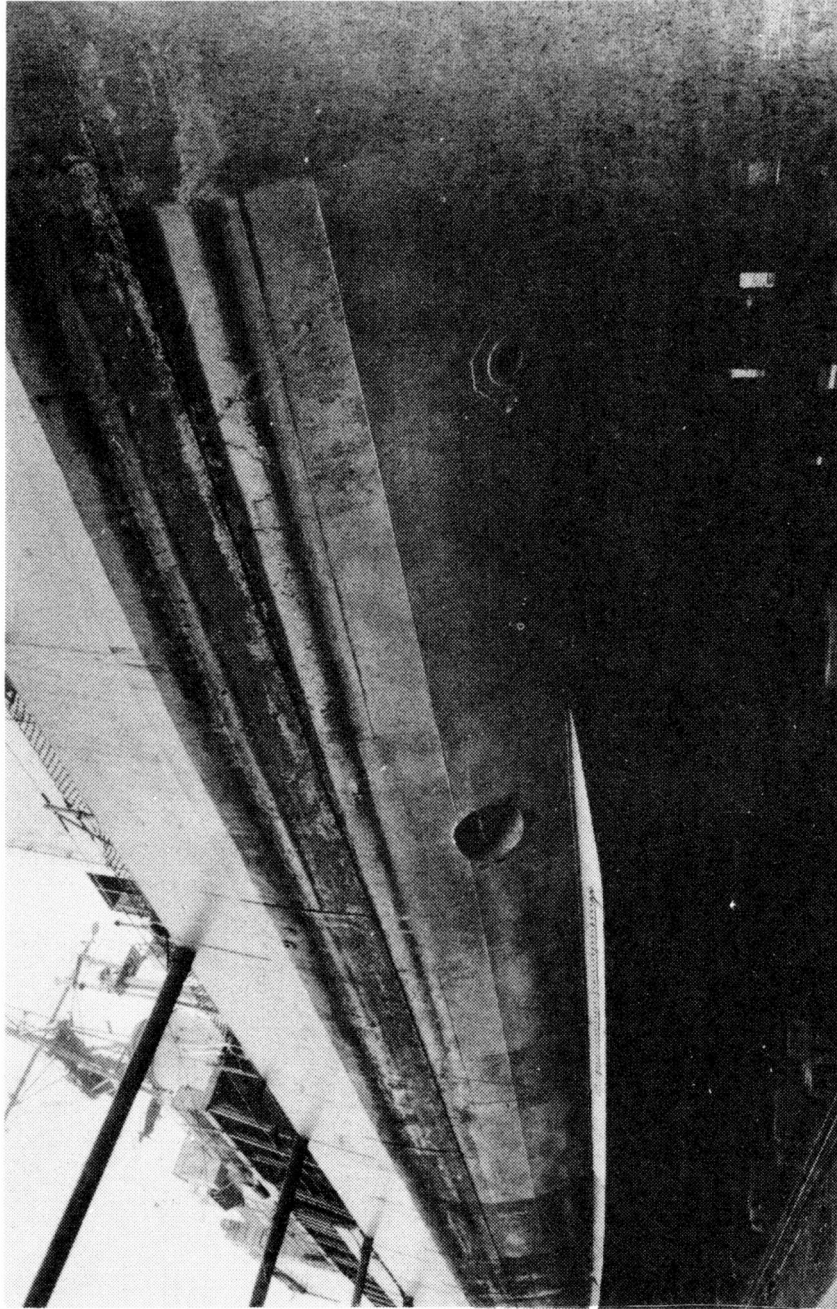


Figura 8.- Vista panorámica del costado babor de una embarcación, donde puede observarse la efectividad de diferentes pinturas antiincrustantes después de quince meses de inmersión

---

## LIMPIEZA Y CARENADO BAJO AGUA

---

El permanente incremento de tonelaje de las flotas de muchos países y el mayor desplazamiento de algunas embarcaciones, tales como los grandes petroleros (250.000 a 500.000 toneladas) han agravado los problemas de mantenimiento por no haberse adecuado paralelamente la infraestructura de diques secos.

El prolongar los períodos entre carenados sin tener la certeza de un adecuado comportamiento del esquema protector resulta inconveniente, desde el punto de vista económico, pues luego se encarecerán las operaciones de reparación y de pintado.

Es por ello que en forma relativamente reciente se ha comenzado a utilizar la observación submarina para establecer el estado del casco, en muchos casos mediante el empleo de cámaras de televisión y a utilizar métodos de limpieza ("underwater cleaning methods") que no requieren la entrada a dique.

El sistema de limpieza más corriente es el que emplea cepillos rotatorios, metálicos o de plástico según el grado de limpieza que se desee realizar. Estos cepillos son manejados por hombres rana adecuadamente entrenados. Este tipo de operación es corriente en el caso de los grandes petroleros citados, en los cuales ordinariamente no se emplea pintura antiincrustante en la protección de la carena, primero por razones económicas, por la gran superficie a recubrir, y segundo debido al hecho de que al encontrarse casi permanentemente en navegación, la fijación de "fouling" sobre la parte sumergida del casco es mínima. Normalmente los organismos incrustantes se fijan durante la estadía en puerto. Estas embarcaciones son generalmente protegidas con sistemas anticorrosivos de alto espesor (500 micrones) cuyo poder protector se estima del orden de 5 a 10 años si se emplean las pinturas adecuadas y se realiza una correcta preparación de la superficie metálica.

Cuando la pintura antiincrustante está presente también

se puede realizar una limpieza periódica de este tipo (en este caso se emplean cepillos de plástico) para eliminar la capa de limo, blanda y débilmente adherida, la película de compuestos cúpricos (formada por oxidación del óxido cuproso) y la de productos de reacción entre la pintura y el agua de mar. Todas esas sustancias residuales podrían reducir la efectividad de la pintura antiincrustante al dificultar la puesta en libertad del tóxico. De esta manera se restauraría la condición original. Este tipo de trabajo se puede realizar siempre que el espesor de antifouling aplicado no sea inferior a 200 micrones, ya que la limpieza también elimina pintura y podrían quedar zonas con el revestimiento anticorrosivo al descubierto. En este caso es obligatoria la entrada a dique a fin de aplicar una nueva capa de dicha pintura. De todas maneras la operación es efectiva pues reduce el período de carenado al mínimo.

Si el deterioro alcanza las otras capas del revestimiento protector, se emplean para la limpieza cepillos de acero, también de tipo rotatorio, pero en la posterior entrada a dique se deberá restaurar tanto la capa anticorrosiva como la antiincrustante.

Resumiendo, los objetivos de la limpieza bajo agua en la actualidad, consisten en mantener al máximo las condiciones operativas de la embarcación, extender el tiempo de efectividad de las pinturas y ampliar los lapsos entre carenados.

En forma complementaria, el poder examinar los cascos sin que las embarcaciones deban entrar a dique permite determinar adecuadamente las prioridades y establecer programas de carenado adecuados a la realidad.

En cuanto a los desarrollos futuros en el tema, los mismos tienden a establecer el comportamiento de las superficies antiincrustantes luego de la limpieza y verificar si su bioactividad es similar a la de la película recién pintada. Como objetivo a más largo plazo se deberán estudiar los métodos de aplicación de las pinturas debajo de la superficie del agua y las características de las formulaciones para dicha finalidad.

---

## REFERENCIAS

---

- Bastida R. O., Adabbo H. E. & Rascio V.- Corrosion Marine-Fouling, 1 (1), 5, 1976.
- Bishop J. H. & Silva S. R.- Applied Polymer Symposium, 16, 195, 1971.
- British Standards BS 4232.- Surface finish for blast cleaned steel for painting, 1967.
- Bruzzoni W. O., Laurenzano A. y Rivas J.- Corrosión y Protección, 1 (1), 27, 1970.
- Bruzzoni W. O.- Corrosión y Protección, 2 (6), 29, 1971.
- Caprari J. J.- Corrosión y Protección, 4 (4), 25, 1973.
- Caprari J. J.- Corrosión y Protección, 6 (3), 153, 1975.
- Cologer C. P., Bohlander G. S. & Preiser H. S.- J. Paint Technology, 49 (628), 51, 1977.
- De la Court F. H. & De Vries H. J.- Progress in Organic Coatings, 1, 375, 1973.
- De la Court F. H. & De Vries H. J.- J. Oil Col. Chem. Ass., 56, 369, 1973.
- DIN 55928.- Korrosionsschutz von Stahlbauwerken durch Beschichtungen und Überzüge Teil 1 und Teil 4, 1975.
- Ferry J. D. & Ketchum B. H.- Ind. Eng. Chem., 38, 806, 1946.
- Japanese Standards SD PS.- Standard for derusting of shop primed steel surfaces, 1969.
- Lorenz J. J. Oil Col. Chem. Ass., 56, 369, 1973.
- Nowacki L. J. & Dick R. J.- ILZRO Project LC-81, Batelle Memorial Institute, 1966.
- Partington A. & Dunn P. F.- Paint Technol., 26 (6), 14, 1962.
- Partington A.- Paint Technology, 28 (3), 23, 1964.
- Rascio V. y Caprari J. J.- Industria y Química, 26 (3), 1968.
- Rascio V. et Caprari J. J.- Peintures, Pigments, Vernis, 45 (2), 182, 1969.
- Rascio V., Caprari J. J. et Bastida R.- Peintures, Pigments, Vernis, 45 (11), 724, 1969.
- Rascio V. y Caprari J. J.- Corrosión y Protección, 1 (4), 19, 1970.
- Rascio V. y Caprari J. J.- Revista de Ingeniería, 18, 70, 1970.

- Rascio V. y Caprari J. J.- 1er. Congreso Nacional de Corrosión y Protección, España, 1970.
- Rascio V. y Caprari J. J.- Corrosión y Protección, Número extraordinario, 1971.
- Rascio V. y Caprari J. J.- Rev. Lat. Ing. Qca. y Quím. Apl., 2, 117, 1972.
- Rascio V.- Corrosión y Protección, 3 (2), 39, 1972.
- Rascio V. & Caprari J. J.- J. Oil Col. Chem. Ass., 57, 407, 1974.
- Rascio V. y Caprari J. J.- Corrosión y Protección, 5 (3), 145, 1974.
- Rascio V. y Caprari J. J.- Corrosión y Protección, 5 (4), 221, 1974.
- Rascio V. y Caprari J. J.- Corrosión y Protección, 6 (1), 23, 1975.
- Rascio V. y Caprari J. J.- Corrosión y Protección, 6 (2), 73, 1975.
- Rascio V. & Caprari J. J.- J. Oil Col. Chem. Ass., 60, 161, 1977.
- Rascio V., Caprari J. J., del Amo B. et Ingeniero R. D.- Corrosion Marine-Fouling, 1 (2), 21, 1976.
- Rascio V., Caprari J. J., Chiesa M. et Ingeniero R. D.- Corrosion Marine-Fouling, 1 (2), 15, 1976.
- Rascio V., Bruzzoni W. O., Bastida R. y Rozados E.- Protección de superficies Metálicas; serie III, Manuales Científicos, nº 1, LEMIT, 1977.
- Rathsack H. A.- Schiffsanstriche, Akademie-Verlag, Berlin, 1967.
- Saroyan J. R.- Ocean Eng., 1, 435, 1969.
- Saroyan J. R.- J. Paint Technol., 41 (531), 285, 1969.
- Steel Structures Painting Council.- Surface preparation specifications, 1975.
- Svensk Standard SIS 05 59 00.- Pictorial surface preparation standards for painting steel surfaces, 1967.
- van Londen A. M.- TNO Report 54 C, 1963.
- van Londen A. M.- Antifouling Symposium, Marienberg, 1971.
- Vetere V. y Rozados E.- Corrosión y Protección, 7 (5), 275, 1976.
- Woods Hole Oceanographic Institution.- Marine Fouling and its prevention. US Naval Institute, Maryland, 1952.

**INVESTIGACIONES SOBRE EL BENTOS \***

**Dr. Ricardo O. Bastida \*\***

**SERIE II, N° 367**

Trabajo presentado a la "Reunión sobre Ciencia y Tecnología del Mar" organizada por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Mar del Plata, noviembre de 1977.

Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICEP y Responsable del Área Estudios Biológicos del CODEPINT (Convenio LEMIT-IBM).

---

## INTRODUCCION

---

La gran extensión y diversidad del dominio bentónico, así como los problemas metodológicos que ha planteado el acceso al mismo por parte del hombre, constituyen el motivo principal de que las investigaciones sobre este tema presenten un alcance muy variable, tanto en la acumulación de información como en el énfasis impuesto a las diversas líneas tendientes a su conocimiento integral.

Cabe señalar que los estudios sobre el bentos han respondido a inquietudes muy diversas. Por una parte, el objetivo puramente científico de conocer a los organismos vinculados con los fondos oceánicos, sus características, adaptaciones generales y en particular, aquéllas relacionadas con las grandes profundidades.

En otros casos, las inquietudes se orientaron hacia el mejor conocimiento de especies bentónicas factibles de ser explotadas comercialmente, como así también de otras que resultaban perjudiciales para las embarcaciones y construcciones que el hombre realiza en el mar.

Ya en una visión más amplia y ambiciosa del problema, se tuvo como motivación el deseo de conocer la dinámica de estas comunidades y su participación en el funcionamiento del ecosistema marino.

Debe también tenerse presente que en los últimos cien años, antigüedad de la oceanografía moderna, se han obtenido logros tecnológicos tales que han permitido, a través de diferentes medios, el acceso directo del hombre hasta las máximas profundidades oceánicas.

Indudablemente, las posibilidades de investigación en el dominio bentónico han cambiado sustancialmente desde el descenso, revolucionario para la época, efectuado por el conocido naturalista Henri Milne-Edwards en aguas del Mediterráneo en el año 1844, hasta las actuales viviendas submarinas, que permiten realizar programas de investigación prolongados en directo contacto con las comunidades que se de-

sea estudiar.

Estas características generales recién esbozadas, hacen comprender que sería realmente presuntuoso pretender dar un panorama completo y coherente de las investigaciones bentónicas a nivel mundial, con su secuencia histórica correspondiente. Este trabajo quedará pues circunscripto a algunos aspectos básicos generales del problema, al estado actual del desarrollo de estos estudios en el país y al planteo de las perspectivas futuras, haciendo hincapié en los problemas que hacen a la formación de recursos humanos.

---

LAS INVESTIGACIONES SOBRE  
EL BENTOS COSTERO

---

Al analizar la bibliografía vinculada con el estudio del bentos, resulta evidente que aquellos países con una mayor tradición en la investigación del mar han podido desarrollar este tema en forma más intensa. Sin embargo, al margen de esta cuestión, siempre han existido limitaciones de tipo técnico, relacionadas con el acceso directo o indirecto por parte del hombre a los fondos oceánicos.

Si bien en los últimos veinticinco años se han logrado adelantos muy importantes en este campo, aún perduran los condicionamientos de tipo económico en la implementación generalizada de ciertas técnicas. Es por ello que las zonas más estudiadas en cuanto a las comunidades bentónicas han sido y siguen siendo aquellas que quedan expuestas durante la baja marea. Por las obvias ventajas que presentan estas zonas, muchos investigadores han orientado sus esfuerzos hacia el estudio de sus comunidades, abarcando en ellos múltiples aspectos.

En algunos países, estas investigaciones se vienen desarrollando desde mucho tiempo atrás, e incluso algunas autoridades en la materia han afirmado que el tema está agotado. Esta última afirmación está sin duda alguna bastante apartada de la realidad, pues la misma se fundamenta, la mayor parte de las veces, en el aspecto puramente descriptivo del proble-

ma y en la suposición de que ciertas conclusiones son igualmente válidas en diferentes zonas geográficas. Es así que al margen de ciertos principios ecológicos que rigen a las comunidades en su conjunto, a nivel regional se presentan en el dominio bentónico situaciones que quedan marginadas de muchas generalizaciones.

Si bien en ciertas zonas se han realizado estudios muy completos del bentos eminentemente costero, la integración de la información en un todo coherente está menos avanzada de lo que podría esperarse y por cierto menos avanzada de lo que debería estar. Esto en parte puede deberse a la complejidad que presenta el hábitat y puede, hasta cierto punto, reflejar una excesiva prolongación de la etapa descriptiva, una fase que si bien no debe ser menospreciada, tampoco puede considerarse como el final de una investigación bentónica.

La ventaja del fácil acceso que presenta el mediolitoral, tiene como contrapartida su complejidad en cuanto a la difícil medición de ciertos parámetros físicos que regulan su dinámica. En este sentido, las metodologías e instrumental frecuentemente empleado por los ecólogos terrestres para la medición de factores ambientales de microambientes no han sido aprovechadas en todas sus posibilidades.

Cabe señalar también que por razones más bien de tipo histórico, el tema se ha desarrollado mayormente en las regiones templadas frías del Hemisferio Norte, donde el ecosistema tiende a estar caracterizado por una baja diversidad específica, poblaciones numerosas y ocupación de un número limitado de nichos ecológicos. Se hace necesario pues, intensificar los estudios de la zona intermareal de regiones tropicales y subtropicales, que indudablemente resultan más complejas de analizar, tanto por cuestiones de tipo taxonómico como por las mayores interacciones que se producen ante un aumento de la diversidad específica.

Es oportuno puntualizar que el conocimiento taxonómico de los organismos bentónicos resulta fundamental para el desarrollo de investigaciones de tipo ecológico y constituye una de las líneas sobre la cual se sigue trabajando a nivel mundial, que aún dista mucho de estar agotada.

Otro de los factores que ha dificultado la integración de los resultados de investigaciones del bentos obtenidos en dis-

tintas regiones, es el vinculado con la falta de criterios comunes en la terminología zonal. Debido a los problemas suscitados, estos temas fueron debatidos ampliamente en diversas reuniones internacionales como el Coloquio de Génova (1957), de Dinard (1959), XV Congreso Internacional de Zoología (Londres, 1958), Congreso Internacional de Oceanografía (Nueva York, 1959) y Seminario Latinoamericano sobre Biogeografía de Organismos Marinos (Argentina, 1962). De estas reuniones surge finalmente que la clasificación propuesta por Pérès y Picard (1957) es la que mejor se adapta a las investigaciones ecológicas del dominio bentónico, ya que la misma, en términos generales, puede ser aplicada en distintas regiones geográficas debido a que los límites de los diversos niveles se fundamentan en factores de tipo ecológico más que batimétricos.

---

#### LAS INVESTIGACIONES SOBRE EL BENTOS DE PLATAFORMA

---

Paralelamente al desarrollo de las investigaciones sobre el bentos que habita la zona entre mareas, se realizaron estudios de las comunidades bentónicas infralitorales. Estos se limitaron inicialmente al análisis taxonómico, de distribución geográfica y batimétrica, etc., para luego extenderse también a aspectos de índole ecológica.

Sin embargo, las investigaciones tropezaron desde un principio con dos inconvenientes básicos. Por una parte, estos fondos ya no permitían el acceso directo de los investigadores y debían, por lo tanto, desarrollarse métodos adecuados para la obtención de muestras. Por otra, las características del sustrato impusieron otro tipo de limitación que no se presentaba al encarar estudios en la zona intermareal. Si bien con diversos tipos de dragas y rastras podían obtenerse muestras bentónicas relativamente representativas cuando se trataba de estudios sobre sustratos blandos, en los fondos duros, en cambio, lo mayor parte de los métodos presentaban fallas y cuando funcionaban lo hacían en forma deficiente. Esto produjo, con el correr de los años, un desfase muy notorio en el conoci-

miento de las comunidades que habitan ambos tipos de sustratos.

Esta gran deficiencia metodológica preocupó a los investigadores desde épocas remotas, lo cual se refleja en un hecho prácticamente desconocido en el ambiente científico de nuestros días. El mismo fue protagonizado por el Profesor Henri Milne-Edwards, quien en 1844 realiza la primera incursión submarina con fines de investigación biológica, empleando los primitivos equipos de buceo vigentes en esa época. Esta expedición fue realizada en los alrededores de Sicilia y tuvo una duración de tres semanas, siendo asistido su organizador en las tareas de superficie por otro conocido naturalista, el Prof. A. de Quatrefages.

Pese a los resultados exitosos obtenidos en esa oportunidad y a los promisorios informes que se elevaron con referencia a la metodología utilizada, pasarían cuarenta años antes de que se registrara una segunda inmersión por parte de un biólogo marino. Así en 1884, el Prof. Berthold desciende hasta una profundidad de 25 metros en las aguas de la Bahía de Nápoles, con el objeto de estudiar la flora local. En 1908, siguiendo los pasos de sus antecesores, el estudiante C. G. Johan Peterson realiza inmersiones en los fiordos noruegos para observar la distribución de los bancos de ostras y las repite diecisiete años más tarde a los efectos de analizar la evolución de estas comunidades.

Tal vez debido al carácter revolucionario de la metodología y a la falta de equipos de buceo adecuados para las tareas de investigación de los fondos, transcurrió cierto tiempo hasta que la misma quedara incorporada como herramienta cotidiana de trabajo en el estudio del bentos. Consecuentemente, también quedó relegada la investigación de las comunidades infralitorales de los fondos duros.

Con el perfeccionamiento de los equipos de buceo autónomo en base a aire comprimido diseñados en Francia, las inmersiones se facilitaron notablemente, contándose además con un margen de seguridad bastante amplio durante los descensos. Esto llevó a que investigadores como el Prof. Drach encararan estudios del bentos, utilizando esta técnica para complementar la información obtenida a través de otros métodos, a la vez de

acceder al mundo casi desconocido de los fondos rocosos y coralinos.

Por su parte, por intermedio de Conrad Limbaugh, Estados Unidos de Norteamérica incorpora el empleo de estos equipos en las investigaciones del bentos llevadas a cabo por el Instituto Scripps de Oceanografía. Empleando las técnicas del buceo autónomo, Limbaugh desarrolla numerosos estudios, siendo de especial interés aquellos vinculados con fenómenos de simbiosis en arrecifes coralinos. Por otra parte, algunos de sus discípulos en las técnicas de buceo, como Wheeler North, inician de inmediato otras investigaciones, en este caso sobre las praderas de Macrocystis pyrifera de las costas de California, que se continúan hasta el presente.

En base a la aplicación de este método, que paulatinamente va siendo adoptado por casi todos los centros oceanográficos del mundo, surge una gran cantidad de resultados, obtenidos sobre fondos duros de hasta cincuenta metros de profundidad. Paralelamente se desarrolla un tipo particular de instrumental para ser accionado por el hombre debajo del agua en la obtención de muestras. Como complemento de suma importancia, se logra documentar a través de la fotografía, cinematografía y televisión submarina, las características de las comunidades bentónicas, como medio de establecer asociaciones, realizar precisos censos y registrar el comportamiento de muchos organismos.

Cabe señalar que los estudios sobre fotografía submarina fueron iniciados en 1893 por el zoólogo Louis Boutan, quien había efectuado inmersiones para realizar observaciones del bentos algunos años antes. En estas experiencias, Boutan utiliza incluso sistemas de luz artificial, documentando a través de la fotografía fondos de hasta 50 m y en el año 1900 publica el primer tratado sobre el tema. Sin embargo, puede que el nombre de Boutan sea más conocido por haber sido el creador de la técnica del cultivo de perlas artificiales, descubrimiento realizado simultáneamente por Mikimoto en el Japón.

Como corolario de los avances tecnológicos de la última década, puede citarse la concreción de las viviendas subacuáticas, afortunadamente puestas al servicio de la investigación del bentos y otros problemas de la oceanografía, si bien

debe señalarse que el desarrollo logrado en los últimos años en la exploración submarina ha estado vinculado a intereses estratégicos y a la extracción de recursos no renovables.

Entre las numerosas experiencias realizadas hasta el presente, la que mayores aportes ha brindado en cuanto al conocimiento de los organismos bentónicos es probablemente el proyecto Tektite. Dicho proyecto fue desarrollado en St. John, U.S. Virgin Islands, y dividido en dos partes, Tektite I y Tektite II. El primero de ellos se inició en 1969, gracias al esfuerzo económico conjunto del gobierno, la industria y la universidad. Durante el mismo, cuatro personas permanecieron sumergidas por un período de 60 días, conduciendo investigaciones programadas por ellos mismos y sirviendo, a su vez, como objeto de experimentación para estudios fisiológicos y de comportamiento humano. El proyecto fue único en su tipo, y constituyó el buceo de saturación más largo que se realizara hasta esa fecha y el primero en emplear una mezcla gaseosa de 8 por ciento de oxígeno y 92 por ciento de nitrógeno.

El proyecto Tektite II, llevado a cabo en el mismo lugar, tuvo una duración de siete meses (abril-noviembre 1970) y comprendió diez misiones de 10 a 20 días de duración. Cuatro investigadores y un ingeniero participaron en cada misión, desarrollándose estudios bentónicos de características totalmente novedosas. El laboratorio-vivienda fue sumergido a 15 m de profundidad, cubriendo las exploraciones una amplia área de arrecifes coralinos, entre los 7 y 28 m de profundidad.

Los investigadores participantes de este proyecto fueron seleccionados fundamentalmente por la originalidad en los planes de investigación propuestos, más que por sus condiciones físicas o habilidad como buceadores, dado que obviamente presenta menores dificultades el perfeccionamiento de una técnica de buceo que la adquisición de entrenamiento científico.

Los resultados de estas experiencias vienen publicándose periódicamente desde 1970 y constituyen un valioso aporte al conocimiento de los arrecifes coralinos, especialmente en lo que respecta a su funcionamiento y al comportamiento de sus integrantes.

El empleo de otras mezclas gaseosas (oxígeno y helio), el diseño de nuevos equipos y la programación de las inmersiones por computación, han hecho ya una realidad los descensos del hombre hasta el borde de las plataformas continentales en vinculación con la extracción de petróleo, y es probable que en las próximas décadas se puedan ubicar a estas profundidades laboratorios submarinos dedicados al estudio del bentos.

---

### LAS INVESTIGACIONES SOBRE EL BENTOS PROFUNDO

---

Una idea del desarrollo relativamente reciente de la investigación del bentos de profundidad queda esbozada a través de ciertas afirmaciones de destacadas personalidades científicas del siglo pasado. Así, Edward Forbes (1815-1845), quien realizó importantes aportes en el campo de la oceanografía, sostenía que la distribución de los organismos bentónicos estaba limitada aproximadamente a 600 m de profundidad.

A mediados del siglo XIX, empezaron a organizarse metódicamente las primeras expediciones científicas. Sin duda alguna, el inicio de la oceanografía moderna se produce a partir de la expedición del "Challenger", que parte de Londres en diciembre de 1872, dotado de los perfeccionamientos tecnológicos más avanzados para su época y logra completar un viaje de cuatro años alrededor del mundo.

Si bien la motivación fundamental de esta importante expedición estaba vinculada con la necesidad de conocer la topografía de los fondos oceánicos en relación al tendido de los cables telegráficos intercontinentales, también se plantearon otros objetivos de tipo científico. Estos objetivos fueron los siguientes:

a) estudiar las características físicas de las profundidades oceánicas;

b) conocer la composición química del agua desde la superficie hasta el fondo;

c) estudiar las características físicas y químicas de los sedimentos y

d) determinar la distribución de los organismos a lo largo de las áreas estudiadas.

Desarrollando el último de los puntos básicos de la expedición, fue posible obtener información sobre la fauna bentónica de hasta 5.300 m de profundidad. Las expediciones previas del "Lightning" (1868) y del "Porcupine" (1869), que realizaron rastreos profundos en el Atlántico Norte y las investigaciones llevadas a cabo en EE.UU. de Norteamérica por Agassiz y de Pourtalès, sirvieron de base para los estudios del bentos profundo realizados por el "Challenger".

Los resultados de esta expedición, publicados en cincuenta volúmenes, constituyen aún hoy en día el punto de partida de numerosas investigaciones oceanográficas. El panorama de las posibilidades de distribución batimétrica de los organismos se ampliaba notablemente, permitiendo a la vez la elaboración de los primeros inventarios faunísticos de aguas profundas.

A partir de ese momento, se suceden sin interrupción las grandes misiones oceanográficas, hasta llegar a las dedicadas especialmente al estudio del bentos profundo, como la del "Vema", "Galathea" y "Atlantis II", que permiten entre otros logros importantes, el hallazgo de grupos primitivos de crustáceos y moluscos.

Es así que en las últimas décadas se evidencia la formación de distintos equipos de especialistas dedicados al estudio de este tema. Entre ellos, podemos mencionar de manera especial los aportes realizados por Sanders y Hessler, del Instituto Woods Hole de Oceanografía, que emplean nuevas técnicas metodológicas ("epibenthic sled" y "deep-sea anchor dredge"), enfocando estos estudios bajo un punto de vista más ecológico.

Los resultados de las investigaciones de Sanders y Hessler modifican fundamentalmente ciertos principios generales que aún siguen mencionándose en los mejores textos de ecología y que hacen referencia al empobrecimiento de la fauna con el aumento de la profundidad. Este concepto erróneo queda expresado en una frase de N. B. Marshall, que dice: "Para resumir en

una regla geográfica: al incrementarse la distancia de la costa, se incrementa la tendencia, en los fondos profundos, de estar poblados por menor número de individuos pertenecientes a un menor número de especies".

La causa de esta afirmación tan generalizada y vigente hasta hace un tiempo atrás, se basa en una falta de apreciación del hecho de que la aparente diversidad depende del tamaño de la muestra, especialmente cuando se trata de muestras pequeñas. Sanders y Hessler determinaron que sorprendentemente la diversidad específica en los fondos profundos es mucho mayor que en ambientes equivalentes de poca profundidad en las zonas templadas, y de igual magnitud que en las zonas poco profundas de los trópicos.

La gran diversidad específica de los fondos profundos estaría vinculada con la marcada estabilidad estacional y geológica de las condiciones ambientales que prevalecen en dicha zona.

Estos estudios constituyen los primeros esfuerzos coordinados para el conocimiento del bentos profundo. Si se tiene en cuenta que la zona de plataforma continental ocupa aproximadamente el 8,4 por ciento de la superficie del fondo oceánico, los taludes continentales el 19,2 por ciento y las profundidades de 3.000 a 6.000 m el 70,9 por ciento, podrá tenerse una idea clara de lo mucho que aún queda por realizar en el campo de las investigaciones bentónicas.

Otro importante aporte tecnológico que redundará favorablemente en las investigaciones del bentos profundo, lo constituye el desarrollo de los vehículos submarinos, desde la creación de los primeros batiscafos (FNR2, FNR3, Trieste, etc.) hasta el diseño de otros más adaptados a la investigación científica, como el "Deep-Star", "Alvin", "Aluminaut", etc.

---

#### PRODUCTIVIDAD PRIMARIA DEL BENTOS

---

Los estudios de productividad primaria del bentos, sin du-

da alguna no guardan relación con los avances logrados sobre el tema en el plancton y puede decirse que las investigaciones en este campo se encuentran en sus etapas iniciales. No existen criterios metodológicos comunes y la información acumulada hasta el presente está restringida a ciertas zonas.

Este hecho se debe, por una parte, a que la producción primaria del bentos considerada en su totalidad, es notoriamente menos importante que la del plancton. Por otra parte, la metodología que se emplea para las determinaciones resulta más complicada. Sin embargo, cabe señalar que la productividad primaria del bentos de zonas eminentemente costeras resulta fundamental para muchas comunidades, llegando en ciertos casos a depender en igual medida del fitoplancton que del fitobentos, principalmente en lo que respecta a los microcomponentes de este último.

Los métodos a emplear en la determinación de la productividad primaria del bentos se basan en la medición de la producción de oxígeno o la fijación de carbono  $^{14}$ , al igual que en el caso del plancton. Sin embargo, en el manipuleo de las muestras bentónicas debe tenerse especial precaución, para evitar alteraciones en la estratificación de los sedimentos. Entre los métodos más apropiados para medir la productividad de la microflora bentónica, puede citarse el esbozado por Marshall et. al., que tiene como principal ventaja el empleo de un dispositivo con el cual se obtienen las muestras en forma rápida y sin modificar la estructura del sedimento.

En el caso de algas de mayor tamaño y fanerógamas como Thalassia, Zostera, etc., se pueden realizar buenas experiencias encerrándolas en frascos o bolsas de polietileno para su incubación. En vegetales de este tipo, el empleo de carbono  $^{14}$  puede además dar una idea de la actividad fotosintética que tiene lugar a lo largo del ejemplar, ya que la misma suele ser variable en distintas zonas de su superficie. Si interesa sólo la productividad total se procede a tratar directamente toda la muestra y se pasa el material al vehículo adecuado para el empleo de un contador de centelleo.

Al margen de este tipo de determinaciones, existen otras que suelen aplicarse en praderas de algas, mediante cosechas periódicas por cortes, estimándose luego la producción neta

por pesada. Sin embargo, en lo que respecta al funcionamiento de la mayor parte de las comunidades bentónicas, interesa fundamentalmente la productividad de diatomeas y algas microscópicas, ya que son éstas las que ingresan en mayor medida en la trama trófica de dichas comunidades. Las algas macroscópicas en general son aprovechadas en bajo porcentaje desde el punto de vista trófico y crean a su vez problemas de competencia espacial con otros integrantes de la comunidad.

El desarrollo de estos temas conduce a la consideración de las relaciones existentes entre plancton y bentos. Es bien sabido que el plancton de capas superficiales se caracteriza por un exceso de productores primarios, mientras que en el bentos se registra un exceso de consumidores secundarios y organismos descomponedores, lo que hace que ambos subsistemas se complementen entre sí. En términos simples, esta diferencia puede estar expresada en la relación producción/respiración o producción/biomasa; dicho cociente será, por lo tanto, más alto en el plancton superficial que en el más profundo, y siempre más alto en el plancton que en el bentos.

Esto implica que debe existir un aporte energético desde el plancton hacia el bentos y mecanismos diversos en este último para su aprovechamiento. Existe, además, un aporte accesorio consistente en el ingreso de las larvas a las comunidades bentónicas, produciéndose de esta forma una transferencia de la energía acumulada durante la etapa planctónica.

En términos generales, la producción planctónica primaria que llega al bentos es considerable y la producción secundaria de este último en una determinada zona constituye una buena estimación de dicho proceso. Estudios realizados en el Mediterráneo en fondos de 40-60 m indican que el 20 por ciento de la producción primaria del plancton llega hasta esa profundidad. En la costa de California se citan valores más bajos (6,4 %).

Al margen de estas cifras, debe tenerse presente que gran parte de la producción primaria del plancton, en sus diversos estados, es utilizada más tarde por los organismos del fondo.

Los datos existentes sobre respiración de comunidades bentónicas son poco abundantes y bastante dispares. Estudios realizados a profundidades medias del infralitoral presentan

valores que oscilan entre 40 y 325 g C/m<sup>2</sup>/año, registrándose valores inferiores (2,5 g C/m<sup>2</sup>/año) a una profundidad de 1 850 metros. En base a determinaciones de este tipo se ha podido evaluar, en algunos puntos del Pacífico, la transferencia de energía por metro cuadrado a cada nivel y por ende la actividad de las distintas interfases. Conociendo algunos mecanismos básicos de transporte energético y teniendo en cuenta que el transporte neto de energía en forma de compuestos orgánicos se efectúa siempre desde los ámbitos con mayor cociente producción/respiración hacia los de cociente menor, es posible realizar ciertas predicciones de interés para el ecólogo marino.

Otro aspecto interesante de señalar en la relación existente entre el plancton y el bentos, son las conclusiones de los estudios llevados a cabo por R. Scheltema, vinculados con las posibilidades de transporte transoceánico de larvas de numerosas especies de invertebrados del bentos costero. Estos descubrimientos sin duda alguna encierran implicancias taxonómicas, evolutivas y ecológicas que deberán ser tenidas en cuenta en futuras investigaciones bentónicas.

---

#### ASPECTOS APLICADOS DE LAS INVESTIGACIONES SOBRE EL BENTOS

---

Sin duda alguna, los aspectos eminentemente aplicados del bentos han favorecido el desarrollo de las investigaciones de estas comunidades y la importancia de algunos de ellos queda evidenciada por el hecho de que han sido incluidos como temas específicos de la presente reunión. Por tal motivo, se hará tan sólo un comentario general de dichos aspectos.

Contrariamente a lo que ocurre en el ámbito pelágico, los recursos bentónicos suelen integrar comunidades cuyos componentes se encuentran en muy estrecha relación. Es por ello que al encarar estudios de ciertas especies de interés comercial, es necesario poseer un conocimiento integral de la comunidad y su dinámica. Tal es el caso que se presenta en grupos como los mitílidos, ostreidos, etc. y diversos crustá-

ceos, en los cuales la aplicación exclusiva de técnicas biológico-pesqueras no brinda un panorama totalmente adecuado para permitir una explotación racional.

De esta forma, para el aprovechamiento de los recursos bentónicos, se han desarrollado técnicas mixtas basadas en ambas disciplinas y los resultados obtenidos han aportado interesantes datos vinculados con la evolución de las comunidades bentónicas.

Otro aspecto de las investigaciones del bentos está en relación con la acción deteriorante que ciertos organismos ejercen sobre los sustratos que el hombre pone en contacto con el mar. Por una parte, deben considerarse las comunidades denominadas incrustantes ("fouling") que se desarrollan sobre los cascos de embarcaciones, construcciones portuarias, sistemas de tuberías, etc., produciendo grandes pérdidas económicas por aumento del consumo de combustible, destrucción de materiales por corrosión, taponamiento de sistemas de refrigeración, etc., según el sustrato seleccionado.

Por otra parte, debe considerarse a los organismos perforantes, que atacan materiales muy diversos (madera, hormigón, algas comerciales, etc.), produciendo en ellos daños importantes.

Todas estas acciones deteriorantes producen pérdidas económicas elevadísimas a nivel mundial y es por ello que muchos países han desarrollado intensos programas de investigación sobre el tema. Dado que para aplicar cualquier sistema de control biológico es necesario conocer previamente las características básicas de los organismos y la dinámica de las comunidades que integran, se ha generalizado para este tipo de estudio el empleo de balsas experimentales. Este método permite registrar la fijación de organismos sobre sustratos artificiales, determinar su ritmo de crecimiento, períodos de reproducción y obtener datos sobre la sucesión ecológica que se produce en las comunidades bentónicas.

El desarrollo que ha tenido la maricultura en los últimos años, ha servido también para ampliar las investigaciones bentónicas. Muchas de las especies que se prestan a estas técnicas son de hábitos bentónicos y ha sido necesario conocer previamente sus aspectos biológicos y ecológicos básicos

para implementar su cultivo, aumentar la productividad y hacer rentable esta tarea. En muchos casos, los estudios guardan íntima relación con las investigaciones de comunidades incrustantes, pues varios cultivos se realizan sobre balsas y si bien la finalidad es distinta en ambos casos, los problemas básicos que se presentan son los mismos.

Las investigaciones bentónicas también se han visto favorecidas en los últimos años por la creación de los llamados arrecifes artificiales. La finalidad de los mismos ha sido propiciar el asentamiento de comunidades de fondos duros en zonas con predominio de fondos blandos, asociados con una baja productividad. Para la construcción de estos arrecifes se emplean sustratos artificiales de diversa índole y el desarrollo posterior de comunidades bentónicas sobre ellos se fundamenta en principios semejantes a los que regulan las comunidades incrustantes. Los mismos están relacionados con el exceso de larvas de organismos bentónicos de fondos duros en la masa de agua costera y la escasez de sustratos naturales adecuados para su fijación.

Si bien los arrecifes artificiales han sido proyectados con finalidades eminentemente prácticas, ellos han permitido la realización de estudios sobre la ecología de comunidades bentónicas, que son prácticamente imposibles de encarar sobre fondos naturales.

---

#### LAS INVESTIGACIONES DEL BENTOS EN ARGENTINA ·

---

El desarrollo de las investigaciones del bentos en nuestro país ha seguido, en cierta medida, las mismas etapas que en otros países de mayor tradición en los estudios oceanográficos. En un principio, dichas investigaciones estuvieron orientadas hacia aspectos puramente taxonómicos y comenzaron a través del estudio de diversos grupos faunísticos y florísticos, hacia fines del siglo pasado y principios del presente. Para ello, se contaba ya en esa época con los resultados de numerosas expediciones oceanográficas extranjeras que reali-

zaron exploraciones en este sector del Atlántico Sur.

Los estudios iniciales sobre el tema fueron encarados fundamentalmente por el Museo de Ciencias Naturales de La Plata y el Museo Argentino de Ciencias Naturales Bernardino Rivadavia, los que a su vez fueron incrementando sus colecciones, tanto por campañas organizadas por las mismas instituciones como por la valiosa colaboración prestada por la flota hidrográfica de la Armada Argentina y la coparticipación en campañas oceanográficas extranjeras, en fechas más recientes.

Los aspectos de tipo taxonómico continúan estudiándose en la actualidad y paulatinamente se va concretando el conocimiento de nuevos grupos y profundizando en aquellos más conocidos. Pese a ello, nuestro país dista mucho de estar en condiciones de brindar un inventario florístico y faunístico de los organismos bentónicos de nuestras costas y aún perdura el desconocimiento total de ciertos grupos taxonómicos de gran importancia.

Por otra parte, existen grandes variaciones en el nivel de los especialistas, contándose por un lado con autoridades mundiales en algunos grupos y por otro, con investigadores que recién se inician en la tarea. En términos generales, puede afirmarse que el número de especialistas no es suficiente para cubrir este campo, que resulta fundamental para el adecuado desarrollo de otros estudios bentónicos.

Este último punto constituye uno de los motivos por los cuales las investigaciones ecológicas sobre el bentos de nuestras costas fueran iniciadas recién hace menos de dos décadas. Además, cabe señalar que quienes intentan abordar estudios ecológicos de este tipo deben a menudo especializarse en uno o más grupos taxonómicos, a los efectos de subsanar las deficiencias existentes en la materia.

Las investigaciones ecológicas del bentos en la Argentina fueron iniciadas en el año 1962 en las costas patagónicas, merced al esfuerzo de dos instituciones dedicadas al estudio de la biología marina. Una de estas investigaciones se llevó a cabo, por intermedio del Instituto de Biología Marina, en las costas de Chubut, zona de Puerto Pardelas, y consistió en el relevamiento de las comunidades de los pisos supra, medio e infralitoral hasta una profundidad de 20 metros. Una característica particular de la misma consistió en el empleo, por primera

vez en el país, de técnicas de buceo autónomo en estudios de tipo ecológico. De esta forma, puede decirse que pese a la demora en el inicio de estas investigaciones, se aplicaron metodologías bastante avanzadas.

Paralelamente, el Centro de Investigación en Biología Marina (CIBIMA) desarrolla estudios en los pisos supra y mediolitoral de Puerto Deseado, determinándose de esta forma dos zonas en el litoral patagónico en las que se iría ampliando y profundizando el conocimiento de las comunidades bentónicas con el correr del tiempo.

Dos años más tarde, se concreta un estudio del mediolitoral rocoso de Mar del Plata, que marca el comienzo de las investigaciones bentónicas en el Sector Bonaerense. Esta zona, pese a la importancia de sus recursos marinos, se encontraba relegada en cuanto al conocimiento del bentos, ya que las expediciones extranjeras habían centrado su interés principalmente en los sectores australes y antárticos.

Poco tiempo después, se realiza otro estudio en la zona marplatense, consistente en el trazado de una carta bionómica de un amplio sector comprendido entre 12 y 70 metros de profundidad.

Las investigaciones en el área se intensifican rápidamente y las mismas se extienden a otros ambientes particulares, como la albufera de Mar Chiquita. Se realizan también estudios ecológicos y poblacionales de la almeja amarilla (Mesodesma mactroides) y del mejillón (Mytilus platensis) y se estudian los aspectos tróficos de las comunidades bentónicas de la zona de pesca costera marplatense. Algunas especies bentónicas son motivo de estudios ecológicos particulares, como es el caso del gasterópodo Siphonaria lessoni.

Simultáneamente, en 1965 se inician las experiencias sobre comunidades incrustantes en el puerto de Mar del Plata utilizando balsas experimentales, estudios que luego son ampliados hacia otras zonas portuarias de nuestro país.

Los estudios realizados hasta ese momento en la Provincia de Buenos Aires permiten elevar al IV Congreso Latinoamericano de Zoología (Caracas, 1968) un trabajo de síntesis en el cual se caracterizan a las principales comunidades bentónicas de la región.

Paralelamente a las investigaciones recién comentadas, el CIBIMA lleva a cabo estudios sobre los límites del piso mediolitoral a lo largo de la costa patagónica hasta su extremo austral, basados fundamentalmente en los representantes vegetales. También en la zona patagónica y en especial en Puerto Deseado, continúan las investigaciones sobre el bentos, con lo cual se va adquiriendo un panorama más claro de sus comunidades, que se resume en una obra de integración sobre la vegetación marina de la zona y más recientemente otras vinculadas con la distribución de los moluscos.

En otros puntos de la costa patagónica norte, otro grupo inicia el estudio de un importante recurso bentónico, la vieira Chlamys tehuelcha, cuyas poblaciones sufrían los efectos de una sobreexplotación. También se continúan las observaciones sobre bancos de cholgas, Aulacomya magellanica, mediante el empleo de técnicas de buceo autónomo.

Con la creación del Centro Nacional Patagónico, se incrementa la investigación bentónica en el área de la Península Valdés, centrándose el mayor esfuerzo en las praderas de Macrocystis pyrifera.

Esta breve reseña de las investigaciones sobre el bentos desarrolladas en nuestro país, no pretende ser una enumeración completa de todos los trabajos efectuados sobre el tema. Se desea simplemente brindar una idea general sobre los avances logrados en este campo en un plazo relativamente breve. Los especialistas en la materia sin duda alguna conocerán la totalidad de las publicaciones locales, mientras que los legos y quienes se interesen en el tema podrán acceder fácilmente a las publicaciones de los pocos institutos especializados del país. A través del análisis de las mismas, se puede advertir que pese al desarrollo tardío de los estudios del bentos, se han logrado aportes científicos importantes, con la aplicación de técnicas metodológicas básicamente adecuadas que permiten efectuar comparaciones con trabajos semejantes realizados en otras latitudes.

En síntesis, puede decirse que un alto porcentaje de los estudios concretados son de tipo descriptivo y seguramente servirán de base para desarrollar otras investigaciones tendientes a conocer el funcionamiento de las comunidades bentónicas. Un segundo grupo lo constituyen estudios de

tipo autoecológico, que brindan amplias posibilidades de desarrollo futuro y por último, existen trabajos vinculados con la dinámica de dichas comunidades, referidos especialmente a aspectos tróficos y de sucesión ecológica.

---

#### PERSPECTIVAS FUTURAS DE LAS INVESTIGACIONES SOBRE EL BENTOS

---

Tal como ocurre en otros campos de la oceanografía, las investigaciones sobre el bentos llevadas a cabo hasta el presente han sido encaradas al margen de una planificación nacional tendiente a integrar los esfuerzos que desarrollan las diversas instituciones del país.

De esta forma, los logros obtenidos hasta el momento son el resultado de una labor no sincronizada, que si bien no ha sido infructuosa en virtud de la carencia casi total de estudios previos en la materia, lleva ímplicito el riesgo de un desarrollo poco armónico de las investigaciones futuras, con la posible omisión de los temas prioritarios.

Otro aspecto que ha influido en el planteo de esta situación, ha sido la falta de un adecuado apoyo de tipo económico, que ha conducido inevitablemente, en muchas ocasiones, a adoptar la posición de "hacer lo que se puede y no lo que se debe". De la misma manera, la inestabilidad económica ha influido negativamente en la consolidación y continuidad de los equipos de investigadores, así como en la obtención del instrumental necesario para implementar sus estudios.

Es por ello que sería de fundamental importancia para el desarrollo futuro, una mayor integración de las diversas instituciones y la elaboración de planes de investigación conjuntos por parte de los especialistas de las mismas.

La diversidad de aspectos que contemplan las investigaciones sobre el bentos hace imposible esbozar un panorama concreto para cada uno de ellos en particular. Tan sólo podrán darse ciertos lineamientos generales vinculados con la forma de encarar dichas investigaciones en base a la realidad

actual. En última instancia, será posible bosquejar una opinión más precisa a este respecto cuando surjan pruebas evidentes del desarrollo que el país aspira alcanzar en materia oceanográfica.

En cuanto a los temas a desarrollar en el futuro, los mismos deberán ser una continuación de las etapas ya iniciadas, de tal forma que pueda cubrirse en el menor tiempo posible la etapa descriptiva, completando el panorama general de la costa argentina, tanto en la zona eminentemente litoral como en aquellas regiones más representativas de nuestra plataforma. Deberán intensificarse asimismo, los estudios sobre recursos bentónicos renovables y extender las investigaciones sobre organismos perjudiciales a todos los puertos del país.

También deberán iniciarse las investigaciones de las comunidades bentónicas del talud y de los fondos más profundos, este último aspecto probablemente en forma cooperativa con otros países que vienen realizando estudios desde hace varios años en este sector del Atlántico Sur.

Otro aspecto que deberá ser perfeccionado y contemplado en estas futuras experiencias es el análisis cuantitativo de las comunidades bentónicas, que es el que ha presentado hasta el momento las mayores deficiencias. Para ello será fundamental coordinar los métodos a aplicar entre las diversas instituciones y equipos de especialistas.

---

#### FORMACION DE RECURSOS HUMANOS

---

Los problemas vinculados con la formación de recursos humanos para el desarrollo de las investigaciones bentónicas, son básicamente los mismos que se plantean a nivel más amplio en la oceanografía, o incluso en otras disciplinas. Es por ello que nos limitaremos a un análisis general, si bien nuestra posición al respecto está expresada en los informes elaborados por el Subcomité Argentino para TEMA (Comité de Trabajo para Capacitación, Educación y Asistencia Mutua en las

Ciencias del Mar, UNESCO), que se encuentran disponibles en el Comité Argentino de Oceanografía (CADO).

La tarea tendiente a incrementar los recursos humanos en el campo de la oceanografía deberá ser encarada en forma conjunta por las universidades, instituciones nacionales y provinciales de promoción científica y diversos institutos del país ligados a la investigación oceanográfica.

El ámbito universitario reviste particular importancia, dado que constituye un punto crítico en la futura orientación de las vocaciones científicas. Por ello, se hace necesario estimular en dicho ámbito la formación de científicos y técnicos en oceanografía y perfeccionar las bases de su capacitación a ese nivel. Las medidas tendientes a lograr este objetivo estarán vinculadas con la instauración de un mayor número de materias optativas relacionadas con la oceanografía, el dictado de cursos y seminarios, salidas de campaña, la adjudicación de becas a aquellos estudiantes que se inclinan por estos aspectos y la realización de doctorados orientados hacia la oceanografía.

Con respecto al ámbito institucional, la promoción de recursos humanos deberá basarse en un sistema de becas internas para egresados universitarios, que asegure una correcta evaluación de los candidatos y los planes de investigación propuestos. Cabe mencionar, por otra parte, que en el informe elevado oportunamente al CADO, se propone un novedoso sistema de becas, denominadas de Residencia. Este nuevo tipo de becas permitiría al becario interiorizarse, durante el período de duración de la misma, de la tarea y metodología de las distintas áreas de la oceanografía y adquirir una formación personal amplia e integrativa, para luego ser derivado hacia aquella especialidad para la que presente mayores aptitudes.

Por último, también deberá promoverse la formación de personal de apoyo, fomentando la actividad de las escuelas secundarias orientadas hacia los problemas marítimos, el dictado de cursos para técnicos y los embarques en buques oceanográficos nacionales y extranjeros que contribuyan a su capacitación.

---

BIBLIOGRAFIA RESTRINGIDA

---

- Barnes, H. 1969.- Am. Zoologist, 9: 271-277.
- Bastida, R. 1968.- Compte Rendu 2nd. Int. Congr. mar. Fouling Corrosion, Atenas: 557-562.
- Bastida, R. 1971 a.- Rev. Mus. Arg. Csas. Nat. B. Rivadavia, Hidrobiol. 3 (2): 203-285
- Bastida, R. 1971 b.- Corrosión y Protección, 2 (1): 21-37.
- Bastida, R., Capezzani, A. y Torti M. 1971.- Marine Biology, 10: 297-307.
- Bastida, R. y Torti, M. 1973.- Corrosión y Protección, 5: 1-11.
- Bastida, R. y Adabbo, H. 1975.- LEMIT-ANALES, 3-1975, Serie II, 293: 3-39.
- Bastida, R. y L'Hoste, S. 1976.- LEMIT-ANALES, 3-1976, Serie II, 329: 159-203.
- Collette, B. y Earle, S. 1972.- Nat. Hist. Mus. Los Angeles County Science Bull., 14: 1-179.
- Davies, G. 1970.- J. Fish. Res. Bd. Canada, 27: 71-81.
- Emery, K. 1960.- The Sea off Southern California. John Wiley & Sons, N.Y.
- Hessler, R. y Sanders, H. 1967.- Deep-Sea Res., 14 (1): 65-78.
- Kühnemann, O. 1969.- Physis, 28 (77): 331-349.
- Kühnemann, O. 1971.- Contr. Cient. CIBIMA, 30: 1-123.
- Margalef, R. 1963.- Inv. Pesq., 23: 169-230.
- Margalef, R. 1974.- Ecología. Ediciones Omega S.A., Barcelona.
- Marshall, N. B. 1954.- Aspects of deep sea biology. Hutchinson, London.
- Marshall, N., Skaven, D., Lampe, H. et. al. 1973.- Mon. Ocean. Met., 3, UNESCO: 37-44.
- Odum, H., Copeland, B. y Brown, R. 1963.- Proc. Nat. Acad. Sc., 49 (4): 429-434.
- Olivier, S., Paternoster, I. y Bastida, R. 1966.- Bol. Inst. Biol. Mar., 10: 1-74.
- Olivier, S., Escofet, A., Orensanz, J. et. al. 1966.- An. Com. Invest. Cient., Bs. As., 7: 185-206.
- Olivier, S., Bastida, R. y Torti, M. 1968.- Bol. Inst. Biol. Mar., 16: 1-85.
- Olivier, S., Bastida, R. y Torti, M. 1968.- Contr. Cient. Inst. Biol. Mar., 58: 1-46.
- Olivier, S. y Penchaszadeh, P. 1968.- Cah. Biol. Mar., 9: 469-491.

- Ólivier, S., Bastida, R. y Torti, M. 1970.- Actas IV Congr. Latinoamericano Zool., 2: 559-594.
- Olivier, S., Escofet, A., Penchaszadeh, P. et al. 1972.- An. Soc. Cient. Arg., 193: 237-262.
- Olivier, S., Escofet, A., Penchaszadeh, P. et al. 1972.- An. Soc. Cient. Arg., 194: 89-104.
- Otaegui, A. y Zaixso, H. 1974.- Physis, 33 (86): 321-334.
- Penchaszadeh, P. 1971.- CARPAS/V/D. Téc., 12: 1-15.
- Péres, J. 1961.- Océanographie biologique et biologie marine. I. La vie benthique. Presses Universitaires de France. Paris.
- Ringuelet, R., Amor, A., Magaldi, N. et al. 1962.- Contr. Cient. CIBIMA, 1: 35-53.
- Ringuelet, R. 1963.- Centr. Cient. CIBIMA, 2: 103-106.
- Sanders, H. y Hossler, R. 1969.- Science, 163: 1419-1424.
- Scheltema, R. 1971.- Fourth European Marine Biology Symposium. Cambridge University Press.
- Scheltema, R. 1972.- Barobiology and the Experimental Biology of the Deep-Sea. Univ. N. Carolina, Chapel Hill.
- Scheltema, R. y Scheltema, A. 1971/72.- Proc. R.S.E., 72 (11): 133-144.
- Zaixso, H. 1975.- Physis, 34 (89): 229-243.

**LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS DE PUERTO BELGRANO**  
**III. ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE EPIBIOSIS REGISTRADOS**  
**SOBRE PANELES ACUMULATIVOS \***

**Dr. Ricardo Bastida \*\***

**Lic. Victoria Lichtschein de Bastida**

\* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y responsable del Area Estudios sobre Incrustaciones Biológicas del CIDEPINT (Convenio LEMIT-IBM).

---

## INTRODUCCION

---

En un trabajo anterior (Bastida et al., 1974 b), se realizó un estudio de los procesos de epibiosis de comunidades incrustantes a través de las muestras obtenidas de la balsa experimental fondeada en Puerto Belgrano, correspondientes a la serie de paneles mensuales, es decir sobre comunidades que tenían treinta días de vida, a lo largo de un ciclo anual (1971/72).

Los resultados logrados en esa oportunidad indicaron la importancia de este proceso en las comunidades incrustantes y su clara relación con el estado de desarrollo de las mismas.

El presente estudio ha sido realizado sobre paneles acumulativos, es decir, aquéllos que permiten seguir la evolución de la comunidad durante el período anual de ensayo y en los cuales es posible registrar los valores más elevados de biomasa y el mayor grado de complejidad. Por otra parte, suelen detectarse en estos paneles, estados de tipo climácico, regresiones y procesos de recolonización de la comunidad. Dada la estrecha relación que existe entre dichos estados y los procesos de epibiosis, el análisis de este tipo de consorcio resulta de gran utilidad para el estudio de la evolución de la comunidad y constituye un importante aporte para las investigaciones sobre sistemas de protección antifouling y para la correcta evaluación de su funcionamiento (Bastida, op. cit.).

Tal como era de esperar, los casos de epibiosis resultaron estar mucho más generalizados en los paneles acumulativos que en los mensuales, básicamente como consecuencia de la competencia espacial inter e intraespecífica, como así también por el aumento de la diversidad específica que se verifica en estos paneles. En este tipo de muestras, es posible establecer el máximo grado de epibiosis que puede alcanzar la comunidad.

A los efectos de obtener información comparable con los datos logrados en el estudio previo, se siguieron básicamente los mismos pasos, consistentes en establecer:

- a) Frecuencia con que los organismos actúan como sustrato.

- b) Frecuencia con que los organismos actúan como epibiontes.
- c) Frecuencia con que los organismos actúan como epibiontes de segundo grado.
- d) Diversidad específica de los epibiontes registrados sobre cada organismo-sustrato.
- e) Espectro y frecuencia de epibiontes en cada organismo-sustrato.
- f) Número de casos de epibiosis en relación con el estado de desarrollo de la comunidad.

Con este trabajo, queda completado el panorama de los procesos de epibiosis en las comunidades incrustantes de Puerto Belgrano y sentadas las bases para iniciar estudios sobre el tema en otras áreas portuarias de las costas argentinas.

---

#### METODOLOGIA

---

Al igual que en el estudio de epibiosis sobre paneles mensuales (Bastida et al., op. cit.), se tuvieron en cuenta exclusivamente las relaciones entre organismos sésiles, excepto en aquellos casos de organismos errantes que viven en habitáculos fijos (p. ej. Corophium) o que adhieren sus puestas a otros organismos (p. ej. Tenellia = Eubbranchus).

Las frecuencias de los casos se obtuvieron analizando las muestras de cada uno de los cuatro niveles de profundidad considerados en la balsa experimental (Bastida et al, 1974 a), desde superficie hasta 2 m de profundidad aproximadamente, computando en cada nivel exclusivamente la aparición de una relación de epibiosis determinada y no la cantidad de veces en que la misma se presentaba.

Los gráficos correspondientes (figuras 1 a 5) incluyen referencias genéricas o de categorías taxonómicas más elevadas de los organismos registrados, a los efectos de facilitar la realización de los esquemas. Cabe señalar que en algunas oportunidades ha sido necesario efectuar agrupaciones de especies, como en el caso de las diatomeas y de Zoothamnium/Vorticella;

con el fin de agilizar las observaciones. Debe puntualizarse también, que todas las menciones sobre los paneles mensuales a que se hace referencia en el texto corresponden al trabajo citado al comienzo (Bastida et al., 1974 b).

---

## RESULTADOS Y DISCUSION

---

Se ha registrado un total de 1 644 casos de epibiosis, lo cual representa aproximadamente cinco veces más que los observados sobre paneles mensuales.

Analizando los organismos de la comunidad que actúan como sustrato, puede advertirse que los porcentajes de frecuencia más elevados corresponden a Bugula neritina, Cryptosula pallasiana, Ciona intestinalis, Botryllus schlosseri y Conopeum sp., con valores que van de 18,5 por ciento a 13,3 por ciento respectivamente (fig. 1A, tabla I). El conjunto de estos cinco organismos constituye el 77 por ciento de los sustratos en los procesos de epibiosis registrados sobre paneles acumulativos a lo largo de un ciclo anual. El porcentaje restante es compartido por veinte organismos diversos, lo que arroja un total de veinticinco organismos que actúan como sustrato.

En los paneles mensuales, en cambio, la dominancia de organismos-sustrato está compartida por tres especies, con porcentajes que oscilan entre 18,5 y 17,6; el resto de esta función está cumplida por doce organismos, con un total de quince, con lo cual se evidencia claramente que la diversidad de organismos-sustrato en los paneles mensuales es notablemente menor que en los acumulativos.

Cabe señalar que todos los organismos registrados como sustrato en los paneles mensuales también lo han sido en los acumulativos. En muchos casos, sin embargo, varía el porcentaje de frecuencia, lo cual está vinculado directamente con las variaciones que existen entre los procesos de fijación estacional y la evolución de la comunidad; también debe tenerse en cuenta que la talla de los ejemplares varía en uno y otro tipo de paneles, siendo siempre mayor en los acumulativos. Esto generalmente implica una mayor superficie y, en términos genera-

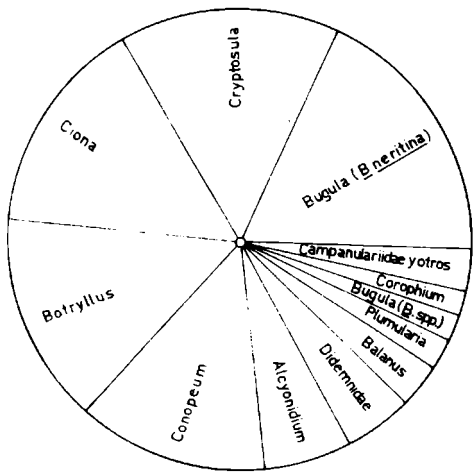
les, características más propicias para la fijación de epibiontes.

En relación a estas variaciones puede mencionarse a Cryptosula pallasiana, que en los paneles mensuales sólo actúa como sustrato en un 4,4 por ciento, mientras que en los acumulativos alcanza un 15,2 por ciento. Otro ejemplo lo constituye Ciona intestinalis, con 5 por ciento en los mensuales y 15,1 por ciento en los acumulativos. Alcyonidium polyoum, por su parte, actúa como sustrato en menos del 1 por ciento en los mensuales y en un 6,2 por ciento en los acumulativos.

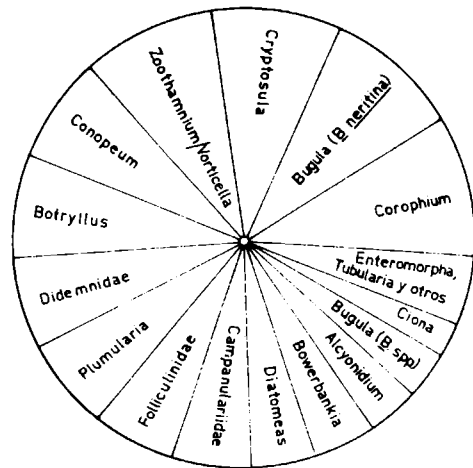
Otros organismos, en cambio, alcanzan mayores porcentajes como sustrato en los paneles mensuales que en los acumulativos; tal es el caso de Plumularia setacea (10,3 % en mensuales y 2,2 % en acumulativos). Esto se debe básicamente al hecho de que los hidrozooos presentan, en términos generales, un rápido desarrollo y son capaces de alcanzar sus tallas máximas e incluso cumplir su ciclo biológico en períodos de treinta días. Además de esta característica particular, los hidrozooos se constituyen frecuentemente en organismos dominantes en los paneles mensuales. Un fenómeno semejante puede presentarse con Balanus amphitrite, especialmente durante los meses cálidos.

De los cinco organismos considerados como dominantes en el transcurso de estos estudios, debe señalarse que con las especies Cryptosula pallasiana y Conopeum sp. pueden plantearse ciertas dudas respecto de si actúan como sustrato estando vivos o después de muertos, como ya fue expuesto en trabajos previos (Bastida et al., 1974 b). Sin duda alguna, el papel de organismo-sustrato está muy desarrollado en estas dos especies de briozooos incrustantes, pues las colonias son capaces de cubrir toda la superficie expuesta del panel. Cuando carecen de superficie de asentamiento, se separan del sustrato a manera de pétalos o láminas, uniéndose dos estratos de colonias por su parte basal. Este ingenioso proceso que, aparentemente, beneficia a ambas colonias, puede darse entre dos miembros de la misma especie o cada estrato pertenecer a una de las dos especies mencionadas.

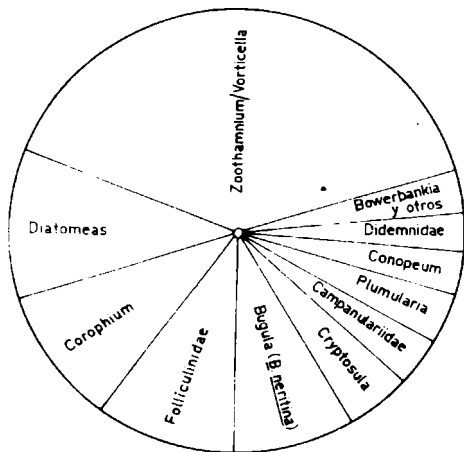
Cabe señalar que también se producen, entre los briozooos incrustantes, fijaciones sobre la parte expuesta de las colo-



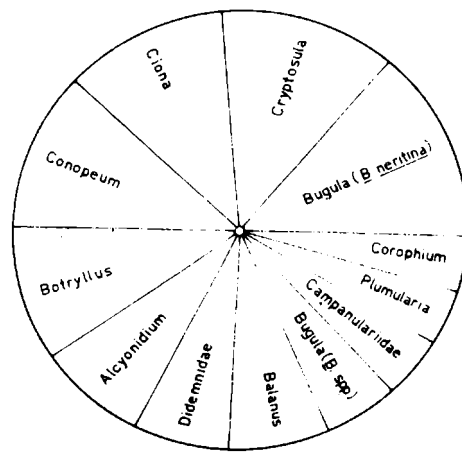
A - Frecuencia con que los organismos actúan como sustrato.



B - Frecuencia con que los organismos actúan como epibiontes.



C - Frecuencia con que los organismos actúan como epibiontes de segundo grado.



D - Diversidad específica registrada sobre los doce principales organismos sustrato.

FIGURA 1

nias, con el consecuente perjuicio para el que actúa como sustrato, pero este tipo de epibiosis es el menos frecuente.

Botryllus schlosseri es otra especie que en los paneles acumulativos logra cubrir grandes superficies y ciertos organismos de tipo erguido y ramificado como Bugula neritina, alcanzan en estos paneles no sólo tallas máximas sino el máximo de ramificaciones ( diecisiete ramificaciones dicotómicas en B. neritina).

Ya ha sido mencionado que las tallas que los organismos pueden alcanzar en los paneles acumulativos favorecen indudablemente sus probabilidades de actuar como organismo-sustrato; tal es el caso de Ciona intestinalis, que en paneles mensuales nunca excede los 2 cm y actúa como sustrato en una frecuencia del 5 por ciento, mientras que en los acumulativos, donde logra la talla máxima, lo hace en un 15,1 por ciento.

El número de organismos registrados como epibiontes sobre paneles acumulativos es aproximadamente el doble de lo observado en los mensuales. Este fenómeno se debe en parte, como ya fue expresado, a que en los paneles acumulativos se dispone del tiempo necesario para que los organismos-sustrato desarrollen al máximo sus superficies potenciales de asentamiento, mientras que los epibiontes disponen de más tiempo para colonizar estos sustratos particulares. Por otra parte, en períodos de tiempo más largos, la comunidad adquiere una mayor diversidad específica y mayor biomasa, a la vez que los fenómenos de competencia espacial llegan a su máxima expresión.

Al igual que lo observado con los organismos-sustrato, la casi totalidad de los componentes de la comunidad son capaces de actuar como epibiontes. Ciertos organismos, por sus características morfológicas, pueden hacerlo durante toda su vida, mientras que aquéllos de mayor talla y/o peso con mecanismos de adhesión menos efectivos o poco especializados, solamente logran hacerlo durante sus etapas juveniles.

Analizando el gráfico general (fig. 1B) puede observarse que la frecuencia con que los organismos actúan como epibiontes está repartida ampliamente entre los diversos componentes, sin que existan marcadas dominancias. De todos los epibiontes, Corophium cf. insidiosum, Bugula neritina, Cryptosula pallasiana y Zoothamnium/Vorticella son los más frecuentes, con

porcentajes que oscilan entre 9,8 y 9,1.

Este panorama resulta en cierta forma diferente al observado en los paneles mensuales, en los cuales existe una dominancia más clara por parte de ciertos epibiontes como Folliculinidae, Botryllus schlosseri, Zoothamnium/Vorticella, con valores que oscilan entre 16,9 por ciento y 11,9 por ciento. Los foliculínidos, por ejemplo, están muy poco representados en los paneles acumulativos, mientras que otras especies que se presentan en porcentajes importantes en los acumulativos, como Cryptosula pallasiana (9,2 %), en los mensuales alcanzan valores poco significativos (0,9 %). En el caso de Cryptosula, esta diferencia se debe a que su ciclo de fijación es más bien de tipo estacional.

El hecho de que ciertos organismos tienen menor probabilidad de actuar como epibiontes queda ejemplificado a través de Ciona intestinalis, que se encuentra con frecuencias muy bajas en ambos tipos de paneles.

Es evidente que, de acuerdo a lo mencionado en otras oportunidades, resulta importante determinar si ciertos casos observados responden a fenómenos típicos de epibiosis o si son consecuencia de procesos secundarios de sobreposición o traslapo. Esta situación puede producirse con organismos como Botryllus y Didemnidae.

Los epibiontes de segundo grado fueron analizados separadamente, evidenciándose la existencia de claras dominancias por parte de ciertos organismos, vinculadas básicamente con sus características morfológicas. Estas últimas les permiten actuar como epibiontes de segundo grado e incluso en otros grados más elevados. De esta manera, se observa que el epibionte de segundo grado dominante ha resultado ser Zoothamnium/Vorticella con 31,0 por ciento, siguiéndole en importancia Diatomeas, Conopeum, Folliculinidae y Bugula neritina, todos ellos con frecuencias semejantes que oscilan entre 10,8 y 8,6 por ciento (fig. 1C, tabla III). También se han registrado algunos casos de epibiosis de tercer y cuarto grado, aunque éstos no han sido muy frecuentes.

Cabe señalar que el número de organismos que actúan como epibiontes de segundo grado es elevado (22), incluso mayor que la cantidad que actúa como epibiontes de primer grado en

los paneles mensuales.

A los efectos de graficar el grado de diversidad específica de epibiontes registrada sobre cada organismo-sustrato, se han seleccionado, por cuestiones de practicidad, los doce más importantes. De éstos, los valores más altos corresponden a cuatro organismos: Bugula neritina, Cryptosula pallasiana, Ciona intestinalis y Conopeum sp., con veintisiete hasta veintidós especies respectivamente (fig. 1D, tabla IV). Comparando este gráfico con aquél que registra la frecuencia con que los organismos actúan como sustrato, puede verse que son muy semejantes entre sí, lo que nos indica que la elección del organismo-sustrato es, en la generalidad de la comunidad, un fenómeno que se produce al azar y no existe en la mayor parte de los casos una especificidad establecida en la relación sustrato-epibionte. Este fenómeno también fue evidenciado durante los estudios realizados sobre paneles mensuales, aunque en forma menos clara.

En cuanto a los organismos que presentan una mínima diversidad específica de epibiontes, los mismos corresponden, en términos generales, a aquellas especies que se caracterizan ya sea por su pequeña talla (Zoothamnium/Vorticella, Pedicellina, Diatomeas, Cianofitas) o por estar poco representadas numéricamente (Serpulidae, Polydora sp., Scruparia ambigua, Brachydontes rodriguezi). En otros casos, esto puede deberse a la distribución vertical restringida que presentan algunas especies, como es el caso de Enteromorpha y varias rodofitas, o por estar presentes durante períodos breves.

#### Epibiontes registrados sobre cada organismo-sustrato

Dada la gran variedad de organismos que actúan como sustrato, se han seleccionado en este caso las quince especies más importantes, graficando la diversidad específica de epibiontes sobre cada una de ellas. A continuación se presenta un comentario general respecto de los procesos de epibiosis registrados sobre dichos organismos.

##### Bugula neritina (figura 2A, tabla V)

Ha resultado ser el organismo-sustrato más importante y

el que presenta la mayor diversidad de epibiontes, con un total de veintisiete especies. Estas características coinciden con lo observado en los paneles mensuales, en los cuales se ha registrado una diversidad de once epibiontes -número que puede considerarse elevado en el caso de dichos paneles- con una clara dominancia por parte de Zoothamnium/Vorticella (29,8 % de frecuencia) y Diatomeas (19,3 %). Estos dos epibiontes son pioneros en la colonización de paneles experimentales, capaces de fijarse sobre el organismo-sustrato desde las primeras etapas de desarrollo del mismo.

En los paneles acumulativos, no se observan dominancias muy marcadas en los epibiontes, ya que las frecuencias más elevadas se encuentran compartidas en forma bastante equitativa entre aproximadamente la mitad de los mismos, y la disminución se produce muy gradualmente hacia las frecuencias más bajas. Los más importantes han sido Zoothamnium/Vorticella, Corophium y Botryllus, con valores que van entre 12,2 y 8,9 por ciento y frecuencias absolutas comparativamente altas (37 a 27 respectivamente).

La distribución de los epibiontes sobre las colonias de Bugula neritina suele ser variable, dependiendo de la talla de los organismos y de sus mecanismos de adhesión. De esta forma, Zoothamnium/Vorticella se encuentran frecuentemente distribuidos a lo largo de toda la colonia, si bien la mayor densidad se registra en las ramificaciones y zonas erguidas, donde es menor la competencia espacial. La zona basal está generalmente dominada por epibiontes de tipo "rastrero", que suelen rodearla y a medida que se desarrollan pueden llegar a cubrirla totalmente, acarreando la muerte de los zooides. Esto ha sido observado con Conopeum, Cryptosula y Botryllus, que en ciertos casos aparecen tapizando totalmente las colonias de Bugula.

Cabe señalar que ciertos epibiontes como los foliculí- nidos, presentan una tendencia por fijarse en mayor densidad sobre las colonias más viejas o en zonas en las cuales los zooides han cumplido su ciclo biológico.

#### Cryptosula pallasiana (fig. 2B, tabla VI)

Este briozoo presenta un crecimiento más lento que Conopeum sp., por lo cual se establecen claras diferencias entre

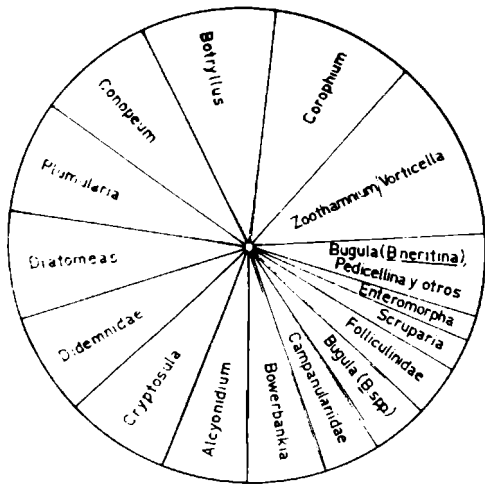
paneles mensuales y acumulativos en cuanto a su rol como organismo-sustrato y a la diversidad de epibiontes. En los paneles mensuales se registra una diversidad de cinco epibiontes, con frecuencias por lo general bajas, excepto para Folliculinidae; éstos constituyen los organismos dominantes y alcanzan una frecuencia de 57 por ciento, coincidiendo con su carácter de colonizadores iniciales de las comunidades incrustantes de la zona.

En los paneles acumulativos, se han registrado veinticuatro epibiontes, sin marcadas dominancias y con altas frecuencias en aproximadamente 50 por ciento de los casos. Los más importantes han resultado ser Bugula neritina, la misma Cryptosula y Corophium, con valores de 11,6 a 10,0 por ciento de frecuencia. Le siguen Botryllus, Conopeum y Folliculinidae (8,8 a 7,6 %), todos ellos con elevadas frecuencias absolutas.

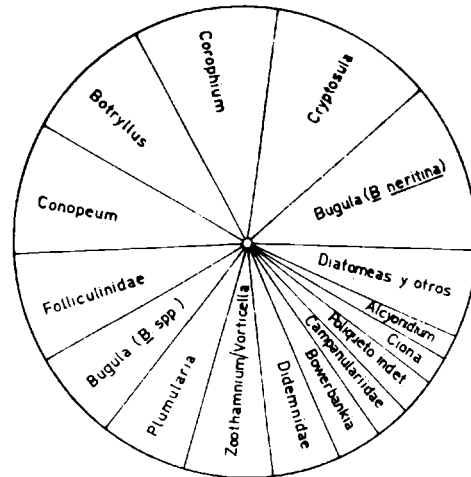
El hecho de que Cryptosula sea uno de los epibiontes importantes se debe a la falta de sustrato disponible para su asentamiento, por lo cual las colonias se unen por sus bases y toman el aspecto laminar o de pétalos descrito anteriormente. De la misma manera, puede producirse en muchos casos la unión con colonias de Conopeum. Este fenómeno particular conduce a una sobrevaloración de la importancia de Conopeum y Cryptosula como epibiontes, ya que la epibiosis que se observa en estos casos se produce por procesos secundarios y no a partir de los estadíos larvales de los organismos implicados. Sin embargo, debido a que al analizar las muestras las colonias ya habían sido desprendidas del panel, estos casos fueron incluidos en el cómputo general.

En ciertos casos, la fijación se produce sobre el dorso de la colonia, con consecuencias generalmente perjudiciales para el organismo-sustrato, pero esto no es lo más frecuente. Con respecto a Bugula neritina, se ha observado que al fijarse sobre Cryptosula, las estructuras de adhesión rodean la abertura del zooecio sin llegar a cubrirla.

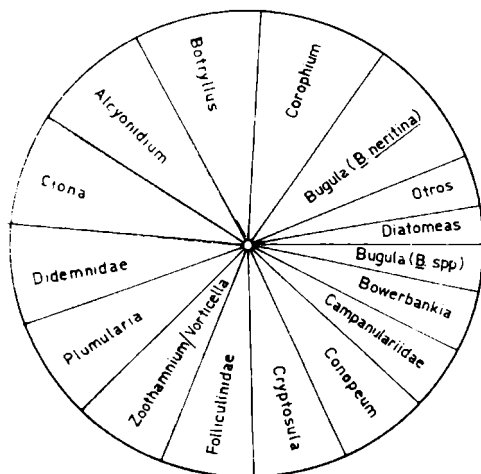
Cabe reiterar lo expresado oportunamente respecto de la necesidad de determinar, a través de estudios especiales, si la epibiosis se concentra sobre las colonias vivas o en porciones de las mismas en las cuales los zooides ya han cumplido su ciclo biológico.



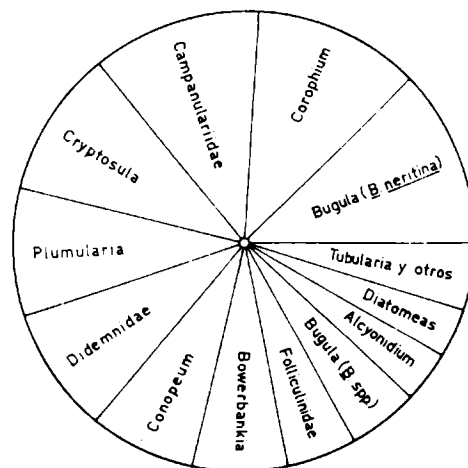
A-Epibiontes de Bugula neritina



B-Epibiontes de Cryptosula pallasiana



C-Epibiontes de Ciona intestinalis



D-Epibiontes de Botryllus schlosseri

**FIGURA 2** - Espectro y frecuencias de epibiosis sobre diferentes organismos sustrato

Ciona intestinalis (fig. 2C, tabla VII)

En esta especie, existe una estrecha vinculación entre la capacidad de constituirse como organismo-sustrato y la edad de los ejemplares, básicamente como resultado de los cambios que se producen en el tegumento del organismo a medida que transcurre su crecimiento.

Es posible detectar claras variaciones en el tegumento de estos tunicados desde su fijación hasta alcanzar el estado adulto. Durante este último estado, el tegumento de Ciona se hace más duro, rugoso y opaco y a medida que es colonizado por epibiontes, se producen alteraciones tendientes a promover nuevas fijaciones de los mismos. No se descarta la posibilidad de que se verifiquen fenómenos de tipo químico, que ejerzan cierto control sobre la fijación de epibiontes durante las etapas iniciales de desarrollo.

Lo recién expresado queda evidenciado en la diversidad observada en paneles mensuales y acumulativos. En los primeros, donde los ejemplares de Ciona no exceden los pocos centímetros de largo, la diversidad es de ocho epibiontes y todos ellos con baja frecuencia. En los paneles acumulativos, por el contrario, los ejemplares adquieren su talla máxima y la diversidad es de veintidós epibiontes con frecuencias elevadas en las tres cuartas partes de los casos. Debido a esto, no se observan dominantes evidentes y existe una graduación paulatina en los porcentajes de frecuencia.

Los epibiontes más importantes han resultado ser Bugula neritina, Corophium, Botryllus y Alcyonidium, con porcentajes que van entre 8,9 y 8,1. Cabe señalar que sigue en importancia la misma Ciona, con 7,7 por ciento y frecuencia absoluta similar a las anteriores, respondiendo este hecho a las características gregarias de la especie. Este organismo, por otra parte, a pesar de ser típicamente sésil, puede efectuar desplazamientos mínimos mediante un mecanismo de adhesión de su túnica, uniéndose a ejemplares vecinos. Esto hace que muchos casos de epibiosis intraespecífica sean en realidad el resultado de procesos secundarios y no se produzcan a partir del estado larval, aunque esta alternativa no se puede detectar a través de la observación de las muestras. Por este motivo, la participación de Ciona como epibionte en el sentido estricto debe ser, en es-

te caso, menor que lo que expresan los valores computados.

Por último, el desarrollo de una gran cantidad de epibiontes sobre esta especie es responsable de que con frecuencia se produzcan desprendimientos de los ejemplares antes de que los mismos alcancen a cumplir su ciclo biológico, debido al exceso de peso.

Botryllus schlosseri (fig. 2D, tabla VIII)

Esta especie presenta buenas condiciones como sustrato, de ahí que se registre en ella una diversidad de diecinueve diferentes epibiontes, la mitad aproximadamente con frecuencias elevadas. En los paneles mensuales, en cambio, se observan solamente nueve epibiontes y la dominancia está claramente compartida por Bugula neritina, Folliculinidae y Plumularia, con porcentajes de frecuencia que oscilan entre 25,0 y 17,9 por ciento. En los paneles acumulativos, no existe un marcado predominio y las frecuencias de los epibiontes siguen una suave graduación. Entre las especies más importantes, puede citarse a Bugula neritina, Corophium, Campanulariidae y Cryptosula, con valores que van entre 12,4 y 10,0 por ciento de frecuencia. Plumularia y Didemnidae también se han registrado con frecuencias importantes y porcentajes de 8,7 en ambos casos.

Cabe señalar que Zoothamnium/Vorticella ha estado presente como epibionte de Botryllus en una única oportunidad en los paneles acumulativos, estando totalmente ausente en los mensuales.

Conopeum sp. (fig. 3A, tabla IX)

Como ya ha sido mencionado oportunamente, esta especie es una de las más importantes como sustrato, tanto en paneles acumulativos como mensuales. Sin embargo, no siempre es posible determinar si los procesos de epibiosis se producen cuando la colonia está viva o a medida que los individuos cumplen su ciclo de vida, al igual que lo que ocurre con Cryptosula pallasiana.

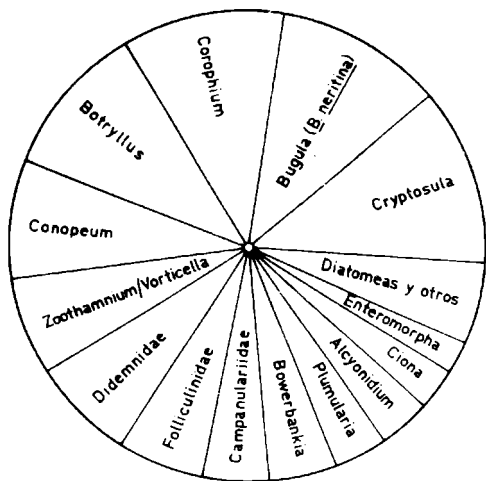
La diversidad de epibiontes ha resultado alta, pues se

registró un total de veintidós, con frecuencias significativas en más de la mitad de los casos. En los paneles mensuales, la diversidad ha sido comparativamente alta, habiéndose registrado catorce especies, con una clara dominancia por parte de Botryllus, Folliculinidae y Didemnidae (28,5 a 16,9 por ciento) y bajos porcentajes en todos los restantes. En los paneles acumulativos, en cambio, las frecuencias de los diferentes epibiontes son más homogéneas, sin que se evidencien dominancias muy marcadas. Los más importantes son Cryptosula, Bugula neritina, Corophium y Botryllus, con porcentajes entre 11,9 y 10,5.

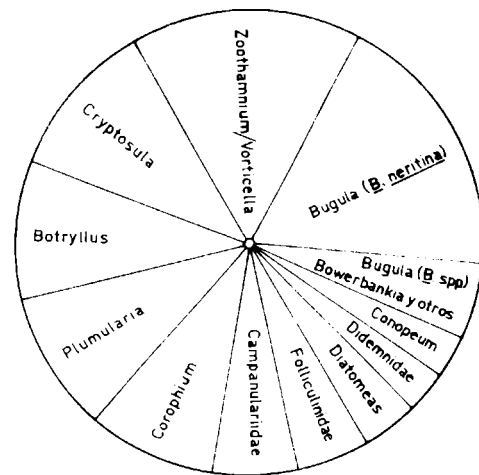
Cabe señalar que esta gran diversidad de epibiontes es consecuencia del tipo de crecimiento que presenta la especie, ya que en muchos casos, Conopeum puede cubrir totalmente los paneles, constituyéndose en sustrato obligado del resto de los componentes de la comunidad. Es frecuente registrar un caso particular de epibiosis que fuera discutido con referencia a Cryptosula pallasiana, en el cual dos colonias de Conopeum se unen por sus bases, beneficiándose ambos componentes ante la falta de espacio. Este fenómeno no se registra en los paneles mensuales, ya que en ellos no existen los problemas de presión espacial que se dan en los acumulativos. Por otra parte Cryptosula, que en los paneles acumulativos es el principal epibionte y que utiliza el mismo mecanismo, se registra en una sola oportunidad en los mensuales. Esto se debe al hecho de que su crecimiento retardado hace que no se desarrolle en la misma medida que Conopeum en estos paneles, como ya fue expuesto anteriormente.

Debe mencionarse que también existen casos de fijación de Conopeum y Cryptosula sobre el dorso de las colonias, pero esto se da muy ocasionalmente.

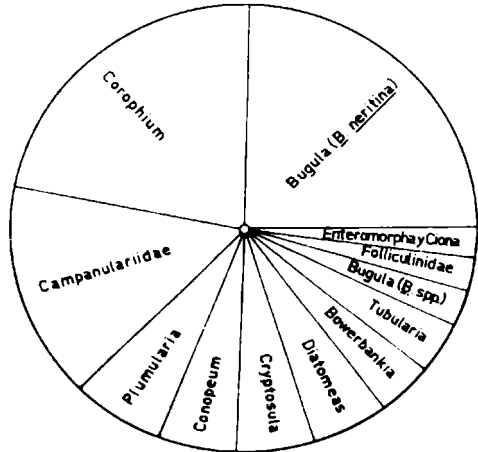
En cuanto a la forma de fijación de los epibiontes de Conopeum, se ha observado que en el caso de los foliculínidos, es frecuente que dichos organismos se agrupen en las áreas triangulares que se observan en los ángulos de los zooecios y menos frecuentemente sobre el resto de la pared zooecial o sobre el área membranosa. Esto aparentemente beneficiaría en cierta medida al organismo-sustrato, al no interferir con la actividad de los pólipos.



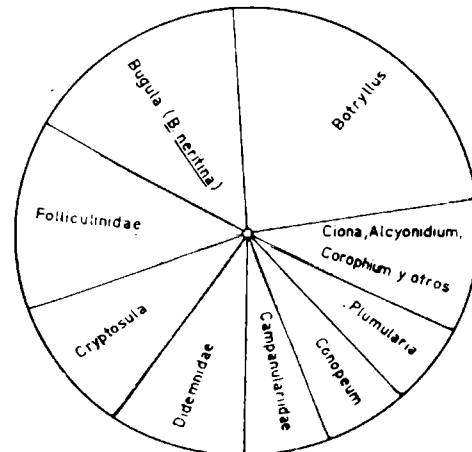
A- Epibiontes de Conopeum sp.



B- Epibiontes de Alcyonidium polyourum



C- Epibiontes de Didemniidae



D- Epibiontes de Balanus amphitrite

**FIGURA 3** - Espectro y frecuencias de epibiosis sobre diferentes organismos sustrato.

Alcyonidium polyoum (fig. 3B, tabla X)

La participación directa de esta especie como sustrato es notablemente superior en los paneles acumulativos (6,2 % de frecuencia) con respecto a lo observado en los mensuales (aproximadamente 0,5 % de frecuencia). Esto se debe básicamente a que este briozoo presenta un crecimiento relativamente lento y no alcanza a cubrir grandes superficies en las comunidades de treinta días de vida. Sobre esta especie se han registrado quince epibiontes, con dos dominantes constituidos por Bugula neritina y Zoothamnium/Vorticella, que se encuentran en 18,6 y 15,7 por ciento de frecuencia respectivamente.

Los epibiontes de tipo erguido no producen por lo general perjuicios al organismo-sustrato, pero aquéllos de tipo incrustante que requieren amplias superficies de asentamiento como Cryptosula y Botryllus pueden bloquear a los zooides de Alcyonidium, produciendo la destrucción de los sectores sobre los que se fijan.

Didemnidae (fig. 3C, tabla XI)

Los epibiontes dominantes de este tunicado son Bugula neritina, Corophium cf. insidiosum y Campanulariidae, con 24,7 a 15,6 por ciento de frecuencia. Los diez epibiontes restantes se registran con frecuencias más bajas.

Con respecto a los paneles mensuales, la diferencia fundamental está dada por un aumento en la diversidad específica y ciertas variaciones en la dominancia. Por ejemplo, Plumularia setacea, que en los acumulativos se encuentra presente como epibionte en un 6,5 por ciento, en los mensuales aparece como dominante, con 33,3 por ciento de frecuencia, aunque con baja frecuencia absoluta.

Las relaciones observadas entre Botryllus y Didemnidae no han respondido a verdaderos casos de epibiosis, sino más bien a sobreposiciones como consecuencia de la competencia espacial entre ambos tunicados.

Es interesante señalar que durante el presente estudio, al igual que en el realizado sobre paneles mensuales, ha estado totalmente ausente como epibionte Zoothamnium/Vor-

ticella, probablemente debido a la consistencia gelatinosa que presentan los Didemnidae.

Balanus amphitrite (fig. 3D, tabla XII)

En esta especie, se nota un leve aumento de la diversidad de epibiontes con respecto a los paneles mensuales. De los trece rubros identificados, los tres principales han sido Botryllus, Bugula neritina y Folliculinidae, con porcentajes de frecuencia que van entre 23,5 y 13,7. En términos generales, puede decirse que el panorama presenta semejanzas con lo observado en paneles mensuales. La baja frecuencia con que aparece Balanus amphitrite como epibionte sobre sí mismo, está indicando que las poblaciones de esta especie han sido poco densas durante el período de ensayo. Esta situación es diferente a la que puede observarse en el puerto de Mar del Plata, donde Balanus amphitrite suele actuar muy frecuentemente como epibionte de su misma especie.

En los paneles acumulativos, se detecta claramente la acción perjudicial que ejercen ciertos epibiontes como Cryptosula, Conopeum y Botryllus, que al desarrollarse llegan a bloquear las aberturas de los ejemplares o a cubrirlos totalmente, causándoles la muerte.

Plumularia setacea (fig. 4A, tabla XIII)

En los paneles acumulativos, se han registrado ocho epibiontes sobre esta especie, lo cual representa uno menos que lo observado en paneles mensuales. Esto puede deberse al crecimiento acelerado de estos hidrozooos, que les permite alcanzar grandes tallas en comunidades de treinta días, como ya ha sido expresado anteriormente.

El epibionte principal resultó ser Zoothamnium/Vorticella, con 58,3 por ciento de frecuencia, lo cual confirma lo observado en cuanto a la predominancia de este rubro en los paneles mensuales (50 %).

Si bien no son considerados como epibiontes, cabe mencionar que los anfípodos caprelidos Caprella penantis y Caprella equilibra aparecen siempre asociados con Plumularia, permaneciendo sujetos a las ramificaciones de las colonias durante gran parte de su ciclo vital.

El epibionte que sigue en importancia ha sido Cryptosula pallasiana, que suele colonizar la parte basal de las colonias, al igual que el resto de los epibiontes de mayor talla.

Bugula spp. (fig. 4B, tabla XIV)

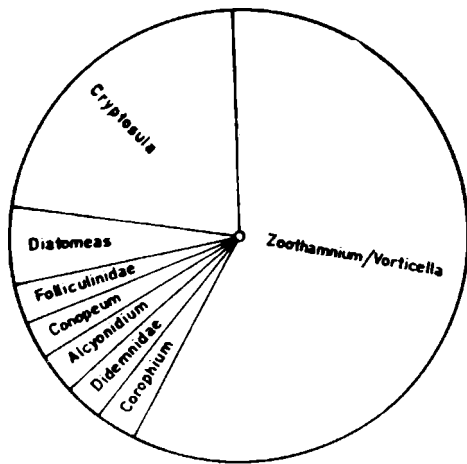
Bajo este único rubro se incluyen Bugula stolonifera y Bugula flabellata, las que han sido consideradas en conjunto por una cuestión de orden práctico.

Dado que las colonias de estas especies son más pequeñas y delicadas que las de Bugula neritina, la dominancia en la epibiosis está dada por organismos de talla reducida, como es el caso de Zoothamnium/Vorticella, mientras que los nueve organismos restantes se encuentran en muy baja frecuencia, y nunca llegan a alcanzar gran desarrollo.

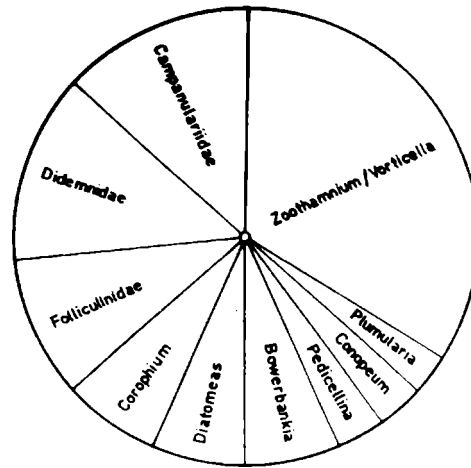
Debe también tenerse en cuenta que tanto Bugula stolonifera como Bugula flabellata están dotadas de numerosas avicularias, elementos de los que carece Bugula neritina.

Estudios realizados sobre la función de las avicularias en el género Bugula han demostrado que las mismas son sumamente eficaces en el control de la fijación por parte de ciertos organismos, principalmente anfípodos tubícolas, como Corophium insidiosum y Jassa falcata (Kaufmann, 1971). Los ejemplares de mayor tamaño son capturados por las sedas de sus apéndices y logran escapar después de debatirse durante dos o tres minutos; ocasionalmente, algún ejemplar es capturado por el segmento terminal de la antena y retenido por la avicularia por períodos de hasta treinta y siete horas. Por lo tanto, la colonia es capaz de controlar, a través de la acción de sus avicularias, la fijación de estos anfípodos, que pueden causar serios daños al cubrirla con sus tubos. Esta acción de retener a los ejemplares que abandonan sus tubos no los obliga a abandonar la colonia, pero sí reduce considerablemente el tiempo disponible para la construcción de nuevos tubos.

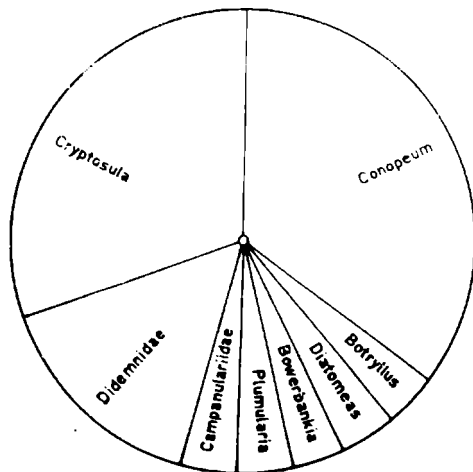
Por otra parte, la acción de "cabeceo" de las avicularias previene la fijación de epibiontes en la zona de la colonia comprendida dentro de su radio de acción. Esto limita el área para la fijación de epibiontes a los espacios que están fuera



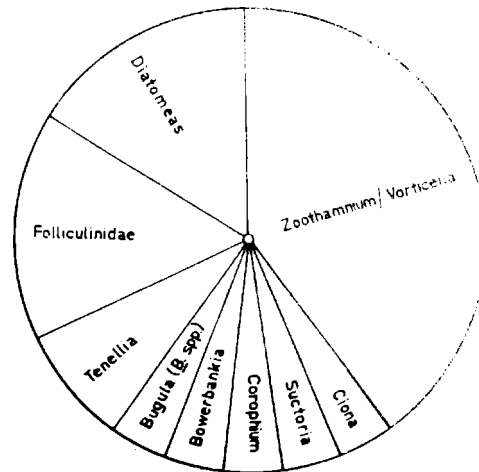
A - Epibiontes de *Plumularia setacea*



B - Epibiontes de *Bugula* spp.



C - Epibiontes de *Corophium* sp.



D - Epibiontes de Campanulariidae

**FIGURA 4** - Espectro y frecuencias de epibiosis sobre diferentes organismos sustrato.

del radio de cabeceo de dos avicularias consecutivas.

Todo esto coincide con lo observado en el presente estudio, pues como ya fuera expresado, las especies de Bugula que poseen avicularias presentan menor cantidad de epibiontes y por lo general los mismos son de muy pequeña talla. Bugula neritina, por el contrario, es uno de los organismos con mayor cantidad de epibiontes, registrándose incluso una gran cantidad de Corophium, mientras que en Bugula spp. sólo se registran dos casos.

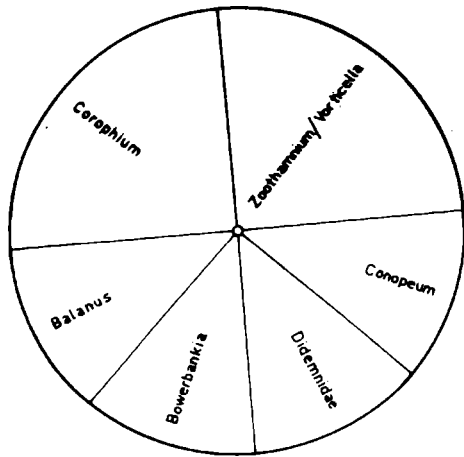
La comparación de estos datos con los obtenidos en paneles mensuales es de relativa validez, ya que en esa oportunidad se consideró bajo Bugula sp. exclusivamente a B. stolonifera, mientras que B. flabellata recién hace su aparición cuando la comunidad alcanza un estado de mayor desarrollo. Sin embargo existen ciertas semejanzas, especialmente con referencia a los epibiontes dominantes, que en los paneles mensuales resultaron ser Zoothamnium/Vorticella y Folliculinidae, ambos de pequeña talla.

Cabe mencionar que los organismos que son de mayor tamaño, como Didemnidae y Campanulariidae, presentan colonias poco desarrolladas.

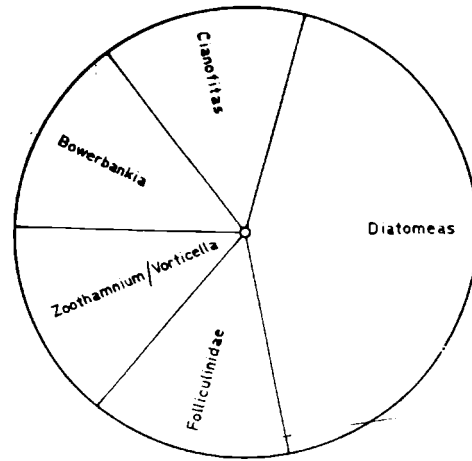
Corophium cf. insidiosum (fig. 4C, tabla XV)

Como ya fuera expresado anteriormente, en este caso se considera exclusivamente la presencia del habitáculo y no del organismo en sí.

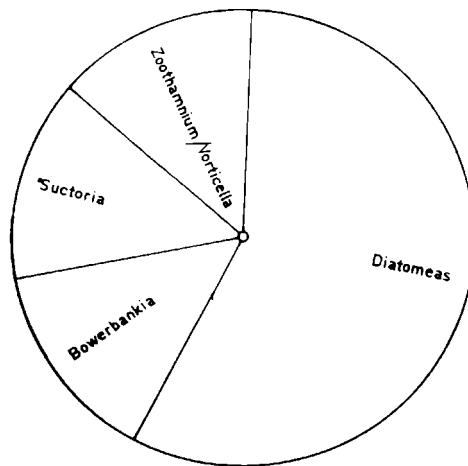
En los paneles acumulativos, ha aumentado notablemente la participación de Corophium como sustrato, ya que en los mensuales aparecía con una frecuencia menor, del 0,6 por ciento aproximadamente, motivo por el cual no fue analizado en dicha oportunidad. En este caso lo hace con un porcentaje de frecuencia del 1,6 por ciento y con una diversidad de ocho epibiontes, de los cuales los dominantes son Conopeum sp. y Cryptosula pallasiana, con 34,0 y 30,8 por ciento de frecuencia. Ambas especies suelen colonizar los tubos de Corophium cuando los mismos se encuentran en forma densa, cubriéndolos a manera de tapices. Este fenómeno en muchos casos tiene consecuencias negativas para los anfípodos, los que se ven obligados a abandonar sus habitáculos y construir nuevos tubos en otras zonas del panel ex-



A- Epibiontes de *Tubularia* sp.



B- Epibiontes de *Bowerbankia gracilis*.



C- Epibiontes de *Enteromorpha intestinalis*.

**FIGURA 5** - Espectro y frecuencias de epibiosis sobre diferentes organismos sustrato.

perimental. También se da el caso de que los ejemplares aprovechan los tubos abandonados de otros individuos.

Los restantes epibiontes registrados aparecen en bajas frecuencias.

#### Campanulariidae (fig. 4D, tabla XVI)

Sobre estos hidrozooos se han registrado nueve organismos epibiontes. De ellos, el más importante ha resultado ser Zoothamnium/Vorticella, con 40 por ciento de frecuencia, seguido por Diatomeas y Folliculinidae, ambos con porcentajes de frecuencia de 16,0; el resto de los epibiontes presentan bajas proporciones.

Con respecto a lo observado en paneles mensuales, el número de epibiontes de ha duplicado aproximadamente y aparecen especies no registradas anteriormente, como es el caso de Zoothamnium/Vorticella y Diatomeas, con lo cual se obtiene un panorama de epibiosis semejante al de otras áreas, tales como el puerto de Mar del Plata.

Las diferencias observadas entre los epibiontes de paneles mensuales y acumulativos puede deberse a que en los primeros la frecuencia total de epibiontes ha sido muy baja, por lo cual la muestra analizada en esa oportunidad puede ser considerada como poco representativa.

Al igual que lo registrado en la balsa experimental del puerto de Mar del Plata, vuelve a confirmarse la estrecha relación existente entre estos hidrozooos y el nudibranquio Tenebrio (=Eubranchus) pallida.

Debido a la fragilidad de las colonias, los epibiontes más pequeños y delicados logran fijarse a todo lo largo de la colonia, mientras que las especies de mayor talla suelen hacerlo sobre la parte basal del hidrocaulo o sobre la red de hidrorrizas.

#### Tubularia sp. (fig. 5A, tabla XVII)

Presenta una diversidad de seis epibiontes, siendo los más importantes Zoothamnium/Vorticella y tubos de Corophium, cada uno con un porcentaje de frecuencia de 25. El resto co-

corresponde a Balanus, Bowerbankia, Didemnidae y Conopeum, cada uno con 12,5 por ciento, si bien en todos los casos la frecuencia absoluta es mínima.

Cabe señalar en este caso que la diversidad específica ha resultado menor a la observada en los paneles mensuales, donde se registran ocho epibiontes, los que coinciden con los anteriormente citados y a los que se agregan Plumularia y Folliculinidae.

Esta diferencia entre ambos tipos de panel puede deberse a que Tubularia es una especie de crecimiento rápido que durante la estación cálida puede cumplir su ciclo biológico en un mes, motivo por el cual no se registran diferencias notables entre los casos de epibiosis de paneles mensuales y acumulativos. Por otra parte, esta especie ha estado muy poco representada en los paneles acumulativos y por lo general ha presentado muy poca epibiosis.

#### Bowerbankia gracilis (fig. 5B, tabla XVIII)

Sigue a la especie anteriormente citada en cuanto a la diversidad de epibiontes, habiéndose registrado cinco. De ellos, las diatomeas están presentes en aproximadamente un 50 por ciento de frecuencia, mientras que el resto corresponde a epibiontes de talla reducida y estructura delicada, lo que posibilita su fijación sobre los pequeños zooides de este briozoo. Todos los epibiontes están presentes en porcentajes semejantes y con frecuencias absolutas muy bajas. Entre ellos se encuentra también la misma Bowerbankia, mecanismo a través del cual las colonias de esta especie se unen y compactan, llegando en algunos casos a constituirse en densos tapices.

#### Enteromorpha intestinalis (fig. 5C, tabla XIX)

Es la especie que presenta menor diversidad en su epibiosis, coincidiendo con lo observado en los paneles mensuales. Son varios los factores que condicionan esta situación. Por una parte, se trata de una especie que restringe su distribución vertical a los niveles superiores de la balsa experimental (panel de línea y porción superior del primero de carena). Su ritmo de crecimiento acelerado, por otra parte, no favorece

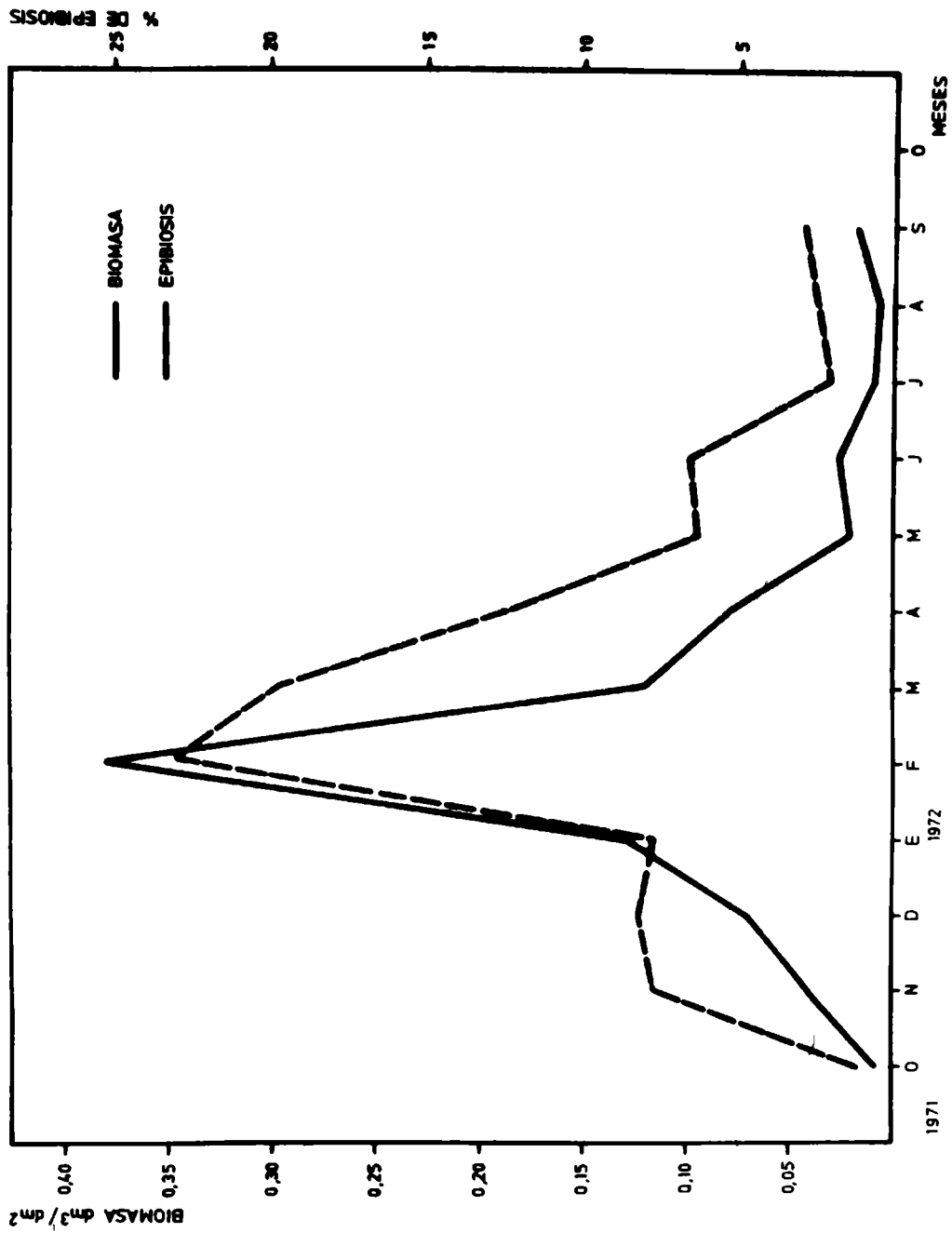


FIGURA 6 - Variación de la biomasa y del porcentaje de epibiosis en paneles mensuales.

el asentamiento de otras especies, y por último, la superficie lisa y carente de anfractuosidades de su talo exige ciertas adaptaciones por parte de los epibiontes.

### Los procesos de epibiosis en relación con la evolución de la comunidad

Durante la realización de los estudios sobre paneles mensuales quedó claramente evidenciada la relación que existe entre los procesos de epibiosis y el estado de desarrollo de la comunidad, pudiendo considerarse que estos procesos son buenos indicadores del grado de evolución de las comunidades incrustantes (Bastida, 1971; Bastida et al., 1974b).

Como ya ha sido mencionado, los casos de epibiosis registrados en los paneles acumulativos fueron notoriamente más numerosos que los computados sobre paneles mensuales. Este hecho se debe fundamentalmente a que en los paneles acumulativos la comunidad puede alcanzar los estados más avanzados de desarrollo, durante los cuales la competencia espacial se hace extrema y los organismos, a través de fenómenos de epibiosis, tratan de obtener el espacio vital para poder desarrollarse. A su vez, al producirse un aumento en la diversidad específica, se incrementa el número de posibles relaciones entre organismos-sustrato y epibiontes.

A los efectos de corroborar la relación existente entre los procesos de epibiosis y el estado de desarrollo de la comunidad, se graficaron para paneles mensuales y acumulativos respectivamente, los valores de biomasa (volumen/superficie), juntamente con el porcentaje de epibiosis. Este último valor ha sido expresado como el porcentaje de casos de epibiosis registrados en un mes sobre el número total de casos computados a lo largo del ensayo, tanto para la serie de paneles acumulativos como para los mensuales.

En el gráfico correspondiente a los paneles mensuales (fig. 6), se nota una correlación entre el aumento de la biomasa y el incremento del porcentaje de epibiosis, coincidiendo en el mes de febrero los valores más altos de ambos fenómenos. A partir de ese mes los valores de biomasa descienden bruscamente, paralelamente con un descenso semejante en el porcentaje de epibiosis.

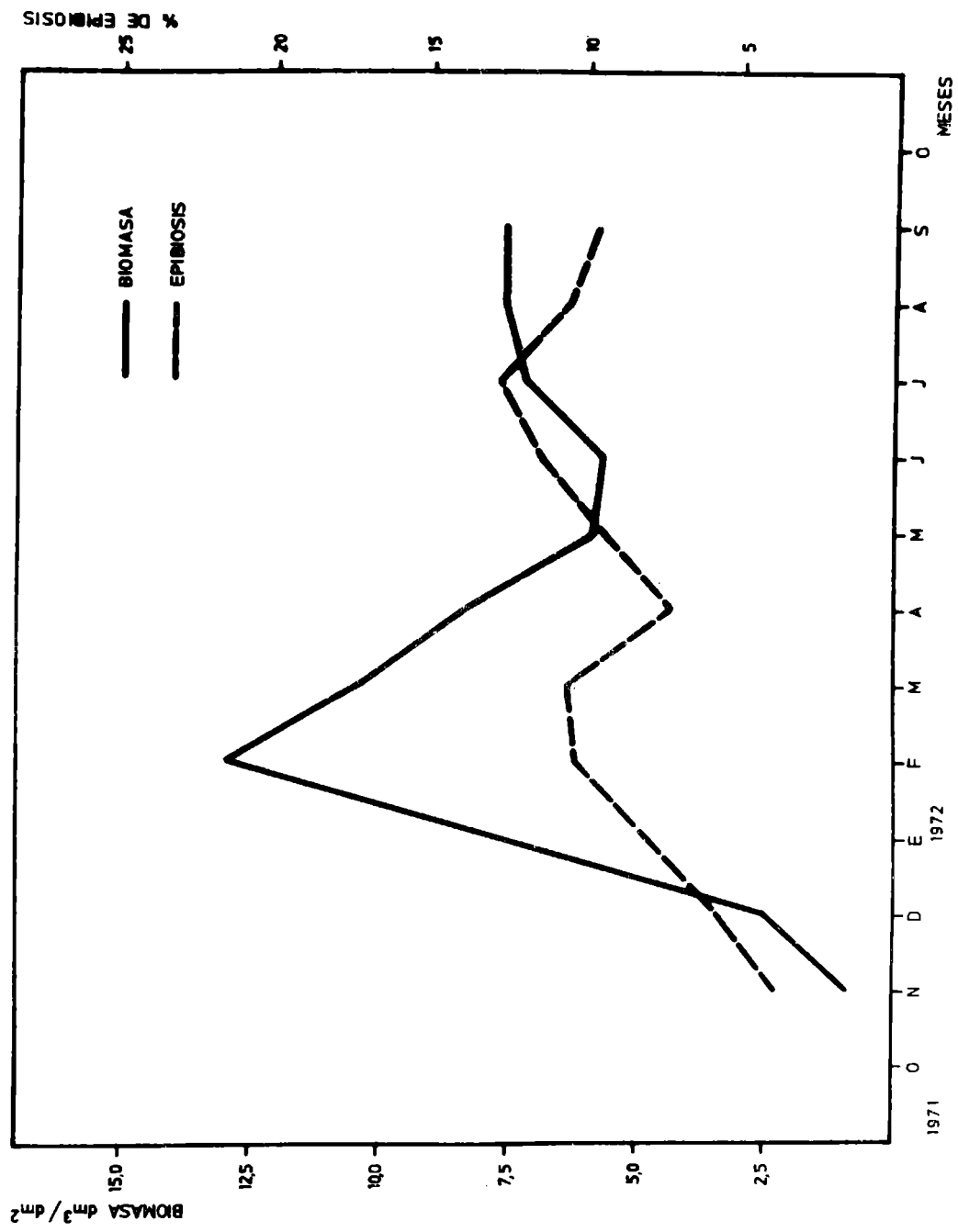


FIGURA 7 - Variación de la biomasa y del porcentaje de epibiosis en paneles acumulativos.

En los paneles acumulativos (fig. 7), puede observarse que durante los primeros meses, al producirse la paulatina evolución de la comunidad y un incremento en los valores de biomasa, hay un aumento en el porcentaje de epibiosis. Sin embargo, analizando en forma integral ambas curvas, se deduce que no existe una estrecha vinculación entre los dos factores y los valores más altos de porcentaje de epibiosis no coinciden con el pico de máxima biomasa. Esto estaría indicando que los fenómenos de epibiosis están influenciados en alguna medida por la biomasa exclusivamente durante las primeras etapas de desarrollo de la comunidad, pero que una vez que la misma alcanza cierto grado de complejidad, dichos procesos están regulados por mecanismos internos de la comunidad.

Este comportamiento diferente entre la serie de paneles mensuales y acumulativos ha quedado expresado a través de otras relaciones. Por ejemplo, con respecto a la temperatura, existe una correlación directa entre este factor y los valores de biomasa en los paneles mensuales. En los paneles acumulativos la temperatura influye sobre la biomasa y los estados de desarrollo solamente en las primeras etapas sucesionales, mientras que en las etapas más avanzadas las variaciones responden a la dinámica interna de la comunidad, independientemente de las fluctuaciones de temperatura (Bastida et al., 1977).

---

#### BIBLIOGRAFIA

---

- Bastida, R., 1970.- Las incrustaciones biológicas de las costas argentinas. La fijación mensual en el puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. LEMIT-Anales, 4-1970: 1-53.
- Bastida, R., 1971.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. Rev. Mus. Arg. Cs. Nat. "B. Rivadavia", Hidrobiol., III (2): 203-285.
- Bastida, R. y Torti, M., 1971.- Estudio preliminar sobre las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. LEMIT-Anales, 3-1971: 47-75.

- Bastida, R., Spivak, E., L'Hoste, S. y Adabbo, H., 1974 a.-  
Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. I. La  
fijación sobre paneles mensuales, período 1971/72. LEMIT-  
Anales, 3-1974: 94-165.
- Bastida, R., L'Hoste, S., Spivak, E. y Adabbo, H., 1974 b.-  
Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. II. Es-  
tudio de los procesos de epibiosis registrados sobre pane-  
les mensuales. LEMIT-Anales, 3-1974: 167-195.
- Bastida, R., Trivi de Mandri, M., Lichtscheim de Bastida, V.  
y Stupak, M., 1977.- Aspectos ecológicos de las comunidades  
incrustantes (fouling) del puerto de Mar del Plata, período  
1973/74. CIDEPINT-ANALES, 1977: 119-185.
- Bastida, R. y Lichtscheim de Bastida, V., 1978.- Las incrus-  
taciones biológicas de Puerto Belgrano. IV. La fijación  
sobre paneles acumulativos, período 1971/1972. No publica-  
do.
- Kaufmann, K., 1971.- The form and functions of the avicularia  
of Bugula (Phylum Ectoprocta). Postilla, 151: 1-26.

TABLA I. FRECUENCIA CON QUE LOS ORGANISMOS ACTUAN COMO SUSTRATO

	F	%
Bugula ( <u>B. neritina</u> ).....	304	18,5
Cryptosula.....	249	15,2
Ciona.....	248	15,1
Botryllus.....	241	14,7
Conopeum.....	219	13,3
Alcyonidium.....	102	6,2
Didemnidae.....	77	4,7
Balanus.....	51	3,1
Plumularia.....	36	2,2
Bugula ( <u>B. spp.</u> ).....	30	1,8
Corophium.....	26	1,6
Campanulariidae.....	25	1,5
Tubularia.....	8	0,5
Bowerbankia.....	7	0,4
Enteromorpha.....	7	0,4
Crisia.....	2	0,1
Brachydontes.....	2	0,1
Polydora.....	2	0,1
Rodofitas varias.....	2	0,1
Cianofitas.....	1	0,06
Diatomeas.....	1	0,06
Serpulidae.....	1	0,06
Zoothamnium/Vorticella.....	1	0,06
Scruparia.....	1	0,06
Pedicellina.....	1	0,06

TABLA II. FRECUENCIA CON QUE LOS ORGANISMOS ACTUAN  
COMO EPIBIONTES

	F	%
Corophium.....	162	9,8
Bugula ( <u>B. neritina</u> ).....	156	9,5
Cryptosula.....	152	9,2
Zoothamnium/Vorticella.....	149	9,1
Conopeum.....	119	7,2
Botryllus.....	117	7,1
Didemnidae.....	104	6,3
Plumularia.....	104	6,3
Folliculinidae.....	95	5,8
Campanulariidae.....	93	5,7
Diatomeas.....	74	4,5
Bowerbankia.....	73	4,4
Alcyonidium.....	61	3,7
Bugula ( <u>B. spp.</u> ).....	54	3,3
Ciona.....	41	2,5
Enteromorpha.....	11	0,7
Tubularia.....	11	0,7
Foraminíferos.....	9	0,6
Pedicellina.....	9	0,6
Balanus.....	8	0,5
Scruparia.....	7	0,4
Poliqueto indet.....	7	0,4
Rodofitas varias.....	5	0,3
Crisia.....	4	0,2
Suctoria.....	4	0,2
Syllis.....	3	0,2
Serpulidae.....	3	0,2
Brachydontes.....	2	0,1
Tenellia.....	2	0,1
Cianofitas.....	2	0,1
Polydora.....	1	0,06
Larva Chironomidae.....	1	0,06
Pododesmus.....	1	0,06

TABLA III. FRECUENCIA CON QUE LOS ORGANISMOS ACTUAN  
COMO EPIBIONTES DE SEGUNDO GRADO

	F	%
Zoothamnium/Vorticella.....	141	31,0
Diatomeas.....	49	10,8
Corophium.....	46	10,1
Folliculinidae.....	45	9,9
Bugula ( <u>B. neritina</u> ).....	39	8,6
Cryptosula.....	21	4,6
Campanulariidae.....	17	3,7
Plumularia.....	17	3,7
Conopeum.....	15	3,3
Didemnidae.....	13	2,9
Botryllus.....	12	2,6
Bowerbankia.....	12	2,6
Alcyonidium.....	7	1,5
Bugula ( <u>B. spp.</u> ).....	5	1,1
Suctorina.....	3	0,7
Scruparia.....	3	0,7
Foraminíferos.....	2	0,4
Ciona.....	2	0,4
Tenellia.....	2	0,4
Cianofitas.....	1	0,2
Crisia.....	1	0,2
Enteromorpha.....	1	0,2
Pedicellina.....	1	0,2

TABLA IV. DIVERSIDAD ESPECIFICA DE EPIBIONTES REGISTRADOS  
SOBRE CADA ORGANISMO SUSTRATO

	F	%
Bugula ( <u>B. neritina</u> ).....	27	12,4
Cryptosula.....	24	11,0
Ciona.....	22	10,1
Coropeum.....	22	10,1
Botryllus.....	19	8,7
Aleyonidium.....	15	6,9
Didemnidae.....	13	6,0
Halanus.....	13	6,0
Bugula ( <u>B. spp.</u> ).....	10	4,6
Campanulariidae.....	9	4,1
Plumularia.....	8	3,7
Corophium.....	8	3,7
Tubularia.....	6	2,8
Bowerbankia.....	5	2,3
Enteromorpha.....	4	1,8
Rodofitas varias.....	2	0,9
Brachydontes.....	2	0,9
Crisia.....	2	0,9
Cianofitas.....	1	0,5
Diatomeas.....	1	0,5
Serpulidae.....	1	0,5
Zoothamnium/Vorticella.....	1	0,5
Scruparia.....	1	0,5
Pedicellina.....	1	0,5
Polydora.....	1	0,5

TABLA V. EPIBIONTES DE BUGULA NERITINA

	F	%
Zoothamnium/Vorticella.....	37	12,2
Cerophium.....	29	9,5
Botryllus.....	27	8,9
Conopeum.....	24	7,9
Plumularia.....	23	7,6
Diatomeas.....	22	7,2
Didemnidae.....	21	6,9
Cryptosula.....	21	6,9
Alcyonidium.....	18	5,9
Bowerbankia.....	16	5,3
Campanulariidae.....	12	4,0
Bugula ( <u>B. spp.</u> ).....	12	4,0
Folliculinidae.....	11	3,6
Scruparia.....	7	2,3
Enteromorpha.....	5	1,6
Bugula ( <u>B. neritina</u> ).....	4	1,3
Pedicellina.....	3	1,0
Crisia.....	2	0,7
Ciona.....	2	0,7
Rodofitas varias.....	2	0,7
Cianofitas.....	1	0,3
Serpulidae.....	1	0,3
Brachydontes.....	1	0,3
Poliqueto indet. ....	1	0,3
Suctoria.....	1	0,3

TABLA VI. EPIBIONTES DE CRYPTOSULA FALLASIANA

	F	%
Bugula ( <u>B. neritina</u> ).....	29	11,6
Cryptosula.....	28	11,2
Corophium.....	25	10,0
Botryllus.....	22	8,8
Conopeum.....	22	8,8
Folliculinidae.....	19	7,6
Bugula ( <u>B. spp</u> ).....	15	6,0
Plumularia.....	15	6,0
Zoothamnium/Vorticella.....	15	6,0
Didemnidae.....	12	4,8
Bowerbankia.....	8	3,2
Campanulariidae.....	6	2,4
Poliqueto indet. ....	6	2,4
Ciona.....	5	2,0
Alcyonidium.....	4	1,6
Syllis.....	3	1,2
Diatomeas.....	3	1,2
Balanus.....	2	0,8
Foraminíferos.....	2	0,8
Tubularia.....	2	0,8
Pedicellina.....	2	0,8
Serpulidae.....	2	0,8
Rodofita indet. ....	1	0,4
Crisia.....	1	0,4

TABLA VII. EPIBIONTES DE CIONA INTESTINALIS

	F	%
Bugula ( <u>B. neritina</u> ).....	22	8,9
Corophium.....	22	8,9
Botryllus.....	21	8,5
Alcyonidium.....	20	8,1
Ciona.....	19	7,7
Didemnidae.....	17	6,8
Plumularia.....	17	6,8
Zoothamnium/Vorticella.....	16	6,4
Folliculinidae.....	16	6,4
Cryptosula.....	16	6,4
Conopum.....	15	6,0
Campanulariidae.....	11	4,4
Bowerbankia.....	11	4,4
Bugula ( <u>B. spp.</u> ).....	8	3,2
Diatomeas.....	7	2,8
Foraminíferos.....	5	1,2
Balanus.....	2	0,8
Tubularia.....	1	0,4
Larva Chironomidae.....	1	0,4
Brachydontes.....	1	0,4
Polydora.....	1	0,4
Suctorina.....	1	0,4

TABLA VIII. EPIBIONTES DE BOTRYLLUS SCHLOSSERI

	F	%
Bugula ( <u>B. neritina</u> ).....	30	12,4
Corophium.....	28	11,6
Campanulariidae.....	28	11,6
Cryptosula.....	24	10,0
Plumularia.....	21	8,7
Didemnidae.....	21	8,7
Conopeum.....	18	7,5
Bowerbankia.....	16	6,6
Folliculinidae.....	12	5,0
Bugula ( <u>B. spp.</u> ).....	12	5,0
Alcyonidium.....	9	3,7
Diatomeas.....	9	3,7
Tubularia.....	4	1,7
Ciona.....	3	1,2
Pedicellina.....	2	0,8
Zoothamnium/Vorticella.....	1	0,4
Crisia.....	1	0,4
Botryllus.....	1	0,4
Polysiphonia.....	1	0,4

TABLA IX. EPIBIONTES DE CONOPEUM sp.

	F	%
Cryptosula.....	26	11,9
Bugula ( <u>B. neritina</u> ).....	25	11,4
Corophium.....	24	11,9
Botryllus.....	23	10,5
Conopeum.....	18	8,2
Zoothamnium/Vorticella.....	15	6,8
Didemnidae.....	15	6,8
Folliculinidae.....	13	5,9
Campanulariidae.....	10	4,6
Bowerbankia.....	10	4,6
Plumularia.....	8	3,6
Alcyonidium.....	8	3,6
Ciona.....	6	2,7
Enteromorpha.....	5	2,3
Diatomeas.....	4	1,8
Balanus.....	2	0,9
Foraminíferos.....	2	0,9
Ceramium.....	1	0,5
Bugula ( <u>B. sp.</u> ).....	1	0,5
Pododesmus.....	1	0,5
Tubularia.....	1	0,5
Pedicellina.....	1	0,5

TABLA X. EPIBIONTES DE *ALCYONIDIUM POLYOUM*

	F	%
Bugula ( <i>B. neritina</i> ).....	19	18,6
Zoothamnium/Vorticella.....	16	15,7
Cryptosula.....	11	10,8
Botryllus.....	10	9,8
Plumularia.....	10	9,8
Corophium.....	9	8,8
Campanulariidae.....	6	5,9
Folliculinidae.....	5	4,9
Diatomeas.....	4	3,9
Didemnidae.....	3	2,9
Conopeum.....	3	2,9
Bugula ( <i>B. spp.</i> ).....	2	2,0
Bowerbankia.....	2	2,0
Ciona.....	1	1,0
Foraminíferos.....	1	1,0

TABLA XI. EPIBIONTES DE *DIDEMNIDAE*

	F	%
Bugula ( <i>B. neritina</i> ).....	19	24,7
Corophium.....	17	22,1
Campanulariidae.....	12	15,6
Plumularia.....	5	6,5
Conopeum.....	4	5,2
Cryptosula.....	4	5,2
Diatomeas.....	4	5,2
Bowerbankia.....	3	3,9
Tubularia.....	3	3,9
Bugula ( <i>B. spp.</i> ).....	2	2,6
Folliculinidae.....	2	2,6
Ciona.....	1	1,3
Enteromorpha.....	1	1,3

TABLA XII. EPIBIONTES DE BALANUS AMPHITRITE

	F	%
Botryllus.....	12	23,5
Bugula ( <u>B. neritina</u> ).....	8	15,7
Folliculinidae.....	7	13,7
Cryptosula.....	5	9,8
Didemnidae.....	5	9,8
Campanulariidae.....	3	5,9
Conopeum.....	3	5,9
Plumularia.....	3	5,9
Alcyonidium.....	1	2,0
Balanus.....	1	2,0
Bugula ( <u>B. spp.</u> ).....	1	2,0
Ciona.....	1	2,0
Corophium.....	1	2,0

TABLA XIII. EPIBIONTES DE PLUMULARIA SETACEA

	F	%
Zoothamnium/Vorticella.....	21	58,3
Cryptosula.....	8	22,2
Diatomeas.....	2	5,6
Corophium.....	1	2,8
Didemnidae.....	1	2,8
Alcyonidium.....	1	2,8
Conopeum.....	1	2,8
Folliculinidae.....	1	2,8

TABLA XIV. EPIBIONTES DE BUGULA spp.

	F	%
Zoothamnium/Vorticella.....	10	33,3
Campanulariidae.....	4	13,3
Didemnidae.....	4	13,3
Folliculinidae.....	3	10,0
Corophium.....	2	6,7
Diatomeas.....	2	6,7
Bowerbankia.....	2	6,7
Pedicellina.....	1	3,3
Conopeum.....	1	3,3
Plumularia.....	1	3,3

TABLA XV. EPIBIONTES DE COROPHIUM sp.

	F	%
Conopeum.....	9	34,6
Cryptosula.....	8	30,8
Didemnidae.....	4	15,4
Botryllus.....	1	3,8
Diatomeas.....	1	3,8
Bowerbankia.....	1	3,8
Campanulariidae.....	1	3,8
Plumularia.....	1	3,8

TABLA XVI. EPIBIONTES DE CAMPANULARIIDAE

	F	%
Zoothamnium/Vorticella.....	10	40
Diatomeas.....	4	16
Folliculinidae.....	4	16
Tenellia.....	2	8
Bugula (B. sp.).....	1	4
Bowerbankia.....	1	4
Ciona.....	1	4
Suctorina.....	1	4
Corophium.....	1	4

TABLA XVII. EPIBIONTES DE TUBULARIA sp.

	F	%
Zoothamnium/Vorticella.....	2	25,0
Corophium.....	2	25,0
Conopeum.....	1	12,5
Didemnidae.....	1	12,5
Bowerbankia.....	1	12,5
Balanus.....	1	12,5

TABLA XVIII. EPIBIONTES DE BOWERBANKIA GRACILIS

	F	%
Diatomeas.....	3	42,9
Cianofitas.....	1	14,3
Bowerbankia.....	1	14,4
Zoothamnium/Vorticella.....	1	14,3
Folliculinidae.....	1	14,3

TABLA XIX. EPIBIONTES DE ENTEROMORPHA INTESTINALIS

	F	%
Diatomeas.....	4	57,1
Zoothamnium/Vorticella.....	1	14,3
Suctorias.....	1	14,3
Bowerbankia.....	1	14,3

**COMPORTAMIENTO DE PELICULAS DE PINTURA EN MEDIO ACUOSO  
MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD, CAPACIDAD, RESISTENCIA OHMICA  
Y PERMEABILIDAD \***

**Dr. Vicente F. Vetere\*\***

**Dr. Epifanio Rozados\*\*\***

**Tco. Qco. Ricardo Carbonari**

- \* CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (LEMIT-CONICET-CIC).
- \*\* Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPINT.
- \*\*\* Responsable del Area Corrosión del LEMIT.

---

## INTRODUCCION

---

La función primordial del uso de las pinturas como medio de protección contra la corrosión es aislar la superficie metálica del medio que la rodea, potencialmente agresivo, mediante la formación de una película.

El comportamiento de un determinado esquema de pintado dependerá de las propiedades físicas, eléctricas y electroquímicas de esa película, como asimismo de las características superficiales del metal y la naturaleza del medio en que el metal pintado deberá prestar su servicio. Es evidente, por lo tanto, que el mecanismo que gobierna la acción protectora es sumamente complejo y es resultado de la acción concurrente de múltiples factores.

Por este motivo, se ha estimado conveniente realizar este estudio en sucesivas etapas, con el fin de evaluar separadamente cada uno de los aspectos parciales del problema (1).

En el presente trabajo se trata de caracterizar propiedades físicas y eléctricas de la película de pintura aislada o unida al sustrato metálico, actuando en calidad de membrana semipermeable y evaluar así el efecto de "barrera" de la misma en lo que respecta a la conductividad eléctrica y transferencia de iones.

El conocimiento de estas propiedades interesa, por un lado, para determinar su comportamiento frente al pasaje de corriente eléctrica y por otro, para establecer la naturaleza y concentración de las sustancias que atraviesan la película. Se determinan así cuali y cuantitativamente los iones que entran en reacción con el metal de base o con los pigmentos inhibidores y el grado de disipación de los productos de reacción.

El conocimiento de las características físico-químicas de las cubiertas orgánicas, permitirá establecer su posible comportamiento en medio acuoso (en especial salino) y por lo tanto lograr un mayor ajuste en la elección de los sistemas de pintado que se utilizan en medios de gran agresividad.

---

## MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD Y PERMEABILIDAD

---

### Obtención de la película

Se trabaja con una plancha de bronce rectificada y amalgamada de 15 x 35 cm y 2,5 cm de espesor. Sobre esta plancha se aplican las pinturas haciendo uso de extendedores de distintos espesores, comprendidos ente los 75 y 300  $\mu$ . Se deja secar la pintura durante 48 horas, y luego se separa la película formada del soporte, se lava con ácido nítrico (1:3) para eliminar restos de mercurio y luego con agua destilada. Finalmente se deja secar al aire. De esta manera queda lista para ser empleada en los ensayos.

### Celda soporte

Consiste en un tubo abierto de PVC (cloruro de polivinilo), en forma de cilindro achatado en uno de los bordes (figura 1) con una longitud de 10 cm y un diámetro de 5 cm. La película se fija sobre el borde achatado utilizando como ligante el vehículo de la pintura correspondiente.

### Medidas de permeabilidad

Se basan en medir la transferencia de iones a través de la película en función del tiempo de contacto con una solución salina.

Los ensayos se realizan con soluciones de cloruro de sodio (36 g/l) y de hidróxido de sodio (40 g/l). La primera de estas sustancias se eligió por ser el cloruro de sodio el principal componente del agua de mar; el hidróxido de sodio, se lo utilizó teniendo en cuenta los efectos de alcalinización que se producen en los sistemas que combinan pinturas y protección catódica.

El sistema de trabajo que se utiliza en ambos casos puede verse en la figura 2. Consiste en una cuba donde se coloca la solución. Dentro de estas cubas se introducen las películas de pinturas fijadas a las celdas de PVC mediante el vehículo.

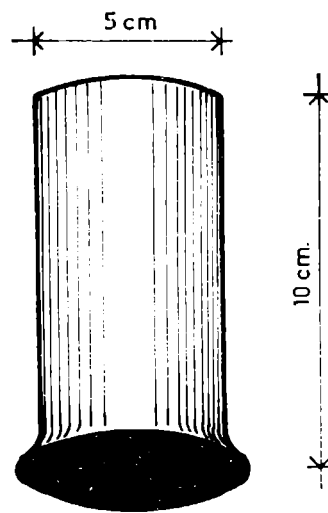


FIGURA 1

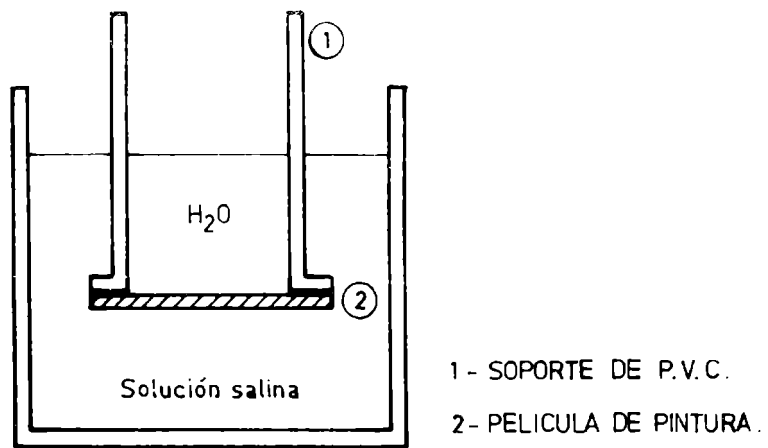


FIGURA 2 - MEDIDAS DE PERMEABILIDAD.

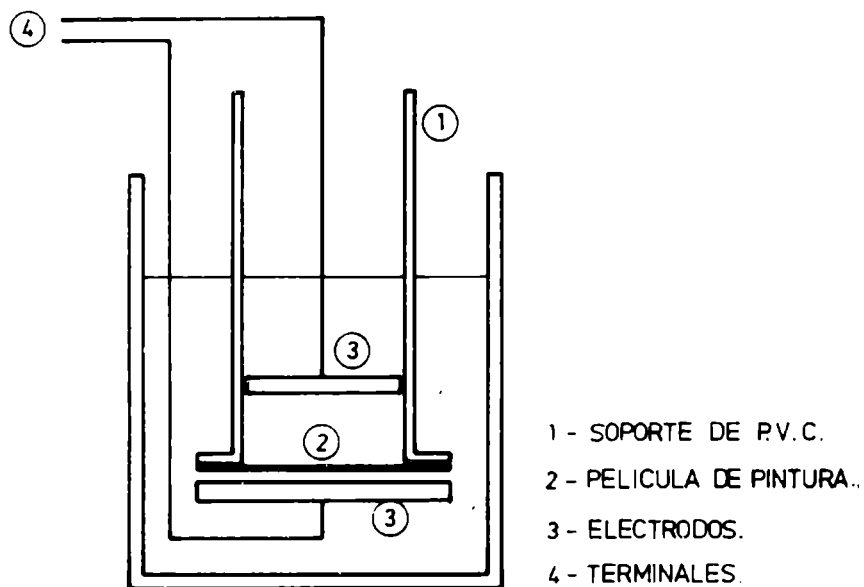


FIGURA 3 - MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD.

Dentro del soporte se coloca agua bidestilada, y el sistema se cierra herméticamente, para evitar absorción de dióxido de carbono.

Para medir la velocidad de pasaje de cloruro de sodio se toman muestras periódicamente en la solución contenida en el soporte y se determina el contenido de sodio por absorción atómica. Para la medida de la transferencia de hidróxido de sodio además de la determinación de sodio por dicho método se sigue el curso del proceso, midiendo la variación de pH.

#### Medidas de conductividad

Se basan en determinar cómo se modifica la conductividad entre dos electrodos de acero inoxidable sumergidos en solución de cloruro de sodio al 3,6 por ciento cuando se introducen entre ellos diferentes películas de pintura.

El sistema de trabajo es similar al del caso anterior, con la diferencia de que también el soporte de PVC se llena con solución salina .

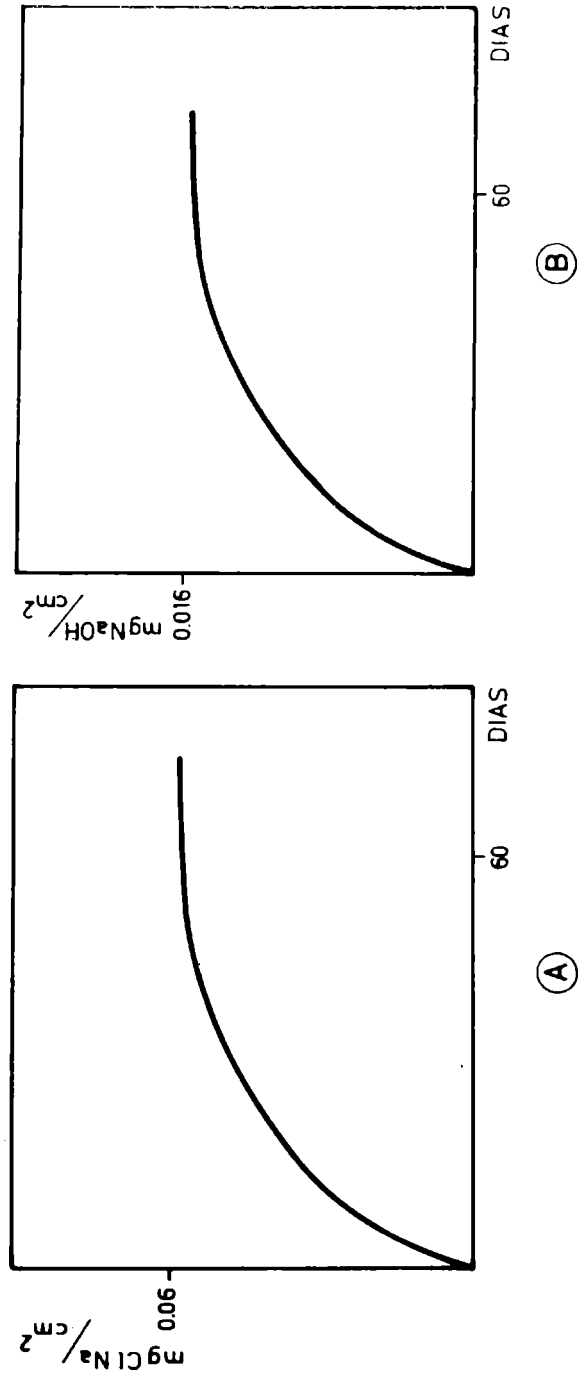


FIGURA 4 - TRANSFERENCIA DE IONES (ejemplo para vinílico de  $20 \mu$ )

Las medidas de conductividad se realizan con un puente de conductividad. El conjunto de celdas, electrodos se ha esquematizado en la figura 3.

### Resultados

La composición de las pinturas ensayadas puede verse en la tabla I.

Los resultados de las medidas de transferencia de cloruro de sodio e hidróxido de sodio se presentan en las tablas II y III y las de conductividad en la tabla IV.

La variación de estos parámetros en función del tiempo se representa en los gráficos de las figuras 4 y 5.

---

### MEDIDAS DE CAPACIDAD Y RESISTENCIA OHMICA

---

### Fundamento

Los fenómenos capacitivos y óhmicos que experimenta una probeta de hierro pintada cuando se produce el pasaje de corriente, pueden asimilarse al que sufre un circuito equivalente constituido por una capacidad (C), una resistencia en serie ( $R_s$ ) y otra en paralelo ( $R_p$ ), según el esquema de la figura 6.

Cuando a un circuito de este tipo se le aplica una diferencia de potencial, se observa primero un incremento rápido de la corriente (carga del condensador). Luego va descendiendo hasta un valor constante, que es más pequeño cuanto más grande sea la resistencia en paralelo; llega a ser cero cuanto ésta es infinita.

La variación de la corriente con el tiempo puede verse en la figura 7.

El tiempo que tarda la corriente en llegar a un valor 0,368 de la corriente pico ( $I_p$ ) se denomina constante de tiempo ( $\tau$ ) del sistema RC y se puede demostrar que equivale al producto de la capacidad (C) por la resistencia en serie

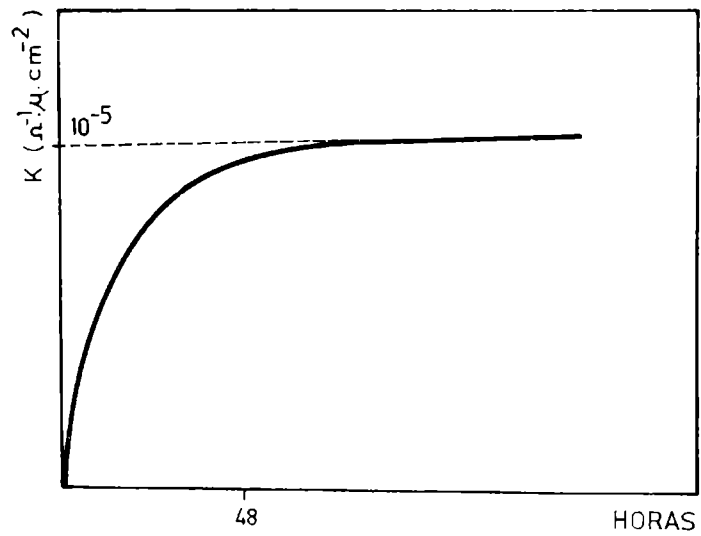


FIGURA 5 - MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD.

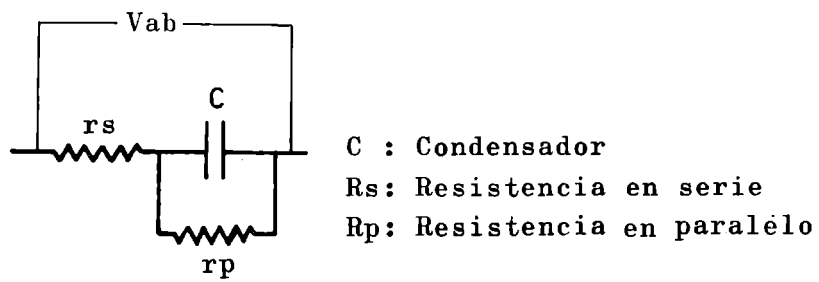


FIGURA 6 - CIRCUITO EQUIVALENTE.

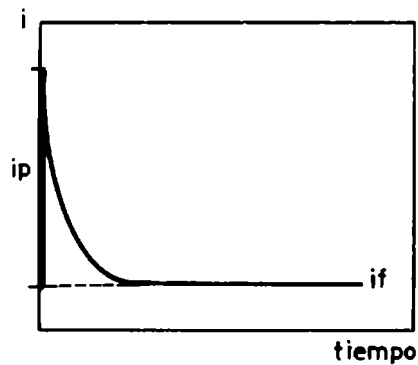


FIGURA 7 - CIRCUITO R.C.-Gráfico corriente tiempo.

asociada ( $r_s$ ) es decir:

$$\tau = r_s \cdot C \text{ (ver apéndice)} \quad (1)$$

La corriente límite  $i_f$  que circula luego de la carga del condensador está dada por la relación entre la caída de potencial ( $V_{ab}$ ) aplicada y la suma de la resistencia  $r_s$  y  $r_p$  (figura 6) es decir:

$$i_f = \frac{V_{ab}}{r_s + r_p} \quad (2)$$

El análisis de este circuito RC, se puede asociar con los fenómenos óhmicos y capacitivos que suceden en las probetas en ensayo.

#### Efectos óhmicos

La corriente final se puede deber a fugas del condensador por efectos de borde, pasaje de corriente por conducción electrónica o pasaje de corriente por conducción iónica.

Relacionando los resultados obtenidos de medidas en el aire y en solución salina se puede estimar el grado de contribución de cada uno de los parámetros mencionados.

Además, el pasaje de corriente, fundamentalmente cuando se trabaja en solución salina, se ve afectado por la variación de la "resistencia de polarización", que incluye además de la óhmica, las de transierencia de cargas y masa. Por tal razón para estimar cuánto inciden los sobrepotenciales no óhmicos sobre la resistencia total se realiza un ensayo en blanco, es decir con una probeta de hierro desnuda.

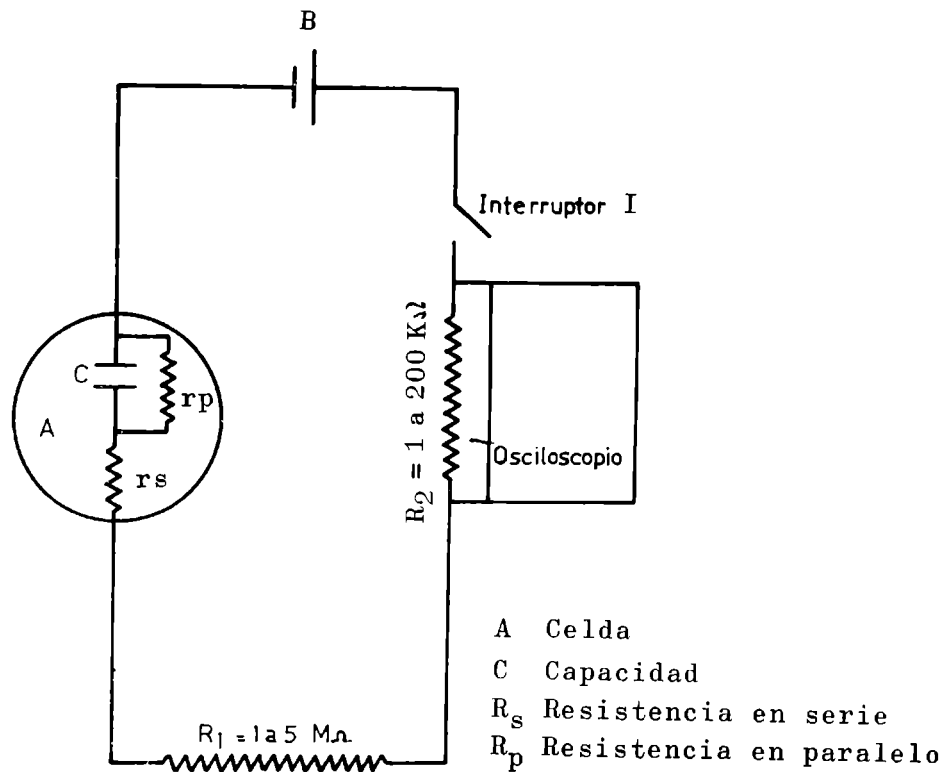
### Efectos capacitivos

En el caso de las probetas en ensayo, no se determina exactamente la capacidad, tal como sucedería con un condensador convencional. En éste, la capacidad es relativamente independiente de la carga suministrada, mientras que en el caso de los sistemas que se estudian en este trabajo, el pasaje de corriente modifica la composición de la doble capa y esto hace que la capacidad varíe con el modo operacional de carga. De todas formas, en este trabajo se trata de estimar el efecto capacitivo de las distintas películas de pintura en ensayo y tener así un valor semi cuantitativo promedio de la capacidad de las cubiertas y su relación entre los diferentes casos, según un tipo de medida común en todas las experiencias.

### Medidas

Las medidas de capacidad y resistencia se realizan en el aire con diferentes grados de humedad y en solución de cloruro de sodio al 3,6 por ciento.

En lo que respecta a las medidas en el aire, la celda empleada consta de una plancha de hierro tipo SAE 1010 de 15 por 30 por 2 cm rectificada y desoxidada, sobre la cual se extiende la pintura que se deja secar durante 48 horas. Una vez seca, se adhiere sobre la pintura un tubo cilíndrico de acrílico de 5 cm de diámetro y 10 cm de altura usando como ligante una mezcla de vaselina y parafina. El conjunto se coloca en un recipiente de cierre hermético, donde se mantiene en condiciones de humedad constante por medio de soluciones acuosas de ácido sulfúrico durante 48 horas (3).



**FIGURA 8 - CIRCUITO PARA MEDIR RESISTENCIA Y CAPACIDAD**

Luego, se coloca dentro del tubo mercurio (0,5 a 1,0 cm de altura). Uno de los terminales se conecta al mercurio y el otro a la plancha de hierro. En la tabla V se indican los valores correspondientes.

El esquema del sistema puede verse en la figura 9. Las medidas se realizan después de los dos días de acondicionamiento.

Las medidas en medio acuoso se efectúan sobre una plancha de hierro similar a la mencionada para las medidas en el aire. Se extiende la película de pintura, se deja secar durante 48 horas y luego de ese lapso se le adhiere el tubo de acrílico ya mencionado. Dentro del tubo se coloca una solución de cloruro de sodio al 3,6 por ciento y un disco de acero inoxidable que actúa como uno de los electrodos. El otro electrodo es la plancha de hierro.

El esquema del conjunto puede verse en la figura 10,

### Circuito

Para la determinación de la capacidad y resistencia se ha utilizado el sistema ya mencionado de medidas en estado transitorio sobre un circuito cuyo esquema puede verse en la figura 8.

El circuito consta de una batería (B), que puede suministrar tensiones de hasta 24 voltios. La celda de trabajo (A) está conectada en serie con una resistencia de alto valor  $R_1$  (del orden del  $M\Omega$ ) y otra menor,  $R_2$ , que se conecta al osciloscopio para medir la caída de tensión que provoca la corriente al pasar a través de dicha resistencia.

El interruptor I sincroniza, mediante un sistema electrónico, la conexión de la batería con el disparo del osciloscopio.

El osciloscopio utilizado es TEKTRONIX, con memoria.

### Cálculos

El cálculo de la capacidad y la resistencia se realiza aplicando las ecuaciones (1) y (2) respectivamente. Debe recordarse que con el circuito la resistencia total, en serie con el condensador, ( $R_s$ ) es igual a:

$$R_s = R_1 + R_2 + r_s \quad (3)$$

La resistencia en paralelo se expresa por  $r_p$ , y la resistencia total del circuito ( $R_t$ ) es:

$$R_t = R_1 + R_2 + r_s + r_p \quad (4)$$

Si se mide el tiempo característico para dos valores diferentes de  $R_1$  ( $1M\Omega$  y  $2M\Omega$ ) resulta, combinando las ecuaciones (1) y (3):

$$r_s = \frac{\tau_2 (R_1 + R_2) - \tau_1 (R'_1 + R_2)}{\tau_1 - \tau_2} \quad (5)$$

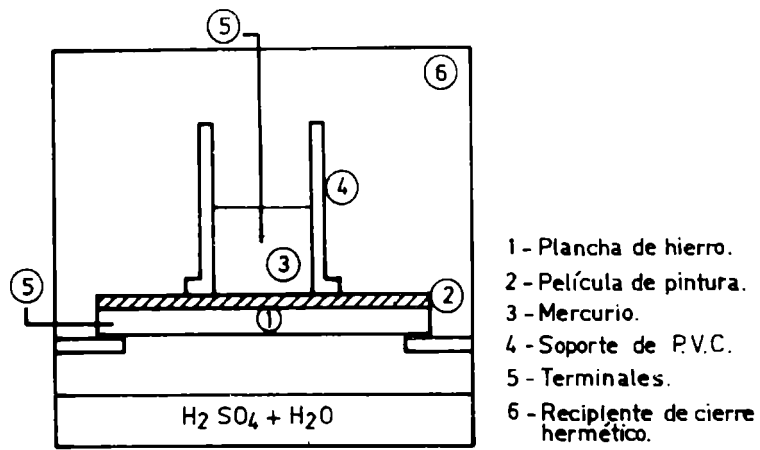


FIGURA 9 - MEDIDAS DE RESISTENCIA Y CAPACIDAD EN EL AIRE.

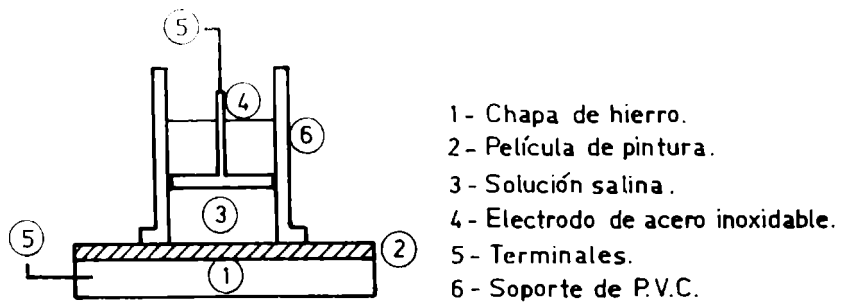


FIGURA 10 - MEDIDAS DE RESISTENCIA Y CAPACIDAD EN AGUA.

donde  $\tau_1$  es el tiempo característico para el sistema cuando  $R_s = R_1 + R_2 + r_s$  y  $\tau_2$  es el tiempo característico cuando  $R_s = R'_1 + R_2 + r_s$ .

Conocido  $r_s$  por la ecuación (5), se calcula la capacidad mediante la ecuación siguiente:

$$C = \frac{\tau}{R_1 + R_2 + r_s} \quad (6)$$

Mediante la ecuación:

$$R_T = R_1 + R_2 + r_s + r_p = \frac{V_{AB}}{i_f} \quad (7)$$

y teniendo en cuenta la ecuación (5) se puede calcular la componente en paralelo con el condensador ( $r_p$ ).

De esta forma se obtienen todos los valores buscados de capacidad (C) y de resistencia  $r_s$  y  $r_p$ .

La respuesta del circuito y la exactitud que se puede lograr con el mismo se comprobó sustituyendo la celda por un sistema de capacitor y resistor en serie y en paralelo patrones, obteniéndose desviaciones en las medidas del orden del 5 por ciento respecto a los valores nominales con una reproductibilidad del 1 por ciento.

### Resultados

La composición de las películas ensayadas es la indicada en la tabla I. Los resultados de las medidas de capacidad y resistencia en aire se informa en las tablas VI y VII y las correspondientes a las medidas en solución salina en las tablas VIII y IX.

---

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

---

### 1. PELICULA AISLADA

#### Conductividad

Se puede ver en la tabla IV que la resistencia aumenta

linealmente con el espesor de la película. Además la resistencia decrece al aumentar la polaridad de la película.

La figura 5 indica cómo varía la conductividad en función del tiempo de inmersión.

### Permeabilidad

Todas las membranas ensayadas resisten la acción del cloruro de sodio, pero sólo la vinílica no se destruye por efecto del NaOH.

La permeabilidad decrece linealmente con el espesor (tablas II y III) y la transferencia de cloruros aumenta con la polaridad de la película.

En la figura 4, los gráficos A y B muestran cómo varía la transferencia de iones en función del tiempo de contacto.

La comparación entre los valores de las tablas II y III con los de la IV evidencian una correspondencia directa entre la conductividad y la permeabilidad a los iones.

## 2. PROBETAS PINTADAS

### Resistencia en aire

Se había supuesto un circuito con una capacidad, una resistencia en serie y otra en paralelo como equivalente al efecto de la película sobre la probeta metálica. La aplicación de la ecuación (5) demuestra que la componente en serie es despreciable en el orden de la reproductibilidad de las medidas.

El alto valor de resistencia de la membrana vinílica, unido al crecimiento lineal de la resistencia con el aumento de espesor indica que el efecto de fuga de corriente por los bordes es mínimo.

En todos los casos la resistencia aumenta linealmente con el espesor. El incremento de humedad hace disminuir el valor de la resistencia siendo este efecto más marcado cuanto más polar es la película.

### Resistencia en agua

Al aplicar una corriente continua a este sistema lo que se mide es en realidad una "resistencia de polarización" en

la cual la caída óhmica es sólo una parte.

En todos los casos la resistencia aumenta linealmente con el espesor. La polaridad disminuye la resistencia.

Si se hace una comparación entre las medidas en aire y en agua se nota el marcado decrecimiento de la resistencia en este último medio. Por otra parte si se compara el valor de resistencia entre las probetas pintadas sumergidas en agua y el de las mismas películas aisladas, se nota que en el último caso la resistencia es menor.

#### Medidas de capacidad en aire y en agua

Cuando las medidas se efectúan en el aire, se observa que la capacidad disminuye linealmente con el espesor y aumenta con la polaridad de la película y también con el aumento de humedad. En agua, la capacidad es mucho mayor que en el caso anterior.

En todos los casos se tiene una capacidad mayor que la del hierro desnudo, siendo más marcada la diferencia cuanto mayor es la polaridad de la película.

---

#### CONCLUSIONES

---

1. Del estudio de los resultados se desprende que la película de pintura, frente al pasaje de una corriente continua tiene un comportamiento que se lo puede asimilar a un modelo eléctrico formado por un condensador y una resistencia en paralelo.

2. Queda demostrado que:

- a) la resistencia es inversamente proporcional a la permeabilidad iónica;

- b) la capacidad crece con el aumento de polaridad de la película; y
- c) la capacidad (C) y la resistencia (R) varían linealmente con el espesor (l) y el área expuesta (S) de la película según ecuaciones del tipo:

$$C = K \frac{S}{l} \qquad R = K' \frac{l}{S}$$

3. De lo expuesto anteriormente se deduce que las medidas de resistencia pueden utilizarse para medir el efecto de barrera y las de capacidad para determinar el grado de polaridad de la película.

4. Estas medidas pueden aplicarse a diferentes casos prácticos, como ser:

- a) compatibilidad entre densidad de corriente y esquema de pintado en protección catódica.
- b) ajuste de formulaciones de pinturas anticorrosivas con selección adecuada de vehículos y pigmentos para lograr un mayor "efecto de barrera" unido a un buen poder inhibidor.
- c) estudio del envejecimiento de películas ya sea debido a deterioro mecánico, por medidas de resistencia o por modificaciones químicas en el sentido de cambios de polaridad (polimerización, oxidación, etc.), por medidas de capacidad.

---

#### BIBLIOGRAFIA

---

- (1) Vetere V., Rozados E., Eugeni O.- "Evaluación del poder inhibidor de pigmentos por técnicas electroquímicas". ANALES-LEMIT, 3-1975.
- (2) Lyon W. V.- "Transient Analysis of Alternating Current Machinery". J. Wiley and sons, New York, 1954.
- (3) Hodgman.- "Handbook of Chemistry and Physics".
- (4) Jones D. A. and Greene N. D.- Corrosion, 22, 198 (1966).

T A B L A I

PINTURAS ENSAYADAS

Denominación	Composición del sólido
V	Resina vinílica VAGH
VF	Resina vinílica 62 %, óxido férrico 38 %
VC	Resina vinílica 62 %, tetroxicromato de cinc 38 %
VFC	Resina vinílica 62 %, tetroxicromato 31 %, óxido férrico 7 %
FA10	Barniz fenólico 90 %, resina alquídica 10 %
FA20	Barniz fenólico 80 %, resina alquídica 20 %
FC37	Barniz fenólico 63 %, caucho clorado 37 %
FC20	Barniz fenólico 80 %, caucho clorado 20 %
FC11	Barniz fenólico 89 %, caucho clorado 11 %

## T A B L A II

TRANSFERENCIA DE CLORURO DE SODIO

Membrana	Esesor	Sodio transferido (mg ClNa/cm <sup>2</sup> )
V	20	0,06
V	40	0,04
V	60	0,01
FA10	30	0,48
FA10	60	0,23
FA20	30	0,80
FA20	60	0,39
FC11	30	0,15
FC11	60	0,07
FC20	30	0,09
FC20	60	0,04
FC37	30	0,07
FC37	60	0,03

Nota.- Tiempo de estabilización: 60 días  
 Superficie expuesta: 20 cm<sup>2</sup>  
 Promedio de 20 determinaciones  
 Reproductibilidad: 10 %

T A B L A III

TRANSFERENCIA DE HIDROXIDO DE SODIO

Membrana	Espesor ( $\mu$ )	pH final	Sodio transferido (mg NaOH/cm <sup>2</sup> )	
			Calculado por pH	Medido por absorción atómica
V	20	8,50	0,013	0,016
V	40	8,20	0,006	0,008
V	60	8,00	0,004	0,004

Nota.- Tiempo de estabilización: 60 días

Superficie expuesta: 20 cm<sup>2</sup>

Promedio de 20 determinaciones

Reproductibilidad: 10 %

pH inicial  $\approx$  7,00

Las películas fenólicas no resisten el NaOH

TABLA IV. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD \*

Membrana	Espesor ( $\mu$ )	Resistencia total ( $\Omega$ )	Resistencia ( $\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \mu^{-1}$ )
V	20	$78 \times 10^4$	$78 \times 10^4$
V	40	$156 \times 10^4$	$78 \times 10^4$
V	60	$234 \times 10^4$	$78 \times 10^4$
VF	30	$78 \times 10^4$	$52 \times 10^4$
VF	60	$156 \times 10^4$	$52 \times 10^4$
VC	30	$17 \times 10^4$	$11 \times 10^4$
VC	60	$33 \times 10^4$	$11 \times 10^4$
VFC	30	$50 \times 10^4$	$33 \times 10^4$
VFC	60	$99 \times 10^4$	$33 \times 10^4$
FA10	30	$50 \times 10^4$	$34 \times 10^4$
FA10	60	$100 \times 10^4$	$34 \times 10^4$
FA20	30	$3 \times 10^4$	$2 \times 10^4$
FA20	60	$6 \times 10^4$	$2 \times 10^4$
FC37	30	$39 \times 10^4$	$26 \times 10^4$
FC37	60	$78 \times 10^4$	$26 \times 10^4$
FC20	30	$27 \times 10^4$	$18 \times 10^4$
FC20	60	$54 \times 10^4$	$18 \times 10^4$
FC11	30	$18 \times 10^4$	$12 \times 10^4$
FC11	60	$36 \times 10^4$	$12 \times 10^4$
Hierro desnudo	-	10	-

Tiempo de estabilización: 2 días

Superficie expuesta:  $20 \text{ cm}^2$

Promedio de 20 determinaciones

Reproductibilidad: 10 %

Las resistencias medidas con corriente continua y a 100 Hz dan el mismo valor, salvo para el hierro desnudo que está medido a 1000 Hz.

\* En razón que estos valores se seguirán usando en la inversa de la conductividad, los resultados se han expresado en resistividad.

T A B L A V

HUMEDAD RELATIVA EN SOLUCIONES DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	Humedad relativa (%)	Presión de vapor (mm Hg)
1,20	80,5	14,0
1,50	18,8	3,3
1,70	3,2	0,6

Nota.- Temperatura: 20°C

TABLA VI. MEDIDAS DE CAPACIDAD EN AIRE

Membrana	Espesor ( $\mu$ )	C A P A C I D A D *		
		$\varphi = 3,2 \%$	$\varphi = 18,8 \%$	$\varphi = 80,5 \%$
V	15 y 30	$2,2 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$
VF	15 y 30	$2,7 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-3}$
VC	15 y 30	$8,0 \times 10^{-3}$	$12,0 \times 10^{-3}$	$18,0 \times 10^{-3}$
VFC	15 y 30	$6,2 \times 10^{-3}$	$9,3 \times 10^{-3}$	$14,0 \times 10^{-3}$
FA10	15 y 30	$13 \times 10^{-3}$	$20,0 \times 10^{-3}$	$29,0 \times 10^{-3}$
FA20	15 y 30	$11 \times 10^{-3}$	$17,0 \times 10^{-3}$	$29,0 \times 10^{-3}$
FC57	15 y 30	$7,1 \times 10^{-3}$	$11,0 \times 10^{-3}$	$17,0 \times 10^{-3}$
FC20	15 y 30	$11 \times 10^{-3}$	$17,0 \times 10^{-3}$	$24,0 \times 10^{-3}$
FC11	15 y 30	$13 \times 10^{-3}$	$20,0 \times 10^{-3}$	$29,0 \times 10^{-3}$

Nota.- Resistencia en serie:  $10^6 \Omega$

Superficie:  $20 \text{ cm}^2$

Promedio 10 determinaciones

Reproductibilidad: 10 %

\* Los datos de capacidad están expresados en microfaradios por  $\text{cm}^2$  de superficie y por micrón de espesor.

TABLA VII. MEDIDAS DE RESISTENCIA EN AIRE

Membrana	Espesor ( $\mu$ )	Resistencia en paralelo ( $\Omega \times \text{cm}^2 \times \mu^{-1}$ )		
		$\varphi = 3,2 \%$	$\varphi = 18,8 \%$	$\varphi = 80,5 \%$
V	20-40-60	$2 \times 10^8$	$1 \times 10^8$	$0,9 \times 10^8$
VF	30-60	$1,6 \times 10^8$	$7,0 \times 10^7$	$6,3 \times 10^7$
VC	30-60	$3,5 \times 10^7$	$1,5 \times 10^7$	$1,3 \times 10^7$
VFC	30-60	$8,0 \times 10^7$	$4,0 \times 10^7$	$3,5 \times 10^7$
FA10	30-60	$9,0 \times 10^6$	$4,0 \times 10^6$	$3,0 \times 10^6$
FA20	30-60	$6,0 \times 10^6$	$2,5 \times 10^6$	$1,8 \times 10^6$
FC57	30-60	$6,1 \times 10^7$	$3,3 \times 10^7$	$3,0 \times 10^7$
FC20	30-60	$4,2 \times 10^7$	$2,3 \times 10^7$	$2,2 \times 10^7$
FC11	30-60	$2,9 \times 10^7$	$1,5 \times 10^7$	$1,4 \times 10^7$

Nota.- Resistencia en serie:  $10^6 \Omega$

Superficie:  $20 \text{ cm}^2$

Promedio 10 determinaciones

Reproductibilidad: 10 %

Resistencia para el osciloscopio:  $200\,000 \Omega$

Voltaje aplicado: 24 voltios

La resistencia en serie rs con el condensador que introduce la película (calculada según la ecuación 5) es despreciable pues está por debajo del error de medida.

T A B L A VIII

MEDIDAS DE CAPACIDAD

Probetas sumergidas en cloruro de sodio 3,6 %

Membrana	Espesor ( $\mu$ )	Capacidad *
Hierro	-	5,0
V	30	6,6
VF	30	7,0
VC	30	11,0
VFC	30	9,7
FA10	30	15,0
FA20	30	13,0
FC37	30	10,3
FC20	30	13,0
FC11	30	16,0

Nota.- Resistencia en serie:  $10^5 \Omega$

Superficie:  $20 \text{ cm}^2$

Promedio 10 determinaciones

Reproductibilidad: 10 %

Resistencia para el osciloscopio:  $1000 \Omega$

Voltaje aplicado: 24 voltios

\* La capacidad en este caso está expresada en microfaradios por  $\text{cm}^2$  de superficie.

T A B L A IX

MEDIDAS DE RESISTENCIA

Probetas sumergidas en cloruro de sodio

Membrana	Espesor ( $\mu$ )	Resistencia *
Hierro desnudo	-	10
V	20-40-60	$2,5 \times 10^6$
VF	30-60	$1,4 \times 10^6$
VC	30-60	$1,7 \times 10^5$
VFC	30-60	$5,7 \times 10^5$
FA10	30-60	$4,5 \times 10^4$
FA20	30-60	$2,8 \times 10^4$
FC37	30-60	$4,0 \times 10^5$
FC20	30-60	$2,6 \times 10^5$
FC10	30-60	$1,6 \times 10^5$

Nota.- Resistencia en serie:  $10^5 \Omega$

Superficie:  $20 \text{ cm}^2$

Promedio 10 determinaciones

Reproductibilidad: 10 %

Resistencia para el osciloscopio:  $1000 \Omega$

Voltaje aplicado: 24 v

\* La resistencia está expresada en ohm por  $\text{cm}^2$  de superficie y por micrón de espesor.

---

APENDICE

---

DEDUCCION DE LA ECUACION PARA UN CIRCUITO R.C.

Sea el circuito:

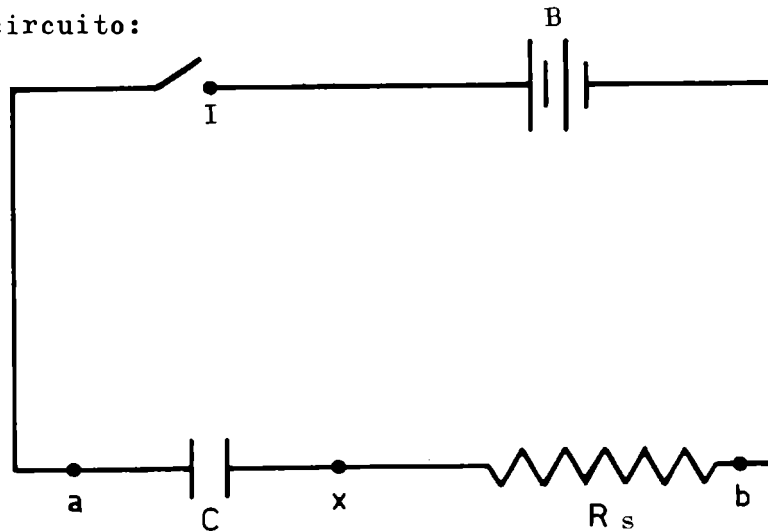


FIGURA A

Cuando se cierra el interruptor I, la carga aumenta gradualmente hasta su valor final. Las diferencias de potencial  $V_{ax}$  y  $V_{xb}$ , están dadas en cualquier instante por las ecuaciones:

$$V_{ax} = q/C \quad (1)$$

$$V_{xb} = iR = R \, dq/dt \quad (2)$$

donde  $q$  es la carga del condensador, e  $i$  la intensidad de la corriente en el circuito en el instante considerado.

Pero como:

$$E = V_{ax} + V_{xb}$$

resulta

$$E = q/C + R \cdot dq/dt \quad (3a)$$

o bien

$$CE = q + RC \, dq/dt \quad (3b)$$

separando variables

$$\frac{dq}{CE - q} = \frac{dt}{RC} \quad (4)$$

integrando

$$\int_0^q \frac{dq}{CE - q} = \int_0^t \frac{dt}{RC} \quad (5)$$

$$\left| \ln (CE - q) \right|_0^q = \left| \frac{t}{RC} \right|_0^t \quad (6)$$

como  $q = 0$  para  $t = 0$  resulta:

$$- \ln \frac{(CE - q)}{CE} = \frac{t}{RC} \quad (7)$$

$$q = CE \left[ 1 - e^{-t/RC} \right] \quad (8)$$

Transcurrido un tiempo suficientemente largo, el término

$$e^{-t/RC}$$

se hace despreciable y la carga  $q$  se aproxima al valor final  $Q = CE$ , por lo tanto se puede escribir:

$$q = Q (1 - e^{-t/RC}) \quad (9)$$

La figura B es la representación gráfica de la ecuación (9). Si el condensador inicialmente está cargado y se descarga a través de la resistencia  $R$ , la carga disminuye con el tiempo según la ecuación:

$$q = Q e^{-t/RC} \quad (10)$$

cuya representación gráfica se puede ver en la figura C.

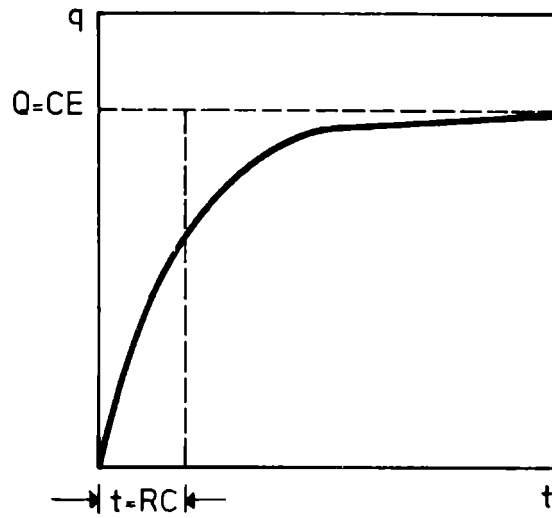


FIGURA B

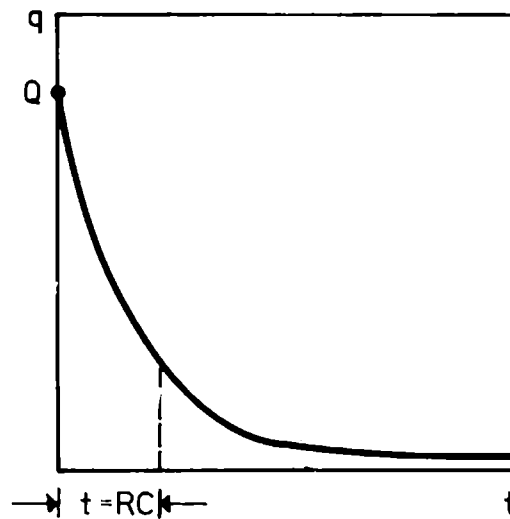


FIGURA C

La ecuación (10) también puede expresarse en términos de corriente, resultando:

$$i = i_p e^{-t/RC} \quad (11)$$

**PERMEABILIDAD DE PELICULAS DE PINTURA  
Y SU RELACION CON LA CAPACIDAD PROTECTORA**

**VALORACION POR DIFUSION DE VAPOR DE AGUA \***

Ing. Alberto C. Aznar

Dr. Walter O. Bruzzoni \*\*

- \* CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (LEMIT-CONICET-CIC).
- \*\* Responsable del Area Propiedades Fisicoquímicas de Películas de Pintura del CIDEPINT.

---

## INTRODUCCION

---

La resistencia a la humedad de las películas orgánicas que se emplean en la protección de estructuras expuestas a la intemperie constituye un factor de importancia para el juzgamiento de su calidad.

Una gran tendencia a la absorción de agua del medio ambiente o una gran permeabilidad favorecerá la destrucción de la película.

En zonas de elevada humedad atmosférica y con variaciones importantes de temperatura entre las horas del día y de la noche, se produce alternativamente una condensación sobre las superficies expuestas durante la noche, seguida de evaporación durante las horas de sol.

Si la penetración de agua es importante y la misma alcanza el sustrato, disminuirán las fuerzas de adhesión de la película al mismo (1, 2) y podría incluso anularlas. Por otra parte el aumento de volumen y la rápida evaporación favorecerá la destrucción de la película. Situaciones similares pueden ocurrir durante períodos prolongados de lluvia.

Los métodos de ensayo de laboratorio para determinar la resistencia al agua pueden ser divididos en dos grupos (3): aquellos que se basan en el uso de vapor de agua y los que emplean agua al estado líquido.

La acción del vapor y del agua es esencialmente la misma si se considera que el vapor condensa en la interfase con el sólido.

Los métodos de inmersión en agua, son de uso muy generalizado, a pesar de no ofrecer buena reproductibilidad de resultados, sobre todo en lo que respecta al fenómeno de ampollado. Por esta razón deben tomarse sus resultados con suma precaución cuando con ellos se pretenda juzgar el comportamiento de una película protectora.

Estudios realizados por Payne y Houlett Gardner (4) ponen de manifiesto que la transmisión de agua a través de una pelí-

cula orgánica está afectada por factores que son inherentes a las características de la misma y a las condiciones del medio circundante.

La polaridad del polímero formador de película, ligada íntimamente a la presencia en sus moléculas de ciertos grupos funcionales, regula la capacidad de imbibición del film. La porosidad de la película, que facilita el paso del líquido a través de la misma, está relacionada con las condiciones de formulación. La velocidad de evaporación del solvente durante el secado y la relación pigmento-vehículo definen aquella propiedad de la película.

El espesor de la película se opone, por efecto de barrera, a que el film sea atravesado por el fluido.

Estos factores son tan importantes en las manifestaciones del fenómeno de permeabilidad del film, como el efecto que depende de la diferencia de tensión de vapor a través del mismo.

En cada película y para las condiciones particulares del medio influirá uno u otro factor, pero resulta difícil efectuar una evaluación de la actividad parcial de cada uno.

Los métodos de evaluación de calidad de pinturas mediante técnicas de laboratorio incluyen una serie de ensayos que pretenden reproducir en la forma lo más aproximada posible las condiciones de servicio que debe soportar el material. Los resultados que se obtienen no siempre permiten seleccionar el mejor de ellos.

La introducción de métodos de ensayo basados en otras técnicas, ofrecerá la posibilidad de ampliar el criterio para juzgar la calidad de un recubrimiento.

Con este objetivo se ha encarado el presente trabajo en el que se estudia la acción que ejerce el agua sobre un "film" orgánico, empleando técnicas de difusión de vapor de agua a través de películas de barniz y utilizando copas Gardner-Park.

Esta técnica, independientemente del conocimiento íntimo del mecanismo de permeabilidad a través de la película, expresa el fenómeno en términos de cantidad de agua que atraviesa la misma por unidad de superficie y de tiempo.

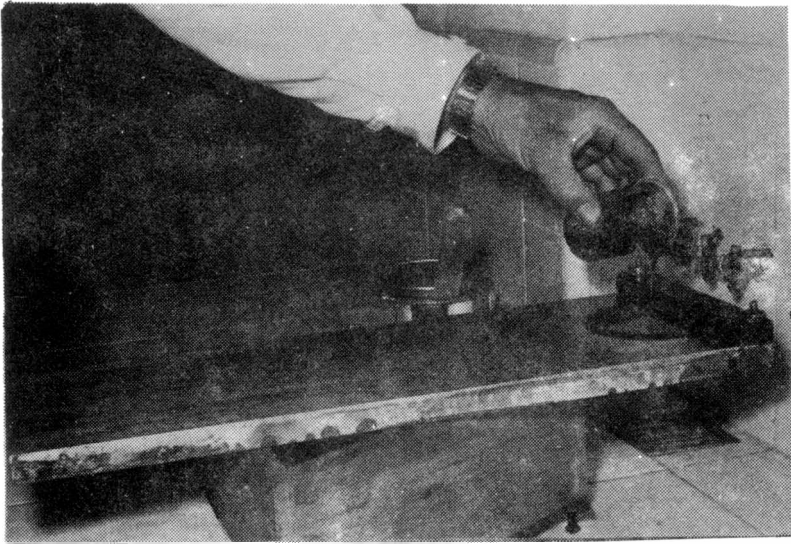


Fig. 1

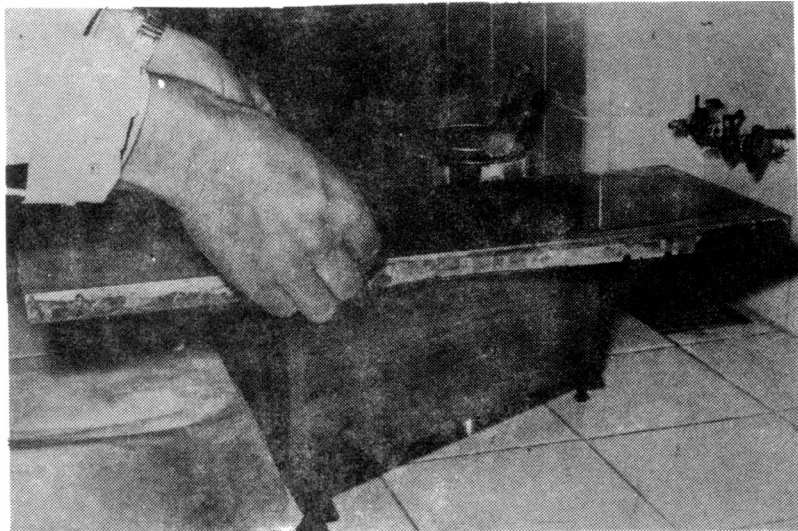


Fig. 2

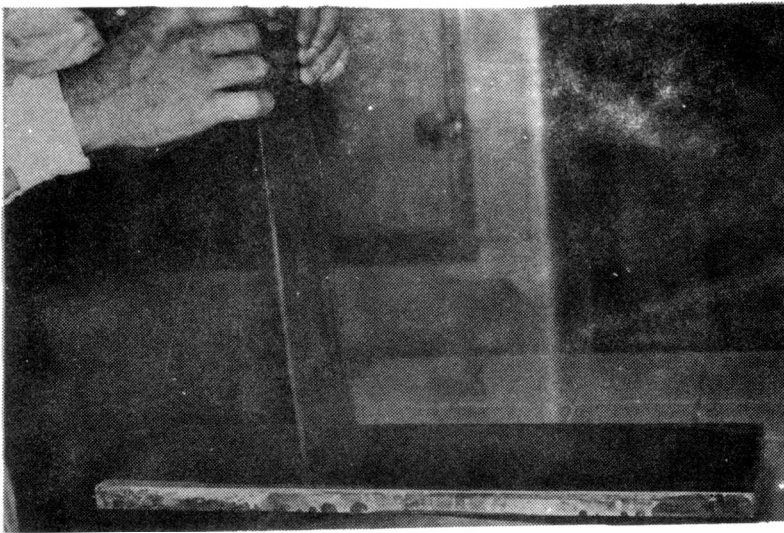


Fig. 3

Los resultados se comparan con los del método de inmersión establecido en las normas IRAM, con el método de absorción en condiciones determinadas de temperatura y de tiempo y con los resultados que se obtienen en servicio.

Se ha operado sobre muestras de barnices elaboradas en el laboratorio en base a cuatro resinas alquídicas, cuya diferente composición se indica en la tabla I y a las cuales se les incorporó una resina fenólica pura no reactiva de manera de tener muestras con 0, 10, 20 y 30 por ciento de resina fenólica. Estas muestras teóricamente deberían tener diferente permeabilidad al agua.

El porcentaje máximo de resina fenólica incorporada fue fijado en base al ensayo de flexibilidad (doblado sobre varilla de 3 mm). Por encima de 50 por ciento se produce el cuarteado de la película.

---

#### OBTENCION DE LAS MUESTRAS

---

Tres de las resinas alquídicas mencionadas (muestras A, B y C) son comerciales. La muestra D se preparó en el laboratorio de acuerdo con técnica mencionada en la bibliografía (5).

El contenido de resina fenólica de cada muestra se indica a continuación:

A-1	B-5	C-8	D-12	No contienen resina fenólica
A-2	B-6	C-9	D-13	Contienen 10 % de resina fenólica
A-3	B-7	C-10	D-14	Contienen 20 % de resina fenólica
A-4		C-11	D-15	Contienen 30 % de resina fenólica

La muestra B admite como máximo 20 por ciento de resina fenólica. Por arriba de dicho valor se produce gelificación. Esta resina está modificada con resina colofonia.

El contenido de sólidos de los barnices se llevó a 50 %. Se empleó como disolvente una mezcla de aguarrás mineral-to-

lueno.

Como agentes secantes se utilizaron naftenatos de plomo y de cobalto. Los valores de tiempo de secado obtenidos se encuentran dentro de los límites establecidos en la norma IRAM 1068.

---

## METODOS DE ENSAYO

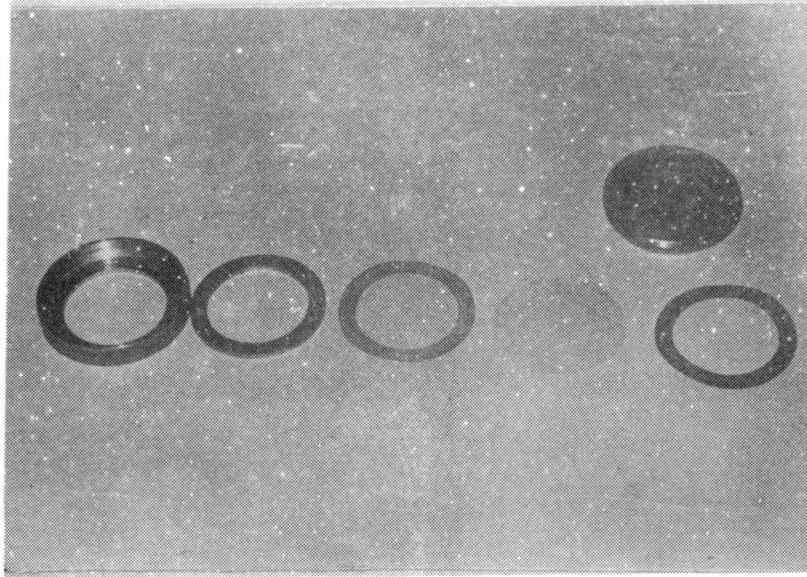
---

### Ensayo de permeabilidad con Copas Gardner-Park

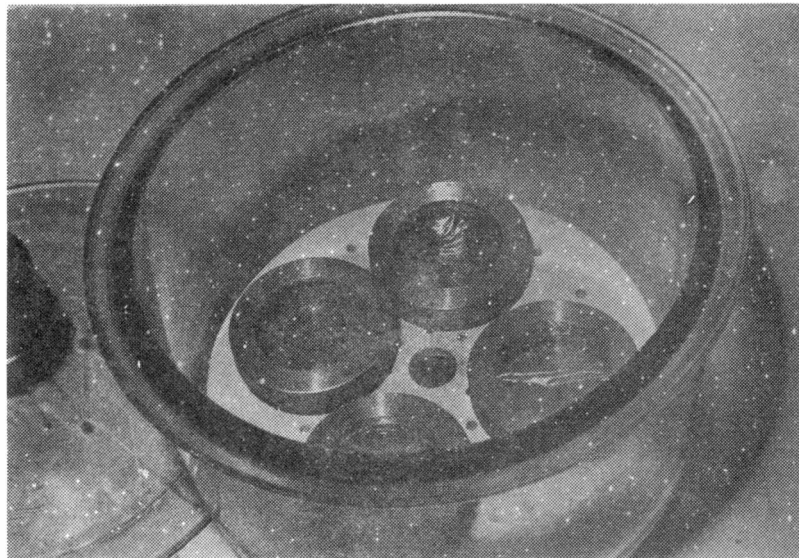
La norma ASTM D-1653, que describe el método de determinación de la permeabilidad al vapor de agua de películas orgánicas, deja abierta la posibilidad de trabajar tanto sobre membranas separadas del sustrato como sobre un "film" aplicado a soportes de diferente naturaleza (telas, papeles, celofán permeable).

Se ha adoptado la técnica que emplea películas sin soporte en razón de que, con barnices del tipo de los empleados en el presente estudio, si están correctamente formulados, se puede evitar el problema de la aparición de macroporos o inclusiones de solvente. Es posible lograr este propósito formulando los barnices de manera de obtener un adecuado balance de materias volátiles y no volátiles y usando disolventes que evaporen gradualmente y antes de la gelificación del film.

Se ensayó, en primer término, el extendido de la película sobre un vidrio al que previamente se aplicó un despegante (alcohol polivinílico). Se observó como inconveniente importante de este método que, al despegar la película de barniz sin humectarla previamente, las tensiones producidas daban lugar a deformaciones en el "film" y no se lograba un espesor uniforme. Si la película se humecta para facilitar su despegado, la misma absorbe agua y requiere un posterior acondicionamiento, no pudiéndose asegurar que se reestablezcan las condiciones originales si dicho acondicionamiento no es lo suficientemente prolongado. La pérdida de tiempo que esto genera se traduce en una demora en la ejecución de los ensayos.



**Figura 4**  
**Copa Gardner Park desarmada**



**Figura 5**  
**Copas Gardner Park ensambladas para**  
**ensayo y colocadas en desecador**

Con el método que emplea como soporte papel celofán permeable no se consiguieron resultados reproducibles sobre probetas obtenidas por troquelado de un mismo extendido. Este problema podría tener relación con una diferente absorción del barniz en distintas zonas del papel soporte.

Finalmente se ensayó y adoptó la técnica de aplicar la película sobre una placa de bronce de 3 cm de espesor y de 20 x 30 cm, con superficie perfectamente plana. La misma se humecta con una solución de ácido nítrico 1:1, y mientras se mantiene húmeda se le agrega mercurio en una pequeña zona. Se frota con un trozo de algodón hasta que dicha área quede amalgamada, luego se agrega una nueva cantidad de mercurio y se va realizando el extendido de la zona. Se prosigue con el mismo mecanismo hasta cubrir la totalidad de la superficie.

Se lava luego la placa con agua para suprimir restos de ácido y se limpia con algodón hasta eliminar el exceso de mercurio. En estas condiciones la superficie queda lista para el extendido de la película. Este puede realizarse con un extendedor tipo Bird de ancho y luz adecuados, haciéndose un extendido similar a los que se efectúan para la determinación del tiempo de secado (figuras 1 y 2).

Luego de 48 horas la película puede ser despegada con facilidad, sin que se produzca distensión (figura 3). Se la coloca invertida sobre un vidrio limpio y seco y se la deja secar otras 24 horas. De esta muestra se cortan por troquelado probetas de 6,8 cm de diámetro, las que se colocan en copas Gardner-Park conteniendo de 6 a 8 cm<sup>3</sup> de agua destilada (fig. 4). Se fijan con el aro y se colocan en un desecador que contiene pentóxido de fósforo como agente deshidratante (fig. 5).

Se utilizó este compuesto, aconsejado en la norma ASTM D-1653 debido a que reúne las características de gran afinidad con el agua y muy baja tensión de vapor luego de una significativa absorción de agua. Transcurridas 24 horas en un ambiente a 20°C, se pesa con una precisión de décima de miligramo y se repite dicha operación cada 24 horas hasta que la variación de peso sea constante. De esta manera se asegura un régimen permanente de pasaje de agua por unidad de superficie.

Se registra la pérdida de peso cada 24 horas y la permeabilidad se expresa en gramos de agua/m<sup>2</sup>.hora.

Se trabajó con películas de 50, 80, 100 y 150 micrones de espesor. Los resultados obtenidos se indican en la tabla II.

El procedimiento descrito asegura, para los espesores de película mencionados, una gran reproducibilidad de resultados.

#### Ensayo de absorción de agua

Para su realización se prepararon películas de barniz en forma similar a lo indicado anteriormente, con un espesor de 50 micrones. Las mismas se pesaron y sumergieron en agua destilada a 20°C.

Luego de 24 horas se extrajeron las muestras del agua, se secaron con papel absorbente y se pesaron nuevamente. La diferencia de peso obtenida se expresa en mg de agua absorbida por metro cuadrado, en 24 horas. Los valores logrados se indican en la tabla III.

#### Ensayo de resistencia al agua destilada

Se prepararon series de probetas para cada barniz, empleando como soporte paneles de hojalata despulidos. El espesor de película seca fue de 50 micrones, similar al establecido en la norma IRAM 1095 para el ensayo de resistencia al agua de barnices para uso exterior. Los paneles se sumergieron en agua destilada a 20°C, y se observaron luego de 24, 48, 72 y 96 horas.

En todos los casos se efectuó la primera observación al ser extraído el panel del agua y otra luego de transcurridas 24 horas al aire. Los resultados obtenidos se consignan en la tabla IV.

#### Ensayo de doblado

Se realizó de acuerdo con el método de la norma IRAM 1109, sobre varilla de 3 mm de diámetro, y empleando paneles de hojalata. Todos los paneles doblados sin horneado previo proporcionan resultados satisfactorios; cuando se hornean 24 horas a 105-110°C se observa cuarteado de las muestras

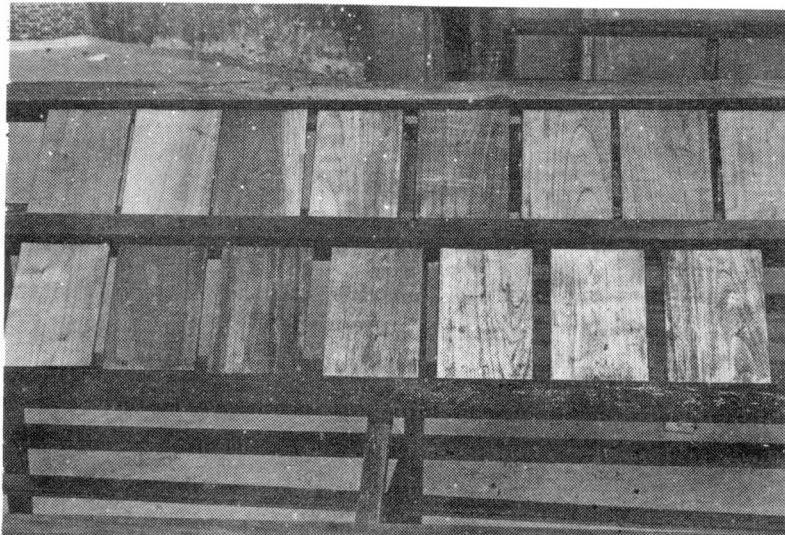


Figura 6

Paneles barnizados expuestos a la intemperie

A-4, C-11 y D-15, que corresponden a 30 por ciento de resina fenólica y en la B-7, que corresponde a un agregado de 20 por ciento de dicha resina.

#### Exposición al exterior

Se efectuó empleando paneles de madera de cedro estacionada, de 20 x 30 cm y 1,5 cm de espesor. Los mismos fueron cepillados y lijados; se aplicó a pincel una mano de barniz diluido (con 20 por ciento de aguarrás mineral-tolueno) y luego, con un intervalo de 24 horas entre manos, se aplicaron sucesivas capas de barniz hasta alcanzar un espesor de película de 50 micrones.

Los paneles se expusieron a la intemperie en la terraza del laboratorio, en La Plata, orientados al norte y con una inclinación de 45° con respecto a la normal (fig. 6). Los resultados de la observación realizada luego de 18 meses se consignan en la tabla V.

---

## ANALISIS DE LOS RESULTADOS

---

### Permeabilidad (Copas Gardner Park)

Los resultados obtenidos (tabla II) se representan en los gráficos 1 a 4, que corresponden respectivamente a los barnices preparados con las cuatro resinas alquídicas A, B, C y D (tabla I), y con incremento de la concentración de resina fenólica a fin de lograr diferente permeabilidad. Se observa claramente cómo el aumento del contenido de resina fenólica se traduce, en todos los casos, en una disminución de la permeabilidad de la película al vapor de agua. La permeabilidad es, además, función inversa del espesor de película en todas las formulaciones ensayadas.

Las muestras elaboradas exclusivamente con resina alquídica (A-1, B-5, C-8 y D-12) presentan todos valores de permeabilidad que aumentan según el orden de las muestras citadas, para todos los espesores de película ensayados (50, 80, 100 y 150  $\mu$ ). De acuerdo con la composición de las citadas resinas alquídicas, en principio se podría correlacionar este comportamiento con el contenido de triglicéridos de las mismas: las resinas más largas en aceite son las más permeables.

Al incorporar a las diferentes muestras de resinas alquídicas proporciones similares de resina fenólica, se observa que, en el caso de la resina D, la disminución del pasaje de vapor de agua es mucho más marcada que en las formulaciones realizadas sobre la base de las otras tres resinas alquídicas (A, B y C). En estas últimas, con excepción de algunos valores aislados, los porcentajes de disminución de permeabilidad resultan similares en los tres casos, para igual cantidad de resina fenólica incorporada.

Lo expuesto mostraría que no sería factible predecir el grado de disminución de la permeabilidad por agregado de cantidades prefijadas de una resina resistente al agua y que es conveniente proceder al control de esta propiedad mediante una técnica como la considerada.

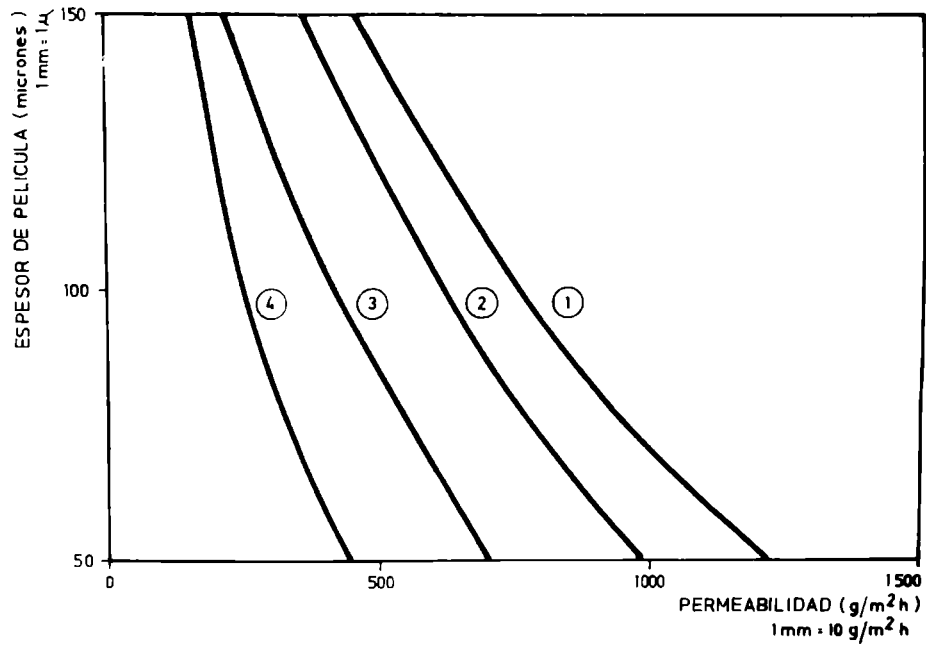


GRAFICO 1

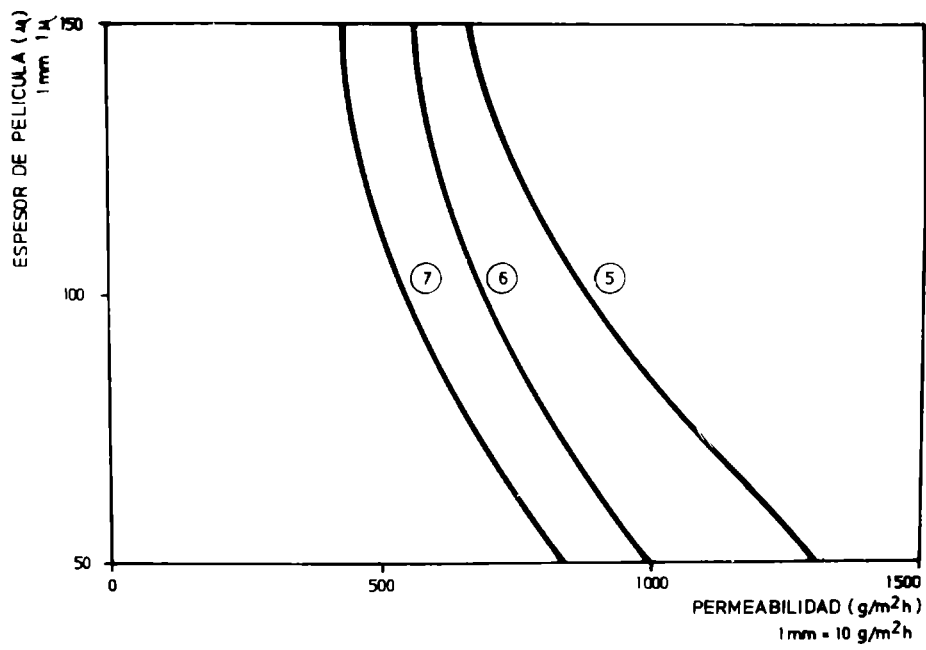


GRAFICO 2

### Ensayo en servicio

Considerando los resultados del ensayo en servicio luego de 18 meses de exposición a la intemperie (tabla V), puede observarse que las muestras formuladas exclusivamente en base a resinas alquídicas (D-12, C-8, B-5 y A-1) presentan un grado muy avanzado de deterioro de la película, apreciable a simple vista. Estas muestras son también las más permeables, ya que según el método de transferencia de vapor superan los  $1\ 200\text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ .

Las muestras C-9, B-6, A-2 y D-13 (conteniendo 10 % de resina fenólica en su composición) presentan pérdida de brillo por un apreciable desgaste de la película. Estas muestras tienen un grado de permeabilidad que varía entre 900 y 1 000  $\text{g/m}^2\cdot\text{h}$ .

En las muestras B-7 y C-10 (con 20 % de resina fenólica) se observa, al cabo de 18 meses de exposición al exterior, una película con poco brillo por alteración superficial de la misma. El valor de permeabilidad, determinado con la copa Gardner Park, es del orden de los  $850\text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ .

Un grupo de paneles que se comporta en forma satisfactoria por exposición al exterior, está constituido por las muestras A-3, C-11 y D-14, formuladas con 20 o 30 por ciento de resina fenólica. La película mantiene un alto porcentaje de su brillo original y no presenta cuarteado si se observan con 10 x. La permeabilidad de estas muestras, expresada en  $\text{g/m}^2\cdot\text{h}$ , varía entre 500 y 700.

Las muestras A-4 y D-15, que pertenecen al grupo de barnices más impermeables y que están formuladas con 30 por ciento de resina fenólica no reactiva, tienen también buena retención de brillo pero se aprecia cuarteado de la película cuando la misma se observa con aumento de 10 x. El valor de permeabilidad, en este caso, es del orden de los  $450\text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ .

### Absorción de agua

De acuerdo con los resultados consignados en la tabla III, se observa que el ordenamiento en relación con la absorción de agua decreciente puede correlacionarse casi perfectamente

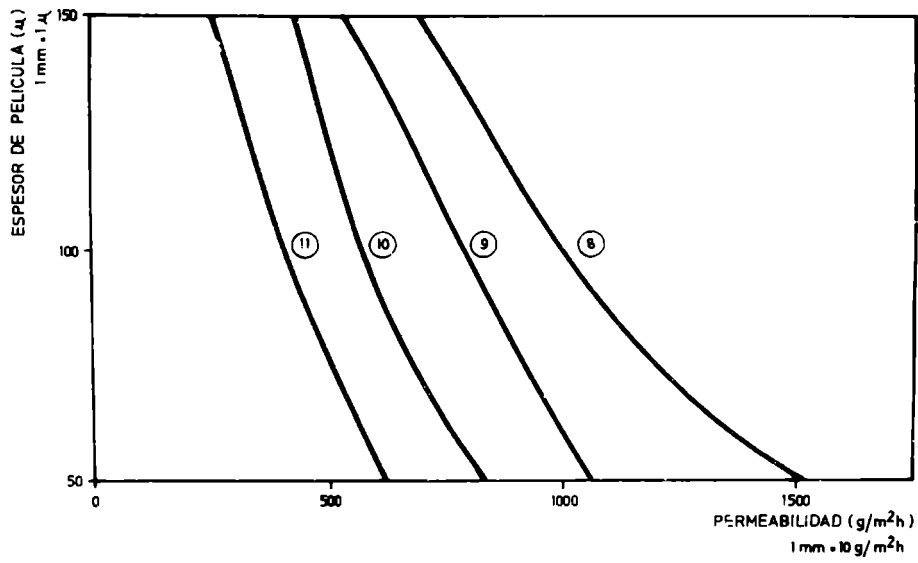


GRAFICO 3

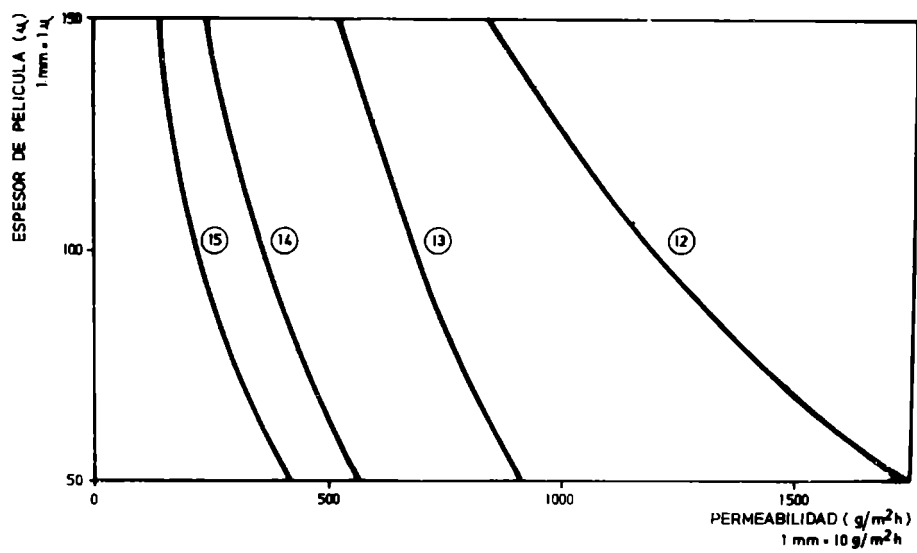


GRAFICO 4

con el aumento de la proporción de resina fenólica en la formulación. La excepción está dada por las muestras A-1 y B-6.

Si se agrupan las muestras en base a valores de absorción del mismo orden, se obtienen los seis grupos siguientes:

Grupo	Barnices	Absorción mg/m <sup>2</sup> .24h
1	D-12 D-15	2 220 y 2 250
2	C-8 B-6	1 400
3	A-1 C-9 D-13 A-2	1 100 a 1 200
4	B-7 D-14 A-3 C-10	800 a 900
5	C-11 D-15	600 a 700
6	A-4	458

Comparando estos resultados con los del ensayo en servicio, puede admitirse cierta correlación entre ambos métodos en el caso de las muestras más permeables (D-12, B-5, C-8, A-1, C-9, D-13 y A-12). Para las restantes muestras no se encuentra correlación.

#### Ensayo de resistencia al agua destilada

Los resultados consignados en la tabla IV corresponden a espesores de película de 50 micrones. Los mismos indican que las muestras menos resistentes al agua (B-5, C-8 y D-12) son las que están formuladas en base exclusivamente a resinas alquídicas; estas muestras presentan defectos de blanqueo o arrugado luego de 48 horas de inmersión. La muestra A-1, que tiene formulación similar a las anteriores, se recupera luego de 24 horas de extraído el panel del agua.

A las 72 horas de inmersión aparecen alteraciones significativas en la película de los barnices que incluyen 10 por ciento de resina fenólica (muestras A-2, B-6, C-9 y D-13) y además en una muestra que contiene 20 por ciento (B-7).

Luego de 96 horas de inmersión presentan signos de alteración las películas de barniz correspondientes a las restantes muestras que contienen 20 o 50 por ciento de resina fenólica (A-5, A-4, C-10, D-14 y D-15).

Si se comparan estos resultados con los obtenidos en la exposición al exterior para el mismo espesor de película, se aprecia que las muestras que presentan menor resistencia al agua luego de 48 horas de inmersión (B-5, C-8 y D-12) son también las que sufren mayor alteración al exterior.

Si consideramos el comportamiento de las muestras luego de 72 horas de inmersión, no es posible correlacionar estos resultados con los de la exposición al exterior. Presentan similar resistencia al agua tanto las muestras A-1, A-2, B-6, C-9 y D-13, de mal comportamiento al exterior, como la B-7, cuya resistencia a la atmósfera es relativamente aceptable.

A las 96 horas de inmersión las restantes muestras en ensayo (A-3, A-4, C-10, D-14 y D-15) presentan alteración. Estos resultados no ofrecen ninguna posibilidad de correlación con los de exposición al exterior ya que la mitad de las muestras citadas (A-3, C-11 y D-14) son las de mejor comportamiento en servicio, mientras que las tres restantes presentan menor resistencia a la intemperie.

### Doblado

Se ha realizado además, un ensayo de doblado sobre varilla de 3 mm de diámetro, sobre paneles de hojalata con y sin horneado. El mismo tiene por finalidad fijar el máximo de resina fenólica que puede ser incorporada sin que quede afectada la elasticidad de la película.

Se ha fijado un límite máximo de 30 por ciento de resina fenólica a agregar, referida al contenido de resina alquídica.

Es de hacer notar que la resina alquídica B admite como máximo un 20 por ciento de resina fenólica; cantidades superiores producen gelificación del barniz.

---

## CONCLUSIONES

---

1. Es posible formular barnices en base a resinas alquídicas y fenólicas de fabricación nacional que se comporten satisfactoriamente como protectores de madera a la intemperie por períodos superiores a los 18 meses de exposición.

2. La reducción de permeabilidad de los barnices es función creciente del contenido de resina fenólica, pero el grado de reducción no es el mismo para todos los barnices a igual relación alquídica/fenólica.

3. Los resultados del ensayo de permeabilidad empleando técnicas de transferencia de vapor de agua a través de películas de barniz en copas Gardner-Park, ofrecen una mejor correlación con los del ensayo en servicio que el que presenta el método establecido en la norma IRAM 1109 y el de absorción de agua descrito en este trabajo.

4. Los valores de permeabilidad al vapor de agua que corresponden a barnices de buen comportamiento al exterior estarían comprendidos entre 550 y 700 g/m<sup>2</sup>.h.

5. La técnica ensayada para la determinación de la permeabilidad al vapor de agua permite obtener resultados reproducibles. Para ello la probeta debe estar correctamente preparada, sin poros ni otras imperfecciones.

6. El ensayo de resistencia al agua según N.I.1095 (24 horas de inmersión) no resulta el más adecuado para juzgar la calidad de barnices para uso exterior, debido a que lo satisfacen muestras de muy mal comportamiento en servicio.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- (1) Walker P.- Paint Technol., 31 (8), 22, 1967 y 31 (9), 15, 1967.
- (2) Haagen H. & Funke W.- Prediction of the Corrosion Protec-

tive Properties of Paint Films by Permeability Data.  
JOCCA, 58, 359-364, 1975.

- (3) Mattiello J.- Protective and Decorative Coatings. Vol. V.  
302-312.
- (4) Payne H. F. & Howlett Gardner W. M.- Permeability of Varnish Films. Ind. Eng. Chem., 29 (8), 895-898, 1937.
- (5) Bruzzoni W. C.- Influencia de los componentes de las pinturas emulsionadas sobre la resistencia a la abrasión húmeda. LEMIT, Serie II, nº 56, 1954.

T A B L A I  
CARACTERÍSTICAS DE LAS RESINAS ALQUIDICAS UTILIZADAS

Resina	Tipo	Alcohol	Aceite tipo	Po. ciento de aceite	Viscosidad	Acidez	Color Gardner
A	Secante	Glicerol	Linaza	50	Z <sub>1</sub> - Z <sub>3</sub>	10	8
B	Secante	Glicerol	Linaza-tung	50	S - V	13	12
C	Secante	Pentaeritritol	Linaza	56	Y - Z	10	8
D	Secante	Glicerol	Linaza	60	Y - Z	10	10

· Modificada con colofonia

TABLA II. PERMEABILIDAD, METODO DE LAS COPAS GARDNER-PARK (g/m<sup>2</sup>.h)

Muestra	Espesor de película (micrones)			
	50	80	100	150
A-1	1222	950	717	452
A-2	985 (19,6 %)	764 (17,8 %)	601 (16,4 %)	565 (19,2 %)
A-3	707 (42,1 %)	534 (42,6 %)	412 (42,5 %)	213 (52,9 %)
A-4	452 (63,0 %)	345 (62,9 %)	259 (66,7 %)	159 (64,8 %)
B-5	1318	1070	880	658
B-6	996 (24,4 %)	824 (23,0 %)	684 (22,3 %)	545 (17,2 %)
B-7	851 (36,9 %)	681 (36,4 %)	545 (38,1 %)	452 (34,3 %)
C-8	1516	1222	947	691
C-9	1020 (26,1 %)	951 (23,8 %)	764 (19,3 %)	555 (22,9 %)
C-10	857 (44,8 %)	678 (44,5 %)	558 (45,2 %)	453 (37,3 %)
C-11	612 (59,6 %)	478 (60,9 %)	418 (55,9 %)	264 (61,8 %)
D-12	1766	1450	1150	824
D-13	955 (47,1 %)	797 (45,0 %)	667 (42,0 %)	518 (37,1 %)
D-14	557 (68,5 %)	465 (67,9 %)	399 (65,3 %)	252 (71,8 %)
D-15	425 (75,9 %)	297 (79,5 %)	213 (81,5 %)	139 (83,1 %)

Nota.- Los porcentajes entre paréntesis indican la disminución de permeabilidad con respecto al barniz alquídico sin agregado de resina fenólica, que se toma como referencia en cada grupo de muestras.

T A B L A III  
ABSORCION DE AGUA

Muestra	Absorción (mg/m <sup>2</sup> .24 h)
A-1	1180
A-2	1076
A-3	800
A-4	458
B-5	2200
B-6	1380
B-7	930
C-8	1458
C-9	1131
C-10	788
C-11	683
D-12	2250
D-13	1100
D-14	833
D-15	625

Nota.- Espesor de película: 50 micrones  
Tiempo de inmersión: 24 horas, a 20°C

T A B L A IV

ENSAYO DE RESISTENCIA AL AGUA DESTILADA (Espesor de película 50 micrones)

Muestra	48 h de inmersión		72 h de inmersión		96 h de inmersión	
	observación inmediata	observación luego de 24 h	observación inmediata	observación luego de 24 h	observación inmediata	observación luego de 24 h
A-1	Blanco	-	Blanco	Blanco	Arrugado	Arrugado
A-2	-	-	Blanco	Blanco	Arrugado	Arrugado
A-3	-	-	-	-	Blanco	Blanco
A-4	-	-	-	-	Blanco	Blanco
B-5	Blanco	Blanco	Arrugado	Arrugado	(No se continuó el ensayo)	(No se continuó el ensayo)
B-6	Blanco	-	Blanco	Blanco	Ampollado	Ampollado
B-7	Blanco	-	Blanco	Blanco	Arrugado	Blanco
C-8	Ablandam.	Blanco	Ampollado	Ampollado	(No se continuó el ensayo)	(No se continuó el ensayo)
C-9	Blanco	-	Ampollado	Ampollado	(No se continuó el ensayo)	(No se continuó el ensayo)
C-10	Blanco	-	Blanco	-	Ablandam.	Ablandam.
C-11	-	-	Blanco	-	Ablandam.	Ablandam.
D-12	Arrugado	Arrugado	(No se continuó el ensayo)	(No se continuó el ensayo)	(No se continuó el ensayo)	(No se continuó el ensayo)
D-13	-	-	Blanco	Blanco	Arrugado	Arrugado
D-14	-	-	-	-	Blanco	Blanco
D-15	-	-	-	-	Blanco	Blanco

## T A B L A V

## ENSAYO DE EXPOSICION A LA INTEMPERIE (18 meses)

Muestra	Aspecto	Brillo inicial *	Brillo final '	Cuariteado (10 x)	Otras alteraciones
A-1	Malo	65	0	-	Mucho desgaste
A-2	Malo	70	0	-	Regular desgaste
A-3	Bueno	81	55	-	-
A-4	Regular	85	52	Regular	-
B-5	Malo	64	0	-	Mucho desgaste
B-6	Malo	69	0	-	Regular desgaste
B-7	Regular	75	42	-	-
C-8	Malo	64	0	-	Mucho desgaste
C-9	Malo	70	0	-	Regular desgaste
C-10	Regular	76	40	-	-
C-11	Bueno	82	52	-	-
D-12	Malo	62	0	-	Mucho desgaste
D-13	Malo	67	0	-	Regular desgaste
D-14	Bueno	81	51	-	-
D-15	Regular	85	48	Regular	-

Photovolt Glossmeter, unidad 660-A. Según norma IRAM 1109, Método B-III, se considera como muy brillante un valor mayor de 80, como brillante entre 80 y 51, como poco brillante entre 50 y 26, como semi-mate entre 25 y 10 y como mate un valor inferior a 10.

Nota.- Ninguna de las muestras presenta agrietado.

T A B L A VI

ENSAYO DE PERMEABILIDAD

(Técnica copa Gardner Park, espesor de película 50  $\mu$ )

Muestra	Permeabilidad (g/m <sup>2</sup> .h)	Composición
D-12	1 766	Resina alquídica
C-8	1 516	Resina alquídica
B-5	1 318	Resina alquídica
A-1	1 222	Resina alquídica
C-9	1 020	Alquídica-10 % fenólica
B-6	996	Alquídica-10 % fenólica
A-2	985	Alquídica-10 % fenólica
D-13	955	Alquídica-10 % fenólica
C-10	857	Alquídica-20 % fenólica
B-7	831	Alquídica-20 % fenólica
A-5	707	Alquídica-20 % fenólica
C-11	612	Alquídica-50 % fenólica
D-14	557	Alquídica-20 % fenólica
A-4	452	Alquídica-50 % fenólica
D-15	425	Alquídica-50 % fenólica

**CALCULO DE UN REACTOR PROTOTIPO PARA  
PLANTA PILOTO DE PINTURAS \***

Ing. Quím. Juan C. Benítez

Ing. Quím. Carlos A. Giúdice \*\*

SERIE II, N° 571

Trabajo realizado con el aporte económico del LEMIT, del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y del Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (Programa ECMAR I).

Responsable del Area "Estudios en Planta Piloto del CI-DEPINT.

---

## INTRODUCCION

---

No existiendo en plaza equipos que se adecuaran a las peculiares exigencias de elaboración de aceites polimerizados ("standoils") o de barnices para la preparación de vehículos para pinturas, fue necesario realizar el estudio teórico del proyecto de un reactor para trabajar en escala de planta piloto y efectuar luego el cálculo y diseño del mismo.

Ello involucró el análisis de las características del medio que lo rodea, entendiéndose por esto la fuente y sumidero de materias primas, energía disponible, etc. En razón de la variedad y complejidad de las reacciones que se tenían que llevar a cabo, no se tomó en cuenta la cinética química particular de cada una de ellas, definiéndolo entonces como un reactor de uso múltiple. No obstante, se consideró en particular la reacción de polimerización del aceite de linaza (lino), por ser ésta la que requiere condiciones operativas más exigentes (tiempo y temperatura).

---

## METODOLOGIA DE OPERACION

---

La preparación de un "standoil" de lino exige inicialmente variaciones de temperaturas del orden de  $3^{\circ}\text{C}$  por minuto hasta llegar a los  $300^{\circ}\text{C}$ . Esta temperatura debe ser mantenida durante aproximadamente 7 horas hasta alcanzar el grado de polimerización deseado. Se produce un aumento del peso molecular por reacción entre cadenas, con aumento de viscosidad, llegándose en el punto final a un valor de 60 poise ( $Z_5 - Z_4$  de la escala Gardner). Alcanzado el punto final, por ser el aumento de la viscosidad una función exponencial con el tiempo, se debe enfriar rápidamente la masa líquida (la temperatura deberá descender  $150^{\circ}\text{C}$  en aproximadamente 10 minutos).

La polimerización por vía térmica debe además realizarse

en atmósfera de gas inerte, para evitar oxidación por el oxígeno del aire. La corriente de dióxido de carbono se regula de tal manera que el gas arrastre productos de craqueo, que de otra manera se fijarían sobre las dobles ligaduras y retardarían la polimerización (1, 2, 3).

El sistema de agitación requiere consideraciones especiales, por ser los productos elaborados de alta viscosidad.

No por ser menos exigentes se deben desestimar las necesidades para la fabricación de barnices. En este caso, que también requiere variaciones térmicas similares y atmósfera inerte, es indispensable contar con eficientes controles para mantener la temperatura constante durante los períodos de carga de las materias primas (225°C) y posteriormente estabilizarla en 240°C durante la reacción de polimerización.

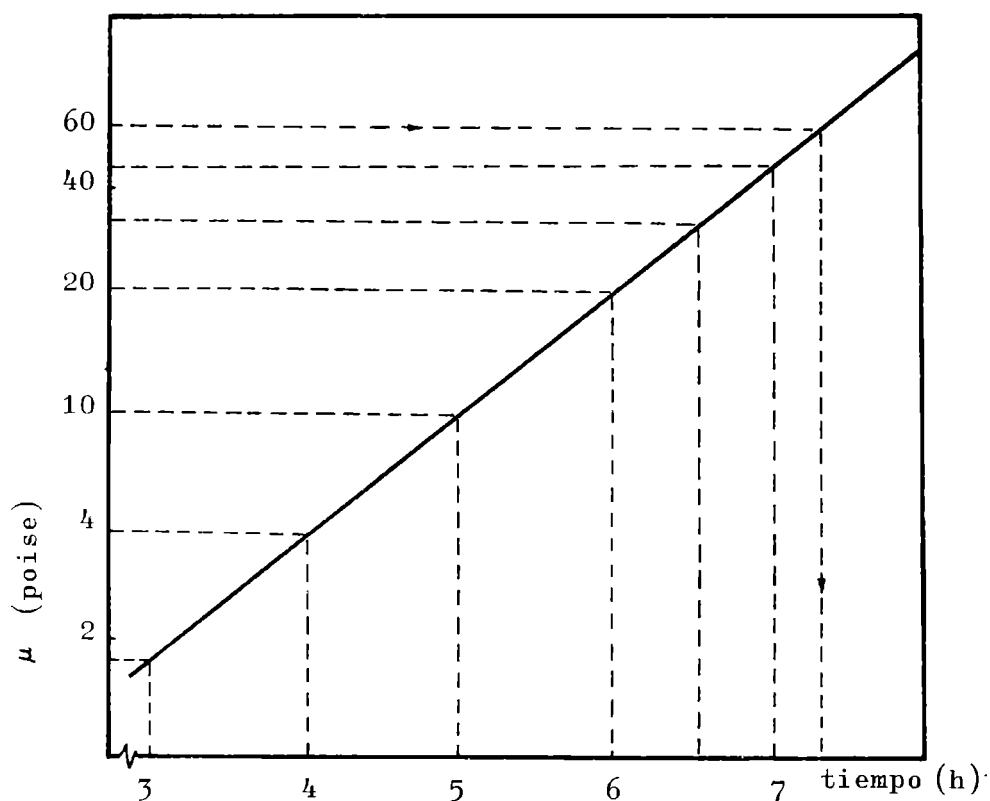


Fig. 1

En el gráfico de la figura 1 se representa la relación viscosidad/tiempo.

---

## ELECCION DEL TIPO DE REACTOR

---

Los diferentes reactores tienen características propias que lo hacen aptos para cada proceso en particular.

Influyen en su elección distintos factores: los parámetros físicos y químicos involucrados en la operación, los de orden económico y finalmente los de seguridad. En este caso no se han tenido en cuenta los factores económicos (4).

Como resultado de lo enunciado precedentemente la elección se encaminó a un reactor tanque agitado discontinuo, que posee ventajas decisivas, las que se enumeran a continuación:

a) Ser fácilmente isotérmico, lo que es de gran importancia para el control dentro de pequeños márgenes de temperatura, con lo que se evitan reacciones secundarias.

b) Ser de construcción abierta; esto permite una rápida y económica limpieza al término de la operación.

c) Asegurar buenas posibilidades para el mezclado de las sustancias reaccionantes durante el procesamiento de productos viscosos. Desde este punto de vista es conveniente desestimar los reactores tubulares ya que la película adyacente a la pared del reactor tendrá tiempos de residencia diferentes, lo que imposibilita la obtención de productos homogéneos y presenta incluso la posibilidad de su obturación.

---

## ELECCION DE LA FORMA Y VOLUMEN DEL REACTOR

---

Se consideró satisfactorio para una primera etapa en escala de planta piloto un volumen total de 33 litros.

En las condiciones normales de trabajo, debe mediar un espacio desahogado o espacio de vapor entre la superficie libre de la masa líquida y la tapa del reactor, del orden de la mitad del diámetro, para evitar que las proyecciones de lí-

quido durante los períodos de máxima agitación accedan a los orificios de carga de la tapa y también para reducir la velocidad de los gases y vapores desprendidos en estas circunstancias.

Por lo mencionado anteriormente el volumen útil del reactor es de aproximadamente 25 litros.

En la figura 2 se presenta un croquis del equipo y en la figura 3 se observan los diferentes detalles del mismo.

Se adoptó para el reactor una forma cilíndrica, con doble camisa y cabezales, fondo y tapa toriesféricos.

La tapa es de cierre hermético para usar en vacío y va provista de una boca para carga de sólidos o líquidos, sistema de iluminación interior, mirilla de observación, entrada para termómetro convencional y sistema de agitación (fig. 2). Este último está ubicado en el centro de la tapa, en una torreta de rodamientos, provisto de un sello mecánico. Este accesorio se eligió en razón de que las pérdidas se reducen a un mínimo cuando las presiones y velocidades del eje son elevadas, por la existencia de condiciones abrasivas y corrosivas, para poder manipular fluidos volátiles inflamables y para reducir los gastos de mantenimiento.

La tapa, finalmente, se sujeta con tornillos volcables con mariposas y junta; esto permite un rápido desmontaje y el reemplazo de la paleta de agitación, a fin de poder trabajar a cielo abierto cuando las circunstancias lo exijan.

Se dispuso en el fondo del reactor una válvula esclusa de acero inoxidable, de 25 mm de diámetro, lo que permite asegurar la rápida evacuación por gravedad de los productos elaborados. Esta válvula se caracteriza por poseer yugo y unión a brida, vástago ascendente y cierre con doble disco, apto para soportar 5 atmósferas de presión.

El control de temperatura se realiza mediante dos termocuplas rectas ubicadas a distinto nivel en el interior del cuerpo del reactor y conectadas a un tablero.

Los cabezales son de fundición de aluminio, con vainas de acero inoxidable provistos de roscas de acople y termoelementos de hierro-constantán de reducido tamaño.

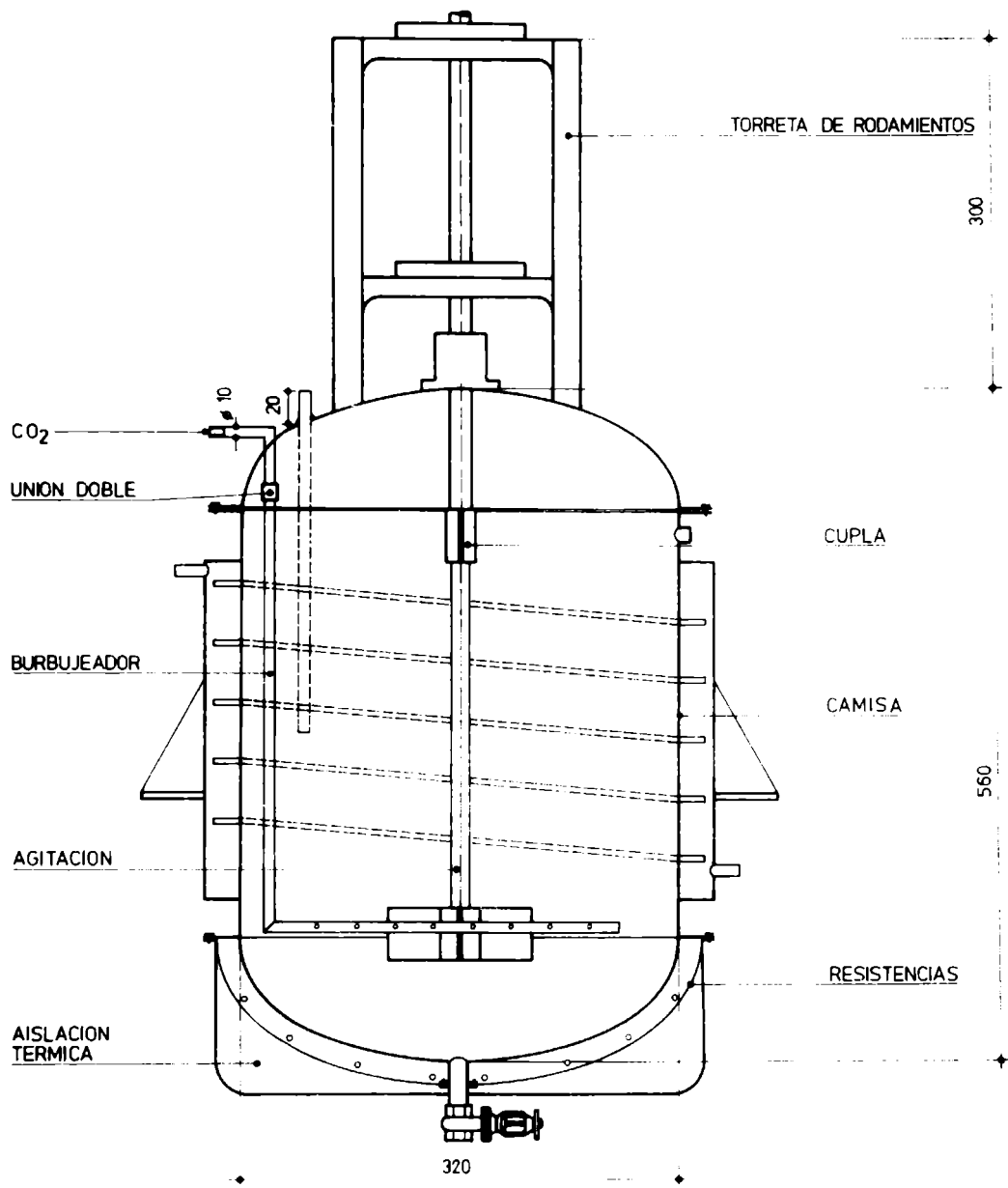


Fig. 2.- Croquis del reactor

**TABLA I. RESISTENCIA A LA CORROSION DEL ACERO AISI 316**

Medio corrosivo	Comportamiento
<b>ACIDOS:</b>	
Acético 5 %, a 20°C.....	Excelente
Acético glacial, a ebullición.....	Excelente
Carbónico, a cualquier temperatura y concentración.....	Excelente
Clorhídrico 1 %, a 20°C.....	Excelente
Clorhídrico 5 %, a 20°C.....	No resiste
Fosfórico 10 %, a ebullición.....	Excelente
Fosfórico 45 %, a ebullición.....	Regular
Nítrico, a cualquier concentración y 20°C	Excelente
Nítrico 65 %, a ebullición.....	Regular
Sulfúrico 5 %, a 20°C.....	Excelente
Sulfúrico 5 %, a 80°C.....	Bueno
Sulfúrico 5 %, a ebullición.....	Regular
<b>ALCALIS:</b>	
Hidróxido de amonio, cualquier concentración.....	Excelente
Hidróxido de calcio 10 %, a ebullición..	Excelente
Hidróxido de calcio 50 %, a ebullición..	Bueno
Hidróxido de sodio 20 %, a ebullición....	Excelente
Hidróxido de sodio 30 %, a ebullición....	Bueno
Hidróxido de potasio 20 %, a ebullición..	Excelente
Hidróxido de potasio 30 %, a ebullición..	Bueno
<b>SALES:</b>	
Carbonato de sodio, a 20°C.....	Excelente
Fosfato de sodio.....	Excelente
Persulfato de sodio.....	Bueno
<b>COMPUESTOS ORGANICOS:</b>	
Acetato de etilo, a 20°C.....	Excelente
Acetona, a 20°C.....	Excelente
Tolueno.....	Excelente
Aceites vegetales.....	Excelente
Fenoles.....	Excelente
Formaldehido, a cualquier temperatura....	Excelente

**Clave de la tabla:** Excelente (0,1 mm de máxima penetración por año; la corrosión es superficial y no causa mayores inconvenientes); Bueno (0,1 a 1,0 mm de penetración por año; servicio satisfactorio; corrosión leve); Regular (1,0 a 3,0 mm de penetración por año; se considera satisfactoria sólo en el caso de servicio más o menos discontinuo); Pobre (3,0 a 10,5 mm de penetración por año; se considera satisfactoria sólo en aplicaciones muy intermitentes); No resiste (penetración mínima por año de 10,5 mm; corrosión muy activa para aplicaciones prácticas).

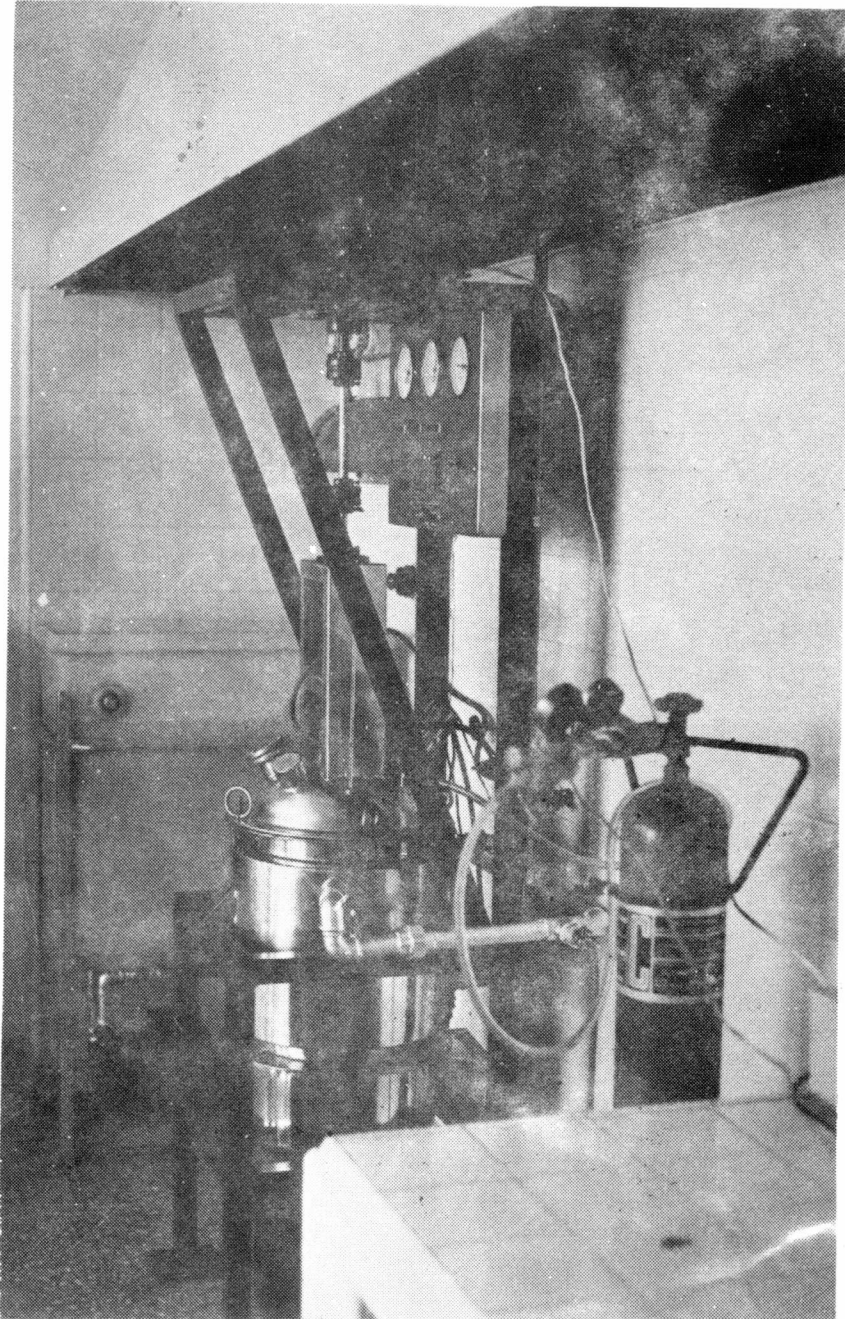


Fig. 3

El panel indicador incluye además un manómetro que permite lecturas de 760 mm de Hg de vacío y presiones de hasta 5 kg/cm<sup>2</sup>.

---

#### MATERIALES EMPLEADOS

---

Para su elección se tuvo en cuenta la temperatura de trabajo, el tiempo de contacto de los agentes químicos o reactivos y la presencia de gases inertes. La experiencia en estos casos indica que el material debe ser acero inoxidable AISI 316 (Cr 18 %, Ni 8 % y Mo 2 %), de 2 mm de espesor.

Por iguales razones todo elemento en contacto con la masa líquida se construye en el mismo material.

La resistencia a la corrosión del acero AISI 316 se indica en la tabla I.

---

#### SISTEMA DE CALEFACCION

---

Sin desconocer que los sistemas de calentamiento con resistencias eléctricas son de uso limitado con respecto a otros sistemas frecuentemente empleados en la industria, es importante puntualizar que este método presenta importantes ventajas frente a aquellos que utilizan vapor o fluidos intermediarios como transmisores de calor, particularmente cuando se trata de operaciones tipo "batch".

Estas ventajas son:

- a) facilidad con que se generan altas temperaturas;
- b) eliminación de riesgos de combustión;
- c) fácil instalación y adaptación para regulación y control; y
- d) mantenimiento nulo.

Los elementos calefactores con resistencias eléctricas, constan de un tubo metálico en cuyo eje se encuentra una espiral de calefacción que se fija en su posición por medio de un cemento refractario. Se fabrican comercialmente en diferentes metales, habiéndose seleccionado el acero inoxidable por permitir desarrollar temperaturas de hasta 700°C en forma satisfactoria. Tienen la ventaja de presentar una inercia térmica muy baja que, unida a la excelente conductividad del refractario, permite llegar rápidamente a la temperatura de régimen. La máxima temperatura alcanzable es aquella en que la energía en forma de calor se disipa a la misma velocidad que se produce. Para evitar que el material se quemé, es indispensable que el medio a calefactar sea capaz de recibir calor a una velocidad tal que permita mantener la envoltura por debajo de una temperatura límite.

---

#### BALANCE TERMICO

---

Se evaluó la cantidad de calor total que se requiere intercambiar con el medio para llevar a cabo el proceso. Previamente se fijó el volumen V en 25 litros útiles. Se estimó la densidad  $\rho$  y el calor específico promedio de los aceites utilizados ( $\rho = 0,92 \text{ g/cm}^3$ ;  $C_p = 0,61 \text{ cal/}^\circ\text{C g}$ ) (5). Se estableció el tiempo de calefacción en 90 minutos y considerando que la temperatura ambiente es de 15°C y la temperatura máxima de trabajo es de 300°C, el salto térmico  $\Delta T = 285^\circ\text{C}$ .

La masa m de aceite, para el volumen y peso específico estimados es de 23 kg. La velocidad de calentamiento requerida está dada por la siguiente ecuación:

$$Q \text{ (cal/min)} = C_p \text{ (cal/g}^\circ\text{C)} \cdot m \text{ (g)} \cdot \frac{\Delta T \text{ (}^\circ\text{C)}}{\theta \text{ (min)}},$$

resultando  $Q = 45 \text{ kcal/min}$ .

### Dimensionamiento de las resistencias blindadas

El metal del tubo de los calefactores es de acero inoxidable. La densidad de potencia máxima, en relación con la superficie exterior del tubo, es  $4,2 \text{ W/cm}^2$ .

El voltaje es de 380 V, con una intensidad de corriente máxima de 20 A.

La manufactura de los serpentines requiere técnicas especiales para evitar que el tubo se deforme, dando áreas elípticas con la consiguiente modificación del área de flujo. Se adoptó un radio  $r = 0,5 \text{ cm}$ .

### Cálculo de la longitud

El flujo térmico entregado por las resistencias está dado por  $4,2 \text{ W/cm}^2$  o sea aproximadamente  $1 \text{ cal/cm}^2\text{s}$ . Considerando que la superficie exterior del tubo está dada por la expresión  $A = 2 \pi r l$ , es factible calcular la longitud  $l$  de las resistencias, que resulta  $l = 2,40 \text{ m}$ .

A fin de asegurar el funcionamiento del sistema calefactor, se implementaron 3 arrollamientos de 1,2 metros de longitud cada uno, conectados en estrella y controlados en forma independiente desde el tablero indicador. Las mismas se dispusieron concéntricamente en el fondo del reactor.

Este sobredimensionamiento tiene por objeto contemplar las pérdidas por conducción en las diferentes superficies, por agitación y por arrastre de gas inerte, así como también la eficiencia de las resistencias blindadas.

### Cálculo de la potencia teórica

Surge de multiplicar la densidad de potencia por la longitud de los tubos o arrollamientos y el perímetro de los mismos, obteniéndose el valor de  $4,7 \text{ kW}$ , que equivalen aproximadamente a  $67,5 \text{ kcal/min}$ . Se observa que es sensiblemente mayor que los requerimientos calculados, es decir  $45,0 \text{ kcal/min}$ .

---

## SISTEMA DE REFRIGERACION

---

De acuerdo a las características de los procesos a desarrollar, que requieren caídas abruptas de temperatura, se dispuso un sistema de refrigeración combinado de doble camisa y un arrollamiento sumergido en la masa líquida (serpentín). El dimensionamiento se llevó a cabo de tal forma que tanto la doble camisa como el serpentín en forma individual, refrigeran la masa reaccionante en forma eficiente.

El balance térmico, para un  $\Delta T$  de  $150^{\circ}\text{C}$ , en un intervalo de tiempo  $\theta$  de 6 minutos, está dado por la ecuación:

$$Q \text{ evacuar} = m \cdot C_p \cdot \Delta T / \theta$$

resultando:

$$Q \text{ evacuar} = 350,7 \text{ kcal/min}$$

### Dimensionamiento de la camisa

Existen diferentes formas de considerar los procesos de transferencia de calor en sistemas por tachadas. Particularmente se desea lograr en un tiempo dado la refrigeración de una masa líquida caliente. Se desconocen los requerimientos de superficie.

A los efectos del dimensionamiento se consideran válidas las siguientes suposiciones:

- a) el coeficiente global de transferencia de calor  $U$  es constante en todo el proceso y en toda la superficie;
- b) el flujo de agua refrigerante es constante;
- c) los calores específicos permanecen invariables;
- d) la agitación es ideal, asegurando una temperatura uniforme en la masa líquida.;
- e) no hay cambios de fase; y
- f) las pérdidas de calor son despreciables.

A los efectos del diseño se empleará el factor  $j$  de Sieder-Tate para transferencia de calor y un número de Reynolds modificado para agitación mecánica.

---

#### CALCULO DEL NUMERO DE REYNOLDS

---

En el transcurso de la polimerización y a 500°C se calcula el  $Re$  para agitación mecánica, con

$$Re = L^2 N \rho / \mu, \text{ donde}$$

$L$  = longitud de la paleta de agitación, estimada en 0,20 m.

$N$  = número de revoluciones por segundo, 1 rps.

$\rho$  = densidad promedio de la masa líquida, 900 kg/m<sup>3</sup>

$\mu$  = viscosidad promedio de la masa líquida,  $5 \times 10^{-4}$  kg/ms.

Resulta así un  $Re$  de 120 000.

Según Chilton, Drew y Jebens, (6) y de acuerdo con el gráfico de la figura 4, se expresa:

$$\frac{h_j \cdot D_j}{k} = 0,36 \left( \frac{L^2 \cdot N \cdot \rho}{\mu} \right)^{2/3} \left( \frac{C_p \cdot \mu}{k} \right)^{1/3} \left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14}$$

donde:

$h_j$  = coeficiente de transferencia de calor;

$D_j$  = diámetro interno del reactor;

$C_p$  = calor específico del líquido;

$\mu$  = viscosidad del líquido;

$\mu_w$  = viscosidad a la temperatura de la pared;

$k$  = conductividad térmica.

Estas ecuaciones tienen validez si se cumplen las des-

igualdades:  $L > 0,5 D_j$ ; y  $L < 6$ , donde  $y$  es la altura de la paleta.

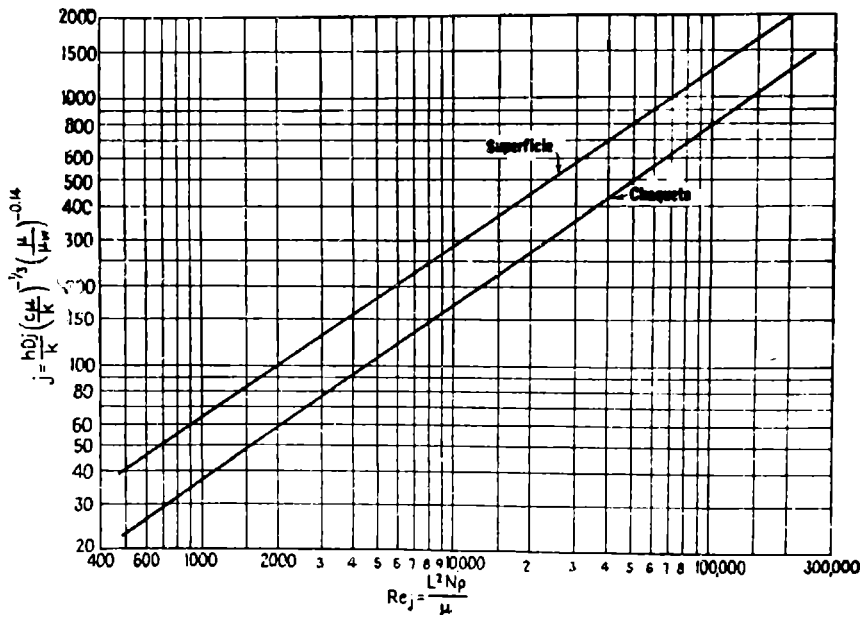


Fig. 4

Coeficientes de transferencia de calor para camisas y serpentines (6)

Del gráfico de la figura 4 se obtiene un valor del factor de transferencia de calor  $j = 900$ , que está dado por la siguiente ecuación:

$$j = \frac{h_j \cdot D_j}{k} \left( \frac{C_p \cdot \mu}{k} \right)^{-1/5} \left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^{-0,14}$$

Se calcularon los números adimensionales

$$\left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14} = 0,9 \quad \text{y} \quad \left( \frac{C_p \cdot \mu}{k} \right)^{1/5} = 1,69$$

para lo cual se adoptaron los valores  $k = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ cal/scm}^{\circ}\text{C}$  a la temperatura de trabajo;  $D_j = 0,32 \text{ m}$  y  $\mu_{100^{\circ}\text{C}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ kg/ms}$ .

A partir de la última ecuación, se calculó el coeficiente de transferencia de calor en el interior del reactor,  $h_j = 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ cal/cm}^2\text{s}^{\circ}\text{C}$ .

Para el agua de refrigeración que circula por la camisa, se sugiere el coeficiente:  $h_{oi} = 0,205 \text{ cal/cm}^2\text{s}^\circ\text{C}$ , usando la superficie interna como referencia.

El coeficiente total de transferencia está dado por:

$$U_c = \frac{h_j \cdot h_{oi}}{h_j + h_{oi}}$$

resultando  $U_c = 0,015 \text{ cal/cm}^2\text{s}^\circ\text{C}$ .

Se estima el factor de ensuciamiento

$$h_d = 0,027 \text{ cal/cm}^2\text{s}^\circ\text{C}$$

El coeficiente total de transferencia sucio

$$U_d = \frac{U_c \cdot h_d}{U_c + h_d}$$

toma el valor:  $U_d = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cm}^2\text{s}^\circ\text{C}$ , que concuerda con los datos proporcionados por la bibliografía.

---

#### CALCULO DEL AREA DE TRANSFERENCIA ( $A_t$ )

---

Considerando la masa de líquido  $m = 25 \text{ kg}$  de calor específico  $C_p = 0,61 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ , con una temperatura inicial  $T_1 = 300^\circ\text{C}$ , refrigerado por un líquido circulante a temperatura  $t_1 = 20^\circ\text{C}$  que se mantiene constante, la temperatura final  $T_2$ , a cualquier tiempo  $\theta$ , está dada por el balance diferencial de calor, en donde el número total de kcal transferidas por unidad de tiempo es:

$$dQ = m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{d\theta} = U_d \cdot A_t \cdot (t_1 - T)$$

de donde:

$$\frac{dT}{d\theta} = \frac{Ud \cdot A_t}{m \cdot C_p} (t_1 - T)$$

integrando entre  $T_1 = 50^\circ\text{C}$  y  $T_2 = 150^\circ\text{C}$  mientras transcurre el tiempo  $\theta$  de 0 a 560 segundos, se tiene:

$$\int \frac{dT}{t_1 - T} = \frac{Ud \cdot A_t}{m \cdot C_p} \int d\theta$$

operando:

$$\ln \frac{t_1 - T_1}{t_1 - T_2} = \frac{Ud \cdot A_t \cdot \theta}{m \cdot C_p}$$

De donde el área mínima de transferencia  $A_t$  resulta:

$$A_t = \ln \frac{t_1 - T_1}{t_1 - T_2} \cdot m \cdot C_p / Ud \cdot \theta$$

$$A_t = 5\,050 \text{ cm}^2$$

---

#### CALCULO DEL DIAMETRO Y ALTURA DE LA CAMISA

---

El diámetro  $D_j$  del reactor surge de la relación  $4V/A_t$ , entonces:

$$D_j = 4 \cdot 25\,000 \text{ cm}^3 / 5\,050 \text{ cm}^2 = 32,8 \text{ cm}$$

De la relación  $A_t/\pi D_j$ , se extrae la altura  $l$  de la camisa,  $l = 50,4 \text{ cm}$ .

---

#### DIMENSIONAMIENTO DEL SERPENTIN DE TUBOS

---

Este sistema proporciona un medio económico de transfe-

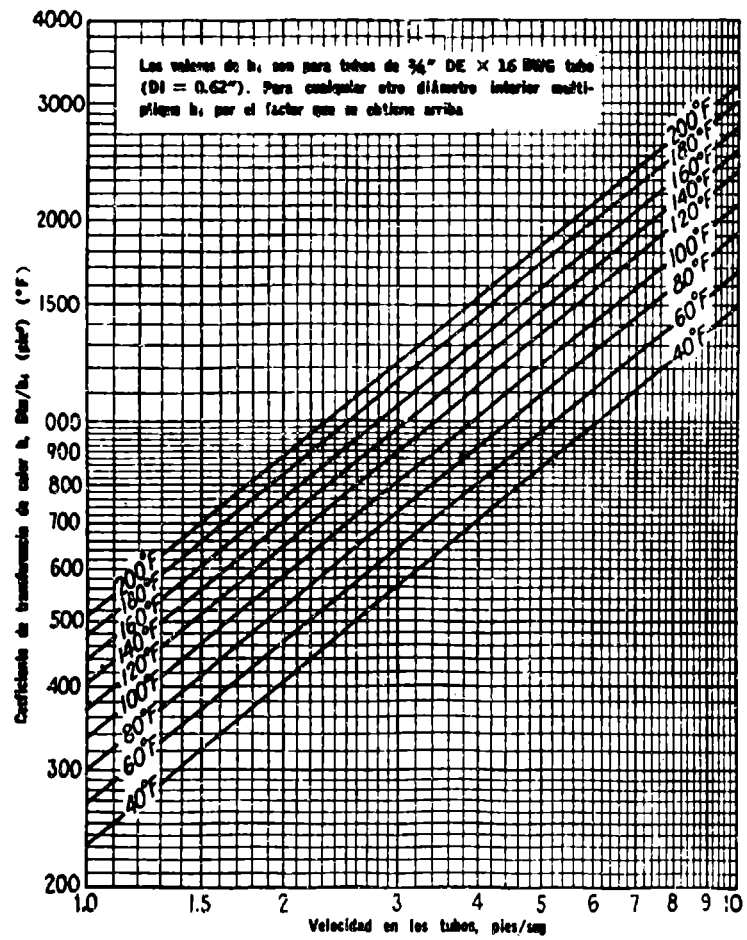
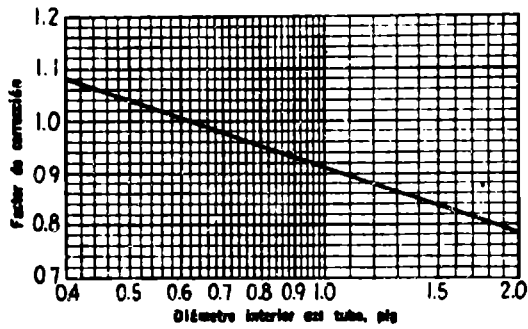


Fig. 5

Curva de transferencia de calor, agua en los tubos (6)

rencia de calor. Se construyó en acero inoxidable AISI 316, en forma helicoidal simple, con entrada y salida adyacentes.

Se instaló en el interior del reactor previendo un espacio entre el serpentín y la superficie interna, coincidiendo el eje vertical del arrollamiento con el eje del agitador.

Para su construcción es necesario que el diámetro mínimo adecuado, para evitar deformaciones de la sección, sea de 1,50 cm. Por lo expresado anteriormente el diámetro del arrollamiento será de 26 cm.

El cálculo del coeficiente de transferencia se realizó a partir del gráfico de la figura 5.

La sección de flujo A, para un diámetro interno  $D_i = 1,60$  cm es:

$$A = 2,01 \text{ cm}^2$$

La velocidad de circulación v, está dada por:

$$v = \frac{q}{A} = 8,2 \frac{\text{pies}}{\text{s}}$$

habiéndose fijado el caudal:

$$q = 301 \text{ l/min}$$

De la curva de la figura 5, con la velocidad lineal calculada y temperatura del agua a 68°F (20°C), se obtiene un coeficiente de transferencia de calor

$$h_j = 1570 \frac{\text{BTU}}{\text{hpie}^2\text{°F}} = 2,12 \cdot 10^{-1} \text{ cal/cm}^2\text{s}^\circ\text{C}$$

No se hace necesario la corrección por diámetro debido a que la figura tiene validez para un valor  $D_i = 1,60$  cm.

El cálculo del coeficiente  $h_{oi}$  se realiza en las condiciones detalladas en el dimensionamiento de la camisa. Se aplica la ecuación de Chilton, Drew y Jebens (fig. 4). Para un  $Re = 120\,000$  se obtiene  $j_s = 1\,300$ .

Se calculan los coeficientes

$$h_{oi} = 2,55 \cdot 10^{-2} \text{ cal/cm}^2 \text{ s}^\circ\text{C}$$

$$U_c = 2,12 \cdot 10^{-2} \text{ cal/cm}^2\text{s}^{\circ}\text{C} \quad \text{y}$$

$$U_d = 1,19 \cdot 10^{-2} \text{ cal/cm}^2\text{s}^{\circ}\text{C}$$

Se estimó

$$h_d = 2,71 \cdot 10^{-2} \text{ cal/cm}^2\text{s}^{\circ}\text{C}$$

---

### CALCULO DEL AREA DE TRANSFERENCIA

---

Se aplicó la ecuación utilizada en el cálculo de la camisa:

$$\ln \frac{t_1 - T_1}{t_1 - T_2} = \frac{U_d A_t \theta}{m C_p}$$

de donde

$$A_t = 2\,456 \text{ cm}^2$$

---

### CALCULO DE LA LONGITUD DEL SERPENTIN

---

Siendo el diámetro interno  $D_i = 1,60 \text{ cm}$  y  $A_t = 2\,456 \text{ cm}^2$ , la longitud del serpentín  $L = 490 \text{ cm}$  surge de la relación  $A_t / D_i$ , dispuestos en una espiral de 6 vueltas.

---

### CALCULO DE LA POTENCIA DE LA BOMBA

---

#### 1. PARA EL SERPENTIN Y CIRCUITO EXTERIOR

#### Cálculo de la longitud equivalente del serpentín

Se supone que una espira del arrollamiento está confor-

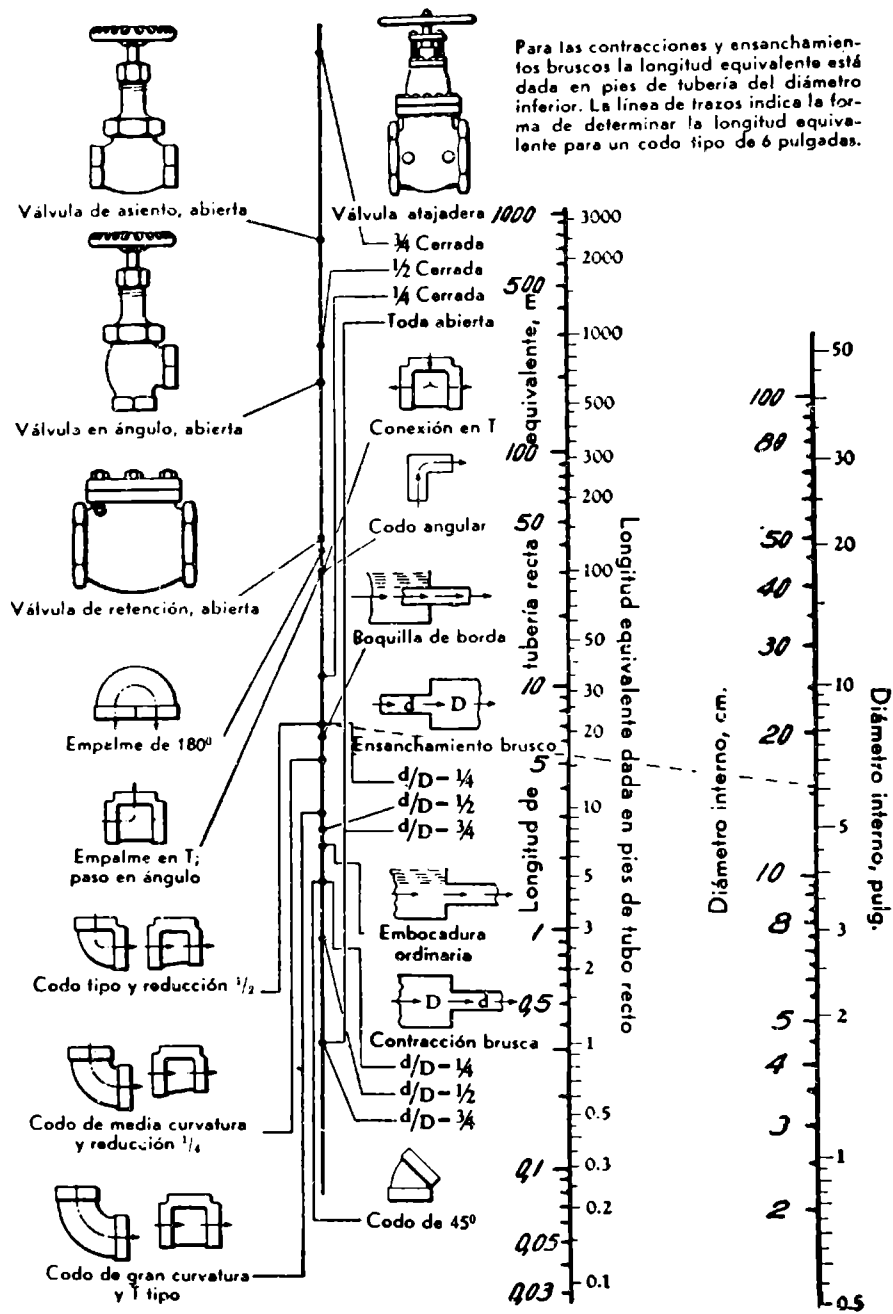


Fig. 6

Longitud de tubo equivalente a la pérdida de carga en válvulas y accesorios (7)

T A B L A II

Accesorios	Diámetro interno (cm)	Longitud equivalente unitaria (cm)	Longitud equivalente total (m)
10 codos 90°.....	1,25	40,0	4,00
4 válvulas esclusa..	1,25	7,5	0,30
11 m cañería.....	1,25	1 000,0	11,00
Total.....			15,30

mada por 4 curvas de 90° y tramos rectos entre las mismas.

Como se indica en la figura 6 (7) se obtiene para un diámetro interno de 12 mm una longitud equivalente a cañería recta, por codo, de 28 cm.

La longitud equivalente total, incluyendo tubería recta y codos es de 13,5 m.

### Cálculo de la longitud equivalente del circuito

En el circuito exterior de refrigeración se supone la instalación de los accesorios de la tabla II.

### Cálculo del número de Reynolds

Para hallar el número adimensional

$$Re = \frac{vD \rho}{\mu}$$

se toma

$$q = 30\,000 \text{ cm}^3/\text{min} \quad y$$

$$v = 250 \text{ cm/s}$$

entonces

$$Re = 40\,000$$

### Balance macroscópico de energía mecánica

$$\Delta \frac{1}{2} \langle v \rangle^2 + \frac{\Delta p}{\rho} + \hat{E}_v + g \Delta h + \hat{W} = 0$$

Se consideran despreciables las influencias de los términos de variación de energía cinética y variación de energía potencial; resulta nulo el trabajo  $\hat{W}$ .

En consecuencia la disipación viscosa  $\hat{E}_v$  es igual al término:

$$\frac{\Delta p}{\rho}$$

La expresión de  $E_v$  está dada por:

$$\hat{E}_v : \frac{1}{2} \cdot \langle v \rangle^2 \frac{L_{eq}}{E} \cdot f$$

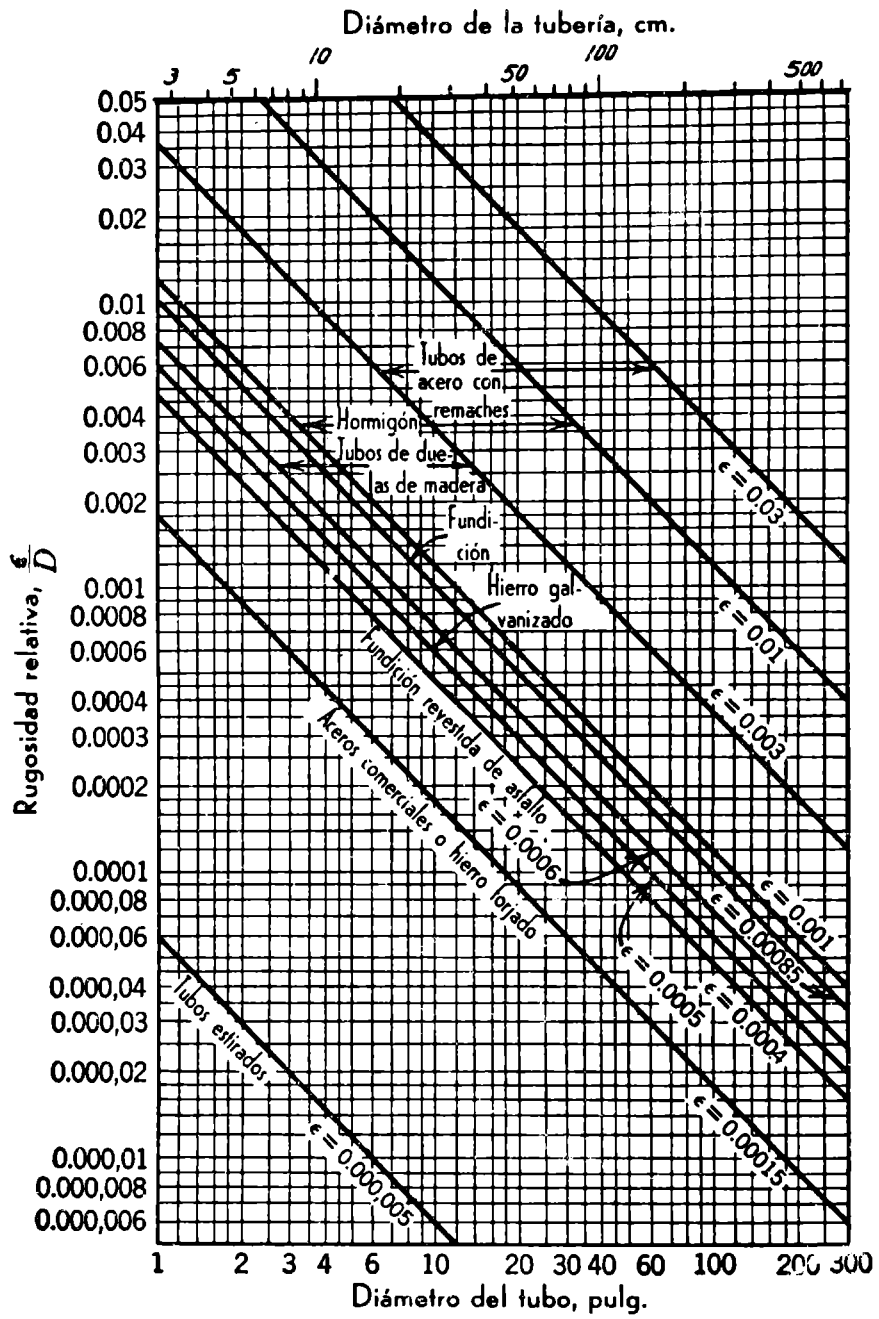


Fig. 7

Rugosidad relativa en función del diámetro,  
para tubos de diversos materiales (7)

T A B L A    III

Accesorios	Diámetro interno (cm)	Longitud equival. unitaria (cm)	Longitud equival. total (m)
15 codos 90°.....	1,25	40	6,00
2 válvulas globo abiertas.....	1,25	460	9,20
14,5 m cañería....	1,25	1 450	14,50
Total.....			29,70

donde:

f = factor de fricción

l<sub>eq</sub> = longitud equivalente total

D = diámetro interno

$\langle v \rangle$  = velocidad media

De las figura 7 y 8 (6) se tiene la rugosidad relativa  $\epsilon/D = 0,004$  y  $f = 0,052$ , respectivamente. Reemplazando,

$$\hat{E}_v = 1,8 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}^2$$

Para el cálculo de la potencia se utiliza  $\hat{E}_v \cdot \rho \cdot q = \text{Pot}$ , de donde  $\text{Pot} = 0,12 \text{ HP}$ . En consecuencia se requiere una bomba estándar centrífuga de 1/4 HP para la refrigeración por serpentín.

## 2. PARA LA CAMISA Y CIRCUITO EXTERIOR

### Sección de flujo

Se dispusieron "baffles" deflectores en el interior de la camisa, eliminando recorridos preferenciales del líquido refrigerante, asegurando la no existencia de zonas muertas y realizando un recorrido helicoidal ascendente.

El área de flujo  $A_f$ , suponiendo una altura entre "baffles" constante, de 30 mm, y un espesor de camisa de 25 mm, es la siguiente:

$$A_f = 750 \text{ mm}^2$$

Suponiendo que la camisa está dispuesta en espiras adyacentes, la longitud total de recorrido es  $L = 10,35 \text{ m}$ . Aplicando la metodología utilizada en el diseño del serpentín,  $l_{eq} = 38,22 \text{ m}$ .

### Cálculo del número de Reynolds

El circuito externo de la camisa se supone compuesto por los accesorios de la tabla III.

El caudal se estimó en  $40 \text{ m}^3/\text{min}$ . La velocidad lineal, para la sección de flujo de  $7,50 \text{ cm}^2$  será de  $88,9 \text{ cm/s}$ .

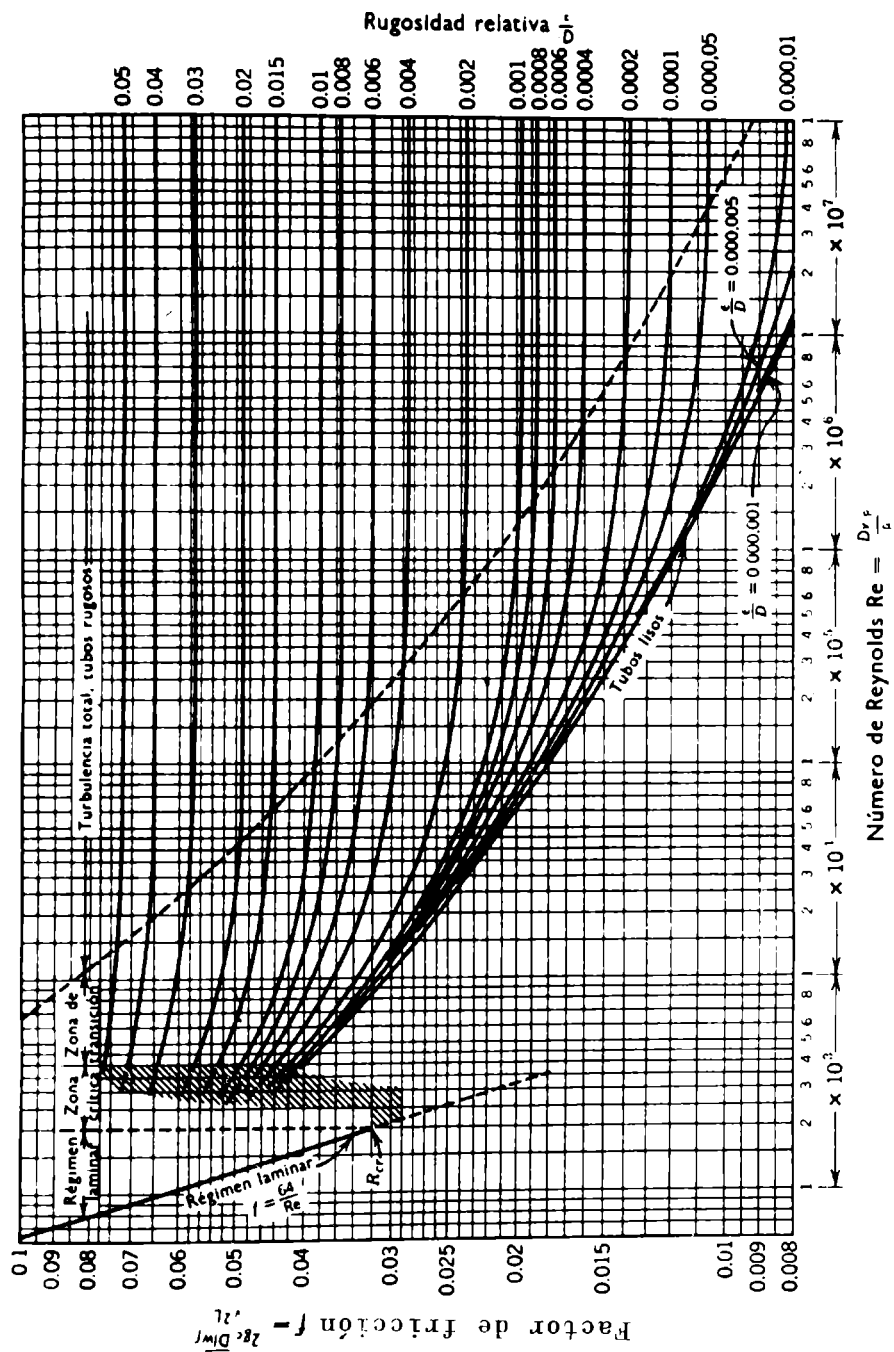


Fig. 8

Factor de fricción en función del número Reynolds y de la rugosidad relativa de la superficie del tubo (7)

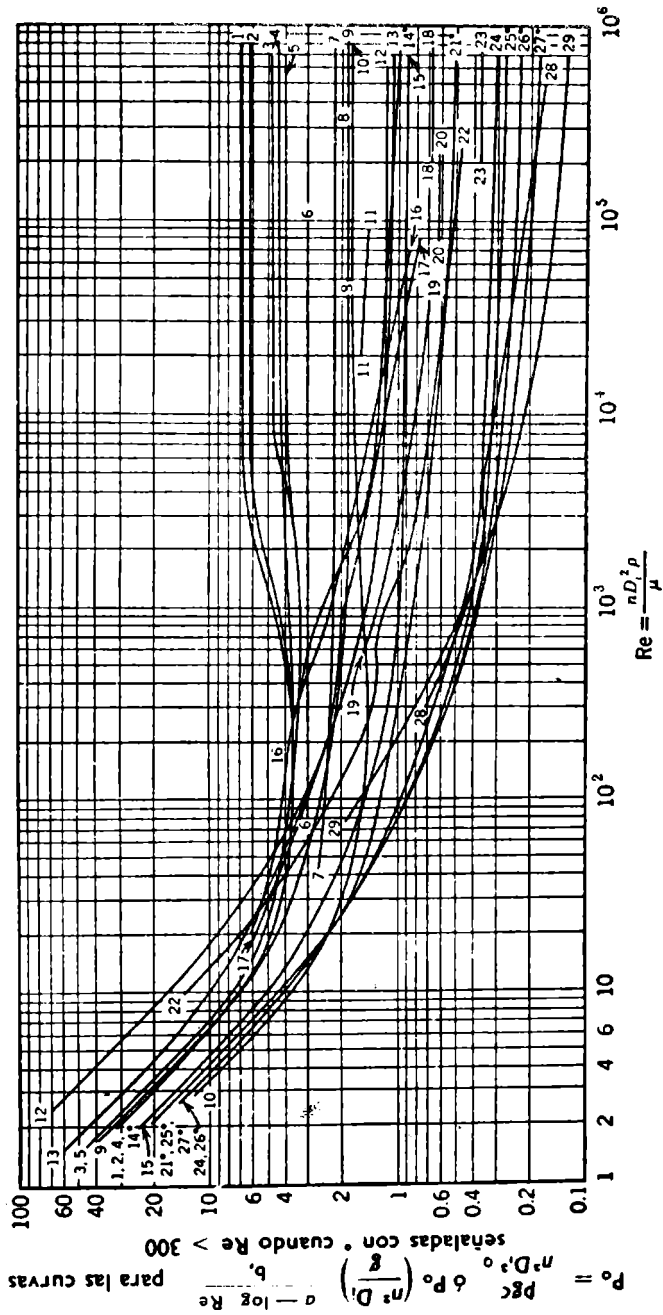


Fig. 9

Consumo de energía de diversos agitadores, expresado por el parámetro de potencia ( $P_o$ ) y por el número de Reynolds ( $Re$ ); para las curvas señaladas con \* , la influencia de la superficie libre es considerable, por lo que se ha tenido en cuenta el número de Froude ( $Fr$ ) en  $g/Di$ , para  $Re$  superiores a 300 (7)

El número de Reynolds será  $Re = 24\,000$  y de la figura 8 resulta  $f = 0,030$  para una rugosidad relativa  $\mathcal{E}/D = 0,002$ .

#### Balance macroscópico de energía mecánica

Como en el cálculo del serpentín, la disipación viscosa  $\hat{E}_v$  es igual al término  $\Delta_p/\rho$ , para este caso vale

$$\Delta_p/\rho = 2,98 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}^2$$

La potencia, para el caudal mencionado es de:

$$\text{Pot} = 0,27 \text{ HP}$$

El análisis comparativo de las potencias requeridas para la refrigeración por serpentín indica que es menor que en la camisa. Se adoptó, por lo tanto, una única bomba centrífuga de 1/2 HP, que podrá trabajar en ambos circuitos de refrigeración.

---

#### FUERZA MOTRIZ

---

Las demandas de potencia para la agitación del "batch" están en función del número de Reynolds y de los parámetros geométricos del agitador (figura 9) (7). A los efectos de utilizar las curvas de la figura mencionada, se adoptó una paleta tipo, de dos hojas, sin "baffles" deflectores de gran componente radial y tangencial, de las siguientes características teóricas:

diámetro del reactor/longitud de la paleta  $D_j/L = 1,1$

altura de líquido/longitud de la paleta  $Z_1/L = 0,4$

Las características reales son 1,64 y 1,25, respectivamente para un  $Z_1 = 25$  cm. Por este motivo, el cálculo de potencia nominal estará afectado por un factor de corrección definido por:

$$f = \sqrt{\left(\frac{D_j}{L}\right) \left(\frac{Z_1}{L}\right)_{\text{teóricos}} / \left(\frac{D_j}{L}\right) \left(\frac{Z_1}{L}\right)_{\text{reales}}}$$

para predecir con mayor exactitud la potencia consumida.

De cálculos anteriores  $L = 20$  cm, estimándose la viscosidad  $\mu = 60$  poise, densidad  $\rho = 1000$  kg/m<sup>3</sup>, y la agitación  $N = 5$  rps; para este caso  $ke = 33,3$ . De la figura 9, el número adimensional de potencia, definido

$$Po = \text{Pot} \cdot g / N^3 \cdot Dp^5.$$

toma un valor

$$Po = 5$$

para el agitador teórico seleccionado.

En la ecuación anterior,  $g$  es el factor de conversión fuerza-masa. El valor de potencia hallado es  $\text{Pot} = 0,27$  HP, siendo  $f = 2,15$ . La potencia corregida es finalmente  $0,58$  HP. A fin de contemplar las pérdidas por rozamiento en cojinetes en la polea y en el motor, se adoptó un motor estándar de  $1$  HP.

---

#### REFERENCIAS

---

1. Petit, J.- Peintures, Pigments, Vernis, 35, 555, (1959).
2. Petit, J.- Peintures, Pigments, Vernis, 22, 3, (1946).
3. Petit, J.- Peintures, Pigments, Vernis, 27, 143, (1951).
4. Cunningham, R. E., Lombardi, J. L.- Fundamentos del diseño de reactores, (1972).
5. Perry, R. H., Chilton, C. H.- Chemical Engineers' Handbook.

6. Kern, D. Q.- Procesos de transferencia de calor, (1974).
7. Brown, G. G. Operaciones básicas de la Ingeniería Química, (1955).

**REVESTIMIENTOS EXTERIORES PARA VIVIENDAS ECONOMICAS**

**II. INFLUENCIA DE LOS PARAMETROS DE COMPOSICION**

**SOBRE EL COMPORTAMIENTO EN SERVICIO \***

Ing. Quím. Alberto C. Aznar

Dr. Walter O. Bruzzoni \*\*

- \* CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (LEMIT-CONICET-CIC); trabajo realizado con el apoyo económico de los organismos patrocinantes.
- \*\* Responsable del Area "Estudio de Propiedades Físicoquímicas de Películas de Pintura" del CIDEPINT.

---

## INTRODUCCION

---

En la primera parte de este trabajo (1) se puso de manifiesto la importancia del estudio de estos materiales en relación con el problema del déficit habitacional que aqueja al país en la actualidad. En esa oportunidad se trató de dejar sentado qué se entiende por revestimientos económicos, expresando que ello no debe significar una marcada disminución del carácter decorativo y protector con respecto a los materiales que corrientemente se emplean para iguales fines. De no cumplirse esta condición, el costo de mantenimiento anularía el carácter económico que se pretende de ellos.

Los resultados de dicho trabajo mostraron que, con excepción de las muestras tomadas como referencia (pintura al latex y pintura oleorresinosa, ambas para uso exterior), todos los productos ensayados presentaban defectos de cuarteado luego de una exposición al exterior de 18 meses de duración. Estos resultados se correlacionaban con los de envejecimiento acelerado en Weather Ometer.

Estos productos presentaban en su mayoría una dureza aceptable y una baja permeabilidad al agua. Algunas muestras absorbían agua con el correspondiente ablandamiento; éstas verían restringido su empleo en exteriores en condiciones climáticas de alta exigencia.

Cabe suponer que el comportamiento señalado está relacionado con la formulación de los materiales estudiados.

Se trata, en esta segunda etapa, de modificar las características de los revestimientos a fin de mejorar, fundamentalmente, su resistencia a la intemperie, estimándose que las propiedades elásticas de la película pueden incrementarse y mantenerse durante un período aceptable de vida útil por variación de la relación de ligante respecto al inerte e introduciendo en la composición un plastificante en proporción adecuada. Estas modificaciones no introducen cambios significativos en el costo.

---

## OBTENCION DE LAS MUESTRAS

---

Se seleccionaron tres muestras de las empleadas en la primera parte de este trabajo y se incluyó una nueva.

Se trata en todos los casos de muestras constituidas por un material sólido pulverulento y un aditivo emulsionado en agua, que se mezclan en el momento de usar, en proporción de 8 por ciento; se adicionan las cantidades de agua necesarias para su aplicación. Corresponden a las marcas designadas con los números 1, 2, 3 y 4.

Utilizando como base estas muestras se formularon 56 composiciones diferentes, en las que se introdujeron modificaciones en la proporción de ligante y además se incorporaron distintas cantidades de tres plastificantes emulsionados, que se prepararon en el laboratorio (tabla I).

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

### Preparación de los paneles para ensayo

El material de las probetas está constituido por arena/cemento en proporción 3:1, lo que permite lograr la rigidez necesaria para soportar las muestras sometidas a ensayo.

La granulometría de la arena empleada es la siguiente:

Pasó tamiz USA standard	%
7	94
14	70
16	50
18	45
30	24

Con esta arena se obtiene una rugosidad semejante a la de los paramentos sobre los que se aplican habitualmente estos revestimientos; la adhesión que se logra es satisfactoria.

Los paneles empleados en los diferentes ensayos se moldearon en el laboratorio. El número y dimensiones de los mismos son los siguientes:

- a) 56 de 15 x 30 x 0,8 cm, para el ensayo de exposición a la intemperie;
- b) 112 de 6,5 x 30 x 0,8 cm, para el ensayo de envejecimiento acelerado y testigos; y
- c) 112 de 15 x 4 x 4 cm, para los ensayos de adhesividad.

#### Preparación de las emulsiones de plastificante

Se prepararon emulsiones de tres plastificantes distintos, al 50 por ciento en agua. Los plastificantes empleados son los siguientes:

Plastificante A: aceite de linaza polimerizado, viscosidad Gardner  $Z_2$  (36 stokes) a 20°C.

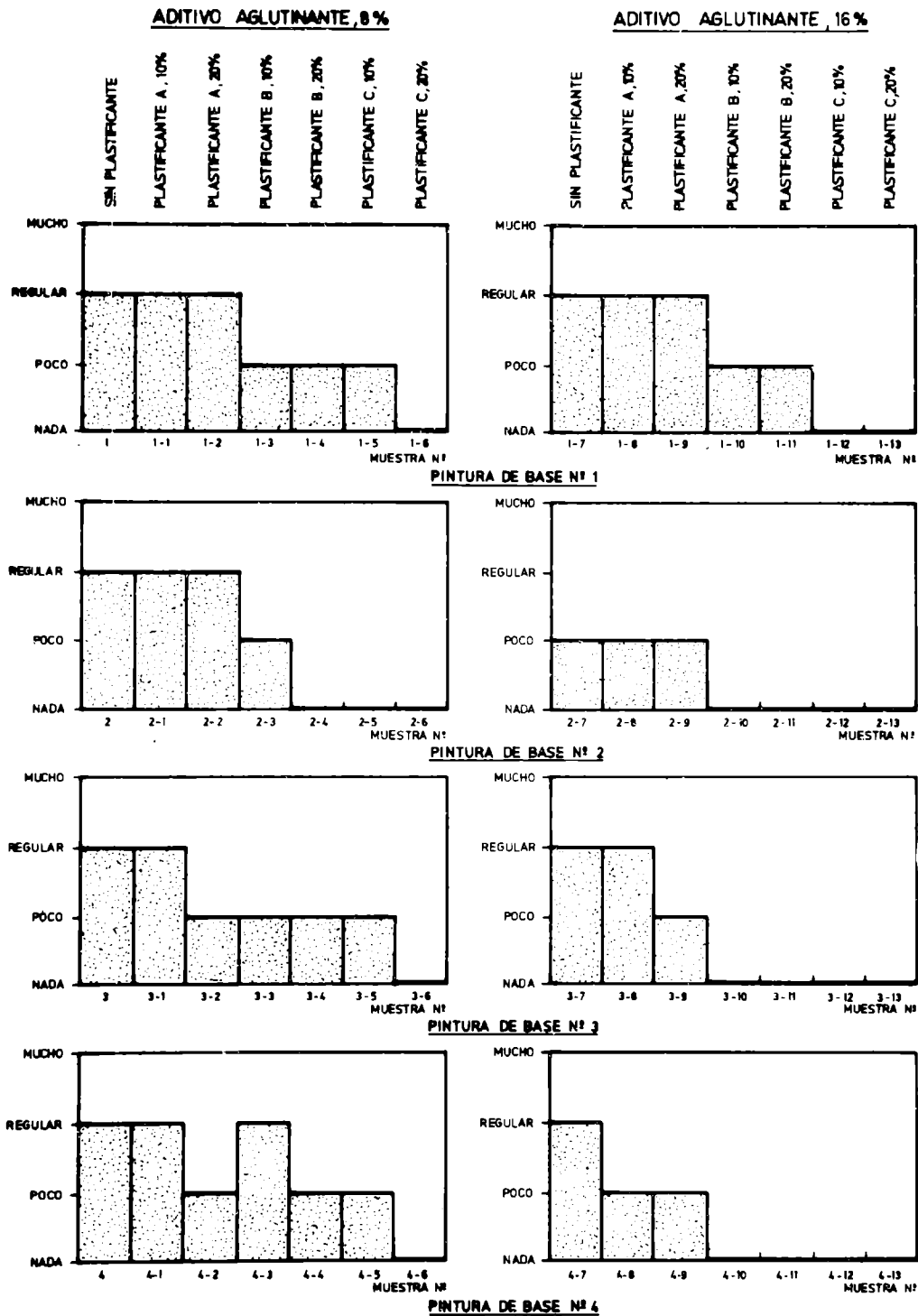
Plastificante B: aceite de linaza blanqueado, viscosidad Gardner A (0,5 stokes) a 20°C.

Plastificante C: resina alquídica (gliceroftálica de aceite de linaza) viscosidad Gardner  $Z_1$  (27 stokes) a 20°C, en solución al 50 % en aguarrás mineral.

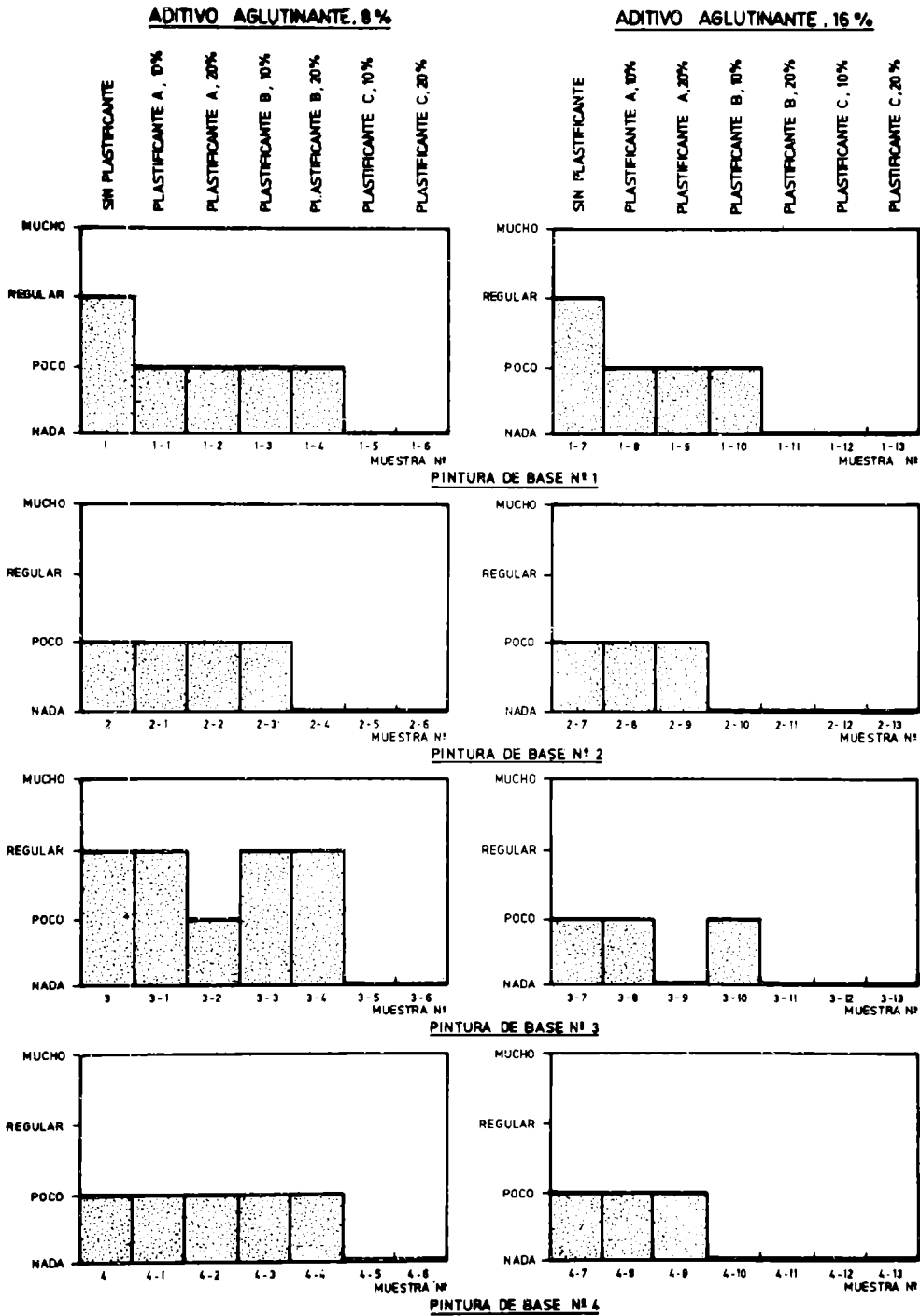
Se usó como agente emulsionante un jabón preparado con morfolina y ácidos grasos de aceite de linaza.

Los ácidos grasos se obtuvieron mediante saponificación de aceite de linaza con solución del hidróxido de sodio al 10 por ciento, para empastar en una primera etapa y se terminó la saponificación con una solución al 30 por ciento con tratamiento térmico, hasta completar la reacción.

El jabón así formado se disolvió en agua y se trató con ácido sulfúrico 1:3 para separar los ácidos grasos. Luego se lavaron estos ácidos repetidas veces con agua hasta eliminar la acidez mineral. El producto así obtenido posee un índice de acidez de 156. Finalmente se obtuvo el emulsivo por neu-



**FIGURA N° 1 - ENSAYO DE EXPOSICION A LA INTEMPERIE 24 MESES CUARTEADO**



**FIGURA Nº 2 - ENSAYO DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO - EXPOSICION EN WEATHER OMETER SUNSHINE ARCXW - 700 horas - CUARTEADO**

tralización de 280 g de ácidos con 87 g de morfolina.

Para preparar los plastificantes A y B se empleó cuatro por ciento de jabón de morfolina calculado sobre aceite a emulsionar. Para emulsionar el plastificante C se utilizó cinco por ciento de emulsivo. Para ello se disolvió la cantidad de agente emulsionante necesaria en 500 ml de agua y se incorporó a una temperatura de 60°C y con agitación violenta, para producir la dispersión, 500 g del plastificante. Se obtuvo de esta manera una emulsión estable.

Las características de las emulsiones de aditivo aglutinante, determinadas en el laboratorio, son las siguientes:

Muestras a las que se incorporó cada aditivo	Sólidos %	Naturaleza del sólido
1 a 1.13	31,7	Resina polivinílica
2 a 2.13	34,1	Resina polivinílica
3 a 3.13	50,8	Resina polivinílica
4 a 4.13	45,0	Resina polivinílica

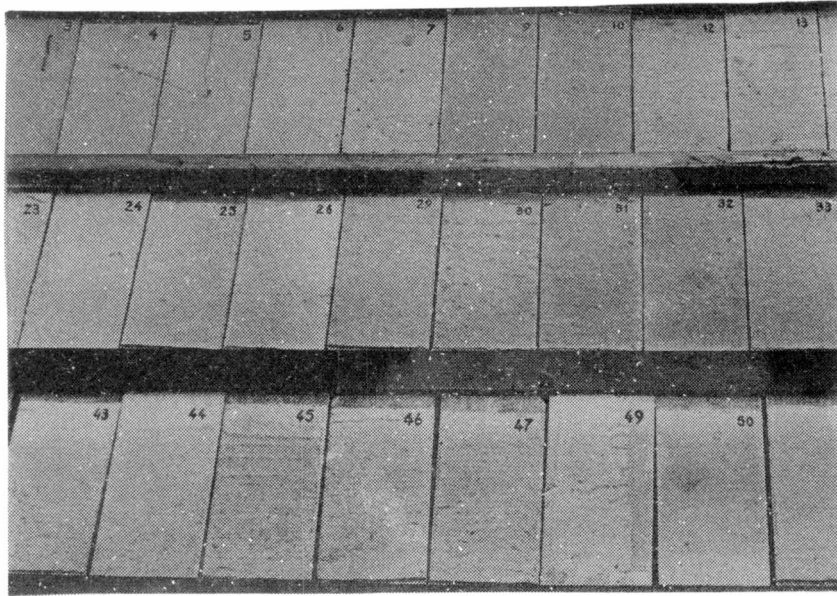
#### Ensayo de exposición a la intemperie

Los paneles, preparados como se indicó más arriba, fueron humedecidos y colocados en moldes de madera apropiados. Sobre ellos se aplicaron a espátula los revestimientos y luego fueron alisados con una regla, obteniéndose espesor uniforme de 2 mm.

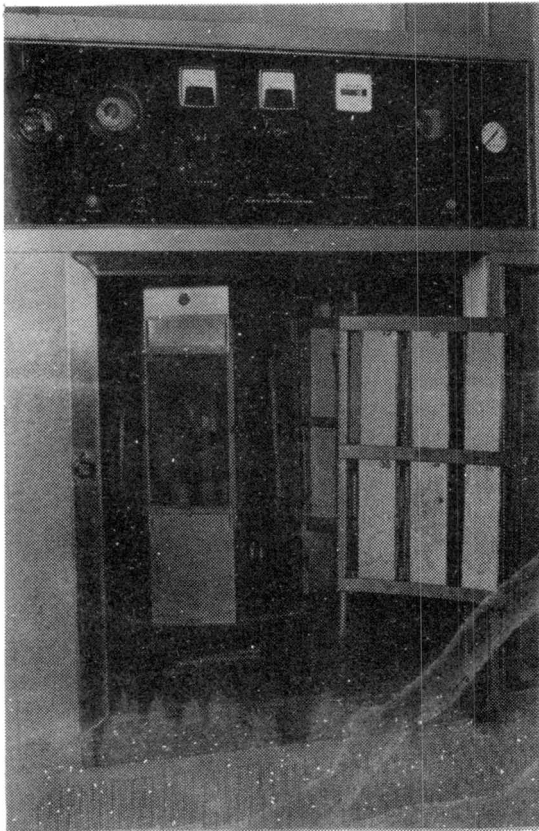
Se dejaron curar durante 7 días y se expusieron a la intemperie a 45° orientados al norte. Los resultados obtenidos se consignan en la tabla II y se representan en la figura 1. En la figura 3 se observa el aspecto de los paneles durante la exposición mencionada.

#### Envejecimiento acelerado

En forma similar a la indicada para el ensayo anterior se procedió a preparar los paneles destinados a ser expuestos en Weather Ometer Sunshine Arc XW durante 700 horas.



**Fig. 3.-** Vista de los paneles sometidos a ensayo de envejecimiento a la intemperie



**Fig. 4.-** Aspecto de las probetas colocadas en el Weather Ometer Atlas Sunshine ARC XW

En la figura 2 se han representado gráficamente los valores de cuarteado por envejecimiento acelerado; en la figura 4 pueden observarse las probetas colocadas en el aparato.

#### Ensayo de adhesividad (técnica LEMIT)

La muestra se aplicó sobre la respectiva probeta de hormigón con un espesor de 2 mm, formando dos bandas continuas de 4 cm de ancho, separadas entre sí por una distancia de 2 cm (figura 5). El curado se realizó en forma similar al ensayo anterior.

Para realizar la determinación de adhesividad se aplicó una espátula del mismo ancho de la banda (fig. 6), haciendo caer sobre el extremo del mango una pesa de 1 000 g que describe un arco de 90° desde 30 cm de altura.

Los resultados obtenidos se consignan en la tabla III.

#### Ensayo de permeabilidad y resistencia al agua

Se realizó de acuerdo a la norma British Standards 473-44. Sobre probetas de material cerámico cuya permeabilidad es de  $2,10 \text{ cm}^3/\text{min.m}^2$ , se aplicó una capa uniforme del material en examen, de 2 mm de espesor; luego se alisó con espátula y se dejó curar durante 7 días.

Las probetas se colocaron en las mordazas del equipo y se sometieron durante 24 horas a la presión de agua fijada en la especificación. Luego se procedió a determinar el pasaje de agua.

En la tabla III se detallan los valores obtenidos y se consignan además las alteraciones sufridas por los materiales en examen.

#### Dureza Mohs

Se procedió a determinar la dureza comparativamente con los distintos minerales de la escala Mohs, por rayado del material aplicado sobre probetas de cemento en espesor de 2 mm y curado durante 7 días. Se repitió esta determinación luego del ensayo de envejecimiento acelerado (tabla III).

### Análisis químico

El análisis químico del constituyente sólido de las muestras, es el que se detalla en la tabla IV.

De acuerdo con estos resultados los mismos podrían estar formados por una mezcla de cales dolomíticas con cemento y carbonatos. La diferencia fundamental la manifiesta la muestra del producto 3, que además presenta un alto contenido de residuo insoluble en ácido clorhídrico; este residuo está constituido por sílice.

La presencia de carbonato de calcio en todas las muestras fue confirmada por microscopía cristalográfica, así como la presencia de grandes granos de arena en la muestra 3.

---

### ANALISIS DE LOS RESULTADOS

---

#### Ensayo de exposición a la intemperie

La totalidad de las muestras ensayadas se comportó satisfactoriamente luego de 12 meses de exposición. Al cumplirse 18 meses de ensayo aparecieron las primeras alteraciones, consistentes en poco cuarteado, en el 23,2 por ciento de los respectivos paneles. Estas muestras son los productos de base (muestras 1, 2, 3 y 4) y aquellas en las que se ha duplicado la proporción de aditivo aglutinante (1.7, 2.7, 3.7 y 4.7). Además se presenta igual defecto en los casos en que la formulación se ha modificado por agregado de plastificante A (muestras 1.1, 1.2, 2.1, 3.1 y 4.1).

Los revestimientos modificados con 20 por ciento de plastificante C incrementan sus propiedades elásticas al punto de que se elimina el defecto de cuarteado (muestras 1.6, 2.6, 3.6 y 4.6); también se logra esto modificando la muestra base número 2 con 10 por ciento de plastificante C (muestra 2.5) y con 20 por ciento de plastificante B (muestra 2.4). En la figura 1 se representan estos resultados,

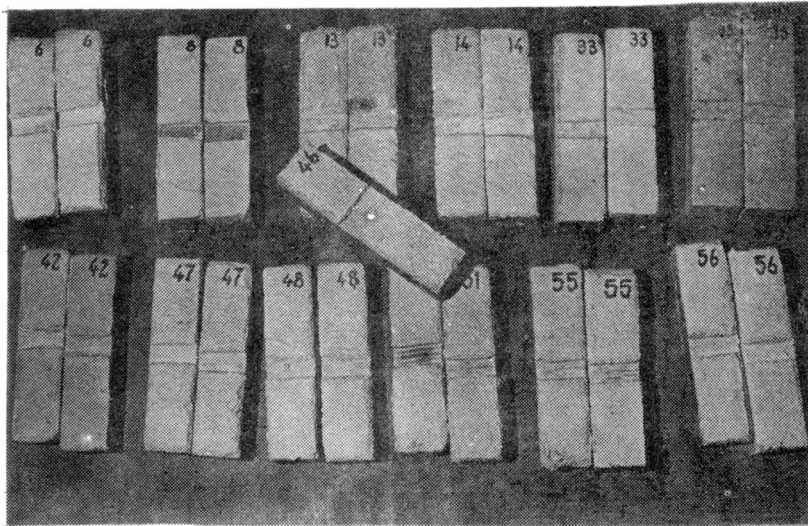


Figura 5.- Probetas empleadas en el ensayo de adhesividad

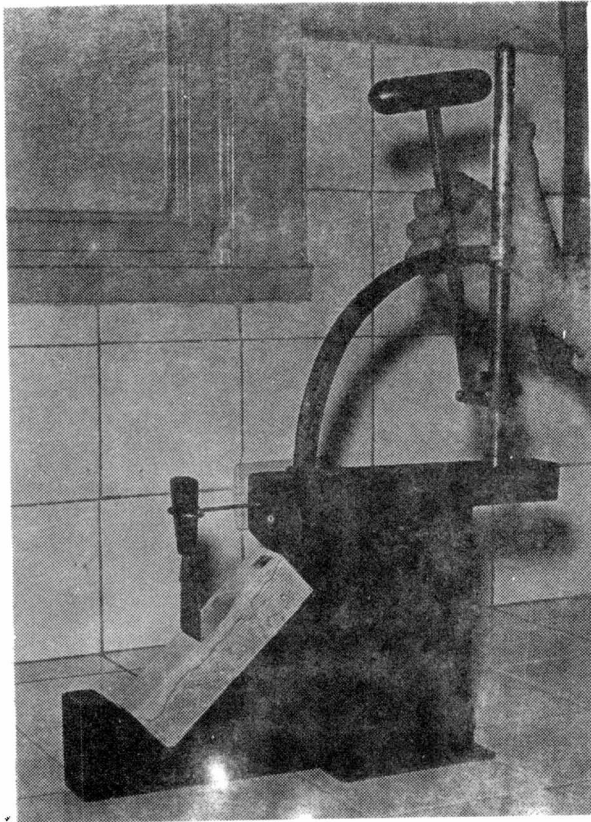


Figura 6.- Determinación de adhesividad según técnica LEMIT

como ya se mencionó anteriormente. Cuando se duplica la proporción de aditivo aglutinante, se logran materiales de buenas propiedades elásticas al incorporar plastificante C, en concentración de 10 por ciento (muestras 1.12, 2.12, 3.12 y 4.12); además ocurre algo similar en muestras que contienen 20 por ciento (1.13, 2.13, 3.13 y 4.13).

También se comportan satisfactoriamente y sin mostrar cuarteado, los materiales formulados con plastificante B en proporción de 20 y 10 por ciento (muestras 2.10, 2.11, 3.10, 3.11, 4.10 y 4.11).

Las muestras formuladas en base al plastificante A presentan propiedades elásticas deficientes; todas ellas cuarteaban al cabo de 24 meses de exposición al exterior.

De acuerdo con los resultados de los ensayos se ha verificado que las muestras correspondientes a las series 1 y 2 (excepción hecha a las 1.12 y 1.13) presentan tizado en grado variable. Esta falla también se advierte en grado reducido en las muestras 4.1 y 4.7. Si se recuerda que el contenido de sólidos del aditivo aglutinante varía, para las series 1 y 2, entre 51,7 y 54,1 por ciento y para las series 4 y 5 entre 50,8 y 45,0 por ciento, podría vincularse tal comportamiento con la relación sólido pulverulento/sólido aglutinante. Esto significa que el límite mínimo de sólidos del aditivo tendría que ser del orden de 50 por ciento para obtener materiales de buenas características de resistencia a los agentes atmosféricos, trabajando con las relaciones de mezcla que aconsejan los fabricantes.

#### Ensayo de envejecimiento acelerado

En este ensayo no es posible registrar el tizado sobre la superficie de los paneles debido a la naturaleza del ciclo de envejecimiento, que incluye una lluvia periódica, la que produce el lavado de la superficie expuesta. De acuerdo con los resultados que se consignan en la figura 4, el grado de cuarteado que presentan los paneles luego de 700 horas de ensayo resulta, en general, inferior al de los respectivos paneles de ensayo al exterior.

### Ensayos de laboratorio

Los resultados de estos ensayos se consignan en la tabla III y de acuerdo con los mismos pueden formularse algunas consideraciones.

En lo relativo a permeabilidad y resistencia al agua, se observa que, en general la incorporación de plastificante a las formulaciones produce materiales menos permeables que los originales. Las muestras formuladas con plastificante C (resina poliéster) en proporción de 20 por ciento con respecto al sólido del aglutinante, son aquellas en las que ese efecto es más pronunciado (entre 50 y 65 por ciento de reducción con respecto a las muestras de base 1, 2, 3 o 4).

En los paneles de este mismo ensayo se aprecia que, en contacto con el agua, la película de los materiales originales presenta ablandamiento en grado variable. La incorporación de plastificante C mejora la resistencia al agua de todas las formulaciones, eliminando esa falla. El plastificante B modifica la resistencia al agua de muchas de las formulaciones y en ese sentido resulta superior al plastificante A.

Con respecto a la adhesividad sobre el soporte, la incorporación de los diferentes plastificantes, en las proporciones empleadas, mejora la adhesividad en los casos en los que el producto no satisface el ensayo (muestras 1, 2 y 4).

Considerando la dureza de la película, la muestra 3 proporciona un "film" más duro que el de las restantes muestras base. La incorporación de plastificante y la variación en la proporción de aglutinante no se traduce en una modificación marcada de la dureza. El grado de variación es del orden de una unidad en la escala Mohs. Durante el envejecimiento (tabla II) tampoco se aprecian variaciones superiores a una unidad en la dureza de las películas de las diferentes muestras.

---

### CONCLUSIONES

---

1. Introduciendo modificaciones en la formulación de

los productos originales (proporción de aglutinante e incorporación de plastificante) es posible obtener materiales que se comporten satisfactoriamente en servicio al exterior por períodos superiores a 24 meses.

El empleo de una resina poliéster (plastificante C) resulta más efectivo que el aceite de linaza blanqueado (plastificante B) en lo que se relaciona con el mejoramiento de las propiedades elásticas de las películas. El aceite de linaza polimerizado no resulta eficiente.

El tizado que presentan algunas de las muestras está en relación con la proporción de sólidos del aditivo aglutinante respecto a la porción pulverulenta de estos materiales.

2. El ensayo de envejecimiento acelerado, con las características de ciclo indicado, produce fallas de cuarteado de grado inferior al que se observa en la exposición al exterior.

3. La incorporación de resina poliéster (plastificante C) a las formulaciones reduce marcadamente la permeabilidad de la película y mejora su resistencia al agua. En orden de eficiencia le sigue el aceite de linaza blanqueado.

4. La inclusión de plastificante en las formulaciones originales favorece la propiedades adhesivas de estos productos.

5. Las modificaciones introducidas en las formulaciones base por incorporación de plastificante y variación en la proporción de aglutinante, no provoca variaciones marcadas en la dureza de las películas ni aun después de envejecidas por exposición al exterior durante 2 años.

---

#### REFERENCIAS

---

1. Bruzzoni, W. O., Aznar, A. C. y Arrechea, N.- Revestimientos exteriores para viviendas económicas. I. Estudio comparativo de productos de la industria nacional. CIDEPINT-ANALES, 1976, pág. 135.

T A B L A I  
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS FORMULADOS EN BASE A LA MUESTRA 1

Muestra nº	Aditivo (%)	Plastificante A (%)	Plastificante B (%)	Plastificante C (%)
1	8	-	-	-
1.1	8	10	-	-
1.2	8	20	-	-
1.3	8	-	10	-
1.4	8	-	20	-
1.5	8	-	-	10
1.6	8	-	-	20
1.7	16	-	-	-
1.8	16	10	-	-
1.9	16	20	-	-
1.10	16	-	10	-
1.11	16	-	20	-
1.12	16	-	-	10
1.13	16	-	-	20

Nota.- En forma similar se formularon 13 muestras con cada uno de los tres revestimientos base restantes, que corresponden a las marcas 2, 3 y 4. El aditivo se incorporó en la proporción indicada, expresada en peso de emulsión respecto a producto final. El plastificante se incorporó en los porcentajes mencionados (cantidad en peso respecto del material li-gante del aditivo).

TABLA II. RESULTADOS DEL ENSAYO DE EXPOSICION A LA INTemperIE (24 MESES)

Muestra	Ocurecimiento	Cuarteado (10 X)	Agritado (10 X)	Dureza Mobs		Tizado
				original	envejecido	
1	Poco	Regular	Nada	1-2	0-1	Mucho
1.1	Poco	Regular	Nada	1-2	0-1	Mucho
1.2	Poco	Regular	Nada	1-2	0-1	Mucho
1.3	Poco	Poco	Nada	2-3	2-3	Regular
1.4	Poco	Poco	Nada	2-3	2-3	Regular
1.5	Poco	Poco	Nada	2-3	2-3	Regular
1.6	Poco	Nada	Nada	2-3	2-3	Poco
1.7	Poco	Regular	Nada	1-2	0-1	Mucho
1.8	Poco	Regular	Nada	1-2	1-2	Mucho
1.9	Poco	Regular	Nada	2-3	1-2	Mucho
1.10	Poco	Poco	Nada	2-3	2-3	Regular
1.11	Poco	Poco	Nada	2-3	2-3	Regular
1.12	Poco	Nada	Nada	2-3	2-3	Nada
1.15	Poco	Nada	Nada	2-3	2-3	Nada
2	Poco	Regular	Nada	1-2	0-1	Mucho
2.1	Poco	Regular	Nada	1-2	0-1	Mucho
2.2	Poco	Regular	Nada	1-2	1-2	Regular
2.3	Poco	Poco	Nada	1-2	1-2	Regular
2.4	Poco	Nada	Nada	2-3	1-2	Regular
2.5	Poco	Nada	Nada	2-3	1-2	Regular
2.6	Poco	Nada	Nada	2-3	1-2	Regular
2.7	Regular	Poco	Nada	1-2	0-1	Mucho
2.8	Regular	Poco	Nada	2-3	1-2	Regular
2.9	Regular	Poco	Nada	2-3	1-2	Regular
2.10	Regular	Nada	Nada	1-2	1-2	Regular
2.11	Regular	Nada	Nada	2-3	2-3	Regular
2.12	Poco	Nada	Nada	1-2	1-2	Poco
2.15	Poco	Nada	Nada	2-3	2-3	Poco

3	Poco	Regular	Nada	6-7	6-7	Nada
3.1	Poco	Regular	Nada	7-8	7-8	Nada
3.2	Nada	Poco	Nada	7-8	7-8	Nada
3.3	Nada	Poco	Nada	6-7	6-7	Nada
3.4	Nada	Poco	Nada	5-6	6-7	Nada
3.5	Poco	Poco	Nada	6-7	6-7	Nada
3.6	Poco	Nada	Nada	7-8	7-8	Nada
3.7	Nada	Regular	Nada	6-7	6-7	Nada
3.8	Poco	Regular	Nada	6-7	5-6	Nada
3.9	Poco	Poco	Nada	7-8	7-8	Nada
3.10	Poco	Nada	Nada	5-6	6-7	Nada
3.11	Nada	Nada	Nada	6-7	7-8	Nada
3.12	Poco	Nada	Nada	5-6	6-7	Nada
3.13	Nada	Nada	Nada	7-8	7-8	Nada
4	Poco	Regular	Nada	2-3	2-3	Poco
4.1	Poco	Regular	Nada	3-4	3-4	Nada
4.2	Poco	Poco	Nada	2-3	3-4	Nada
4.3	Poco	Regular	Nada	2-3	3-4	Nada
4.4	Regular	Poco	Nada	2-3	3-4	Nada
4.5	Poco	Poco	Nada	2-3	3-4	Nada
4.6	Poco	Nada	Nada	3-4	3-4	Nada
4.7	Regular	Regular	Nada	2-3	2-3	Poco
4.8	Regular	Poco	Nada	2-3	3-4	Nada
4.9	Regular	Poco	Nada	3-4	2-3	Nada
4.10	Poco	Nada	Nada	2-3	2-3	Nada
4.11	Poco	Nada	Nada	3-4	3-4	Nada
4.12	Poco	Nada	Nada	2-3	3-4	Nada
4.13	Poco	Nada	Nada	3-4	3-4	Nada

Nota.- No se aprecian otras fallas en ninguna muestra.

TABLA III. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE LABORATORIO

Muestra	Permeabilidad * (cm <sup>3</sup> /min.m <sup>2</sup> )	Resistencia al agua		Dureza Mohs	Adhesividad
		Ablandamiento	Desprendimiento		
1	0,8	Mucho	Nada	1-2	No satisfactorio
1.1	0,6	Regular	Nada	1-2	No satisfactorio
1.2	0,6	Regular	Nada	1-2	Satisfactorio
1.3	0,7	Poco	Nada	2-3	Satisfactorio
1.4	0,7	Poco	Nada	2-3	Satisfactorio
1.5	0,6	Nada	Nada	2-3	Satisfactorio
1.6	0,5	Nada	Nada	2-3	Satisfactorio
1.7	0,9	Mucho	Poco	1-2	No satisfactorio
1.8	0,7	Regular	Nada	1-2	Satisfactorio
1.9	0,7	Poco	Nada	2-3	Satisfactorio
1.10	0,7	Regular	Nada	2-3	Satisfactorio
1.11	0,6	Nada	Nada	2-3	Satisfactorio
1.12	0,6	Nada	Nada	2-3	Satisfactorio
1.13	0,5	Nada	Nada	2-3	Satisfactorio
2	0,9	Mucho	Poco	1-2	No satisfactorio
2.1	0,8	Poco	Nada	1-2	No satisfactorio
2.2	0,8	Poco	Nada	1-2	Satisfactorio
2.3	0,8	Poco	Nada	1-2	Satisfactorio
2.4	0,7	Nada	Nada	2-3	Satisfactorio
2.5	0,8	Nada	Nada	2-3	Satisfactorio
2.6	0,4	Nada	Nada	2-3	Satisfactorio
2.7	0,9	Regular	Poco	1-2	No satisfactorio
2.8	0,8	Poco	Poco	2-3	Satisfactorio
2.9	0,7	Poco	Nada	2-3	Satisfactorio
2.10	0,7	Poco	Nada	1-2	Satisfactorio
2.11	0,7	Nada	Nada	2-3	Satisfactorio
2.12	0,6	Nada	Nada	1-2	Satisfactorio
2.13	0,4	Nada	Nada	2-3	Satisfactorio

3	0,9	Poco	Nada	6-7	Satisfactorio
3.1	0,9	Poco	Nada	7-8	Satisfactorio
3.2	0,7	Poco	Nada	7-8	Satisfactorio
3.3	0,8	Nada	Nada	6-7	Satisfactorio
3.4	0,7	Nada	Nada	5-6	Satisfactorio
3.5	0,6	Nada	Nada	6-7	Satisfactorio
3.6	0,3	Nada	Nada	7-8	Satisfactorio
3.7	1,0	Poco	Nada	6-7	Satisfactorio
3.8	0,9	Poco	Nada	6-7	Satisfactorio
3.9	0,9	Poco	Nada	7-8	Satisfactorio
3.10	0,8	Nada	Nada	5-6	Satisfactorio
3.11	0,8	Nada	Nada	6-7	Satisfactorio
3.12	0,6	Nada	Nada	5-6	Satisfactorio
3.13	0,3	Nada	Nada	7-8	Satisfactorio
4	0,1	Poco	Nada	2-3	No satisfactorio
4.1	0,6	Poco	Nada	3-4	Satisfactorio
4.2	0,7	Poco	Nada	2-3	Satisfactorio
4.3	0,5	Poco	Nada	2-3	Satisfactorio
4.4	0,5	Nada	Nada	2-3	Satisfactorio
4.5	0,5	Nada	Nada	2-3	Satisfactorio
4.6	0,3	Nada	Nada	3-4	Satisfactorio
4.7	0,8	Poco	Nada	2-3	No satisfactorio
4.8	0,7	Poco	Nada	2-3	Satisfactorio
4.9	0,6	Poco	Nada	3-4	Satisfactorio
4.10	0,6	Nada	Nada	2-3	Satisfactorio
4.11	0,5	Nada	Nada	3-4	Satisfactorio
4.12	0,5	Nada	Nada	2-3	Satisfactorio
4.13	0,3	Nada	Nada	3-4	Satisfactorio

\* El material cerámico soporta tiene una permeabilidad de  $2,10 \text{ cm}^3/\text{min.m}^2$ .

T A B L A IV

COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS DE BASE

	1	2	3	4
Residuo insoluble en HCl, %...	14,7	11,6	52,8	9,6
Sílice (activa), %.....	4,7	3,1	8,3	3,8
CaO, %.....	31,9	37,8	25,3	37,0
MgO, %.....	13,0	12,2	4,0	12,9
Pérdida por calcinación, %....	34,1	33,5	7,4	35,1
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %.....	0,9	0,9	2,1	0,9
SO <sub>3</sub> , %.....	0,4	0,4	0,0	0,4
Na <sub>2</sub> O, %.....	0,55	0,20	0,33	0,13
K <sub>2</sub> O, %.....	0,09	0,11	0,10	0,08

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

**IX. SELECCION DEL PLASTIFICANTE EN BASE A LAS  
PROPIEDADES MECANICAS, FISICAS Y QUIMICAS DEL SISTEMA \***

Ing. Quím. Juan J. Caprari \*\*

Lic. Beatriz del Amo

Ing. Quím. Carlos A. Giúdice \*\*\*

Tco. Quím. Roberto Ingeniero

- \* CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas. Trabajo realizado con el aporte económico de los organismos patrocinantes.
- \*\* Responsable del Area "Propiedades Protectoras de Películas de Pintura" del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.
- \*\*\* Responsable del Area "Estudios en Planta Piloto" del CIDEPINT.

---

## INTRODUCCION

---

Las resinas vinílicas constituyen un grupo de polímeros de alto peso molecular, que se utilizan como ligante en pinturas anticorrosivas para barcos con excelentes resultados.

Una película formada por resina vinílica pura es relativamente dura, frágil, rígida, brillante y poco adherente.

Estas características pueden ser modificadas por el agregado de aditivos llamados plastificantes, cuyo empleo permite lograr un balance adecuado de propiedades, indispensables cuando se requieren revestimientos de alta resistencia.

La incorporación del plastificante puede realizarse directamente por mezcla mecánica (agitación), en cuyo caso se produce una plastificación externa, llamada así debido al mecanismo por el que actúa el compuesto agregado (1).

Al estado de película, el polímero está constituido por una sucesión de cadenas moleculares vinculadas entre sí por uniones secundarias originadas en centros activos existentes en ellas. Por lo tanto el plastificante debe tener ciertas propiedades polares que neutralicen las uniones mencionadas, es decir, que reemplacen las uniones polímero-polímero por otras polímero-plastificante.

De esta forma, se incrementa el grado de libertad de cada cadena respecto de las demás, aumentando por consiguiente su elasticidad. Mecánicamente, el efecto principal que se logra es la obtención de menores esfuerzos para producir una deformación dada o en otras palabras, la resistencia a la tracción disminuye, aumentando paralelamente la elongación unitaria.

Es posible entonces, expresar la eficiencia mecánica de un plastificante en términos de tensión-elongación específica, considerando la concentración necesaria para producir una deformación determinada por unidad de longitud, bajo la acción de una carga constante.

El carácter polar del plastificante determina que el mecanismo de plastificación sea similar a aquel por el cual la resina se disuelve en un solvente; se lo puede considerar como un solvente no volátil. Se introduce así una ventaja adicional como es la de poder reemplazar parte de los volátiles de la formulación, obteniéndose productos con mayor contenido de sólidos, con el consiguiente mayor espesor de película depositado sobre el sustrato (2).

La eficiencia química depende de los grupos funcionales presentes en la estructura del plastificante. Estos contribuyen a definir la compatibilidad, permanencia y estabilidad (3) del producto en presencia de la resina, ya que es normal que la película formada presente inicialmente características satisfactorias, que se van perdiendo por efecto del envejecimiento.

La eficiencia física está determinada por las propiedades de adhesividad, absorción de agua, permeabilidad al vapor de agua, resistencia a la migración, etc.

Los plastificantes deben tener entonces propiedades tales como baja solubilidad en agua, buena resistencia a la humedad, a la pérdida de color por exposición a la luz y al calor, no deben degradarse ni desarrollar olores desagradables por modificación de su composición, poca tendencia a la migración y una resistencia razonable a los ácidos, álcalis, aceites y otros productos químicos (4).

También existen plastificantes no polares, utilizados siempre conjuntamente con los mencionados precedentemente. Tal es el caso de la parafina clorada 70 por ciento, sólida, considerada como una resina dura, utilizada en formulaciones económicas. Este plastificante inerte se mezcla con otras parafinas cloradas para aumentar la resistencia del sistema a los agentes químicos, sin modificar sustancialmente las propiedades mecánicas (5).

Es posible también producir plastificación interna por el agregado de ciertas sustancias durante el proceso de formulación de la resina, como ocurre en el caso de la elaboración de resinas alquídicas.

En el presente trabajo se estudia, mediante ensayos de laboratorio, las variaciones que se producen en las propie-

dades mecánicas, físicas y químicas de la película, por acción de un plastificante externo. El objetivo fundamental es definir parámetros que indiquen cuáles son los productos más adecuados y en qué proporción deben usarse, para conferir a la película las mejores características, compatibles con la máxima resistencia posible al medio agresivo.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

Los ensayos se realizaron empleando resina vinílica VAGD, apta para la elaboración de pinturas anticorrosivas de fondo para carena y para línea de flotación, de alto espesor. Su composición y propiedades más importantes se resumen en la tabla I, en la cual se comparan, además, la resina VAGH utilizada con el mismo fin en la formulación de revestimientos vinílicos convencionales.

Ambas resinas son copolímeros de cloruro-acetato de polivinilo parcialmente hidrolizados. La diferencia entre ellas reside en el menor peso molecular de la resina VAGD, lo que no modifica sustancialmente el comportamiento fisicoquímico, pero permite la obtención de soluciones de mayor contenido de sólidos (6). Mediante una adecuada mezcla de solventes, se obtienen productos que depositan 80-100  $\mu$ m de película seca por mano.

Con cada una de las resinas mencionadas se elaboró una solución madre ("master-batch") a escala de laboratorio (500 g) con un contenido de sólidos de 17-19 por ciento; se utilizó para ello un agitador convencional de 700 rpm con regulador de velocidad. Se agregaron cantidades crecientes de plastificante a alícuotas de dicha solución de manera de obtener relaciones resina/plastificante 10/1, 6/1, 4/1 y 2/1.

Se utilizaron diez plastificantes, los que se identifican con los números 1 a 10, de la siguiente manera:

1. Fosfato de tricresilo.
2. Parafina clorada 42 (42 % de cloro).
3. Parafina clorada 70 (70 % de cloro).

4. Parafina clorada 42-parafina clorada 70 (relación 2/1).
5. Parafina clorada 42-parafina clorada 70 (relación 1/1).
6. Difenilo clorado 48 (48 % de cloro).
7. Terfenilo clorado 60 (60 % de cloro).
8. Ftalato de di-isodecilo.
9. Ftalato de dibutilo.
10. Estearato de butilo.

La composición de las muestras así preparadas se indica en la tabla II.

A partir de dichas muestras se han obtenido en cada caso una película libre ("free film"), aplicando el producto sobre una superficie de vidrio impregnada con alcohol polivinílico (usado como despegante), y empleando a tal efecto un extendedor de luz regulable. Transcurridos 7 días, el "film" es separado del sustrato, lavado ligeramente con agua y secado con papel de filtro, quedando listo para la realización de los diferentes ensayos.

---

#### ENSAYOS REALIZADOS

---

La compatibilidad entre la resina y el plastificante se determina depositando sobre un vidrio limpio y seco, una película del sistema resina/plastificante. La observación se realiza al cabo de 7 días de secado en un ambiente termostático. Se considera compatible el sistema plastificante/resina cuando se observa una superficie perfectamente límpida y transparente, es decir sin turbidez y sin separación de fase oleosa.

La determinación de flexibilidad longitudinal y transversal se realiza mediante el ensayo de tracción. Las probetas utilizadas son similares a la que se esquematiza en la fig. 1. Las mismas se obtienen mediante sacabocados especiales, a partir de "películas libres", cortándolas en dos sentidos con respecto a la dirección de aplicación del "film" sobre el sustrato, a fin de establecer si hay direcciones preferenciales de mayor resistencia y con mayor elongación dentro de la pelí-

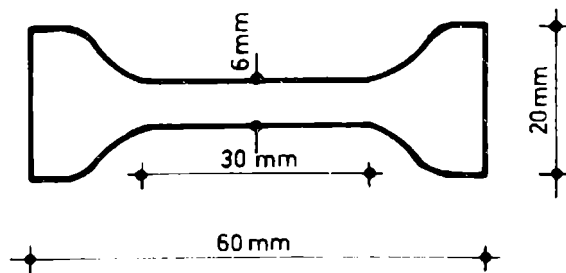


Fig. 1.- Probeta para el ensayo de flexibilidad longitudinal y transversal (escala 1:1, medidas en mm)

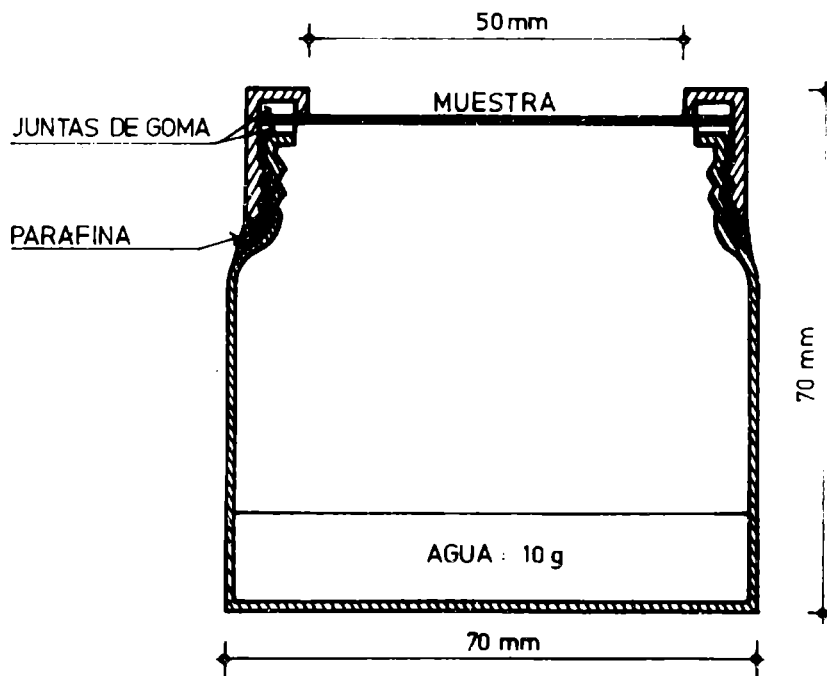


Fig. 2.- Copa utilizada en la determinación de permeabilidad (Método Gardner); medidas en mm

cula.

Se empleó una máquina INSTRON para ensayos de tracción, con selección de carga variable (1 y 2 kg), con velocidad de movimiento del cabezal y de la carta del registrador regulables.

Se ha determinado también elasticidad (por doblado sobre varilla de 3 mm) y adhesividad, siguiendo el método indicado en la norma IRAM 1109 (7).

Los ensayos de absorción de agua y pérdida de plastificante en agua (8, 9) se realizaron colocando las muestras (probetas de 50 x 50 mm) durante cinco días en el interior de un recipiente con agua destilada circulante, termostatizada a 25°C. Las películas se pesaron diariamente, previo secado con un papel de filtro, hasta peso constante. Este valor es utilizado para calcular la absorción de agua. Posteriormente se colocaron en un secador con pentóxido de fósforo y se mantuvieron en esa condición hasta peso constante, a los efectos de calcular la pérdida de plastificante en agua.

La permeabilidad al vapor de agua se determina mediante el método Gardner (10). Las copas se construyeron con recipientes de polietileno estándar, cuyas tapas fueron torneadas hasta obtener circunferencias de 50 mm de diámetro (fig. 2).

La unión entre tapa y recipiente se selló con parafina fundida para reducir al mínimo las pérdidas. Se utilizó además, un testigo con tapa sin tornear y el mismo tipo de sellado, tratando de determinar las pérdidas que se producen por permeabilidad propia del recipiente y por fallas en el cierre del mismo. En el interior de la copa se colocó, antes de cerrarla, 10 g de agua destilada, a efectos de que la distancia entre la superficie libre del líquido y la membrana fuera similar en todos los casos al comenzar el ensayo. El conjunto copa/membrana se introdujo en un desecador con pentóxido de fósforo y cada 24 horas, durante 10 días, se pesaron los recipientes, evaluando la pérdida de peso total y graficando los valores obtenidos.

Los ensayos de resistencia a los reactivos químicos se realizaron utilizando como sustrato chapa de acero; sobre ésta se aplicó una capa del sistema en estudio con un espesor final de 10-15  $\mu\text{m}$ . Sobre ella se procedió a pegar, empleando una

mezcla de cera y parafina, tubos cilíndricos de PVC, de 50 mm de diámetro. Dentro de dichas piezas, se agregaron volúmenes iguales de las siguientes soluciones: ácido nítrico 10 %, ácido clorhídrico 10 %, hidróxido de sodio 10 % y cloruro de sodio 3 %. Los ensayos se contrastaron contra un tubo testigo conteniendo agua destilada.

Luego de 10 días de ensayo, los elementos fueron vaciados y separados de la base, evaluándose el grado de oxidación. Para ello se utilizó una escala con una gradación que va desde 0 (sin óxido) hasta 5 (totalmente oxidado) (11). En aquellas probetas calificadas con 0, se evaluó además el grado de ampollado que sufre el sistema.

---

## DISCUSION DE RESULTADOS

---

### Grado de compatibilidad

La compatibilidad de un plastificante con la resina es función de su polaridad, tamaño molecular y configuración estructural. El grado de compatibilidad puede definirse como la cantidad máxima de plastificante que se puede agregar al polímero sin que se produzca separación de fases.

Dicha separación puede variar en intensidad, manifestándose por la aparición de un cierto grado de turbidez (ligera o marcada) en la película, hasta la exudación del mismo apareciendo la superficie de la película mojada y aceitosa.

Este ensayo es determinante para eliminar aquellos plastificantes que resultan incompatibles con todas o con algunas de las relaciones resina/plastificante. La muestra 10 (estearato de butilo) es incompatible con la resina VAGD en cualquier relación, mientras que la 7 (terfenilo clorado 60 % de cloro) sólo es incompatible en la relación 2/1. En ambos casos las muestras se descartaron y no fueron sometidas al resto de los ensayos.

## Elasticidad

En el ensayo de elasticidad sobre chapa de hojalata (IRAM 1109 Método B-V), la determinación realizada sobre la resina sin plastificar comparativamente con muestras plastificadas, indica que todos los plastificantes ensayados, en cualquier relación resina/plastificante, mejoran la elasticidad del sistema. La resina no plastificada se cuarteó, mientras que el resto de las muestras cumplió satisfactoriamente la exigencia del ensayo.

Estos resultados no aseguran, sin embargo, que el sistema sea eficiente, ya que un exceso de plastificante en la película permitiría aprobar el ensayo precedente, pero los recubrimientos así obtenidos serán muy elásticos y poco resistentes a la acción mecánica.

Durante el período de servicio del barco, el sistema anticorrosivo se halla sometido a contracciones y dilataciones importantes de la superficie de base, como así también a esfuerzos propios de la estructura. El envejecimiento paulatino de la película por efectos del medio agresivo, la pérdida de plastificante por migración o disolución en agua, etc. tienden a disminuir la resistencia mecánica de la película y por ende sus propiedades protectoras.

Las tensiones mecánicas que se originan producen dos tipos de deformaciones: las elásticas y las plásticas. Las primeras dependen directamente de las tensiones y desaparecen cuando las mismas cesan; las plásticas se mantienen después de que aquellas dejan de actuar, por lo que se las denomina también permanentes. La suma de ambas constituye la deformación total.

La importancia de este factor desde el punto de vista de los revestimientos protectores, radica en el tiempo que tarda el material en volver a su dimensión inicial, denominado tiempo de recuperación. Si éste es muy grande o se hace mayor a medida que aumenta la deformación (efecto elástico retardado), las películas no resultan aptas para ser usadas en revestimientos protectores. Lo ideal es obtener un "film" con bajo tiempo de recuperación, el cual acompañará en forma eficiente a los movimientos del sustrato.

Es posible evaluar en el laboratorio, el efecto de una fuerza exterior que produce la deformación de la película, mediante ensayos de tracción. Dichas deformaciones varían de acuerdo con la magnitud de la fuerza y con la naturaleza de la película. Para cargas no muy grandes (como las empleadas en este trabajo), las deformaciones unitarias que sufre el cuerpo son directamente proporcionales a las tensiones (período de proporcionalidad) cumpliéndose la ley de Hooke (12).

Graficando fuerzas en función de deformación o tensión en función de deformación específica, se obtienen los diagramas de las fig. 3 y 4. La ley de Hooke se cumple solamente en el tramo recto del diagrama. En nuestro caso es coincidente el período elástico con el período de proporcionalidad.

Sobrepasado el punto de proporcionalidad, la deformación es permanente, ya que se altera la estructura interna del sistema y se modifican sus propiedades mecánicas. Consideramos entonces que la deformación total hasta el punto de rotura de la probeta carece de valor práctico en nuestro caso, donde se trata de obtener una película con la máxima estabilidad y retención de sus características.

A efectos del cálculo, se adoptó como índice de deformación elástica el módulo de Young o de elasticidad longitudinal, dado por la relación:

$$E \cdot (\text{kg/mm}^2) = \frac{\sigma_p}{\epsilon_p} \left[ \frac{\text{kg/mm}^2}{\text{adimensional}} \right] \quad (1)$$

donde:

$$\epsilon_p \text{ (adimensional)} = \delta_p / l$$

$$\sigma_p \text{ (kg/mm}^2) = \frac{C_p \text{ (Carga de proporcionalidad, en kg)}}{S_t \text{ (Sección transversal, en mm}^2)}$$

La ecuación (1) expresa que el módulo E es la relación constante entre la tensión aplicada y la deformación unitaria que el mismo produce dentro del período elástico. Para igual deformación elástica ( $\epsilon_p$ ), se deduce que los valores de E au-

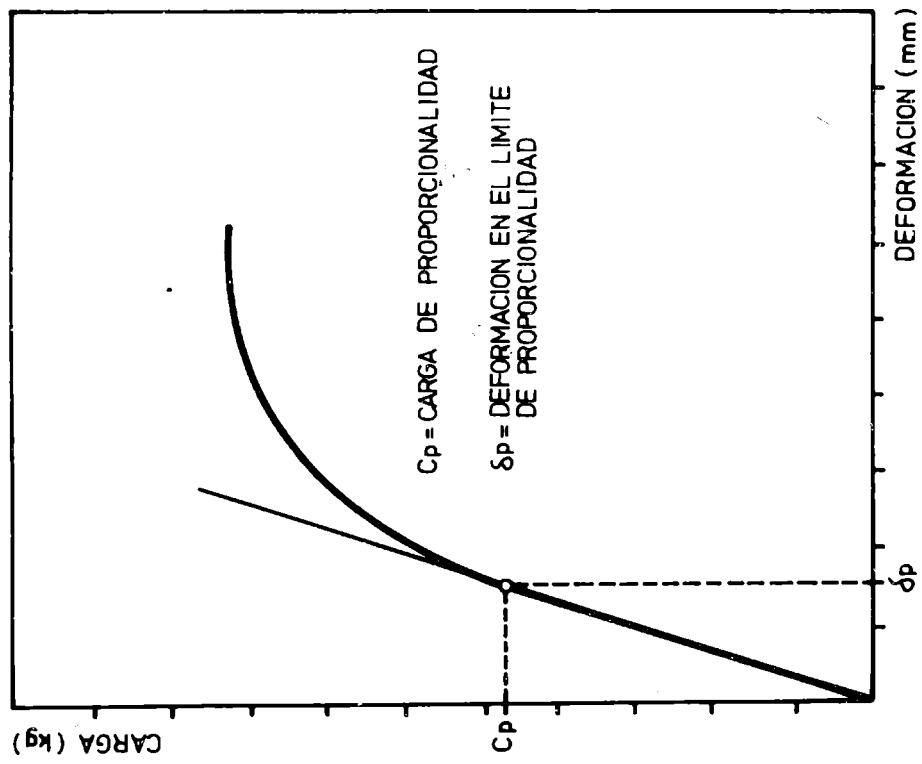


Figura 3

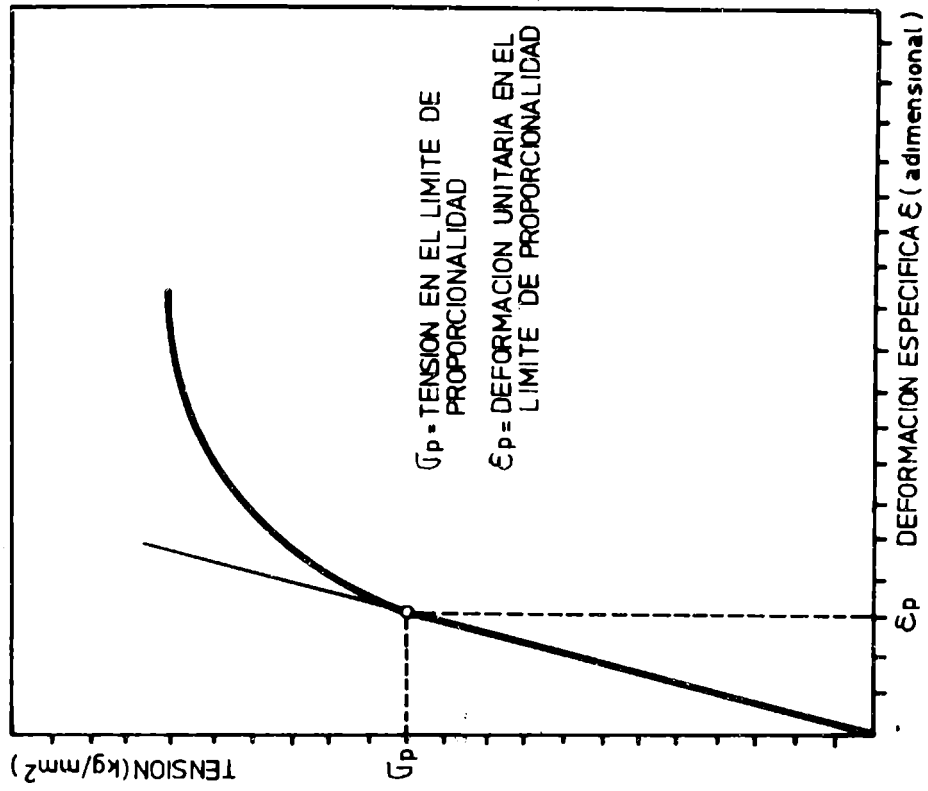


Figura 4

mentan con el incremento de  $\sigma_p$ . Valores mayores de elongación específica ( $\epsilon_p$ ) determinan resultados menores del módulo de elasticidad (E), para tensiones ( $\sigma_p$ ) similares. En lo relativo a este último parámetro es conveniente que el mismo adquiera valores altos, ya que es una medida de la resistencia del material ensayado.

El módulo E puede calcularse gráficamente determinando la tangente del ángulo de la recta que, partiendo del origen, deja de ser asintótica con la curva del diagrama. El parámetro  $\epsilon$  obtenido también del gráfico y expresado en %, es una medida del estiramiento que ha sufrido la probeta hasta el límite de deformación. En la práctica se requieren valores de elongación específica porcentual superiores al que posee el hierro ( $\epsilon$ , % = 22-28), para que la película acompañe las contracciones y dilataciones del sustrato metálico (13).

La curva característica de la resina VAGD sin plastificar (fig. 5) permitió calcular los valores de  $\sigma_p$  (1,43 kg/mm<sup>2</sup>) y E (95,3 kg/mm<sup>2</sup>). De idéntica manera se procedió con las muestras plastificadas. Los resultados obtenidos se indican en la tabla III.

En la misma, se puede comprobar que la mayoría de los plastificantes, con cualquier relación resina/plastificante, reducen aproximadamente 100 veces el valor del módulo de elasticidad.

Por experiencias anteriores se comprobó que muestras conteniendo resina vinílica y fosfato de tricresilo en relación 10/1, de buen comportamiento en servicio, tienen valores de  $\sigma_p = 0,78$  kg/mm<sup>2</sup> y E = 0,63 kg/mm<sup>2</sup>.

En virtud de lo expuesto precedentemente, se adoptaron como satisfactorios valores de  $\sigma_p = 0,80$  kg/mm<sup>2</sup> y E = 0,60 kg/mm<sup>2</sup>. De esta manera la película poseerá una elongación específica porcentual ( $\epsilon$ , %) aceptable sin que la carga en el punto de proporcionalidad ( $C_p$ ) difiera en más de 10-20 % de la obtenida para la resina sin plastificar.

Los plastificantes de buen comportamiento dan curvas características similares a la de la figura 6, mientras aquellos no aptos están representados por la curva de la figura 7.

En la tabla IV se clasifican las diferentes muestras en base al análisis de los resultados, teniendo en cuenta las pau-

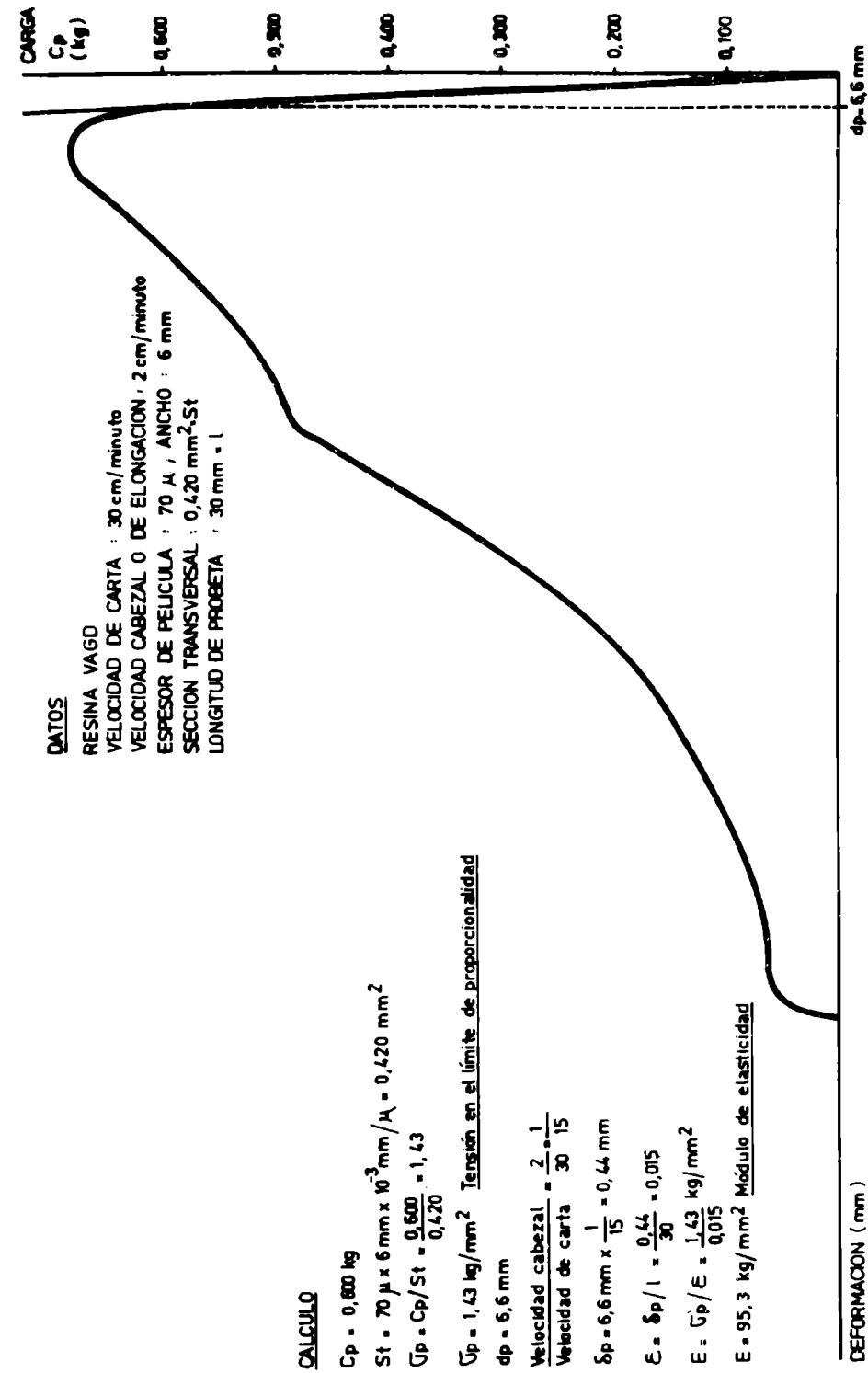


Figura 5

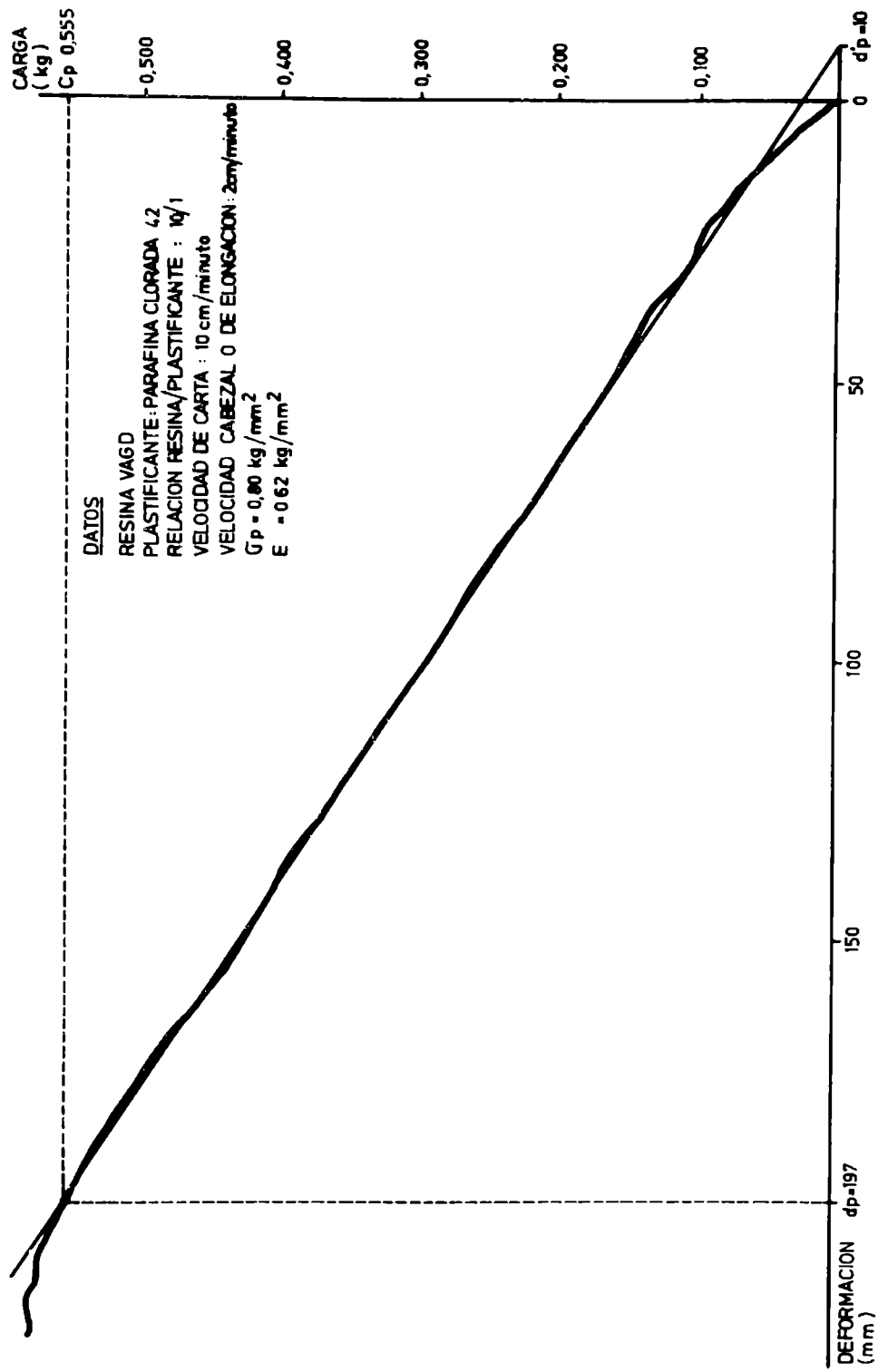


Figura 6

tas establecidas para los valores de  $\bar{\sigma}_p$  y E ya mencionados.

Se consideraron regularmente satisfactorias las muestras 2 (parafina clorada 42) y 5 (parafina clorada 42/parafina clorada 70, 1/1) ambas para la relación 2/1, ya que si bien el valor de tensión en el límite de proporcionalidad es suficientemente alto, el módulo de elasticidad está muy por debajo del valor establecido como aceptable.

De manera similar se clasificaron las muestras 1 (fosfato de tricresilo), en relación 4/1; 4 (parafina clorada 42/parafina clorada 70, 2/1) en relaciones 6/1 y 4/1 y 6 (difenilo clorado 48) en relación 4/1, por presentar valores relativamente bajos en ambos parámetros.

Las muestras 3 (parafina clorada 70) y 7 (terfenilo clorado 60) no actúan como plastificantes. Pueden ser consideradas como resinas inertes que sirven para mejorar alguna de las características físicas o químicas del sistema.

La acción del plastificante parece no tener direcciones preferenciales, ya que se obtuvieron valores similares para las probetas obtenidas en sentido paralelo o perpendicular a la dirección de elongación de la muestra.

La tabla V incluye la deformación específica porcentual ( $\epsilon\%$ ) de cada muestra, referida a la resina sin plastificar. Su cálculo se realizó a partir de los valores  $\bar{\sigma}_p$  y E promedio de ambas direcciones de ensayo.

Un exceso de plastificante por sobre el contenido óptimo, conduce a la obtención de películas de baja resistencia mecánica, generalmente debido a una sobreplastificación. Este fenómeno se puede observar estudiando los datos de las tablas III y IV, presentándose las siguientes alternativas:

- a) Disminución simultánea de  $\bar{\sigma}_p$  y E por debajo de los valores requeridos con  $\epsilon$  elevados.
- b) Mantenimiento de valores aceptables de  $\bar{\sigma}_p$  con marcada disminución de E; se observa una diferencia sensible en  $\epsilon$  con respecto a la relación inmediatamente anterior (muestras 2, 5, 6).

La subplastificación, es decir el uso de cantidades de plastificante menores a las requeridas o de sustancias que tienen poco valor plastificante, se caracteriza por:

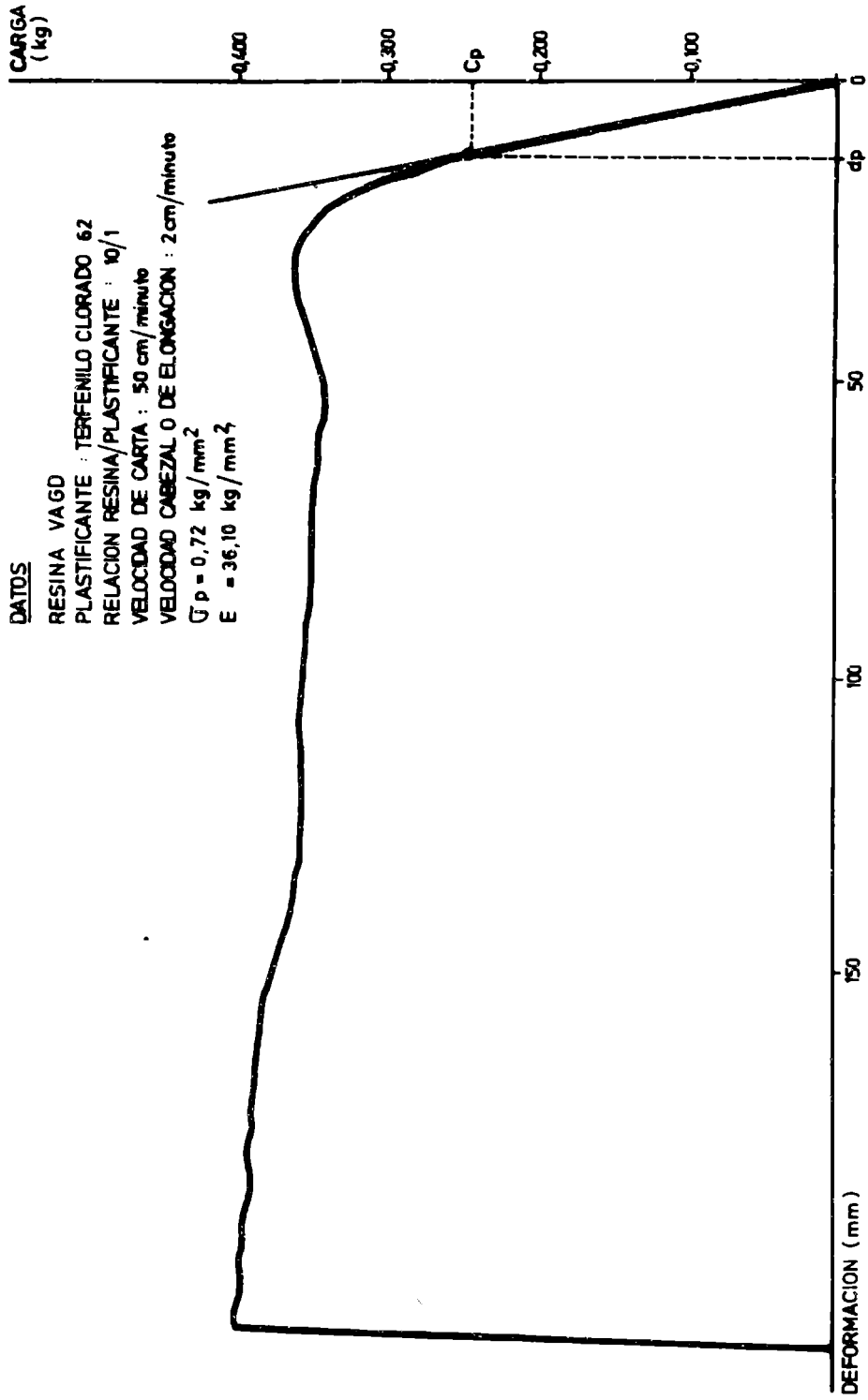


Figura 7

- a) Disminución de  $\bar{\sigma}_p$  con un aumento simultáneo de E; la elongación porcentual tiene valores similares a los de la resina sin plastificar (muestras 5 en todas las relaciones y 7 en relaciones 6/1 y 4/1).
- b) Mantenimiento de valores de  $\bar{\sigma}_p$  aceptables con un aumento simultáneo de E; la elongación porcentual se acerca numéricamente a la resina sin plastificar (muestra 7, relación 10/1).

#### Adhesividad

Este ensayo, realizado según la Norma IRAM 1109, Método B-IV (sobre chapa de acero doble decapado de 0,5 mm) permitió observar un comportamiento satisfactorio para todas las muestras.

#### Permeabilidad

El análisis de los resultados de este ensayo al vapor de agua, según Gardner (tabla VI), demuestra que la mayoría de los plastificantes disminuyen la permeabilidad de la película con respecto a la obtenida con la resina sin plastificar; esto se acentúa al aumentar el contenido de plastificante en la película (muestras 3, 4, 6, 7 y 9).

Los plastificantes 1 (fosfato de tricresilo) y 5 (parafina clorada 70, relación 1/1) también cumplen con lo expresado precedentemente pero sus valores permanecen constantes para las relaciones resina/plastificante 4/1 y 2/1.

La muestra 3 (parafina clorada 70) reduce su valor al alcanzar la relación resina/plastificante 4/1 y 2/1, que son paralelamente las de peor comportamiento mecánico.

Se observa que dos de los plastificantes (parafina clorada y ftalato de diisodecilo) producen un efecto contrario, es decir aumentan la permeabilidad a medida que aumenta el contenido de plastificante en la película (acercan su valor al de la resina sin plastificar).

Este diferente comportamiento de los plastificantes se podría atribuir al mecanismo de plastificación y a la forma en que el plastificante se inserta en la molécula de la resina

para producir su acción.

La consideración de los resultados de la tabla III permite deducir que las muestras de comportamiento mecánico satisfactorio no alteran significativamente estas propiedades con un aumento en el contenido de plastificante, presentando paralelamente una disminución de la permeabilidad.

#### Absorción de agua

En la tabla VII se presentan los resultados de este ensayo. De acuerdo con los mismos los plastificantes pueden ser clasificados en tres grupos. En primer término aquellos que mantienen un nivel constante de absorción (muestra 1, fosfato de tricresilo; muestra 7, terfenilo clorado y muestra 9, ftalato de dibutilo), luego los plastificantes en los cuales esta propiedad disminuye con el aumento de plastificante dentro de la película (muestras 2, parafina clorada 42; 3, parafina clorada 70 y 6, difenilo clorado) y por último los que producen un aumento de la absorción a medida que aumenta el contenido de plastificante.

Los resultados obtenidos para la muestra 8 son completamente erráticos y no permiten establecer conclusiones.

La importancia de este ensayo reside en la influencia que pueda tener en los fenómenos de ósmosis, si la probeta está sometida a inmersión libre y electroósmosis cuando la pintura esté actuando conjuntamente con protección catódica. La mayor o menor absorción de agua por la superficie incide sobre el ampollado, que se produce precisamente por la acumulación de agua o solución acuosa (de acuerdo al medio agresivo) en la interfase película/sustrato, con la consiguiente pérdida de adhesión y distensión del recubrimiento (14).

En el caso de la protección catódica, la pérdida de adhesión puede estar acelerada por el desarrollo de alcalinidad en las áreas catódicas. Mayne (15) demostró que en presencia de una corriente eléctrica, 90 por ciento del agua absorbida es transferida por electroósmosis, 6 por ciento por ósmosis y 4 por ciento por hidratación de iones, si la película está pigmentada.

### Pérdida de plastificante en agua

La permanencia del plastificante en la película depende de su volatilidad y de su susceptibilidad a la extracción por agua, solventes, etc.

La pérdida de plastificante en agua tiene importancia en nuestro caso particular, ya que el agua de mar contiene además una concentración apreciable de iones cloruro (30 a 54 g por mil) a pH 8,0-8,2. Los valores numéricos obtenidos en los ensayos pueden indicar tendencias de comportamiento de estos plastificantes en medios de muy poca agitación (ensayos en balsa experimental) o en otros dinámica apreciable (ensayos sobre carena de embarcaciones).

El análisis de la tabla VIII muestra los diferentes comportamientos de los plastificantes y permite clasificarlos en tres grupos:

a) Los que pierden menor cantidad de plastificante cuando la concentración del mismo aumenta en la película: parafina clorada 42, parafina clorada 70, mezcla 1/1 de parafina clorada 42/parafina clorada 70 y ftalato de diisodecilo.

b) Los que presentan un comportamiento inverso a los mencionados anteriormente: mezcla 2/1 de parafina clorada 42/parafina clorada 70, ftalato de dibutilo.

c) Aquellos en que la lixiviación del plastificante es independiente de la concentración del producto dentro de la muestra o se iguala al sobrepasar una relación determinada: fosfato de tricresilo, terfenilo clorado 60 y difenilo clorado.

### Resistencia a reactivos químicos

Es importante además establecer la relación que existe entre el tipo y el contenido de plastificante y la resistencia del sistema a los reactivos químicos.

La tendencia actual es la de producir revestimientos específicos, lo que implica una selección de las materias primas tratando de encontrar los componentes inertes que sean resistentes al medio agresivo.

Con estos ensayos no se puede obtener correlaciones expe-

rimentales que reproduzcan satisfactoriamente en el laboratorio el comportamiento en servicio, donde la película estará expuesta a la acción simultánea de varios factores. No obstante sirven para orientar al formulador y realizar una selección adecuada.

El criterio de clasificación utilizado consistió en evaluar el porcentaje de superficie pintada libre de óxido, al cabo de los 10 días de ensayo. Se consideró aceptable el comportamiento del sistema cuando se obtuvieron valores inferiores a 2 (poco).

La elección de los reactivos contempló los más utilizados en este tipo de ensayos por su agresividad y uso frecuente en la industria.

El comportamiento general frente a reactivos se indica en la tabla IX. En particular se observó que con la resina sin plastificar no se presenta oxidación (0, nada) en las soluciones de ácido nítrico, ácido clorhídrico, hidróxido de sodio y agua destilada. Por el contrario para la solución de cloruro de sodio este valor fue de 4 (mucho).

En este último caso, es importante mencionar explícitamente que la plastificación de la resina disminuye la oxidación a niveles aceptables, tal el caso del fosfato de tricresilo en las relaciones 10/1 y 6/1; parafina clorada 42 en las relaciones 6/1 y 4/1; parafina clorada 70 en las relaciones 10/1, 6/1 y 4/1; parafina clorada 42/parafina clorada 70, 2/1, en las relaciones 10/1 y 6/1; parafina clorada 42/parafina clorada 70, 1/1, en la relación 10/1; terfenilo clorado en la relación 4/1; ftalato de diisodecilo en las relaciones 4/1 y 2/1 y ftalato de dibutilo en relación 10/1.

Finalmente se debe hacer notar que en estos ensayos únicamente se evalúa el efecto de barrera de la resina pura o plastificada y no se considera el efecto inhibidor del pigmento anticorrosivo, no incluido en el sistema.

---

#### BIBLIOGRAFIA

---

1. Parker, D. H.- Principles of surface coatings technology.

- Interscience Publishers Co. New York 1965.
2. Pila, S.- Factors involved in the formulation of anticorrosive high build vinyl coatings. JOCCA, 56 (5), 195-209, (1975).
  3. Nylen, P., Sunderland, E.- Modern surface coatings. Interscience Publishers Co. New York, 1965.
  4. Rascio, V., Caprari, J. J.- Influencia del tipo y proporción de plastificante sobre las propiedades de los sistemas de alto espesor a base de caucho clorado. LEMIT-ANALES, 3-1974, 1-40.
  5. ICI Mond Division.- Cereclor in paints, technical service note, N° TSB/2324/1, 1974.
  6. Union Carbide Co. Plastics Division.- Backelite vinyl solution resin VAGD, Product Data.
  7. Instituto Argentino de Racionalización de Materiales.- Norma IRAM 1109, Ensayos Generales.
  8. Ohio-Apex Division, Plasticizers and Chemicals.- Catalog PRA-1155-8 M, Testing methods, 1955.
  9. Carbide and Carbon Chemicals Co.- Flexol Plasticizers Catalog F-5882-C, Test methods, 1955.
  10. Gardner-Sward.- Paint testing manual. ASTM STP 500, 1976.
  11. Rascio V., Caprari J. J.- Escala fotográfica de grados de oxidación. CIDEPINT. Informe interno inédito.
  12. Turner, A.- Mechanical behavior of high polymers, Volume VI. Interscience Ltd, London, 1948.
  13. Metals Handbook.
  14. Payne, H. F.- Organic coating technology.- Volume II. John Wiley and Sons. Inc, London, 1961.
  15. Mayne, J. E.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 33, 366, 538 (1950).

TABLA I. COMPOSICION Y PROPIEDADES DE LAS RESINAS VINILICAS VAGH Y VAGD

	VAGH	VAGD
Cloruro de vinilo, % en peso.....	91	91
Acetato de vinilo, % en peso.....	5	5
Hidroxilo, como alcohol vinílico, % en peso.....	6	6
Peso molecular (aproximado).....	23 100	15 500
Peso por litro, g.....	1 156,4	1 156,4
Viscosidad, cP a 25°C (*).....	500	750
Solubilidad, % en peso.....	20	50
Tipo de revestimiento en el que se emplea.....	Convencional	Alto espesor

(\*) Solución en metil-isobutil cetona/tolueno, relación 1/1.

TABLA II. COMPOSICION DE LAS MUESTRAS ENSAYADAS (g/100 g)

Componentes	Relación resina vinílica/plastificante (R/P)			
	10/1	6/1	4/1	2/1
Resina VAGD.....	18,50	18,26	17,76	17,24
Plastificante (*).....	1,85	3,04	4,44	8,62
Acetato de etilenglicol.....	55,30	54,64	54,02	51,48
Xileno.....	14,19	14,02	13,86	13,20
Metil-isobutil cetona.....	10,16	10,04	9,92	9,46

(\*) Se emplearon diez plastificantes diferentes.

**TABLA III. VALORES DE  $\bar{\sigma}_p$  Y DE E PARA LAS DIFERENTES RELACIONES RESINA VAGD/PLASTIFICANTE**

Resina VAGD sin plastificar ( $\bar{\sigma}_p = 1,43$ ;  $E = 95,3$ )

Relaciones Resina/plastificante	Parámetros ( $\text{kg/mm}^2$ )	Plastificante								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>1. Probetas paralelas</b>										
10/1	$\bar{\sigma}_p$ E	0,78 0,63	0,89 0,67	0,50 23,60	0,72 0,64	0,99 0,93	0,88 0,80	0,72 36,10	0,74 0,57	0,77 0,63
6/1	$\bar{\sigma}_p$ E	0,74 0,59	0,86 0,64	0,32 21,40	0,65 0,49	0,93 0,80	0,86 0,75	0,55 33,10	0,87 0,73	1,03 0,83
4/1	$\bar{\sigma}_p$ E	0,60 0,45	0,81 0,63	0,28 19,00	0,64 0,48	0,84 0,70	0,66 0,49	0,12 27,80	0,50 0,37	0,82 0,70
2/1	$\bar{\sigma}_p$ E	0,26 0,16	0,76 0,40	0,09 13,60	0,58 0,39	0,76 0,50	0,66 0,38	* *	0,21 0,14	0,36 0,31
<b>2. Probetas perpendiculares</b>										
10/1	$\bar{\sigma}_p$ E	0,80 0,62	0,88 0,69	0,45 23,40	0,81 0,63	0,98 0,92	0,88 0,81	0,80 37,70	0,70 0,52	0,80 0,62
6/1	$\bar{\sigma}_p$ E	0,74 0,60	0,86 0,64	0,32 21,80	0,60 0,37	0,95 0,81	0,86 0,80	0,60 34,20	0,74 0,60	1,10 0,84
4/1	$\bar{\sigma}_p$ E	0,58 0,48	0,81 0,60	0,28 21,20	0,68 0,35	0,85 0,68	0,63 0,48	0,18 28,40	0,42 0,34	0,88 0,72
2/1	$\bar{\sigma}_p$ E	0,26 0,16	0,70 0,36	0,08 11,20	0,60 0,33	0,78 0,50	0,63 0,39	* *	0,17 0,14	0,31 0,29

(\*) Incompatible.

TABLA IV. CLASIFICACION DE LAS MUESTRAS EN BASE A SU COMPORTAMIENTO EN ENSAYO DE TRACCION

Plastificante	Relación resina/plastificante			
	10/1	6/1	4/1	2/1
1	Satisfactorio	Satisfactorio	Reg. satisfactorio	No satisfactorio
2	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Reg. satisfactorio
3	No satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio
4	Satisfactorio	Reg. satisfactorio	Reg. satisfactorio	No satisfactorio
5	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	Reg. satisfactorio
6	Satisfactorio	Satisfactorio	Reg. satisfactorio	Reg. satisfactorio
7	No satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio	*
8	Satisfactorio	Satisfactorio	No satisfactorio	No satisfactorio
9	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio	No satisfactorio

(\*) Incompatible.

**TABLA V. VALORES DE DEFORMACION ESPECIFICA E PARA DIFERENTES RELACIONES RESINA/PLASTIFICANTE**

Resina sin plastificar  $\epsilon = 1,5 \%$

Relación Resina/plastificante	Parámetro $\delta$	Plastificante								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
10/1	$\epsilon$	126,4	130,1	2,0	120,5	106,4	109,3	2,0	132,2	125,6
6/1	$\epsilon$	124,3	134,4	1,5	147,4	116,7	111,0	1,7	121,3	127,5
4/1	$\epsilon$	127,0	135,0	1,4	163,8	122,5	132,9	1,0	129,3	115,5
2/1	$\epsilon$	162,5	191,0	0,6	168,4	148,0	167,6	*	135,5	111,5

\* Incompatible.

TABLA VI. PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA. METODO GARDNER  
(gcm<sup>2</sup>/día) 10<sup>-4</sup>

Resina VAGD sin plastificar: 20

Plastificante	Relación resina/plastificante			
	10/1	6/1	4/1	2/1
1	16	14	13	13
2	5	9	10	12
3	20	20	15	14
4	15	12	11	9
5	20	17	16	16
6	18	12	11	7
7	17	16	13	*
8	12	17	19	20
9	15	11	10	7

(\*) Incompatible.

TABLA VII. ABSORCIÓN DE AGUA  
(gcm<sup>2</sup>/día) 10<sup>-2</sup>

Plastificante	Relación resina/plastificante				
	10/1	6/1	4/1	2/1	
1	19	10	9	8	
2	9	6	0,9	0,7	
3	38	17	11	3	
4	10	15	17	18	
5	22	15	8	9	
6	12	12	7	7	
7	11	10	11	*	
8	38	31	24	12	
9	8,5	8	8	8	

(\*) Incompatible.

TABLA VIII. RESULTADOS DEL ENSAYO DE PERDIDA DE PLASTIFICANTE EN AGUA  
(gcm<sup>2</sup>/día) 10<sup>-2</sup>

Plastificante	Relación resina/plastificante			
	10/1	6/1	4/1	2/1
1	4	3	2	2
2	32	30	21	19
3	57	55	28	10
4	39	46	48	51
5	59	48	15	17
6	48	32	9	9
7	49	48	48	*
8	48	39	36	34
9	29	43	48	50

(\*) Incompatible.

TABLE IX. RESISTENCIA A LOS REACTIVOS QUÍMICOS EN FUNCIÓN DEL TIPO Y CONTENIDO DE PLASTIFICANTE

Plasti- ficante	Acido nítrico 10 %			Acido clorhídrico 10 %			Hidróxido de sodio 10 %			Cloruro de sodio 5 %			Agua destilada							
	10/1	6/1	4/1	10/1	6/1	4/1	10/1	6/1	4/1	10/1	6/1	4/1	10/1	6/1	4/1	2/1				
1	1	1-2	0	1-2	0-1	0-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
2	4	1	0	2-3	2-3	3	3	0	0	0	0	2-3	1-2	2	2-3	0	1	1		
3	0	0	0	3-4	2-3	1	0	0	0	0	0	0-1	1	2	3	0	2	2-3		
4	0	0-1	1	5	3-4	2-3	1-2	0	0	0-1	0-1	0-1	0-1	2-3	4	0	0	0	0	
5	4	4	0	5	4	3	1	0	0	0	0	1-2	3	2-3	2-3	0	1	2	0	
6	0	1-2	5	0-1	2-3	1-2	1-2	2	1	0	0	3-4	4	4	2-3	1	1	1	1	
7	2	0-1	0	1	1	0-1	*	0-1	0	0	*	3-4	2	*	1	1-2	3-4	*		
8	5	5	0-1	4-5	1	1-2	2	1	0	3	3-4	4-5	2-3	2	1	1	0	0-1	1	
9	4-5	3-4	5	5	0-1	1	1-2	0	0	0	0	1-2	3	3-4	4-5	0-1	1	1	1	
Resina VAGID	0						0					4								0

Clave de la tabla: Oxidación 0 (nada); 1 (muy poco); 2 (poco); 3 (regular); 4 (mucho); 5 (totalmente oxidado).

\* Incompatible.

**ESTUDIO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES  
SOBRE CARENAS DE BARCOS**

**I. OPTIMIZACION DE FORMULACIONES OLEORRESINOSAS \***

Dr. Vicente J. D. Rascio \*\*

Ing. Quím. Carlos A. Giúdice \*\*\*

Ing. Quím. Juan C. Benítez

Tco. Quím. Mario Presta

- \* Trabajo realizado con el aporte económico del LEMIT, del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y del Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (Programa ECMAR I).
- \*\* Director del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM).
- \*\*\* Responsable del Area "Estudios en Planta Piloto" del CIDEPINT.

---

## INTRODUCCION

---

Para mantener la carena de una embarcación libre de "fouling" durante un período de tiempo predeterminado, es imprescindible el uso de pinturas antiincrustantes. Hasta el momento no se ha encontrado ningún otro método que sea efectivo tanto desde el punto de vista técnico como económico.

Las pinturas mencionadas impiden la adherencia a la superficie sumergida tanto de aquellas especies que deterioran la película y provocan discontinuidad del esquema protector (el agua de mar accede al contacto con el metal produciendo la corrosión del mismo), como de los organismos voluminosos que oponen resistencia al desplazamiento de la embarcación y aumentan la fricción del agua sobre la carena.

En una etapa previa se han estudiado en balsas experimentales los diferentes parámetros involucrados en el comportamiento de las formulaciones antiincrustantes (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10). Las experiencias actuales corresponden a investigaciones realizadas en escala de planta piloto y a resultados logrados en ensayos efectuados sobre carenas de embarcaciones de la Armada Argentina (11). Se han introducido nuevos procesos y operaciones con el propósito de realizar un exhaustivo estudio de los parámetros de formulación, forma de aplicación y variables operativas de las embarcaciones.

La manera de actuar de las pinturas en estudio está basada en la liberación de pigmentos tóxicos por disolución de los mismos y del vehículo en el agua de mar. El control de la velocidad de disolución de la colofonia se realiza mediante el empleo de un plastificante adecuado (barniz fenólico); usualmente los tóxicos se disuelven más rápidamente que el vehículo, por lo que la solubilidad de éste determina la vida útil de la pintura.

La colofonia (Rosin WW) contiene aproximadamente 85 por ciento de ácidos resínicos (de los cuales el más importante es el ácido abiético). Los grupos carboxilo libres confieren carácter ácido a esta resina y solubilidad en soluciones alcalinas. Con el agua de mar (pH 8,2) forma resinatos solubles

con los iones sodio y potasio.

Los estudios en servicio, si bien se justifican por cuanto las condiciones experimentales son más adecuadas que las de una balsa, no permiten un diagnóstico acelerado del comportamiento de las pinturas, ya que se requieren lapsos no menores de 12 meses para su realización. Presentan además la desventaja de que las diferentes circunstancias de ensayo varían de un barco a otro: distintas condiciones operativas, exposición en zonas con diferente "fouling", dificultoso control de la uniformidad de aplicación y de las condiciones ambientales para la misma, que no siempre son las adecuadas, etc.

Como inconveniente secundario puede mencionarse el hecho de que, para obtener información durante el curso del ensayo se requieren equipos de buceo autónomo y de fotografía o de televisión submarina. En caso de no disponerse de los mismos, la observación sólo puede hacerse durante la entrada a dique de las embarcaciones.

---

#### VARIABLES ESTUDIADAS

---

Las variables estudiadas en escala de planta piloto en las distintas pinturas formuladas, corresponden a dos líneas diferentes de investigación.

#### 1. VARIABLES QUE INVOLUCRAN PARAMETROS DE FORMULACION

##### Influencia del tipo y contenido de tóxico

Se utilizó óxido cuproso como tóxico fundamental, por ser su acción efectiva sobre la mayoría de los organismos marinos y por su precio relativamente bajo. Complementando la acción del mismo, en algunas formulaciones se empleó arseniato mercurioso, que proporciona mayor protección contra Cirripedios y algas. Asimismo el óxido de cinc es usado como tóxico de refuerzo en algunas de las muestras.

El diseño experimental elegido permitió comparar el com-

portamiento de pinturas antiincrustantes con alto y mediano contenido de material bioactivo y formuladas con y sin tóxico de refuerzo.

#### Influencia del contenido de inerte

Los extendedores inertes se emplean para complementar las propiedades de los pigmentos tóxicos y lograr una reducción de los costos sin incidir sobre la bioactividad de las pinturas.

Se utilizó para este fin carbonato de calcio, que cumple satisfactoriamente las exigencias mencionadas. Por su bajo peso específico reduce la sedimentación en el envase, y además, al hidrolizarse en agua de mar, influye sobre el pH de la interfase película de pintura/agua de mar y permite un mejor control del "fouling". La diagramación experimental contempla el empleo de contenidos variables de tiza. El estudio de la influencia del tipo de inerte está siendo desarrollado paralelamente y sus resultados serán objeto de una próxima comunicación.

#### Influencia de la composición química del vehículo y de su solubilidad en agua de mar

En las pinturas de vehículo soluble diseñadas, se disolvería inicialmente el tóxico superficial; a continuación lo harían las partículas restantes, una vez iniciada la disolución de la colofonia.

A fin de regular la solubilidad y con el objeto de aumentar la adherencia y otorgar flexibilidad al film, la colofonia fue plastificada con barniz fenólico.

Se experimentaron en esta etapa dos solubilidades diferentes, empleando relaciones colofonia barniz 3/1 y 5/1. La mayor solubilidad de matriz corresponde a esta última.

## 2. VARIABLES DE PINTADO SOBRE LA CARENA

### Número de manos o espesor de película

Para estudiar la influencia de esta variable, en la mitad superior de los respectivos paneles, cada una de las dos manos

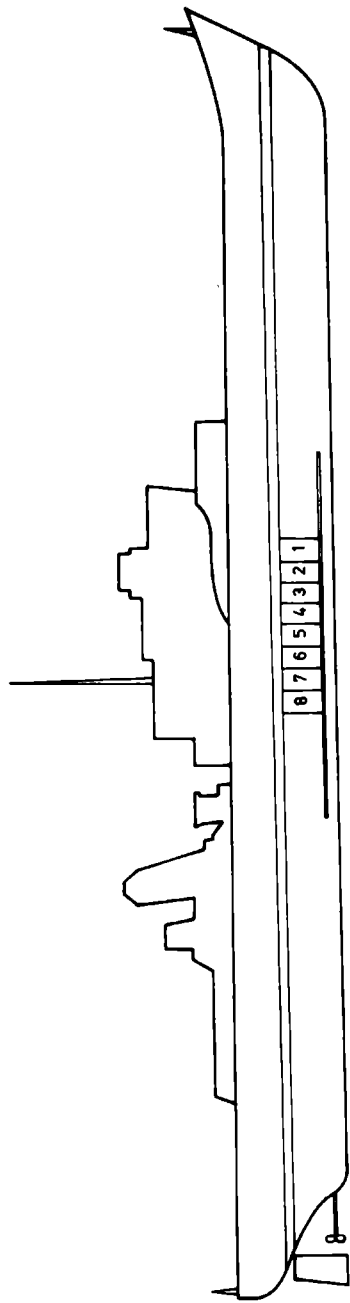


Fig. 1.- Disposición de los paneles pintados en el costado estribor del destructor ARA Py

aplicadas fue reforzada con una nueva aplicación antes del secado de la pintura, con lo que se logró mayor espesor en dicha superficie.

#### Zona de aplicación en el casco

Las diferentes condiciones hidrodinámicas de flujo en las distintas zonas del casco, crean exigencias que prodrían llevar a un agotamiento más rápido o más lento de la pintura antiincrustante. Para establecer esta influencia, se seleccionaron zonas en los costados babor y estribor del buque, desde el centro hacia proa o popa, como se aprecia en los respectivos esquemas. Las pinturas fueron ordenadas en el costado babor invertidas con respecto al costado estribor (figuras 1, 2 y 3).

#### Condiciones operativas de la embarcación

Para la presente serie de experiencias se seleccionaron tres embarcaciones de características operativas diferentes:

- a) Un destructor, que navega durante lapsos bastante prolongados a lo largo del año, por lo que las condiciones experimentales presentan diferencias significativas con respecto a la balsa experimental; podría eventualmente llegarse a un agotamiento más rápido de la pintura que el previsto de acuerdo a los resultados logrados en balsa.
- b) Un crucero, cuyas condiciones operativas, con respecto al caso anterior, se relacionan fundamentalmente con tiempos de navegación menores y un mayor tiempo de estadía en puerto. De esta manera la acción agresiva del fouling podría incrementarse, pero se reduce la acción de solubilización por el flujo del agua sobre el casco, pudiendo por esto prolongarse la vida útil de la pintura.
- c) Un remolcador, que navega durante períodos prolongados, fundamentalmente dentro del puerto y a velocidades reducidas. Por estos motivos sería la condición experimental más parecida a la del ensayo en balsa.

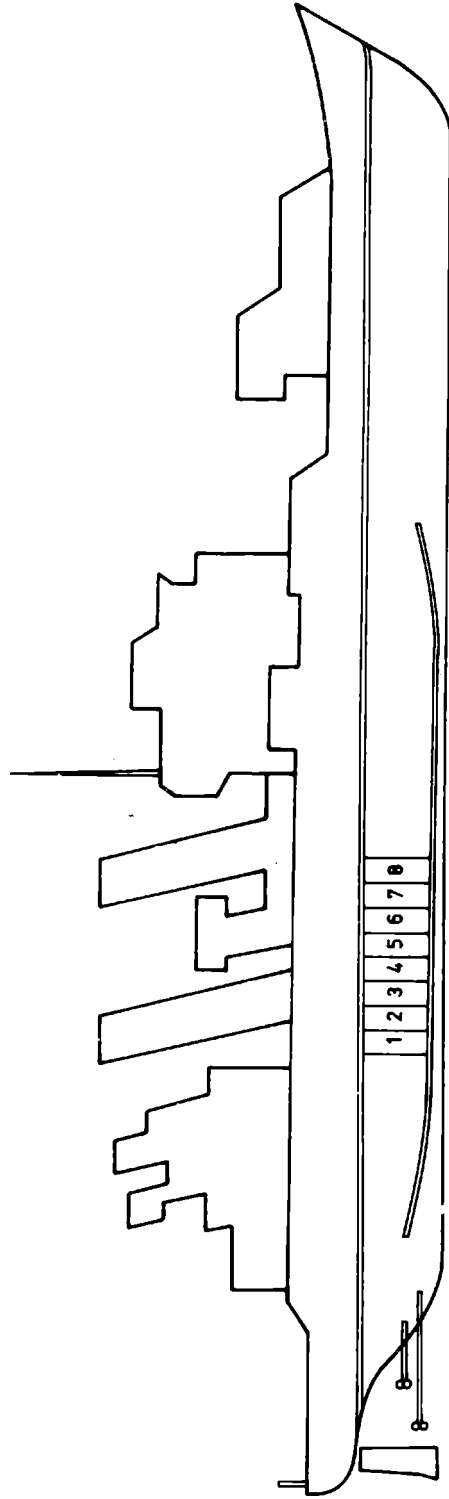


Fig. 2.- Disposición de los paneles pintados en el costado estribor del crucero ARA General Belgrano

---

## FORMULACION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

---

Se trabajó con ocho pinturas, cuyas características generales se presentan en la tabla I. Las pinturas 1 y 3 contienen como sustancia tóxica exclusivamente óxido cuproso; en esta última muestra el contenido de tóxico es inferior (60 %) al de la primera, habiendo sido reemplazado por carbonato de calcio; el vehículo correspondiente es el de menor solubilidad. Las muestras 2 y 4 son aproximadamente similares, habiéndose reemplazado en ambos casos 10 por ciento del óxido cuproso por óxido de cinc; la solubilidad del vehículo es igual a la de las dos ya citadas anteriormente.

En las muestras 5, 6, 7 y 8 se aplicó el mismo criterio de formulación, pero se empleó arseniato mercurioso como tóxico de refuerzo.

Las muestras 7 y 8 contienen además carbonato de calcio como extendedor. La solubilidad del vehículo es mayor que en el caso anterior.

Se emplearon diferentes aditivos para lograr condiciones adecuadas de bajo brillo y rápido secado de la película de pintura.

---

## PREPARACION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

---

Todas las muestras se prepararon primeramente en escala de laboratorio (1 litro) y una vez ajustada la formulación definitiva se pasó a escala de planta piloto.

Para tal fin, fue necesario estudiar el problema desde el punto de vista teórico y efectuar luego el cálculo de un reactor tanque agitado discontinuo, con características de prototipo (12).

Una vez determinados los parámetros característicos del mencionado reactor, se procedió a la fabricación de los diferentes componentes del vehículo (primeramente un standoil de lino y luego un barniz fenólico) ( 13, 14, 15, 16).

Los sistemas de control del reactor, permiten certificar características similares en los productos obtenidos en diferentes "batches".

Finalmente mediante el empleo de molinos a bolas se realizó la elaboración de las pinturas antiincrustantes. Los equipos utilizados tienen dos jarras de porcelana, de 26 litros de capacidad cada una.

---

#### APLICACION DE LAS PINTURAS SOBRE LA CARENA

---

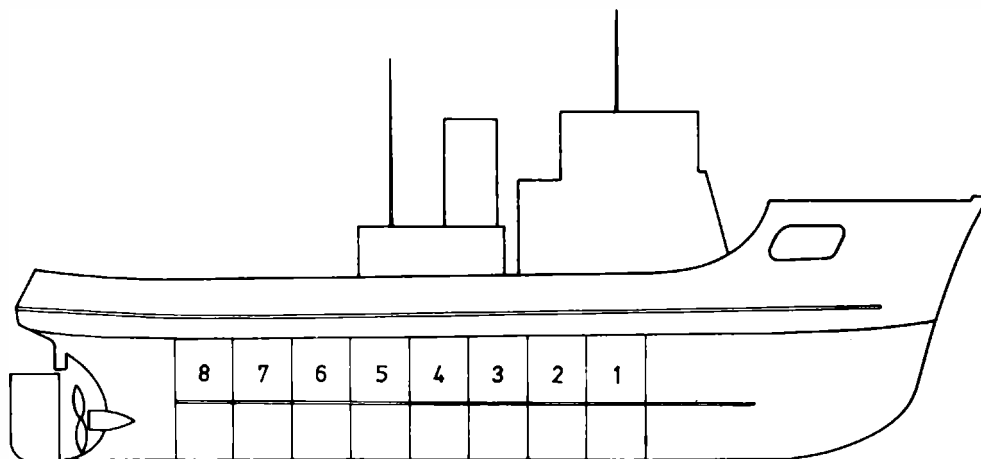
Los paneles utilizados para las experiencias, ubicados a babor y estribor, tienen una superficie de aproximadamente 12 m<sup>2</sup> cada uno. En todos los casos se aplicaron dos manos de pintura antiincrustante a rodillo por los operarios de dique seco que realizan normalmente esa tarea, sobre el esquema anticorrosivo usualmente empleado por la Armada en los diques de la Base Naval de Puerto Belgrano (figura 4).

En la parte superior de cada panel se aplicaron otras dos manos de refuerzo con el objeto de obtener mayor espesor de película. El tiempo de secado entre mano y mano fue de 24 horas y la botadura se produjo 24 horas después de la última aplicación.

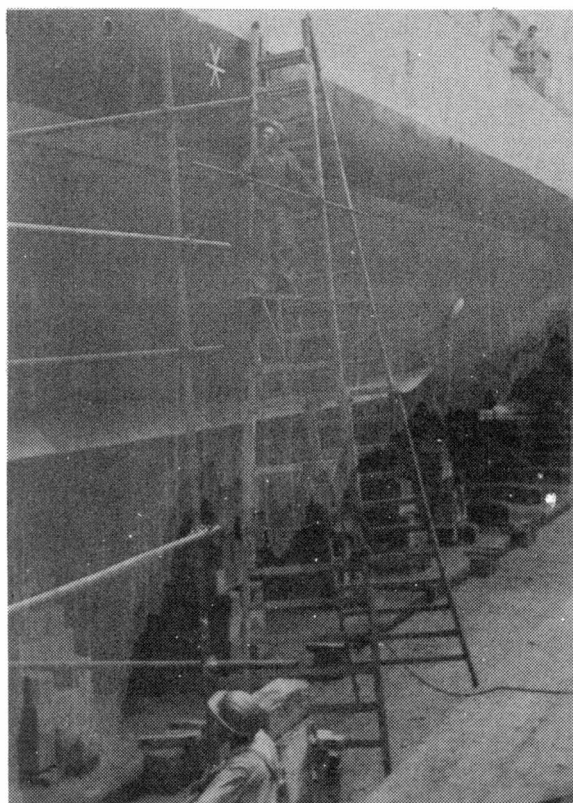
Cada panel requirió 6 litros de pintura, siendo el rendimiento de 4 m<sup>2</sup>/litro.

La superficie total pintada en cada embarcación osciló entre 100 y 130 m<sup>2</sup>, para el conjunto de las muestras consideradas.

Las tareas mencionadas se realizaron en el destructor ARA Py (diciembre de 1975), en el crucero ARA General Belgrano (agosto de 1976) y en el remolcador ARA Guaycurú (junio.



**Fig. 3.- Disposición de los paneles pintados en el costado estribor del remolcador ARA Guaycurú**



**Fig. 4.- Vista de las operaciones de aplicación de las pinturas experimentales**

de 1976).

---

## RESULTADOS Y DISCUSION

---

El propósito fundamental de las investigaciones que ha iniciado nuestro grupo de trabajo, es el de desarrollar pinturas antiincrustantes altamente eficaces y de larga vida útil, que permitan mantener la superficie de la carena de naves de guerra o mercantes completamente libre de organismos de "fouling" durante lapsos prolongados. Paralelamente, dichas pinturas deberán tener el menor costo posible, pero compatibilizando el aspecto económico con el cumplimiento de los requisitos anteriormente mencionados.

Se ha insistido en formulaciones a base de óxido cuproso por entender que con este tóxico se pueden lograr tales objetivos y porque además es un producto que se fabrica en nuestro medio con moderna tecnología y óptima calidad.

El arseniato mercurioso que se utilizó en algunas de las muestras, ha sido preparado en el laboratorio poniendo a punto una técnica desarrollada a partir de la información bibliográfica existente (17). Su empleo en pequeñas cantidades permite, como ya se ha expresado, incrementar significativamente la bioactividad de estas pinturas principalmente frente a esporos de ciertos organismos vegetales (como es el caso del alga Enteromorpha intestinalis), que se muestran particularmente resistentes a la acción tóxica de los compuestos de cobre.

Otras propiedades que cumplen las formulaciones estudiadas, son las siguientes: tiempo de secado breve, pero compatible con el método de pintado a rodillo que se utiliza en los diques de carena de la Armada; facilidad de retoque de la película durante la aplicación; compatibilidad con cualquier esquema anticorrosivo; compatibilidad con las condiciones climáticas existentes en el dique en diferentes épocas del año; y, finalmente, adecuada estabilidad

T A B L A I  
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES EXPERIMENTADAS (g/100 g)

	Pintura nº							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Pigmentos tóxicos y extendedores.....	50,6	50,6	50,6	50,6	54,9	54,7	54,9	54,7
Vehículo (sólidos).....	22,9	22,9	22,9	22,9	24,1	24,1	24,1	24,1
Aditivos.....	3,6	3,6	3,6	3,6	0,7	1,1	0,7	1,1
Disolventes y diluyentes.....	22,9	22,9	22,9	22,9	20,3	20,1	20,3	20,1

en el envase durante períodos prolongados.

En las pinturas a base de óxido cuproso su modo de acción involucra la disolución del tóxico (18, 19) con formación de un cloruro de cobre complejo; el "leaching rate" está controlado por la difusión de esta sustancia a través de la matriz a la capa de agua adyacente a la película de pintura.

Si además la matriz es soluble, como ocurre en el caso de las muestras utilizadas, se logra, para el cobre, un "leaching rate" no inferior a  $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{día}$ . Este es el nivel mínimo indispensable para controlar fundamentalmente la fijación de larvas de cirripedios (Balanus amphitrite, B. trigonus, etc.), aún cuando no asegura la obtención de superficies completamente libres de bacterias y de diatomeas, organismos éstos que constituyen lo que se denomina habitualmente "velo bacteriano" o "slime film". Estas especies no crean impedimentos importantes para la navegación y son en gran parte eliminadas durante el desplazamiento de la embarcación.

El mantenimiento de un "leaching rate" adecuado depende, en la práctica, no sólo de aspectos intrínsecos de la pintura y en particular de un adecuado balance de sus componentes, sino también del flujo de agua sobre la superficie pintada. La disolución de cobre es máxima en navegación y mínima en puerto, cuando la embarcación está en estado estacionario.

La mayor parte del tóxico en consecuencia se pierde sin cumplir su función específica, ya que por arriba de 4 nudos prácticamente no hay fijación, pero aún así se estima factible la obtención de productos oleorresinosos que cumplan eficazmente su acción protectora, en servicio, durante un lapso mínimo de dos años.

Esta primera serie de experiencias corresponde a las pinturas con mayor contenido de tóxico dentro de las series elaboradas (desde 50 hasta 30 por ciento sobre el producto). En otros ensayos actualmente en desarrollo se está trabajando con contenidos de tóxico inferiores a los mencionados.

Desde el punto de vista económico es también importante puntualizar que no se debe tener en cuenta exclusivamente el costo por litro de la pintura, como habitualmente hace el usuario en nuestro medio, sino que se deben considerar además todos los otros factores relacionados.

Para la Marina de Guerra el mantenimiento de la carena limpia y sin incrustaciones, es fundamental desde el punto de vista operativo y táctico.

Para los navíos mercantes, el espaciar la entrada a dique es fundamental. Además, en cualquiera de los dos casos, una protección antiincrustante eficaz reduce al mínimo las posibilidades de corrosión del casco.

Es por ello que debe producirse un cambio de criterio en los armadores nacionales, especialmente en el caso de las embarcaciones nuevas. Dentro del costo total que involucra una entrada a dique, el precio de la pintura antiincrustante es de poca significación porcentual si la misma es efectiva, frente a los costos sumados de alquiler de dique, mano de obra de limpieza de las superficies y eventuales reparaciones por corrosión de las mismas, mano de obra de aplicación, problemas generados por la salida de servicio de la embarcación (lucro cesante), etc.

Ello se complementa con el hecho de que una carena sin "fouling" representa una muy importante economía de combustible, que debe ser tenida en cuenta en esta época de crisis energética y de alto precio del petróleo. Esta economía compensa largamente, en un período de 18 a 24 meses, el mayor costo de tales pinturas.

Teniendo en cuenta que nuestro plan de investigaciones involucra experiencias sobre 10 a 12 embarcaciones como mínimo, y que recién al cabo de un lapso de tres años se podrán obtener conclusiones definitivas, en este artículo sólo se expondrán en forma objetiva los resultados obtenidos hasta el presente en las tres embarcaciones mencionadas anteriormente.

Si bien las experiencias tienen una duración aproximadamente igual en las embarcaciones mencionadas (15 meses en el destructor y en el remolcador y 12 en el crucero) debe hacerse notar que corresponden a períodos anuales diferentes y en consecuencia a distintas condiciones de agresividad del medio.

La mayor exigencia corresponde al ensayo en el destructor ARA Py realizado entre diciembre de 1975 y marzo de 1977. Estas pinturas han estado expuestas a dos períodos de "foul-

TABLA II. ESPECIES DE "FOULING" MAS IMPORTANTES REGISTRADAS  
EN PUERTO BELGRANO, PERIODO 1971/72 (20, 21, 22)

---

ALGAS	Diatomeas Clorofitas ( <u>Enteromorpha intestinalis</u> ) Rodofitas ( <u>Porphyra</u> sp.)
PROTOZOOS	
CELEENTERADOS	<u>Tubularia</u> sp.
ANELIDOS	<u>Halosydnella australis</u> <u>Syllis proluxa</u> Serpulidae juv.
CIRRIPEDIOS	<u>Balanus amphitrite</u> <u>Balanus</u> sp.
ANFIPODOS	<u>Corophinum</u> sp. <u>Caprella penantis</u> <u>Caprella equilibra</u>
BRAQUIUROS	<u>Cyrtograpsus angulatus</u> <u>Cyrtograpsus altimanus</u>
BRIOZOOS	<u>Bugula neritina</u> <u>Bugula</u> sp.
TUNICADOS	<u>Ciona intestinalis</u> <u>Botryllus schlosseri</u>

---

ing" altamente agresivos, de cuatro a cinco meses de duración cada uno, al comienzo y al final de la inmersión. Una idea de las condiciones del medio experimental se deduce de las especies registradas en el mismo, establecidas en un estudio previo (20, 21, 22) y que se indican en la tabla II.

Tanto en el crucero como en el remolcador, por haberse realizado el carenado en invierno, las pinturas han estado en una sola oportunidad frente al intenso "fouling" del período estival.

A pesar de ello, no se han observado diferencias significativas de comportamiento que puedan atribuirse a esa condición experimental.

Como los ensayos en el crucero y en el remolcador continuarán hasta la entrada normal a dique de dichas embarcaciones, en cumplimiento del plan de carenado de la Armada, existe la posibilidad de obtener todavía información complementaria de alto valor.

La experiencia en el destructor Py, en cambio, se dió por terminada luego de 15 meses.

En la tabla III se presentan los valores de fijación en las tres embarcaciones incluidas en esta serie experimental.

Considerando la totalidad de los paneles ensayados sólo en el caso de las pinturas 5 y 6, con fijación 1-2 en los paneles de estribor, se excede el valor 1, que es la máxima fijación admitida en nuestra experiencia. Esas mismas pinturas, sin embargo, en el costado babor, muestran respectivamente fijación 0 y 0-1.

En todos los demás casos el "fouling" registrado varía entre 0, 0-1 y 1, pero siempre la fijación aparece en zonas aisladas, soldaduras, uniones de chapas con bocas de descarga del navío, etc., sin que en ningún caso se observe una falla generalizada de la pintura.

Es sabido que en las pinturas de tipo vehículo soluble, si bien se solubilizan simultáneamente tóxico y matriz, como ya se ha dicho, restos de esta última y de productos de reacción de los tóxicos o de los componentes del vehículo con el agua de mar quedan adheridos, pudiendo llegar a bloquear zonas o puntos de la película, permitiendo así la fijación de incrustaciones.

De ahí que los modernos métodos de limpieza bajo agua tienden a eliminar esta superficie inerte, renovando la actividad de la zona tóxica subyacente.

De cualquier manera es importante puntualizar que en ningún caso se ha observado fijación de Cirripedios, estando el poco "fouling" presente limitado a protozoos, diatomeas, algas y briozoos con muy escaso desarrollo.

Son particularmente significativos los resultados obtenidos en el remolcador ARA Guaycurú, embarcación que durante 15 meses ha estado fondeada o navegando permanentemente en la zona experimental y en el cual todas las pinturas aparecen con fi-

**TABLA III. FIJACION DE FOULING EN LAS DIFERENTES EXPERIENCIAS**

Embarcación y pintura	Grado de fijación *	
	Babor	Estribor
<b>1. <u>DESTRUCTOR ARA PY</u></b> (15 meses; dic. 1975-marzo 1977)		
Pintura 1.....	0-1	0-1
Pintura 2.....	0	1
Pintura 3.....	0-1	0-1
Pintura 4.....	0-1	0-1
Pintura 5.....	0	0-1
Pintura 6.....	0-1	0-1
Pintura 7.....	0	0-1
Pintura 8.....	0	0
<b>2. <u>CRUCERO ARA GENERAL BELGRANO</u></b> (12 meses; agosto 1976-agosto 1977)		
Pintura 1.....	0-1	0-1
Pintura 2.....	0-1	1
Pintura 3.....	0	0-1
Pintura 4.....	0	0-1
Pintura 5.....	0	1-2
Pintura 6.....	0-1	1-2
Pintura 7.....	0	1
Pintura 8.....	0	0
<b>3. <u>REMOLCADOR ARA GUAYCURU</u></b> (15 meses; junio 1976-set. 1977)		
Pintura 1.....	0	0
Pintura 2.....	0-1	0
Pintura 3.....	0	0
Pintura 4.....	0	0
Pintura 5.....	0	0
Pintura 6.....	0	0
Pintura 7.....	0	0
Pintura 8.....	0	0

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

jación 0, con la sola excepción de la muestra 2, costado babor, con fijación 0-1.

En la figura 10 se observa parte del costado babor de dicha embarcación; en la proa, se aprecia la fijación que tiene lugar sobre la pintura antiincrustante empleada por la Armada.

Si se examina la influencia de las diferentes variables consideradas en esta serie experimental, pueden realizarse las siguientes observaciones:

a) Variables de composición

Los resultados obtenidos han sido similares tanto en las pinturas de alto contenido de tóxico (50 por ciento) como en las de mediano contenido (30 por ciento). El empleo de arseniato mercurioso o de óxido de cinc, como tóxicos de refuerzo, no parece ser necesario para los lapsos experimentales enunciados y para las condiciones operativas de las embarcaciones consideradas. Sólo en el caso del destructor ARA Py, pinturas 5 a 8, paneles de babor, se observa una fijación ligeramente menor en las pinturas con arseniato. Esto podrá ser corroborado en las nuevas observaciones a realizar en el crucero y en el remolcador luego de 18 a 24 meses de inmersión.

En cuanto al empleo de carbonato de calcio (tiza) reemplazando hasta 40 por ciento del material tóxico, no produce reducción en la bioactividad de las pinturas ensayadas, con lo que se corroboran los resultados de experiencias previas en balsa.

Las dos solubilidades de vehículo empleadas han proporcionado pinturas igualmente efectivas durante 12 a 15 meses. Serán necesarias nuevas observaciones, luego de lapsos mayores, para verificar si esta variable influye de manera similar a lo observado en balsa, donde las pinturas formuladas exclusivamente con óxido cuproso requerían vehículos de solubilidad menor que aquellas en las que se empleaba arseniato mercurioso como tóxico de refuerzo.

La única pintura que presenta fijación 0 en todos los ensayos es la muestra 8 (figuras 5 y 9); esta formulación contiene óxido cuproso reforzado con arseniato y le corresponde el más alto porcentaje de carbonato de calcio.

### b) Posición de los paneles en las embarcaciones

Como ya se ha establecido, los paneles pintados se ubicaron en distinto orden y posiciones en las embarcaciones. En muchos casos esa ubicación estuvo supeditada a la presencia o no en diferentes lugares de bocas de descarga o de zonas poco favorables para el pintado.

El destructor ARA Py se eligió en el costado babor una zona desde el centro de la embarcación hacia popa y en estribor desde el centro hacia proa (fig. 1), invirtiéndose en ésta el orden de las pinturas. No se apreciaron diferencias significativas debidas a este distinto ordenamiento.

En el crucero ARA Gral. Belgrano tanto en babor como en estribor las pinturas se aplicaron desde el centro hacia la popa e invirtiendo también el orden de las pinturas en ambas aplicaciones. Tampoco en este caso hay diferencias de comportamiento.

Finalmente en el remolcador, por su menor eslora, las pinturas cubrieron el 85 por ciento de la longitud de la embarcación. Las pinturas 1 y 8, que corresponden a las dos situaciones extremas, tanto a proa como a popa y en el timén, presentan siempre fijación 0.

En el destructor y en el crucero, los resultados obtenidos a estribor, para el conjunto de los paneles, resultan ligeramente inferiores a los logrados en babor. La única condición experimental diferente residio en el hecho de que durante el pintado dichos paneles, por la orientación del dique, están sometidos a la acción del sol, lo que podría acelerar excesivamente el secado.

Es sabido que las pinturas antiincrustantes requieren un tiempo de secado breve (no mayor de 24 a 48 horas) y una rápida inmersión. Lapsos mayores de secado o un envejecimiento excesivo al aire aumentan la solubilidad de la colofonia (25) y podrían reducir, por ese motivo, la vida útil.

### c) Condiciones operativas de la embarcación

En los barcos elegidos, cuyas características operativas son marcadamente diferentes, no se observaron diferencias significativas de comportamiento de las distintas formulacio-

nes. La fijación es prácticamente nula en el remolcador (0-1 en la pintura 2, babor, y 0 en los restantes casos) y ligeramente mayor en el destructor (oscila entre 0 y 0-1) y en el crucero (entre 0 y 1-2).

Los resultados pueden estimarse como similares, por cuanto de acuerdo con las investigaciones más recientes sobre el tema (24, 25) está demostrado que la rugosidad de la superficie de la carena introduce un factor importante en el comportamiento de las pinturas, ya que afecta significativamente las condiciones de flujo del agua de mar, en general laminar, creando zonas de turbulencia que pueden favorecer la solubilización. Teniendo en cuenta que se trata en todos los casos de embarcaciones con muchos años de servicio, esta variable debe ser tomada muy en cuenta en el juzgamiento del comportamiento de este tipo de pinturas, ya que podría tener una influencia muy grande sobre los resultados. La rugosidad de las superficies empleadas no fue determinada.

#### d) Estabilidad en el envase

La estabilidad en el envase de las formulaciones estudiadas fue controlada luego de 6, 12 y 24 meses. La misma resultó satisfactoria, no observándose en ningún caso separación de componentes ni gelificación.

---

#### REFERENCIAS

---

1. Rascio V. y Caprari J. J. - Industria y Química, 26 (3), 1968.
2. Rascio V. et Caprari J. J.- Peintures, Pigments, Vernis, 45 (2), 182, 1969.
3. Rascio V., Caprari J. J. et Bastida R.- Peintures, Pigments, Vernis, 45 (11), 724, 1969.
4. Rascio V. y Caprari J. J.- Corrosión y Protección, 1 (4), 19, 1970.
5. Rascio V. y Caprari J. J.- Proceedings del 1er. Congreso Nacional de Corrosión y Protección, Madrid, 1970, pág. 415.
6. Rascio V. y Caprari J. J.- Rev. Lat. Ing. Quím. y Química

- Apl., 2, 117, 1972.
7. Rascio V. & Caprari J. J.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 57, 407, 1974.
  8. Rascio V. & Caprari J. J.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 60, 161, 1977.
  9. Bastida R. O., Adabbo H. E. & Rascio V.- Corrosion Marine-Fouling, 1 (1), 5, 1976.
  10. Rascio V., Caprari J. J., Chiesa M. J. et Ingeniero R. D.- Corrosion Marine-Fouling, 1 (2), 15, 1976.
  11. Convenio SENID-CONICET, Programa ECOMAR I, 1974-77.
  12. Benítez J. C. y Giúdice C.- CIDEPINT-ANALES, pág. 157, 1978.
  13. Petit J.- Peintures, Pigments, Vernis, 22, 3 (1946).
  14. Petit J.- Peintures, Pigments, Vernis, 27, 143 (1951).
  15. Petit J.- Peintures, Pigments, Vernis, 35, 555 (1959).
  16. Rascio V.- Lemit, informe interno, no publicado.
  17. Rascio V., Caprari J. J., Chiesa M. J. y Iasi R.- CIDE-PINT-ANALES, pág. 41, 1976.
  18. De la Court F. H. & De Vries H.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 56 (8), 388, 1973.
  19. De la Court F. H. & De Vries H.- Progress in Organic Coatings, 1, 375, 1973.
  20. Bastida R., Spivak E., L'Hoste S. G. y Adabbo H. E.- LE-MIT-ANALES, 3-1974, pág. 97.
  21. Bastida R., L'Hoste S. G., Spivak E. y Adabbo H. E. LE-MIT-ANALES, 3-1974, pág. 167.
  22. Bastida R. y Lichtschein V.- CIDEPINT-ANALES, pág. 55, 1978.
  23. Rascio V., Bruzzoni W. O., Bastida R. y Rozados E.- Protección de Superficies Metálicas. LEMIT, La Plata, 1977.
  24. Christie A. O.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 60 (9), 348, 1977.
  25. Kronstein M. & Denninger C. R.- Mod. Paint Coat, 29, oct. 1976.

---

#### AGRADECIMIENTOS

---

Los autores agradecen al Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID) y al Jefe y Personal del Departamento

Talleres Generales y del Laboratorio de la Base Naval de Puerto Belgrano, por el apoyo prestado y por la muy eficaz coordinación efectuada, lo que permitió la realización de las experiencias y observaciones programadas.



**Fig. 5.- Pinturas números 8, 7, 6 y 5 (fijación 0, 0, 0-1 y 0, respectivamente), costado babor del destructor ARA Py, 15 meses de inmersión**



Fig. 6.- Pinturas números 4, 3, 2 y 1 (fijación 0-1, 0-1, 0 y 0-1, respectivamente), costado babor del destructor ARA Py, 15 meses de inmersión

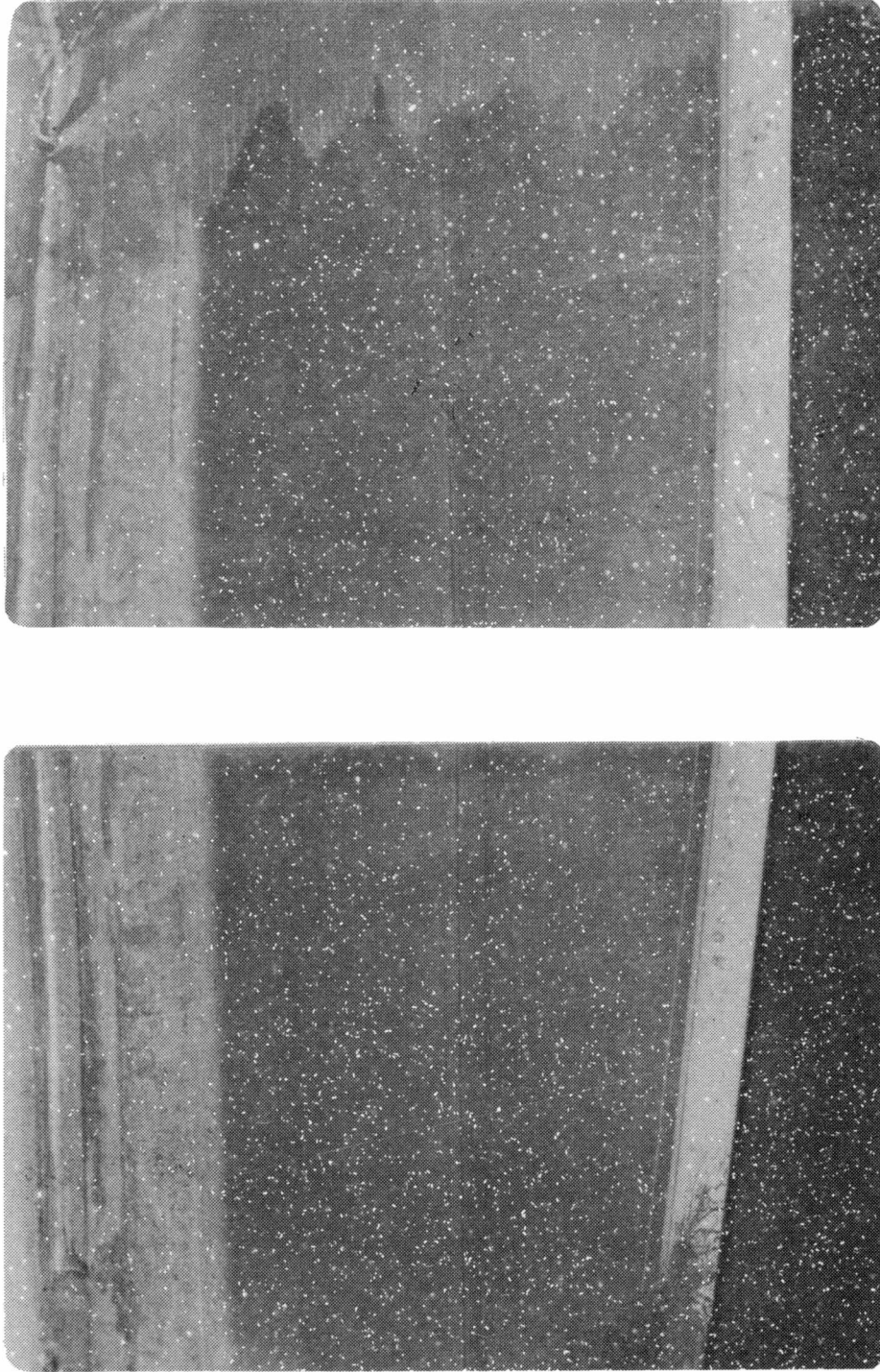


Fig. 7.- Paneles correspondientes a las pinturas nº 2 (formulada con óxido cuproso, izquierda) y nº 3 (con óxido cuproso e inertes, derecha) aplicadas sobre el costado babor del Crucero ARA General Belgrano luego de 12 meses de inmersión

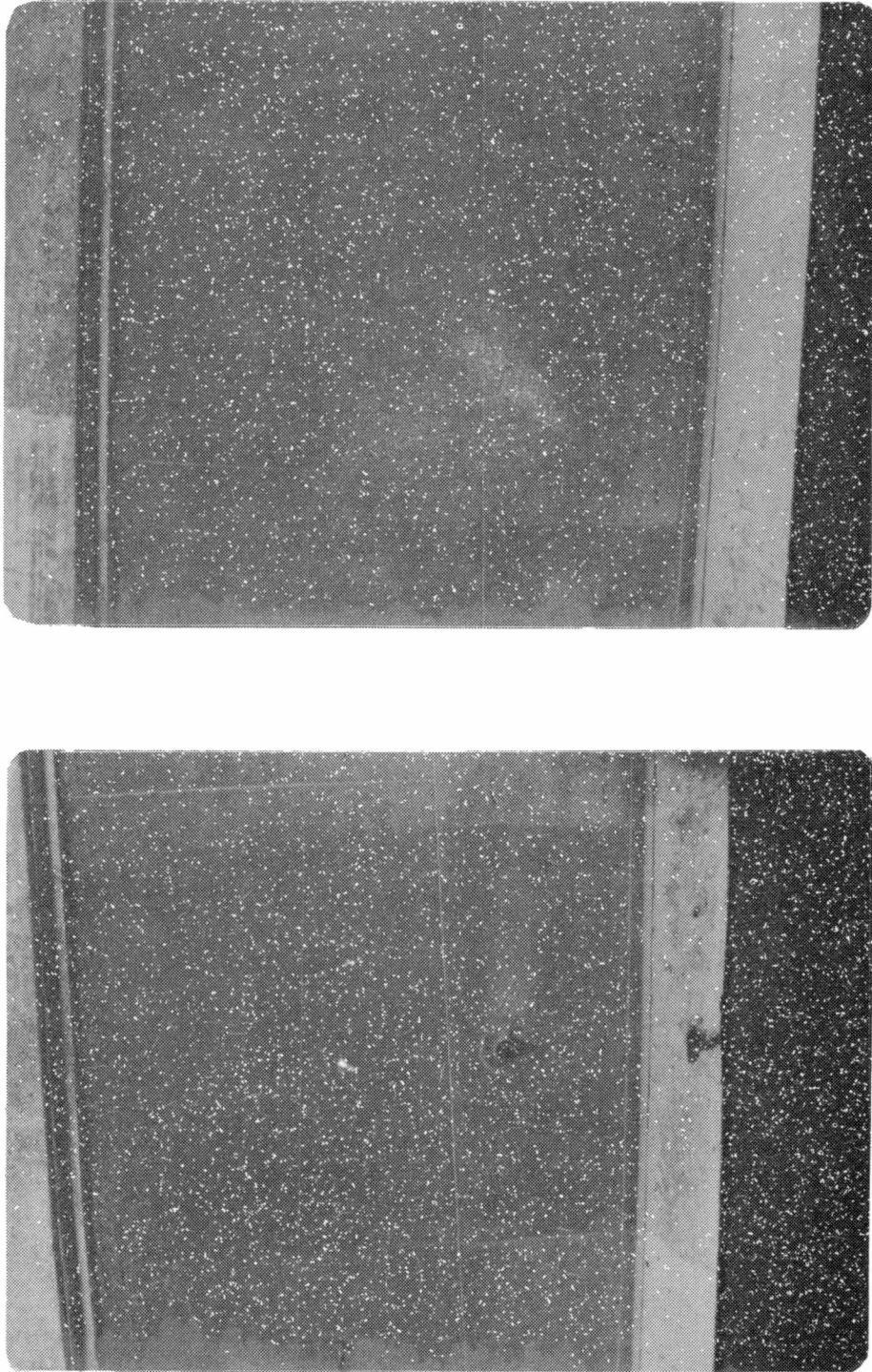


Fig. 8.- Paneles correspondientes a las pinturas nº 5 y nº 6, formuladas con óxido cuproso y arseniato mercurioso, aplicadas sobre el costado babor del Crucero ARA General Belgrano, luego de 12 meses de inmersión

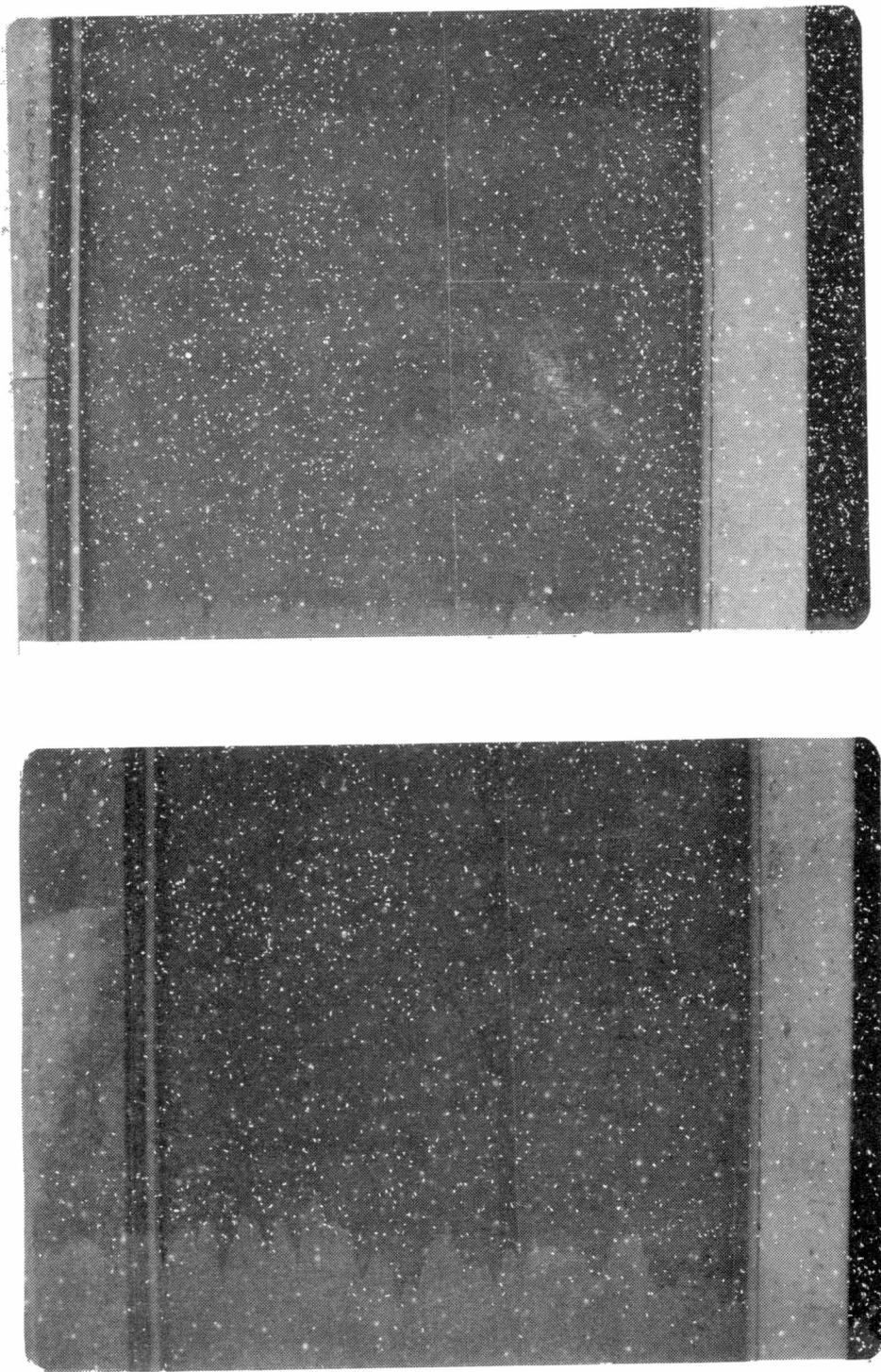
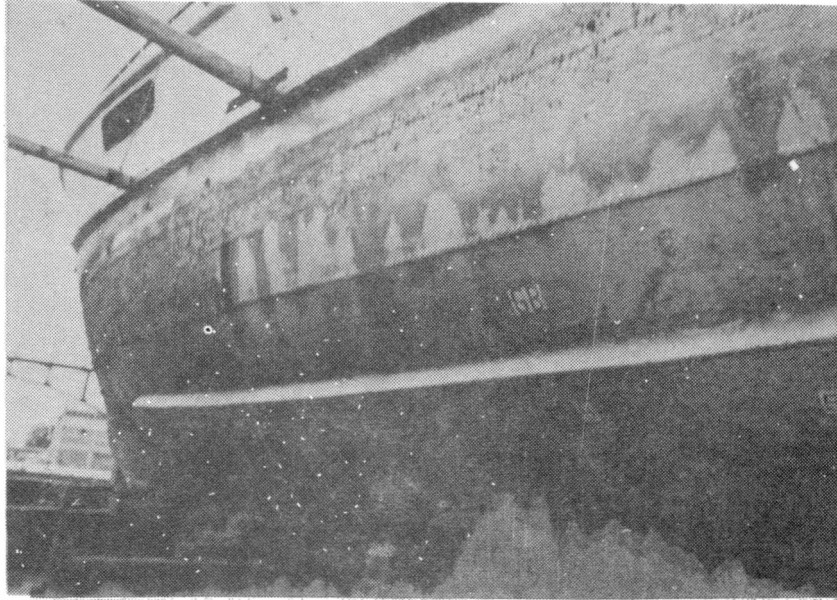
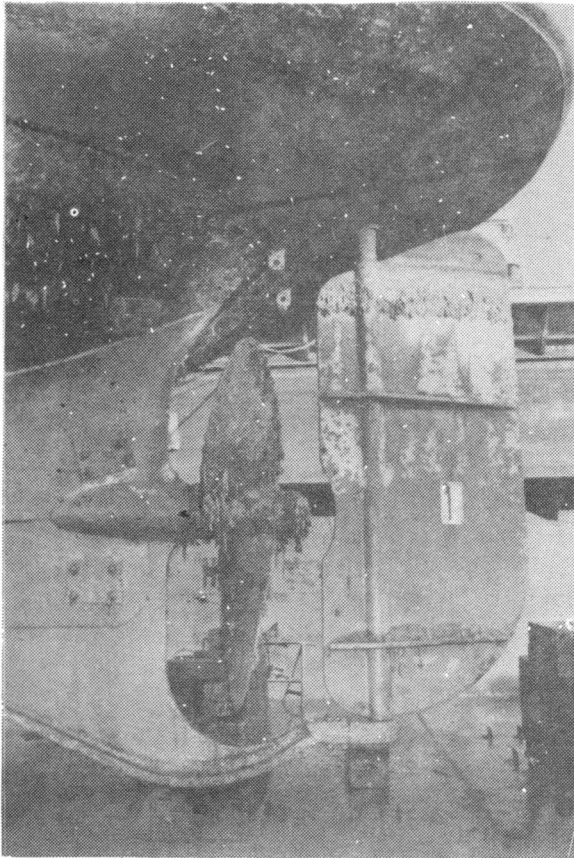


Fig. 9.- Paneles correspondientes a las pinturas n° 7 y n° 8, formuladas con óxido cuproso, arseniato mercurioso y carbonato de calcio, aplicadas sobre el costado babor del Crucero ARA General Belgrano, luego de 12 meses de inmersión



**Fig. 10.-** Pinturas 5 a 8 aplicadas en el costado babor del remolcador ARA Guaycurú; en la proa se observa una zona con incrustaciones correspondientes a la pintura usualmente empleada



**Fig. 11.-** Zona de popa y timón del remolcador ARA Guaycurú, donde se aplicó la pintura nº 1

# **Abstracts of Papers in this Issue**

U.D.C. 667.637.4:620.193.83

Rascio V.

PAINTS FOR THE PROTECTION OF SHIPS' BOTTOMS

LEMIT-ANALES, 1-1978, 1/28

A review on this subject is presented and the characteristics of superstructure enamels, boot-topping paints and anticorrosion and antifouling formulations are described.

The properties of the paints for the protection of ships' bottoms are specially considered in relation with the problem of design of naval structures, preparation of steel surfaces, application of paints, etc.

The advantages and problems of underwater cleaning and painting are mentioned. Forty-four references are included.

Bastida R.

U.D.C. 591.5

INVESTIGATIONS ON MARINE BENTHOS

LEMIT-ANALES, 1-1978, 29/52

The present paper is a brief description of the development of studies on marine benthos both in countries of the Northern Hemisphere as in Argentina. Researches on benthic communities inhabiting the coast area, the continental shelf and the deep bottom areas are analyzed, emphasizing the different methodological techniques employed in each area.

A mention is also made of some practical aspects of benthic studies (culture of marine invertebrates, fouling and boring organisms and construction of artificial reefs) and the future perspectives of this line of research.

Finally, problems related with training programs in oceanography are briefly discussed.

C.D.U. 667.637.4:620.193.83

Rascio V.

PROTECCION DE CARENAS DE EMBARCACIONES POR MEDIO DE PINTURAS

LEMIT-ANALES, 1-1978, 1/28

En esta revisión sobre el tema se consideran, en forma general, las características que deben reunir las pinturas que se emplean para la protección de la parte exterior de embarcaciones y en particular de la línea de flotación y de la carena.

Se describen las características de las pinturas anticorrosivas y antincrustantes para uso naval, y se relaciona su comportamiento con los problemas de diseño, de preparación de las superficies, de aplicación, etc.

Para terminar se hace una breve referencia a los métodos de limpieza y carenado bajo agua. Se incluyen 44 citas bibliográficas sobre el tema.

C.D.U. 591.5

Bastida R.

INVESTIGACIONES SOBRE EL BENTOS

LEMIT-ANALES, 1-1978, 29/52

El presente trabajo constituye una breve reseña de las principales etapas del desarrollo de las investigaciones sobre el bentos marino, tanto a nivel mundial como nacional. Las mismas son analizadas en el ámbito costero, de plataforma y profundo, haciendo hincapié en las diversas metodologías utilizadas en cada uno de ellos.

Asimismo, se hace mención de los aspectos aplicados de los estudios sobre el bentos (cultivos de invertebrados bentónicos, organismos incrustantes y perforantes y construcción de arrecifes artificiales) y las perspectivas futuras que presenta dicha orientación.

Finalmente, se plantean brevemente los problemas vinculados con la formación de recursos humanos orientados hacia la oceanografía en el país.

U.D.C. 591.5

Bastida R. & Lichtschein V.

MARINE FOULING AT PUERTO BELGRANO. III. EPIBIOSIS PROCESSES REGISTERED ON LONG-TERM PANELS

LEMIT-ANALES, 1-1978, 55/97

Results of previous studies on epibiosis processes registered on short-term panels indicated the importance of these processes in fouling communities and their close relationship with the stage of development of the community.

During the present study, samples proceeding from long-term panels were examined, concluding that epibiosis cases are much more frequent than those recorded on short-term panels. This is due to the fact that on long-term panels, the community reaches the most advanced stages of development and spatial competition becomes extreme.

The relationship between frequency of epibiosis and biomass values in each sample are analyzed and results are compared to those obtained on short-term panels.

U.D.C. 667.613.72

Vetere V., Rozados E. & Carbonari R.

BEHAVIOUR OF PAINT FILMS IN AQUEOUS MEDIA. CONDUCTIVITY, CAPACITY, OHMIC RESISTANCE AND PERMEABILITY MEASUREMENT

The physical and electrical properties of paint films applied to a metallic substrate or isolated from it, acting as a semi-permeable membrane have been established. Evaluation of its "barrier" effect with regard to electrical conductivity and ions' transference has been considered.

Measurements of conductivity and permeability of the membrane and measurements of the capacity and resistance in the air and water on painted panels have been effectuated.

Some considerations about practical applications of those methods are also included.

Bastida R. y Lichtschein V.

LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS DE PUERTO BELGRANO. III. ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE EPIBIOSIS REGISTRADOS SOBRE PANELES ACUMULATIVOS

LEMIT-ANALES, 1-1978, 55/97

El presente trabajo es una continuación de un estudio sobre procesos de epibiosis en paneles mensuales, cuyos resultados demostraron la importancia de estos procesos en las comunidades incrustantes y su estrecha relación con el estado de desarrollo de las mismas.

En esta oportunidad se trabajó con paneles acumulativos, hallándose que los casos de epibiosis son mucho más frecuentes que en los paneles mensuales. Esto se debe a que en aquellos paneles la comunidad alcanza los estados más avanzados de desarrollo y la competencia espacial se hace extrema. Se analiza también la relación existente entre la frecuencia de epibiosis y los valores de biomasa en cada una de las muestras, comparando los resultados con los obtenidos en paneles mensuales.

C.D.U. 667.613.72

Vetere V., Rozados E. y Carbonari R.

COMPORTAMIENTO DE PELÍCULAS DE PINTURA EN MEDIO ACUOSO. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD, CAPACIDAD, RESISTENCIA OHMICA Y PERMEABILIDAD

LEMIT-ANALES, 1-1978, 99/128

Se caracterizan las propiedades físicas y eléctricas de la película de pintura aislada del sustrato metálico o adherida al mismo, actuando en calidad de membrana semipermeable. Se evalúa así el efecto de "barrera" de la misma en lo que respecta a la conductividad eléctrica y transferencia de iones.

Se han efectuado medidas de conductividad y de permeabilidad sobre la película aislada y de resistencia y capacidad en el aire y en el agua sobre probetas pintadas.

Se realizan diferentes consideraciones acerca de la aplicación práctica de los métodos estudiados.

U.D.C. 667.613:535.685

Aznar A. & Bruzzoni W. O.

PAINT FILM PERMEABILITY AND ITS RELATIONSHIP WITH THE PROTECTIVE PROPERTIES

LEMIT-ANALES, 1-1978, 129/155

The relationship between alkyd varnishes of different content of phenolic resin and the film's absorption of water from the media has been studied.

Two kinds of testing methods were employed, those which apply water vapour permeability and those which use water in the liquid state. The values of vapour permeability of varnishes of good exterior resistance are in the range of 550 and 700 g/m<sup>2</sup>h for film thickness of 50 μ m.

This test shows a good correlation with the outdoor exposure values.

U.D.C. 667.661

Benítez J. C. & Giúdice C. A.

PROTOTYPE REACTOR CALCULATION FOR A PAINT PILOT PLANT

LEMIT-ANALES, 1-1978, 129/155

An agitated vessel with 33 liters of whole capacity was designed and calculated, to produce standoils and varnishes.

The study of this project included the choice of a more adequate type, its shape and volume, the necessary materials, the estimation of motive power and the agitation system.

The heating system chosen uses shielded electrical resistances. The refrigeration system includes a double jacket and a spiral pipeline.

There are also references to the several accessories which constitute this equipment and its complementary lines.

C.D.U. 667.613 :535.685

Aznar A. y Bruzzoni W. O.

PERMEABILIDAD DE PELICULAS DE PINTURA Y SU RELACION CON LA CAPACIDAD PROTECTORA

LEMIT-ANALES, 1-1978, 129/155

Se ha estudiado la relación existente entre la composición de barnices alquídicos y con diferente contenido de resina fenólica y la tendencia que manifiesta la película de las mismas a absorber agua del medio ambiente.

Se emplearon diferentes métodos de ensayo, tanto aquellos que emplean vapor de agua como los que utilizan agua al estado líquido.

Los valores de permeabilidad al vapor de agua de barnices de buena durabilidad al exterior estarían comprendidos entre 550 y 700 g/m<sup>2</sup>h, para películas de 50 μm de espesor. Este ensayo es el que mejor se correlaciona con el comportamiento en servicio.

C.D.U. 667.661

Benítez J. C. y Giúdice C. A.

CALCULO DE UN REACTOR PROTOTIPO PARA PLANTA PILOTO DE PINTURAS

LEMIT-ANALES, 1-1978, 157/188

Se diseñó y calculó un reactor tipo tanque agitado de 33 litros de capacidad total, destinado a la elaboración de aceites polimerizados y de barnices.

El estudio del proyecto incluyó la elección del tipo más adecuado, forma y volumen del mismo, material a emplear y dimensionamiento de la fuerza motriz y del sistema de agitación.

El equipo de calefacción elegido emplea resistencias eléctricas blindadas. El sistema de refrigeración incluye doble camisa y un arrollamiento en espiras. Finalmente se hace referencia a los diferentes accesorios que conforman el equipo y a los circuitos complementarios del mismo.

U.D.C. 698.1

Aznar A. & Bruzzoni W. O.

COATINGS FOR THE EXTERIOR PROTECTION OF ECONOMIC CONSTRUCTIONS.  
INFLUENCE OF THE COMPOSITION PARAMETERS ON THE SERVICE BEHAVIOUR

LEMIT-ANALES, 1-1978, 189/212

The domestic commercial products for this use tested in a previous work usually had cracking defects. They were modified using different plasticizers.

In this way, an outdoor resistance of more than two years was obtained for some of the samples. The most efficient plasticizer is an alkyd resin which is incorporated in the presence of an emulsive agent.

The employ of this plasticizer reduces the film permeability markedly and improves its water resistance.

U.D.C. 667.637.4:620.193.83

Caprari J., del Amo B., Giúdice C. & Ingeniero R.

ANTICORROSION PAINTS FOR THE PROTECTION OF SHIPS' HULLS. IX. PLAS-  
TICIZERS SELECTION BASED ON THE MECHANICAL, PHYSICAL AND CHEMICAL  
PROPERTIES OF THE FILM

LEMIT-ANALES, 1-1978, 213/243

This is a study of the influence of the type and contents of the plasticizer agent on the vinyl resin properties used in the formulation of binders for high-build paints.

The particular stress-strain curves for each resin/plasticizer relation has been obtained, showing values for the elastic deformation index, specific elongation and elasticity modulus.

There are also references to the influence of the plasticizer on the compatibility rate of the resin and the plasticizer, the adhesion of the film to the substrate, the permeability to water vapour, the water absorption, the solubilization of the plasticizer in water and the resistance to chemicals.

Aznar A. y Bruzzoni W. O.

REVESTIMIENTOS EXTERIORES PARA VIVIENDAS ECONOMICAS. II. INFLUENCIA DE LOS PARAMETROS DE COMPOSICION SOBRE EL COMPORTAMIENTO EN SERVICIO

LEMIT-ANALES, 1-1978, 189/212

Se han modificado, mediante el empleo de diferentes plastificantes, las características de productos comerciales que normalmente presentan defectos de cuarteado por exposición al exterior. De esta manera se logra una durabilidad satisfactoria en lapsos superiores a 24 meses.

El plastificante más eficiente es una resina poliéster, que se incorpora en presencia de un agente emulsivo. Se observa que su empleo reduce marcadamente la permeabilidad de la película y mejora la resistencia a la intemperie de la misma.

C.D.U. 667.637,4:620.193.83

Caprari J., del Amo B., Giúdice C. e Ingeniero R.

PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS. IX. SELECCION DEL PLASTIFICANTE EN BASE A LAS PROPIEDADES MECANICAS, FISICAS Y QUIMICAS DEL SISTEMA

LEMIT-ANALES, 1-1978, 213/243

Se estudió la influencia que tiene el tipo y contenido del agente plastificante sobre las propiedades de resinas vinílicas utilizadas en la formulación de vehículos para pinturas de alto espesor.

Se obtuvieron curvas características de ensayos de tracción para cada relación resina/plastificante, encontrándose valores para el índice de deformación elástica, elongación específica y módulo de elasticidad.

Se hace referencia a la influencia del plastificante sobre el grado de compatibilidad resina/plastificante, adhesión de la película al sustrato, permeabilidad del "film" al vapor de agua, absorción de agua, pérdida de plastificante en agua y resistencia a los reactivos químicos.

U.D.C. 667.637.4:620.193.83

Rascio V., Giúdice C. A., Benítez J. C. & Presta M.

SHIPS' TRIALS OF ANTIFOULING OLEORESINOUS PAINTS

LEMIT-ANALES, 1-1978, 245/279.

Ship's trials were performed using oleoresinous antifouling paints of the soluble matrix type. Three vessels with different operative conditions were used (a light cruiser, a destroyer and a tug boat).

Variables of formulation and variables of application were considered in these experiences (type and toxicant contents, quality of the extenders, thickness of the film, etc.).

Observations of the ship's hulls were made 12 and 15 months later. In all the cases the fouling settlement varies from none to rare. Some of the experiences are continued to establish the performance of the paints in longer immersion periods.

Rascio V., Giúdice C. A., Benítez J. C. y Presta M.

ESTUDIO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES SOBRE CARENAS DE BARCOS.  
I. OPTIMIZACION DE FORMULACIONES OLEORRESINOSAS

LEMIT-ANALES, 1-1978, 245/279

Se presenta el resultado de experiencias realizadas con formulaciones antiincrustantes de vehículo oleorresinoso de tipo soluble (colofonia plastificada con barniz fenólico), las que han sido aplicadas sobre cascos de embarcaciones de nuestra Marina de Guerra (destructor, crucero y remolcador).

Se han considerado variables de formulación (tipo y contenido de tóxico, contenido de inerte y composición del vehículo) y variables de pintado (número de manos y espesor de película, zona de aplicación en el casco y condiciones operativas de la embarcación).

Se ha logrado formular productos que resisten, como mínimo, lapsos de 12 a 15 meses de inmersión, sin fijación de "fouling". Algunas de las experiencias continúan a fin de comprobar el comportamiento de las pinturas en períodos de tiempo más prolongados.

Este ejemplar se terminó  
de imprimir el día 22 de  
mayo de 1979