

ISSN 0302-5756

LEMIT

ANALES



Provincia de Buenos Aires
Ministerio de Obras Públicas

LEMIT

2 - 1978

ISSN 0302-5756



ANALES



Provincia de
Buenos Aires

Ministerio de
Obras Públicas

LEMIT

2 · 1978

AUTORIDADES DEL MINISTERIO DE OBRAS PUBLICAS

Ministro, Ing. Pablo R. Gorostiaga
Subsecretario de Obras Públicas, Agr. Anacleto C. Maluéndez
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 Cuerc,
Dr. en Química Alberto Soffa
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 ANALISIS CUANTITATIVO DE CUARZO EN ARCILLAS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES, POR DIFRACCION DE RAYOS X
Dr. Adrián M. Iñiguez
Dra. Patricia E. Zalba
- pág. 15 ANALISIS DE ALEACIONES FERROSAS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X
Dr. Claudio L. Miniussi
Tco. Qco. Jorge Meda
Tco. Qco. Raúl Pérez
- pág. 29 CARACTERISTICAS TECNOLOGICAS DE LA MADERA DE PINUS PINEA L. (PINO PIÑONERO) DE MIRAMAR
Ing. Carlos M. Barbieri
Tco. Daniel Grassino
Tco. Hugo Lupano
- pág. 43 EL LASER Y SUS APLICACIONES EN LA INDUSTRIA NAVAL
Dra. Lía Zerbino
Dr. Héctor J. Rabal
Dr. Jorge O. Tocho
Dr. Héctor F. Ranea Sandoval
Dr. Mario Gallardo
Dr. Mario Garavaglia
- pág. 53 ESPECTROMETRO DE DOBLE PASO, SIMPLE Y ECONOMICO, PARA ANALIZAR RADIACION LASER
Dr. Mario Gallardo
Dr. Angel A. Tagliaferri
Dr. José A. E. Calatroni
Dr. Carlos A. Massone
Dr. Mario Garavaglia
- pág. 63 LAS INCRUSTACIONES BIOLOGICAS (FOULING) Y SU ACCION DE DETERIORO SOBRE LAS ESTRUCTURAS SUMERGIDAS
Dr. Ricardo O. Bastida

- pág. 75 ESTUDIO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES SOBRE CARENAS DE BARCOS. II. FORMULACIONES OLEORRESINOSAS CON MEDIANO Y BAJO CONTENIDO DE TOXICO
Dr. Vicente J. D. Rascio
Ing. Quím. Carlos A. Giúdice
Ing. Quím. Juan C. Benítez
Tco. Quím. Mario Presta
- pág. 115 ESTUDIOS EN ESTADO NO ESTACIONARIO. I. DIFERENCIACION DE SOBREPOTENCIALES Y ANALISIS DEL CIRCUITO A UTILIZAR
Dr. Vicente F. Vetere
Lic. María I. Florit
- pág. 129 ESTUDIOS EN ESTADO NO ESTACIONARIO. II. DETERMINACION DEL PODER INHIBIDOR DE PINTURAS ANTICORROSIVAS
Dr. Vicente F. Vetere

ANALISIS CUANTITATIVO DE CUARZO EN ARCILLAS DE LA PROVINCIA
DE BUENOS AIRES, POR DIFRACCION DE RAYOS X

Dr. Adrián Mario Iñiguez *

Dra. Patricia E. Zalba **

- * Investigador del CONICET; Profesor de Cristalografía de la Facultad de Ciencias Naturales y Museo.
- ** LENT-CONICET.

INTRODUCCION

Uno de los problemas permanentes que existe dentro del campo de estudio de las arcillas, es el de su cuantificación y muy particularmente el problema de la cuantificación del contenido de cuarzo, ya que ofrece serias dificultades para su realización. Esto nos ha llevado a realizar investigaciones tendientes a desarrollar un método cuantitativo, que en principio se adapte a nuestros materiales naturales, lo cual es sumamente importante para la industria.

Existen varios métodos de análisis cuantitativo, los cuales se han desarrollado en diversas partes del mundo y muchos de ellos llegaron a resultados comparativos satisfactorios, inclusive Hoffman, dice que la difracción de Rayos X es quizás el mejor método individual.

El análisis cuantitativo por difracción de Rayos X, se basa en la medida de las intensidades difractadas, asumiendo que las intensidades son una medida directa de la proporción de un componente en una mezcla. Desde este punto de vista, por ejemplo, si en una mezcla las reflexiones del cuarzo son dos veces más intensas que las de otra muestra, se podría decir que el cuarzo se encuentra en una relación 2:1 en las mismas, teniendo en cuenta que esto se cumple sólo en casos especiales.

Nosotros hemos encontrado, que si bien las intensidades de las reflexiones (h, k, l) son proporcionales a la cantidad de mineral presente y la relación que guardan es lineal, la misma puede expresarse así:

$$\frac{I_1 + I_2}{2} = \% \text{ Qz}$$

siendo I_1 intensidad de (100) de cuarzo
 I_2 intensidad de (101) de cuarzo
Qz cuarzo

Todos estos aspectos y las técnicas que se aplican en difracción son tratadas en forma extensa por Klug and Alexander (1967)

Un factor importante a tener en cuenta son los coeficientes de absorción lineal (μ) y másico (μ^*) de los minerales analizados, los cuales expresan la disminución de la intensidad de un haz de Rayos X que pasa a través de la materia. El primero de estos coeficientes (μ), está definido por la relación $-dI/I = \mu dx$, o $I = I_0 e^{-\mu x}$,

donde $-dI$ es la disminución de la intensidad al atravesar un espesor dx , I_0 es la intensidad incidente e I la intensidad después de pasar un espesor total x . En la segunda ecuación el exponente puede ser escrito $-(\mu/\rho)\rho x$, donde ρ es la densidad del material y x es la masa por unidad de área del absorbente. La intensidad es el flujo de energía por unidad de área del haz de Rayos X; la cantidad (μ/ρ) es el coeficiente de absorción de energía por unidad de masa del material y es independiente de la densidad.

El coeficiente de absorción másico μ^* es igual:

$$\mu^* = \mu/\rho$$

ambos μ y μ^* varían con la longitud de onda de la radiación.

Algunos coeficientes de absorción másica μ^* de minerales y óxidos para radiación de $\text{CuK}\alpha$, tomados de Brown (1961), son los siguientes: Calcita, 71; Pirita, 200; illita, 51; Caolinita, 31; Ortoclasa, 49; SiO_2 , 34,9; etc.

METODOS Y PROCEDIMIENTOS UTILIZADOS

El principal problema que se presenta cuando se quiere realizar un análisis cuantitativo, es el de obtener la reproductividad de los resultados al analizar distintas alícuotas de la misma muestra, sobre todo en muestras preparadas con proporciones conocidas de un determinado mineral (artificiales).

Los detalles de las experiencias que hemos realizado son válidos para el análisis porcentual de cuarzo en caolinita, habiéndose logrado una estandarización del método y que puede ser aplicable en cualquier equipo siempre y cuando se obtenga una buena reproductividad de los resultados.

METODO CON ESTANDAR INTERNO

Los pasos que se han seguido son los siguientes:

1. Se obtuvo muestra de caolinita pura procedente de Georgia,

EE.UU., totalmente exenta de cuarzo. El cuarzo se obtuvo como producto de molienda y posterior fraccionamiento granulométrico. Siempre se debe tener en cuenta el tamaño de partícula. Gordon y Harris (1955-1956), estudiaron las intensidades de las reflexiones del cuarzo en fracciones gradadas entre 0,3 a 300 micrones, observando que las máximas intensidades eran obtenidas en el rango entre 5 a 20 micrones pudiendo extenderse éste entre 4 y 35 micrones. Tanto en la fracción más fina como en la más gruesa, se observa una brusca disminución de las intensidades. Las menores intensidades que muestran las partículas mayores, son debidas a fenómenos de extinción y la disminución de la intensidad en partículas menores pueden ser atribuidas a la existencia de una "capa amorfa" que rodea a las mismas, como lo observaron también Gordon y Harris (op. cit.).

Por esta razón, la molienda del cuarzo para mezclas artificiales debe realizarse hasta que el total pase tamiz malla 325, en cuyo caso se obtiene reproductividad en los resultados de las intensidades.

2. Con caolín puro (Georgia) y cuarzo molido de granulometría controlada, se realizaron mezclas artificiales desde 5 % a 90 % con una gradación de 5 %, las cuales fueron mezcladas y homogeneizadas de la siguiente manera: primero se mezclan ambos minerales en mortero de ágata durante 10 minutos y luego se tamiza la mezcla por malla 230, repitiendo 3 veces cada operación para cada muestra.

3. Se coloca la muestra en un portamuestras de aluminio. La muestra debe ser preparada de tal forma de obtener un preparado no orientado y compactado convenientemente de tal manera que la superficie que será expuesta a los Rayos X sea homogénea, con lo cual se consigue que la superficie específica de cada mineral sea la máxima en todo el preparado expuesto a los Rayos X.

4. Toma de intensidades: cada una de las muestras preparadas de la forma señalada precedentemente, es colocada en el goniómetro para ser expuesta a los Rayos X. Los picos cuyas intensidades van a medirse son seleccionados previamente, por lo tanto en el ángulo 2θ correspondiente, se busca en forma manual la máxima intensidad y es allí, con el goniómetro fijo, donde se toman las lecturas a un tiempo constante. En nuestro caso se han tomado 3 lecturas de 10 segundos cada una para cada pico y en tres posiciones distintas de la muestra; es decir se toman 3 lecturas en el centro del preparado, tres corriendo el portamuestras hacia atrás y tres corriendo el portamuestras hacia adelante, de tal forma de lograr la contribución total en las reflexiones de cada uno de los picos leídos. Se debe tener cuidado siempre que la muestra sea bañada en cada posición por la totalidad del haz de Rayos X.

RESULTADOS OBTENIDOS

Tal como se señalara precedentemente, el mayor problema econ-

trado, fue el de la reproductividad de los resultados obtenidos, es así que en un principio los mismos fueron totalmente aberrantes, hasta que se consiguió lograr una buena homogeneización y la compactación adecuada en la preparación de la muestra, con lo cual se obtuvieron resultados más coherentes.

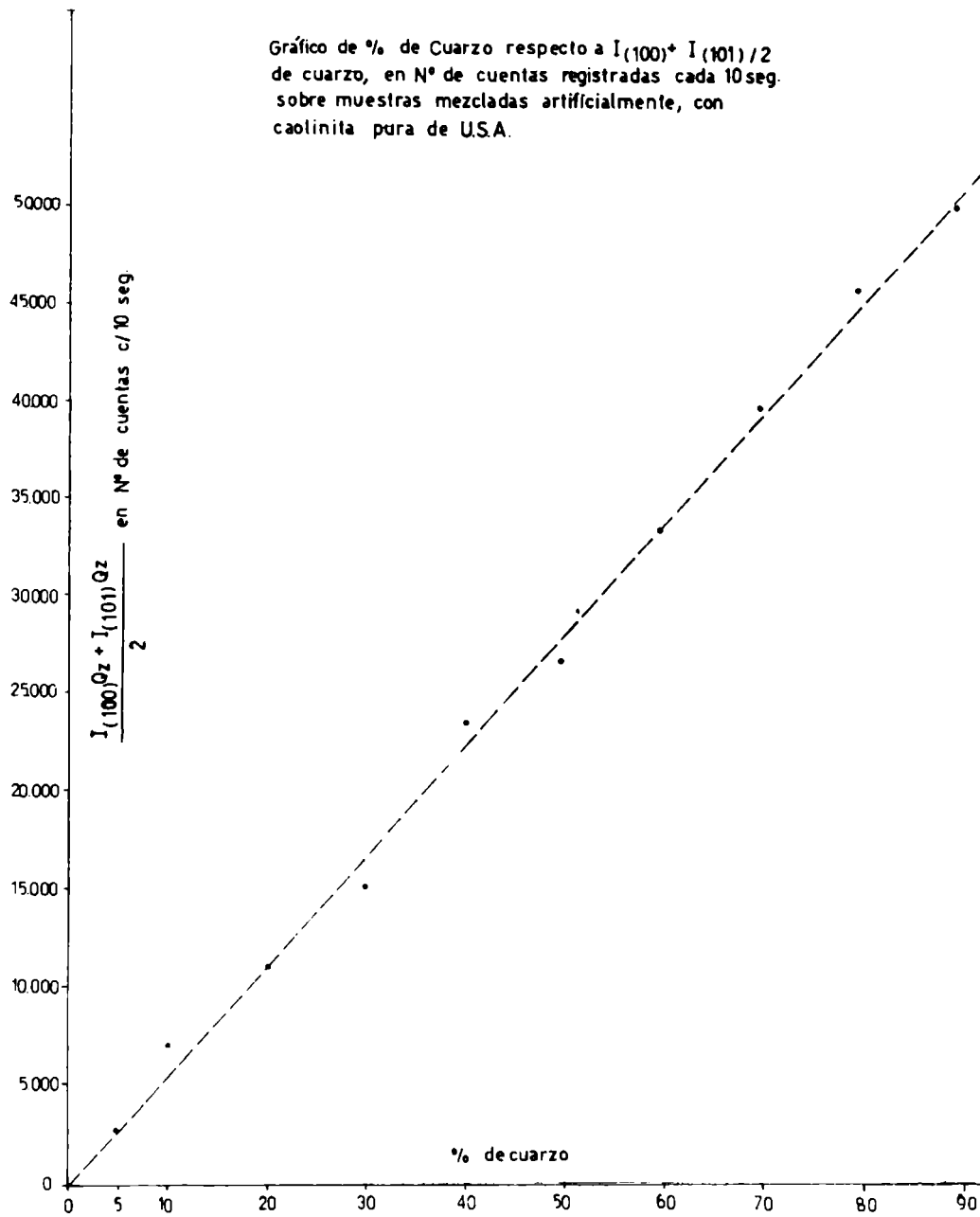
En la tabla I pueden observarse las intensidades de los picos de 4,26 Å (100) y 3,33 Å (101) de cuarzo para mezclas de cuarzo y caolín entre 5 y 90 %. En la figura 1, se muestra un gráfico en el cual se ha representado en las abscisas, el porcentaje de cuarzo y en las ordenadas los valores de $I(100)Qz + I(101)Qz$ de la tabla I. Los mismos corresponden a la máxima intensidad leída, como se explicara anteriormente. Tal como puede verse en el mismo, existe una variación lineal entre los valores obtenidos de $I(100)Qz + I(101)Qz/2$ y el porcentaje de cuarzo. Se ha comprobado que las desviaciones que se observan, se debían a problemas de homogeneización de la muestra. Estas, al ser nuevamente homogeneizadas daban puntos que caían sobre la recta teórica. En las últimas determinaciones, se ha logrado tener una desviación inferior al 1 %, valor que es muy satisfactorio dado los fines que se persiguen. Es obvio recordar que las mezclas fueron de cuarzo y caolinita pura.

Una vez obtenida la recta que relaciona las intensidades con el tanto por ciento de cuarzo, se realizaron lecturas sobre muestras naturales de la Provincia de Buenos Aires, especialmente de las arcillas refractarias que contenían únicamente cuarzo y caolinita. Estas muestras fueron molidas en molinos rotatorios de porcelana hasta que la totalidad pasó malla 120 y después una alícuota fue molida en mortero de ágata hasta que la totalidad pasó malla 325 y se prepararon en idéntica forma a las anteriores. En estas lecturas se pudo apreciar una alta homogeneidad en la muestra, lo cual se debe sin duda a que naturalmente ya está distribuido el cuarzo en toda la muestra y que el proceso de molienda en molino rotatorio por una parte y en mortero de ágata por otra, unido esto a los dos tamizados que implican, hacen que se obtenga una excelente homogeneización, lo cual se revela en la obtención de los resultados. Hecho el cálculo de los mismos y volcados al gráfico 1, se obtuvieron los tanto por ciento de cuarzo en las muestras. Las muestras analizadas contaban con análisis químicos completos realizados en el LEMIT, (tabla II) por lo tanto al tener únicamente cuarzo y caolinita presentes en la muestra, con el cálculo de la fórmula estructural de caolinita, se puede deducir el tanto por ciento de cuarzo en la muestra. Los resultados en ambos casos fueron idénticos con un error de $\pm 1 \%$, con lo cual deducimos que el método es perfectamente aplicable a la determinación del porcentaje de cuarzo en las arcillas de la Provincia de Buenos Aires.

METODO CON ESTANDAR EXTERNO

A efectos de independizar variables del equipo de Rayos X, re-

Fig.1



gistrador, etc., como también de disponer de un método cuando hay superposición de picos tales como illita 3,33 Å con 3,34 Å de cuarzo, etc. se puso a prueba el método con estándar externo. Se agregó fluorita pura a las muestras en una proporción conocida; en nuestro caso, hemos dividido el peso total de la muestra por 5 y agregamos de fluorita el valor obtenido de esta operación. Siendo conocida también la proporción de cuarzo, se procedió a la homogeneización de la muestra en forma similar a la señalada precedentemente. Para este caso, se tomaron lecturas de los picos correspondientes a (112) para el cuarzo y a (200) para fluorita. La relación entre

$$\frac{I(112)Qz}{I(200)F}$$

y el porcentaje de cuarzo, es lineal. En la tabla III se ofrecen los datos de intensidades de mezclas artificiales de cuarzo, caolín y fluorita, desde 10 a 90 por ciento de cuarzo. En la figura 2 se muestra un gráfico de intensidades de cuarzo y fluorita en función del porcentaje de cuarzo, construido en base a los datos de la tabla III. La ventaja de este método es la independencia de las condiciones del equipo para la cuantificación, pero sí se debe tener muy en cuenta la homogeneización de la muestra; además tal como dijimos precedentemente se eligen picos de Qz y fluorita que no se superponen con los de arcillas, evitando de esta manera cometer errores. La mayor exactitud se obtiene cuando los resultados de lecturas de intensidades en las diferentes posiciones y de diferentes alícuotas de la muestra son similares o con diferencias poco significativas.

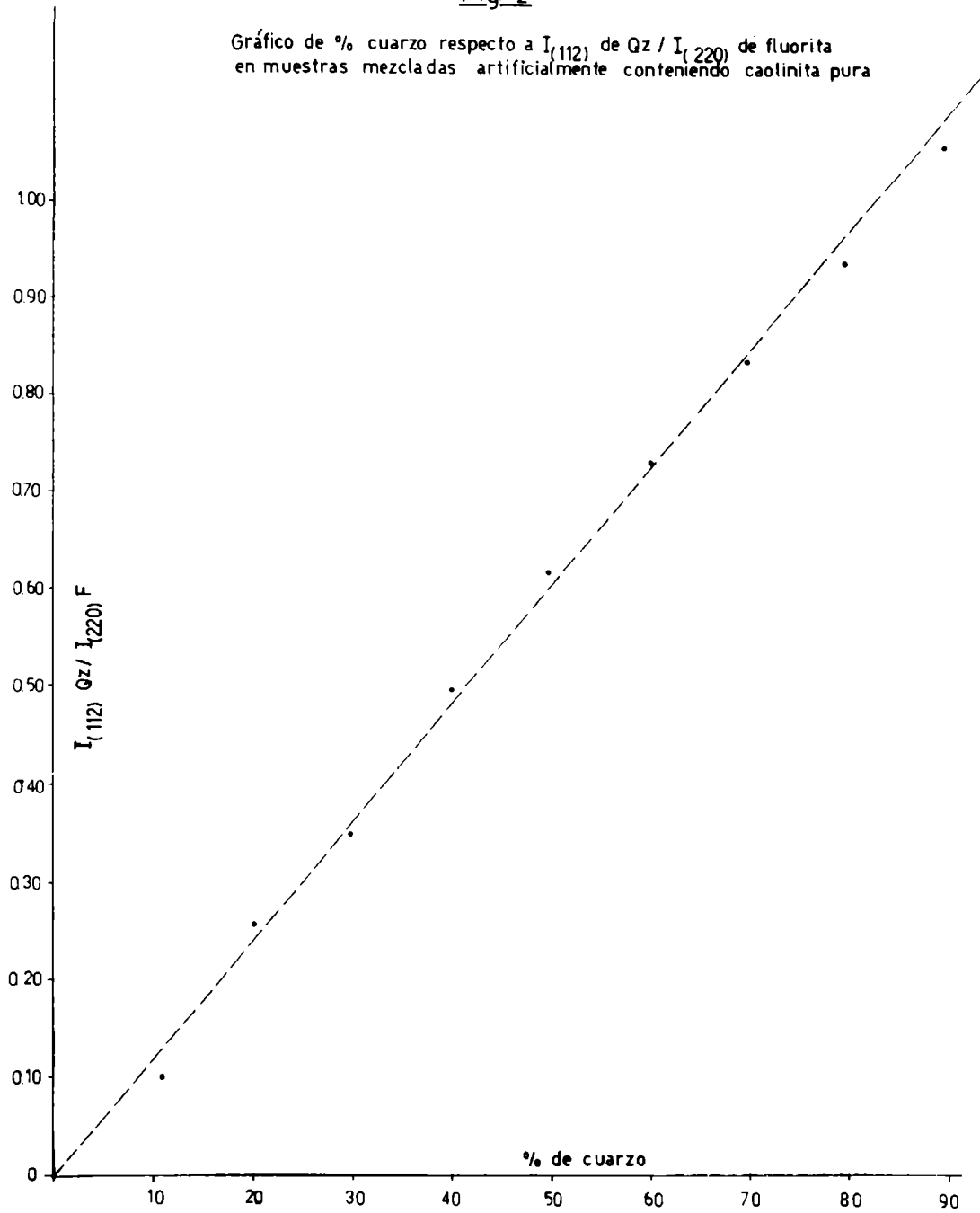
Finalmente se señala que no se pueden tener en cuenta las intensidades del cuarzo 100 por ciento como referencia ya que a través de las experiencias realizadas, se ha observado que al tener cuarzo puro las intensidades son menores que una mezcla de 90 por ciento de cuarzo con 10 por ciento de caolinita por ejemplo. Esto se debe a que la caolinita actúa como aglutinante haciendo que la superficie específica del cuarzo expuesta a los Rayos X sea mayor, ya que al estar presente la caolinita se puede obtener un preparado bien compactado, con una superficie completamente lisa; en cambio al tener cuarzo puro, dadas sus características, no se obtiene la misma superficie en el preparado, por más que se lo compacte, y por lo tanto la superficie específica del cuarzo expuesta a los Rayos X es menor. Se ha verificado esto mismo para ambos casos expuestos.

CONCLUSIONES

1. Se ha demostrado que los métodos expuestos, para mezclas de

Fig. 2

Gráfico de % cuarzo respecto a $I_{(112)}$ de Qz / $I_{(220)}$ de fluorita
en muestras mezcladas artificialmente conteniendo caolinita pura



caolinita y cuarzo son perfectamente aplicables y correctos en muestras de la Provincia de Buenos Aires.

2. Se ha obtenido buena reproductividad de resultados, tanto en las mezclas artificiales como naturales, cuando éstas han sido correctamente homogeneizadas y preparadas con una compactación adecuada, lo cual se revela en la similitud de resultados al realizar las mediciones de intensidad en las distintas posiciones del portamuestras y de diferentes porciones de la misma muestra.

3. El control efectuado, teniendo en cuenta el análisis químico en muestras naturales de la Provincia de Buenos Aires de caolinita y cuarzo puros, con las determinaciones por Rayos X de las mismas muestras, ha proporcionado excelentes resultados.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Brown G., 1961.- The X-Ray identification and crystal structures of Clay minerals. London.
- Gordon R. L. and G. W. Harris, 1955.- Efecto of particle size on the quantitative determination of quartz by X-Ray diffraction. Nature, 169, 1135.
- Hoffman D., 1947; 1948.- X-Ray Analysis with according X-Ray diffraction spectrometer. Am. Min., 32, 508; 33, 645.
- Iñiguez Rodriguez A. M., P. E. Zalba y O. O. Decastelli, 1974.- La difracción de Rayos X y su aplicación en la determinación porcentual de los componentes mayores del cemento portland. LEMIT-ANALES, 13-19.
- Klug H. P. and L. E. Alexander, 1967.- X-Ray diffraction procedures. 7, 390-439. New York - London.

Agradecimientos.- Los autores agradecen al Sr. Jorge Meda, a la Srta. Patricia Dooley y a la Sra. Marta Ramirez de Orsini, la colaboración prestada en el desarrollo del presente trabajo.

TABLA I. DATOS DE MEDICION DE INTENSIDADES EN MEZCLAS ARTIFICIALES DE CUARZO Y CAOLINITA

Cuarzo %	I(100)QZ	I(101)QZ	$\frac{I(100) + I(101)}{2}$
5	2 100	4 045	3 072
10	3 198	11 438	7 318
20	5 350	16 698	11 024
30	6 630	24 760	15 695
40	8 356	38 400	23 378
50	9 941	43 269	26 605
60	12 598	54 092	33 345
70	14 100	65 032	39 566
80	15 818	76 132	45 975
90	14 137	85 367	49 752

Nota.- Los valores de las intensidades que figuran en la tabla están dados en número de cuentas en 10 segundos y son el promedio de 9 lecturas tomadas en tres posiciones diferentes, tal como se indica en el texto, para cada uno de los planos señalados de cuarzo.

TABLA II. VALORES COMPARATIVOS DE CUARZO POR VIA QUIMICA Y POR RAYOS X EN CUATRO MUESTRAS
DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

Muestra	Vía Química (%)	Rayos X (%)
B2	24	26
B4	2	2,5
B12	2	3
B14	10	11

Nota.- En todos los casos, los análisis por Rayos X arrojan porcentajes mayores que por vía química (aproximadamente + 1 %).

TABLA III. DATOS DE MEDICION DE INTENSIDADES EN MEZCLAS ARTIFICIALES DE CUARZO
Y CAOLINITA Y FLUORITA

Cuarzo (%)	Fluorita (%)	I(112)QZ	I(220)F	$\frac{I(112)QZ}{I(220)F}$
10	16,6	795	6 991	0,11
20	16,6	1 805	6 851	0,26
30	16,6	2 410	6 720	0,35
40	16,6	3 192	6 510	0,49
50	16,6	4 090	6 520	0,62
60	16,6	4 850	6 555	0,73
70	16,6	5 521	6 600	0,83
80	16,6	5 912	6 309	0,93
90	16,6	6 830	6 462	1,05

Nota.- Los valores de las intensidades que figuran en esta tabla, están dados en número de cuantas en 10 segundos y son el promedio de 9 lecturas tomadas en 3 posiciones diferentes, tal como se señala en el texto, para cada uno de los planos (h k l) de cuarzo y fluorita.

ANALISIS DE ALEACIONES FERROSAS
POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X *

Dr. Claudio L. Miniussi **

Tco. Qco. Jorge Meda

Tco. Qco. Raúl Pérez

SERIE II, N° 376

- * Trabajo presentado al XIII Congreso Latinoamericano de Química, Lima Perú, octubre de 1978.
- ** Jefe del Departamento Análisis Químico y Ensayo. Fisicoquímico de Materiales del LEMIT.

INTRODUCCION

Si bien la técnica de análisis de aceros por fluorescencia de rayos X permite la realización de los mismos en un tiempo relativamente corto, la muestra a ensayar debe reunir ciertas condiciones especiales en lo que se refiere a su forma, tamaño y superficie (probetas de forma cilíndrica, con un diámetro determinado y una superficie de un bien definido grado de pulido). Esto hace imposible el uso de esta técnica analítica en muestras de las cuales no se puede extraer las probetas adecuadas por maquinado, o en aquellos casos en que el análisis debe ser no destructivo.

Muy a menudo se presenta el problema de conocer la composición química de piezas o maquinarias que no pueden ser trasladadas ni destruidas o menos aún maquinadas para la extracción de la probeta, pero que presentan una superficie de la cual por un tratamiento químico o electroquímico, pueden transferir sus componentes bajo la forma de iones o compuestos químicos a un soporte que posteriormente es analizado a fin de conocer los componentes incorporados en forma cualitativa y aun cuantitativa.

La técnica que se estudia en el presente trabajo combina la disolución anódica de la muestra problema con el análisis por fluorescencia de rayos X, transfiriendo los elementos de la muestra a un soporte de celulosa (papel de filtro de uso analítico) el que posteriormente es llevado a un espectrómetro de rayos X.

Este procedimiento correspondería al grupo de métodos analíticos basados en la dilución de matriz, en los cuales el conocimiento de los coeficientes de absorción permite corregir los efectos de exaltación y depresión mutua. Los algoritmos aplicables en estos casos generales (1) no fueron aplicados en este caso particular como así tampoco las ecuaciones descriptas en los métodos de corrección matemática de los efectos de matriz de Sherman (2), Marty (3) y Traill y Lachance (4) por considerar que el método que se propone si bien es un método de corrección matemática de los efectos de matriz mediante la introducción de coeficientes de corrección, es de una aplicación y resolución más simple que los mencionados.

La validez del procedimiento se basa en la suposición de que los componentes del material transferido al soporte mantengan la composición porcentual relativa que tenía la muestra o pieza original, lógicamente diluidos en el soporte. Los resultados obtenidos se apartarán de los reales en la medida en que esta suposición no se cumpla, pero de todas maneras el conocimiento aproximado de la composición química de un material será lo suficientemente útil para su clasificación de acuerdo a normas, siempre y cuando los apar-

tamientos de los valores obtenidos en el análisis, no superen las diferencias de límites establecidas en las respectivas normas de clasificación y como estos son suficientemente amplios, la técnica que se estudia resultará de suma utilidad práctica cuando no se pueda realizar un análisis químico más exacto por vía húmeda o por otra técnica instrumental por las razones antes mencionadas.

FUNDAMENTO

Consiste en disolver anódicamente una porción superficial de la pieza a analizar, mediante el pasaje de una corriente eléctrica a través de un papel de filtro embebido en un electrolito adecuado, colocado sobre el material a disolver, el cual actúa como ánodo.

Los cationes que pasan en solución al electrolito quedan retenidos en el soporte celulósico, el cual se deja secar a temperatura ambiente. Sobre este papel de filtro se efectúan las medidas de intensidad de radiación de fluorescencia originadas mediante la excitación con radiación X.

El papel de filtro con los elementos retenidos se puede considerar como una solución diluida, que tiene una composición relativa de elementos disueltos igual a la composición relativa del material a analizar.

Además no debemos esperar grandes efectos de matriz por estar el soporte diluyente fundamentalmente constituido por elementos livianos (C, H, O) y por efecto de la misma dilución en el soporte.

Todo esto nos permite suponer que la relación de concentración de los elementos existentes tomados de a pares es proporcional a la relación de las intensidades de estos mismos elementos, es decir que para una muestra constituida por a, b, c,....., i elementos se cumple:

$$\frac{C_a}{C_b} = \frac{I_a}{I_b} \quad K_{ab} \quad (1)$$

.....

.....

$$\frac{C_a}{C_i} = \frac{I_a}{I_i} \quad K_{ai}$$

Por otra parte, en la muestra original se cumple:

$$A + B + C + \dots + I = 100$$

siendo A, B, C,, I los porcentos de cada elemento.

Si se traslada al soporte de papel estos elementos conservando la misma relación de composición que en la muestra original, podemos escribir:

$$Ca + Cb + Cc + \dots + Ci = 1 \quad (2)$$

para lo cual:

$$A = 100 \cdot Ca, \text{ etc.}$$

El valor de C_i de un elemento i puede calcularse en base al siguiente razonamiento:

Dividiendo la expresión (2) por C_i tenemos:

$$\frac{Ca}{C_i} + \frac{Cb}{C_i} + \frac{Cd}{C_i} + \dots + \frac{C_i}{C_i} = \frac{1}{C_i}$$

Introduciendo la (1) para cada uno de los términos:

$$\frac{I_a}{I_i} K_{ai} + \frac{I_b}{I_i} K_{bi} + \dots + \frac{I_i}{I_i} = \frac{1}{C_i}$$

$$C_i = \frac{I_i}{I_i + I_a K_{ai} + I_b K_{bi} + \dots}$$

o bien

$$C_i = \frac{I_i}{I_i + \sum I_j K_{ji}} \quad (3)$$

donde $I_j K_{ji}$ corresponde a los elementos que forman la matriz pesada.

La expresión (3) es la utilizada para el cálculo de las concentraciones en función de las intensidades de todos los elementos que constituyen la matriz pesada (no se tiene en cuenta los elementos,

T A B L A I

MUESTRA N.B.S. N°	ELEMENTO	INTENSIDAD c/s	CONC. RX %	CONC. REAL %	DIFERENCIA
836	Mo	1 106	3,201	2,8	- 0,402
837	Mo	413	1,706	1,5	- 0,207
838	Mo	2 464	8,603	8,26	- 0,344
839	Mo	1 348	4	4,61	0,609
840	Mo	9	0,049	0,07	0,02
845	Mo	507	1,734	0,92	- 0,815
846	Mo	129	0,599	0,43	- 0,17
848	Mo	144	0,524	0,33	- 0,195
849	Mo	59	0,193	0,15	- 0,044
850	Mo	0	0	0	0
836	Cu	1 665	0,128	0,075	- 0,054
838	Cu	1 758	0,156	0,17	0,013
839	Cu	1 551	0,121	0,12	- 0,002
840	Cu	1 799	0,267	0,059	- 0,209
845	Cu	1 709	0,161	0,065	- 0,097
846	Cu	1 792	0,236	0,19	- 0,047
847	Cu	1 750	0,498	0,19	- 0,309
848	Cu	1 722	0,172	0,16	- 0,013
849	Cu	1 769	0,158	0,21	0,051
850	Cu	1 901	0,191	0,36	0,168
845	Ni	1 317	1,246	0,28	- 0,967
846	Ni	8 917	10,963	9,11	- 1,854
847	Ni	6 512	16,508	13,26	- 3,249
848	Ni	1 555	1,548	0,52	- 1,029
849	Ni	8 250	7,09	6,62	- 0,471
850	Ni	27 043	23,394	24,8	1,405
836	Mn	227	0,193	0,21	0,016
837	Mn	435	0,53	0,48	- 0,051
838	Mn	230	0,239	0,2	- 0,04
839	Mn	249	0,217	0,18	- 0,038
840	Mn	145	0,231	0,15	- 0,082
845	Mn	809	0,814	0,77	- 0,045
846	Mn	465	0,644	0,53	- 0,115
847	Mn	137	0,405	0,23	- 0,176
848	Mn	1 999	2,13	2,13	- 0,001
849	Mn	1 756	1,692	1,63	- 0,063
836	Cr	5 629	6,02	6,02	- 0,001
837	Cr	5 168	7,87	7,79	- 0,081
838	Cr	3 624	4,691	4,66	- 0,032

T A B L A I (continuación)

MUESTRA N.B.S N°	ELEMENTO	INTENSIDAD c/s	CONC.RX %	CONC.REAL %	DIFERENCIA
839	Cr	2 530	2,787	2,72	- 0,068
840	Cr	874	1,766	2,12	0,353
845	Cr	11 763	14,667	13,31	- 1,358
846	Cr	12 119	20,802	18,35	- 2,453
847	Cr	6 915	25,325	23,72	- 1,606
848	Cr	7 790	10,377	9,09	- 1,288
849	Cr	5 444	6,586	5,48	- 1,107
850	Cr	3 272	4,572	2,99	- 1,583
837	Co	2 928	2,826	2,9	0,073
838	Co	5 407	4,589	4,9	0,31
839	Co	10 056	7,293	7,8	0,506
840	Co	9 151	13,465	11,8	- 1,666
836	V	366	1,058	0,63	- 0,429
837	V	1 044	4,262	3,04	- 1,223
838	V	526	1,917	1,17	- 0,748
839	V	683	1,992	1,5	- 0,493
840	V	66	0,345	2,11	1,764
846	V	17	0,076	0,03	- 0,047
847	V	10	0,091	0,03	- 0,062
848	V	21	0,078	0,02	- 0,059
849	V	13	0,04	0,01	- 0,031
850	V	9	0,026	0,006	- 0,021
836	W	1 829	21,363	9,7	- 11,664
837	W	412	7,127	2,8	- 4,328
838	W	250	3,921	1,7	- 2,222
839	W	869	10,598	5,7	- 4,899
840	W	124	2,82	13	10,179

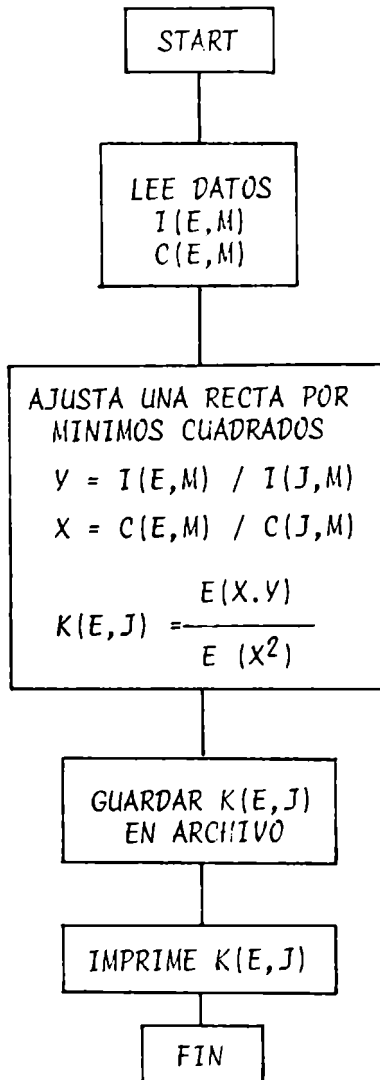


Figura 1

que forman la matriz liviana: carbono, hidrógeno y oxígeno de la celulosa del papel de filtro).

PARTE EXPERIMENTAL

El dispositivo usado para la transferencia electrolítica de los componentes del acero al soporte, consiste simplemente en un electrodo de aluminio que funciona como cátodo, y el material problema como ánodo, interponiendo entre ellos un círculo de papel de filtro de 30 mm de diámetro embebido con una solución electrolítica de cloruro de sodio al 10 %, en acidez clorhídrica 0,01 N y 1 % de agua oxigenada de 100 volúmenes.

Se utilizaron como muestra, placas de aceros patrones del N. B.S., y antes de cada operación se procedió a un pulido de la cara que funciona como cátodo. Para la disolución se aplicó una diferencia de potencial de 3 voltios durante 1 minuto. Se retiró el papel así preparado el que se dejó secar a temperatura ambiente suspendido de un hilo de nylon.

Las intensidades de la radiación de fluorescencia de rayos X fueron medidas en un espectrómetro Philips 1410 usando un tubo con ánodo de tungsteno para excitar el Cr y el Mo, y un tubo con ánodo de cromo para el Fe, Ni, W, Cu, V, Co y Mn.

Para el cálculo de las constantes se utilizó un sistema programable "6060 Olivetti".

Las intensidades leídas se archivan en "Files" como I(E,M) y como C(E,M), variables intensidad de la radiación X y concentración, respectivamente, donde el índice E de la variable representa al elemento que se quiere determinar, y M al N° de orden de una serie de muestras. El programa de cálculo de las constantes, cuyo diagrama de bloque se muestra en la figura 1, calcula por mínimos cuadrados la pendiente que corresponde a la recta que pasa por el origen y que representa la constante K de la ecuación (1). Esta constante corresponde a la corrección de la influencia del elemento (j) en la determinación del elemento (i). Los valores así obtenidos son archivados en un "File" para su uso. Pueden también listarse esos valores mediante una sentencia "Print".

En la figura 2 puede observarse el diagrama de bloques para el cálculo de las concentraciones por fluorescencia de rayos X, utilizando las constantes calculadas, en función de las intensidades medidas.

Los resultados obtenidos figuran en la tabla I.

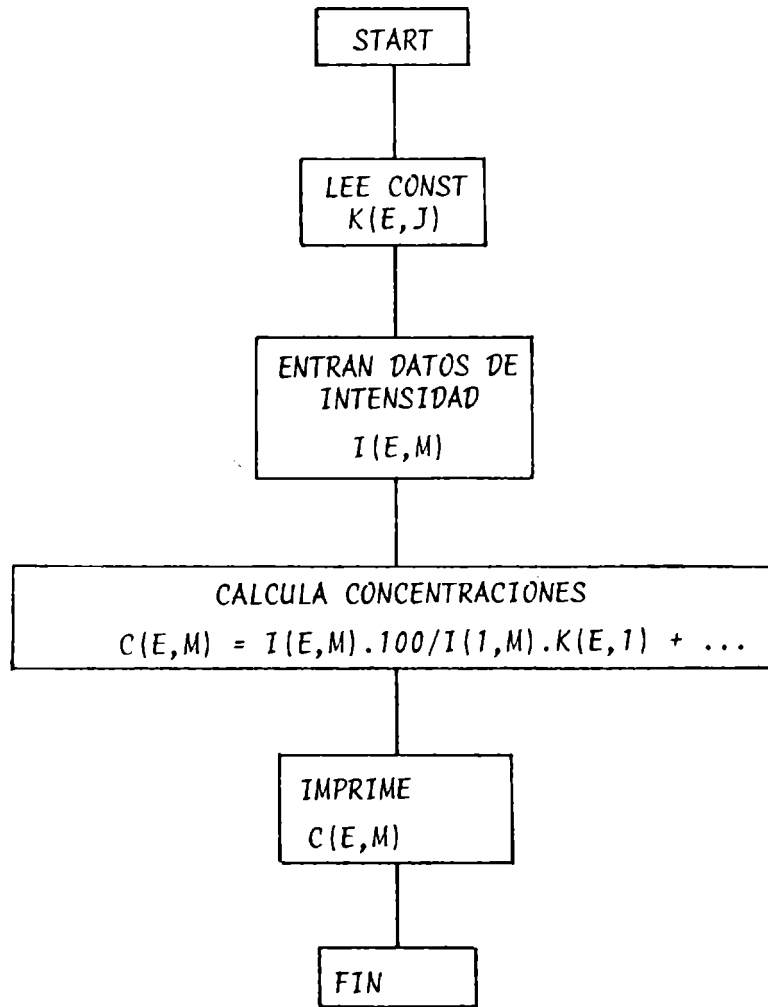


Figura 2

T A B L A I I

MUESTRA N.B.S. Nº	ELEMENTO	INTENSIDAD c/s	CONC. RX %	CONC. REAL %	DIFERENCIA
50	Mo	92,7	0,361	0,4	0,038
106	Mo	67,75	0,201	0,203	0,002
107	Mo	396,75	0,761	0,75	- 0,012
111	Mo	137,45	0,254	0,255	0,001
132	Mo	1 950,65	4,536	4,51	- 0,027
153	Mo	2 192,15	9,428	8,85	- 0,579
50	Cu	209,65	0,231	0,11	- 0,122
106	Cu	171,1	0,148	0,156	0,007
107	Cu	303,7	0,169	0,235	0,65
111	Cu	52	0,027	0,028	0,001
126	Cu	183	0,087	0,092	0,004
132	Cu	175,35	0,118	0,12	0,001
153	Cu	89,3	0,115	0,094	- 0,022
50	Ni	88,65	0,142	0,09	- 0,053
106	Ni	227,7	0,309	0,277	- 0,033
107	Ni	2 565,1	2,241	2,12	- 0,122
111	Ni	2 063,6	1,746	1,81	0,063
126	Ni	47 220,5	35,515	35,89	0,375
132	Ni	164,5	0,167	0,137	- 0,031
153	Ni	144,8	0,275	0,168	- 0,108
50	Mn	431	0,248	0,325	0,076
106	Mn	938,7	0,397	0,546	0,148
107	Mn	2 113,6	0,579	0,51	- 0,07
111	Mn	2 501,85	0,66	0,706	0,045
126	Mn	1 454,3	0,405	0,414	0,008
132	Mn	860,95	0,289	0,27	- 0,02
153	Mn	250,3	0,156	0,192	0,035
50	Cr	6 456,4	3,82	4,08	0,259
106	Cr	3 267,4	1,488	1,15	- 0,339
107	Cr	2 800,3	0,827	0,56	- 0,268
111	Cr	505,7	0,144	0,07	- 0,075
126	Cr	225,5	0,065	0,054	- 0,012
132	Cr	12 539,4	4,471	4,21	- 0,262
153	Cr	5 987,7	4,086	3,72	- 0,367
126	Co	1 267,85	0,365	0,3	- 0,066
153	Co	13 636,6	8,358	8,47	0,111

T A B L A II (continuación)

MUESTRA N.B.S. N°	ELEMENTO	INTENSIDAD c/s	CONC.RX %	CONC.REAL %	DIFERENCIA
50	V	1 081,75	1,052	1,02	- 0,033
132	V	2 148,55	1,258	1,94	0,681
153	V	2 378,25	2,299	2,06	- 0,24
50	W	6 087,6	18,257	18,05	- 0,208
132	W	3 103,7	5,546	6,2	0,653
153	W	589,35	1,859	1,76	- 0,1

Aplicando estos mismos conceptos se practicaron determinaciones semicuantitativas de los constituyentes de aleaciones ferrosas en virutas de muestras estándar del N.B.S., utilizando el mismo equipo de rayos X y los mismos programas para el cálculo de las nuevas constantes y de las concentraciones.

Los resultados de estos ensayos semicuantitativos figuran en la tabla II.

CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES

Se dispone de una técnica para el análisis semicuantitativo de aleaciones ferrosas por un procedimiento no destructivo que permite clasificar una muestra problema.

Esta técnica no sólo es aplicable a muestras obtenidas por disolución anódica sino también a muestras en virutas, donde los valores obtenidos se aproximan más a los valores reales (tomando como tales a los que figuran en los certificados de N.B.S), que los obtenidos en la técnica que aplica la disolución anódica.

Las constantes que se utilizan en el cálculo no son las mismas para las diferentes técnicas utilizadas, ya que cuando se emplea la

disolución anódica, en las constantes están involucrados todos los factores que acondicionan dicho proceso, incluso la composición química, la cual evidentemente influye en la disolución. Tal es el caso en la determinación de tungsteno (tabla I), donde los resultados no son aceptables. Se puede explicar este comportamiento diferente, debido a la poca solubilidad del compuesto que se forma en el ataque de la muestra y no difunde en el soporte aumentando su concentración superficial.

Mientras que en el caso de las muestras en virutas, el factor involucrado en las constantes es el tamaño de las mismas. Dentro de cada muestra existe una buena reproducción de resultados, incluso en el caso de la determinación de tungsteno, donde los valores son aceptables.

Otra causa de la dispersión de los errores es probablemente debida a que para el cálculo de las constantes se ha tomado una serie de muestras muy heterogéneas en cuanto a su composición química, donde los componentes aleados varían en ámbitos grandes de concentración.

BIBLIOGRAFIA

1. Eugene P. Bertin.- Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis. Plenum Press, p. 617 (1975).
2. Sherman J.- Correlation Between Fluorescent X-Ray Intensity and Chemical Composition. Amer. Soc. Test Mater. Spec. Tech. Publ. STP 157, 27-33 (1954).
3. Marti W.- Determination of the interelement effect in the X ray fluorescence. Analysis of Steel, Spectrochim, Acta 18, 14999-1504 (1962).
4. Lachance G. R. and Traill R. S.- A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis. I. Method, Can Spectrosc., 11 (2), 43-48 (1932).

CARACTERÍSTICAS TECNOLÓGICAS DE LA MADERA
DE PINUS PINEA L. (PINO PIÑONERO) DE MIRAMAR

Ing. Carlos M. Barbieri *

Tco. Daniel Grassino

Tco. Hugo Lupano

SERIE II, N° 377

* Ex-Responsable del Area Maderas del LEMIT.

INTRODUCCION

El *Pinus pinea* L. recibe como nombre común el de pino piñonero o doméstico, originario de la costa del Mediterráneo. Fue introducido al país en la época colonial y cultivado como árbol ornamental y frutal. Es frecuente encontrarlo en plazas, paseos y parques, brindando su sombra; en las estancias se lo cultivaba como frutal, del cual se obtenían buenas cosechas de piñones. Anualmente nuestro país importa setenta mil kilogramos y llegan al público al precio de treinta dólares por kilo de piñones pelados.

Como referencia histórica, diremos que el pino de San Lorenzo, donde el General San Martín descansó bajo su sombra, pertenece a esta especie. Como forestal, es utilizado en la tercera etapa de fijación de dunas, debido a su característica particular de prosperar en suelos sueltos.

Vidal (6) expresa que su mejor área podría encontrarse en las ondulaciones de la costa marítima de la Provincia de Buenos Aires, en terrenos arenosos profundos, permeables, en sitios relativamente secos, en las estribaciones de Tandil, Córdoba, San Luis y en los valles y faldeos de exposición norte.

En Europa, como árbol productor de madera, registra crecimientos de cuatro metros cúbicos por hectárea y por año, en turnos de ochenta años. En el país, con clima templado e inviernos menos rigurosos, con temperatura y humedad adecuada en época de crecimiento, alcanza el turno a los treinta años.

La finalidad de este estudio es concretar las características físicas y mecánicas de la madera, que procede de una zona conocida, en una información de fácil manejo e interpretación y factible de comparación con las propiedades de otras especies, o de la misma especie cultivada en otras zonas. Se establece la resistencia promedio de cada ensayo y se calculan estadísticamente los valores mínimos aceptables.

Las conclusiones podrán servir de guía a profesionales del ramo de la construcción e industrialización, para el cálculo y dimensionado de los elementos de madera que integran una obra. Además se busca poner en evidencia, las ventajas y deficiencias que presenta el material, en cada una de las sollicitaciones a que sea sometido.

DESCRIPCION Y ORIGEN DE LAS MUESTRAS

Botánicamente se describe al *Pinus pinea* L., como árbol de gran por-

te y de copa generalmente aparasolada. Hojas de color verde opaco, muy rígidas, dispuestas en fascículos con 10 a 20 centímetros de largo, de sección semicircular, provistas de un canal resinífero superior y otro inferior. Conos aovados y redondeados no espinosos, castaños; semillas de unos dos centímetros de largo, apteras, o con alas sumamente cortas. Oriundo del sur de Europa, forestal y ornamental (6).

Los árboles destinados a este estudio fueron cedidos gentilmente por la Dirección Forestal del Ministerio de Asuntos Agrarios de la Provincia de Buenos Aires. Se cortaron en una parcela raleada con más de veinte años de crecimiento, ubicada en el vivero "Florentino Ameghino" de Miramar.

Seleccionados los árboles, se marca en la corteza la orientación norte y se tala en la zona próxima al cuello, eludiendo la influencia radicular. Para su traslado se cortan en trozos de tres metros veinte centímetros. De ellos se obtuvieron posteriormente cuatro trozos de ochenta centímetros.

Se identificó cada árbol con números romanos y los trozos con letras, correspondiéndole la A al de la base. Luego por la línea de orientación norte marcada previamente, se dividen los trozos en cuatro partes, y de ellos se extraen tablas de dos y medio centímetros de espesor. Posteriormente de las tablas impares se corta una varilla de dos centímetros de lado, de donde se obtienen las probetas libres de defectos y de grano derecho para los ensayos con madera "en verde". El resto de las tablas se apilan en estibas, para que pierdan humedad hasta aproximadamente un quince por ciento. Una vez estabilizado el contenido de humedad, se procede en forma similar a la descrita anteriormente para madera verde, obteniéndose probetas que deberán ensayarse al estado seco. Los resultados se ajustan luego a un quince por ciento de humedad, para hacerlos comparables.

NORMAS EMPLEADAS EN LOS ENSAYOS

a) *Ensayo de flexión estática*, según norma IRAM 9542 (similar a la norma francesa NFB 51-008 AFNOR). Las probetas son de 2 x 2 x 34 cm y la velocidad de carga de cinco centímetros por minuto.

b) *Ensayo de flexión dinámica*, según norma IRAM 9546 (similar a la norma NFB 51-009 AFNOR o AIR 0616). Se utilizó el péndulo de Charpy de masa conocida y longitud de oscilación graduable. Las probetas utilizadas son de 2 x 2 x 30 cm.

TABLA I. DISTRIBUCION DE PROBETAS ENSAYADAS. PINUS PINEA L.

Estado de las probetas....	"En verde"						"En seco"					
	I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI
Arbol n°												
<i>Propiedades mecánicas</i>												
Flexión estática.....	16	16	15	12	15	12 = 86	9	13	10	8	7	11 = 58
Flexión dinámica.....	16	13	15	10	15	15 = 84	9	13	9	10	11	13 = 65
Compresión paralela...	16	16	16	16	16	13 = 93	11	7	13	12	12	14 = 19
Dureza.....	15	15	14	16	15	13 = 88	11	8	11	15	13	11 = 69
Tracción paralela.....	14	12	9	8	14	15 = 72	9	5	8	10	10	11 = 53
Tracción perpendicular..	32	27	20	26	32	30 = 167	21	28	10	28	30	30 = 137
Corte.....	16	30	26	28	30	30 = 160	22	28	20	30	28	30 = 158
Clivaje.....	30	32	24	28	30	28 = 172	24	21	14	30	30	30 = 149
<i>Propiedades físicas</i>												
Densidad aparente.....	139	161	113	116	137	116 = 782	95	95	75	113	114	121 = 613
Contenido de humedad...	155	161	139	144	167	146 = 912	117	123	95	143	142	151 = 771
Retractividad.....	-	-	-	-	-	-	27	27	27	27	27	27 = 162
Totales parciales.....	449	483	391	404	471	418 = 2 239	356	368	392	426	425	450 = 2 317
Total general.....	= 4 556 probetas ensayadas.											

TABLA II. ENSAYO DE RETRACTIBILIDAD. PINUS PINEA L.

Arbol	Contracción del estado saturado al estado seco en estufa			Contracción Volumétrica total (%)	Contracción del estado seco al aire seco en estufa			Punto de saturación (%)
	Radial (%)	Tangencial (%)	Axial (%)		Radial (%)	Tangencial (%)	Axial (%)	
I	4,89	7,49	0,41	13,31	2,09	2,67	0,24	26,4
II	4,50	8,42	0,45	13,97	2,03	3,17	0,26	26,2
III	4,33	7,84	0,51	13,03	1,64	2,53	0,29	25,9
IV	4,66	7,96	0,41	13,40	1,81	2,92	0,27	25,8
V	4,54	7,42	0,39	12,76	2,36	3,57	0,27	27,2
VI	3,48	8,14	0,38	12,33	1,88	3,58	0,29	25,2
Promedio general	4,40	7,89	0,42	12,97	1,97	3,07	0,27	26,1

c) *Ensayo de compresión paralela a las fibras*, según norma IRAM 9541 (similar a NFB 51-007 AFNOR). Las probetas de 2 x 2 x 6 cm se elaboran con los extremos fresados, para lograr que sean paralelas. La velocidad de carga es de cuatro décimos de centímetro por minuto y la deformación lateral se controla con flexímetros.

d) *Ensayo de dureza Chalais-Meudon*, según norma IRAM 9598. Se utilizan probetas de 2 x 2 x 6 cm.

e) *Ensayo de tracción paralela a las fibras*, basada en la norma British Standard 373, modificadas en sus dimensiones. Las probetas tienen 2 x 0,6 cm en los extremos y 0,4 x 0,6 cm en la zona de rotura.

f) *Ensayo de tracción perpendicular a las fibras*, según normas francesas NF B 51-010 AFNOR o AIR 0610. Probetas de 2 x 2 x 7 cm y velocidad de carga de 400 kg/min.

g) *Ensayo de clivaje*, según norma NF B 51-011 o AIR 0617. Las probetas se elaboran con orientación radial una y su gemela con orientación tangencial. Son de 2 x 2 x 4,5 cm. La velocidad de carga no debe pasar de 50 kg/min.

h) *Ensayo del contenido de humedad*, se realiza según norma IRAM 9532 en probetas de 2 x 2 x 2 cm.

i) *Ensayo de densidad aparente*, según norma IRAM 9544. El procedimiento empleado es utilizando el volumenómetro de Breuill-Amsler. Las probetas son de 2 x 2 x 2 cm. Se informa la densidad aparente anhidra.

j) *Ensayo de retractibilidad* (contracción e hinchamiento), se siguen las indicaciones de la norma IRAM 9543. Las probetas son de 2 x 2 x 5 cm.

COMENTARIOS

En la tabla I se muestra la distribución del número total de ensayos realizados, agrupados en dos zonas, la primera con *madera "en verde"* o sea con humedad procedente del árbol recién cortado y la segunda zona, sobre *madera seca*. La numerosa cantidad de ensayos realizados por cada árbol, se debe a que presentan valores de resistencia poco uniformes, debido a la heterogeneidad de los anillos de crecimiento y ser árboles relativamente jóvenes (veinte años). Después de realizado cada ensayo mecánico, se extrajeron muestras de madera para obtener los valores de densidad aparente y contenido de humedad. Por ello los ensayos físicos aparecen como

TABLA III. VALORES DE RESISTENCIA PROMEDIO EN LOS ESTADOS VERDE Y SECO
Ensayos mecánicos realizados en madera de Pinus pinea L.

Características	Humedad Estado verde (%)	Tensión límite proporcional (kg/cm ²)		Tensión de rotura (kg/cm ²)		Módulo de elasticidad (kg/cm ²)		Densidad aparente (g/cm ³)	
		verde	seco	verde	seco	verde	seco	verde	seco
Flexión estática	112,7	217	332	416	712	61.600	63.300	0,554	0,425
Compresión paralela	108,7	122	168	185	296	66.500	78.800	0,554	0,442
Flexión dinámica	112,8	Trabajo absorbido (kgm)		Resiliencia (kg-cm/cm ²)		Tensión máxima (kg/cm ²)			
		3,4	1,5	118	272	529	586	0,546	0,394
Dureza (Chalais-M)	106,5	Superficie radial		Superficie tangencial					
		1,43	1,90	1,44	2,12	0,534	0,453		
Tracción paralela	91,3	Tensión de rotura (kg/cm ²)							
		494	816	0,544	0,376				
Tracción perpendicular	97,0	Tensión rotura radial (kg/cm ²)		Tensión rotura tangencial (kg/cm ²)					
		15,6	22,3	17,7	22,8	0,508	0,445		
Corte	99,0	Superficie radial		Superficie tangencial					
		135	250	146	256	-	-		
Clivaje	93,7	Tensión lineal radial (kg/cm)		Tensión lineal tangencial (kg/cm)					
		9,6	13,4	12,8	16,4	-	-		

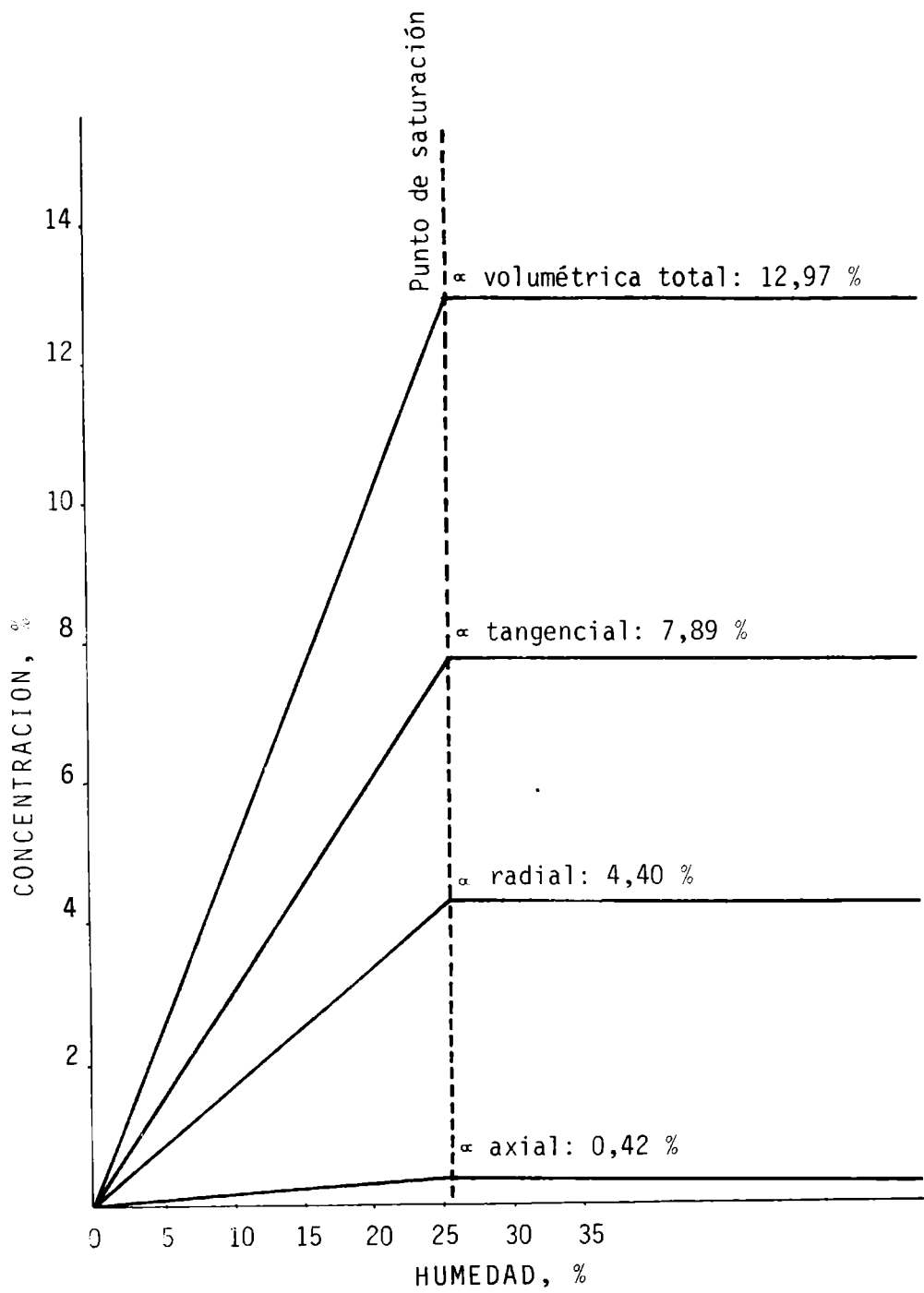


Fig. 1.- Estabilidad dimensional de Pinus pinea

los más numerosos.

La tabla II contiene los valores resultantes del *ensayo de re-tractibilidad* (contracción e hinchamiento), desde el estado de madera saturada hasta seca en estufa. Si se comparan los resultados con los de otras coníferas, se estima que son elevados, pero la relación del movimiento de la madera entre los planos radial, tangencial y volumétrico es equilibrado. Observando el *punto de saturación* y los *porcentajes de contracción* en el estado seco al aire hasta seco en estufa, se llega a la conclusión, que la madera que logre su equilibrio higroscópico, presentará movimientos moderados con las variaciones ambientales, En la figura 1, se ha graficado en forma lineal, el movimiento de la madera del pino piñonero, cuando pierde humedad y contrae sus dimensiones. La amplitud de este movimiento va desde el punto de saturación hasta un estado anhidro que corresponde al del menor volumen. Del gráfico se puede obtener el porcentaje de hinchamiento o merma del volumen de la madera, con respecto al aumento o disminución del porcentaje de humedad ambiente.

La tabla III, compara los *valores promedio de los ensayos con madera verde y seca*, de ella se deduce la amplitud que alcanzan los valores de resistencia y la influencia del contenido de humedad.

En la tabla IV, se presentan los resultados de las *características de la madera seca al aire*, extrapolados con referencia a un contenido de humedad del quince por ciento.

En el *ensayo de flexión estática*, la *tensión de rotura* es el dato más importante que indica la resistencia de la madera, por utilizarse en cálculos estructurales. En una clasificación de seis puntos, que abarque las maderas que resisten un sigma de rotura de 100 kg/cm² (*Chorisia speciosa*, "palo borracho"), hasta las de alta resistencia, de más de 1000 kg/cm² (*Schinopsis*, "quebrachos"), al pino piñonero se le adjudican cuatro puntos o sea "madera resistente a la flexión", pero su módulo de elasticidad resulta bajo, por ser muy elástica y producir en el ensayo una flecha pronunciada, característica común en las maderas de mediano a rápido crecimiento.

En el *ensayo de compresión paralela a las fibras*, se puede clasificar la resistencia en siete puntos, desde las maderas flojas (200-299 kg/cm²), hasta las de alta resistencia (900-1000 kg/cm²); la madera examinada opone poca resistencia a la compresión, por lo cual se la califica de floja. Los coeficientes de seguridad para construcciones definitivas se pueden considerar entre valores de seis o siete y se llega en construcciones provisionarias hasta tres. El sigma admisible, se consigue al dividir el sigma de rotura por el coeficiente de seguridad. El módulo de elasticidad, también en este ensayo se presenta como de madera poco rígida.

Se recurre al *ensayo de dureza Chalais-Meudon*, por la ventaja de utilizar probetas de dimensiones menores al de "Janka" sin dejar

TABLA IV. VALORES DE RESISTENCIA DE MADERA SECA AL AIRE CON VALORES DE HUMEDAD AJUSTADOS AL 15 % (PINUS PINEA L.)

	Unidades	Número de observaciones	Media	Desviación estándar	95 % confianza promedio	intervalo de	Valores mínimos	5 % tolerancia límite
<i>Flexión estática</i>								
Tensión límite proporcional..	kg/cm ²	58	334	57	349	319	226	95
Tensión de rotura.....	kg/cm ²	58	679	103	706	652	359	95
Módulo de elasticidad.....	kg/cm ²	65	63 500	16 041	67 600	59 350	33 180	95
<i>Flexión dinámica</i>								
Trabajo absorbido.....	kgm	65	1,5	0,6	1,6	1,3	0,9	96
Tensión máxima.....	kg/cm ²	65	591	122	621	561	373	96
Resiliencia.....	kgm/cm ²	65	1,2	0,5	1,3	1,1	0,5	96
<i>Compresión paralela</i>								
Tensión límite proporcional..	kg/cm ²	70	164	32	171	156	97	97
Tensión de rotura.....	kg/cm ²	70	294	40	303	284	169	97
Módulo de elasticidad.....	kg/cm ²	70	75 950	26 196	82 100	69 800	31 750	97
<i>Dureza (Chalais-Meudon)</i>								
Índice radial.....	-	69	1,8	0,39	1,9	1,6	1,0	97
Índice tangencial.....	-	69	2,0	0,45	2,1	1,9	1,1	97
<i>Tensión paralela</i>								
Tensión de rotura.....	kg/cm ²	53	79,3	27,8	86,8	71,8	28,0	97
<i>Tensión perpendicular</i>								
Tensión de rotura radial.....	kg/cm ²	70	22,2	3,1	23,1	21,3	15,3	97
Tensión de rotura tangencial.....	kg/cm ²	73	23,1	3,2	23,8	22,3	12,3	97
<i>Clivaje</i>								
Tensión de rotura radial.....	kg/cm	74	12,9	2,2	13,4	12,5	9,4	97
Tensión de rotura tangencial.....	kg/cm	76	16,7	2,7	17,3	16,0	10,1	98
Densidad aparente anhidra.....	g/cm ³	565	0,456	0,07	0,462	0,450	-	99

de reconocer este último como el más apropiado para maderas. López Zigarán (5) da una tabla donde se comparan durezas Chalais-Meudon, Janka y Brinell. El pino piñonero, con un índice entre 1,8 y 2,0 es equivalente a una dureza Janka de 350 kg/cm² y se califica como conífera blanda.

El *ensayo de clivaje*, reproduce la oposición de las maderas al hendido mediante cuñas, por ejemplo a la acción del hacha; el *ensayo de tracción perpendicular a las fibras*, además de oponer la resistencia al hendido, suma la de desgarramiento y adherencia. La madera analizada, se la clasifica, como fácilmente hendible y medianamente fisible.

CONCLUSIONES

La madera de pino piñonero se puede considerar como una pinotea de calidad ordinaria, considerando como ordinario, aquel material de uso común en encofrado, carpintería en general o en fabricación masiva de muebles.

Como forestal es de mediana a inferior calidad, pero integra la reducida lista de coníferas, que se adapta al clima de la Provincia de Buenos Aires. Presenta la ventaja de dar piñones comestibles, producción que se puede canalizar comercialmente.

Los usos de su madera son muchos y se puede utilizar en las industrias que no insuman grandes cantidades de metros cúbicos: en la fabricación de cajas y cajones para regalo, de acabado agradable y terminación esmerada, juguetes, muebles macizos o enchapados; también en recubrimientos de paredes, cielorrasos, tabiques, etc. donde los nudos y el diseño que forman los anillos de crecimiento, son un atractivo ornamental.

BIBLIOGRAFIA

1. Barbieri Basso C. M. y colaboradores.- Características tecnológicas de la madera de *Pinus radiata* D. Don (Pino insigne) de Balcarce. LEMIT-ANALES, Serie II, n° 314, 1976.

2. Berges J.- Maderas de construcción, decoración y artesanía. Ed. Gustavo Gili S. A. Madrid, 1951.
3. Bolza E. and Keating W. G.- Africans timbers. The properties, uses and characteristics of 700 species. Australia, 1972.
4. Cozzo D.- El problema forestal en la Provincia de Buenos Aires dentro del marco nacional. Conferencia en el Colegio de Ingenieros Agrónomos. Publicado en el Boletín Informativo n° 16, 1973.
5. López-Zigarán R. A.- Tecnología de la madera. Ed. Ureña. Tucumán, 1973.
6. Vidal J. J.- El Pino y algunas especies de interés económico. U.T.E.H.A. México, 1962.

EL LASER Y SUS APLICACIONES
EN LA INDUSTRIA NAVAL*

Dra. Lía Zerbino**

Dr. Héctor J. Rabal***

Dr. Jorge O. Tocho****

Dr. Héctor F. Ranea Sandoval**

Dr. Mario Gallardo*****

Dr. Mario Garavaglia*****

- * Trabajo realizado en el CIOp, Centro de Investigaciones Ópticas (CONICET-UNLP-LEMIT).
- ** Becario de Perfeccionamiento del CONICET.
- *** LEMIT y Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET.
- **** Miembro de la Carrera del Investigador de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.
- ***** Profesor Titular de la UNLP y Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET. Director Adjunto del CIOp.
- ***** Profesor Titular de la UNLP y Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET. Director del CIOp.

I. GENERALIDADES

Recientemente fue publicado un informe sobre la primera aplicación del láser en la industria naval argentina (1). El empleo de esta herramienta, facilitada por la más moderna tecnología, hizo posible la realización de controles en un buque en construcción en el Astillero Río Santiago. La experiencia consistió en la verificación del estado de alineación del eje de un tubo de timón y del paralelismo entre los ejes de los dos tubos de timón de dicho buque. El largo de los tubos era de 300 cm y la distancia entre los ejes de ambos tubos era de 600 cm, aproximadamente.

El láser es un dispositivo que emite radiación de muy elevada intensidad y en un haz de reducidísima divergencia, lo que posibilita su utilización aún a grandes distancias. El láser empleado en las aplicaciones ya citadas, es uno del tipo mezcla gaseosa de He-Ne y que emite radiación en la región visible, más precisamente en el rojo y en una longitud de onda de $0,633 \mu\text{m}$.

El láser fue asociado a un dispositivo telescópico de enfoque, que permite obtener, a distancias requeridas, brillantísimos puntos luminosos ubicados sobre una recta. El sistema óptico completo puede instalarse fácilmente mediante soportes adecuados y el rayo de luz puede dirigirse, mediante espejos, a cualquier distancia y sorteando obstáculos, si es necesario.

El sistema telescópico de enfoque permite, entonces, enfocar el haz luminoso emitido por el láser sobre los blancos ("targets") que contienen marcas fiduciaras adecuadas, las que se ubican a distancias variables y son solidarios a las piezas o componentes que se deseen alinear durante su montaje o bien cuyo estado de alineación se desea verificar.

El haz del láser se puede concentrar hasta obtener diámetros mucho menores de $50 \mu\text{m}$, de manera que el punto luminoso sobre los blancos se hace tan brillante que permite la aplicación del método aun cuando existan grandes variaciones en la intensidad de la luz ambiente en las distintas zonas de trabajo. En efecto, la observación no presenta dificultad ya sea bajo iluminación directa del sol o artificial, en penumbra, o en total oscuridad.

Para materializar la recta representada por el haz del láser es suficiente determinar las coordenadas de por lo menos dos puntos contenidos en ella. La determinación de estos dos puntos puede realizarse empleando retículos o bien diafragmas de diámetro pequeño, ambos provistos de movimientos micrométricos según dos ejes de coordenadas. El haz del láser se enfoca sucesivamente sobre el plano de los diafragmas, por ejemplo, por medio del sistema telescópico, y

su posición exacta se determina mediante el movimiento de los tornillos micrométricos hasta conseguir la observación de un máximo de luz en una pantalla ubicada detrás del mismo. Es siempre posible facilitar la observación del máximo de intensidad luminosa, empleando algún sistema de detección fotoelectrónica.

Una vez determinada la recta entre los dos puntos, es muy simple determinar puntos intermedios y otros más alejados de ellos, con los ya mencionados blancos o diafragmas. Ellos se fijan a las piezas o componentes por alinear durante su montaje o cuya posición se desea verificar y se determinan sucesivamente sus respectivas coordenadas con la precisión deseada. Dicha precisión depende de la calidad del enfoque, del diámetro de los diafragmas empleados, de la intensidad del punto luminoso, del tipo del sistema de detección y, sin duda, de la aptitud de los operarios.

II. EL TRABAJO DE VERIFICACION REALIZADO EN EL BUQUE FRIGORIFICO AREMAR

El buque frigorífico AREMAR, de un porte bruto de 3 255 toneladas, tiene 99,60 m de eslora, 13,60 m de manga y 8,80 m de puntal, con un calado de 5,40 m.

Posee 3 bodegas frigoríficas con 140 000 pies cúbicos de capacidad y está propulsado por un motor Fiat 4212 ESS de 4 800 CV de potencia continua a 375 RPM, 12 cilindros en V simple efecto 4 tiempos.

Por haber sufrido un desperfecto, fue necesario rectificar los ocho muñones del cigüeñal del motor. Fue decidida la rectificación "in situ" de dichos muñones en razón de la imposibilidad de desmontar la tapa de cilindros del motor y retirar el cigüeñal para rectificarlo en un taller de la especialidad. Antes de proceder a su rectificado, se realizaron una serie de controles, mediciones y verificaciones, entre las que se contó la verificación de la alineación de las pistas de lubricación de los muñones del cigüeñal en dos posiciones angulares separadas por un cuarto de vuelta. Las pistas de lubricación estaban sin gran deterioro y por ello se las eligió como superficies de referencia para las mediciones.

Las posiciones angulares se eligieron adecuadamente para que las palanquillas y contrapesos del cigüeñal no bloqueara el paso del haz del láser. La elección de una rotación de un cuarto de vuelta era procedente por cuanto se deseaba verificar si el cigüeñal habría quedado alabeado y con una deformación permanente.

El sistema de enfoque y el láser fueron montados adecuadamente

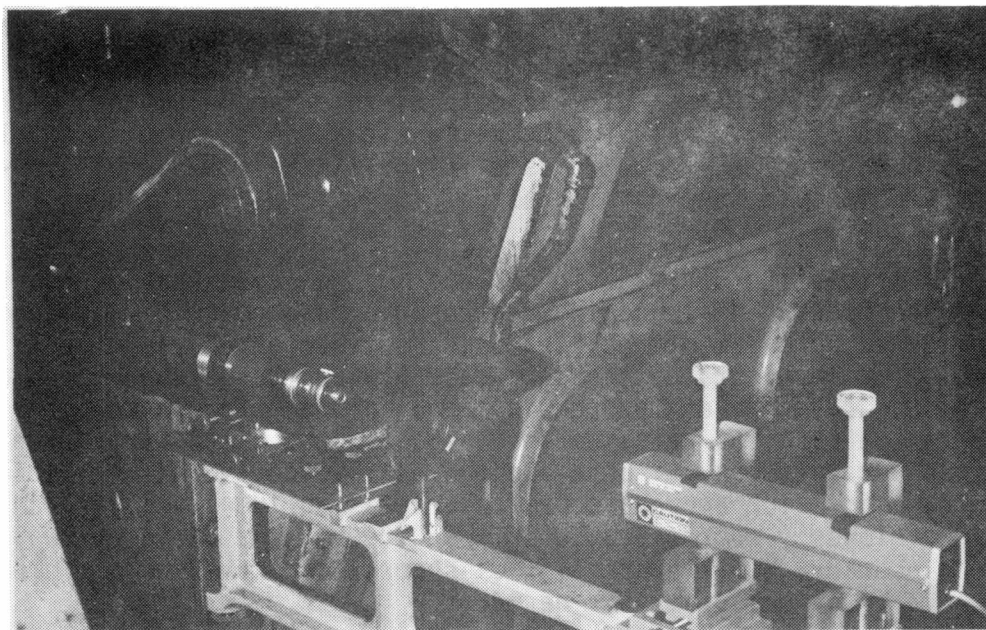


Fig. 1.- El láser, el polarizador y el sistema óptico montados en un lateral del motor

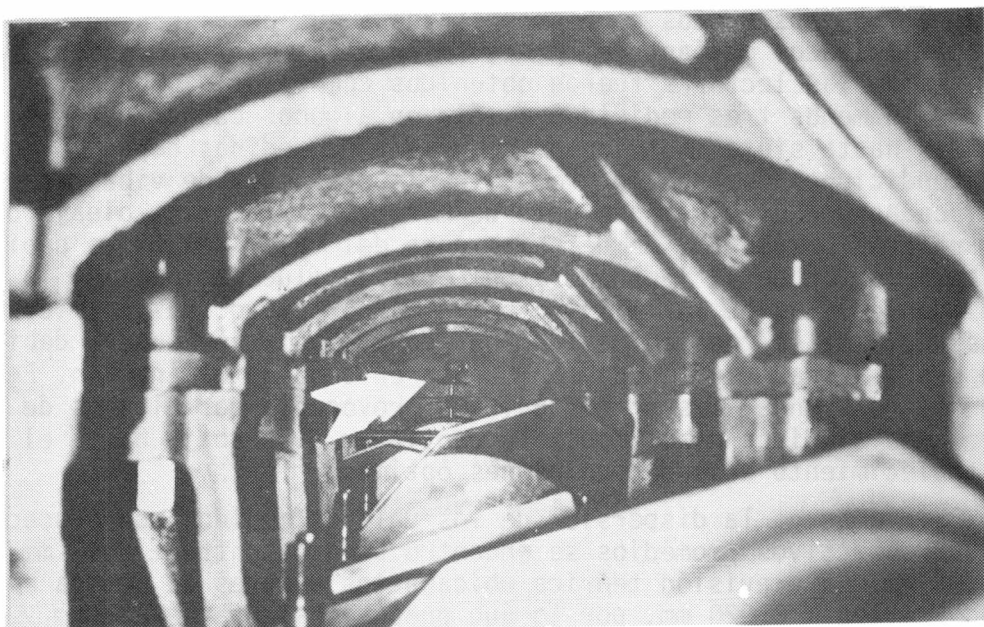


Fig. 2.- Vista interior del cárter del motor. El cigüeñal ha sido rotado de modo que el haz del láser que se reflejará en el espejo (señalado por la flecha) se propagará sin dificultades a lo largo de la zona de trabajo

y en forma solidaria a uno de los laterales del motor. La fig. 1 muestra una fotografía del sistema ya instalado y del espejo que refleja el haz del láser dirigiéndolo al interior del motor, mientras que en la fig. 2 ilustra sobre la situación de trabajo en el cárter del motor. Al fondo de esta fotografía se observa el espejo ya aludido y el camino del haz del láser totalmente libre de obstáculos.

La alineación de la posición superior de las pistas de lubricación se efectuó empleando como accesorio un soporte tipo trípode cuyas patas, previamente calibradas, asentaban en el plano medio del bloc a la altura de las bancadas. El soporte estaba provisto de un buje cuyo eje era perpendicular al plano determinado por los extremos de las tres patas de aquél. Se aseguró dicha perpendicularidad por rotación. El buje alojaba un vástago, cuya superficie frentada inferior apoyaba sobre las pistas de lubricación durante las mediciones y sobre cuya superficie frentada superior se ubicaba una escuadra que llevaba fijo el soporte con movimiento micrométrico vertical del diafragma de medir.

El montaje descrito aseguraba que las mediciones fueran realizadas sobre la vertical al plano de bancadas. Por ello los diafragmas de medir sólo poseían movimiento micrométrico vertical.

La recta de referencia fue determinada enfocando el haz del láser sobre los diafragmas ubicados en las posiciones de las bancadas 2 y 8. Los puntos correspondientes a las otras bancadas fueron determinados mediante el procedimiento ya descrito. Todos los valores de las lecturas fueron obtenidos como promedios a partir de por lo menos tres mediciones; sólo en algunos casos fueron realizadas hasta siete mediciones. El número de medidas dependió de las condiciones de trabajo. Por ello, la presencia de vibraciones provocadas por el funcionamiento de motores auxiliares, oleaje o por ráfagas de viento, de deformaciones del casco del buque debidas a la variación de la incidencia del sol, de fluctuaciones en la intensidad del haz de luz emitido por el láser provocadas por la inconstancia de la tensión de la línea de alimentación, etc., debieron ser analizadas y tenidas en cuenta en cada determinación. En algunas ocasiones, las perturbaciones provocadas por algunos de los fenómenos aludidos hizo imposible continuar el trabajo hasta el restablecimiento de las condiciones óptimas.

Sin embargo la dispersión de los valores medidos con respecto a sus respectivos promedios se encontró ubicada entre $\pm 0,01$ mm y $\pm 0,05$ mm. La previsión teórica ubicaba los errores de medida en el rango de los $\pm 0,020$ mm, por lo que puede considerarse como muy satisfactorios los resultados obtenidos.

Los gráficos de la fig. 3 muestran el resultado de las mediciones. De ellos puede inferirse que el cigüeñal mantiene su natural estado elástico y que no sufrió deformación de carácter permanente.

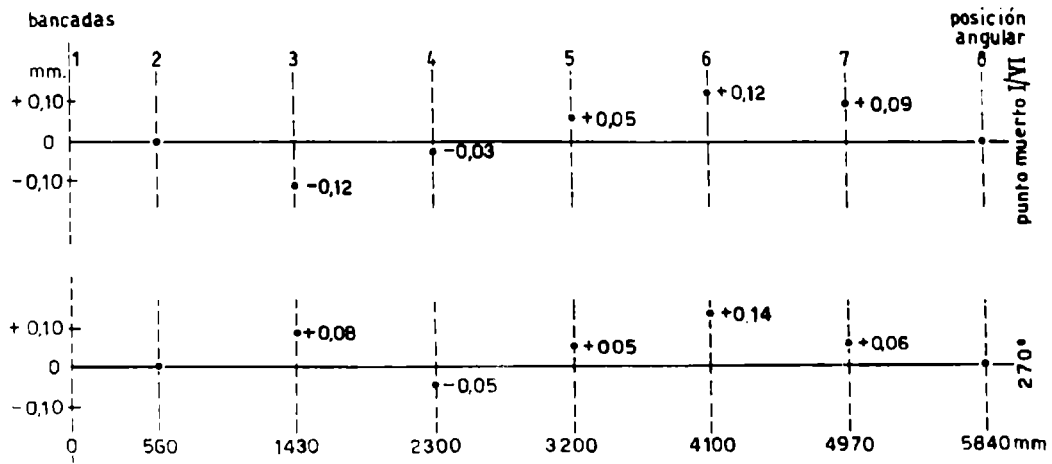


Fig. 3.- Resultados de las mediciones que muestran que el cigüeñal no ha sufrido deformaciones de carácter permanente

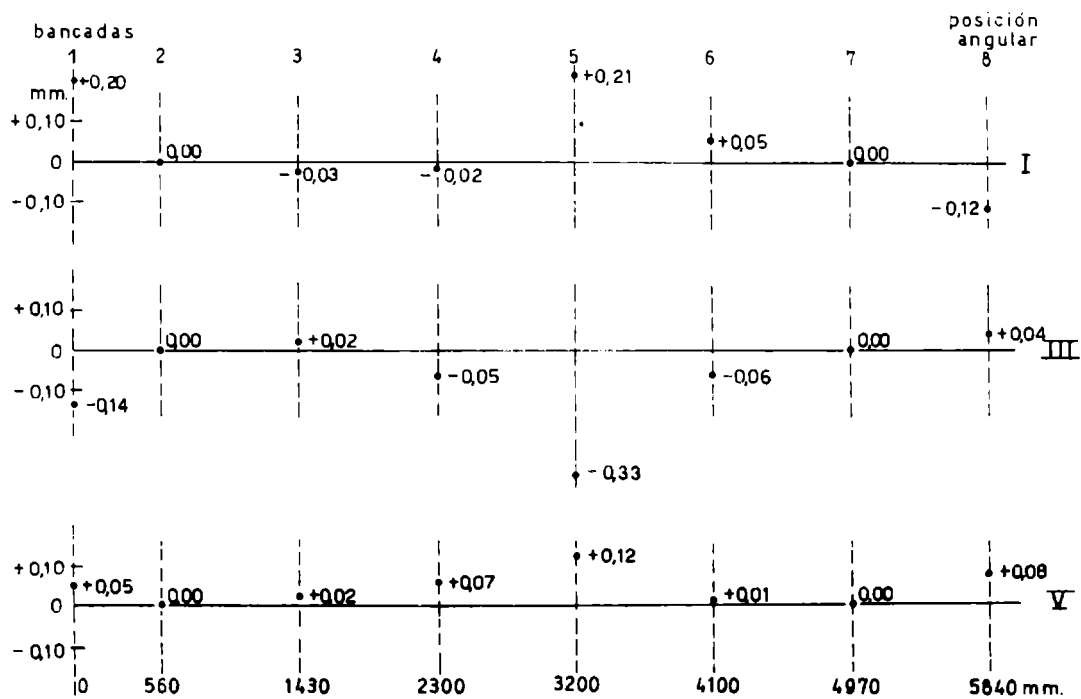


Fig. 4.- Datos que permiten establecer que los muñones del cigüeñal están excéntricos

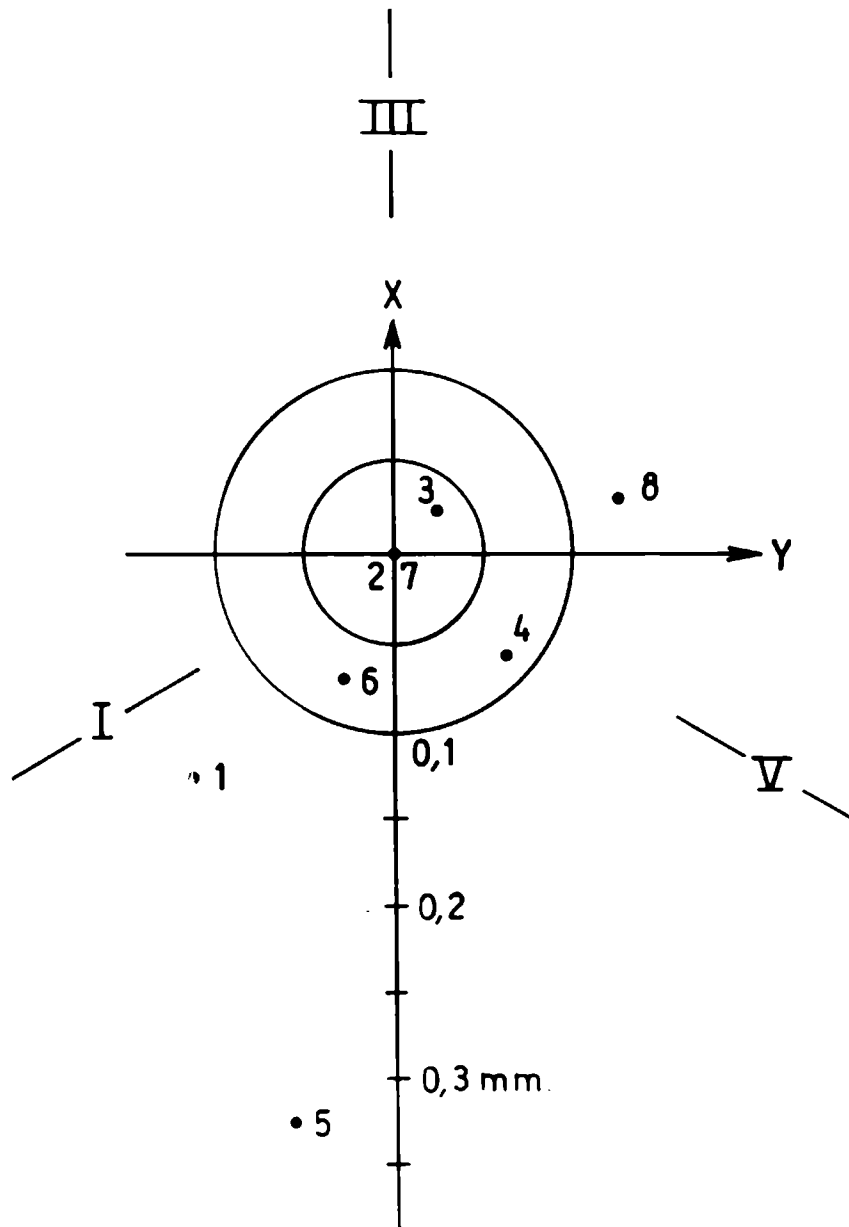


Fig. 5.- Los resultados indicados en la fig. 4 permitieron graficar las posiciones relativas de los centros de los muñones

La observación minuciosa de la pista de lubricación del muñón correspondiente a la bancada 3 mostró una superficie muy rayada y, en general, con un deterioro tal que justifica la única discrepancia anotada en el conjunto de mediciones.

Una vez rectificadas los muñones del cigüeñal se realizó una segunda verificación. En ésta se procedió a determinar nuevamente la alineación de los puntos superiores de las superficies rectificadas de los muñones en tres posiciones angulares separadas 120° entre ellas. Las posiciones angulares también fueron seleccionadas para que las palanquillas y contrapesos no bloquearan la trayectoria del haz del láser.

En esta verificación, se encontró que las dispersiones de las lecturas realizadas se hallaban entre $\pm 0,008$ mm y $\pm 0,030$ mm.

Los gráficos de la figura 4 muestran el resultado de estas nuevas mediciones. De ellas se puede deducir que los muñones están excéntricos. En efecto, con los datos obtenidos por las mediciones con el láser se preparó el gráfico de la fig. 5. En el mismo se han representado las posiciones de los centros de los muñones con respecto de la recta determinada por los centros de los muñones 2 y 7. El error en la determinación de los centros fue de $\pm 0,03$ mm. El muñón 5 resultó fuera de tolerancia por excentricidad y debió maquinarse nuevamente.

III. CONCLUSIONES

El método expuesto en la Referencia 1 pudo aplicarse sin inconvenientes en las verificaciones realizadas en el cigüeñal del motor de propulsión del buque frigorífico AREMAR. Fue necesario, sin embargo, hacerlo más sensible y preciso. Los dos aspectos fueron satisfechos empleando, por una parte, diafragmas de menor diámetro a los citados en la Referencia 1 y, por la otra, disminuyendo la intensidad del punto brillante de enfoque del haz del láser interponiendo en su camino un analizador "Polaroid". Los diafragmas más empleados fueron los de 8 y 20 μ m de diámetro. El analizador "Polaroid" era rotado durante la observación de modo que la variación de la intensidad luminosa se podía llevar hasta el umbral de detección de modo que la sensibilidad alcanzara su nivel máximo.

El método de alineación por un sistema de enfoque del haz de un láser es versátil. Prácticamente no tiene límites de aplicación. Sus posibilidades en la alineación de componentes o piezas mecánicas durante su montaje o en la verificación del estado de alineación de las mismas son vastísimas.

Por último, debe mencionarse que en las mediciones fue empleado un instrumental cuyo estado de desarrollo puede caracterizarse de "experimental". La investigación tecnológica continúa en el Centro de Investigaciones Ópticas teniendo como meta la definición del instrumento "Prototipo".

IV. BIBLIOGRAFIA

- (1) "Alineación empleando un sistema óptico de enfoque y un láser"
L.M. Zerbino, H.J. Rabal, M. Gallardo y M. Garavaglia, Ingeniería Industrial. Edición 492, pág. 73, Junio 1977.

V. AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido realizado con la asistencia de la Secretaría de Estado de Ciencia y Tecnología, de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y de la Organización de los Estados Americanos.

ESPECTROMETRO DE DOBLE PASO, SIMPLE Y
ECONOMICO, PARA ANALIZAR RADIACION LASER*

Dr. Mario Gallardo**

Dr. Angel A. Tagliaferri***

Dr. José A. E. Calatroni****

Dr. Carlos A. Massone***

Dr. Mario Garavaglia*****

- * Trabajo realizado en el CIOp, Centro de Investigaciones Ópticas (CONICET-UNLP-LEMIT).
- ** Profesor Titular de la UNLP y Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET. Director Adjunto del CIOp.
- *** Dirección actual: Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil.
- **** Dirección actual: Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.
- ***** Profesor Titular de la UNLP y Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET. Director del CIOp.

I. INTRODUCCION

En distintas épocas, antes y después del advenimiento del láser, se han diseñado espectrómetros ópticos (1-6) para incrementar la dispersión con la cual se desea analizar la radiación o bien para reducir lo más posible la luz difundida en los elementos dispersivos, prismas o redes de difracción. Una vez que el láser pasó a ser una eficaz herramienta de laboratorio, varios campos de la óptica encontraron la oportunidad de lograr desarrollos sensacionales. La holografía y la espectroscopía de la radiación dispersada por la materia, constituyen ejemplos notables de aquellos campos de la óptica en los que el láser provocó una situación de avance sin precedentes. En el caso de los estudios de la radiación dispersada por la materia, fue necesario el diseño de espectrómetros especiales (7-9) para detectar, por ejemplo, las débiles señales Stokes y anti-Stokes, excitadas por láseres diversos, en gases, líquidos o sólidos.

Los espectrómetros ópticos o monocromadores usados en la investigación del efecto Raman, pueden clasificarse en tres tipos:

- a) los monocromadores de doble paso;
- b) los monocromadores duales y
- c) los monocromadores en fánrdem.

Algunos de éstos son del tipo aditivo en los que, en razón de su diseño, las dispersiones de cada una de las etapas dispersivas del instrumento se suman, en tanto que en otros, se restan, denominándose entonces sustractivos. Un detallado y claro tratamiento de estos temas puede encontrar el lector en los trabajos de Christensen y Porter (10) y Allemand (11).

Estos monocromadores compuestos que incluyen, a veces, hasta tres redes de difracción planas aunque generalmente son empleados sólo dos, poseen los problemas típicos derivados de los errores constructivos de las redes. Por un lado aparece un campo de señales falsas (12), denominadas comúnmente fantasmas de Rowland, que producen una pronunciada distorsión del frente de onda difractado (13) por la red, debido a la interferencia entre los frentes de onda de las señales falsas y el frente de onda de la línea espectral intensa. Por el otro, la luz dispersada por las redes de difracción (13), que produce un ruido espectral de notable intensidad en todo el campo de observación, aunque resulta ser mayor en los alrededores de la línea espectral considerada. Ambos fenómenos, si bien se observan con radiación cuasicoherente, son dramáticamente realzados cuando los instrumentos son iluminados con radiación coherente, como la emitida por un láser.

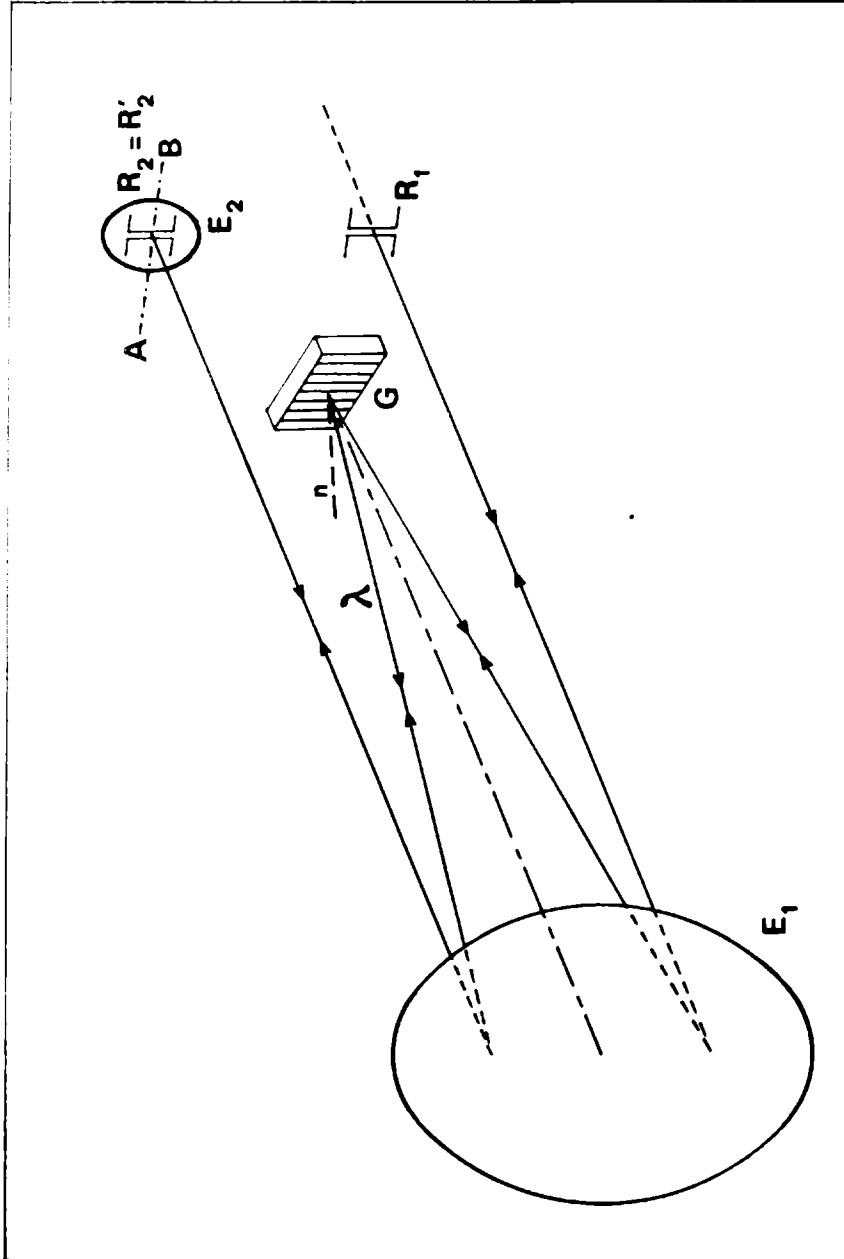


Fig. 2.- Adaptación del espejo E_2 al montaje Ebert convencional. La ranura R_2 de salida, actúa también como ranura R_2 de entrada

Como es bien conocido, las soluciones a los problemas indicados elevan decididamente los costos del instrumental hasta niveles que, en algunos casos, resultan prohibitivos. Obviamente las soluciones técnicas propuestas incluyen el montaje de redes de difracción acopladas que giran en un mismo eje o en ejes diferentes coplanares, la utilización de varias ranuras de entrada y salida, el alineado de componentes ópticos, etc., que encarecen dichos instrumentos.

El propósito del presente trabajo es el de dar a conocer una manera simple y barata de transformar cualquier espectrógrafo o monocromador de tipo Littrow en un doble monocromador para el análisis de radiación con gran precisión y eliminación del indeseado ruido espectral.

II. EL INSTRUMENTO

Como se mencionó más arriba, se trató de adaptar un espectrógrafo del tipo Littrow para que, con una mínima inversión, funcionara como un espectrómetro de doble paso.

Se disponía originalmente de un espectrógrafo montaje Ebert, marca Shimadzu, de 3,4 m de distancia focal, equipado con una red plana de difracción Bausch & Lomb 33-53-19-26 de 600 líneas por mm con blaze de 500 mm y de un monocromador montaje Ebert, marca Jarrell Ash and Co. de 295 líneas por mm con el "blaze" en 3,5 μm .

Las adaptaciones sugeridas fueron realizadas en ambos instrumentos obteniéndose resultados semejantes.

Adaptaciones experimentales en el laboratorio.

El montaje Ebert es prácticamente idéntico tanto para espectrógrafos como para espectrómetros. En el registro del espectro se diferencian en que el primero posee portaplacas para placas fotográficas y el segundo ranura de salida para instalar un fotodetector. La fig. 1 muestra esquemáticamente ambas situaciones experimentales.

En el montaje Ebert se realizó la siguiente adaptación: en el caso del espectrógrafo, se instaló en el portaplacas una ranura R_2 que llevaba adosada un espejo plano de gran calidad E_2 ; mientras que en el caso del espectrómetro, detrás de la ranura de salida R_2 , se adosaba el espejo plano E_2 . La fig. 2 muestra esquemáticamente la referida adaptación. La radiación de longitud de onda λ que atraviesa la ranura R_2 , se reflejará en el espejo plano y llegará a la red

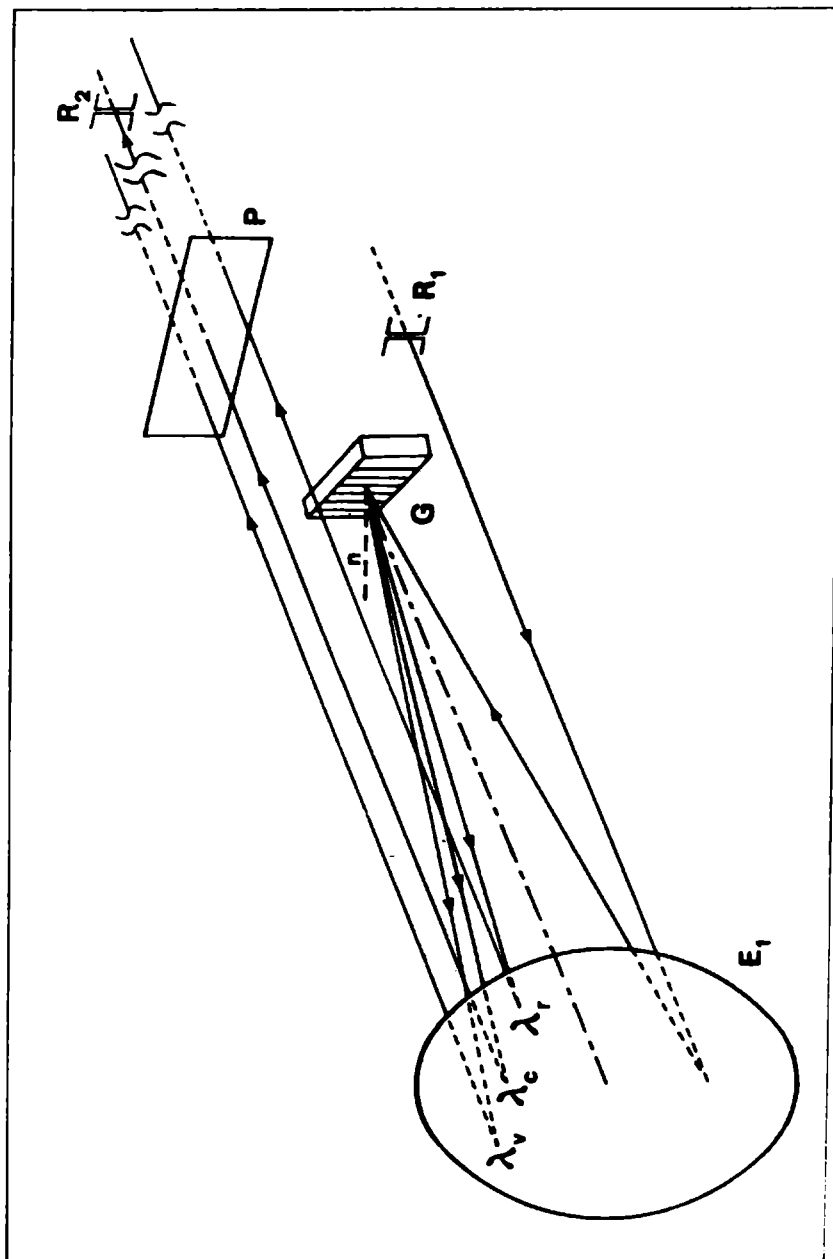


Fig. 1.- Montaje Ebert para espectrógrafos o monocromadores

de difracción y la encontrará ubicada de tal modo que se difractará para continuar su camino hacia la ranura de entrada R_1 . De esta manera el conjunto del montaje constituye un monocromador de doble paso.

El esquema experimental ilustrado en la fig. 2, no permite distinguir entre el haz de entrada al instrumento del de salida. Para separar angularmente ambos haces de luz se rotó el espejo E_2 según el eje AB un pequeño ángulo. Además, y para facilitar la iluminación de la ranura de entrada R_1 , como así también la detección de las señales, al haz que retorna luego de la doble difracción a la ranura de salida, se lo condujo, mediante un espejo plano E_3 ubicado a 45° en el camino óptico, hacia otra ranura de salida R_3 .

El conjunto formado por la ranura R_2 y el espejo E_2 , cumplen sucesivamente las funciones de ranura de salida R_2 del primer paso a través del espectrómetro y de ranura de entrada R_2' para el segundo paso. Esta ranura, por lo tanto ejecuta las funciones de filtro espacial.

El sistema óptico de la fig. 3 empleado en los experimentos resultó de simple adaptación, al menos para los espectrógrafos de que se disponían y su construcción y operación fue de muy bajo costo. Este sistema óptico tiene implícitamente algunas ventajas por el hecho de que los rayos de luz recorren los mismos caminos en sentidos inversos, reduciendo así drásticamente los efectos de posibles aberraciones residuales.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

El estudio experimental del sistema óptico descrito previamente fue realizado iluminándolo con radiación coherente. Se empleó un láser de He-Ne marca Spectra-Physics Modelo 130-C como fuente de iluminación. La detección se llevó a cabo empleando un fotomultiplicador Phillips 56 CVP y las señales se observaron con osciloscopios y registrador convencionales.

El resultado del análisis de la radiación según los montajes convencional (simple paso) y modificado (doble paso) de los espectrómetros, están dados en la fig. 4. Puede verse claramente la eficiencia del sistema óptico instrumental proveniente de diversas fuentes. La luz dispersada y los fantasmas de Rowland que se observan con nitidez en el registro a) y que perturban la detección de la señal, fueron eliminados en el registro b).

Este primer resultado auspicioso que permite convertir un mono-

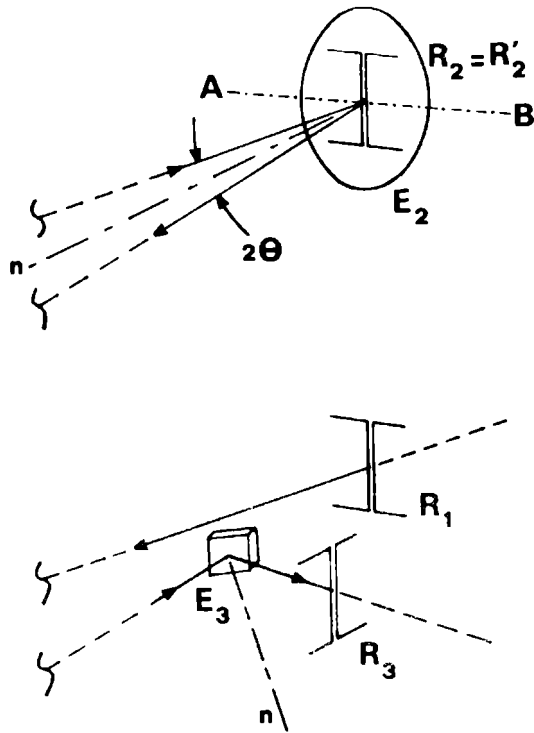


Fig. 3.- El espejo E_2 se rota un ángulo θ alrededor del eje AB para separar los rayos de entrada y salida. La salida se realiza por la ranura R_3 por la acción del espejo E_3

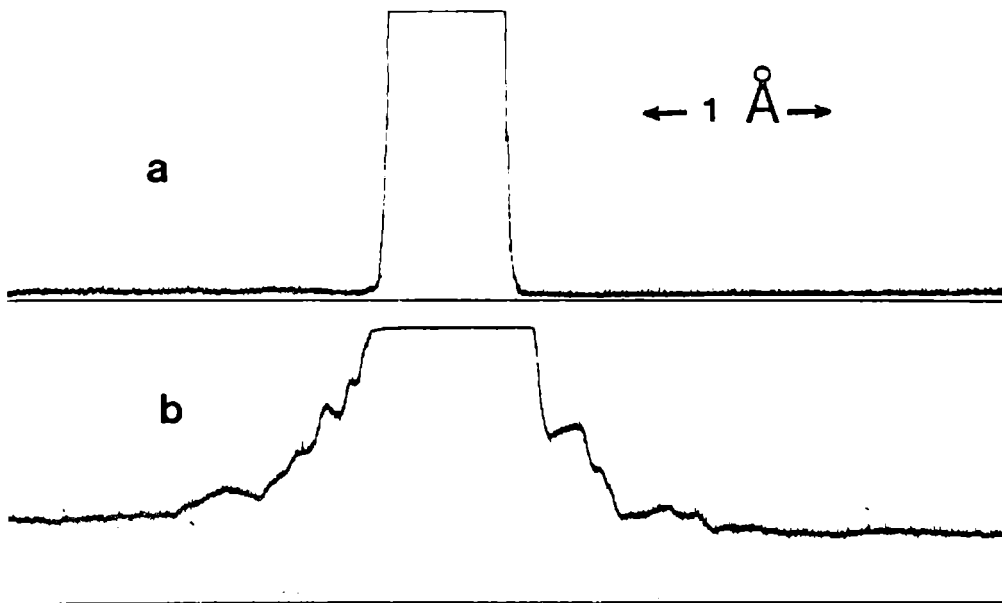


Fig. 4.- Comparación entre registros de la línea láser 632,8 nm del He-Ne. a) empleando el doble paso y b) el montaje convencional

cromador tipo Littrow en un espectrómetro de doble paso de bajo ruido y excelente resolución para analizar espectros, sin duda, impulsará, otros desarrollos futuros. El sistema óptico expuesto, que es del tipo sustractivo, puede convertirse sin demasiados inconvenientes en aditivo. Este cambio de funcionalidad del instrumento depende del número y clase de reflexiones que la luz sufra una vez que sale por la ranura R_2 , para luego ser introducida por la ranura R_2' . Obviamente, pueden sugerirse ya sistemas ópticos simples que incluyan espejos esféricos cóncavos, lentes y espejos planos en montajes adecuados. Por otro lado, puede sugerirse el empleo de prismas de reflexión total en lugar del espejo E_2 , a los efectos de separar y hacer que se propaguen paralelamente entre sí los rayos que salen y entran por la ranura $R_2 \equiv R_2'$. De este modo, podrá emplearse la misma ranura R_1 de entrada al instrumento como ranura de salida final R_3 .

IV. REFERENCIAS

1. Hulthén E. and Lind E.- Arkiv Fysik, 2, 253 (1950).
2. Jenkins F. A. and Alvarez L. M.- Phys. Rev. 85, 763 (1952).
3. Fastie W. G. and Sinton W. M.- J. Opt. Soc. Am. 42, 283 (1952).
4. Walsh A.- Nature, 167, 810 (1951).
5. Jenkins F. A. and Alvarez L. M.- J. Opt. Soc. Am. 42, 699 (1952).
6. Walsh A.- J. Opt. Soc. Am. 42, 94 (1952).
7. Landom D. and Porto S. P. S.- Appl. Opt. 4, 763 (1965).
8. Kogelnik H. and Porto S. P. S.- J. Opt. Soc. Am. 53, 1446 (1963).
9. Weber A., Porto S. P. S., Cheesman L. E. and Barrett J. J.- J. Opt. Soc. Am. 57, 19 (1967).
10. Christensen R. L. and Potter R. J.- Appl. Opt. 2, 1049 (1963).
11. Allemand C. D.- Appl. Opt. 9, 1304 (1970).
12. Garavaglia M. and Massone C. A.- Appl. Opt. 7, 1443 (1968).
13. Calatroni J. A. E. and Garavaglia M.- Opt. Pur. Apl. 7, 101 (1974).

V. AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido realizado con la asistencia de la Secretaría de Estado de Ciencia y Tecnología, de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y de la Organización de los Estados Americanos.

LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS (FOULING)
Y SU ACCIÓN DE DETERIORO SOBRE LAS
ESTRUCTURAS SUMERGIDAS *

Dr. Ricardo O. Bastida**

SERIE II, N° 380

- * CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (LEMIT-CONICET-CIC). 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 CONICET y ex-responsable del Área Estudios sobre Incrustaciones Biológicas y Biodeterioro en medio marino del CIDEPINT.

EL PROBLEMA DEL "FOULING"

Las diversas actividades que el hombre desarrolla en el medio marino se ven frecuentemente afectadas por la acción de organismos vegetales y animales que resultan francamente perjudiciales. Un ejemplo de esto lo constituyen aquellos organismos bentónicos capaces de colonizar sustratos artificiales, a los que se ha dado por designar en su conjunto como incrustaciones biológicas, adherencias biológicas o "fouling".

Las incrustaciones biológicas constituyen generalmente complejas comunidades cuya acción induce a la alteración y destrucción de materiales, lo cual, debido a sus implicancias económicas, ha preocupado a todos los países que pretenden obtener un desarrollo tecnológico integral.

La fijación de los organismos incrustantes sobre la carena de los barcos produce una capa de espesor variable que altera la hidrodinámica de la embarcación, afectando su normal desplazamiento y produciendo un importante aumento en el consumo de combustible. Los organismos incrustantes, por otra parte, están vinculados con los procesos de corrosión, que hacen necesario el periódico retiro de las naves en servicio, su instalación en dique seco, el posterior carenado y pintado de las mismas, llegando incluso a ser necesario el recambio de chapas de acero del casco. Este costoso proceso trae como consecuencia la inactividad de la nave, provocando además lucro cesante por falta de operación.

La acción deletérea de los organismos incrustantes no se limita a las estructuras flotantes; altera también las construcciones portuarias, instalaciones "off-shore", viviendas y estaciones oceanográficas submarinas, y obstruye los sistemas de refrigeración de usinas, fábricas, etc. (Cuadro I).

Para el control del "fouling", que es un proceso eminentemente biológico, se emplean en la actualidad pinturas especiales a las que se incorporan tóxicos de variados tipos. Sin embargo, cabe señalar que en nuestro país no se fabrican a nivel comercial pinturas antifouling capaces de controlar durante lapsos prolongados las incrustaciones biológicas que se encuentran en los puertos de mayor importancia de nuestras costas. Esto se debe en parte a la complejidad de formulación de las mismas, a la cantidad de diferentes variables que regulan su funcionamiento y a la falta de exigencias (desde el punto de vista especificaciones) por parte de los usuarios.

Las variables mencionadas anteriormente pueden ser divididas en tres tipos fundamentales:

- a) *biológicas*, vinculadas con las características de las especies que se encuentran involucradas, tales como resistencia tóxica, ritmo de crecimiento y dinámica general de la

comunidad;

- b) *ambientales*, es decir las condiciones típicas de la zona de ensayo, como ser salinidad, temperatura, pH, etc., que actúan directamente sobre el funcionamiento de la pintura y que a su vez ejercen un papel regulador sobre los organismos e
- c) *intrínsecas*, vinculadas a los componentes presentes en la formulación y a las interacciones que se producen entre los mismos o con el agua de mar.

Los estudios sobre fouling y sistemas de control, a nivel mundial, han sido encarados en forma profunda recién en las últimas décadas. Sin embargo, la existencia del fenómeno y sus efectos perjudiciales eran ya conocidos desde épocas muy remotas. Los registros escritos sobre tratamientos de carenas de barcos más antiguos se remontan al siglo V A.C., aunque es probable que muchos siglos antes se hubieran puesto en práctica sistemas tendientes a la solución de este problema.

Las numerosas experiencias realizadas al respecto, según las referencias y la evidencia de patentes disponibles en la actualidad, pueden ser agrupadas en tres etapas o enfoques fundamentales. Una de ellas se refiere a los sistemas de protección de cascos basados en el recubrimiento de los mismos por planchas metálicas de diverso tipo. Dicho enfoque fue evolucionando hasta el descubrimiento de que las láminas de cobre constituían un sistema eficaz para el control del fouling en los buques con casco de madera que predominaban en esa época. A partir de este descubrimiento, que por otra parte implicaba costos muy altos, se comprobó que su aplicación en cascos de hierro producía serios problemas de corrosión debido al efecto galvánico. Dado que para esa fecha los cascos de hierro tendían a ser mayoría, se intentó la aplicación de sistemas de aislación entre los dos metales, pero en definitiva las experiencias condujeron a la invalidación de este método antifouling.

La tercera etapa corresponde al desarrollo de pinturas antiincrustantes y surge, en parte, como una consecuencia de lo recién expresado. A su vez estas pinturas podían ser aplicadas sobre una capa anticorrosiva que protegía al casco metálico.

A lo largo del desarrollo científico y tecnológico de los estudios vinculados con el fouling y sus efectos, han existido etapas de distinta intensidad, hecho por lo general vinculado con los períodos en los cuales se produjeron las grandes guerras. De ahí que los avances básicos en la solución del problema se hayan dado a publicidad, en forma relativamente amplia, al finalizar la Segunda Guerra Mundial, encaradas la mayor parte de ellas a través del Instituto Oceanográfico Woods Hole (Woods Hole Ocean. Inst., 1952). Por otra parte, en los años que transcurrieron de entonces hasta nuestros días, se han encarado los estudios más profundos y de re-

CUADRO I. PROBLEMAS OCASIONADOS POR LA ACCION DE LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES ("FOULING")

	OBSTRUCCION DE SISTEMAS DE REFRIGERACION DE USINAS, FABRICAS, ETC.	<i>Interrupción del suministro de energía eléctrica o de la producción industrial</i>
ACCION DE LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES	REDUCCION DE LA VELOCIDAD DE LAS EMBARCACIONES POR AUMENTO DE LA FRICCIÓN DEL CASCO (AUMENTO DE RUGOSIDAD)	<i>Aumento del consumo de combustible</i>
	DESTRUCCION DE MATERIALES METALICOS POR CORROSION EN CONSTRUCCIONES FIJAS (PORTUARIAS, PETROLERAS, "OFF-SHORE", INDUSTRIALES, ETC.) Y FLOTANTES (NAVES, BOYAS, BALSAS EXPERIMENTALES O DE CULTIVO, INSTRUMENTOS OCEANOGRAFICOS)	<i>Recambio de materiales Carenados frecuentes a) Gastos en dique seco b) Gastos de mano de obra c) Gastos de no operación de naves Uso de sistemas de protección: a) Pago de regalías b) Importación de tecnología c) Empleo de pinturas no formuladas para la región</i>

sultados más fructíferos, tanto en lo que hace al conocimiento biológico del problema como a su efectivo control a través de investigaciones en el campo de la química.

Probablemente el rasgo más sobresaliente de los estudios iniciados durante el presente siglo es que tendió a integrar los conocimientos biológicos con aquéllos en los que se basan los sistemas de control. El balance histórico indica que anteriormente el esfuerzo estuvo casi exclusivamente dirigido hacia el desarrollo de sistemas de control y muy poco se hizo por interiorizarse sobre los componentes del fouling, su biología, factores que condicionan su fijación, mecanismos de fijación, etc.

La primera mención que se conoce sobre organismos integrantes del fouling corresponde a Aristóteles y fue publicada en el siglo IV A.C. (Laidlaw, 1852). En ella se refiere a la rémora (gro. *Echeneis*) bajo el término de "frenador de barcos", por la acción que ejercían estos peces al adherirse a los cascos de los barcos en grandes cantidades (Gudger, 1918). De todas formas, ya Plutarco (Laidlaw, op. cit.) mencionaba que esta acción no era ejercida exclusivamente por las rémoras, sino también por otros organismos que tenían por costumbre adherirse a los cascos de las embarcaciones en grandes concentraciones.

En 1559, Laevinius Lemnius hace nuevamente referencia a la acción que ejercen los moluscos y las rémoras al adherirse sobre la carena de los buques.

Con el correr de los siglos, se avanzó en el conocimiento de la zoología y la botánica, si bien hubo muy poca o ninguna dedicación particular al estudio de las comunidades bentónicas que se fijan sobre sustratos artificiales. Es recién a fines del siglo XIX cuando se comienza con el estudio faunístico de algunos grupos que suelen integrar el fouling, tal es el caso de los hidrozoos, cirripedios, tunicados, poliquetos, etc. A partir de ese momento comienza un vertiginoso progreso en el reconocimiento de los organismos que componen el fouling (Ayers y Turner, 1952; Hutchins, 1952; Redfield y Deevy, 1952), llegándose en la actualidad a haberse reportado cerca de 3000 especies vegetales y animales. Entre los componentes animales se han reconocido 11 Phyla, lo que nos indica la gran diversidad de estas comunidades que, en términos generales, presentan grandes similitudes con las comunidades costeras de fondos duros (Bastida, 1971a). Es lógico que esto sea así, pues el concepto de fouling o incrustaciones biológicas está basado exclusivamente en la importancia de su aspecto aplicado, más que responder a una determinación de tipo biológico. De ahí que nunca estará de más insistir en que para desarrollar cualquier tipo de sistema de control efectivo será necesario conocer e interpretar aquellos principios biológicos que regulen el desarrollo del fouling.

En la actualidad, los estudios sobre comunidades incrustantes

han ido mucho más allá del aspecto eminentemente práctico u orientado del problema, para convertirse en material de experimentación ecológica a través del cual se pretende conocer y controlar los principios que regulan la dinámica de las comunidades bentónicas.

Uno de los aspectos que ha preocupado a los especialistas en los últimos tiempos han sido los estudios sobre fouling profundo, principalmente por el desarrollo de las construcciones "off-shore" y el acceso progresivo del hombre hacia fondos más profundos. Hasta el presente, estos estudios han sido realizados paralelamente con investigaciones sobre organismos perforantes y aspectos generales que hacen a la alterabilidad de materiales en zonas de gran profundidad. Los mismos han estado dirigidos básicamente a determinar la agresividad y diversidad específica de estas comunidades, sin entrar en un análisis de su dinámica (Dolgopol'skaya, 1959; Muraoka, 1966 & 1971; De Palma, 1968).

En términos generales, se ha podido determinar en base a los resultados obtenidos en el transcurso de las investigaciones sobre este tema que existe un descenso progresivo de la diversidad específica y de los valores de biomasa desde la superficie hasta el fondo y desde la costa hacia mar afuera. Sin embargo, en algunos casos, como durante los estudios realizados en Cerdeña (De Palma, 1963) se ha registrado un fouling cinco veces más abundante cerca del fondo profundo que en la zona de superficie, si bien no fueron analizadas las causas de esta situación.

Los trabajos realizados hasta la fecha han sido aislados y no permiten obtener un panorama a nivel mundial del problema, como así tampoco resultados terminantes a nivel regional. En el caso del Atlántico Sur, no existen hasta el presente referencias de ningún tipo al respecto.

Los aspectos relacionados con el fouling profundo, al margen de su importancia económica, encierran gran valor desde el punto de vista biológico, ecológico y biogeográfico, en relación a los recientes estudios sobre transporte interoceánico de larvas de organismos bentónicos (Scheltema, 1971 & 1972) y a aquéllos relacionados con la diversidad específica de las comunidades bentónicas de fondos profundos (Hessler y Sanders, 1967; Sanders y Hessler, 1969).

De la misma forma en que el tendido de cables telegráficos submarinos promovió el desarrollo de las investigaciones sobre el bentos profundo (Bastida, 1977), los mismos sirvieron con el correr del tiempo como sustrato para la fijación de organismos incrustantes. Es así que cuando surgió la necesidad de efectuar reparaciones en los cables, se obtuvieron las primeras muestras de fouling profundo, que se suponía no era posible encontrar a tan grande profundidad (2400 m aproximadamente).

LAS INVESTIGACIONES SOBRE FOULING EN LA ARGENTINA. ANTECEDENTES, ESTADO ACTUAL Y PERSPECTIVAS FUTURAS

Los estudios sobre fouling en Argentina fueron iniciados en el año 1964 con un relevamiento de las comunidades bentónicas del área portuaria marplatense (Bastida, 1968). Este estudio, sin embargo, no fue motivado por una cuestión de tipo práctico. A través del mismo se intentaba detectar las variaciones existentes con respecto a las comunidades bentónicas de áreas aledañas naturales y conocer en qué medida y a qué organismos afectaban los factores ambientales que caracterizan a la zona portuaria. Todo ello se realizó como un aspecto de expansión en el estudio de la ecología bentónica que se venía desarrollando en el Instituto de Biología Marina desde unos años antes.

Esta investigación adquirió real sentido cuando pudo integrarse a la tarea que un grupo de químicos e ingenieros estaba desarrollando en el Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas, sobre sistemas de control anticorrosivo y antifouling. En base a convenios realizados entre esta institución y el Instituto de Biología Marina de Mar del Plata se da comienzo a una línea de investigación nueva en nuestro país y en Latinoamérica.

Con el correr del tiempo y el avance de las investigaciones sobre el tema se logra concretar el Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), el que es patrocinado por el LEMIT, CONICET y CIC. Dicho centro es el que en la actualidad nuclea las investigaciones sobre incrustaciones biológicas y sistemas de control, contándose entre sus diversas áreas con una dedicada al estudio de los aspectos eminentemente biológicos y que desarrolla su actividad en el Instituto de Biología Marina, actualmente Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero.

Una vez concretado el estudio sobre las comunidades bentónicas del área portuaria, se inició la etapa de investigación sobre fouling, utilizando una metodología específica basada en el empleo de una balsa experimental. Esta metodología, de aplicación muy generalizada en estudios de este tipo, presenta numerosas ventajas. Por una parte, simula las características de una embarcación, con su correspondiente línea de flotación y zona de carena, permitiendo alojar gran cantidad de paneles que actúan como sustratos artificiales a distintos niveles de profundidad (Bastida, 1971a). Por otra parte, permite conocer las fechas exactas y los períodos de inmersión de los mismos y por lo tanto, la edad de la comunidad que se analiza y de los organismos que la integran.

Los estudios iniciales basados en el empleo de balsa experi-

mental permitieron establecer por primera vez los períodos de fijación y reproducción de la mayor parte de las especies integrantes del fouling local, así como determinar las principales etapas en la evolución de la comunidad (Bastida, op. cit.). Estos aspectos, al margen del interés que presentan desde el punto de vista ecológico, resultan fundamentales para el desarrollo de los estudios sobre el control del fouling por medio de pinturas tóxicas que se efectúan paralelamente en la misma balsa.

Dado que estas observaciones fueron realizadas en forma ininterrumpida a lo largo de varios años (Bastida, 1971a & b), fue posible elaborar algunos esquemas de tipo predictivo sobre la fijación de ciertas especies como así también sobre ciertas etapas en la evolución de la comunidad en relación a determinados factores ambientales, tales como la temperatura del agua. También pudieron detectarse ciertos cambios en los ciclos de fijación de algunas especies y en la secuencia sucesional de la comunidad, posiblemente vinculados con fenómenos de contaminación de la zona portuaria. Es así como algunas especies que llegaban a dominar y caracterizar ciertas etapas de desarrollo de la comunidad en otras épocas, aparecen en la actualidad en cantidades reducidas, modificándose notablemente la dinámica evolutiva de dicha comunidad (Bastida et al., 1977).

A medida que se profundizaba en el conocimiento del papel que juegan los distintos organismos dentro de la comunidad así como la sensibilidad tóxica de cada uno de ellos, se encararon estudios particulares sobre la biología y ecología de ciertas especies, como el molusco pulmonado *Siphonaria lessoni* (Bastida, Capezzani y Torti, 1971), los cirripedios *Balanus amphitrite* y *B. trigonus* (Bastida et al., 1977) y diversos componentes vegetales de alta resistencia tóxica (en desarrollo). Estas investigaciones constituyen la base biológica necesaria para la correcta formulación de pinturas tendientes a evitar la fijación de las especies más resistentes y perjudiciales, hacia las cuales se dirige especial atención.

Dado que las comunidades incrustantes constituyen un complejo bioecológico particular, se realizaron estudios sobre fenómenos de competencia espacial, procesos de epibiosis y relaciones tróficas de la comunidad. Estos estudios aportan datos esenciales para el conocimiento de la dinámica del fouling y a su vez, pueden ser extrapolados a las comunidades naturales de zonas vecinas en virtud de la semejanza que existe entre ambas comunidades, constituyendo un aporte al conocimiento integral del bentos local.

Todo este esquema de investigaciones desarrolladas inicialmente en el área portuaria marplatense fue posteriormente proseguido en Puerto Belgrano, otra de las zonas portuarias de importancia en el país, habiéndose obtenido hasta el presente un completo panorama sobre la dinámica de dicha área.

Al mismo tiempo, se realizaron estudios preliminares en la zona de Puerto Madryn, que se espera puedan ser ampliados próximamente. También se pretende ir cubriendo otras áreas portuarias importantes de la Patagonia y lograr un panorama completo sobre los problemas de fouling en todos los puertos argentinos.

Cabe señalar además que se han llevado a cabo estudios vinculados con la acción de pinturas tóxicas a nivel de línea de flotación, con la finalidad de controlar el cinturón vegetal que domina en esos niveles (Rascio y Bastida, 1973). Dentro de esta línea de investigación es donde se combinan los aspectos químicos de control con los biológicos. Cabe mencionar asimismo que se han realizado experiencias empleando micropaneles para el estudio de la acción de diversos tóxicos en concentraciones variables (Bastida, Adabbo y Rascio, 1976).

Las etapas a desarrollar en un futuro inmediato están vinculadas con el cultivo en laboratorio de especies incrustantes de alta resistencia tóxica, a los efectos de conocer la acción que ejercen sobre ellas los diferentes tóxicos antiincrustantes. También se prevé en esta próxima etapa profundizar en los mecanismos de fijación de los organismos y en los factores físico-químicos que promueven o evitan dicho proceso.

Las investigaciones sobre incrustaciones biológicas han sido pioneras en Latinoamérica y la experiencia adquirida en el tema ha permitido desarrollar tareas de extensión a otros países de la región, habiéndose actuado como ente asesor en el programa de estudios sobre fouling que ha iniciado recientemente la Universidad del Norte (Chile).

FORMACION DE RECURSOS HUMANOS

Los problemas vinculados con la formación de recursos humanos para el desarrollo de las investigaciones sobre el fouling y el biodeterioro en el medio marino pueden esquematizarse en dos aspectos. El primero de ellos estaría relacionado con la formación general de personal capacitado en cuestiones oceanográficas y ya nos hemos referido a él en otra contribución de la presente publicación (Bastida, 1977). La segunda etapa, ya más específica, debe propender a una especialización en los problemas de ecología bentónica dentro de los cuales se incluyen los relacionados con las comunidades incrustantes. Para ello, sería aconsejable promover a nivel de post-grado en las universidades o institutos de investigación, la implementación de cursos de especialización o trabajos de seminario relacionados con el tema. También puede preverse el dictado de cursos integrados vinculados con los problemas de alterabi-

lidad de materiales en el medio marino y sistemas de control; estos cursos podrían ser de tipo colegiado, participando en ellos especialistas en distintas disciplinas que contribuyan al planteo y solución del problema en forma integral. Cabe señalar que existen antecedentes de este tipo, tanto en el país como en el exterior, habiéndose obtenido resultados satisfactorios.

BIBLIOGRAFIA

- Ayers J. C., Turner H. J.- U. S. Naval Inst., II (9): 118-164, 1952.
- Bastida R.- Compte Rendu 2nd. Int. Congr. Mar. Corrosion and Fouling (Athens, Greece): 557-562, 1968.
- Bastida R.- Rev. Mus. Arg. Ciencias Nat. B. Rivadavia, Hidrobiol., 3 (2): 203-285, 1971a.
- Bastida R.- Corrosión y Protección (España), 2 (1): 21-37, 1971b.
- Bastida R.- Proc. 3rd. Int. Congr. Mar. Corrosion and Fouling (Gaythersburg, Maryland): 1-17, 1972.
- Bastida R.- Com. de la Reunión sobre Ciencia y Tecnología del Mar, CIC, 1977.
- Bastida R., Adabbo H.- LEMIT-ANALES, 3-1975: 3-39.
- Bastida R., Adabbo H., Rascio V.- Corrosion Marine-Fouling, 1/76: 5-17, 1976.
- Bastida R., Capezzani D., Torti M. R.- Marine Biology, 10: 297-307, 1971.
- Bastida R., Caprari J. J., Rascio V.- Actas IV Congr. Lat. Zool., Caracas, Venezuela, 1969.
- Bastida R., L'Hoste S.- LEMIT-ANALES, 3-1976: 160-203.
- Bastida R., L'Hoste S., Spivak E., Adabbo H.- LEMIT-ANALES, 3-1974: 169-195.
- Bastida R., Spivak E., L'Hoste S., Adabbo H.- LEMIT-ANALES, 3-1974: 97-165.
- Bastida R., Torti M. R.- Physis, 21 (82): 39-50, 1972a.
- Bastida R., Torti M. R.- Physis, 21 (82): 143-153, 1972b.
- Bastida R., Torti M. R.- LEMIT-ANALES, 3-1971: 45-75.
- Bastida R., Trivi de Mandri M. E., Lichtschein de Bastida V., Stupak M. E.- CIDEPINT-ANALES: 119-199, 1977.
- Crisp D. J.- 5th. Symposium of the British Ecological Society, 99-117, 1965.
- De Palma J. R.- Unpubl. manuscript IMR N° 0-57-63. U.S. Naval Ocean. Office, 1963.
- De Palma J. R.- Compte Rendu 2nd. Int. Congr. Mar. Corrosion and Fouling. (Athens, Greece): 595-600, 1968.

- Dolgopol'skaya M. A.- Trudy Sevastopol. Biol. Stan., 12: 192-208, 1959.
- Gudger E. W.- Ann. Mag. Nat. Hist., ser. 9, 2: 271-307, 1918.
- Hessler R. R., Sanders H. L.- Deep-Sea Res., 14 (1): 65-78, 1967.
- Hutchins L. W.- U.S. Naval Inst., II, 10: 165-207, 1952.
- Laidlaw F. B.- U.S. Naval Inst., III, 11: 211-223, 1852.
- Muraoka J. S.- TR-428, U.S. Naval Civil Eng. Lab., 1966.
- Muraoka J. S.- TR-525, Naval Civil Eng. Lab., 1967.
- Olivier S., Paternoster I., Bastida R.- Bol. Inst. Biol. Mar., 10: 1-74, 1966.
- Rascio V. J., Bastida R.- Corrosión y Protección (España), 4 (3): 19-27, 1973.
- Rascio V. J., Bastida R., Caprari J. J.- Peintures, Pigments, Vernis (Francia), 45 (11): 724, 1969.
- Redfield A. C., Deevy E. S. (Jr.)- U.S. Naval Inst., II, 3: 37-41, 1952.
- Sanders H. L., Hessler R. R.- Science, 163: 1419-1424, 1969.
- Scheltema R.- 4th. European Marine Biology Symposium. Cambridge Univ. Press, 1971.
- Scheltema R.- Barobiology and the Experimental Biology of the Deep-Sea. Univ. N. Carolina, Chapel Hill, 1972.
- Woods Hole Oceanographic Institution.- Marine Fouling and its Prevention, U.S. Naval Inst., Annapolis, Maryland, 388 pp., 1952.

ESTUDIO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES
SOBRE CARENAS DE BARCOS

II. FORMULACIONES OLEORESINOSAS CON MEDIANO Y
BAJO CONTENIDO DE TOXICO*

Dr. Vicente J. D. Rascio**

Ing.Quím. Carlos A. Giúdice***

Ing.Quím. Juan C. Benítez

Tco.Quím. Mario Presta

- * CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (LEMIT-CONICET-CIC). Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes del Centro y con subsidio del SENID (Servicio Naval de Investigación y Desarrollo) Programa ECOMAR I.
- ** Director del CIDEPINT y Jefe del Departamento Pinturas y Corrosión del LEMIT; Miembro del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM) y del Comité Argentino de Ingeniería de los Recursos Oceánicos (CAIRO).
- *** Responsable del Area Estudios en Planta Piloto.

INTRODUCCION

Los elevados costos de preparación de superficies, aplicación de pinturas y alquiler de diques secos, así como el permanente aumento de tonelaje de las flotas de los diferentes países, obliga a formular pinturas antiincrustantes que tengan la máxima eficacia y la mayor vida útil posible. Además, una carena limpia significa menor resistencia hidrodinámica durante la navegación y en consecuencia una importante economía de combustible.

Todo lo relativo a técnicas de limpieza de superficies, métodos de pintado y protección anticorrosiva ha tenido, en los últimos años, un mayor desarrollo tecnológico que los aspectos vinculados a formulaciones antiincrustantes.

Por su forma de acción, la pintura antiincrustante es la variable de menor confiabilidad dentro de un esquema protector para cascos. En primer término, por la complejidad de su composición, resulta sumamente difícil realizar un adecuado control de calidad en el laboratorio, siendo la exposición de paneles pintados en balsas experimentales el procedimiento más adecuado para predecir su comportamiento en servicio. Este método tiene el inconveniente del tiempo que se requiere para poder emitir juicio sobre la bioactividad de un producto. Además, las condiciones permanentemente cambiantes del medio marino (variaciones de pH, diversidad de los organismos presentes, modificaciones en los ciclos de fijación) pueden llegar a alterar los resultados previstos por el formulador, lo que hace aún más complejo el problema.

Además de lo expuesto precedentemente, la diferente forma de los cascos y velocidad de las embarcaciones puede influir sobre la rapidez de disolución de la película de pintura antiincrustante y de esa manera un mismo producto puede proporcionar resultados diferentes si cambian las características de las superficies sobre las que han sido aplicadas y fundamentalmente el flujo del agua de mar sobre ellas.

Las posibilidades de desarrollo de nuevas formulaciones deben compatibilizarse además con las reglamentaciones de los diferentes países en lo que hace al empleo de sustancias tóxicas en estas pinturas y a las restricciones cada vez mayores relativas al uso de determinados disolventes que se consideran agresivos para el ser humano, tanto en la etapa de fabricación como durante la aplicación.

No debe dejarse de considerar la posibilidad de incrementar el tiempo de acción de las pinturas antiincrustantes por la aplicación de técnicas de limpieza de superficies bajo agua. Dichos métodos pueden ser empleados para lograr la reactivación de la pelí-

cula tóxica, eliminando restos de matriz o productos de reacción de la pintura con el medio, que bloquean la acción de la misma frente a los organismos de "fouling".

VARIABLES ESTUDIADAS

Las experiencias con pinturas antiincrustantes efectuadas con anterioridad sobre cascos de embarcaciones de la Armada (1) proporcionaron resultados similares tanto con formulaciones de alto como de mediano contenido de tóxico (50 y 30 % en peso sobre la pintura, respectivamente), habiéndose logrado protección efectiva durante períodos de 18 a 24 meses. Esas mismas experiencias indicaron también que cuando se utilizaba una elevada proporción de óxido cuproso el empleo de tóxicos de refuerzo (tales como óxido de cinc o arseniato mercurioso) no influya significativamente sobre el grado de fijación, ya que el óxido cuproso proporcionaba un adecuado control del fouling. Esto es importante consignarlo pues si bien teóricamente la bioactividad de pinturas con tóxico de refuerzo debe ser mayor, el uso de los mismos aumenta el costo de la pintura y puede no ser necesario para las condiciones ambientales existentes en la zona experimental y para los períodos de ensayo considerados.

Teniendo en cuenta los resultados mencionados se programaron dos nuevas series de experiencias con el objeto de lograr mayor información sobre la importancia que tiene el contenido total de tóxico fundamental en la película, acerca de cómo actúa la relación tóxico/extendedor sobre el control de la fijación y sobre la influencia de la solubilidad del vehículo (relación colofonia/plastificante).

Simultáneamente con las mencionadas se consideraron también varias de aplicación y de ensayo, empleando embarcaciones de diferente tipo y de distintas condiciones operativas.

1. VARIABLES DE COMPOSICION

Contenido de tóxico (tablas I y II)

La diagramación experimental incluyó dos series de pinturas. En la primera se consideraron productos elaborados con tres nive-

T A B L A I

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES EXPERIMENTADAS (g/100 g)

Primera serie de experiencias *

Pintura...	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Oxido cuproso.....	46,0	27,0	14,0	46,0	27,0	14,0	46,0	27,0	14,0	46,0	27,0	14,0
Carbonato de calcio...	-	19,0	32,0	-	19,0	32,0	-	19,0	32,0	-	19,0	32,0
Aditivos.....	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Vehfculo (sólidos)....	27,3	27,3	27,3	25,0	25,0	25,0	27,0	27,0	27,0	27,1	27,1	27,1
Disolventes y diluyentes.....	22,7	22,7	22,7	25,0	25,0	25,0	23,0	23,0	23,0	22,9	22,9	22,9

* Destructor ARA "Comandante Irigoyen", Portaaviones ARA "25 de Mayo" y Remolcador ARA "Chulupí".

les de óxido cuproso (46, 27 y 14 por ciento sobre la pintura) de los cuales el primero puede ser considerado como de alto contenido de tóxico, el segundo de medio y el tercero de bajo. No se emplearon en este caso tóxicos de refuerzo.

En la segunda serie se incluyeron muestras con medio, bajo y muy bajo contenido de óxido cuproso, llegándose a formular dos de ellas con 7,5 y 6,5 por ciento (pinturas 33 y 37, respectivamente). En todas las formulaciones se empleó también óxido de cinc y en cuatro de las muestras arseniato mercurioso (pinturas 35 a 38).

Relación tóxico/extendedor

El comportamiento satisfactorio observado para el carbonato de calcio tanto en experiencias en balsa realizadas anteriormente (2, 3) como así también en los mencionados ensayos en barcos fue el factor decisivo para insistir con la misma sustancia en la presente etapa. Cada grupo de muestras incluye cantidades crecientes de tiza, habiéndose preparado también dos muestras con ferrite rojo (óxido férrico, pinturas 34 y 38) a fin de examinar comparativamente su comportamiento con el del extendedor anteriormente mencionado.

Relación colofonia/plastificante

El ajuste de las solubilidades, que influye sobre el "leaching rate" de los tóxicos y en consecuencia sobre la vida útil del producto, se realizó incorporando diferentes proporciones de plastificante al vehículo elaborado a base de colofonia (tipo Rosin WW). En la primera de las dos series estudiadas (pinturas 11 a 22, tabla I) se emplearon vehículos capaces de proporcionar películas de pintura de cuatro solubilidades diferentes. La menor solubilidad corresponde a las muestras 11 a 13 y la mayor a las pinturas 20 a 22. Las formulaciones 14 a 16 y 17 a 19 poseen valores diferentes entre sí e intermedios entre los citados anteriormente.

2. VARIABLES DE ENSAYO

Número de manos o espesor de película

Se trabajó con una metodología similar a la empleada anteriormente (1) a fin de evaluar la influencia del espesor de la película. Por ese motivo, en cada una de las dos manos se reforzó la parte superior de los paneles con otra aplicación a rodillo antes del secado de la pintura. La segunda mano se aplicó luego de 24 horas de secado y la botadura se produjo 24 horas después de finali-

T A B L A II

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES EXPERIMENTADAS (g/100 g)

Segunda serie de experiencias *

Pintura.....	31	32	33	34	35	36	37	38
Oxido cuproso.....	24,9	15,1	7,5	25,0	23,2	13,5	6,5	23,5
Oxido de cinc.....	2,5	1,5	0,8	2,5	2,3	1,5	0,8	2,3
Arseniato mercurioso.....	-	-	-	-	1,7	1,0	0,6	1,7
Carbonato de calcio.....	25,9	36,1	45,0	-	25,4	37,3	45,3	-
Oxido férrico.....	-	-	-	26,0	-	-	-	26,0
Aditivos.....	1,2	1,6	1,2	1,0	1,9	1,2	1,2	1,0
Vehículo (sólidos).....	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7
Disolventes y diluyentes..	22,8	23,0	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8

* Destruidores ARA "Rosales" y ARA "Piedrabuena".

zada la operación de pintado, con excepción del Aviso ARA "Comandante Irigoyen" donde por razones ajenas a la experiencia transcurrieron siete días antes de que la embarcación fuera puesta en servicio.

Empleando operadores expertos se logró una aplicación uniforme, de 80-100 micrones para las dos manos consideradas.

Si bien normalmente en los diques de carena de Puerto Belgrano la aplicación de las pinturas se hace a soplete, en el caso de nuestras experiencias se prefirió el rodillo por el reducido tamaño de los paneles y por las mejores posibilidades de delimitar adecuadamente cada zona pintada.

Embarcaciones empleadas y zona de aplicación de las pinturas

En la *primera serie de experiencias* se emplearon tres barcos de características operativas completamente diferentes:

a) Un *remolcador* (ARA "Chulupí") el cual navegó en forma prácticamente permanente y a baja velocidad durante todo el período en la zona experimental (Puerto Belgrano); debido a las reducidas dimensiones de su casco las doce pinturas de la primera serie experimental se aplicaron cubriendo totalmente la superficie de la carena (6 en el costado babor y 6 en estribor), como puede observarse en las figuras 1 y 5. Los paneles, de 3 metros de largo por 2 metros de altura, comprendieron desde la línea de flotación hasta la quilla.

b) Un *aviso* (ARA "Comandante Irigoyen"), de características operativas variadas, ya que navegó durante un período prolongado en el Atlántico Sud, estuvo fondeado durante el verano en el Puerto de Mar del Plata (zona de alta agresividad en lo que a fouling se refiere) y finalmente permaneció 45 días en el Puerto de Buenos Aires (de elevada contaminación) antes de su entrada a dique de carena. Se aplicaron las pinturas en ambos costados y en orden inverso. La zona pintada (paneles de 2 por 3,50 metros) se extendió desde la línea de flotación hasta 0,50 m por debajo de las aletas antirrolido, incluido el pintado de éstas. Las pinturas, como puede observarse en la figura 2, cubren una importante superficie de la carena.

c) Un *portaaviones* (ARA "25 de Mayo") con menores períodos de navegación y mayor tiempo de estadía en puerto con respecto a los anteriores. En razón de la mayor eslora de esta embarcación los paneles quedaron ubicados en la zona que va del centro de la embarcación hacia popa y también ordenados inversamente en ambos costados. Estos paneles son de 3 metros de ancho por 3,50 m de altura y van desde la línea de flotación hasta 1 metro por encima de la aleta antirrolido. La disposición de estos paneles puede apreciarse en la figura 3.

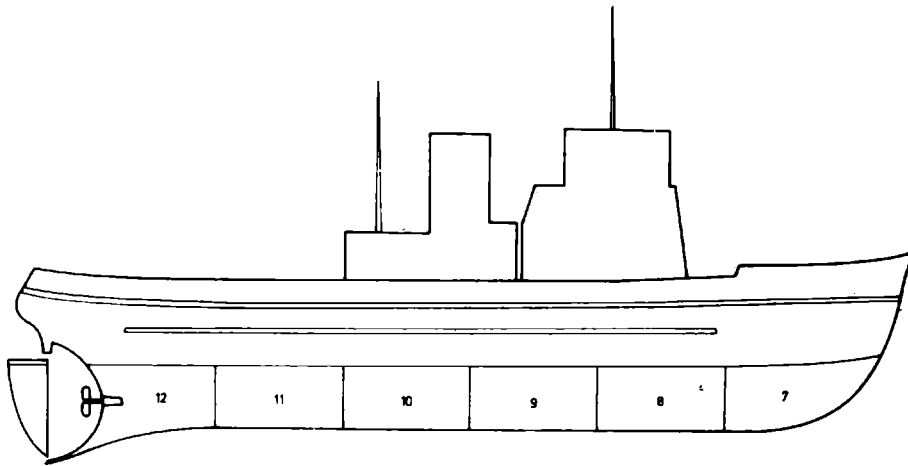


Figura 1.- Distribución de los paneles en el costado estribor del remolcador ARA "Chulupí" (pinturas 17 a 22, primera serie)

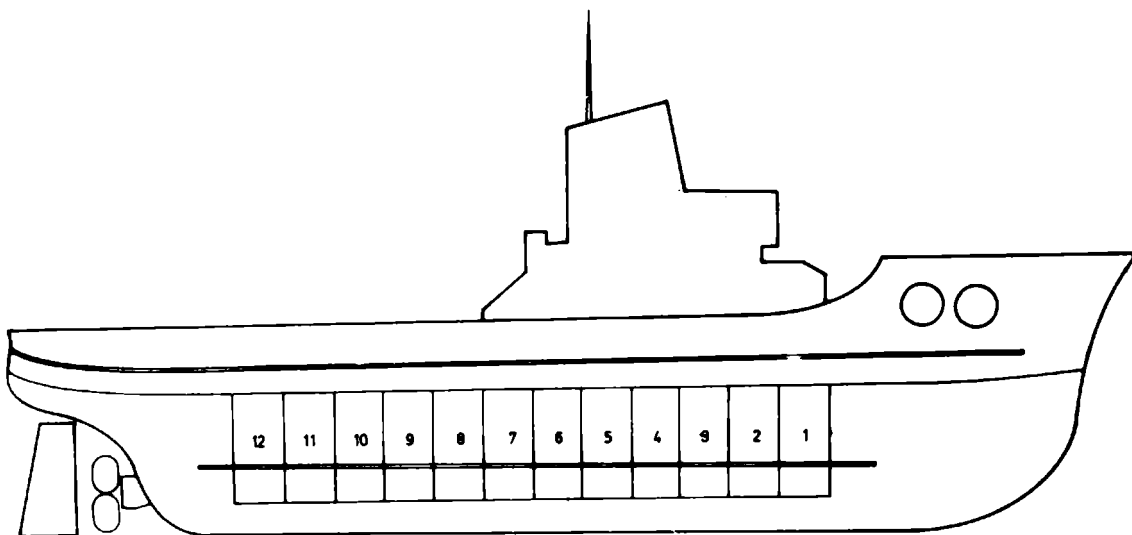


Figura 2.- Paneles correspondientes a la experiencia en el aviso ARA "Comandante Irigoyen" (estribor)

En la *segunda serie de experiencias* los dos destructores utilizados (ARA "Rosales" y ARA "Piedrabuena") son prácticamente similares en cuanto a sus características y operatividad. Las pinturas también se aplicaron en orden inverso (figura 4) en ambos costados (dimensiones de cada panel, 3 por 3 metros, aproximadamente). En el caso del destructor ARA "Rosales" la zona pintada está desplazada hacia la proa mientras que en el caso del ARA "Piedrabuena" quedó ubicada en la parte central del casco. Esto se debió exclusivamente al mejor estado de la superficie en dichos lugares.

La variable relacionada con las condiciones operativas de las embarcaciones pudo así ser examinada exhaustivamente en el conjunto de las cinco naves involucradas en estas experiencias.

Finalmente, se hace necesario mencionar que las pinturas 11 a 22 (primera serie) fueron aplicadas en paneles ordenados de 1 a 12 (figuras 1 a 3) y que las pinturas 31 a 38 (segunda serie) se ensayaron en paneles numerados de 1 a 8 (figura 4).

Períodos experimentales

En razón de que los ensayos se realizan en los barcos que se encuentran disponibles y en el momento en que la Armada determina su entrada a dique, las experiencias se iniciaron en diferentes fechas y tuvieron distinta duración. Este aspecto es totalmente ajeno a la planificación que realiza el grupo de investigación.

Los períodos mencionados oscilaron entre 11 meses (en uno de los destructores) y 18 meses (en el remolcador y portaaviones). En el ARA "Chulupí" pudieron realizarse dos observaciones, a los 11 y a los 18 meses. Esta última es la única que correspondió a una experiencia comprendiendo dos períodos de fouling, uno al principio y otro al final del ensayo, como se indica en la tabla III, por lo que de esa manera aumentaron las exigencias a cumplir por las pinturas. Debe recordarse que en los puertos de la costa de la Provincia de Buenos Aires donde se realizan estas experiencias (Mar del Plata y Puerto Belgrano) la acción de los organismos incrustantes es estacional, resultando muy intensa entre diciembre y marzo (verano) y menor durante el resto del año (4, 5, 6, 7).

FORMULACION DE LAS PINTURAS

Se prepararon 12 muestras para la primera serie experimental y 8 para la segunda (tablas I y II, respectivamente).

En la primera de las series mencionadas se incluyeron tres pinturas en cada uno de los grupos: la primera de ellas es de referencia y está formulada exclusivamente con óxido cuproso (alta

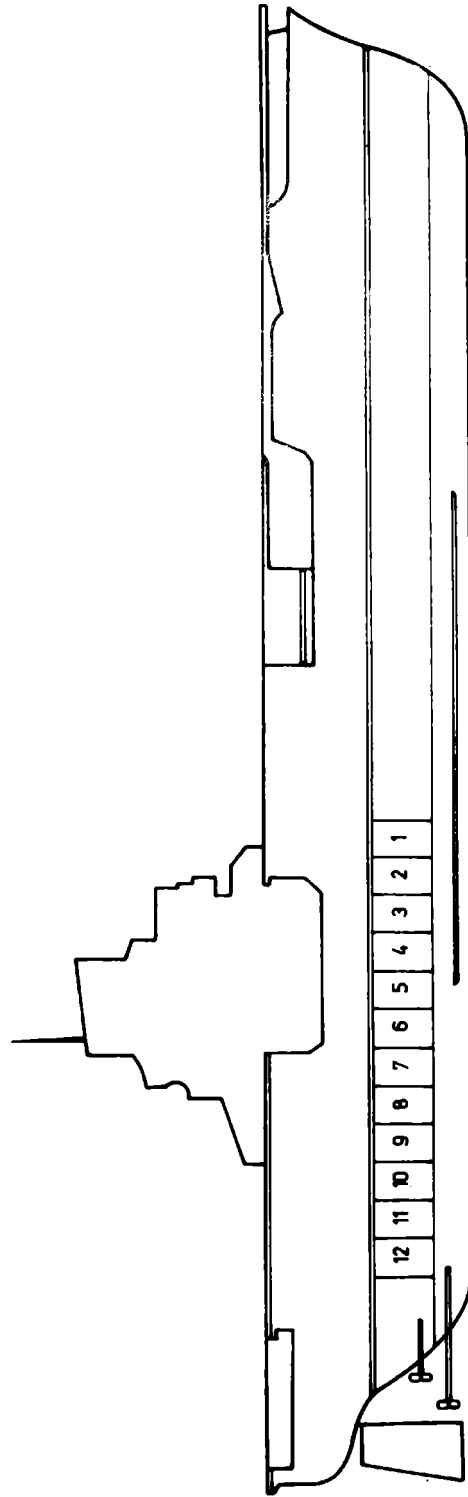


Figura 3.- Ubicación de los paneles en la experiencia realizada en el porta-aviones ARA "25 de Mayo" (estribor)

concentración de tóxico); en las otras dos el contenido de tóxico se reduce (27 y 14 por ciento, respectivamente), reemplazándose el óxido cuproso por extendedor. Cada grupo de tres pinturas proporciona una película con diferente "leaching rate" de óxido cuproso.

En la segunda serie se prepararon dos grupos de tres pinturas cada uno (muestras 31 a 33 y 35 a 37, respectivamente). En cada uno de ellos el contenido de óxido cuproso de las diferentes muestras es decreciente. En todos los casos se empleó óxido de cinc y en las muestras mencionadas en segundo término arseniato mercurioso. Se experimentaron dos solubilidades de vehículo, siendo mayor la de las pinturas que contienen el mencionado compuesto de mercurio.

Dos de las muestras (pinturas 34 y 38) se prepararon utilizando óxido férrico (ferrite rojo) en lugar de tiza, a fin de comparar su comportamiento con el de las formulaciones con este extendedor.

Se emplearon aditivos adecuados para ajustar el tiempo de secado, la estabilidad en el envase y para obtener una película de bajo brillo.

En todos los casos el vehículo se preparó por disolución de la colofonia en disolventes adecuados, incorporándose luego el plastificante. Para la dispersión de los pigmentos se utilizó un molino a bolas de porcelana.

Para el conjunto de los pigmentos constituyentes de la carga del molino se fijó un tiempo de molienda de 24 horas, con excepción del óxido cuproso, que se incorporó sólo durante el tiempo estrictamente indispensable para lograr su adecuada dispersión.

Se trabajó en escala de planta piloto empleándose para la preparación del vehículo un reactor tanque agitado de 33 litros (8) y en el caso de los molinos a bolas, ollas de 28 litros. En estas últimas, el volumen de bolas, el de la carga y el volumen total de la jarra se mantuvieron constantes a fin de descartar esta variable en relación con su influencia sobre el comportamiento en servicio de las pinturas.

Es importante mencionar que las materias primas utilizadas fueron proporcionadas por la industria nacional, ya que las mismas reúnen las características y propiedades necesarias para la elaboración de pinturas antiincrustantes de alta calidad.

RESULTADOS OBTENIDOS

Muchas de las formulaciones empleadas en el diseño experi-

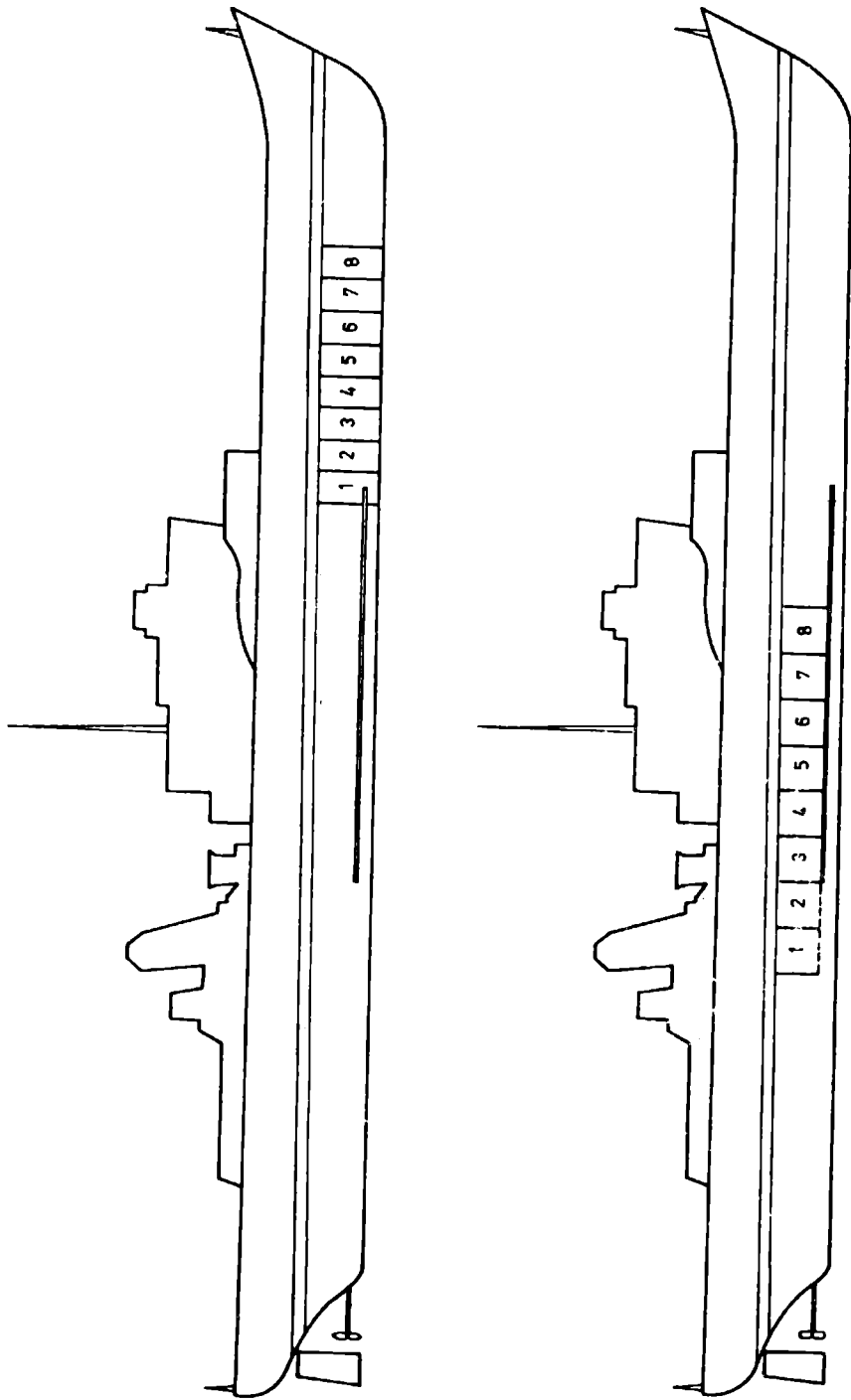


Figura 4.- Distribución de los paneles correspondientes a las pinturas de la segunda serie de experiencias, destructores ARA "Rosales" y ARA "Piedrabuena"

T A B L A IIIPERIODOS DE INMERSION DE LAS DIFERENTES EXPERIENCIAS

	Fecha de iniciación	Fecha de finalización	Período de inmersión
Remolcador ARA "Chulupí", primera observación.....	octubre 1976	setiembre 1977	11 meses *
Remolcador ARA "Chulupí", segunda observación.....	octubre 1976	abril 1978	18 meses **
Aviso ARA "Comandante Irigoyen" ..	marzo 1977	mayo 1978	14 meses *
Portaaviones ARA "25 de Mayo"	marzo 1977	setiembre 1978	18 meses *
Destructor ARA "Rosales"	junio 1977	abril 1978	11 meses *
Destructor ARA "Piedrabuena"	julio 1977	octubre 1978	16 meses *

* 1 período de fouling.

** 2 períodos de fouling.

mental aplicado en este trabajo fueron ensayadas previamente en las balsas de Mar del Plata y de Puerto Belgrano.

Las experiencias en balsa se realizan siempre sobre paneles cuidadosamente elegidos (normalmente de acero doble decapado, arenados antes de proceder a su pintado) y las pinturas se aplican tomando el máximo de precauciones a fin de lograr espesores uniformes y secado adecuado. En las experiencias sobre cascos de barcos, en cambio, se trabaja sobre superficies irregulares, de mayor rugosidad, la aplicación no ofrece las mismas garantías que la de laboratorio en cuanto a uniformidad y no siempre las condiciones ambientales son las más adecuadas.

Pese a lo expuesto, no se han observado hasta el presente diferencias significativas en cuanto al comportamiento de las pinturas antiincrustantes.

Tampoco parece tener una influencia importante la diferente duración de los períodos de ensayo (tabla III) ni las distintas características operativas o itinerarios de las embarcaciones elegidas, si bien se ha tratado, por lo menos en esta etapa de las experiencias, que éstas no difieran significativamente entre sí.

Examinaremos a continuación en detalle los aspectos más importantes en relación con los resultados logrados.

a) Organismos de "fouling" identificados

La zona de Puerto Belgrano (latitud 38°54' S; longitud 62°06' W) está ubicada en la ría de Bahía Blanca. En dicho puerto fondean los barcos utilizados en nuestras experiencias y sus características hidrológicas y biológicas han sido estudiadas con anterioridad por Bastida y colaboradores (4, 5, 6, 7).

Se trata de una zona con marcadas corrientes de marea, con una amplitud de 3,6 metros (sicigias) y 2,6 metros (cuadraturas), y reducida turbulencia. La temperatura del agua superficial varía aproximadamente de 10°C en invierno hasta 20-22°C en verano. La salinidad tiene marcadas oscilaciones mensuales (entre 26 y 36 gramos por mil) explicándose los descensos por las abundantes lluvias y los valores elevados por los aportes de sales provenientes de salitrales cercanos a la parte externa de la ría.

El oxígeno disuelto presenta valores semejantes a los del agua de mar normal, lo mismo que el pH, que oscila entre 7,9 y 8,2. Ambos valores indican que la contaminación es baja.

Los estudios mencionados precedentemente permitieron establecer que las comunidades incrustantes de la zona tienen componentes típicos y con alto grado de epibiosis (fijación de unos organismos sobre otros que sirven como sustrato). El ritmo de crecimiento de las especies se acelera en verano, y aparecen eventualmente organismos de otras latitudes, presumiblemente transportados por naves

T A B L A IV

FIJACION DE "FOULING" *

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Pintura.....												
4												
Destructor ARA "C. Irigoyen" (14 meses)												
a) Babor.....	0	0-1	1	0	0	0-1	0	0-1	1	0	0	0
b) Estribor.....	2	2	2	0	0-1	1-2	1	0	1	0	0	0
Portaaviones ARA "25 de Mayo" (18 meses)												
a) Babor.....	0	0	0-1	0	0	0	0	0-1	1	0	0	0
b) Estribor.....	0	0	0	0-1	0-1	0	0	0-1	0	0-1	0	0-1
Remolcador ARA "Chulupf"												
Primera observación (11 meses)												
a) Babor.....	0	0	0	0	0	0-1	-	-	-	-	-	-
b) Estribor.....	-	-	-	-	-	-	0	0	0	0	0	0-1
Remolcador ARA "Chulupf"												
Segunda observación (18 meses)												
a) Babor.....	1	0	1	1	1-2	2	-	-	-	-	-	-
b) Estribor.....	-	-	-	-	-	-	0-1	1	1	0-1	1	2

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

provenientes de ultramar.

Desde el punto de vista de los organismos detectados sobre los paneles pintados en los cascos de las embarcaciones, corresponde mencionar que las Algas están prácticamente ausentes de los mismos, aun en la zona sumergida, inmediatamente por debajo de la línea de flotación. Dentro de las Clorofitas que caracterizan la zona debe mencionarse *Enteromorpha intestinalis* y entre las Rodofitas *Porphyra* sp. Se deduce, en consecuencia, que la fijación de ambas especies es controlada por las pinturas antiincrustantes ensayadas. *Enteromorpha intestinalis* corresponde al grupo de sensibilidad B de la escala del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin, es decir es altamente resistente a los tóxicos.

Celenterados tales como *Plumularia setacea* y *Tubularia* sp., que aparecen frecuentemente en la balsa experimental, no se observaron sobre las superficies pintadas. Solamente Campanulariidae aparece como epibionte de otras especies.

Dentro de los Anélidos se observó sólo la presencia de Serpulidae, pero en forma aislada en unos pocos casos. Esta especie, abundante tanto en Mar del Plata como en la zona, aparece cubriendo ampliamente la superficie de los cascos en todas aquellas áreas recubiertas con la pintura antiincrustante "standard" de la Armada y este hecho se verificó con una intensidad inusitada en el caso del destructor ARA "Piedrabuena".

En el mismo barco la superficie de la carena, con excepción de la zona experimental, apareció cubierta con las dos especies de Cirripedios que caracterizan la zona, *Balanus amphitrite* y *Balanus trigonus*. Estas especies no se encontraron sobre los paneles en ninguna de las cinco embarcaciones incluidas en esta experiencia, lo que es índice de la excelente bioactividad de las pinturas formuladas. Es importante señalar que tanto *Balanus amphitrite* como *B. trigonus* se caracterizan por su elevada resistencia a los tóxicos, correspondiendo al grupo de sensibilidad C de la escala del COIPM.

El grupo de Briozoos es uno de los más abundantemente representados en algunos de los paneles pintados, ya que se han registrado ejemplares de *Bugula neritina*, *Bugula stolonífera*, *Bowerbankia gracilis* y *Bowerbankia* cf. *imbricata*.

Dentro de las Ascidias se identificaron ejemplares aislados de *Ciona intestinalis*, cuya fijación debe atribuirse fundamentalmente a defectos de pintado o a pérdida de pintura por roces o choques, ya que se trata de especies muy poco resistentes a la acción de los tóxicos (grupo de sensibilidad E de la escala citada). Un caso que debe ser mencionado en particular es el del remolcador ARA "Chulupí". Esta embarcación, como ya se indicó, navegó durante todo el período de la experiencia en la zona de Puerto Belgrano, donde la fijación estacional de *Ciona intestinalis* es muy importante. Pudo comprobarse, tanto en la observación realizada a los

T A B L A V

FIJACION DE FOULING *

	31	32	33	34	35	36	37	38
Pintura.....	31	32	33	34	35	36	37	38
Destructor ARA "Rosales"								
a) Babor.....	0	0	0	0	0-1	0-1	0-1	0-1
b) Estribor.....	0	0	0-1	0	0-1	1	1	1
Destructor ARA "Piedrabuena"								
a) Babor.....	0	0-1	1-2	0	0	0-1	0-1	0
b) Estribor.....	0	0-1	1-2	0	0	0-1	0-1	0

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

11 meses como en la observación final (18 meses), que toda la zona de línea de flotación y los sectores correspondientes a los apoyos del casco sobre la "cama" en el dique de carena están abundantemente colonizados por *Ciona intestinalis*.

Las particulares condiciones a que estuvo expuesto el Aviso ARA "Comandante Irigoyen", que como ya se indicó anteriormente estuvo fondeado durante el verano en el Puerto de Mar del Plata (zona más agresiva biológicamente que Puerto Belgrano) y durante el período inmediatamente anterior al carenado en el Puerto de Buenos Aires (agua dulce pero con elevada contaminación) no parecen haber influido sobre el comportamiento de las pinturas de la primera serie experimental, el que no se apartó significativamente de lo observado en las otras embarcaciones, excepto en el caso de las muestras 11, 12 y 13, correspondientes al vehículo de menor solubilidad, que presentaron fijación 2 en el costado estribor. La zona testigo, pintada con la pintura usual de la Armada, presentó abundante fijación.

Todas las especies mencionadas precedentemente, como ocurre normalmente en aguas templadas, se fijan preferentemente en la estación cálida (diciembre a abril) y en particular en los meses de enero y febrero. En el resto del año la colonización es mínima. Este hecho, que está vinculado con la temperatura del agua, ha sido tenido particularmente en cuenta en la evaluación del comportamiento de las pinturas ensayadas, por lo que en las tablas respectivas, además del número de meses de inmersión se han consignado los períodos de fouling intenso comprendidos en el mismo.

Como en trabajos anteriores el juzgamiento del comportamiento de las pinturas se efectuó empleando una *escala de fijación* semejante a la utilizada en los estudios biológicos y en la cuál 0 corresponde al panel sin fijación, 1 a muy poco (raro), 2 a poco (escaso), 3 a regular (frecuente), 4 a mucho (abundante) y 5 al panel totalmente incrustado. En ningún caso se observó fijación mayor de 2, y aún este valor fue la excepción. Los valores mencionados precedentemente corresponderían, en la *escala de eficiencia*, a 100, 80, 60, 40, 20 y 0 % respectivamente. En algunos casos se consiguan valores intermedios tales como 0-1 y 1-2 correspondientes a niveles de eficiencia de la pintura de 90 % y 70 %, respectivamente.

Se fijó el valor 1 (poco o raro) como límite para la aceptación de una pintura desde el punto de vista de la eficiencia antiincrustante.

El estudio de los paneles "in situ" se completó con la toma de fotografías en blanco y negro y en color, lo que ha permitido comparar las calificaciones asignadas a los paneles en cada oportunidad y uniformar así el criterio de evaluación.

Otros métodos de valoración más complejos, tales como la mencionada escala del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin, basada

en la sensibilidad relativa de los organismos de fouling a los venenos, no han sido considerados en este trabajo por su mayor complejidad de aplicación.

b) Influencia de las características operativas de los barcos y de la duración de los ensayos

En la *primera serie de experiencias*, cuyos resultados se indican en la tabla IV, el ensayo de mayor exigencia fue el realizado en el *remolcador ARA "Chulupi"*, ya que si bien el mismo tuvo una duración similar al efectuado en el portaaviones (18 meses), comprendió dos períodos estivales de fouling intenso, por haber tenido lugar entre octubre de 1976 y abril de 1978. Una observación parcial se realizó a los 11 meses de inmersión.

Los resultados de la primera observación (11 meses, 1 período de fouling) fueron particularmente significativos ya que 10 de las muestras ensayadas presentaron fijación 0 (nada) y en dos de las pinturas (muestras 16 y 22) la fijación fue 0-1 (muy poco). Durante ese lapso las dos variables experimentales (concentración de tóxico y solubilidad de la matriz) no manifestaron influencia sobre la fijación.

En la segunda observación en el citado remolcador (18 meses, 2 períodos de fouling) sólo tres de las pinturas (muestras 15, 16 y 22) excedieron el valor 1 (muy poco) de fijación admitido, como ya se ha dicho, como límite máximo para las pinturas antiincrustantes en experimentación.

Dos de las muestras mencionadas en el párrafo anterior (pinturas 16 y 22) ya mostraban mayor fijación que las restantes en la primera observación y son las que corresponden al nivel más bajo de óxido cuproso y a dos solubilidades diferentes. La muestra 15, en cambio, corresponde al nivel intermedio de tóxico (27 %). Muestras con bajo contenido de óxido cuproso (14 %) tales como las pinturas 13 y 19, tuvieron fijación 1 y en consecuencia satisfacen las exigencias experimentales.

Es importante señalar que en general la fijación mencionada sólo se presentó en zonas aisladas del panel, en soldaduras, en las proximidades de bocas de descarga, etc., donde resulta difícil obtener una película uniforme.

En la experiencia efectuada en el *portaaviones ARA "25 de Mayo"* (18 meses), que corresponde a un sólo período de fouling, las muestras llegaron al mismo luego de una inmersión previa de ocho meses.

En el caso de la pintura 19, en dicha embarcación, en el panel del costado babor se observó fijación 1. La misma pintura, en estribor y las restantes muestras presentaron fijación 0 o 0-1 en ambas bandas.

En el caso del aviso ARA "Comandante Irigoyen" la experiencia ofrece una diferencia significativa, que ya fue mencionada anteriormente. En esta oportunidad, la inmersión de la embarcación se realizó 7 días después de aplicada la última mano de pintura antiincrustante. Esta circunstancia ha podido influir sobre el modo de acción de la pintura y fundamentalmente aumentando la solubilidad de la película, ya que al prolongar el tiempo de secado y la exposición al aire se favorece la oxidación de la colofonia.

Esta experiencia tuvo 14 meses de duración y además, a lo mencionado precedentemente, se sumó el hecho de que la citada embarcación se apartó de las restantes en lo relativo a itinerario y lugares de fondeo.

Considerando lo expuesto precedentemente aparecería como lógica la mayor fijación que se observa en las muestras 11, 12 y 13, que corresponden al vehículo de menor solubilidad, aunque la anomalía está dada por el hecho de que en el costado babor no excede de 1 (crece con la disminución del contenido de tóxico) mientras que es mayor (fijación 2) en estribor.

Las restantes pinturas de esta serie tienen comportamiento prácticamente similar, aunque debe remarcarse que las muestras 20, 21 y 22 (máxima solubilidad de matriz) tienen en todos los casos (babor y estribor) y para todas las concentraciones de tóxico, fijación 0 (nada).

En la segunda serie de experiencias se incluyen las aplicaciones realizadas sobre los destructores ARA "Rosales" y ARA "Piedrabuena", de características operativas similares. En estas experiencias se incluyeron pinturas con menor contenido de tóxico que las ensayadas con anterioridad y además dos muestras fueron formuladas empleando como inerte óxido férrico en lugar de carbonato de calcio.

La duración de estos dos ensayos fue respectivamente de 11 y 16 meses, con un solo período de fouling durante los mismos. En este caso particular existe la posibilidad de ampliar la información experimental lograda pues ambas naves continúan en servicio.

En el destructor ARA "Rosales" el mejor comportamiento correspondió a las muestras formuladas exclusivamente con óxido cuproso como tóxico y con el vehículo de menor solubilidad. En los paneles correspondientes a estas pinturas prácticamente no se observaron diferencias entre ambos costados del buque. Los mismos materiales, aplicados en el casco del destructor ARA "Piedrabuena" y observados luego de 16 meses de inmersión mostraron fijación creciente al disminuir el contenido de óxido cuproso: fijación 0 para 24,9 % de tóxico, 0-1 para 15,1 % y 1-2 para 7,5 %.

En todos los casos en que se utilizó arseniato mercurioso como tóxico de refuerzo, las diferencias de bioactividad no resultaron significativas, variando la fijación entre 0 y 1.

Las pinturas en las que se empleó óxido férrico como inerte resultaron de buen comportamiento en ambos destructores, dentro de los lapsos experimentales considerados.

c) Influencia de las variables de composición

El contenido de tóxico fundamental (óxido cuproso) varía ampliamente en las veinte muestras estudiadas.

En las pinturas de la primera serie experimental, donde el nivel de óxido cuproso es de 46, 27 y 14 por ciento sobre la pintura, se observa que la fijación tiende a aumentar cuando disminuye el contenido de sustancia tóxica, aunque ello no se registra de manera uniforme en todas las embarcaciones.

Ocurre tal fenómeno en las muestras 11, 12 y 13 (Irigoyen, costado babor), 14, 15 y 16 (Irigoyen, ambas bandas y Chulupí, babor), 17, 18 y 19 (Irigoyen, costado babor, portaaviones, babor y Chulupí, estribor) y finalmente en el caso de las muestras 20, 21 y 22 en el Chulupí, estribor.

En la segunda serie experimental esa tendencia se observa en las pinturas 31, 32 y 33 en ambos costados del destructor ARA "Piedrabuena" y en las muestras 35, 36 y 37 en ambos barcos.

Lo que antecede está indicando que es posible formular pinturas antiincrustantes con bajo contenido de óxido cuproso y que los mismos resulten eficientes, pero el grado de confiabilidad en los resultados a obtener será menor. También disminuirá, evidentemente, la vida útil total de las pinturas.

Es importante, sin embargo, hacer notar que la clasificación que se presenta en las tablas IV y V se ha realizado con la máxima rigurosidad, buscando fundamentalmente diferenciar el comportamiento de las distintas formulaciones. En la práctica, en general, el aspecto que presentaban los cascos al finalizar las experiencias, era muy satisfactorio. Los resultados logrados superaron además los obtenidos con las pinturas antiincrustantes comerciales que ordinariamente emplea la Armada.

En lo relativo al empleo de tóxicos de refuerzo, el conjunto de los resultados de la segunda serie experimental, donde en la totalidad de las muestras se emplea óxido de cinc y en algunas formulaciones arseniato mercurioso, no difiere significativamente de los de la primera serie, donde se utilizó sólo óxido cuproso y carbonato de calcio, este último como extendedor.

Únicamente puede hacerse notar el hecho de que la muestra 37 (6,5 % de óxido cuproso, 0,8 % de óxido de cinc y 0,6 % de arseniato mercurioso) presenta menor fijación en el destructor ARA "Piedrabuena" que la muestra 33 (con 7,5 % de óxido cuproso). Sin embargo dichas pinturas se comportan de manera prácticamente similar en el destructor ARA "Rosales".

En lo relativo a la *influencia de la solubilidad de la matriz* (factor este que como ya se indicó se regula ajustando el contenido de plastificante en las formulaciones) no se han podido constatar en esta experiencia diferencias significativas de comportamiento entre las muestras correspondientes.

En la primera serie sólo puede relacionarse con dicha variable uno de los resultados obtenidos en el aviso ARA "Comandante Irigoyen", donde las tres muestras correspondientes al vehículo de menor solubilidad muestran mayor fijación de incrustaciones que el resto (pinturas 11, 12 y 13, tabla IV) y donde además, para las mismas muestras, aparecen significativas diferencias de fijación entre ambos costados del buque.

En todos los demás casos se han obtenido resultados satisfactorios, con mínima fijación, para las distintas solubilidades experimentadas.

CONSIDERACIONES FINALES

1. Se han desarrollado pinturas antiincrustantes de alta bioactividad empleando como tóxico fundamental óxido cuproso, dispersado en un vehículo de tipo oleorresinoso. En experiencias realizadas en cascos de embarcaciones de la Armada Argentina se ha obtenido buen control de la fijación de fouling durante lapsos que oscilan entre 11 y 18 meses. Considerando resultados previos, puede inferirse que la acción tóxica de estos productos podría extenderse hasta dos años, en aguas templadas.

2. El óxido cuproso resulta suficiente, en períodos como los mencionados, para controlar la fijación de organismos de alta agresividad y resistencia a los tóxicos, tales como *Enteromorpha intestinalis*, *Balanus amphitrite*, *Balanus trigonus*, etc., existentes en la zona de Puerto Belgrano.

3. El empleo de arseniato mercurioso y de óxido de cinc como tóxicos de refuerzo, que aumentan el costo de las pinturas, no ha introducido modificaciones significativas de comportamiento en las mencionadas condiciones experimentales. Sin embargo, de acuerdo con lo observado en algunos de los cascos y con los resultados de experiencias en balsa realizadas con anterioridad, podrían influir sobre el tiempo total de efectividad de la pintura antiincrustante. El uso de tóxico de refuerzo parece tener mayor significación en el caso de formulaciones con bajo contenido de óxido cuproso.

4. Se debe lograr un correcto ajuste de la solubilidad de la matriz en agua de mar, ya que esto es lo que permite la puesta en libertad de los tóxicos y el mantenimiento de un "leaching rate" a-

decuado.

5. Los resultados logrados superan los obtenidos por la Armada en las mismas embarcaciones con pinturas antiincrustantes comerciales.

6. Ha quedado demostrada la posibilidad de mantener la carena prácticamente exenta de fouling, lo que es importante para la Armada tanto desde el punto de vista táctico como operativo. Pinturas antiincrustantes eficaces reducen la fricción del casco durante la navegación, con la consiguiente economía de combustible y permiten, además, espaciar los períodos entre carenados. Dichas pinturas pueden fabricarse con materias primas nacionales.

REFERENCIAS

1. Rascio V., Giúdice C. A., Benítez J. C. & Presta M.- Ship's trials of oleoresinous antifouling paints. I. Formulations with high and medium toxicant contents. J. Oil Col. Chem. Ass., 61 (10), 383-389, 1978.
2. Rascio V. & Caprari J. J.- The influence of the use of calcium carbonate (whiting) as extender in soluble antifouling paints based on cuprous oxide. J. Oil Col. Chem. Ass., 57 (12), 407-414, 1974.
3. Rascio V. & Caprari J. J.- New approach to the use of extenders in toxin leachable antifouling paints. J. Coat. Technol., 50 (637), 65-70, 1978.
4. Bastida R. O.- Las incrustaciones biológicas de las costas argentinas. Corrosión y Protección, 2 (1), 21-38, 1971.
5. Bastida R., L'Hoste S. G., Spivak E. y Adabbo H. E.- Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. I. Estudio de la fijación sobre paneles mensuales, período 1971/72. Corrosión y Protección, 8 (8-9), 11-31, 1977.
6. Bastida R., L'Hoste S. G., Spivak E. y Adabbo H. E.- Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. II. Estudio de los procesos de epibiosis registrados sobre paneles mensuales. Corrosión y Protección, 8 (8-9), 33-41, 1977.
7. Bastida R. y Lichtschein V.- Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. III. Estudio de los procesos de epibiosis registrados sobre paneles acumulativos. CIDEPINT-ANALES, 1978, 55-97.
8. Benítez J. C. y Giúdice C. A.- Cálculo de un reactor prototipo para planta piloto de pinturas. CIDEPINT-ANALES, 1978, 157-188.

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.

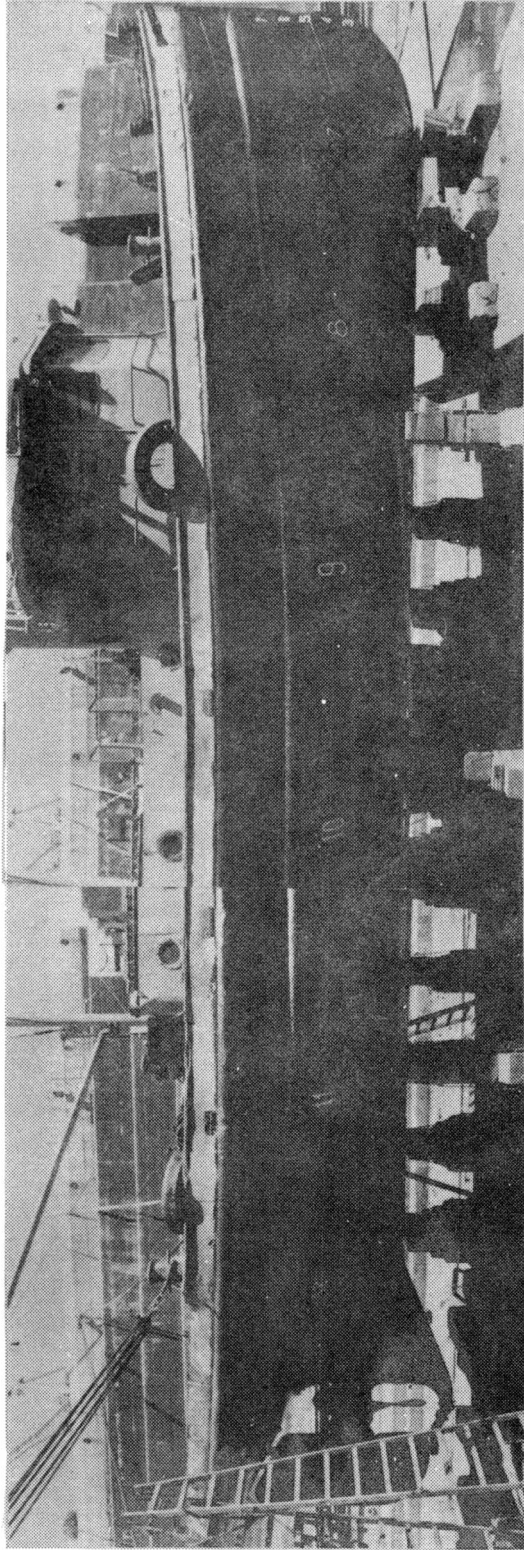


Figura 5.- Paneles pintados en el remolcador ARA "Chulupí"; debido a las pequeñas dimensiones de esta embarcación las pinturas antiincrustantes experimentadas cubren la totalidad de la carena

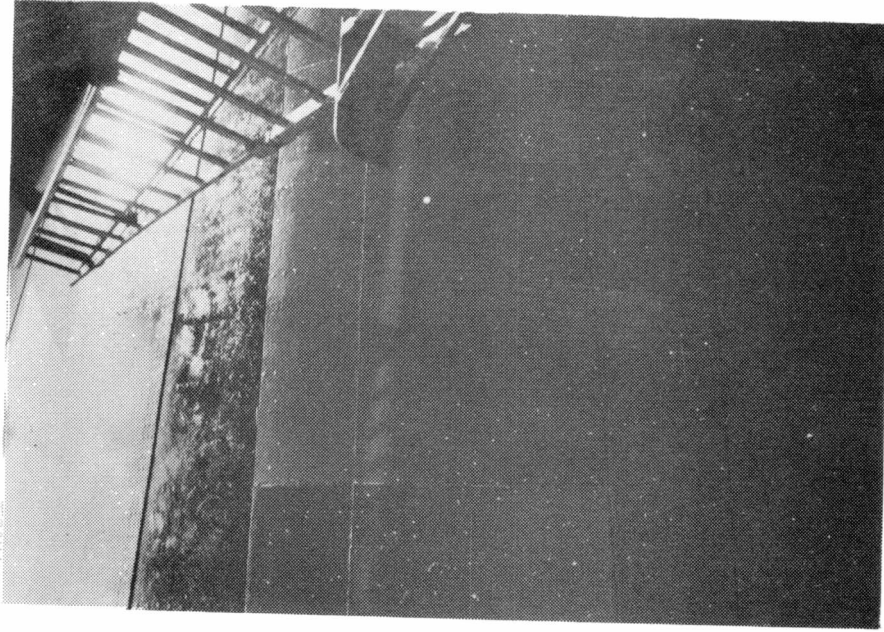


Figura 7.- Detalle de uno de los paneles pintados en el casco del portaaviones

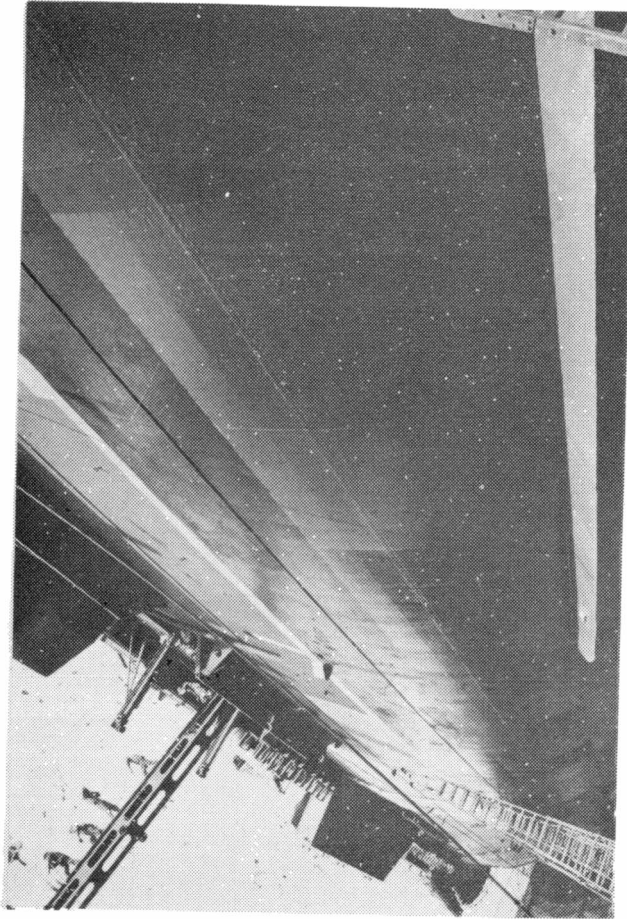


Figura 6.- Vista del costado babor del portaaviones ARA "25 de Mayo" que presenta el aspecto general de los paneles pintados

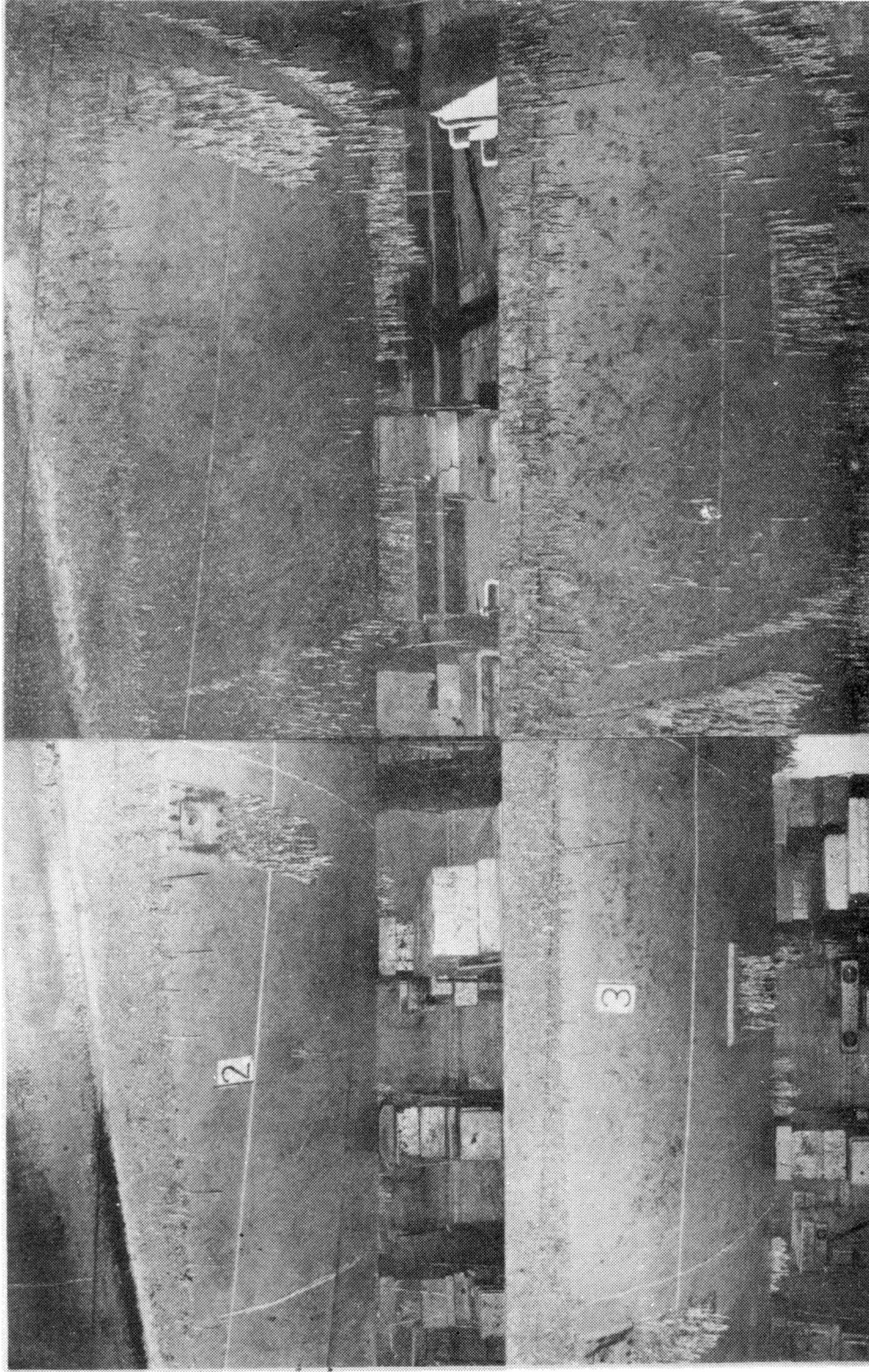


Figura 8.- Paneles correspondientes al Remolcador AKA "Chulupi", donde puede observarse el mejor comportamiento de la pintura 12 (27 % de óxido cuproso) luego de 11 y 18 meses (parte superior) con respecto a la muestra 13, con 14 % de tóxico

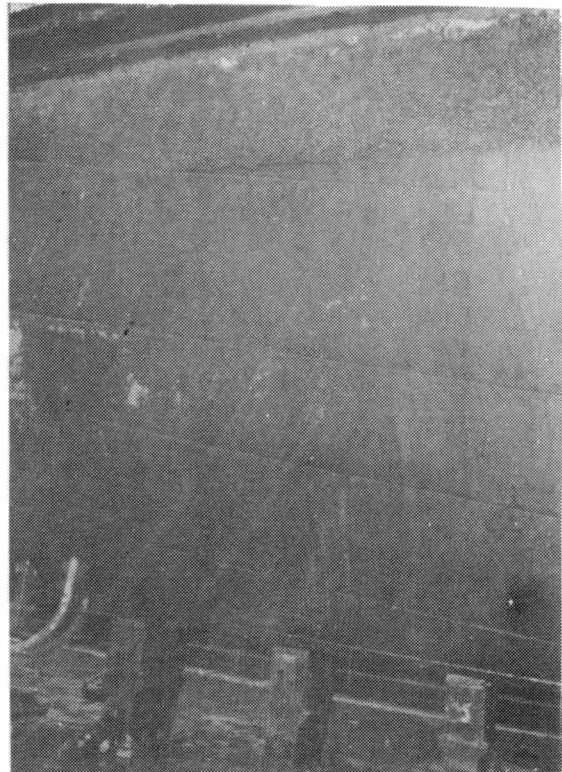
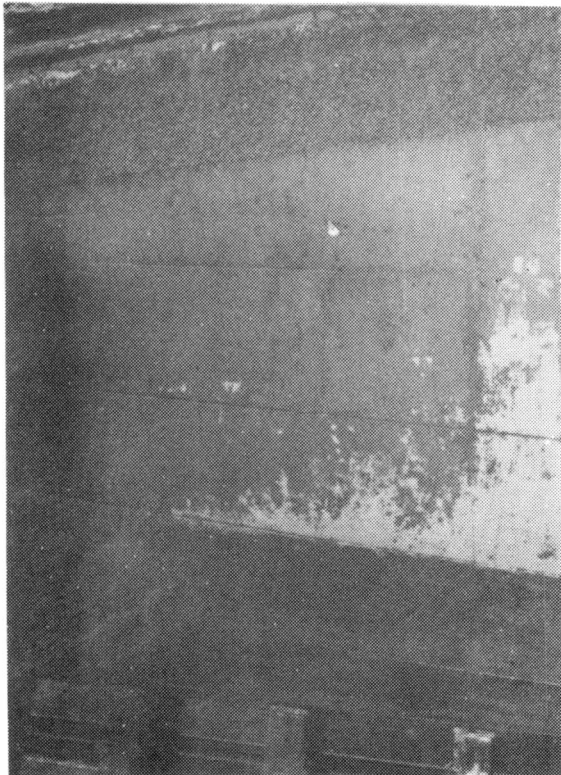
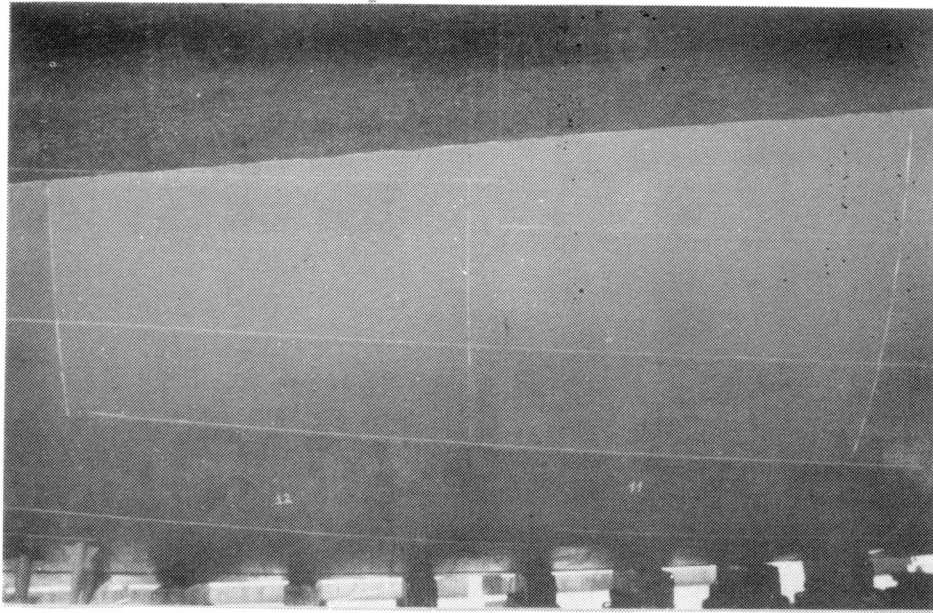


Figura 9.- Aspecto de paneles en el Aviso ARA "Comandante Irigoyen" (pinturas 21 y 22, 27 % y 14 % de óxido cuproso) inmediatamente después de pintados (arriba) y luego de 14 meses (sin incrustaciones)

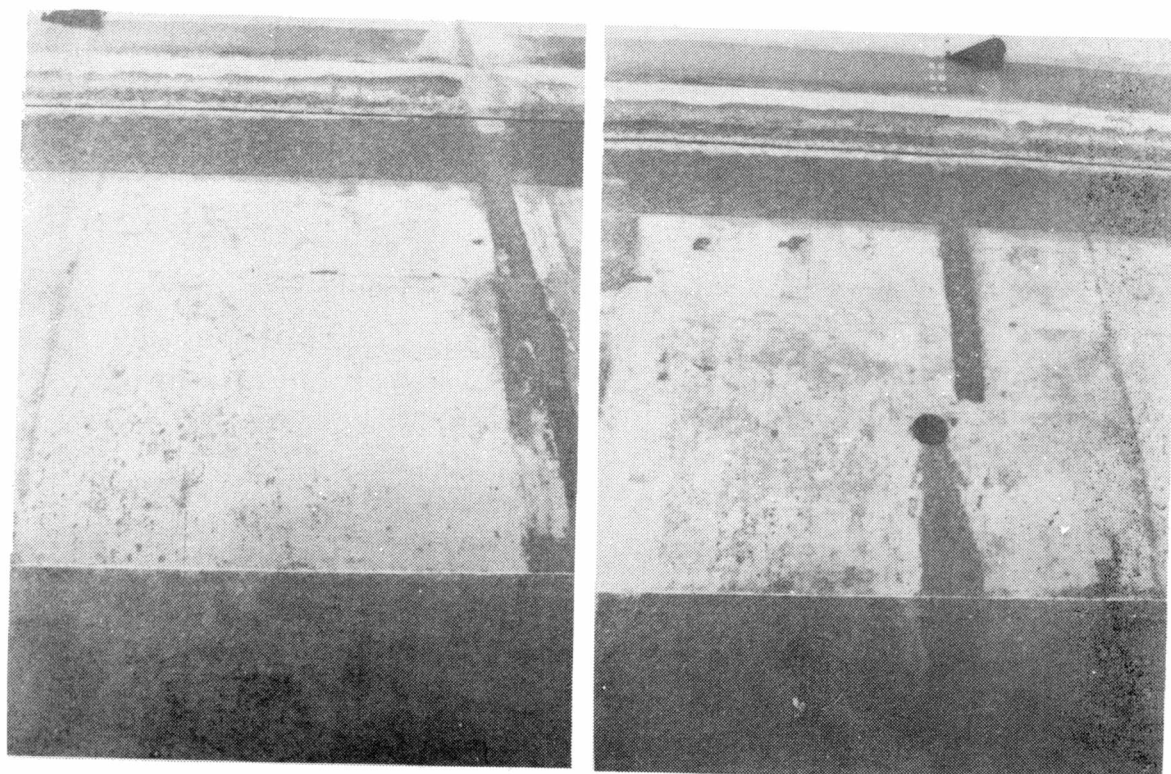
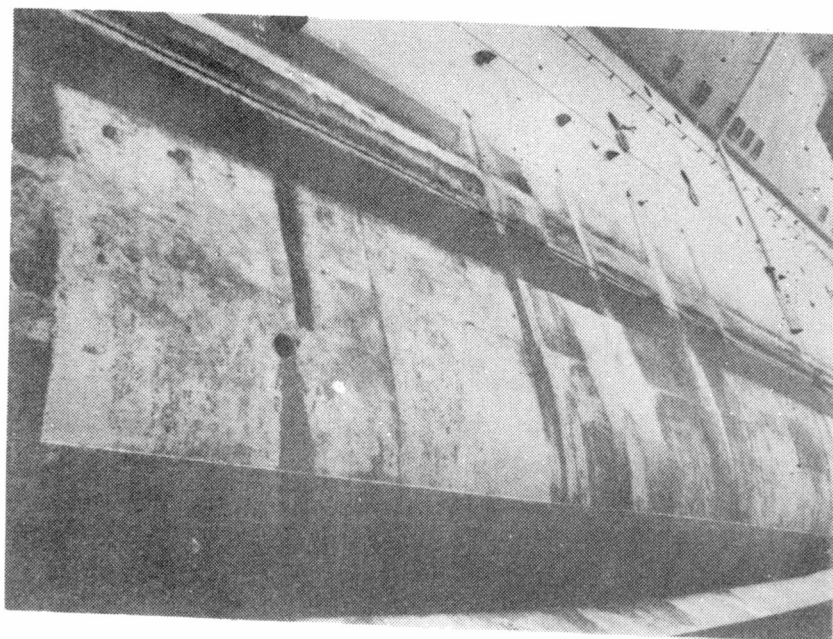


Figura 10.- Portaaviones ARA "25 de Mayo", pinturas 21 y 22, costado babor, sin fijación después de 18 meses (arriba); abajo puede observarse una vista del costado babor donde se aprecia el contraste entre la zona experimental y la zona testigo

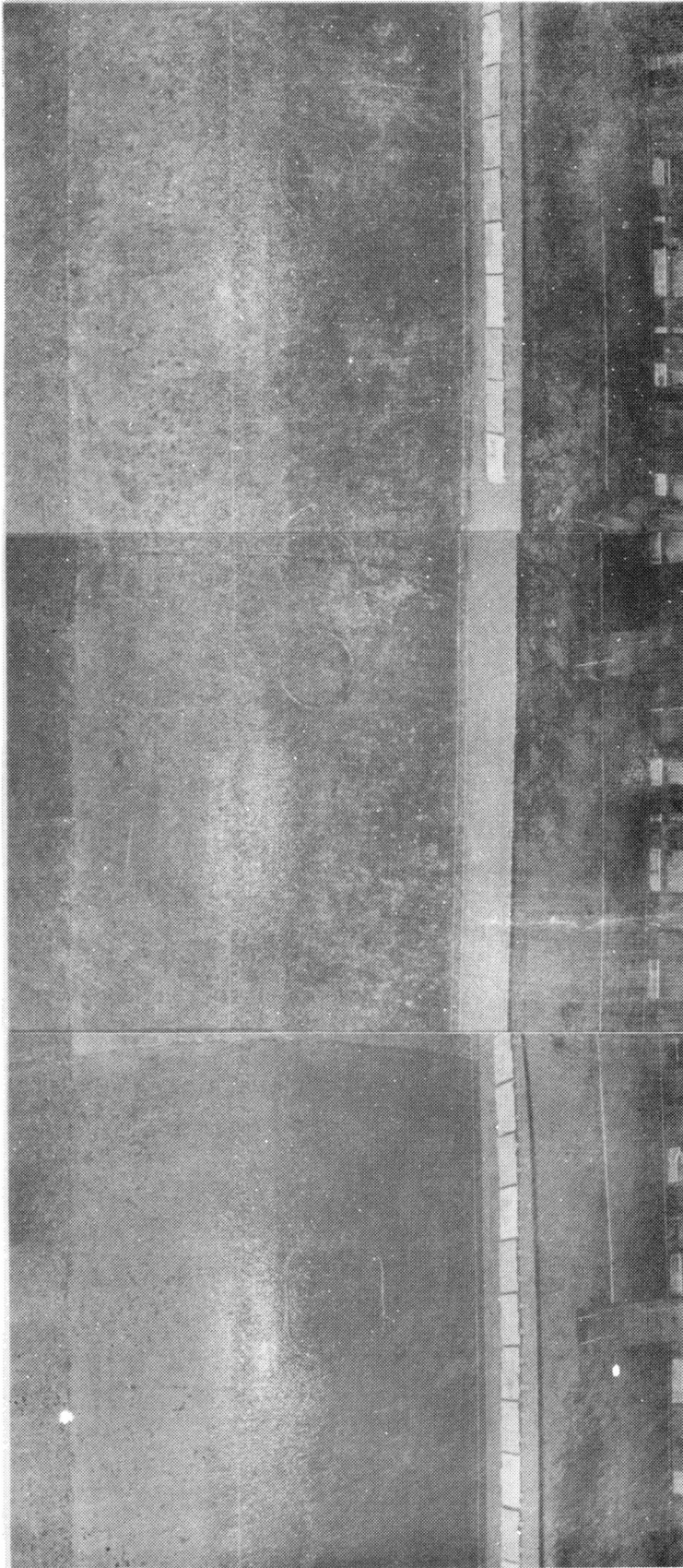


Figura 11.- Pinturas 31, 32 y 33 luego de 11 meses de ensayo, costado babor del Destructor ARA "Rosales", paneles sin fijación (contenido de óxido euproso, 25, 15 y 7,5 por ciento)

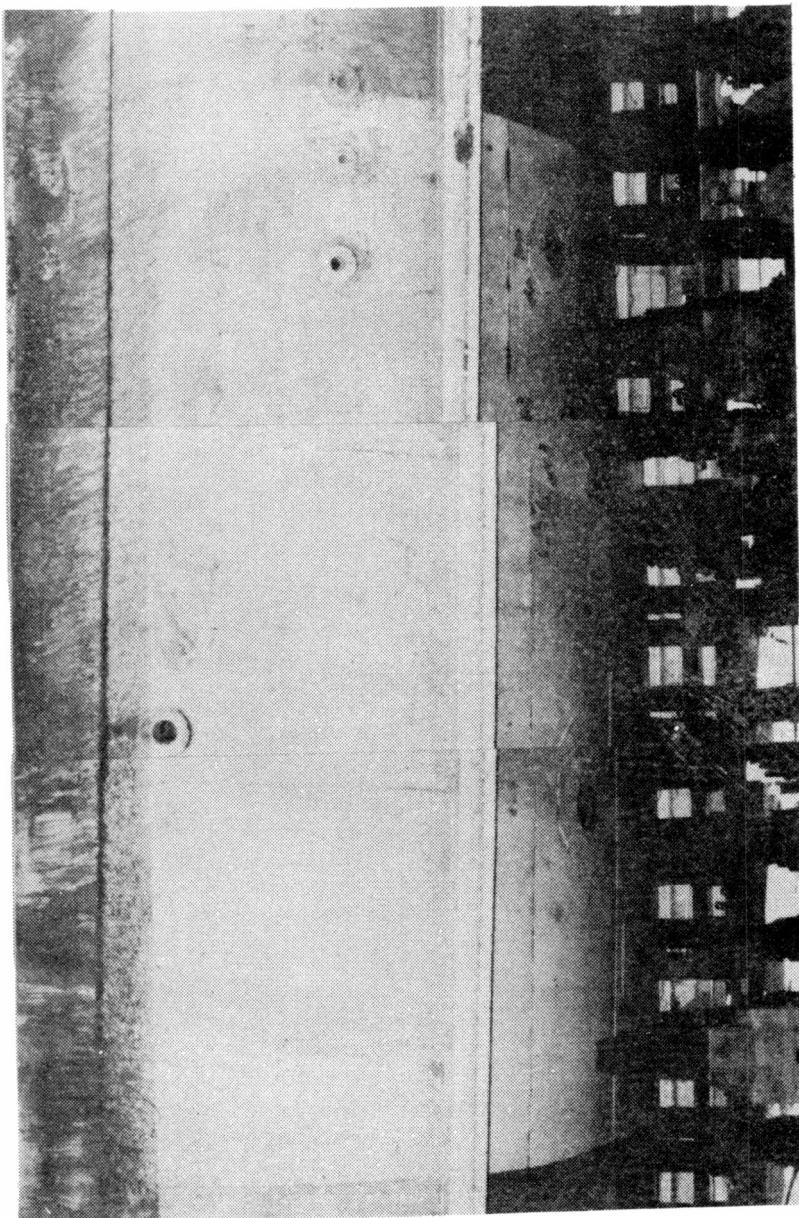


Figura 12.- Paneles correspondientes a las pinturas 35, 36 y 37 (costado babor del Des- tractor ARA "Piedrabuena"), fijación 0-1, 0-1 y 0, respectivamente, después de 16 meses

ESTUDIOS EN ESTADO NO ESTACIONARIO
I. DIFERENCIACION DE SOBREPOTENCIALES
Y ANALISIS DEL CIRCUITO A UTILIZAR*

Dr. Vicente F. Vetere**
Lic. Marfa I. Florit

SERIE II, N° 382

- * CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (LEMIT-CONICET-CIC). Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes del Centro.
- ** Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión; Profesor de Química Analítica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

INTRODUCCION

En este estudio se pretende interpretar el comportamiento en servicio de los recubrimientos metálicos y orgánicos (pinturas) a partir del estudio del mecanismo de las reacciones que intervienen en los distintos procesos de electrodo.

El número de variables que deben considerarse en los casos de interés práctico es muy grande y por lo tanto se hace necesario realizar un cuidadoso examen de cada problema en particular para conseguir esquematizar un ensayo de laboratorio, que, siendo lo más simple posible, no pierda la representatividad del caso real.

Los factores generales a tener en cuenta son los que provienen de la *composición del medio* (oxígeno, sales disueltas, humedad, etc.) y los *inherentes a la cubierta y al sustrato*, que están directamente vinculados por sus características fisicoquímicas.

En base a estas consideraciones se elabora un modelo de laboratorio cuyo comportamiento electroquímico sea representativo del de la cubierta en servicio.

En el caso de las cubiertas orgánicas, la alta resistencia origina caídas óhmicas apreciables frente al pasaje de corriente.

Para las superficies metálicas la caída óhmica puede ser despreciable, pero en cambio, como generalmente muestran una corriente de intercambio alta, se debe esperar un sobrepotencial de transferencia bajo, que resulta fácilmente enmascarado por altos sobrepotenciales de difusión-convección, según sea el sistema de trabajo que se emplee.

Debe considerarse también que las sustancias que contiene el medio en el que está expuesta la probeta pueden generar reacciones químicas anteriores o posteriores a la transferencia de carga, que se manifiestan a través de un sobrepotencial de reacción. Por otra parte la interacción entre la cubierta y los componentes del medio (y del sustrato, en el caso de cubiertas orgánicas) da lugar a fenómenos de difusión-convección vinculados a un sobrepotencial de transferencia de materia.

Además, y debido a las numerosas variables del medio que se presentan en cada caso real para las distintas cubiertas, se hace necesario establecer un sistema de referencia para cada tipo de recubrimiento, de manera de poseer un patrón de comparación para las diferentes situaciones posibles.

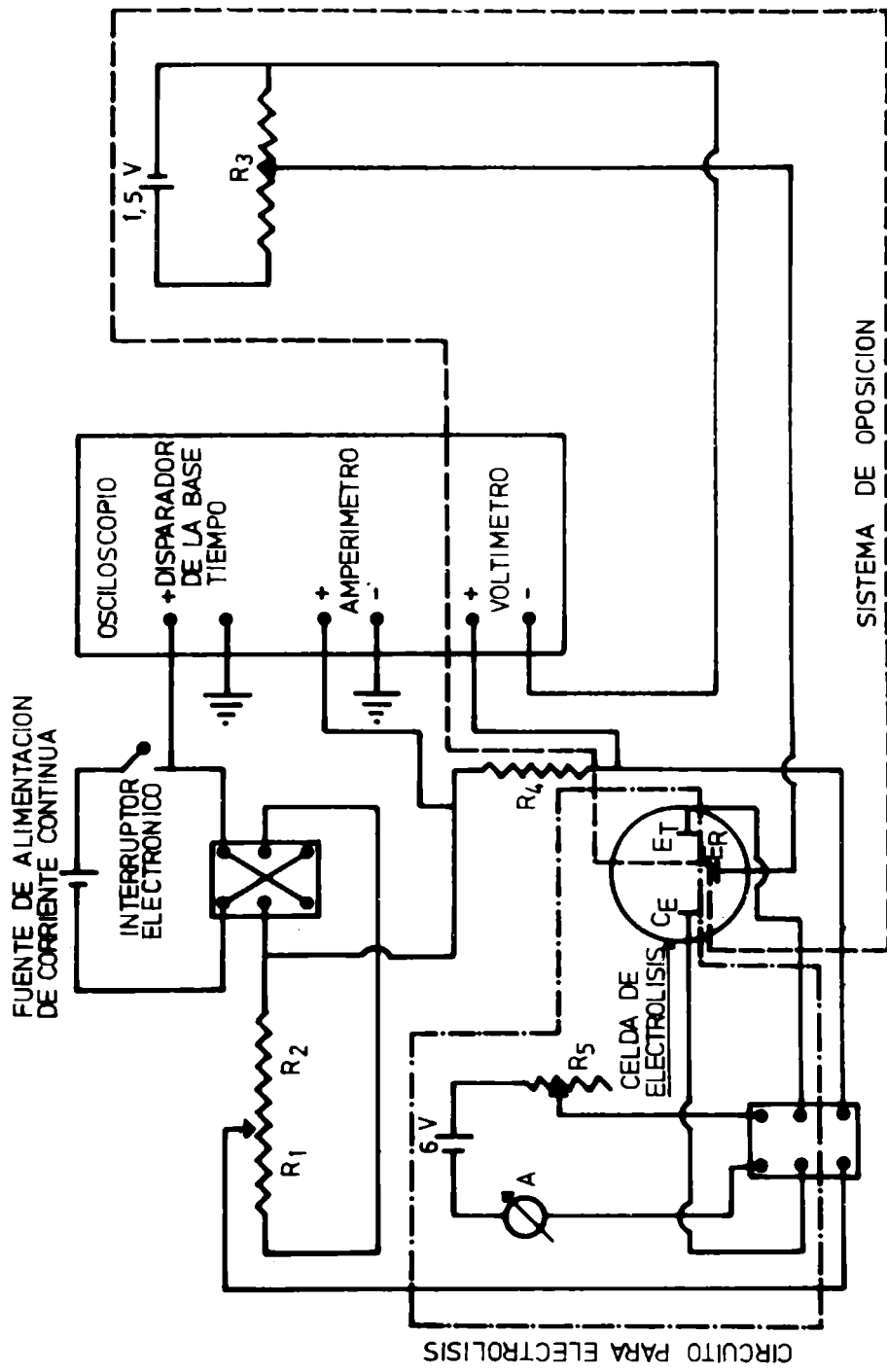


FIGURA 1

FUNDAMENTO DE LA MEDIDA DE LOS DISTINTOS SOBREPOTENCIALES

Cubiertas conductoras

Como es sabido, si a un electrodo se le hace pasar corriente (1), aparece un sobrepotencial total que es la sumatoria de los sobrepotenciales involucrados en la reacción electroquímica.

Los más comunes son: *transferencia de carga* (η_t), *reacciones químicas* (η_r), *caída óhmica* (η_Ω) y *transferencia de masa* (η_d).

El sobrepotencial total (η_T) está dado por la ecuación siguiente:

$$\eta_T = \eta_t + \eta_r + \eta_\Omega + \eta_d \quad (1)$$

Cuando se trabaja con cubiertas metálicas de gran conductividad y en medio de fuerza iónica relativamente alta (0,5 M), la caída óhmica puede despreciarse o bien determinarse por los métodos convencionales (2, 3). De esta forma la ecuación (1) se transforma en:

$$\eta_T = \eta_t + \eta_r + \eta_d \quad (2)$$

Si se realizan medidas en estado estacionario, como en general el sobrepotencial de transferencia de carga de los metales es bajo frente al sobrepotencial de difusión, resulta que este último es el determinante del sobrepotencial total y para conocer el η_T es necesario recurrir a sistemas de trabajo y de cálculo complicados, no siempre con resultados satisfactorios.

En cambio, cuando las medidas se hacen en estado no estacionario, se pueden determinar las constantes de tiempo de cada uno de los procesos asociados y la ecuación (2) se reduce a:

$$\eta_T = \eta_t + \eta_r \quad (3)$$

Es necesario señalar la importancia fundamental del sobrepotencial de reacción (η_r) ya que será en definitiva, el que indique el comportamiento relativo de una misma superficie en diferentes condiciones, es decir las reacciones químicas, anteriores o posteriores a la transferencia de carga. Por consiguiente se debe eliminar (o uniformar) el η_r para poder estudiar las reacciones de transferencia y cristalización y luego de conocidas éstas, ir introduciendo las sustancias que componen el medio en estudio para ver cómo se modifica

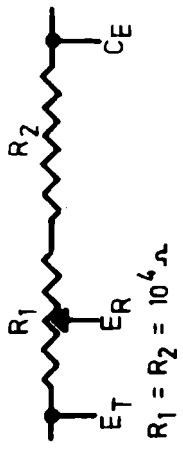


FIGURA 2

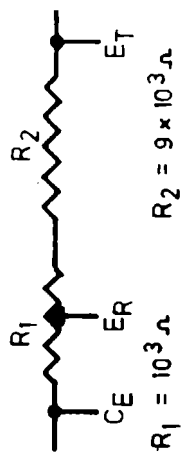


FIGURA 3

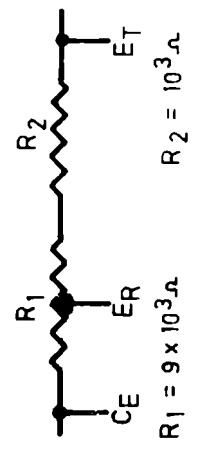


FIGURA 4

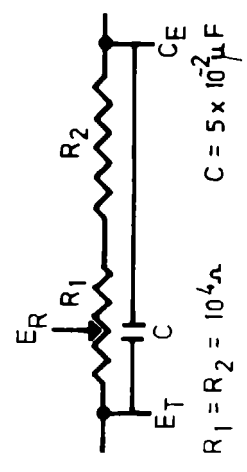


FIGURA 5

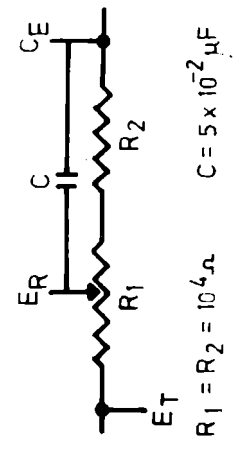


FIGURA 6

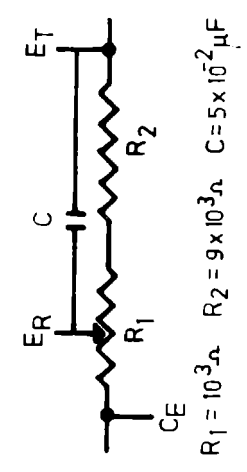
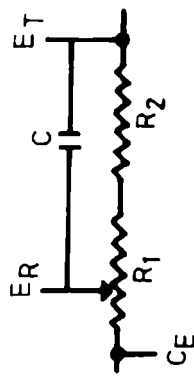
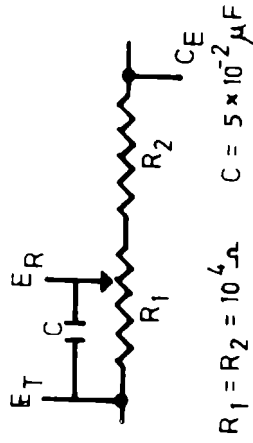


FIGURA 7



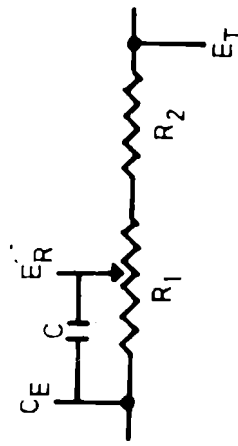
$R_1 = 9 \times 10^3 \Omega$ $R_2 = 10^3 \Omega$ $C = 5 \times 10^{-2} \mu\text{F}$

FIGURA 8



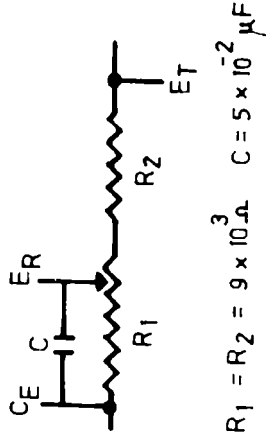
$R_1 = R_2 = 10^4 \Omega$ $C = 5 \times 10^{-2} \mu\text{F}$

FIGURA 9



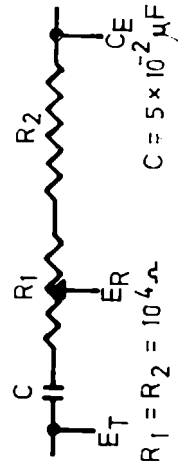
$R_1 = 10^3 \Omega$ $R_2 = 9 \times 10^3 \Omega$ $C = 5 \times 10^{-2} \mu\text{F}$

FIGURA 10



$R_1 = R_2 = 9 \times 10^3 \Omega$ $C = 5 \times 10^{-2} \mu\text{F}$

FIGURA 11



$R_1 = R_2 = 10^4 \Omega$ $C = 5 \times 10^{-2} \mu\text{F}$

FIGURA 12

el η_r y tratar se encontrar así las reacciones químicas representativas de cada caso.

Para lograr ésto se debe seleccionar un sistema patrón, donde el electrodo sea perfectamente reproducible y el medio no contenga sustancias que den lugar a reacciones químicas que participen en el control del proceso ($\eta_r = 0$). Así se obtiene la ecuación:

$$\eta_T = \eta_t$$

En las condiciones indicadas y efectuando las medidas de sobrepotencial-tiempo (técnicas de pulsos galvanostáticos) y corriente-tiempo (técnica de pulsos pseudopotenciostáticos) en estado no estacionario, se compone la correspondiente curva de polarización.

Cubiertas no conductoras

En este caso, la aplicación del sistema de medida, ya sea en estado estacionario o transitorio, conduce a la obtención de un alto sobrepotencial óhmico. Por lo tanto se recurre al método de medida de curvas de descenso (1), que consiste en determinar el sobrepotencial, sin pasaje de corriente por el electrodo de trabajo. El método se basa en la baja constante de tiempo vinculada al η_Ω ($\approx 10^{-6}$ seg) y por lo tanto haciendo las medidas en tiempos suficientemente pequeños y extrapolando a tiempo cero, se obtiene el sobrepotencial, libre de la caída óhmica. Esto se logra mediante el uso de un interruptor electrónico (4) que conecta el electrodo de trabajo con el de referencia al mismo tiempo que desconecta aquél del contraelectrodo. El criterio seguido para las demás medidas es similar al de las cubiertas de alta conductividad.

MODO OPERATORIO

Se emplea un circuito con baterías en el que se deben determinar simultáneamente las variaciones de corriente y potencial en función del tiempo. Para ello se hace uso de un osciloscopio de doble canal, Tektronix, modelo 5103 N/D13.

El circuito diseñado puede verse en la Figura 1 y consta fundamentalmente de:

Una fuente de alimentación de corriente continua (B).
Dos resistores R_1 y R_2 de $10^3 \Omega$ cada uno, de modo de obtener tensiones variables.

Un sistema de oposición (F), que lleva a cero la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (E_T) y el electrodo de referencia (E_R), de manera de asegurar que no fluya corriente entre ellos. Se debe tener en cuenta esto debido a que la impedancia del osciloscópio, que es de $1\text{ M}\Omega$, resulta insuficiente. En estas condiciones, siendo nula la diferencia de potencial entre ambos electrodos, se consigue que el potencial del E_R sea igual al potencial de equilibrio del E_T en el electrolito correspondiente. Esto se logra mediante el sistema de oposición, constituido por una pila seca de $1,5\text{ V}$, un resistor R_3 de $10^3\ \Omega$ y una celda de electrólisis (C), con tres electrodos adecuados al tipo de trabajo.

Un circuito auxiliar para electrólisis (E) está constituido por una batería de 6 V y un resistor R_5 de $10^4\ \Omega$, que permite obtener un electrodepósito sobre el E_T cuando esto sea necesario.

Luego, para cada valor de tensión aplicado, la diferencia de potencial que se establece entre ambos electrodos se mide en el canal del osciloscopio, que se utiliza como voltímetro. Se determina así en qué medida se aparta el potencial del E_T de su valor de equilibrio correspondiente al estado inicial. El pasaje de corriente entre el E_T y el contraelectrodo (CE), para cada valor de tensión, se registra en el segundo canal del osciloscopio, que mediante la incorporación de un resistor R_4 de $10^3\ \Omega$ funciona como amperímetro.

El sistema de medida fue ensayado mediante distintos circuitos equivalentes constituidos por varias combinaciones de resistores y capacitores.

CIRCUITOS ENSAYADOS

Para probar la respuesta del sistema de medida se armaron, haciendo uso de capacitores y resistores convencionales, once circuitos equivalentes, representativos de los diferentes casos posibles que se pueden plantear en una celda electroquímica y cuyo comportamiento teórico es perfectamente conocido (5).

Los esquemas correspondientes se muestran en las figuras 2 a 12. En ellas los electrodos se indican: E_T , electrodo de trabajo; E_R , electrodo de referencia; y C_E , contraelectrodo.

Las curvas características que se obtuvieron para diferentes valores de tensión se representan en los gráficos de las figuras 3 a 23, respectivamente.

El análisis de las curvas experimentales potencial-tiempo y

corriente-tiempo indica el grado de aproximación cuali y cuantitativo de la medida.

En el caso del circuito de la figura 11, la impedancia ya mencionada del osciloscopio permite que el capacitor se descargue a través de él, obteniéndose las curvas de la figura 22.

Los resultados obtenidos concuerdan satisfactoriamente con el comportamiento teórico que deben manifestar dichos sistemas.

Las aplicaciones de este sistema de medida a diferentes casos particulares se verán en otros trabajos de esta serie.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Erdey-Grúz, T.- Kinetics of Electrode Processes. Hungary, Wiley Interscience, London (1972).
- (2) Azzam, A. M., Bockris, J. O. M.- Nature, 165, 403 (1950).
- (3) Breiter, M., Guggenberg, T. H.- Z. Elektrochem, 60, 594 (1956).
- (4) Staicopoulos, D. S., Yeager, E., Hovorka, F.- Journal Electrochemical Society, 98, 68 (1951).
- (5) Lyon, W. V.- Transient Analysis of Alternating Current Machinery. Chapman & Hall, Ltd. London (1954).

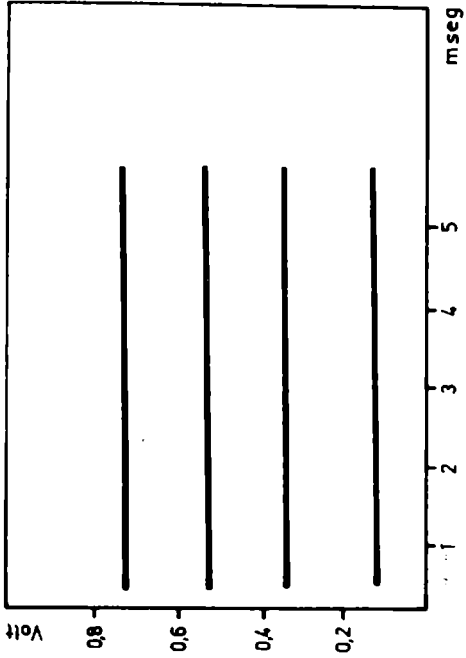


FIGURA 14

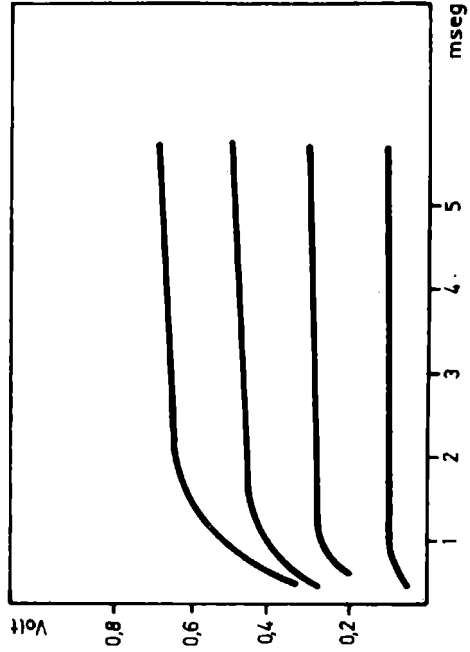


FIGURA 16

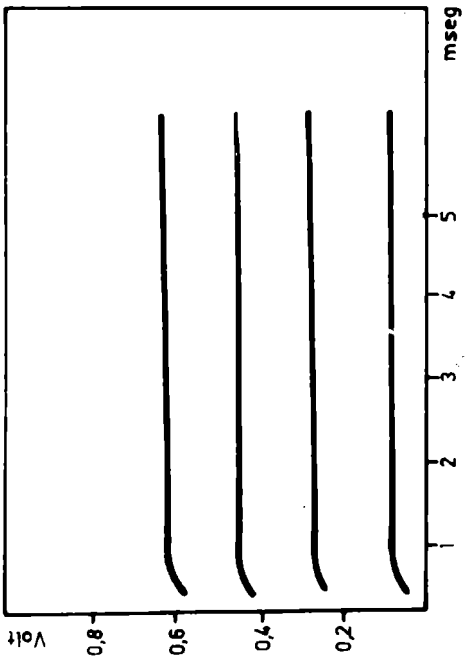


FIGURA 13

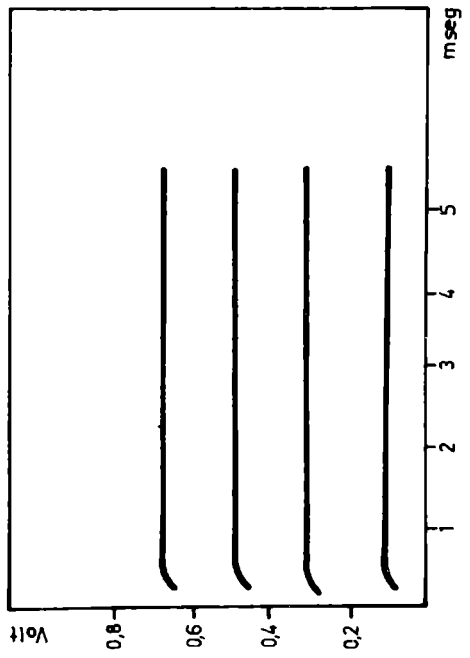


FIGURA 15

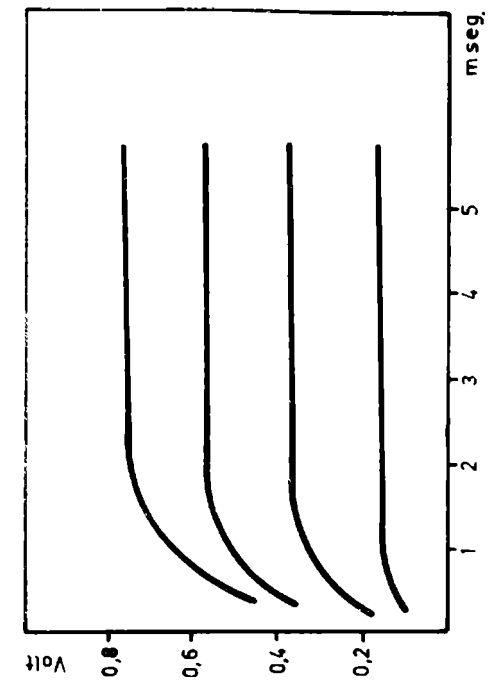


FIGURA 18

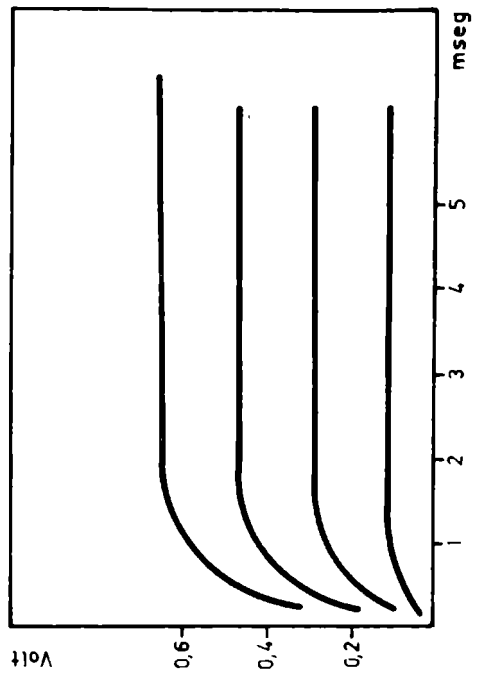


FIGURA 20

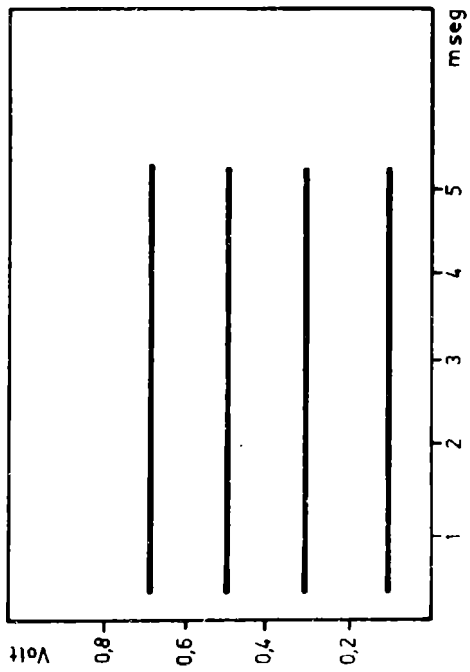


FIGURA 17

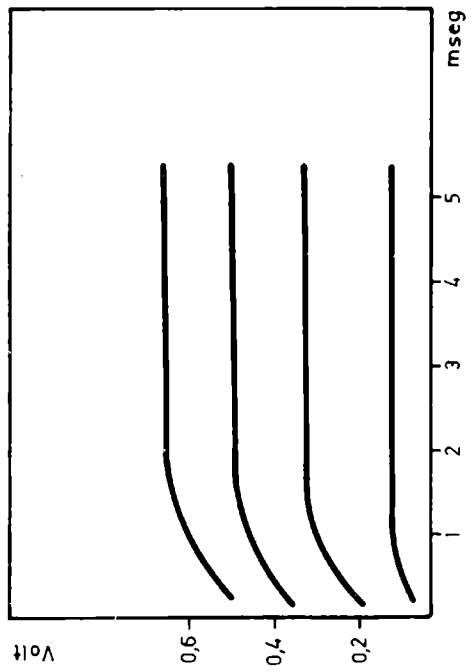


FIGURA 19

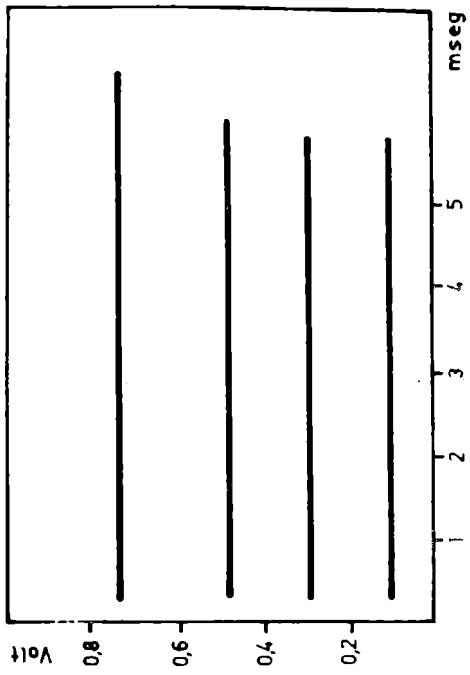


FIGURA 22

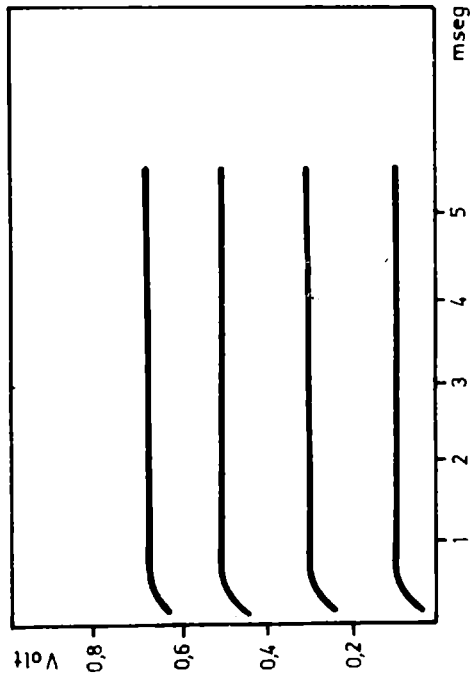


FIGURA 21

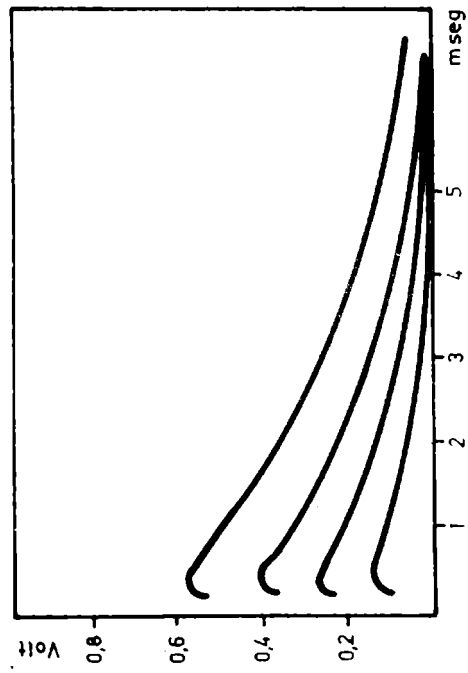


FIGURA 23

ESTUDIOS EN ESTADO NO ESTACIONARIO
II. DETERMINACION DEL PODER INHIBIDOR
DE PINTURAS ANTICORROSIVAS *

Dr. Vicente F. Vetere **

SERIE II, N° 383

- * CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (LEMIT-CONICET-CIC). Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes del Centro.
- ** Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión; Profesor de Química Analítica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

INTRODUCCION

Es sabido que la función principal de una cubierta orgánica protectora es la de aislar la superficie metálica del medio que la rodea, por efecto de barrera. Este objetivo rara vez se logra en forma completa, debido en parte a la permeabilidad natural que exhibe cualquier película continua, en parte por los defectos propios de la construcción de la misma o por los deterioros que ella sufre en servicio.

Por ese motivo en la práctica debe suplementarse la acción física de la película con un cierto grado de actividad electroquímica o química. Esto puede lograrse de diferentes maneras y en el caso específico de las pinturas anticorrosivas se consigue por la incorporación de pigmentos inhibidores en las formulaciones.

En trabajos anteriores se estudiaron por separado las *propiedades inhibitorias de los pigmentos* (1) y el *efecto de barrera* que ejerce la película de pintura (2). Se logró, en el primero de dichos estudios, detectar por medio de curvas de polarización de suspensiones acuosas de pigmentos, la actividad inhibitoria de los mismos sobre electrodos de hierro desnudo, sin protección. En el segundo trabajo se consiguió diseñar una metodología que permitió evaluar el efecto de barrera.

En la presente etapa se pretende determinar el *poder inhibitor de la pintura aplicada* sobre la chapa de hierro y la vinculación que el mismo tiene con el efecto de barrera.

Las técnicas electroquímicas comunmente usadas para medir el efecto inhibitor de pinturas (3, 4, 5) consisten en general en medidas de potencial a circuito abierto o en el trazado de curvas de polarización de probetas que previamente son rayadas a fin de permitir el paso de la corriente. Los resultados obtenidos son generalmente dudosos, pues en el primer caso se analiza el sistema sin pasaje de corriente neta y en el segundo se modifica la condición normal de la película al producir en la misma un daño con el objeto de disminuir su resistencia óhmica.

El método empleado en este trabajo pretende medir directamente el *grado de pasivación* sin modificar el efecto de barrera de la película. Esta característica lo hace especialmente apto para el caso de cubiertas de alta resistencia óhmica.

Para realizar las experiencias se hace uso de técnicas electroquímicas tales como medidas potenciocinéticas y en estado no estacionario con técnica galvanostática (curvas de ascenso y de descenso).

so) (6) para determinar el poder inhibitor y medidas de resistencia para definir el efecto de barrera.

MODO OPERATIVO

Celdas de trabajo

Están construidas en chapa de hierro SAE 1010 de 10 x 30 cm 0,2 cm de espesor, pintada o desnuda según los casos. A ella se adhiere un soporte de acrílico por medio de un adhesivo inerte. El área geométrica del electrodo de trabajo es de 5 cm². La celda se completa con un contra-electrodo de platino c.a. 5 cm² y un electrodo de referencia de calomel saturado. El esquema completo puede verse en la figura 1.

Circuitos y condiciones de medida

Para las determinaciones potenciocinéticas se utilizó un equipo Electroscán 30. Las medidas de resistencia se realizaron por medio de un puente de conductividad y para los ensayos en estado no estacionario se empleó el circuito que puede verse en la figura 2.

Respecto a las condiciones de ensayo, las correspondientes a las medidas potenciocinéticas son las siguientes:

Potencial inicial aplicado: entre 0 y - 1500 mV contra e.c.s.

Potencial de barrido: entre ± 2000 y ± 5000 mV

Velocidad de barrido: 3 cm/minuto

Sensibilidad máxima de la medida de corriente: 4×10^{-4} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Para realizar las medidas en estado no estacionario se aplicaron pulsos galvanostáticos con valores comprendidos entre 1 y 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ de área de electrodo de trabajo, durante tiempos que oscilan entre 100 μseg y 40 seg. En el caso de las medidas indirectas se determina la caída de potencial después del corte de la corriente en lapsos de 10^{-6} - 10^{-4} seg; 10^{-4} - 10^{-2} seg; 10^{-2} - 1 seg; 1 - 100 seg. Las curvas características que se obtienen pueden verse en la figura 3. El potencial que se toma es el obtenido por extrapolación a tiempo cero. Para tiempos largos el corte de la caída de potencial puede asociarse a procesos difusionales.

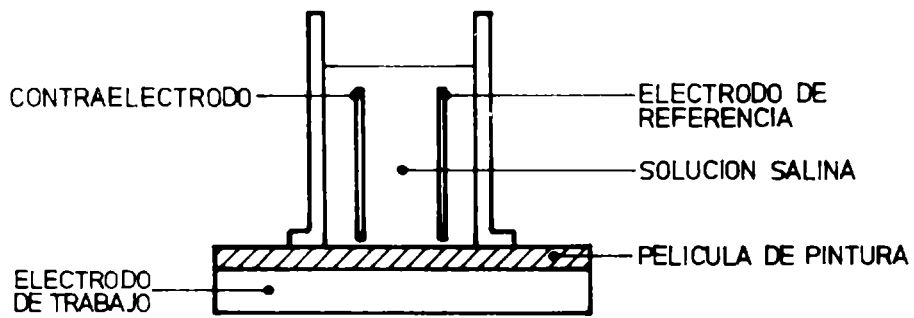


FIGURA 1 - ESQUEMA DE LA CELDA DE TRABAJO.

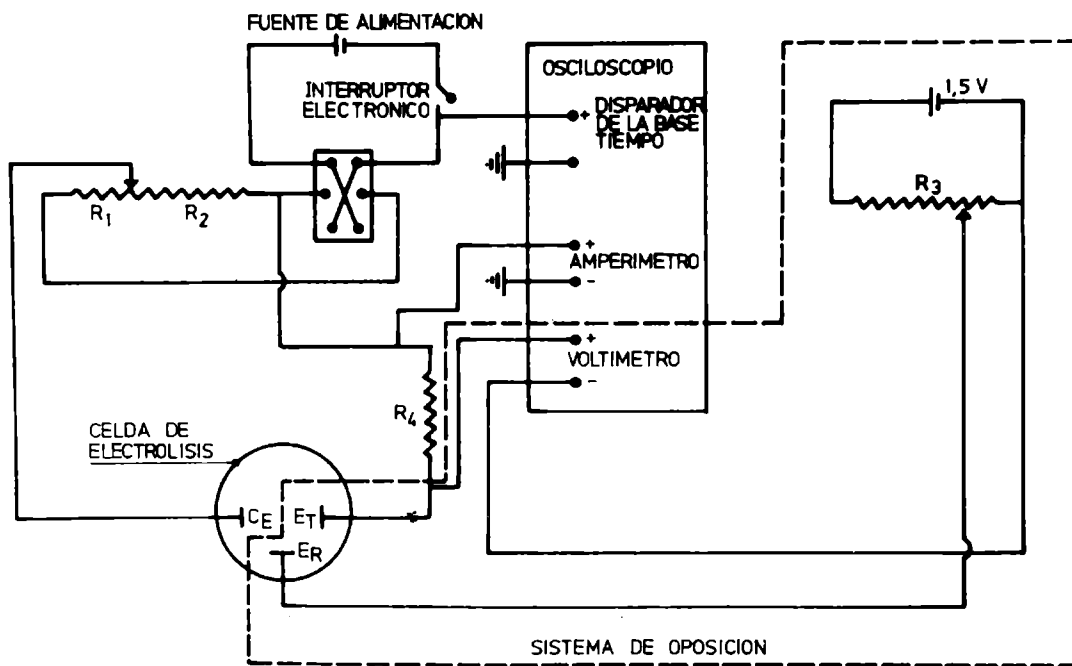


FIGURA 2 - ESQUEMA DEL CIRCUITO PARA MEDIDAS EN ESTADO NO ESTACIONARIO

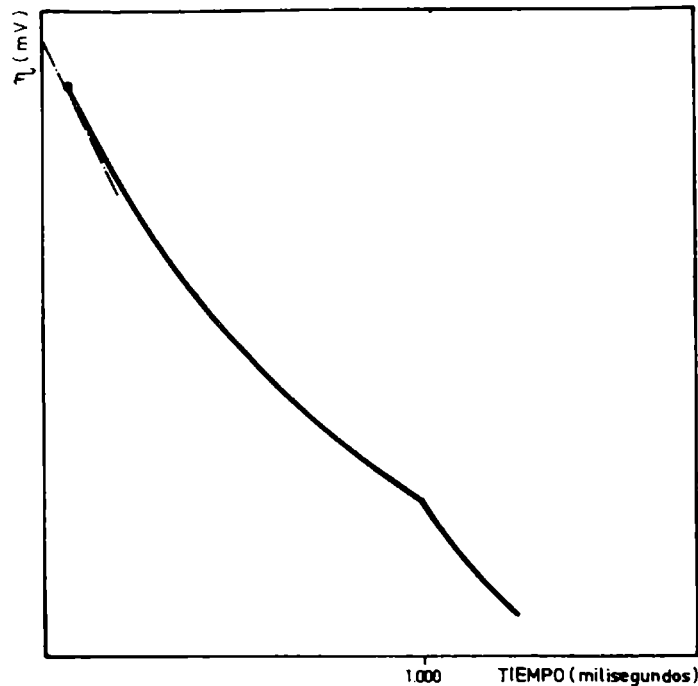


FIGURA 3 MEDIDA INDIRECTA: VARIACION DEL SOBRE POTENCIAL EN FUNCION DEL TIEMPO.

Ensayos preliminares

Se realizaron con el objeto de establecer el grado de correspondencia entre las medidas de descenso en estado no estacionario y las potenciocinéticas en el sistema de alta y de baja conductividad. Los modelos de alta conductividad están constituidos por probetas de hierro sumergidas en dos soluciones distintas, en presencia del oxígeno del aire. Una es cromato de potasio al 5 %, que proporciona un sistema de gran protección y la otra es sulfato de sodio al 5 %, que constituye un medio medianamente agresivo. Previo al ensayo se deja en contacto 2 horas.

Para los ensayos de baja conductividad se utilizan los mismos modelos de prueba pero agregando al electrodo de trabajo resistores en serie de manera de obtener resistencias que oscilan entre 100 K Ω y 20 M Ω /cm².

Los resultados pueden verse en las figuras 4 y 5. Como puede apreciarse la concordancia es satisfactoria.

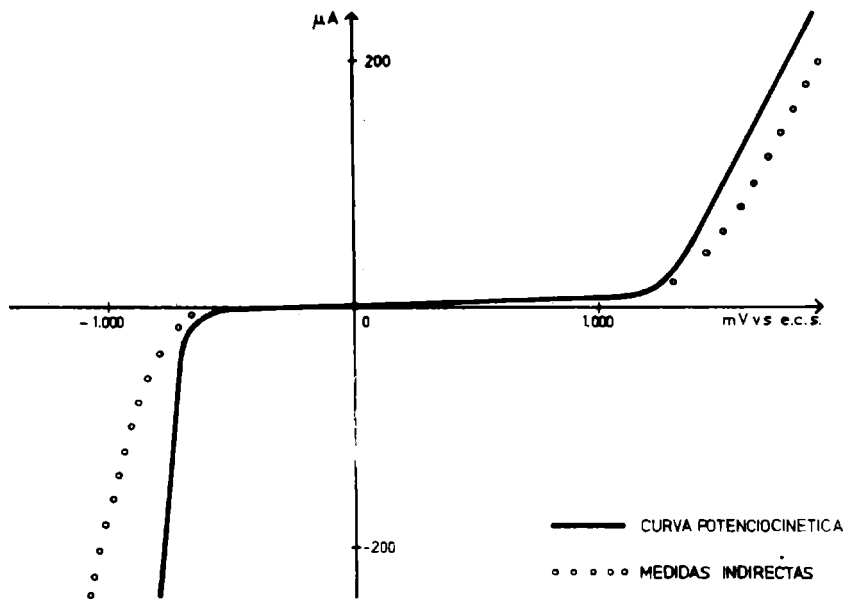


FIGURA 4 - CURVAS DE POLARIZACION DEL SISTEMA HIERRO-CROMATO.

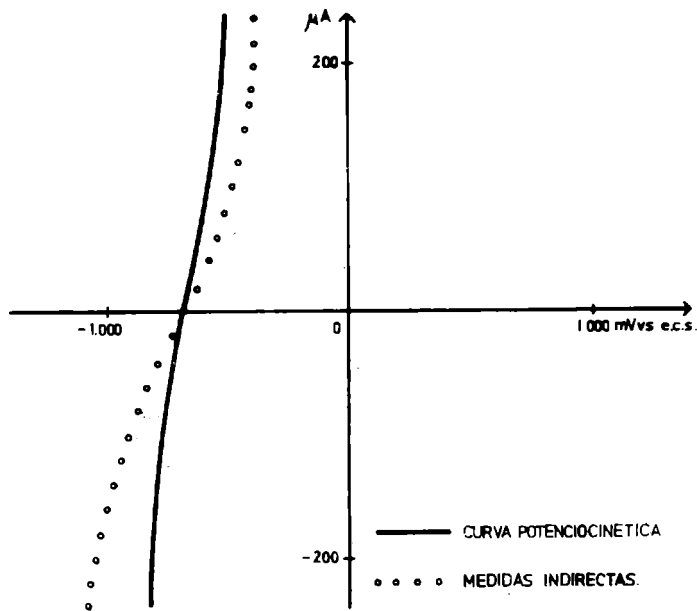


FIGURA 5 - CURVAS DE POLARIZACION DEL SISTEMA HIERRO-SULFATO.

Ensayo sobre probetas pintadas

Para evitar profundas interacciones entre el vehículo y el pigmento, como así también el diferente comportamiento que puede exhibir un mismo pigmento frente a diferentes vehículos, todas las pinturas se prepararon sobre una base común, empleando una *resina poco reactiva* y un *plastificante* de las mismas características. La primera es la resina vinílica VAGH (cloruro y acetato de polovinilo) y el plastificante es fosfato de tricresilo; ambos se encuentran en una relación en peso de 10:1 en las formulaciones. Se empleó como solvente una mezcla de tolueno y metil-etil-cetona.

Los pigmentos se eligieron teniendo en cuenta sus características específicas como *inertes* o como *inhibidores*.

La relación resina-pigmento se seleccionó de manera de poder obtener películas de resistencia óhmica variable desde las que permiten determinar el poder inhibitor por un simple barrido potenciocinético (no mayor de 40.000 Ω de resistencia total) a aquellas en que es necesario aplicar medidas en estado no estacionario indirecto (hasta varios $M\Omega$).

La composición en sólidos de las pinturas se presenta en la tabla I.

Los ensayos se realizaron sobre chapas pintadas con la serie de pinturas ya mencionadas. Antes de efectuar las medidas se dejaron las probetas en contacto con una solución aireada de sulfato de sodio al 5 % durante tiempos que oscilaron entre las 3 horas y varios días.

RESULTADOS

El *tiempo de estabilización* de la medida de la resistencia óhmica de la probeta pintada en contacto con la solución, varía según la resistencia de la película como se muestra en la figura 6.

Las *medidas de resistencia* demuestran nuevamente (1) que la misma crece linealmente con el espesor independientemente de la composición particular de la película. Por esta razón para unificar las medidas de resistencia para los distintos espesores se expresan los valores experimentales en términos de lo que podría llamarse *resistencia específica* ρ , expresada en $\Omega \times \text{cm}^2 \times \mu^{-1}$.

Si se grafica el $\log \rho$ en función del porcentaje en volumen del pigmento (respecto a los sólidos totales) se obtiene una dependencia lineal, como puede verse en la fig. 7, construida en base a

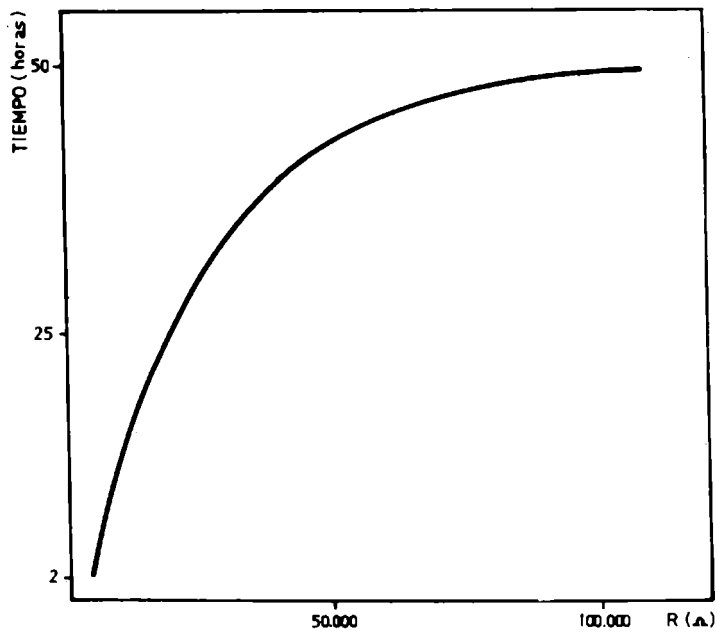


FIGURA 6 - TIEMPO DE ESTABILIZACION DE LAS MEDIDAS DE RESISTENCIAS.

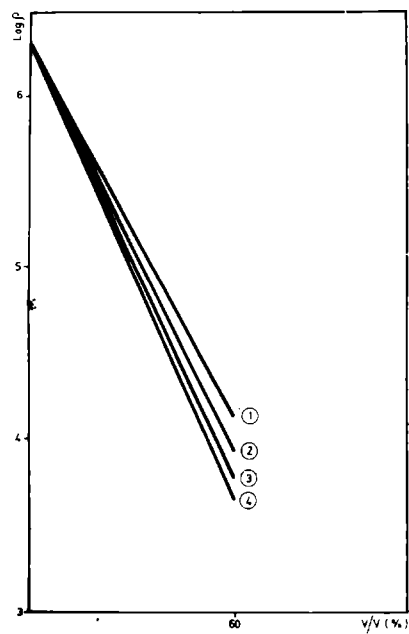


FIGURA 7 - VARIACION DE LA RESISTENCIA ESPECIFICA (P) EN FUNCION DEL PORCENTAJE EN VOLUMEN DEL PIGMENTO.

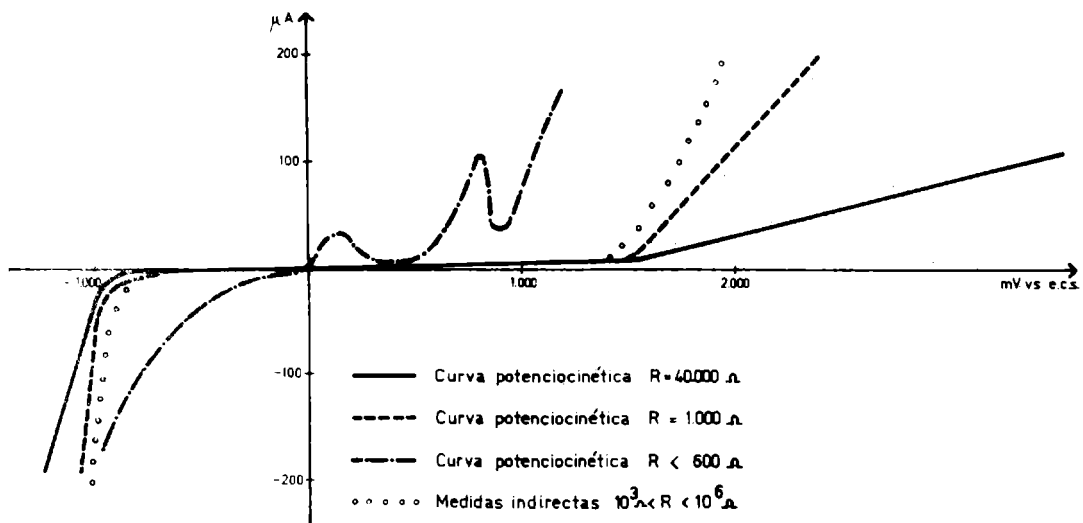


FIGURA 8 - CURVAS DE POLARIZACION DE LAS PINTURAS CON MINIO.

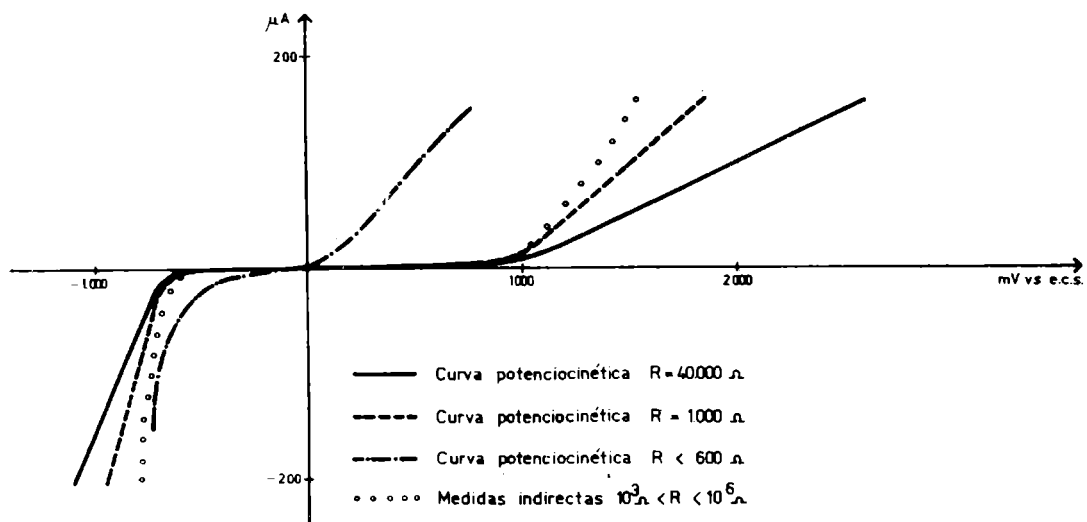


FIGURA 9 CURVAS DE POLARIZACION CON PINTURAS QUE CONTIENEN TETROXICROMATO DE CINC.

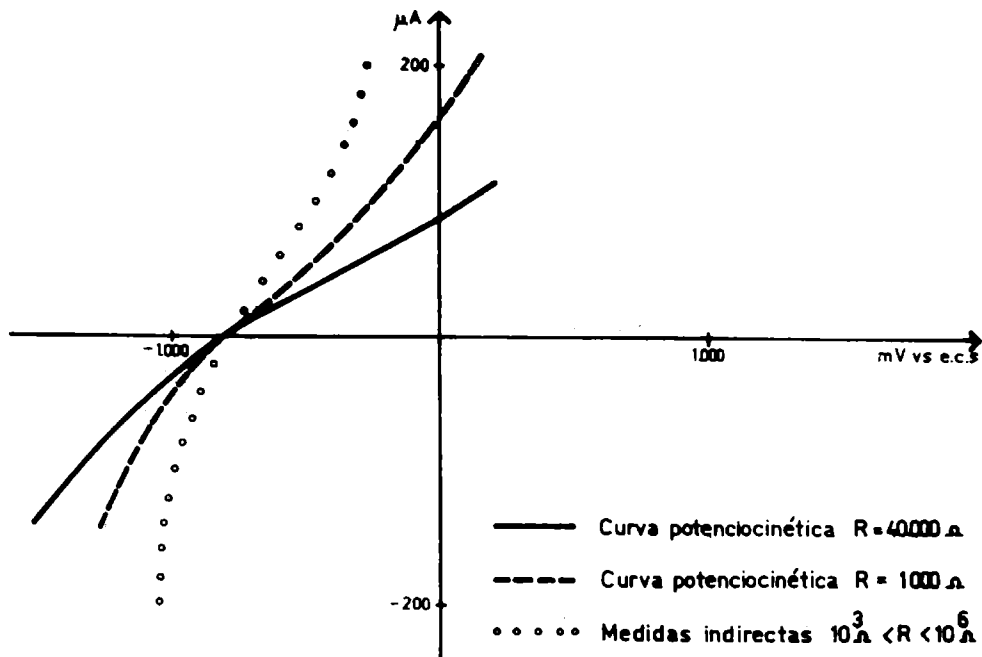


FIGURA 10 - CURVAS DE POLARIZACION DE LAS PINTURAS QUE CONTIENEN OXIDO FERRICO O TIZA.

los datos experimentales de la tabla II. De esto se desprende que el efecto de barrera guarda una relación con el porcentaje en volumen que es del tipo $\log \rho = b - ax$ (% v/v).

Las *curvas potenciocinéticas* y las obtenidas por medidas en *estado no estacionario indirecto* pueden verse en las figuras 8, 9 y 10.

Se observa que a valores de resistencia óhmica total comprendidos entre 1000Ω y 40000Ω se pueden obtener curvas potenciocinéticas. Por debajo de 1000Ω se obtienen curvas con pasividad parcial y por encima de 40000Ω la medida directa se va haciendo cada vez menos definida por la elevada resistencia de la cubierta. En cambio por medio de la técnica de medida indirecta se obtienen curvas muy semejantes entre sí desde los 1000Ω a los $2 M\Omega$ de resistencia total, que es el límite máximo ensayado.

Las figuras 8 y 9 muestran los *rangos de pasividad* de las pinturas formuladas en base a minio y a tetroxicromato de cinc respectivamente; se observa que dicha zona pasiva es independiente de la concentración del pigmento y de la resistencia, hasta los 1000Ω . La figura 10 representa las curvas características que dan tanto el óxido férrico como la tiza, observando que no hay diferencia apre-

TABLA I. RELACION ENTRE PORCENTAJE DE PIGMENTO Y SOLIDOS
TOTALES EN LAS PINTURAS EXPERIMENTALES

Pintura n°	Pigmento	% (P/P)	% (V/V)
1	Tetroxicromato de cinc	19,0	21,0
2	Tetroxicromato de cinc	28,5	31,0
3	Tetroxicromato de cinc	38,0	41,0
4	Tetroxicromato de cinc	47,5	50,6
5	Tetroxicromato de cinc	57,0	60,0
6	Minio	19,0	4,1
7	Minio	38,0	10,0
8	Minio	63,5	24,0
9	Minio	80,0	42,0
10	Minio	89,0	60,6
11	Carbonato de calcio (tiza)	19,0	6,1
12	Carbonato de calcio (tiza)	38,0	14,4
13	Carbonato de calcio (tiza)	61,5	30,0
14	Carbonato de calcio (tiza)	77,0	47,5
15	Carbonato de calcio (tiza)	85,0	60,9
16	Oxido férrico	19,0	9,8
17	Oxido férrico	38,0	22,0
18	Oxido férrico	57,5	38,4
19	Oxido férrico	68,4	50,0
20	Oxido férrico	77,0	60,7

TABLA II. RELACION ENTRE EL PORCENTAJE EN VOLUMEN (% V/V)

Y LA RESISTENCIA ESPECIFICA (ρ)

Pintura n°	PVC (%)	ρ	log ρ
1	21,0	230.000	5,36
2	31,0	81.000	4,91
3	41,0	29.000	4,46
4	50,6	10.500	4,02
5	60,0	4.000	3,60
6	4,1	1.400.000	6,16
7	10,0	830.000	5,92
8	24,0	209.000	5,34
9	42,0	40.000	4,60
10	60,6	7.500	3,88
11	6,1	1.200.000	6,08
12	14,4	500.000	5,70
13	30,5	100.000	5,00
14	47,5	22.000	4,24
15	60,9	5.000	3,70
16	9,8	950.000	5,98
17	22,0	320.000	5,50
18	38,4	80.000	4,90
19	50,0	30.000	4,49
20	60,7	12.000	4,08
21	0*	2.000.000	6,30

* Vehículo no pigmentado.

T A B L A III

DURACION DE LA PASIVIDAD EN FUNCION DE LA RESISTENCIA TOTAL

Resistencia (Ω)	Tiempo (días)
5.000	1
30.000	2
100.000	5
200.000	13
400.000	32
800.000	80

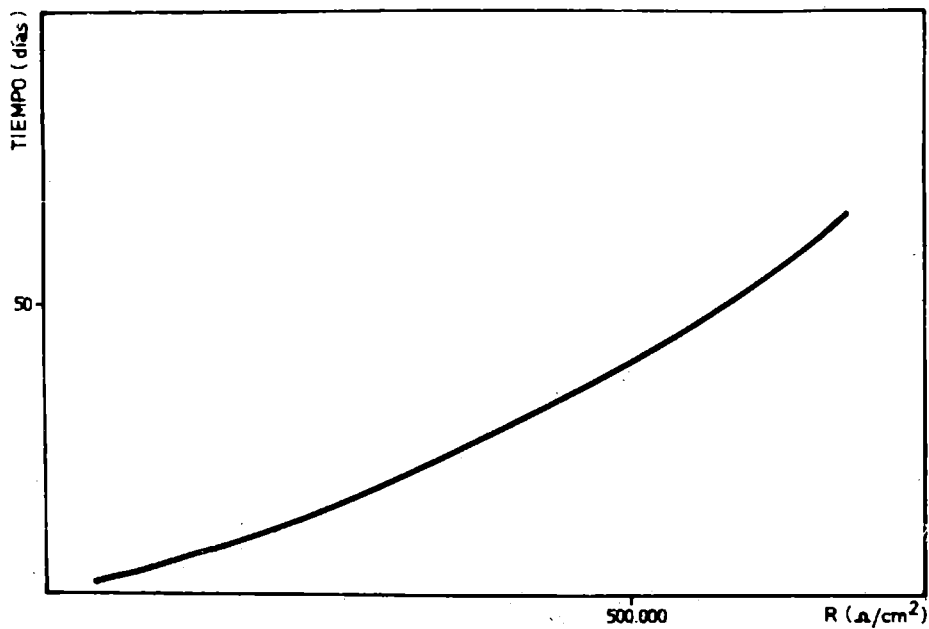


FIGURA 11-DURACION DE LA PASIVIDAD EN FUNCION DE LA RESISTENCIA.

ciable en el comportamiento de ambos. No exhiben pasividad para cualquier contenido de pigmento o valor de resistencia.

Haciendo las medidas de pasividad ρ por cualesquiera de las técnicas empleadas a diferentes tiempos de contacto y para películas de distintos valores de resistencia óhmica, se encuentra que el tiempo de pasividad es función de la resistencia de la película y no depende de la concentración del pigmento inhibidor, dentro de los límites ensayados, como lo demuestran los valores de la tabla III y el gráfico de la figura 11.

CONCLUSIONES

Ha quedado demostrado que la metodología usada en las experiencias presentadas es apta para determinar en forma directa el poder inhibidor de pinturas aplicadas sobre probetas, aun para el caso de alta resistencia óhmica de la cubierta. De esta forma se soluciona el grave problema que plantea el alto efecto de barrera de la película de pintura para la aplicación de técnicas electroquímicas para medidas de pasividad.

El poder anticorrosivo depende casi exclusivamente del tipo de pigmento, teniendo poca importancia, dentro de los límites razonables y con la técnica empleada, su concentración y la resistencia de la película.

El efecto de barrera tiene primordial importancia sobre el fenómeno de pasividad siendo secundaria la concentración del pigmento anticorrosivo.

La resistencia "específica" de la película guarda una relación exponencial con el porcentaje en volumen del pigmento (% v/v) del tipo $\rho = b \cdot 10^a$ (% v/v).

La influencia del tipo de pigmento no es muy marcada (fig. 11) y el valor de la ordenada al origen % v/v = 0 es prácticamente el mismo que el correspondiente al del log ρ de la resina sin pigmentos.

BIBLIOGRAFIA

1. Vetere V., Rozados E.- Evaluación del poder inhibidor de pig-

- mentos por medio de técnicas electroquímicas. LEMIT-ANALES, 3-1975, 193; Corrosión y Protección (España), 7 (5), 275, 1976.
2. Vetere V., Rozados E.- Comportamiento de películas de pintura en medio acuoso. Medidas de conductividad, capacidad, resistencia óhmica y permeabilidad. CIDEPINT-ANALES, 1978, 99; J. Oil Col. Chem. Assoc., aceptado para su publicación.
 3. Clay H. F.- Polarisation techniques for the study of corrosion inhibition and their application to painted specimens. Journal Chem. Assoc., 48, 356-81, 1965.
 4. Das Copta D.- Electrochemical principles of corrosion and protection mechanism by paint films. Paint, Oil and Colour J. 153 (3620) 443-47, 1968.
 5. Rao, Hanumanth, Yassen M.- Potentiometric evaluation of anti-corrosive pigments. Paint Manufacture, 37, 70-75, 1967.
 6. Vetere V., Florit M. I.- Estudios en estado no estacionario. I. Diferenciación de sobrepotenciales y análisis del circuito a utilizar. CIDEPINT-ANALES, 1979, 1.