

## ALTERACIONES EN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE PASTAS DE CEMENTO COLONIZADAS POR EL MEJILLÓN DORADO

Mónica García<sup>1</sup>, Miriam Pérez<sup>1-2</sup>, Silvia Zicarelli<sup>3</sup>, Mirta Stupak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIC-CONICET) La Plata, Argentina - [biofouling@cidepint.gov.ar](mailto:biofouling@cidepint.gov.ar)

<sup>2</sup>Universidad Nacional de La Plata, Facultad Ciencias Naturales y Museo

<sup>3</sup>Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (CIC) La Plata, Argentina

### RESUMEN

En el presente trabajo se evalúan las modificaciones en la composición de pastas de cemento producidas por la presencia del mejillón dorado *Limnoperna fortunei*. Se sumergieron probetas de pasta de cemento con razones agua/cemento 0,25 y 040 durante 18 meses en aguas del Río de la Plata. El análisis FRX reveló que, para ambos tipos de pasta, las áreas colonizadas tanto por *Limnoperna fortunei* como por algas verdes y otros organismos presentan pérdida de calcio y aumento en las concentraciones de ciertos elementos, principalmente hierro y manganeso. El sistema de fijación al sustrato (bisos) del mejillón se introduce en la pasta de cemento generando desprendimiento superficial del material y pequeñas fisuras o incremento de las existentes. De esta forma se favorece la entrada de agua y por lo tanto la lixiviación de elementos. Estos datos estarían indicando las precauciones de orden tecnológico que deben especificarse para la ejecución de estructuras de hormigón a ser expuestas en ambientes acuáticos.

### 1. INTRODUCCIÓN

El hormigón es uno de los materiales más utilizados en las obras de ingeniería civil, presentando una gran variedad de formulaciones en función de los requerimientos de la estructura. Es uno de los materiales más importantes en la industria de la construcción actual, su empleo va desde pequeñas reparaciones hasta las grandes obras civiles que comenzaron a construirse desde principios del siglo XX con el comienzo de la fabricación industrial del cemento Pórtland. En el caso particular del hormigón sumergido el cemento y agregados no deben reaccionar con sustancias presentes en el agua. Sin embargo, existen fenómenos complejos que involucran procesos químicos, fisicoquímicos, electroquímicos y biológicos que influyen en el deterioro de las estructuras de hormigón. La mayoría de los estudios de biodeterioro de obras expuestas a la intemperie pertenecientes al patrimonio están enfocados hacia el ataque producido por bacterias, hongos, algas y/o líquenes. No obstante, es necesario ampliar el enfoque de dichos estudios hacia el biodeterioro de obras pertenecientes al patrimonio moderno que poseen áreas sumergidas (por ej. represas, escoleras, muelles, etc.) ya que se encuentran expuestas al ataque de otro tipo de organismos. Durante los últimos 20 años se registró la invasión del mejillón dorado *Limnoperna fortunei* proveniente del sudeste asiático en la Cuenca del Plata afectando todo el área del Mercosur [1-7]. Estos bivalvos tienen la capacidad multiplicarse muy rápidamente, cuando en su ambiente natural no encuentran rocas, buscan fijarse a cualquier superficie dura como troncos, botellas, muelles, boyas, paredes de diques y represas, tuberías e incluso sobre otros individuos de su misma

especie [8-9]. Alcanzan densidades de más de 100.000 ind/m<sup>2</sup> y producen graves pérdidas económicas por obstrucción de cañerías, interrupción del funcionamiento de distintos sistemas, mano de obra para limpieza, reparación, lucro cesante, etc. *Limnoperna fortunei*, así como otros mejillones, posee un sistema de anclaje al sustrato por medio de una estructura inerte esclerotizada formada por un conjunto de hilos llamado "biso" que penetra en el material de los sustratos que coloniza y puede producir el deterioro en las estructuras de hormigón [3, 5].

Dada la magnitud de las consecuencias negativas causadas por la invasión de esta especie resulta necesario estudiar con más detalle el efecto de deterioro que produce sobre las estructuras de hormigón del **Patrimonio**; a continuación se hace referencia a construcciones que están sufriendo la colonización de este mejillón [10-14].

En la Argentina entre las represas responsables del mayor porcentaje de producción de energía eléctrica a partir del aprovechamiento del agua se encuentran **Yacyretá** y **Salto Grande** (Figs. 1 y 2). La primera está situada sobre el río Paraná y es una obra binacional compartida con Paraguay. Es la represa más grande de la Argentina y una de las más importantes de América latina. Comenzó a funcionar en 1994 y en su construcción se utilizaron 3.100.000 m<sup>3</sup> de hormigón, el doble del volumen empleado para Salto Grande, cantidad necesaria para construir 2000 edificios de 30 pisos de altura. La represa de **Salto Grande** se encuentra sobre el río Uruguay, aguas arriba de la localidad de Concordia (Entre Ríos) y Salto (Uruguay). La obra se inició en 1974 y comenzó a generar electricidad en 1979, la energía producida se comparte en partes iguales con Uruguay. Para construir la represa se utilizaron 1.500.000 m<sup>3</sup> de hormigón.



Figura 1.- Aspecto general de la represa de Yacyretá



Figura 2.- Aspecto general de la represa de Salto Grande

La **represa hidroeléctrica de Itaipú** (Fig. 3) es una empresa binacional entre Paraguay y Brasil, en la frontera sobre el río Paraná. Es la central hidroeléctrica más grande del hemisferio Sur y la segunda más grande del mundo, siendo sólo superada por la Presa de las Tres Gargantas, en China. La cantidad de hormigón usada en la construcción de la represa hidroeléctrica de Itaipú es el equivalente a 210 estadios de fútbol del tamaño del Maracanã de Brasil. La altura de la represa es el equivalente a un edificio de 65 pisos. El volumen total de tierra y roca excavado en Itaipú es equivalente a más de dos veces el volumen del Pan de Azúcar de Río de Janeiro. El hierro y acero de construcción utilizados en la usina, serían suficientes para edificar 380 veces la Torre Eiffel de París.



Figura 3. - Aspecto general de la represa hidroeléctrica de Itaipú

Respecto de las centrales nucleares se pueden mencionar Embalse y Atucha (Figs. 4 y 5), son también grandes obras edilicias que forman parte del Patrimonio moderno y que debido a la utilización de agua de ríos o lagos con la finalidad de refrigeración se encuentran susceptibles a la colonización por *Limnoperna fortunei*. En estudios realizados en la provincia de Córdoba se detectó la presencia de esta especie en el lago de Embalse, lago San Roque, central Piedras Moras y en el dique Los Molinos [15-16]. Si bien se trata de una provincia mediterránea, la llegada del mejillón dorado fue debida al traslado inadvertido de ejemplares adultos en el casco

de embarcaciones, esto indica la alta resistencia a períodos de desecación prolongados a que puede someterse la especie.



Figura 4.- Central nuclear Embalse



Figura 5.- Central nuclear Atucha

Asimismo cabe mencionar a las plantas potabilizadoras de agua dado que poseen grandes áreas expuestas factibles de ser colonizadas por el mejillón dorado.

Dado que el estudio exhaustivo del efecto del asentamiento sobre estructuras de hormigón involucra muchas variables simultáneamente, el objetivo que se propone para el presente trabajo es evaluar las modificaciones en los elementos que componen las pastas de cemento producidas por la presencia de *Limnoperna fortunei*.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los ensayos de campo se llevaron a cabo en el Club Náutico Albatros ubicado sobre el Río de la Plata ( $34^{\circ} 26' 84''\text{S}$ -  $58^{\circ} 31' 23''\text{W}$ ).

Se moldearon probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y 0,5 cm de espesor con dos relaciones agua/cemento 0,25 y 0,40, a fin de obtener una superficie de pasta de cemento de porosidad diferenciada. Se mantuvieron en cámara seca ( $T: 23\pm 2^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HR}: 50\pm 5\%$ ) durante 28 días hasta su fraguado total. Las probetas se dispusieron sobre bastidores (Fig. 6) que fueron sumergidos a 50 cm por debajo de la superficie del agua por un período de 18 meses. Las experiencias fueron realizadas por triplicado. La evaluación del grado de fijación de los moluscos sobre las probetas se realizó cada tres meses bajo estereomicroscopio y las variaciones de los elementos

se estudiaron a través de un Espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X (FRX) marca Spectro iQ II.

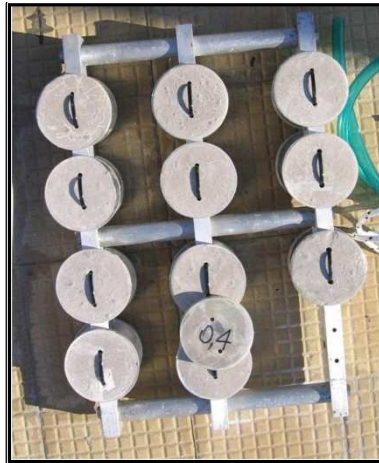


Figura 6.- Aspecto general del bastidor con probetas de pasta de cemento 0,40 antes de la inmersión

### 3. RESULTADOS

La evaluación de las probetas de cemento luego de 18 meses de inmersión reveló que no existen diferencias significativas en la densidad de colonización entre ambas razones agua cemento (Fig. 7 y 8). Si bien en la naturaleza los mejillones prefieren asentarse sobre las superficies más rugosas, en este estudio la diferencia de rugosidad generada por el distinto grado de porosidad no afectó la densidad de fijación.



Figura 7. Aspecto del bastidor con probetas a/c 0,40.  
**A:** 12 meses de inmersión. **B:** 18 meses de inmersión

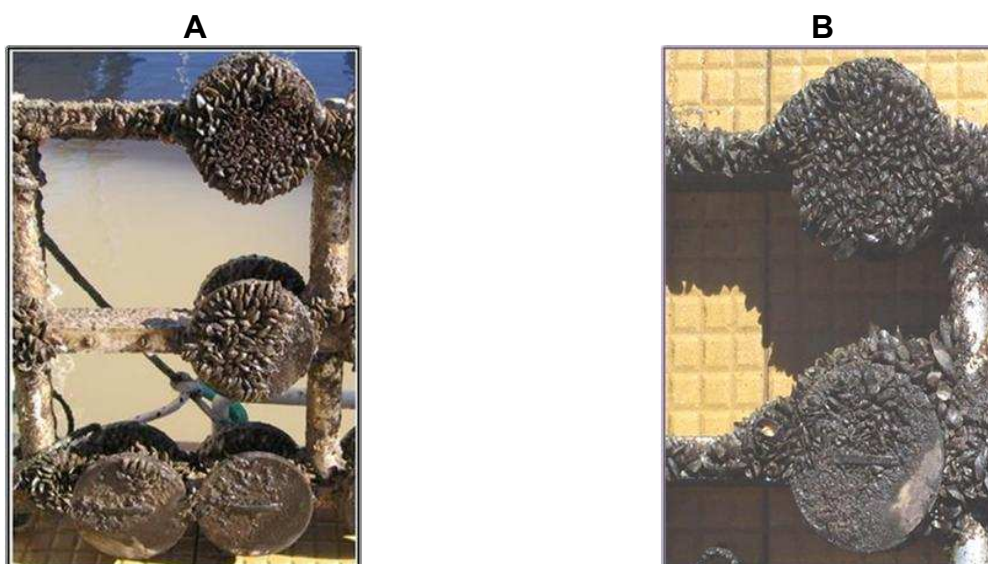


Figura 8.- Aspecto del bastidor con probetas a/c 0,25.  
**A:** 12 meses de inmersión. **B:** 18 meses de inmersión

Los resultados del análisis FRX de las probetas al inicio y al final de la experiencia se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1.- Composición de las pastas de cemento**

	pasta de cemento 0,40		pasta de cemento 0,25	
	inicio	18 meses	inicio	18 meses
Na <sub>2</sub> O	0,88	0,38	0,88	0,41
MgO	1,32	4,97	1,33	4,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,32	4,88	4,22	4,66
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08	0,10	0,08	0,09
SO <sub>3</sub>	1,07	0,88	1,15	0,87
Cl	0,02	0,06	0,02	0,04
K <sub>2</sub> O	0,73	0,00	0,98	0,18
TiO <sub>2</sub>	0,21	0,26	0,21	0,26
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,07	0,01	0,06
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17	0,35	0,17	0,37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,95	5,02	4,05	4,93
ZnO	0,01	0,00	0,01	0,00
SrO	0,07	0,05	0,07	0,06
SiO <sub>2</sub>	20,40	19,9	19,64	19,10
CaO	65,27	54,66	64,98	54,12

Se hará referencia en particular a las variaciones registradas para el calcio, hierro y manganeso debido a que dichos elementos son utilizados en los procesos metabólicos de los mejillones.

El calcio es filtrado a través de las branquias y almacenado en las glándulas digestivas; luego es transportado hacia el manto para ser empleado en el crecimiento de las valvas. La disminución en la concentración de calcio (Fig. 9) detectada en las pastas de cemento revela que éste es lixiviado de las mismas por los mejillones con la finalidad de generar una interface con alta concentración de calcio.

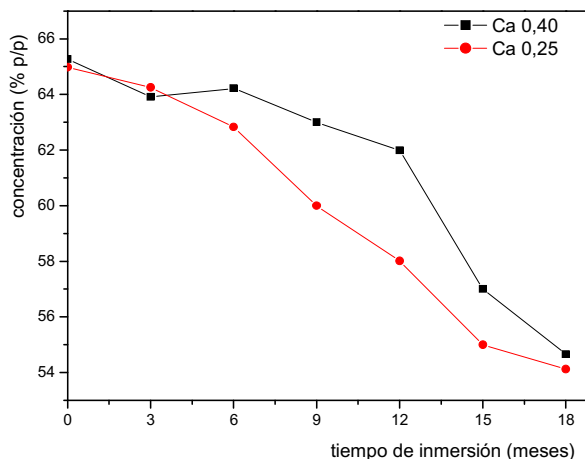


Figura 9.- Concentración de calcio en función del tiempo de inmersión

Luego de 18 meses de inmersión se detectó un aumento en las concentraciones de hierro y de manganeso (Figs. 10 y 11). Estos resultados podrían ser explicados debido a los requerimientos fisiológicos de *Limnoperna fortunei* tal como ocurre con otras especies de mejillones marinos y de agua dulce. En trabajos previos se propone que en el mejillón marino *Mytilus edulis* el hierro es absorbido del agua de mar a través de las branquias durante el proceso de filtración, se concentra en la glándula del pie e interviene en los procesos de curado de las moléculas que forman las proteínas del biso [17-18]. Por otra parte, se registró que los hilos del biso de mejillón de agua dulce *Dreissena* presentaban una concentración de manganeso 30 a 100 veces mayor que la del agua del lago Erie [19]. Asimismo se han reportado incrementos estacionales de hasta seis veces en la concentración de manganeso en las valvas de los mejillones asociados a los períodos de crecimiento [20-21].

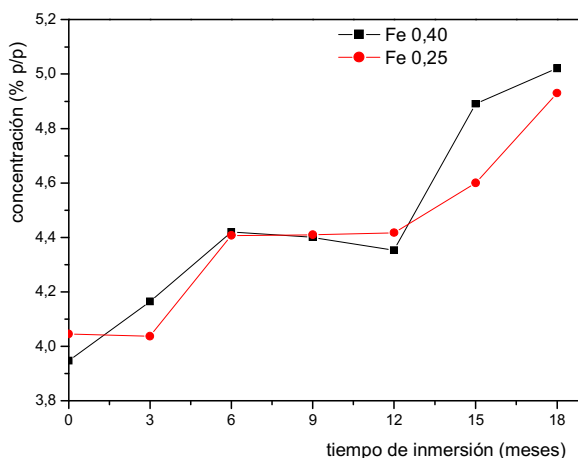


Figura 10.- Concentración de hierro en función del tiempo de inmersión

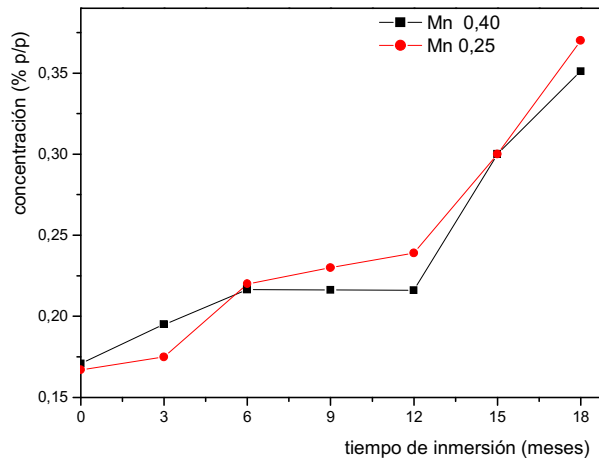


Figura 11.- Concentración de manganeso en función del tiempo de inmersión

Por otra parte, el porcentaje de silicio se mantuvo constante a lo largo de la experiencia lo que demuestra la validez del método elegido para el estudio propuesto (Fig. 12).

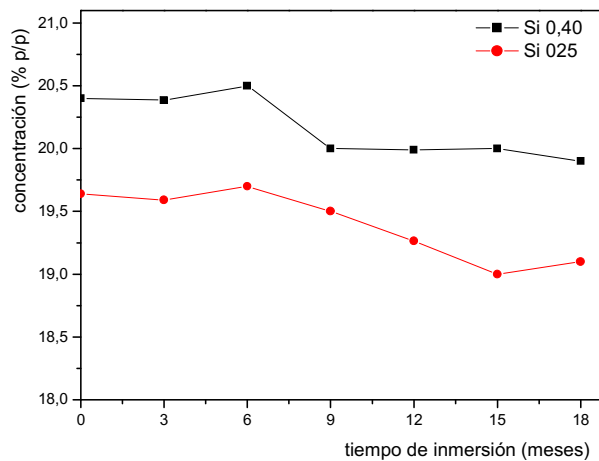


Figura 12.- Concentración del silicio en función del tiempo de inmersión

El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) reveló que los bisos de *Limnoperna fortunei* se introducen en la pasta de cemento, generando desprendimiento superficial del material y pequeñas fisuras o incremento de las existentes (Fig. 13). De esta forma se favorece la entrada de agua en la estructura cementícea, lo cual posibilita la lixiviación de los elementos más solubles.





Figura 13.- *Limnoperna fortunei* incrustada en una probeta de pasta de cemento, 100x (fotografía SEM, microscopio electrónico de barrido)

#### 4.- CONCLUSIONES

Este trabajo representa un primer paso hacia el conocimiento del efecto de biodeterioro provocado por el mejillón dorado en estructuras de hormigón que constituyen el Patrimonio moderno. Los resultados presentados estarían indicando la necesidad de adoptar precauciones de orden tecnológico las cuales deben especificarse para la ejecución de estructuras de hormigón a ser expuestas en ambientes acuáticos.

#### AGRADECIMIENTOS

Las autoras agradecen al CONICET y a la CIC por el financiamiento económico para la realización del presente trabajo. También agradecen al Ing. Traversa por la colaboración brindada y al personal del Club Albatros por permitir la utilización de las marinas.

#### REFERENCIAS

- [1] - Pastorino, G., Darrigran, G., Martin, S. and Lunaschi, L. (1993), "*Limnoperna fortunei* (Dunker 1857) (Mytilidae), nuevo bivalvo invasor en aguas del Rio de La Plata", *Neotropica*, Vol. 39, N° 101-102, 171-175.
- [2] - Mansur, M. C. D., Richinitti, L. M. Z. and Santos, C. P. (1999), "*Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) molusco bivalve invasor na Bacia do Guaíba", *Biociências*, Vol. 7, N° 2, pp. 147-149.
- [3] - Mansur, M. C. D., Cardoso, F. R., Ribeiro, L. A., Santos, C. P., Thormann, B. M., Fernandes, F. C. and Richinitti, L. M. Z. ). (2004), "Distribuição e conseqüências após cinco anos da invasão do mexilhão dourado, *Limnoperna fortunei*, no estado do Rio Grande do Sul, Brasil (Mollusca, Bivalvia)", *Mytilida e Biociências*, Vol.12, pp. 165-172.
- [4] - Brugnoli, E., Clemente, J., Boccardi, L., Borthagaray, A. and Scarabino, F. (2005), "Golden mussel *Limnoperna fortunei* (Bivalvia: Mytilidae) distribution in the main hydrographical basins of Uruguay: update and predictions", *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, Vol. 77, N°2, pp. 235-244.
- [5] - Boltovskoy, D., Correa, N., Cataldo, D. and Sylvester, F. (2006), "Dispersion and ecological impact of the invasive freshwater bivalve *Limnoperna fortunei* in the Río de la Plata watershed and beyond", *Biological Invasions*, Vol. 8, N° 4, pp. 947-963.
- [6] - De Oliveira, M. D., Takeda, A. M., De Barros, L. F., Barbosa, D. S. and De Resende, E. K. (2006), "Invasion by *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) (Bivalvia, Mytilidae) of the Pantanal Wetland, Brazil", *Biological Invasions*, Vol. 8, N° 1, pp. 97-104.
- [7] - Pestana, D., Ostrensky, A., Tschá, M. K. and Boeger, W. A. (2010), "Prospecting of the invasive mussel *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) in major water bodies of the state of Parana, Brazil", *Papeis Avulsos de Zoologia*, Vol. 50, N° 34, pp. 553-559.

- [8] - Ricciardi, A. (1998), "Global range expansion of the Asian mussel *Limnoperna fortunei* (Mytilidae): Another fouling threat to freshwater systems", *Biofouling*, Vol. 13, Nº 2, pp. 97-106.
- [9] - Bergonci, P. E. A., Mansur, M. C. D., Pereira, D. and Santos, C. P. (2009), "Population sampling of the golden mussel, *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857), based on artificial ceramic substrate", *Biotemas*, Vol. 23, Nº 3, pp. 85-94.
- [10] - Zanella, O. and Marena, L. D. (2002), "Ocorrência de *Limnoperna fortunei* na Central Hidrelétrica de Itaipu", *5 Congresso Latinoamericano de Malacologia*, São Paulo, p. 41.
- [11] - Portella, K. F., Joukoski, A., Da Silva, A. S., Brassac, N. M. and Beiz, C. E. (2009), "Biofouling and chemical biodeterioration in hydroelectric power plant portland cement mortar". *Quimica Nova*, Vol. 32, Nº 4, pp. 1047-1051.
- [12] - Darrigran, G., Damborenea, C. and Greco, N. (2007), "An evaluation pattern for antimicrofouling procedures: *Limnoperna fortunei* larvae study in a hydroelectric power plant in South America", *Ambio*, Vol. 36, Nº 7, pp. 575-579.
- [13] - Goto, Y. (2002), "Behavior of nuisance mussel, *Limnoperna fortunei*, in water supply facilities", *Water Science and Technology*, Vol. 46 Nº11-12, pp. 45-50.
- [14] - Nakano, D., Kobayashi, T., and Sakaguchi, I. (2010), "Predation and depth effects on abundance and size distribution of an invasive bivalve, the golden mussel *Limnoperna fortunei*, in a dam reservoir", *Limnology*, Vol. 11, nº 3, pp. 259-266.
- [15] - Boltovskoy, D. and Cataldo, D. H. (1999), "Population dynamics of *Limnoperna fortunei*, an invasive fouling mollusc, in the lower Paraná river (Argentina)", *Biofouling*, Vol. 14, Nº 3, pp. 255-263.
- [16] - Contardo-Jara, V., Galanti, L. N., Amé, M. V., Monferrán, M. V., Wunderlin, D. A. and Wiegand, C. (2009), "Biotransformation and antioxidant enzymes of *Limnoperna fortunei* detect site impact in water courses of Córdoba, Argentina", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 72, Nº 7, pp. 1871-1880.
- [17] - George, S. G., Pirie, B. J. and Coombs, T. L. (1976), "The kinetics of accumulation and excretion of ferric hydroxide in *Mytilus edulis* (L.) and its distribution in the tissues", *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, Vol. 23, pp. 71-84.
- [18] - Vachet, R., McElvany, S. W. and Callahan, J. H. (1998), "The iron (III) binding properties of *Mytilus edulis*: a mass spectrometric study", *46<sup>th</sup> American Society for Mass Spectrometry Conference on Mass Spectrometry, Orlando, FL*.
- [19] - Swann, C., Adewole, T. and Waite, J. H. (1998), "Preferential manganese accumulation in dreissenid byssal threads", *Comparative Biochemistry and Physiology*, Part B, Vol. 119, pp. 755-759.
- [20] - Nyström, J., Lindh, U., Dunca, E. and Mutvei, H. (1995), "A study of *Margaritifera margaritifera* shells from the River Pauliströmsn, Sweden", *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 104, pp. 612-618.
- [21] - Siegele, R., Orlic, I., Cohen, D. D., Markich, S. J. and Jeffree, R. A. (2001), "Manganese profiles in freshwater mussel shells", *Nuclear Instruments and methods in Physics research*, B, Vol. 121, pp. 593-597.