

PROTECCION ANTICORROSIVA Y ANTIINCRUSTANTE
POR MEDIO DE PINTURAS VINILICAS PARA
CARENA Y LINEA DE FLOTACION*

Dr. Vicente J. D. Rascio**

SERIE II, N° 217

- * Trabajo realizado con subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Publicado en Corrosión y Protección (España), 3 (2), 39-52, 1972.
- ** Miembro de la Carrera de Investigador Científico del CONICET y del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM).

INTRODUCCION

Los polímeros vinílicos constituyen un grupo muy numeroso de compuestos macromoleculares, obtenidos por polimerización (adición) de sustancias más simples, que poseen en su estructura un radical vinilo ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). Este grupo funcional aparece en el etileno, butadieno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, alcohol vinílico, acetales vinílicos (productos de condensación del alcohol vinílico con aldehidos), vinilbenceno o estireno, ácido acrílico, etc. Todos ellos proporcionan polímeros termoplásticos cuya solubilidad dependerá del grado de polimerización (1). Por sus características de resistencia mecánica y química pueden ser empleados en la elaboración de pinturas.

En la industria de pinturas y barnices se conoce bajo la denominación genérica de resinas vinílicas a los productos siguientes: acetatos de polivinilo, cloruros de polivinilo, cloruros de polivinilideno, copolímeros de cloruro-acetato de polivinilo, alcohol polivinílico y acetales polivinílicos.

Los copolímeros vinílicos (2) producen películas que secan al aire por evaporación de los disolventes. Dichos films se caracterizan por su buena resistencia al agua y a los agentes químicos y físicos, lo que les permite afrontar las condiciones de extrema exigencia a las que están sometidas las carenas de barcos, a saber:

- a) Acción del agua de mar, electrolito que favorece los procesos de corrosión entre metales disímiles o entre áreas disímiles del casco.
- b) Zonas con exposición alternada al calor solar y a la acción directa de pulverización del agua de mar, lo que provoca choque térmico.
- c) Acción de abrasión del agua en las zonas de proa, o de los fondos con los que eventualmente pueda estar en contacto el casco del barco.

- d) Acción de productos contaminantes disueltos o en suspensión en el agua de los puertos.
- e) Acción de los productos de reacción de los procesos electrofíticos originados en las áreas con protección catódica.

En contraposición, su uso está parcialmente limitado por su relativamente baja adhesividad, por su sensibilidad a la acción de la luz ultravioleta, por la acción de disolución de algunos disolventes, etc. En consecuencia, es imprescindible conocer las características del medio agresivo, a fin de establecer, en base a ello, la conveniencia de utilización de estos materiales.

El amplio rango de propiedades químicas de las resinas vinílicas se debe principalmente al juego de tres factores: naturaleza y grado de polaridad de los grupos funcionales; longitud de la cadena o peso molecular del polímero; y disposición u ordenamiento de las cadenas del polímero entre sí.

Circunscribiéndonos a los materiales utilizados en la protección en medio marino, debemos mencionar que los copolímeros de cloruro-acetato son empleados principalmente para las pinturas de terminación y para los fondos antióxido, mientras que los acetales o butirales polivinílicos se emplean en los "metal primers", "metal conditioners" o "wash-primers". En general, estas pinturas contienen una cantidad elevada de disolventes, razón por la cual proporcionan espesores de película reducidos. Eso hace necesario un número elevado de manos, con el objeto de lograr una protección adecuada.

El rápido secado de los copolímeros vinílicos hace posible aplicar las diferentes manos en forma sucesiva, sin que por ello se requiera un tiempo extra de estadía en dique seco.

En general, a fin de lograr resultados eficientes, los sistemas vinílicos deben ser utilizados con espesores totales de 6-7 mils (150-175 micrones), de los cuales 4-5 mils (100 - 125 micrones) deben corresponder al espesor del anticorrosivo. Con espesores bajos se observa, generalmente, la aparición de

un abundante ampollado en el film de pintura.

Como en las formulaciones se utilizan disolventes volátiles, para la obtención de películas uniformes es conveniente la aplicación a soplete. Deben tomarse precauciones especiales, debido a que dichos disolventes son sustancias altamente inflamables, y no realizar simultáneamente operaciones de soldadura. Como además se trata de disolventes agresivos, es conveniente durante el trabajo utilizar caretas protectoras. En lo referente al pintado de la parte exterior de los cascos este problema no resulta tan grave, por cuanto en general las dimensiones del dique y las corrientes de aire permiten rápida eliminación de los vapores producidos.

La poca adhesividad de los revestimientos vinílicos, que mencionamos precedentemente, hace necesaria una preparación especial de la superficie metálica, lo que ya ha sido considerado en trabajos anteriores (3, 4).

Para lograr buena adhesividad, se recomienda el arenado de la superficie metálica. El uso de "wash-primer" contribuye notablemente a esta propiedad e incrementa la resistencia de todo el sistema (4). Tal vez como en ningún otro caso, el comportamiento de una cubierta vinílica depende fundamentalmente de una correcta aplicación, que incluya todos los productos necesarios.

Los costos de preparación de la superficie y los de aplicación son mayores que para otros sistemas protectores. Sin embargo, para determinar la real incidencia económica, debe tenerse fundamentalmente en cuenta de que con los recubrimientos vinílicos puede lograrse una protección eficiente durante varios años, lo que no ocurre con las pinturas oleoresinosas.

La resistencia del film debe ser complementada mediante el empleo de pigmentos que no sean afectados por las condiciones de servicio a las que van a ser sometidas las pinturas. Más adelante haremos una referencia concreta a algunas formulaciones cuya eficiencia ha sido comprobada. Las pinturas anticorrosivas no admiten concentraciones de pig-

mento elevadas, por lo que es conveniente elegir los materiales a utilizar entre los de elevado poder cubritivo. Para lograr buena opacidad es necesaria la aplicación de un número elevado de manos.

Los requisitos establecidos en el Steel Structures Painting Manual (6) para la aplicación de estas pinturas, se resumen en la Tabla I.

DIFERENTES COMPONENTES DE LOS SISTEMAS VINILICOS

1. Wash primer

Estos productos incluyen en su composición sustancias que tienen acción pasivante sobre el metal. La protección que proporcionan es muy superior a la que se logra por tratamiento del metal con productos a base exclusivamente de ácido fosfórico o fosfatos (los llamados fosfatizantes).

Durante la segunda guerra mundial, la Bakelite Co. de EE.UU. de Norteamérica, desarrolló para la Marina de Guerra de dicho país, un wash primer encuadrado dentro de la Navy Specification MIL-C-15328 A, formulación que aún hoy, después de más de 20 años se utiliza o sirve de base para el desarrollo de otros productos.

En nuestras experiencias hemos utilizado un producto de características prácticamente similares al citado y cuya composición se establece en la Tabla II.

La resina de polivinil-butiral que se emplee debe presentar las siguientes características:

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

TABLA I

TRATAMIENTO VINILICO RECOMENDADO PARA CARENADO DE BARCOS
(Steel Structures Painting Council) (6)

| | |
|---|---|
| Preparación de la superficie..... | Arenado o "pickling" |
| Tratamiento de la superficie..... | Wash-primer fórmula 117 (MIL-P-15328), 1 mano ó 0,5 mils (10 micrones) |
| Tipo de pintura, número de manos y espesor de película..... | Anticorrosiva fórmula 119 (MIL-P-15929 B), 4 manos o 5 mils (125 micrones); anti- fouling fórmula 121 (MIL-P-15931 A), 1 ma- no o 1,5-2 mils (35-50 micrones) |
| Tiempo mínimo de secado por mano..... | Wash-primer 10 minutos Anticorrosiva 20 minutos Antifouling 30 minutos |
| Procedimiento de repintado..... | Eliminar aceites; limpiar por arenado las zonas deterioradas; eliminar la arena de dichas zonas; retocar con 1 mano de wash- primer; aplicar localmente 4 manos de pin- tura anticorrosiva y 1 mano de antifouling; aplicar sobre toda la carena 1 mano de anti- fouling cada dos años. |
| Equipo de aplicación, límites de temperatura y compatibilidad..... | Aplicar a soplete, aún cuando en áreas de pequeñas dimensiones puede usarse pincel o rodillo. Temperatura de aplicación. hasta 40°C. No se deben aplicar sobre pinturas de otro tipo, por el peligro de ablandamiento o remoción por la acción de los disolventes. |

TABLA II

COMPOSICION DEL PRETRATAMIENTO O WASH-PRIMER VINILICO UTILIZADO EN LAS EXPERIENCIAS (por ciento en peso)

Parte A:

| | |
|---|--------|
| Resina de polvinilbutiral (Mowital B-60 H)..... | 7,2 |
| Tetroxicromato de cinc (cromato básico con bajo contenido de sales solubles)..... | 6,9 |
| Silicato de magnesio (Asbestine 3 X)..... | 1,1 |
| Negro de humo..... | Trazas |
| Alcohol butílico normal..... | 16,1 |
| Isopropanol..... | 48,7 |

Parte B:

| | |
|---------------------------|------|
| Acido fosfórico 85 %..... | 3,6 |
| Agua..... | 3,2 |
| Isopropanol..... | 13,2 |

Nota.- Las partes A y B se mezclan en el momento de su utilización y el producto mantiene sus características durante 6-8 horas.

Valores más elevados para el grupo o radical acetato reducen la eficiencia, pues aumenta la sensibilidad al agua. Los cromatos utilizados deben tener, además, cantidades reducidas de compuestos solubles.

El uso de wash-primers está actualmente muy generalizado, al punto de que no sólo se usan como base para sistemas vínicos sino también para los oleoresinosos, caucho clorado, epoxídicos, etc., así como en el tratamiento de materiales que van a ser almacenados durante un tiempo prolongado. La mayor parte de las pinturas adhieren sobre wash primer y hay suficiente evidencia experimental en el sentido de que la perfor-

mance de las mismas mejora en esas condiciones (3, 4, 10, 12). Sólo deben ser exceptuados, por la baja adhesividad que manifiestan, los polímeros acrílicos y metacrílicos, las resinas de cloruro de vinilideno y las lacas a la nitrocelulosa. Dentro de las resinas vinílicas algunas tienen mayor adhesión que otras sobre wash primer.

El tiempo de secado de estos primers varía entre 15 y 30 minutos, según las condiciones ambientales. Generalmente después de una hora puede aplicarle la pintura anticorrosiva.

Estos wash-primers ~~pr~~ ~~ers~~ presentan como característica fundamental, la de reaccionar químicamente con el metal, con formación de un complejo resina-cromato-fosfato-metal. En esta unión química entre la capa depositada y el metal se insolubiliza la resina. El film citado tiene acción protectora (por la resina vinílica) y pasivante (por el cromato básico de cinc), lo cual contribuye a prevenir la oxidación del metal.

Este complejo presenta excelente adhesividad sobre la mayoría de las superficies metálicas (puede usarse no sólo para acero sino también para cinc, cadmio, estaño o aluminio), y el solvente a base de alcohol permite su aplicación dentro de intervalos de temperatura y humedad amplios. Esto facilita el trabajo en el dique seco, donde en general la humedad ambiente es elevada (proximidad con la costa) o las chapas tienen humedad de condensación.

La vida efectiva de este wash primer es de aproximadamente 8 horas. Sin embargo, debemos admitir que la reacción compleja ya citada comienza a producirse inmediatamente después del mezclado aún sin intervención del metal. Esto produce una modificación gradual en las propiedades de la mezcla y del film obtenido con ella, y que puede traducirse en una pérdida de adherencia. Como esta reacción no es acompañada por cambios visibles en el aspecto de la mezcla, es importante instruir al usuario y al aplicador al respecto. Sólo debe efectuarse el mezclado de las cantidades que van a ser utilizadas en forma más o menos inmediata.

TABLA III

FORMULACIONES DE "WASH-PRIMERS" (7).

| MIL-P-15328 | | | | |
|----------------------------------|--------|---------|---------|---------|
| | WP-1 | XE-5220 | XE-5298 | XE-5300 |
| <u>Base pigmentada:</u> | | | | |
| Resina Vinylite XYHL | 7,2 | 9,0 | 9,0 | 9,0 |
| Fosfato de cromo | --- | --- | 9,0 | 4,5 |
| Cromato básico de cinc | 6,9 | --- | --- | 4,5 |
| Cromato de plomo | --- | 8,6 | --- | --- |
| Talco (Asbestine 3 X) | 1,1 | 1,4 | 1,4 | 1,4 |
| Etanol (o Synasol anhidro) | --- | --- | 54,5 | 54,5 |
| Negro de humo | trazas | --- | --- | --- |
| Isopropanol 99% o etanol | 48,7 | 53,0 | --- | --- |
| Alcohol butílico | 16,1 | --- | --- | --- |
| Metil-isobutil-cetona | --- | 13,0 | 16,1 | 16,1 |
| | 80,0 | 85,0 | 90,0 | 90,0 |
| <u>Diluyente ácido:</u> | | | | |
| Acido fosfórico 85% | 3,6 | 2,9 | 1,8 | 1,8 |
| Agua | 3,2 | 2,9 | 1,8 | 1,8 |
| Isopropanol 99% o etanol | 13,2 | 9,2 | --- | --- |
| Etanol (o Synasol anhidro) | --- | --- | 6,4 | 6,4 |
| | 20,0 | 15,0 | 10,0 | 10,0 |

Notas: WP-1 tiene una vida efectiva de 8 horas después de mezclados ambos componentes, produciéndose luego una merma de propiedades sin cambios visibles en el aspecto.
 XE-5220 tiene mayor estabilidad que el anterior, lo que permite su uso en un solo envase hasta 1 año después de mezclados los dos componentes; se recomienda solo para acero y tarda más en desarrollar su adhesión que WP-1.
 XE-5298 y 5300 se comercializan en un solo envase y son recomendables para aluminio y superficies galvanizadas.

T A B L A IV

COMPOSICION QUIMICA Y PROPIEDADES DE ALGUNAS RESINAS VINILICAS (1)

| Producto | Composición química aproximada (% en peso) | | | Viscosidad intrínseca a 20 °C (2) | Peso específico | Características de solubilidad | | Observaciones |
|----------|--|-------------------|-------|-----------------------------------|-----------------|---|---------------------------------------|--|
| | Cloruro de vinilo | Acetato de vinilo | Otros | | | Solventes usuales | Concentraciones normales % en peso | |
| VYHH | 87 | 13 | - | 0,53 | 1,36 | Cetonas y ésteres; tolera hidrocarburos | 20 1/1 cetona tolueno | Para obtener films flexibles y resistentes (ind. química, marina, etc.) |
| VMCH | 86 | 13 | 1 | 0,53 | 1,35 | Cetonas y ésteres; tolera hidrocarburos | 20 1/1 cetona tolueno | Para usar sola o con otras resinas, reactivo con pigmentos básicos. |
| VAGH | 91 | 3 | 2,3 | 0,53 | 1,39 | Cetonas y ésteres; tolera hidrocarburos aromáticos y alcoholes. | 20 1/1 cetona tolueno | Compatible con otros materiales (resinas alquídicas, ureas, melamina y acrílicos); buena adhesión sobre wash-primer. |
| XYHL (3) | - | - | 7 | 0,81 | 1,12 | Alcoholes y cetonas y ésteres; tolera hidrocarburos aromáticos. | 15 Etanol | Para uso en wash-primers; compatibles con resinas fenólicas. |

Note: (1) Unión Carbide. (2) En ciclohexanona. (3) Resina de polivinilbutírol.

Por su contenido bajo de sólidos puede penetrar en los poros, cavidades, fisuras o irregularidades del metal. Este aspecto es sumamente importante, por cuanto dichos lugares son en general el punto de partida de los procesos de oxidación y corrosión. Por esta acción pasivante es que los wash-primers tienden a retardar el ataque del metal cuando el film de pintura es deteriorado por acción mecánica.

El daño queda circunscripto a la zona afectada, sin progreso debajo de la película.

Además del citado precedentemente, la bibliografía aporta información sobre otras formulaciones de wash-primers.

Bakelite Co. (7) propone el uso de cromato de plomo, en lugar de cromato básico de cinc, o de fosfato de cromo, que por sus características de estabilidad pueden comercializarse en un solo envase. En la Tabla III se examinan comparativamente dichas composiciones con la de la especificación MIL-P-15328 ya citada (8).

Dentro de las resinas de polivinil-butiral que se emplean debemos citar la Vinylite XYHL (Unión Carbide, USA) y la Mowital B-60 H (Química Hoechst, Alemania).

Se trata de resinas solubles en alcoholes, cetonas, ésteres, solventes tipo Cellosolve, etc. Aunque son solubles en alcoholes comerciales, forman geles o son insolubles en alcoholes anhidros. Etanol y metanol son los solventes más activos; mezclas de 40 % de alcohol y 60 % de ésteres, cetonas o hidrocarburos aromáticos producen soluciones de menor viscosidad que el alcohol puro. El isopropanol también exhibe un efecto similar, conjuntamente con acetona y tolueno.

2. Pinturas a base de copolímeros de cloruro-acetato de polivinilo

La formulación de pinturas anticorrosivas, antiincrustantes o para línea de flotación, involucra el uso de una variedad de resinas comerciales, que tienen diferente composición (Tabla IV). En general se descartan los cloruros o los acetatos,

usados independientemente reemplazándolos por copolímeros de ambas sustancias, elaborados de tal manera que reúnan las propiedades más remarcadas de cada monómero. La proporción de cloruro y acetato en los productos corrientes es de alrededor de 87 y 13 %, respectivamente.

La resina Vinylite VYHH se utiliza para el vehículo de pinturas de terminación: línea de flotación y antifouling. Su adhesividad, cuando es aplicada directamente sobre el metal pretratado con wash primer es baja; en cambio, resulta satisfactoria cuando se aplica sobre el film de pintura anticorrosiva.

El reemplazo parcial de radicales acetato por grupos hidroxilo permite incrementar la adhesividad de la resina sobre metal (Vinylite VAGH). Se logran así productos aptos para la formulación de los fondos anticorrosivos ya citados. Para el caso de productos destinados a la protección de carenas o de elevada resistencia a agentes químicos, queda excluida la posibilidad de modificar propiedades mediante el uso de otras resinas.

El citado problema de la adhesividad del film es fundamental desde el punto de vista del comportamiento del sistema vinílico. Aún dependiendo fundamentalmente de la composición química de la resina, puede modificarse por un adecuado tratamiento de la superficie a recubrir. La adhesión es regular sobre superficies pulidas (por ejemplo, acero decapado), mientras que superficies rugosas proporcionan películas de buena adhesividad sólo por secado al aire. En algunos casos particulares es posible incrementar esta propiedad por horneado; esto es factible sólo para piezas de reducida dimensiones, y no es aplicable a las carenas de barcos.

Un tercer factor que condiciona la adhesividad es el contenido de pigmento, por lo que es importante un adecuado ajuste de esta variable en las formulaciones.

Las resinas tipo Vinylite VAGH, como consecuencia de la presencia de grupos -OH toleran concentraciones moderadas de alcoholes. Normalmente, soluciones en metil-isobutil-cetona/tolueno (1:1) proporcionan pinturas aptas para ser aplicadas a

soplete, y eventualmente a pincel o rodillo.

La resistencia al agua de esta resina, por los grupos -OH presentes, es algo inferior a la de la resina VYHH.

Contratipos de las resinas americanas mencionadas son fabricadas en Alemania (Mowilith, Química Hoechst), Francia (Rhodopass, Rhone-Poulenc), Gran Bretaña (Imperial Chemical), etc.

Los copolímeros usados para pinturas marinas (9) son químicamente inertes a temperatura ambiente. No son atacados por los ácidos fuertes o débiles (con excepción de los ácidos orgánicos acético y fórmico, que tienen una ligera acción disolvente), por los álcalis, por agentes oxidantes o reductores, etc. (Tabla II). Son insolubles en hidrocarburos alifáticos, y no son afectadas por el alcohol, grasas y agua.

Las pinturas a base de resinas vinílicas incluyen en su formulación ciertos materiales complementarios, que se utilizan para modificar algunas de sus propiedades. Los más importantes se consideran a continuación.

3. Materiales complementarios de las formulaciones

Los agentes estabilizantes actúan contra la acción de degradación del calor, luz, etc., que tiene lugar principalmente con pérdida de ClH, y formación de un compuesto no saturado, sobre el cual actúa el oxígeno del aire. Los copolímeros se degradan en forma similar.

Como estabilizantes se pueden emplear derivados de ácidos grasos, sales metálicas, etc. y la elección del producto adecuado dependerá de su acción específica (estabilización a la luz, acción antioxidante, etc.), y de las condiciones de servicio a las que debe estar sometida la pintura. Debe cuidarse la compatibilidad de estos productos con otros componentes, y en especial con los plastificantes.

Como plastificantes, ftalatos y fosfatos de tricresilo proporcionan resultados muy satisfactorios. Aumentan la fle-

xibilidad del film, sin pérdida de otras propiedades. Tienen buena compatibilidad con las diferentes resinas vinílicas, velocidad de evaporación débil, buena resistencia a la humedad y al agua, no incrementan la retención de solvente y no reducen la resistencia natural de la resina a la intemperie. Se utilizan en la proporción de alrededor de 10 % con respecto al peso de resina.

Los disolventes y diluyentes cumplen una función fundamental en las formulaciones ya que son los que posibilitan la aplicación en forma de película. Los copolímeros vinílicos se disuelven a temperatura ordinaria en cetonas, ésteres, hidrocarburos clorados, etc. Los hidrocarburos aromáticos (tolueno y xileno) pueden emplearse como diluyentes, hasta una relación 1:1 con los anteriores. Los alcoholes y los hidrocarburos alifáticos precipitan la resina.

La solubilidad varía con el peso molecular de las resinas y con el porcentaje de grupos acetato que las mismas contienen. Esa solubilidad es la que regula el contenido de sólidos de las pinturas, a una temperatura determinada.

Las cetonas, metil-etil-cetona (MEK), metil-isobutil-cetona (MIBK) o metil-isoamil-cetona (MIAK), son las que permiten obtener soluciones de mayor concentración, y las que, a igualdad de concentración, dan soluciones de menor viscosidad. Presentan además la ventaja de admitir las mayores proporciones de los solventes secundarios o diluyentes (p.ej. aromáticos).

Distintas relaciones disolvente/diluyente deben ser empleadas de acuerdo con las diferentes formas de aplicación (soplete, pincel o rodillo), o cuando es necesario regular la velocidad de evaporación en función de condiciones particulares de temperatura y humedad ambiente.

Solventes tipo pueden ser las mezclas siguientes:

| I | II |
|------------------|------------------|
| MEK 10 | MIBK 50 |
| MIBK 40 | Tolueno 50 |
| Tolueno 50 | |

| III | IV |
|------------------|------------------|
| MEK 35 | MIBK 40 |
| MIBK 35 | MIAK 10 |
| Tolueno 30 | Xileno 10 |
| | Tolueno 40 |

La velocidad de evaporación disminuye de I a IV. La primera formulación es apta para aplicación a soplete; las tres restantes pueden ser aplicadas a pincel o a rodillo sin mayores inconvenientes.

Para una determinada concentración de resina la viscosidad de la solución variará al modificarse la relación disolvente/diluyente. Si la proporción de diluyente es muy alta, la resina no será soluble en la mezcla. Sin embargo, utilizando tolueno como diluyente, se observa que aún con porcentajes bajos de solventes activos la resina se mantiene en solución.

PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo se presentan los resultados experimentales obtenidos en la balsa fondeada en el puerto de Mar del Plata, cuyas condiciones ambientales, hidrológicas y biológicas, han sido exhaustivamente estudiadas en forma paralela (18, 19). El citado puerto, a pesar de su ubicación en una zona de aguas templadas (38°08'17" S, 57°31'18" W), presenta ciclos de fijación de organismos incrustantes de hasta nueve meses de duración para algunas especies (19), y con una intensidad equivalente a la de puertos subtropicales. En el caso de algunas algas, como Enteromorpha sp. o Polysiphonia sp., la fijación, en la zona próxima a la superficie del agua, es prácticamente continua durante todo el año.

Los ensayos con pinturas vinílicas se realizaron en cuatro etapas, comprendiendo ciclos experimentales cuya duración se fijó en 12, 18 y 24 meses, abarcando en total un

TABLA V
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS VINILICAS
 (por ciento en peso)

| | AC-1 | AC-2 | AC-3 | AC-4 |
|--------------------------|-------|----------|-------------|---|
| | Minio | Aluminio | Tetrox.cinc | Tetrox.cinc + Fe ₂ O ₃ |
| Aluminio (polvo)..... | -- | 8,0 | -- | -- |
| Minio..... | 22,5 | -- | -- | -- |
| Tetroxicromato de cinc.. | -- | -- | 9,6 | 8,0 |
| Oxido férrico..... | -- | -- | -- | 3,7 |
| Asbestine 3 X..... | -- | -- | 2,1 | -- |
| Resina vinílica VAGH.... | 15,0 | 17,8 | 17,1 | 17,1 |
| Fosfato de tricresilo... | 1,5 | 1,8 | 1,7 | 1,7 |
| Metil-isobutil-cetona... | 38,5 | 36,2 | 41,7 | 41,7 |
| Tolueno..... | 22,5 | 36,2 | 27,8 | 27,8 |

TABLA VI
COMPOSICION DE LAS PINTURAS VINILICAS PARA LINEA DE FLOTACION
 (por ciento en peso)

| | FV-1 | FV-2 | FV-3 |
|--------------------------|-------|----------|----------|
| | Negra | Colorada | Aluminio |
| Negro de humo..... | 2,0 | -- | -- |
| Oxido férrico..... | -- | 11,0 | -- |
| Aluminio (polvo)..... | -- | -- | 6,0 |
| Asbestine 3 X..... | 3,5 | -- | -- |
| Resina vinílica VYHH.... | 15,0 | 17,2 | 14,5 |
| Fosfato de tricresilo... | 1,5 | 4,5 | 1,5 |
| Metil-isobutil-cetona... | 39,0 | 22,3 | 39,0 |
| Tolueno..... | 39,0 | -- | 39,0 |
| Xileno..... | -- | 30,0 | -- |
| Ciclohexanona..... | -- | 15,0 | -- |

lapso de casi cinco años:

- 1) Período 1-IX-66/1-IX-67: duración 12 meses.
- 2) Período 1-X-67/1-X-68: duración 12 meses.
- 3) Período 1-XI-68/1-IV-70: duración 18 meses (se continuó el ensayo en balsa y en este trabajo se consignan también los registros correspondientes a 21, 24, 30 y 36 meses).
- 4) Período 1-XII-69/1-X-71: duración 22 meses (una serie de paneles continúa en exposición).

En las dos primeras etapas se estudiaron tanto esquemas para línea de flotación como para carena; en los dos finales sólo se trabajó con pinturas antiincrustantes, aplicadas sobre el fondo anticorrosivo que había demostrado mayor poder inhibidor.

Se utilizaron los siguientes esquemas de pintado:

Arenado + "wash primer" vinílico

3 manos de pintura anticorrosiva (45-55 micrones), a pincel.

3 manos de pintura de línea de flotación (40-60 micrones) o 2 manos de pintura antiincrustante (80-100 micrones), a pincel.

Espesor total de película: 85-115 micrones para los sistemas de línea de flotación, y 125-155 micrones para los de carena.

Tiempo de secado entre manos: 24 horas.

Tiempo de secado de la última mano (antes de proceder a la inmersión): 24 horas.

A nivel de línea de flotación (paneles parcialmente sumergidos) se estudiaron tres pinturas anticorrosivas, a base de minio (AC-1), de aluminio alto "leafing" (AC-2) y de tetroxicromato de cinc (AC-3). En la segunda serie de experiencias se incorporó una cuarta formulación, con tetroxicromato de cinc y óxido férrico (AC-4). Las respectivas composiciones se indican en la Tabla V.

Como revestimiento final en línea de flotación se aplicaron tres pinturas de terminación, color negro (FV-1, a base de negro de humo), colorada (FV-2, con óxido férrico) y aluminio (FV-3). Tabla VI.

TABLA VII

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIFOULING VINILICAS *
(por ciento, en peso)

| | AF-1 | AF-2 | AF-3 | AF-4 | AF-5 | AF-6 | AF-7 | AF-8 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Oxido cuproso..... | 60,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 | -- | 50,0 | 50,0 | 50,0 |
| Oxido mercurico..... | -- | 10,0 | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| Arseniato mercurioso..... | -- | -- | 10,0 | -- | -- | -- | -- | -- |
| Anhidrido arsenioso..... | -- | -- | -- | 10,0 | -- | -- | -- | -- |
| Verde de Schweinfurt..... | -- | -- | -- | -- | -- | 10,0 | -- | -- |
| Verde de Scheele..... | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 10,0 | -- |
| Arsenito cuproso..... | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 10,0 |
| T.B.T.O..... | -- | -- | -- | -- | 12,0 | -- | -- | -- |
| Oxido ferrico..... | -- | -- | -- | -- | 54,8 | -- | -- | -- |
| Colofonia (Rosin WW)..... | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| Resina VYHH..... | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| Fosfato de tricresilo..... | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,2 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Metil-isobutil-cetona..... | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 10,8 | 13,5 | 13,5 | 13,5 |
| Tolueno..... | 13,0 | 13,0 | 13,0 | 13,0 | 10,4 | 13,0 | 13,0 | 13,0 |

* Ciclos 1966/67 y 1967/68: se ensayaron las pinturas AF-1 a AF-5 (1 año); ciclo 1968/70: no se ensayó la pintura AF-5; ciclo 1969/71: no se ensayaron las pinturas AF-5 y AF-7.

En total se experimentaron 12 esquemas de pintado diferentes.

En carena, es decir en inmersión total, los esquemas anticorrosivos citados fueron completados con formulaciones antiincrustantes vinílicas de tipo vehículo soluble (resina vinílica VYHH/Colofonia, relación 1/1), conteniendo óxido cuproso como tóxico fundamental. Los tóxicos de refuerzoempleados fueron mercuriales (óxido mercuríco amarillo y arseniato mercurioso) y arsenicales (anhidrido arsenioso, aceto-arsenito cúprico o verde de Schwinfurt, arsenito cúprico o verde de Scheele y arsenito cuproso).

En una de las pinturas se empleó el óxido de bis-tri-butil-estaño (TBT0).

Las formulaciones utilizadas en las diferentes series experimentales se indican en la Tabla VII.

RÉSULTADOS OBTENIDOS

De acuerdo con las exigencias de las especificaciones existentes en la Argentina (20), el comportamiento de las pinturas anticorrosivas marinas debe ser establecido fundamentalmente en base al poder protector que las mismas ejercen sobre el sustrato metálico.

A los fines de simplificar la expresión de los resultados, hemos considerado la siguiente escala de grados de oxidación, de acuerdo con el ataque que pueden presentar los paneles de acero:

| Grado de Oxidación | Condición a cumplir |
|--------------------|--|
| 0 | Panel sin oxidación. |
| 1 | Panel con poca oxidación en los bordes y sin progreso hacia el centro. |
| 2 | Panel con poca oxidación en los bordes, con poco progreso hacia el centro; puntos aislados de oxidación en la parte central. |
| 3 | Panel con regular oxidación en los bordes y regular progreso hacia el centro; regular oxidación en la parte central. |
| 4 | Panel con mucha oxidación en los bordes y en el centro. |
| 5 | Panel con ataque general. |

El juzgamiento exacto de los resultados resulta evidentemente muy difícil, dado que la expresión numérica que antecede queda en parte condicionada al operador que realiza la observación. Por ello, y a fin de reducir al mínimo la influencia de esta variable, hemos adoptado un criterio similar al utilizado en el British Standards Code of Practice (CP-2008:1966) o en la escala europea de grados de oxidación, comparando con fotografías testigo correspondientes a diferentes figuras, grados y tipos de oxidación, y que fueron seleccionadas entre las mismas placas examinadas, tanto en línea de flotación como en carena.

La necesidad de preparar esta escala de grados de oxidación de superficies metálicas protegidas por pinturas y sumergidas en agua de mar es perfectamente comprensible si se tiene en cuenta que los procesos de oxidación y/o corrosión que tienen lugar en el medio marino son sumamente complejos, pues involucran la acción conjunta de los organismos incrustantes (de-

TABLA VIII

RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE LOS SISTEMAS VINILICOS

EN LINEA DE FLOTACION

(Duración de las experiencias, 1 año; ciclos 1966/67 y 1967/68)

| Pintura anticorrosiva | Pintura de línea de flotación | Estado general pintura línea* | Oxidación del panel** |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| AC-1 (Minio) | FV-1 | A | 1 |
| | FV-2 | A | 1 |
| | FV-3 | B | 1 |
| AC-2 (Aluminio) | FV-1 | C | 2 |
| | FV-2 | B | 2 |
| | FV-3 | B | 2 |
| AC-3 (Tetroxicromato de cinc) | FV-1 | A | 0 |
| | FV-2 | A | 0 |
| | FV-3 | B | 1 |
| AC-4 (Tetroxicromato cinc + Fe ₂ O ₃) | FV-1 | A | 1 |
| | FV-2 | A | 1 |
| | FV-3 | B | 1 |

Nota.- * (A) sin deterioro; (B) ampollado aislado; (C) zonas de oxidación en el borde de los paneles, visibles sin eliminar la pintura.

** Observación realizada luego de eliminar la pintura con un removedor orgánico.

terio mecánico del film), de los productos resultantes de putrefacciones biológicas, y del electrolito (agua de mar). Actualmente se cuenta con 20 fotografías tipo (21) y en el futuro se irán incorporando otras de acuerdo con la diversidad de casos que se presenten.

1. Experiencias en línea de flotación

Los resultados obtenidos con estos sistemas son práctica-

mente concordantes en las dos series de experiencias de un año de duración (Tabla VIII).

Ha quedado claramente determinado el mayor poder inhibidor del fondo a base de tetroxicromato de cinc; los paneles terminados con pintura negra y colorada de línea aparecen totalmente exentos de oxidación; los terminados con pintura aluminio presentan ligero ataque en los bordes. No se observa deterioro del film por acción de los organismos incrustantes, a pesar de la abundancia de la fijación de Balanus en ese nivel.

Los paneles correspondientes a los fondos formulados con minio y con tetroxicromato de cinc-óxido férrico sólo muestran poca oxidación en los bordes, sin progreso hacia el centro; en las pinturas a base de aluminio se observa en cambio un deterioro mayor, con un franco progreso en la oxidación hacia el centro de los paneles, y con aparición de puntos aislados de oxidación en la parte central de los mismos.

El diferente poder inhibidor de los pigmentos utilizados quedó corroborado en un ensayo de niebla salina de 20 días de duración sobre placas con esquemas similares a los experimentados en la balsa pero en las que, además, se practicó en la película un corte en forma de X. La única pintura donde la oxidación no progresa en dicho corte es la muestra pigmentada con tetroxicromato de cinc.

Esto demuestra que, si bien un sistema vinílico proporciona fundamentalmente inhibición por resistencia, por la inercia química de la resina, es evidente que el electrolito (agua de mar) llega al contacto con el metal cuando se emplean esquemas con espesores del orden de los 100-150 micrones. Por ello resulta fundamental la utilización de un fondo formulado con pigmentos pasivantes.

Desde el punto de vista de la especificación argentina IRAM 1185 (20), los sistemas de línea con pinturas AC-1, AC-2 y AC-4 cumplen la misma con la calificación de excelente.

TABLA IX
RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE LOS SISTEMAS VINILICOS
EN CARENA (INMERSION TOTAL)

(Duración de las experiencias: 1 año; ciclos 1966/67 y 1967/68)

| Pintura anticorrosiva | Pintura antifouling (tabla VII) | Grado fijación fouling* | | Oxidación del panel** |
|---|---------------------------------|-------------------------|---------|-----------------------|
| | | 1966/67 | 1967/68 | |
| AC-1 (minio) | AF-1 | 1 | 0 | 1 |
| | AF-2 | 1 | 0 | 1 |
| | AF-3 | 1 | 0 | 1 |
| | AF-4 | 1 | 0 | 1 |
| | AF-5 | 0 | - | 1 |
| AC-2 (aluminio) | AF-1 | 1 | 0 | 2 |
| | AF-2 | 1 | 0 | 2 |
| | AF-3 | 1 | 0 | 2 |
| | AF-4 | 1 | 0 | 2 |
| | AF-5 | 0 | - | 2 |
| AC-3 (tetroxicromato de cinc) | AF-1 | 1 | 0 | 0 |
| | AF-2 | 1 | 0 | 0 |
| | AF-3 | 1 | 0 | 0 |
| | AF-4 | 1 | 0 | 0 |
| | AF-5 | 0 | - | 0 |
| AC-4 (tetroxicromato cinc + Fe ₂ O ₃) | AF-1 | 1 | 0 | 0 |
| | AF-2 | 1 | 0 | 0 |
| | AF-3 | 1 | 0 | 0 |
| | AF-4 | 1 | 0 | 0 |
| | AF-5 | 1 | 0 | 0 |

Nota.- * Grado de fijación de fouling: 0, sin fijación; 1, muy poco o/ trazas.

** Resumen de los resultados de ambos ciclos; la observación de la superficie metálica fué realizada luego de eliminar la pintura con un removedor orgánico.

2. Experiencias en inmersión total (paneles de carena)

Es en este tipo de paneles donde se ha realizado la mayor cantidad de experiencias.

Las dos primeras etapas, ambas de un año de duración (1966/67

TABLA X
RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE LOS SISTEMAS VINILICOS PARA CARENA (IMERSION TOTAL)

| Pintura antifouling (tabla VII) | Grado de fijación de fouling ** | | | | | | | | | | | | | | Oxidación del panel | |
|---------------------------------|---------------------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|-----|-----|---|---------------------|----------|
| | Ciclo 1968/71 *** | | | | | | | Ciclo 1969/71 *** | | | | | | | 36 meses | 22 meses |
| | 12 meses (1) | 15 meses (2) | 18 meses (2) | 21 meses (2) | 24 meses (3) | 30 meses (3) | 36 meses (4) | 12 meses (1) | 18 meses (2) | 20 meses (2) | 22 meses (2) | | | | | |
| AF-1 | 0-1 | panel perdido | - | - | - | - | - | 0 | 1 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | - | 0 | |
| AF-2 | 0 | 0-1 | 1 | 1 | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 0 | 1 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 2 | | |
| AF-3 | 0 | 0-1 | 1 | 1 | 1-2 | 2 | 2 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | |
| AF-4 | 0 | 0-1 | 1 | 1 | 2-3 | 2-3 | 3 | 0 | 1 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 3 | 2 | |
| AF-6 | 0 | 0-1 | 1 | 1-2 | 2 | 2-3 | 3 | 0 | 0-1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 | 0 | |
| AF-7 | 1 | panel perdido | - | - | - | - | - | no se ensayó | - | - | - | - | - | - | - | |
| AF-8 | 1 | panel perdido | - | - | - | - | - | 0 | 0-1 | 0-1 | 0-1 | 0-1 | 0-1 | - | 0 | |

* Se utilizó como fondo antióxido la pintura anticorrosiva vinílica AC-3, a base de tetroxido de cinc.
 ** Grado de fijación de fouling: 0 (sin fijación); 1 (muy poco o trazas); 2 (poco); 3 (regular); 4 (mucho); 5 (totalmente incrustado)
 *** Los números (1),(2),(3) y (4) que se mencionan a continuación de los meses de inmersión, indican la cantidad de períodos de fijación intensa de fouling a que han estado sometidos los paneles.

y 1967/68), se llevaron a cabo con cinco de las pinturas antiincrustantes indicadas en la tabla VII (AF-1 a AF-5), las que fueron aplicadas sobre los cuatro fondos anticorrosivos.

Dichas pinturas manifestaron a lo largo de estos ciclos experimentales excelente poder tóxico, especialmente en el segundo, donde la totalidad de los paneles aparece sin fijación al cabo de un año. En consecuencia esta variable no ha tenido influencia sobre el comportamiento del anticorrosivo.

Las diferencias en el grado de oxidación de los diferentes paneles se indican en la Tabla IX. El mejor resultado ha correspondido a las pinturas a base de tetroxicromato de cinc y de tetroxicromato de cinc-óxido férrico. En el caso del minio se observa oxidación en los bordes y en el aluminio hay además ligero ataque en la parte central.

Estimamos que las condiciones de exposición de estos paneles de carena son bastante menos críticas que las de los correspondientes a línea de flotación. Es menos marcada la influencia de los fenómenos de aireación diferencial que ocurren en la interfase aire/agua, y además, como la pintura antiincrustante impide la fijación de organismos que puedan deteriorar la película, el sistema protector no sufre alteración.

En la tercera etapa de experiencias, iniciada en 1968, se planeó mantener sumergidos los paneles durante 18 meses (dos períodos de fijación intensa de fouling). Sin embargo, los resultados logrados al cabo de ese lapso aconsejaron continuar con el ensayo en balsa, con lo que se lograron registros para 21, 24, 30 y 36 meses de inmersión. En consecuencia, se trata del primer ensayo de pinturas marinas, de larga duración, realizado en la Argentina.

En esta experiencia no se incluyó la pintura AF-5, a base de TBTO, completándose el esquema experimental con pinturas formuladas con Verde de Schweinfurt, Verde de Scheele y arsenito cuproso como tóxicos de refuerzo del óxido cuproso.

Las observaciones correspondientes a 12 meses (Tabla X)

indican la alta eficiencia antifouling de las pinturas estudiadas, ya que el grado de fijación de las diferentes muestras varía entre 0, como mínimo, y 1 como máximo. Dichos valores aumentan ligeramente al cabo de 18 y 21 meses (1 y 1-2), principalmente por comienzo de fijación en los bordes de las placas, pero sin que se aprecien diferencias sensibles de comportamiento entre los diferentes tóxicos. Lamentablemente, los paneles correspondientes a tres de las pinturas se perdieron, lo que impidió completar el cuadro de observaciones.

Hay luego un nuevo incremento en la fijación a los 24, 30 y 36 meses de inmersión, y comienza a observarse adherencia de organismos en la parte central de los paneles. Además, aquellos fijados en los bordes van aumentando en cantidad y progresan hacia la parte central.

En esta etapa, la pintura de mejor comportamiento antifouling resultó la AF-3, a base de $\text{Cu}_2\text{O}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3$, con fijación 2 al cabo de tres años de exposición (Fig. 1). Estos paneles soportaron cuatro períodos de fijación intensa de fouling.

Luego de finalizado el ensayo, la eliminación de la película de pintura permitió constatar que el ataque del panel metálico guarda relación directa con el grado de fijación de fouling, y que las zonas de fijación y de corrosión son coincidentes. Ello se debe a que la mayor parte de los organismos adheridos directamente a la película de pintura son de naturaleza calcárea (*Balanus*, *Serpúlidos*), los que deterioran la misma y le restan continuidad. La mayor parte de los organismos blandos están adheridos sobre aquellos, constituyendo casos de epibiosis.

La placa correspondiente a la pintura AF-3 (la de menor fijación) ha sido calificada con 1 desde el punto de vista oxidación. Para las restantes se registran valores 2 y 3. El deterioro comienza en todos los casos por los bordes, mientras que en el centro los paneles no muestran ataque (fig. 3). Ello nos está llamando la atención acerca de la dificultad que existe para lograr una adecuada protección de bordes y aristas en ensayos de duración superior a un año. Este aspecto está

relacionado con el efecto de borde, citado por Harris (16), Stubbings (22) y Pomerat y Weiss (23). La acción de turbulencia del agua provocaría una excesiva solubilización del "film" en dicha zona, con el consiguiente agotamiento de la pintura antifouling. Tratándose de pinturas de tipo vehículo soluble, tiene lugar simultáneamente una disminución de espesor; los organismos que se fijan contribuyen también al deterioro de la película, acelerando así los procesos de corrosión e incrustación.

Por lo expuesto precedentemente, los paneles correspondientes a la cuarta serie experimental, que se inició en 1969, se pintaron con especial cuidado, a fin de reducir al mínimo los problemas citados.

De esta manera se logró obtener, al cabo de 22 meses de inmersión (y con la sola excepción de la pintura AF-4), paneles totalmente exentos de ataque.

Paralelamente se ha conseguido una mejor protección antiincrustante, sin haber realizado modificaciones en las formulaciones. Puede observarse que al cabo de 22 meses (660 días) tres de las pinturas presentan fijación 1 o inferior (Tabla X) y las otras tres fijación 1-2.

De los tóxicos de refuerzo empleados, el arsenito cuproso se reveló como el de mayor actividad, presentando las placas (fig. 2) sólo ligera fijación en los bordes (0-1); con el arseniato mercurioso y con el verde de Schweinfurt se obtienen también pinturas eficaces (fijación 1). Estos tóxicos resultan los más adecuados, complementando la acción del óxido cuproso, para proporcionar durante lapsos prolongados la dosis letal mínima necesaria para prevenir la fijación de organismos incrustantes o para alterar las funciones metabólicas de los mismos, una vez adheridos, provocando su muerte o posterior desprendimiento.

Si bien no se han realizado determinaciones de solubilidad en laboratorio, por medio de los ensayos en balsa se ha verificado que todas estas pinturas tienen no sólo un adecuado "leaching rate" inicial (que corresponde principalmente a la disolución, en el momento de la inmersión del exceso de

tóxico acumulado en la superficie de la película) sino también un correcto "leaching rate" constante. Este último es el que comienza a manifestarse luego de varios días de inmersión, y que debe mantenerse por encima del nivel crítico a través de toda la vida útil de la pintura.

Lo expuesto precedentemente confirma conclusiones de trabajos anteriores en el sentido de que, en ensayos a corto plazo, la solubilidad del vehículo y del tóxico son las variables fundamentales a tener en cuenta para lograr formulaciones antiincrustantes eficientes. Con cualquiera de los tóxicos o mezclas de tóxicos ensayados se llega a los 18 meses de exposición en balsa (dos períodos de fouling intenso) prácticamente sin fijación.

Sólo cuando se requiere protección durante lapsos mayores (24 o 36 meses) comienza a manifestarse la importancia del tóxico utilizado, y se hace necesario el empleo de venenos de refuerzo que complementen la acción del óxido cuproso cuando la película se acerca al término de su vida útil.

CONCLUSIONES

1º) Experiencias en balsa de 12 meses de duración con esquemas vinílicos para línea de flotación determinaron claramente el mayor poder inhibidor de los fondos anticorrosivos pigmentados con tetroxicromato de cinc, dispersado en un vehículo constituido por resina vinílica (VAGH) plastificada con fosfato de tricresilo. Los paneles ensayados aparecen totalmente exentos de oxidación al cabo de dicho lapso, mientras que se observa ataque en los correspondientes a pinturas a base de minio y de aluminio alto "leafing".

2º) Las tres pinturas de línea de flotación empleadas como terminación (inmersión parcial) proporcionan películas resistentes a la acción combinada del medio marino y de los organismos incrustantes; la fijación de fouling no provoca dete-

rioro del revestimiento protector.

3º) En los ensayos de inmersión total (carena) quedó corroborado lo expuesto precedentemente para el fondo a base de tetroxicromato de cinc. Se logró excelente protección anticorrosiva en paneles sumergidos durante 12, 22 y 36 meses en el puerto de Mar del Plata.

4º) Las pinturas antifouling vinílicas cumplen 18 meses de inmersión sin fijación de incrustaciones biológicas y sin que se observen diferencias de comportamiento entre las distintas formulaciones tóxicas ensayadas. En esta etapa lo importante es obtener una adecuada solubilización de la película y del tóxico a fin de lograr la dosis letal mínima necesaria para prevenir la adherencia de fouling. Si el período de inmersión se prolonga (2 y 3 años) se constata que la incorporación de tóxicos de refuerzo (y especialmente del arsenito cuproso) resulta importante a fin de mantener los paneles libres de fijación durante dicho lapso.

BIBLIOGRAFIA

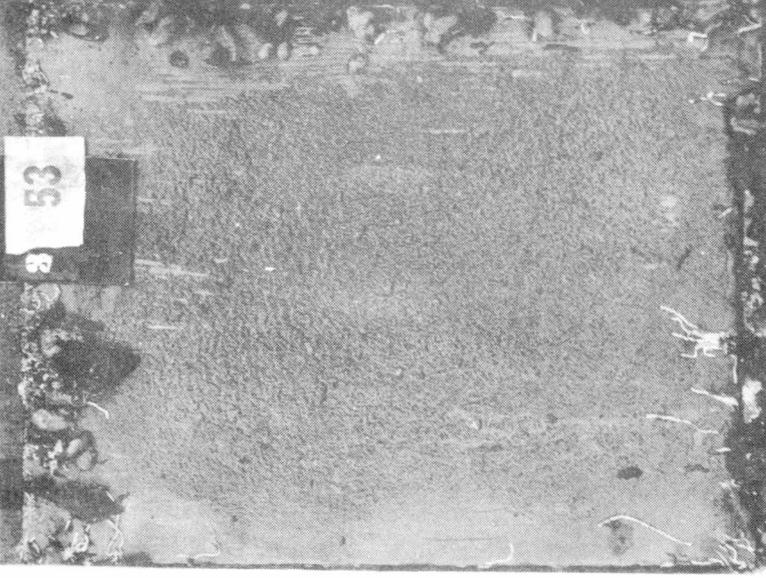
1. Magnier R. - Vernis, laques, émaux, peintures. T.I, 167. Girardot et Cie; París, 152.
2. Champetier G. et Rabaté H. - Chimie des peintures et vernis. I. Dunod, París, 156.
3. Rascio V. - Influencia de la elección del método de pintado y de preparación de superficies sobre el comportamiento de las pinturas para carena. NAVITECNIA, 21, (6), 437-44, noviembre-diciembre 1967.
4. Rascio V. - Protección de carenas de barcos mediante pinturas anticorrosivas. NAVITECNIA, 22, (1), 9-16, enero-febrero 1968.
5. Payne H. F. - Organic coating technology, II, 1336. J. Wiley & Sons, N.Y., 1961.

6. Steel Structures Painting Council.- Steel Structures Painting Manual, I, 260-78, 1966.
7. Bakelite Company - Vinyl butyral resins for coatings. May, 1952.
8. Rosebloom H. - Chemistry of wash-primers. Ind. Eng. Chem; Nov. 1953, 256/68.
9. Mattiello J. J. - Protective and decorative coatings, I, 436. J. Wiley & Sons, N. Y., 1941.
10. Rascio V. - Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. I. Resultados de ensayos en balsa, 1965/67. LEMIT, serie II, nº 126, 1968; Revista de Ingeniería, 27, (64), 15, 1967.
11. Rascio V. - Pinturas antifouling. NAVITECNIA, 22, (4), 120-124, julio-agosto 1968, y (5), 145-150, setiembre/octubre 1968.
12. Rascio V. y Caprari J. J. - Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos, II. Sistemas oleoresinosos y vinílicos para línea de flotación. LEMIT, 4-1969, 111; Revista de Ingeniería, 27, (67), 35, 1969.
13. Rascio V. - El problema de la corrosión submarina y de las incrustaciones biológicas (fouling) en carenas de barcos. NAVITECNIA, 21, (2), 281-88, marzo-abril 1967.
14. Rascio V. y Caprari J. J. - Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. I. Influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo. Peintures, Pigments, Vernis (Francia), 45, (2), 102, 1969.
15. Rascio V., Caprari J. J. y Bastida R. O. - Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. II. Influencia del contenido de tóxico. Peintures, Pigments, Vernis (Francia), 45, (11), 724, 1969.
16. U.S. Naval Institute - Woods Hole Oceanographic Institution. Marine fouling and its prevention. USA, 1952.
17. De Woolf P. and van Londen A. M. - Raft trials and ships' trials with some underwater paint systems. TNO Report 43 C. July 1962.

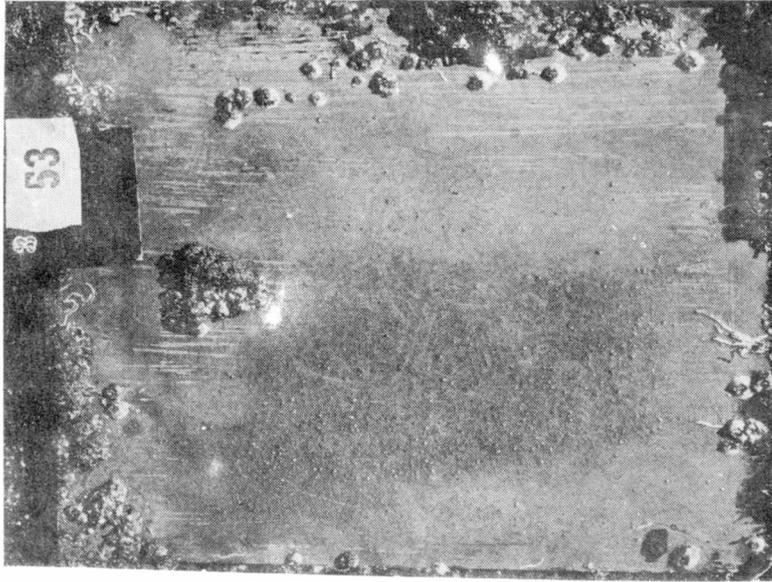
18. Bastida R. - Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales Bernardino Rivadavia, Hidrobiología, tomo III, nº 2, 203-285, 1971. .
19. Bastida R. - Las incrustaciones biológicas en las costas argentinas. La fijación mensual en el puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. Corrosión y Protección, 2, (1), 21-37, 1971.
20. Norma IRAM 1185 - Método de ensayo en balsa de pinturas para carena y faja de flotación. Buenos Aires, 1963.
21. Rascio V. y Caprari J. J. - Escala fotográfica de grados de oxidación de superficies metálicas protegidas por pinturas y sumergidas en agua de mar. LEMIT, informe inédito.
22. Stubbings H. G. - J. Oil Col. Chem. Ass., 40, 350, 1957.
23. Pomerat C. M. and Weiss C. M. - Paper 10, 6th. Report from Woods Hole Oceanographic Institution, U.S.A., 1943.



12 meses
(fijación 0)

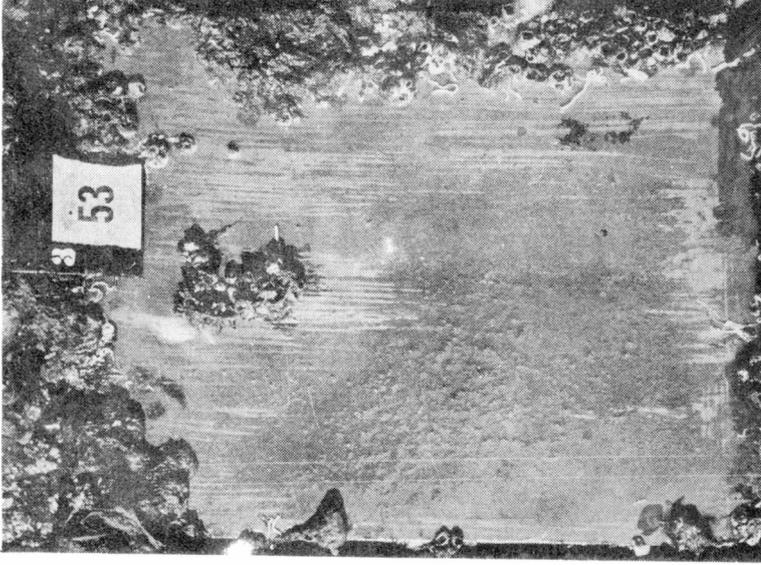


18 meses
(fijación 0-1)



24 meses

(fijación 1-2)



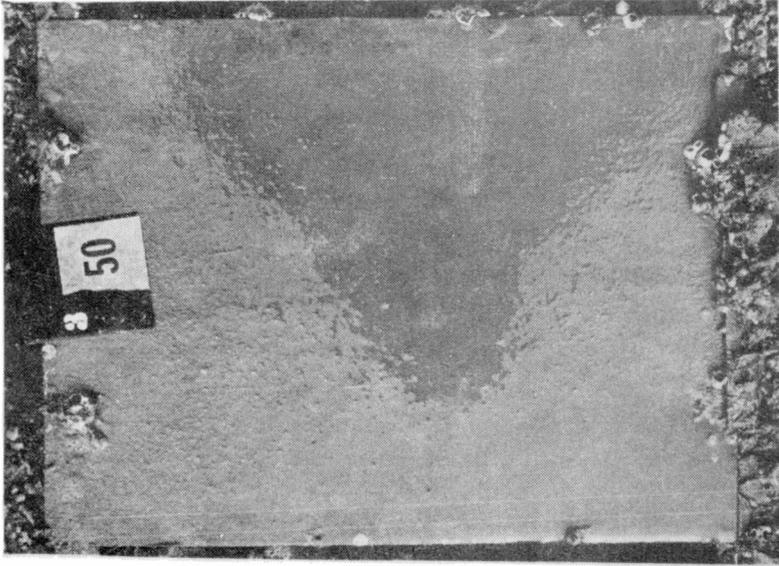
36 meses

(fijación 2)

Fig. 1b.- Pintura AF-3, vinílica a base de óxido cuproso y arseniato mercurioso



Pintura AF-1
Cu₂O, fijación 1-2



Pintura AF-8
Cu₂O-AsO₃Cu₃, fijación 0-1

Fig. 2.- Comparación de resultados (22 meses de inmersión, cuarta serie experimental) entre una formulación con óxido cuproso sólo y otra en la que se ha empleado como tóxico de refuerzo el arsenito cuproso

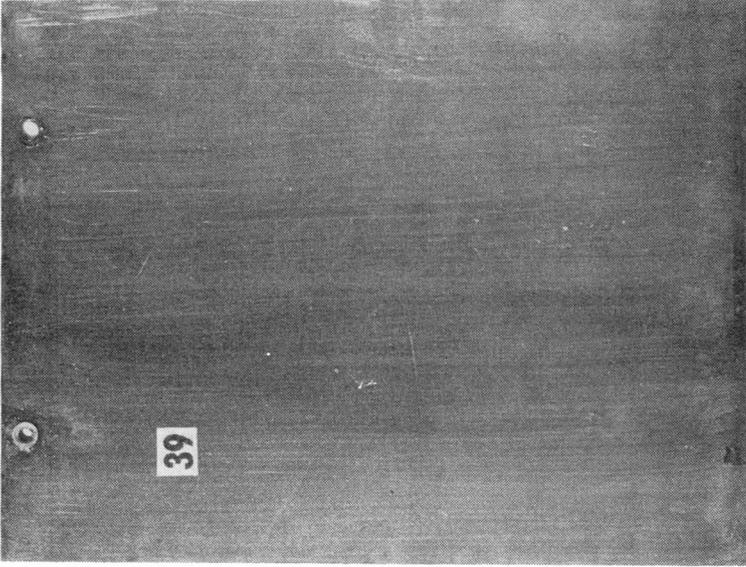
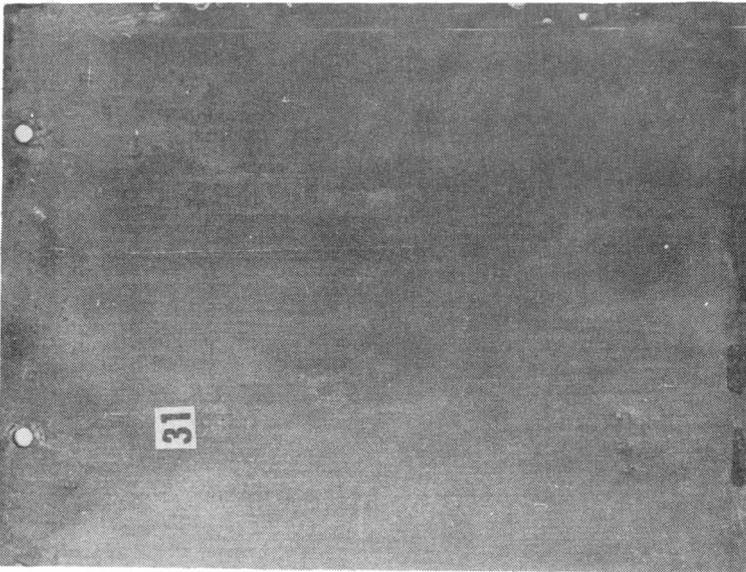


Fig. 3.- Aspecto de la superficie metálica en los paneles ensayados con pintura anticorrosiva a base de tetroxicromato de cinc, y pintura antifouling identificada AF-3; la placa 31 corresponde a 36 meses de inmersión y la 39 a 22 meses



Fig. 4.- Ataque del panel metálico como consecuencia de la fijación de fouling, afectando la continuidad de la película; pintura AF-4, 36 meses de inmersión