

**PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA
PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS**

**III. Influencia del pretratamiento del acero
y del esquema de pintado utilizado**

**Dr. Vicente J. D. Rascio
Ing. Quím. Juan J. Caprari**

INTRODUCCION

Las experiencias en balsa realizadas hasta el presente en el puerto de Mar del Plata (1965/69) han permitido examinar comparativamente el comportamiento de pinturas anticorrosivas, oleoresinosas y vinílicas, tanto en línea de flotación como en carena.

Al margen del estudio de las formulaciones propiamente dicho, y del comportamiento de las mismas frente al medio de ensayo, se ha podido constatar la importancia que tiene sobre los resultados la forma de preparación de la superficie metálica, el uso o no de pretratamiento, y el esquema de pintado o el espesor de película utilizado.

Resulta evidente la dificultad de comparar resultados de ensayos en balsa correspondientes a períodos o ciclos diferentes. Si bien se han utilizado en las experiencias de dos años consecutivos las mismas pinturas, o materiales de características muy similares (en algunos casos se han introducido ligeras modificaciones en las formulaciones, con el objeto de mejorar sus propiedades físicas y químicas), los ensayos están afectados necesariamente por una variable, las características del medio marino natural, en este caso el puerto de Mar del Plata, en el cuál se producen anualmente cambios importantes:

a) En las condiciones hidrológicas, especialmente en lo referente al pH, como consecuencia de la variación de la naturaleza de los agentes contaminantes presentes (hemos registrado valores mínimos de 7,3).

b) En las condiciones biológicas, es decir en la cantidad, especies y períodos de fijación de los organismos incrustantes, factores ambos que inciden en la comparación de resultados a nivel de línea de flotación.

c) Comportamiento de la pintura antiincrustante, que afec-

ta los resultados de las experiencias con paneles totalmente sumergidos (carena).

Es importante conocer, paralelamente a los resultados de los ensayos, cómo se modifican anualmente los factores citados, para tener una idea del margen de seguridad con que se pueden emplear las diferentes pinturas estudiadas. De ahí la importancia de la repetición de experiencias, con un mismo material, en ciclos diferentes.

La corrosión metálica, considerando el caso particular del acero, tiene dos componentes fundamentales, el metal y el medio. El film protector actúa aislando o procurando aislar a ambos. En consecuencia, para una protección eficiente, no podemos pensar en modificar el medio, especialmente cuando se trata del medio marino. Los cambios, necesariamente, deben introducirse en las características del metal, reduciendo su reactividad (pasivándolo), o en las propiedades y espesor de la película protectora (1, 2).

Es importante determinar con exactitud cuál es la influencia de los diferentes factores, pero no es lógico extremar al máximo las exigencias relativas a la pintura, formulando materiales cada vez más resistentes y costosos, cuando un manejo adecuado de otras variables (p.ej. el espesor de la película o el pretratamiento del acero) pueden conducir a resultados igualmente satisfactorios para los casos corrientes de protección.

En una solución conductora (caso del agua de mar) ocurren las siguientes reacciones principales:

a) Los átomos de hierro se separan de la red metálica en la interfase ánodo/solución; iones metálicos positivamente cargados (Fe^{++}) se disuelven en el líquido, dejando electrones en el metal;

b) Los electrones puestos en libertad por la ionización del metal, fluyen por el conductor externo hacia el cátodo;

c) Los electrones en la interfase cátodo/solución, intervienen en un proceso electroquímico, con reducción de iones o de alguna otra sustancia aceptora de electrones (oxígeno o cloro disueltos).

Las reacciones anódica y catódica son electroquímicamente equivalentes. Cualquier factor de incidencia sobre una de ellas, repercutirá sobre la otra. Este es el aspecto más importante con vistas a controlar la reacción de corrosión mediante el empleo de un film de pintura.

Los productos de reacción que se forman en ánodos y cátodos, tanto en el metal desnudo como en el acero protegido, han sido considerados con detenimiento en trabajos anteriores (3).

Desde el punto de vista que nos interesa particularmente, esto es la protección por medio de pinturas, resultan importantes las reacciones catódicas que involucran formación de hidrógeno ($2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2$) o la producción de un medio alcalino ($2 H_2O + 2 e^- \longrightarrow 2 OH^-$). La formación de iones hidroxilo modifica el pH del medio en el contacto con el metal, pudiendo afectar las propiedades del film de pintura. En consecuencia actúan como factor limitante de las materias primas que pueden ser utilizadas en las formulaciones de pinturas marinas.

Además, el agua de mar tiene un contenido elevado de oxígeno disuelto, el cuál puede ser reducido también a iones hidroxilo ($O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-$) o a peróxido de hidrógeno e iones hidroxilo ($O_2 + 2 H_2O + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2 + 2 OH^-$). Estas reacciones son también de gran importancia en los casos en estudio.

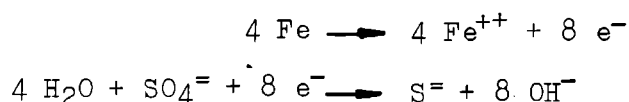
La velocidad de corrosión depende de la disponibilidad de oxígeno en contacto con la superficie metálica; la corrosión será tanto más grave cuanto más oxígeno llega.

Otro aspecto que debe ser mencionado también en relación con la protección del acero en medio marino, es el fenómeno de pasividad, que el metal puede alcanzar por varios caminos, entre ellos el tratamiento químico. El uso de un "metal-primer", "metal-conditioner" ó "wash-primer" (2, 4), que da lugar a la formación de un film protector firmemente adherido, muy delgado, de fosfatos y cromatos complejos, conduce a dicho resultado.

En las condiciones particulares del puerto de Mar del Plata, los productos de desecho industriales constituyen una contaminación importante. En consecuencia, no debe dejarse de lado

la posibilidad de una corrosión bacteriana, de fácil desarrollo en un medio con abundante detrito orgánico. Este tipo de corrosión se desarrolla tanto por acción directa de los organismos como por la de sus productos de metabolismo (producción de sustancias tales como ácido sulfhídrico, ácidos orgánicos e inorgánicos diversos). Estos fenómenos son importantes tanto a nivel de línea de flotación como en carena.

Uno de los organismos que corrientemente actúan en este sentido es la bacteria Desulfovibrio desulfuricans, que produce ácido sulfhídrico por reducción de sulfatos, reacción que podría representarse:



Como consecuencia de todo lo expuesto precedentemente, se deduce que las condiciones fundamentales que debe reunir un sistema para línea de flotación son las siguientes:

a) Resistencia a soluciones alcalinas (agua de mar normal, con un pH entre 8,0 y 8,1, hasta valores de 7,3 en un medio contaminado) o a la acción de iones hidroxilo (OH^{-}) formados como consecuencia de las reacciones de corrosión ya mencionadas, que confieren un pH 11 a 12 a las zonas catódicas. Esta condición excluye, en consecuencia, el uso de sustancias saponificables o reduce su proporción en las formulaciones. De esta manera quedan restringidas las materias primas que pueden ser utilizadas, a resinas fenólicas, caucho clorado, resinas vinílicas, resinas epoxídicas o sus ésteres, productos bituminosos, etc.

b) Alta resistencia eléctrica a fin de disminuir al mínimo el flajo de corriente entre el metal y el medio, lo que se puede complementar con la aplicación de un film de espesor adecuado, no inferior a 150 micrones. Pueden además emplearse capas intermedias con pinturas a base de pigmentos laminares (aluminio, óxido de hierro micáceo, etc.), destinadas a aumentar la impermeabilidad del sistema.

c) Buen poder inhibidor de la pintura de fondo, a fin de circunscribir a la zona afectada los problemas de corrosión debidos a un deterioro mecánico del film, hecho frecuente en ca-

renas de barcos. Esto se consigue con la utilización de pigmentos tales como cromato básico o tetroxicromato de cinc, óxido de cinc, sulfato dibásico de plomo (estudiados en este trabajo) o de otros, menos usuales en nuestro medio, tales como sílico-cromato básico de plomo, fosfato de cinc, etc., cuya utilización está prevista en futuras etapas de nuestras investigaciones.

d) Dureza satisfactoria de la pintura para línea de flotación, a fin de que la película pueda resistir sin deterioro la fijación de organismos incrustantes frecuentes en este nivel (esta pintura usualmente no lleva tóxicos), y especialmente la de aquellos de base calcárea, como Balanus sp., que pueden llegar a atravesarla. Las resinas vinílicas han mostrado excelente comportamiento en este aspecto, aún cuando también se han logrado resultados satisfactorios con formulaciones con resinas fenólicas y caucho clorado.

En el caso de los sistemas para carena, además de las condiciones citadas más arriba, la pintura antiincrustante deberá tener un buen poder tóxico, a fin de evitar o de reducir al mínimo la fijación de organismos. Esto es sumamente importante, por cuanto esta película es más blanda que la de la pintura de línea de flotación, y si falla su acción tóxica, los organismos adheridos deteriorarán rápidamente todo el conjunto. Anulan la continuidad del film protector, con aparición de fenómenos de aireación diferencial. Todo esto provocará la rápida corrosión del sustrato, tal como se ha observado en algunos de los paneles, especialmente en el tercero de carena de cada bastidor, donde se aplicaron sistemas constituidos por 2 manos de pintura anticorrosiva y una mano de pintura tóxica.

PARTE EXPERIMENTAL

Los ensayos fueron realizados en la balsa de Mar del Plata, durante el período 1-XI-68/1-XI-69, es decir un año.

Los mismos permitieron estudiar los esquemas de pintado que se detallan a continuación, realizados con pinturas oleoresinosas (resina fenólica-caucho clorado) y vinílicas:

1.- Para pinturas oleoresinosas

a) Línea de flotación:

- 2 m AC (70-100 μ) + 1 m LF (30-40 μ)
- WP vinílico + 2 m AC (70-100 μ) + 2 m LF (55-80 μ)

b) Carena:

- WP vinílico + 2 m AC (70-100 μ) + 2 m AF (80 μ)
- WP vinílico + 2 m AC (70-100 μ) + 1 m AF (40 μ)
- 2 m AC (70-100 μ) + 1 m AF (40 μ)

2.- Para pinturas vinílicas

a) Línea de flotación:

- WP vinílico + 3 m AC (70-75 μ) + 3 m LF (25-35 μ)

b) Carena:

- WP vinílico + 3 m AC (70-75 μ) + 2 m AF (60 μ)

En los párrafos anteriores, así como en las tablas correspondientes, WP indica wash-primer, AC pintura anticorrosiva o de fondo, AF pintura antifouling o antiincrustante y LF pintura de línea de flotación o franja variable.

Como es habitual en estos ensayos, se utilizó chapa de acero de bajo tenor en carbono, de 1.5 mm de espesor, arenada a blanco antes del pintado.

Se han empleado, para el caso de las formulaciones oleoresinosas, pinturas ya ensayadas en un ciclo anterior (5), con ligeras modificaciones de composición. Estas fueron efectuadas a fin de mejorar la adhesión de la pintura antifouling; además se ajustó correctamente el contenido de disolventes, a fin de asegurar las mejores condiciones de pintabilidad.

Como no se justifica incluir el detalle de las diferentes composiciones ensayadas, indicamos en la tabla I la equivalencia de denominación entre aquellas pinturas y las actuales, haciéndose referencia además al vehículo utilizado en

cada caso. El pigmento de las muestras identificadas con el número 6 es sulfato dibásico de plomo/aluminio no "leafing"/óxido férrico; el de las número 11, cromato básico de cinc/óxido de cinc/óxido férrico, con una pequeña proporción de barita en ambos casos.

Las pinturas vinílicas, a base de minio, de tetroxicromato de cinc y de aluminio alto "leafing" (V-1, V-2 y V-3, respectivamente) tienen la misma composición de las de las experiencias anteriores. Se ha incorporado además la muestra V-4, que incluye óxido férrico en su composición, con el objeto de mejorar el poder cubritivo (el agregado de Fe_2O_3 se efectuó a expensas de la reducción del contenido de tetroxicromato de cinc):

Tetroxicromato de cinc, %.....	8,0
Oxido férrico, %.....	3,7
Resina vinílica VAGH, %.....	17,1
Fosfato de tricresilo, %.....	1,7
Metil-isobutil-cetona, %.....	41,7
Tolueno, %.....	27,8

Como complemento de las pinturas anticorrosivas mencionadas, se empleó, para las formulaciones oleoresinosas, una pintura para línea de flotación color negro, también estudiada anteriormente (5); en los esquemas vinílicos, se completaron los mismos con pinturas de colores negro, colorado y aluminio.

Como terminación en carena se aplicaron las siguientes pinturas antiincrustantes:

a) A base de colofonia (para los sistemas oleoresinosos):

Oxido cuproso, %.....	28,6
Arseniato mercurioso, %.....	7,2
Oxido férrico, %.....	11,9
Estearato de aluminio, %.....	4,8
Colofonia, %.....	20,1
Barniz, %.....	3,6
Aguarrás mineral, %.....	11,9
Tolueno, %.....	11,9

TABLA I
IDENTIFICACION DE LAS PINTURAS ENSAYADAS

Ciclo 1967/68	Ciclo 1968/69	Naturaleza del vehículo
A-6	II-6	Barniz de resina fenólica modificada/
A-11	II-11	standoil lino/ricino deshidratado
B-6	III-6	Barniz de resina fenólica modificada/
B-11	III-11	standoil lino/aceite de tung
C-6	IV-6	Barniz de resina fenólica modificada/
C-11	IV-11	standoil lino/aceite de tung
D-6	IX-6	Barniz de resina fenólica pura/aceite
D-11	IX-11	de tung
E-6	X-6	Barniz de resina fenólica modificada/
E-11	X-11	tung con caucho clorado (3/1)
--	X-11b	
F-6	XI-6	Barniz de resina fenólica modificada/
F-11	XI-11	tung con caucho clorado (2/1)
G-11	XII-11	Barniz de resina fenólica modificada/
		tung con caucho clorado (1/1)
H-11	XIV-11	Ester de resina Epikote 1001 con áci- dos grasos de a. de lino (30 %)
I-11	XV-11	Ester de resina Epikote 1004 con áci- dos grasos de a. de lino (30 %)

TABLA II

SISTEMAS OLEORESINOSOS PARA LINEA DE FLOTACION - ESPESORES, MICRONES

Pintura	WP + 2 m AC + 1 m LF		WP + 2 m AC + 2 m LF	
	Fondo	Total	Fondo	Total
II-6	78	99	73	160
II-11	72	119	74	157
III-6	95	125	95	150
III-11	71	99	70	139
IV-6	92	120	96	142
IV-11	72	98	73	132
IX-6	85	109	86	157
IX-11	90	112	95	155
X-6	93	114	97	167
X-11	67	86	70	137
X-11b	76	122	79	162
XI-6	85	129	96	162
XI-11	95	132	100	188
XII-11	97	135	105	178
XIV-11	92	117	100	173
XV-11	90	132	97	175
PROMEDIO	84	115	87	158

TABLA III

SISTEMAS OLEORESINOSOS PARA CARENA - ESPESORES, MICRONES

Pintura	WP + 2m AC + 2m AF		WP + 2m AC + 1m AF		2m AC + 1m AF	
	Fondo	Total	Fondo	Total	Fondo	Total
II-6	76	172	76	100	73	100
II-11	76	165	76	112	76	100
III-6	87	181	100	141	98	144
III-11	73	147	72	100	78	108
IV-6	86	173	94	120	102	145
IV-11	78	155	82	100	76	84
IX-6	84	191	89	140	84	148
IX-11	99	180	111	140	120	150
X-6	98	175	95	150	94	150
X-11	64	140	64	100	64	95
X-11b	82	170	76	110	74	120
XI-6	88	162	89	115	78	112
XI-11	102	185	114	150	116	150
XII-11	105	170	112	142	115	150
XIV-11	95	160	98	125	88	127
XV-11	101	155	97	120	--	--
PROMEDIO	87	167	90	123	84	125

TABLA IV

SISTEMAS VINILICOS PARA LINEA DE FLOTACION - ESPESORES, MICRONES

Pintura antióxido	Pintura línea	WP + 3 m AC + 3 m LF	
		Fondo	Total
Minio	Roja	70	100
Minio	Aluminio	70	103
Minio	Negra	70	105
Aluminio	Roja	55	85
Aluminio	Aluminio	55	87
Aluminio	Negra	55	85
Tetroxicromato	Roja	90	120
Tetroxicromato	Aluminio	90	111
Tetroxicromato	Negra	90	110
Tetrox.-Fe ₂ O ₃	Roja	75	100
Tetrox.-Fe ₂ O ₃	Aluminio	75	100
Tetrox.-Fe ₂ O ₃	Negra	75	100

TABLA V

SISTEMAS VINILICOS PARA CARENA - ESPESORES, MICRONES

Pintura antióxido	WP + 3 m AC + 2 m AF	
	Fondo	Total
Minio	75	125
Aluminio	55	115
Tetroxicromato	95	150
Tetroxicromato-Fe ₂ O ₃	75	140

b) A base de resina vinílica y colofonia (para los sistemas vinílicos):

Oxido cuproso, %.....	50,0
Arseniato mercurioso, %.....	10,0
Colofonia, %.....	6,0
Resina vinílica VYHH, %.....	6,0
Fosfato de tricresilo, %.....	1,5
Metil-isobutil-cetona, %.....	13,5
Tolueno, %.....	13,5

Los espesores de película que se mencionan al principio de este capítulo, sólo tienen valor como referencia de carácter general. Los valores particulares correspondientes a las diferentes pinturas y paneles, se consignan en las tablas II a V. Los mismos no pueden ser considerados como promediabiles. Pese al cuidado que se ha tenido durante la aplicación de las pinturas, el hecho de que el mismo se realice a pincel y por medio de varios operadores, no ha permitido alcanzar exactamente los mismos espesores en todas las muestras.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

El objetivo fundamental de este trabajo es el de demonstrar la influencia de los esquemas de pintado elegidos y del pretratamiento de la superficie metálica, sobre los resultados que se obtienen con pinturas oleoresinosas formuladas según norma IRAM 1110 y ensayadas de acuerdo con IRAM 1185. En cuanto a los esquemas vinílicos, se ha considerado una sola alternativa, ya que no puede suprimirse el pretratamiento. De las experiencias realizadas se han podido obtener además conclusiones definitivas acerca de cuáles son los espesores de película mínimos para satisfacer las exigencias del ensayo en balsa en el puerto de Mar del Plata.

Los resultados obtenidos demuestran categóricamente que no es necesario elaborar pinturas de características muy especiales para poder cumplir con las normas citadas. Es necesario trabajar con productos de calidad y de resistencia razonables,

de buen poder inhibidor, y cuyo precio es accesible a los usuarios. Pero lo que es muy importante es el hecho de que los mismos deben ser aplicados de acuerdo con esquemas lógicos y racionales, que proporcionen un buen margen de seguridad en el uso, en función, fundamentalmente, de un mayor espesor de los revestimientos.

Este aspecto resulta de fundamental importancia en las pinturas de tipo oleoresinoso, en virtud de que las mismas tienen, en su formulación, materias primas de menor resistencia química que las vinílicas. El uso de caucho clorado ejerce, evidentemente, una acción de refuerzo sobre las propiedades de las resinas fenólicas.

Podría objetarse, cuando se habla de aplicar un mayor número de manos de pintura, que la práctica normal del trabajo de carenado, con mínimas estadías en dique seco, no permite tales alternativas. Sin embargo, siempre existen casos en que, por reparaciones de otra naturaleza, las tareas requieren un tiempo mayor, que posibilitarían tal realización. Además dicho criterio debería ser aplicado estrictamente en el caso de todas las unidades nuevas que se incorporen al servicio, y en las cuáles se debería asegurar, como mínimo, de tres a cinco años de protección anticorrosiva.

1.- Caso de los sistemas de línea de flotación

Lo expuesto más arriba, aplicado al caso particular de los sistemas para línea de flotación, puede ser constatado observando los resultados que se presentan en las tablas V, VI y VII.

En la tabla V se consignan los resultados de las observaciones (IRAM 1185) realizadas sobre paneles en los que las pinturas fueron aplicadas según Norma IRAM 1110, alternativa sin wash-primer, y que es el que se utilizó durante muchos años en los ensayos de aprobación de pinturas marinas realizados por dicho Instituto, por ser el de empleo habitual tanto por los armadores privados como por los oficiales.

Los espesores de película (2 m AC + 1 m LF) son del orden de 100-130 μ . Las exigencias de la especificación (IRAM 1185) son satisfechas sólo por una de las muestras a base del pigmento 6 (sulfato dibásico de plomo/aluminio no "leafing"/óxi-

TABLA V. SISTEMAS OLEOSINOSOS PARA LINEA DE FLOTACION - RESULTADOS SEGUN IRAM 1185
Panel arenado; 2 m pintura AC; 1 m pintura línea color negro (IRAM 1110)

	II-6	II-11	III-6	III-11	IV-6	IV-11	IX-6	IX-11	X-6	X-11	XI-6	XI-11	XIV-11	XV-11	X-11b	Calif. máx. IRAM 1185
Parte emergida:																
Cambio de color.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ampollado.....	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Cuartado.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Desprendimiento.....	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Oxidación.....	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Sub-total.....	70	70	63	56	63	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Parte sumergida:																
Desprendimiento.....	1	1	4	1	4	2	5	3	5	5	5	5	3	2	2	4
Ampollado y cuartado	2	2	4	1	4	3	3	4	4	4	5	5	5	5	5	5
Oxidación.....	8	4	8	4	8	4	12	16	16	12	12	16	20	8	20	20
Sub-total.....	11	7	16	6	16	9	22	22	26	21	22	26	28	15	28	30
TOTAL.....	81	77	79	62	79	79	92	92	96	91	85	96	98	85	98	100
							**	**	**	**	**	**	**	**	**	**

** Sistemas que cumplen la Norma IRAM 1185

Tabla VI. SISTEMAS OLEOSINOSOS PARA LINEA DE FLOTACION - RESULTADOS SEGUN IRAM 1185

Panel arenado; MP vinílico; 2 m pintura AC; 2 m pintura lfnea color negro (alternati-
va propuesta por LEMIT

	II-6	II-11	III-6	III-11	IV-6	IV-11	IX-6	IX-11	X-6	X-11	XI-6	XI-11	XII-11	XIV-11	XV-11	X-11b	Calif.mfz. IRAM 1185
Parte emergida:																	
Cambio de color.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ampollado.....	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Cuartado.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Desprendimiento.....	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Oxidación.....	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Sub-total.....	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Parte sumergida:																	
Desprendimiento.....	4	3	5	3	5	5	5	5	5	2	5	5	5	3	2	4	5
Ampollado y cuarteado	5	5	5	3	5	5	5	5	5	3	5	4	5	5	5	5	5
Oxidación.....	20	20	20	20	20	20	20	20	20	16	20	20	20	20	20	20	20
Sub-total.....	29	26	30	26	29	30	30	30	30	21	30	29	30	28	27	27	30
TOTAL.....	99	96	100	96	99	100	100	100	100	91	100	99	100	98	97	97	100
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**

** Sistemas que cumplen la norma IRAM 1185

TABLA VII.- SISTEMAS VINILICOS PARA LINEA DE FLOTACION - RESULTADOS SEGUN IRAM 1185

Panel arenado; WP vinílico; 3 m pintura AC; 3 m pintura LF diferentes colores

Pintura fondo Pintura línea	Minio (V-1)		Aluminio (V-2)		Tetroxionato (V-3)		Tetroxic.-Fe ₂ O ₃ (V-4)		Calif.máx. IRAM 1185
	Rojo	Aluminio Negro	Rojo	Aluminio Negro	Rojo	Aluminio Negro	Rojo	Aluminio Negro	
Parte emergida:									
Cambio de color.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ampollado.....	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Cuartado.....	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Desprendimiento.....	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Oxidación.....	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Sub-total.....	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Parte sumergida:									
Desprendimiento.....	5	5	3	5	4	5	4	4	5
Ampollado-cuartado..	5	5	3	5	4	4	4	4	5
Oxidación.....	16 *	16 *	20	20	20	20	20	20	20
Sub-total.....	26	26	26	30	30	29	28	28	30
TOTAL.....	96	96	96	100	100	99	98	98	100
	**	**	**	**	**	**	**	**	**

* Oxidación en los bordes de los paneles

** Cumplen la Norma IRAM 1185

do férrico (pintura X-6, vehículo resina fenólica pura/caucho, 3/1), y por cuatro de las pinturas a base de cromato básico de cinc/óxido de cinc/óxido férrico (XI-11, XI-11b, XII-11 y XIV-11, vehículo barniz fenólico/caucho, las tres primeras, y éster epoxy la última).

Se observa que todos los sistemas utilizados cumplen en lo referente a la parte emergida del panel, y que con pintura de línea de flotación de color negro prácticamente no se aprecian modificaciones de color, siendo mínimas las de brillo. El problema aparece en la parte sumergida (tercio inferior del panel), donde una mano de pintura de terminación es evidentemente insuficiente para resistir la acción del fouling que se fija, y que altera la continuidad de la película. Ello se traduce en una disminución del poder protector del sistema, con abundante oxidación de las placas respectivas. Sólo las muestras citadas más arriba, que corresponden a algunos de los vehículos de mayor resistencia y dureza, pueden cumplir tal exigencia.

Los resultados de la tabla VI nos muestran en cambio que, con la excepción de la muestra X-11 (que no cumple ni en este caso ni en el anterior), todas las demás satisfacen las exigencias experimentales si son aplicadas previo pretratamiento de wash-primer vinílico y con un esquema de cuatro manos (dos de fondo anticorrosivo y dos de pintura de línea, con un espesor total que, para los diferentes paneles, oscila entre 130 y 180 micrones.

Como ya se indicó, las pinturas vinílicas (tabla VII) fueron ensayadas según un único esquema (3 m AC + 3 m LF, sobre panel arenado y con WP vinílico). Dicho esquema, aplicado a pincel, proporciona espesores de película entre 90 y 100 micrones. Consideramos que este es el espesor mínimo conveniente a utilizar en balsa, ya que con espesores menores se ha observado una importante tendencia al ampollado de las mismas pinturas. El mayor número de manos, con respecto a las pinturas oleoresinosas, se debe al hecho de que los productos vinílicos contienen una mayor proporción de disolventes, por lo que el espesor por mano es menor. El tiempo que insume el pintado no es mayor que el del caso anterior, en virtud del más rápido seca-

do del film. También pueden ser aplicadas a soplete, con lo que se acelera la operación y se obtiene una película más uniforme.

Las tres pinturas anticorrosivas consideradas en trabajos anteriores (5), respectivamente a base de minio, de aluminio de alto "leafing" y de tetroxicromato de cinc, han sido comparadas en su comportamiento con una cuarta muestra, pigmentada con tetroxicromato de cinc/óxido férrico. Los respectivos esquemas, completados con pinturas de línea, cumplen éste ensayo con puntajes que oscilan entre 96 y 100 (puntos, o por ciento de eficiencia) para los diferentes casos (tabla VII). Esta calificación resulta similar a la de los sistemas oleoresinosos que cumplen el ensayo (tabla VI). Para lograr estos resultados similares, los sistemas oleoresinosos han debido ser aplicados con un espesor de película un 50 por ciento mayor que el de los vinílicos.

2.- Caso de los sistemas de carena.-

En lo referente a los paneles de carena, el estudio resulta más complejo, por la influencia decisiva que tiene el correcto funcionamiento de la pintura antiincrustante.

En nuestras investigaciones del corriente período, se ha producido un hecho que es importante destacar, por cuanto es índice de la importancia que tienen todos los aspectos vinculados al ajuste de las formulaciones antifouling, y la necesidad de reiteradas repeticiones de performance a fin de establecer el grado de confiabilidad de cada pintura.

La pintura antifouling a base de colofonia que se empleó (pintura n° 218), pigmento óxido cuproso/arseniato mercurioso/óxido férrico, había satisfecho las exigencias en el ensayo en balsa del período anterior (1967/68), razón por la cuál fué seleccionada para esta experiencia. Sin embargo se introdujo una modificación en las características del vehículo, llevando la relación colofonia/barniz de 5,5/1 a 4,5/1. La reducción del "leaching rate" incidió en forma negativa en los resultados, ya que en todos los paneles se observó fijación que oscila entre 1 y 2 para el primer panel de carena, y entre 2 y 2-3 para el segundo. En cambio, la formulación con la relación colofonia/barniz citada en primer término (pintura n° 332), ensayada paralelamente, cumplió con las exigencias de la experiencia (6).

El problema está entonces circunscripto exclusivamente a las características de la pintura, sin que tenga influencia la posible diferencia del fouling en ambos períodos (7).

La fijación observada en los paneles citados (primero y segundo de cada bastidor), está constituida por algunos organismos blandos (Algas, Bugula sp., Tubularia sp.) y por otros de naturaleza calcárea. De éstos, la mayor parte de los Balanus adheridos han muerto sin desarrollarse completamente; la fijación de Serpúlidos es reducida, y no ha afectado la integridad de la película. El comportamiento de la pintura no ha sido en consecuencia completamente negativo, ya que las especies citadas han sido muy abundantes en el puerto de mar del Plata durante el ciclo 1968/69.

Por ese motivo el comportamiento de las pinturas anticorrosivas ensayadas con los esquemas WP, 2 m AC, 2 m AF y WP, 2 m AC y 1 m AF ha sido muy satisfactorio. Las muestras X-6 y X-11 con el primer esquema, y las II-6 y II-11, correspondientes al segundo, son las únicas que muestran oxidación. En todos los demás casos las placas se presentan sin alteración.

El tercer esquema de carena, es decir el constituido por 2 m AC y 1 m AF, aplicado directamente sobre panel arenado, no cumple el ensayo. La fijación de organismos al final de la experiencia es mucho mayor que en los casos precedentes (entre 3 y 3-4) por efecto de la gran corrosión observada en los paneles, que ha provocado el desprendimiento de la pintura en muchas zonas de la superficie pintada. La única muestra para la que no se ha observado ataque del acero es la XIV-11, vehículo éster de resina epikote 1001 con 30 % de ácidos grasos de aceite de linaza.

En los esquemas vinílicos, el mejor comportamiento corresponde a las pinturas anticorrosivas formuladas con minio (V-1) y con tetroxicromato de cinc (V-3), cuyos tres paneles aparecen sin oxidación; en la pintura pigmentada con aluminio (V-2), en uno de los tres paneles se observa regular oxidación; finalmente, en la muestra a base de tetroxicromato de cinc/óxido férrico (V-4), con un contenido de tetroxicromato inferior al de la pintura V-3, dos de los paneles presentan poca oxidación.

TABLA VIII.- SISTEMAS OLEORESINOSOS PARA CARENA

	II-6	II-11	III-6	III-11	IV-6	IV-11	IX-6	IX-11	X-6	X-11	X-11b	XI-6	XI-11	XII-11	XIV-11	XV-11	Esquema
Grado incrustación	2	1-2	1-2	1	1	2	1	1	2	1-2	1-2	1	1	1	2	2	MP
Oxidación.....	N	N	N	N	N	N	N	N	M	Rb	N	N	N	N	N	N	2 ■ AC 2 ■ AF
Grado incrustación	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2	2	1-2	2	2	2	MP
Oxidación.....	P	P	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	2 ■ AC 1 ■ AF
Grado incrustación	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	2-3	3	3	2-3	3-4	2 ■ AC
Oxidación.....	N	Mp	Mp	Mp	Mp	Mp	R	R	R	P	P	M	P	Pp	N	M	1 ■ AF

OBSERVACIONES: 1.- Oxidación: N Nada
P Poco
R Regular
M Mucho
P Pitting
b Bordes

2.- Fouling: 0 Nada
1 Muy poco
2 Poco
3 Regular
4 Mucho
5 Totalm.incrust.

Tabla IX.- SISTEMAS VINILICOS PARA CARENA

Panel arenado; WP vinílico; 3 m. AC; 2 m AF

	Minio	Aluminio	Tetroxicromato de cinc	Tetroxicr.cinc Oxido férrico
Grado incrustación*	O	O	O	O
Oxidación	N	N	N	N
Grado incrustación**	O	O	O	O
Oxidación	N	N	N	P
Grado incrustación***	O	O	O	O
Oxidación	N	R	N	P

OBSERVACIONES de oxidación y de fouling (clave tabla VIII)

- * Primer panel de carena
- ** Segundo panel de carena
- *** Tercer panel de carena

La pintura antifouling vinílica muestra, en todos los casos, fijación 0.

Los esquemas que incluyen las pinturas V-1, V-2 y V-3, han cumplido ya tres años de experiencias consecutivas (1966/67, 1967/68 y 1968/69), con excelente repetición de performance, en especial en las dos últimas oportunidades. Las experiencias actualmente en desarrollo permitirán establecer su comportamiento en lapsos mayores a un año.

CONCLUSIONES

1.- Sistemas oleoresinosos o convencionales

a) El esquema de pintado (número de manos) y la preparación de la superficie metálica (arenado y aplicación de pretratamiento), son factores de fundamental importancia en el comportamiento de los sistemas de tipo oleoresinoso (elaborados con resinas fenólicas, con o sin agregado de caucho clorado, y con ésteres de resinas epoxídicas).

b) Con esquemas de 4 manos (dos de pintura de fondo y dos de pintura de terminación) se logra una completa protección de superficies de acero pretratadas con wash-primer vinílico.

c) En línea de flotación se estima como fundamental la aplicación de dos manos de pintura para franja variable, a fin de reducir al mínimo la posible acción de los organismos fijados. En carena es muy conveniente el uso de dos manos de pintura antiincrustante, como única manera de ponerse a cubierto de la influencia de la irregularidad de la película y de diferencias de espesor, que inciden notoriamente sobre el grado de fijación. La utilización de dos manos de pintura tóxica permite una adecuada protección aún en los casos en que se produzca ligera fijación (acción de barrera).

d) Los espesores mínimos convenientes para este tipo de pinturas oscilan entre 150 y 180 micrones.

2.- Sistemas vinílicos

a) Esquemas de seis manos (tres de pintura de fondo y tres de pintura de terminación) se revelan como completamente eficaces en la protección de la zona de línea de flotación; en carena son suficientes cinco manos (tres de fondo y dos de pintura antifouling).

b) La dureza de la película, en la zona de línea de flotación, hace que la fijación de organismos no afecte la continuidad e integridad de la misma; dichos organismos pueden ser desprendidos por raspado, al cabo de un año de inmersión, sin deterioro del film.

c) La eficacia de la formulación antifouling utilizada ha permitido obtener paneles completamente exentos de fijación; las pinturas a base de minio y de tetroxicromato de cinc son las que muestran mayor poder protector, desde el punto de vista anticorrosivo.

d) Espesores del orden de los 100 micrones se han revelado como suficientes para lograr el cumplimiento del ensayo en balsa.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Rogers T. H.- Marine Corrosion. G. Newnes Ltd, London, 1968.
- 2.- Rascio V.- Importancia 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.
- 3.- Rascio V.- Protección de carenas de barcos mediante pinturas anticorrosivas. Navitecnia, 22, (1), 9/16, enero/febrero, 1968.
- 4.- Rascio V.- Pinturas vinílicas para carena y línea de flotación. Navitecnia, 23, (2), 228/39, marzo/abril 1969.
- 5.- Rascio V. y Caprari J. J.- Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. II. Sistemas oleoresi-

nosas y vinílicas para línea de flotación. Revista de Ingeniería, 27, (67), 35/47, 1969; LEMIT, 4-1969, 111/151 (Serie II, nº 146).

- 6.- Rascio V. y Caprari J. J. - Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. III. Nuevas experiencias realizadas en el Puerto de Mar del Plata, período 1968-69. LEMIT, 1-1970, 97/130 (Serie II, nº 158).
- 7.- Bastida R. O. - Las incrustaciones biológicas de las costas argentinas. La fijación mensual en el Puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. LEMIT, 4-1970.

Nota.- Este trabajo fué realizado con subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CNICT).

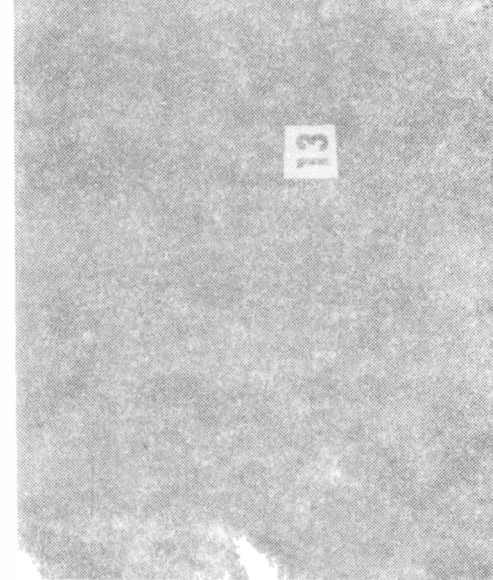
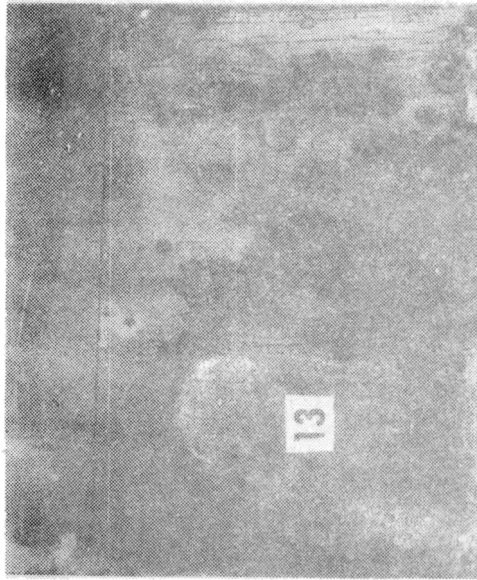
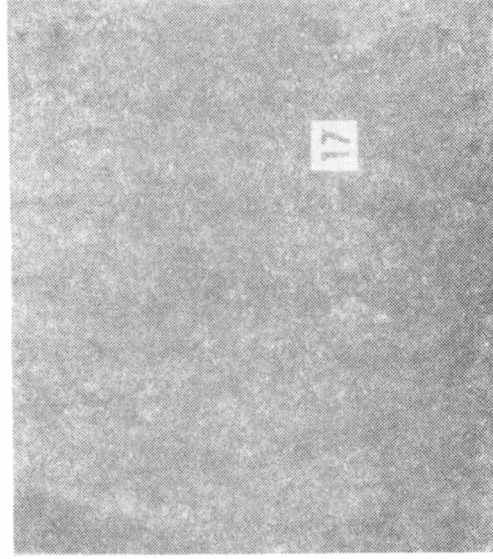
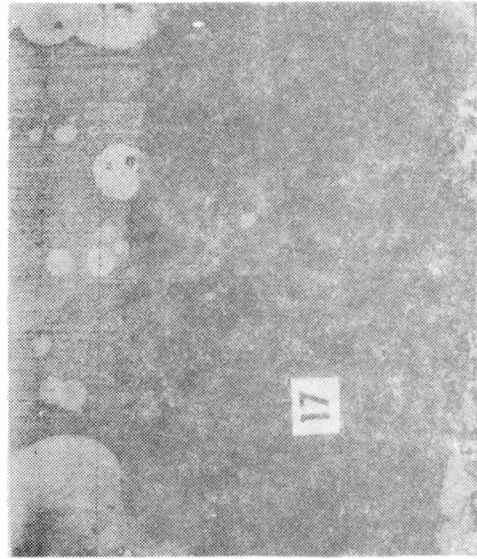


Fig. 1.- Ensayos en línea de flotación. Pinturas IV-11 (paneles 13) y XI-6 (paneles 17): parte superior, esquema 2 AC + 1 LF, mucha oxidación; parte inferior, esquema WP + 2 AC + 2 LF, sin oxidación

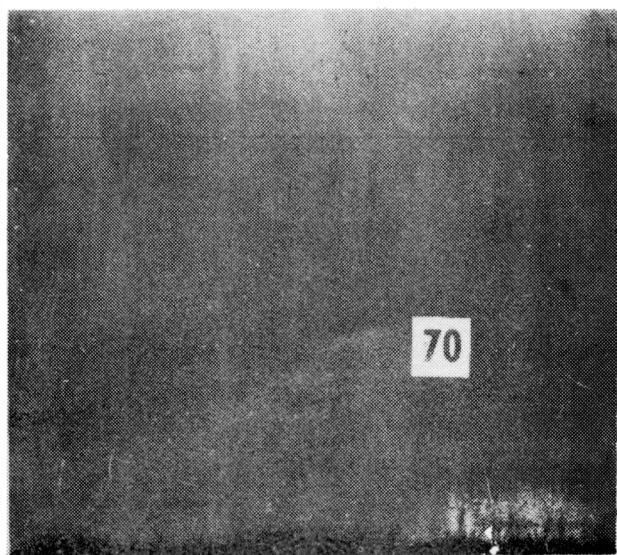
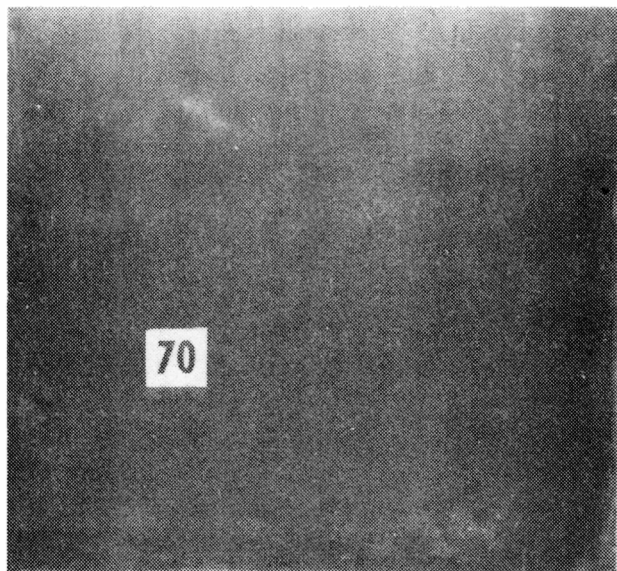


Fig. 2.- Pintura XIV-11; parte superior, esquema WP + 2 AC + 2 LF; parte inferior, esquema 2 AC + 1 LF; en ambos casos sin oxidación; ensayos en línea de flotación

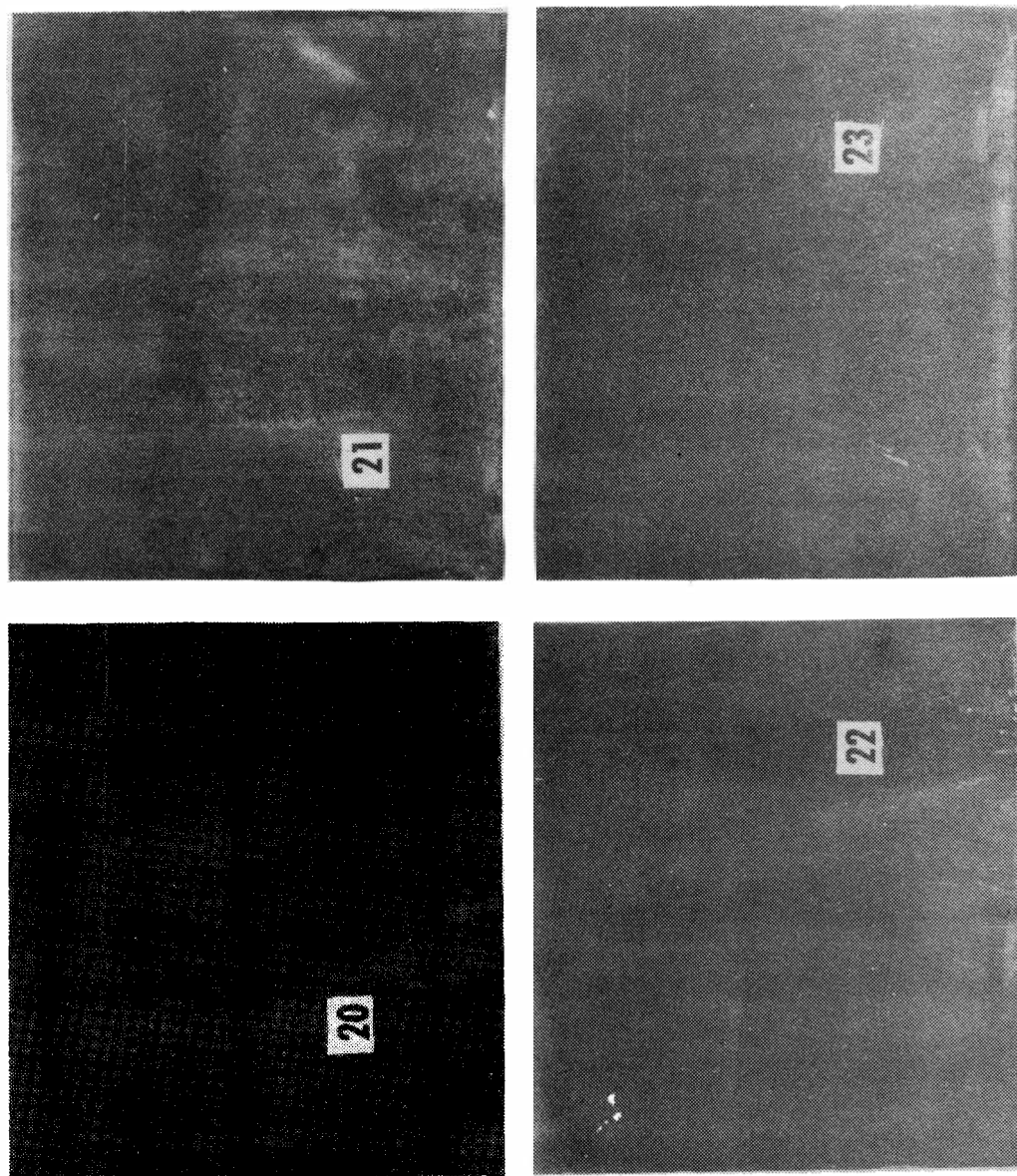


Fig. 3.- Esquemas vinflicos en línea de flotación, a base de minio (20), aluminio (21), tetroxicromato de cinc (22) y tetroxicromato-óxido férrico (23)

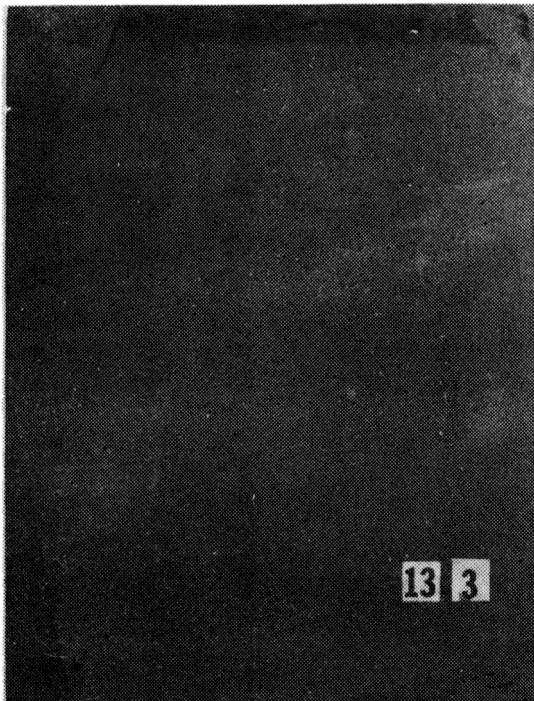
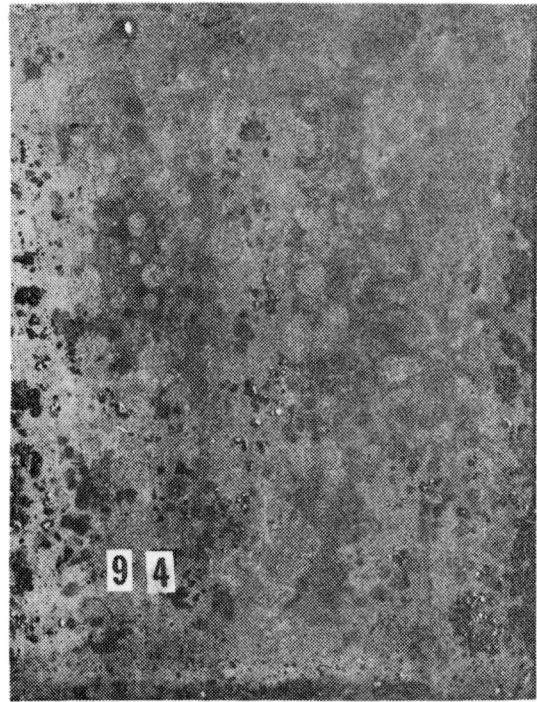
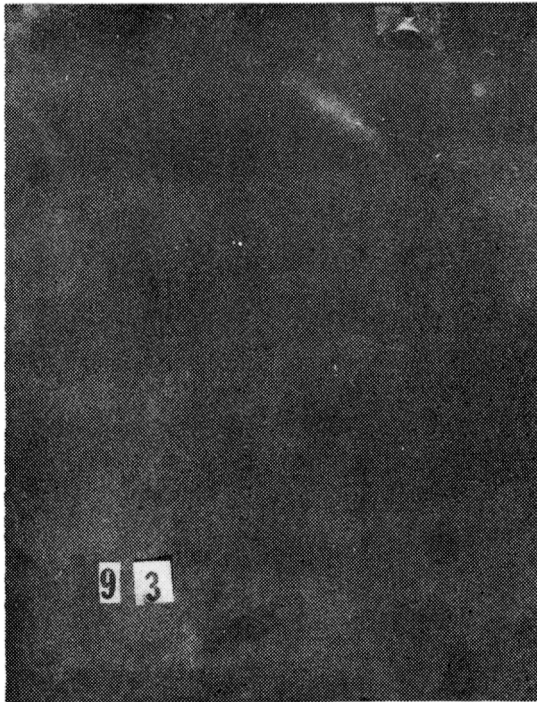


Fig. 4.- Pinturas II-11 (parte superior) y IV-11 (parte inferior); izquierda, esquema WP + 2 AC + 1 AF, sin oxidación; derecha, esquema 2 AC + 1 AF, mucha oxidación; ensayos en carena

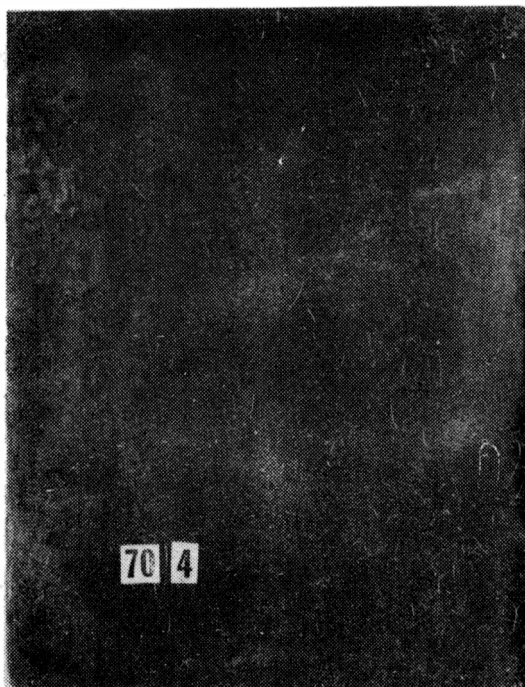
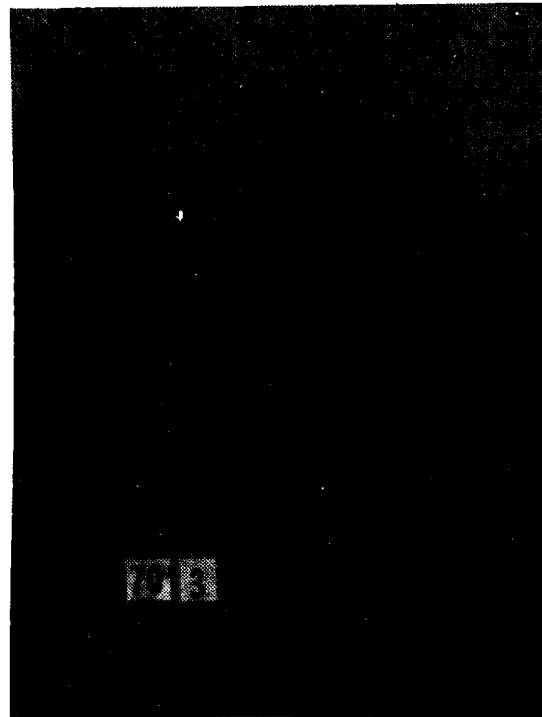


Fig. 5.- Pintura XIV-11: esquemas WP + 2 AC + 2 AF (70), WP + 2 AC + 1 AF (70-3) y 2 AC + 1AF (70-4); todas sin oxidación; ensayos en carena