

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

VIII. FORMULACIONES CON VEHICULO A BASE DE CAUCHO CLORADO

Dr. Vicente J. D. Rascio **

Ing. Quím. Juan J. Caprari ***

Quím. Miguel J. Chiesa

Tco. Quím. Roberto D. Ingeniero

- * Trabajo realizado con subsidios acordados por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y por el Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (Programa E-COMAR I).
- ** Director del CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas); Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET, del Comité Internacional Permanent pour la Recherche sur la Préservations des Matériaux en Milieu Marin (COIPM) y del Comité Argentino de Ingeniería de los Recursos Oceánicos (CAIRO).
- *** Jefe de Sección del LEMIT y Responsable del Area Tecnología de Pinturas del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET.

INTRODUCCION

El creciente uso en nuestro país de revestimientos para carena a base de caucho clorado, ha obligado a realizar un estudio exhaustivo de los parámetros de formulación, tanto para los productos de fondo como para las pinturas antiincrustantes.

En anteriores trabajos de esta serie (1, 2), se ha considerado el problema de la protección anticorrosiva por medio de pinturas de caucho clorado de tipo tixotrópico ("high build"), formuladas para ser aplicadas directamente a pincel o con soplete sin aire comprimido y espesores no menores de 100 micrones por mano. El comportamiento de dichos fondos está relacionado no sólo con el pigmento anticorrosivo empleado, sino también con otras variables tales como el tipo y proporción de plastificante, el tipo y proporción de agente espesante, el uso o no de una pintura intermediaria, las propiedades de ésta, etc.

El poder protector de un esquema de pinturas para carena depende, además, de la aptitud de la pintura antiincrustante para mantener la superficie libre de organismos de "fouling", durante un lapso predeterminado. En particular, interesa especialmente evitar la fijación de aquellas especies (Balanus, Serpúlidos) que en mayor o menor medida deterioran la película y provocan la discontinuidad del esquema protector, ya que esto permite el acceso del electrolito (agua de mar) al contacto con el metal, favoreciendo los procesos de corrosión electroquímica del mismo.

VARIABLES ESTUDIADAS

Se prepararon cuatro series de pinturas, con un total de 44 muestras, a fin de estudiar la influencia de las variables que se indican a continuación.

Tipo de vehículo

En todas las formulaciones se empleó caucho clorado de viscosidad 20 cP, con diferentes relaciones caucho clorado/colofonia (Rosin WW).

En las pinturas de bajo contenido de colofonia (tablas I y III), se emplea la relación 1/1 en peso; en las de alto contenido de colofonia (tablas II y IV) la relación 1/5, en peso. Las pinturas citadas en primer término tienen mayor porcentaje de material bioactivo que las restantes: 80,2 % en las pinturas sin inerte y 53,6 a 64,2 % en aquellas en que se emplea tiza (CaCO_3). En las pinturas con alto contenido de colofonia, el porcentaje de pigmento tóxico desciende a valores entre 24,7 y 29,7 %.

Tipo de tóxico

Las pinturas fueron preparadas exclusivamente con tóxicos minerales, ya utilizados anteriormente en formulaciones oleoresinosas (3, 4): óxido cuproso, como tóxico fundamental; arseniato mercurioso como tóxico de refuerzo en algunas de las muestras; y, finalmente, óxido de cinc.

El diseño experimental seleccionado permitió comparar el comportamiento de pinturas antiincrustantes con alto y bajo contenido de material bioactivo, formuladas con y sin tóxicos de refuerzo, y, además, materiales con y sin pigmentos inertes.

El comportamiento de estos tóxicos pudo ser evaluado, además, en forma comparativa con respecto al de productos conteniendo compuestos orgánicos de estaño y de plomo. Una experiencia con estos materiales fue desarrollada paralelamente y ha sido objeto de otra publicación (5).

Tipo de plastificante

Con el objeto de establecer la influencia del tipo de plastificante sobre el "leaching rate" de las pinturas antifouling en las series de las tablas I y II se prepararon muestras con fosfato de tricresilo, parafinas cloradas 42 y 70 %, difenilo clorado o terfenilo clorado. El contenido de plastificantes es de 2,0 % en las muestras 201 a 210 y de 15 % en las pinturas 211 a 220. Todos estos plastifi-

TABLA I

FORMULACIONES DE CAUCHO CLORADO (Alto contenido de tóxico, bajo contenido de colofonia)

	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210
Resinas *	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Plasticificantes:										
Fosfato de tricresilo.....	2,0	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-
Parafina clorada 42 %.....	-	2,0	-	-	-	-	2,0	-	-	-
Parafina clorada 70 %.....	-	-	2,0	-	-	-	-	2,0	-	-
Difenilo clorado.....	-	-	-	2,0	-	-	-	-	2,0	-
Terfenilo clorado.....	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	2,0
Aditivos **	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Disolventes y diluyentes***	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Oxido cuproso.....	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	45,7	45,7	45,7	45,7	45,7
Arseniato mercurioso.....	-	-	-	-	-	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Oxido de cinc.....	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5

* Caucho clorado 20 cP y Rosin MW (1/1)

** Agente tixotrópico y estabilizantes

*** Solvesso 100/aguarrás mineral (3/1)

TABLA II
FORMULACIONES DE CAUCHO CLORADO (Bajo contenido de tóxico, alto contenido de colofonia)

	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220
Resinas *.....	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5
Plastificantes:										
Fosfato de tricresilo.....	15,0	-	-	-	-	15,0	-	-	-	-
Parafina clorada 42 %.....	-	15,0	-	-	-	-	15,0	-	-	-
Parafina clorada 70 %.....	-	-	15,0	-	-	-	-	15,0	-	-
Difenilo clorado.....	-	-	-	15,0	-	-	-	-	15,0	-
Terfenilo clorado.....	-	-	-	-	15,0	-	-	-	-	15,0
Aditivos **.....	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Disolventes y diluyentes ***..	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0
Oxido cuproso.....	25,6	25,6	25,6	25,6	25,6	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0
Arsenato mercurioso.....	-	-	-	-	-	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Oxido de cinc.....	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2

* Caucho clorado 20 cP/Rosin WW (1/5)

** Agente tixotrópico y estabilizantes

*** Solvesso 100/aguarrás mineral (3/1)

cantes son químicamente inertes, compatibles con las resinas empleadas y proporcionan buenas características de resistencia y flexibilidad a la película de pintura antiincrustante.

La misma relación se utilizó en las muestras de inerte (tablas III y IV), pero el estudio se restringió al empleo de fosfato de tricresilo y de parafina clorada 42 %, en razón del limitado espacio disponible en la balsa experimental.

Aditivos

Como agente tixotrópico en las pinturas antiincrustantes se empleó aceite de ricino hidrogenado modificado (castor oil), el que fue incorporado a las pinturas en forma de gel, y preparado previamente en condiciones controladas de temperatura y de agitación, a fin de lograr las características reológicas o de pseudoplasticidad buscadas.

El citado gel, con una concentración de 15 % de "castor oil", fue obtenido por dispersión en disolventes adecuados. Este aspecto ha sido considerado exhaustivamente en una publicación anterior (1).

Se utilizaron aditivos para mejorar la estabilidad de las pinturas en el envase, ya que el caucho clorado puede producir problemas frente al óxido cuproso empleado en las formulaciones.

Disolventes y diluyentes

Siendo el caucho clorado soluble en disolventes aromáticos, hidrocarburos clorados, ésteres, etc., e insoluble en alifáticos, se seleccionó una mezcla de Solvesso 100 (97 % de aromáticos) como disolvente, y aguarrás mineral como diluyente, en la relación 3/1 en peso. Esta relación permite una fácil aplicación de las pinturas a pincel. Tiene, además, adecuado poder disolvente, mantiene buena viscosidad durante la dispersión y molienda de los pigmentos, y por sus características de volatilidad o evaporación la película presenta mínima retención de disolvente, lo que facilita su rápido secado y endurecimiento.

TABLA III
FORMULACIONES DE CAUCHO CLORADO (Con inertes, bajo contenido de colofonia)

	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232
Resinas *.....	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Plastificantes:												
Fosfato de tricresilo.....	2,0	2,0	2,0	-	-	-	2,0	2,0	2,0	-	-	-
Parafina clorada 42 %.....	-	-	-	2,0	2,0	2,0	-	-	-	2,0	2,0	2,0
Aditivos **.....	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Disolventes y diluyentes ***.....	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Oxido cuproso.....	43,8	41,1	36,5	43,8	41,1	36,5	40,0	37,3	32,6	40,0	37,3	32,6
Arseniato mercurioso.....	-	-	-	-	-	-	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
Oxido de cinc.....	4,4	4,1	3,7	4,4	4,1	3,7	4,0	3,7	3,4	4,0	3,7	3,4
Tiza (CaCO ₃).....	12,0	15,0	20,0	12,0	15,0	20,0	12,0	15,0	20,0	12,0	15,0	20,0

* Caucho clorado 20 cP/Rosin WW (1/1)

** Agente tixotrópico y estabilizantes

*** Solvesso 100/aguarrás mineral (3/1)

TABLA IV

FORMULACIONES DE CAUCHO CLORADO (Con inertes, alto contenido de colofonia)

	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244
Resinas *	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5
Plastificantes:												
Fosfato de tricresilo.....	15,0	15,0	15,0	-	-	-	15,0	15,0	15,0	-	-	-
Parafina clorada 42 %.....	-	-	-	15,0	15,0	15,0	-	-	-	15,0	15,0	15,0
Aditivos **	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Disolventes y diluyentes ***	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0
Oxido cuproso.....	20,5	19,3	17,1	20,5	19,3	17,1	17,9	16,6	14,4	17,9	16,6	14,4
Arseniato mercurioso.....	-	-	-	-	-	-	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Oxido de cinc.....	2,1	1,9	1,7	2,1	1,9	1,7	1,7	1,6	1,4	1,7	1,6	1,4
Tiza (CaCO ₃).....	5,6	7,0	9,4	5,6	7,0	9,4	5,6	7,0	9,4	5,6	7,0	9,4

* Caucho clorado 20 cP/Rosin WW (1/5)

** Agente tixotropico y estabilizantes

*** Solvesso 100/aguarrás mineral (3/1)

PREPARACION DE LAS MUESTRAS
Y DE LAS PROBETAS DE ENSAYO

El vehículo de las pinturas fue preparado disolviendo separadamente caucho clorado 20 cP y Rosin WW en la mezcla citada precedentemente, y mezclando luego ambas soluciones en la proporción correspondiente.

Para la incorporación de los pigmentos tóxicos e inertes en los diferentes vehículos se utilizó un molino de alta velocidad.

En una primera etapa se dispersaron los pigmentos y aditivos estabilizantes durante 15 minutos; se cambió luego el dispersor por un sistema de placas paralelas y se agregó cantidad suficiente de bolillas de sílico-cuarcita (con lo que el equipo se transforma en molino de arena), y se completó la operación luego de otro lapso similar de agitación.

Finalmente se incorporó el gel, en la proporción ya mencionada, y se hizo el ajuste final de viscosidad.

El control de la temperatura se realiza con facilidad, pues la cuba de dispersión es de doble pared, y por la misma se hace circular agua termostatzada. La temperatura de la masa se mantiene entre 45 y 48 °C.

Cada muestra fue aplicada a pincel sobre paneles de acero (2 manos de pintura antiincrustante, 75 micrones por mano); dichos paneles fueron arenados, tratados con "wash-primer" vinílico y pintados con pintura de caucho tipo "high-build" (espesor 300 μ), de manera de lograr una total protección anticorrosiva, se dejó secar 24 horas entre manos, manteniendo los paneles en posición vertical, a fin de verificar las características tixotrópicas de la película.

Los paneles fueron colocados en bastidores adecuados y expuestos en la balsa de Mar del Plata (6) durante 18 meses (diciembre 1973/junio 1975). Se efectuaron observaciones trimestrales, con registros fotográficos. Los valores de

fijación de organismos incrustantes se consignan en la tabla V.

Es importante destacar, que la primera observación (3 meses de inmersión) se efectuó luego del primer período de fijación intensa de "fouling" de la zona (verano 1974); la observación correspondiente a 15 meses tuvo lugar luego del segundo período de alta agresividad (verano 1975).

Paralelamente se procedió al estudio biológico del área (7), con un método similar al que se viene aplicando desde la iniciación de estos estudios en la Argentina (6, 8, 9).

No se observaron modificaciones en los ciclos de fijación de las especies más importantes, salvo el hecho de que Polydora sp. está presente prácticamente a lo largo de todo el año.

DISCUSION DE RESULTADOS

Condiciones experimentales

Teniendo en cuenta que dentro de este programa de investigaciones se trabajó por primera vez con vehículos a base de caucho clorado, se optó por simplificar el enfoque del problema, considerando fundamentalmente los parámetros de formulación relacionados con el ligante, y utilizando tóxicos e inertes de efectividad conocida en formulaciones oleoresinosas ensayadas anteriormente (3, 4). Este hecho facilita además la comparación del comportamiento de estas pinturas con el de otras muestras estudiadas desde 1966 hasta la fecha en la misma área experimental (puerto de Mar del Plata).

Por tratarse de una etapa preliminar, los resultados obtenidos pueden considerarse como muy alentadores, ya que son conocidas las dificultades que involucra la formulación de pinturas antiincrustantes efectivas, tanto desde el punto de vista tecnológico como para la verificación de sus características de bioactividad.

Al primer aspecto están vinculados problemas tan complejos como los relativos a las propiedades intrínsecas de la película (adhesión a la pintura de fondo, flexibilidad adecuada, correcta solubilidad en agua de mar), la selección y proporción de los pigmentos tóxicos en función de las características de agresividad del medio y del tiempo que se desea proteger la superficie sumergida, las condiciones de dispersión o de molienda (especialmente cuando se emplea óxido cuproso en las formulaciones), la estabilidad de las pinturas en el envase, la facilidad y uniformidad de aplicación (especialmente en el caso de productos tipo "high build"), etc.

En lo referente al poder antiincrustante debemos remarcar una vez más las dificultades que existen desde el punto de vista experimental, tanto por el tiempo que demandan las experiencias, como por el hecho de que las mismas, al ser efectuadas en balsas experimentales, están íntimamente ligadas a las condiciones ambientales del área elegida. Felizmente la alta agresividad de las especies incrustantes en el puerto de Mar del Plata asegura, para ensayos de 18 meses de duración, entre 10 y 12 meses en condiciones de "fouling" intenso. En particular, ya se ha citado que Enteromorpha sp., Balanus amphitrite, Balanus trigonus, y diferentes Serpulidos tales como Polydora sp., Hidroides norvegica, Mercierella enigmática y Serpula Vermicularis, son componentes permanentes de las comunidades incrustantes de este puerto (8, 9).

Además, los períodos de experimentación están planeados de tal manera que los mismos comienzan siempre antes de la época de máxima fijación (verano), durante la cual queda expuesta una película con elevado contenido de tóxico y gran efectividad. Las probetas deben soportar, antes de la terminación del ensayo, otro período de alta intensidad de fouling, a fin de determinar el comportamiento de las mismas pinturas, ahora con la matriz parcialmente agotada. Esto permite ser concluyente en cuanto al carácter satisfactorio o no satisfactorio de la protección antiincrustante lograda. Cualquiera de las pinturas calificadas como efectivas (fijación inferior a 1) en la tabla V, podría resistir hasta 24 meses de inmersión sin incremento sensible de la fijación. De esta manera se logra diferen-

TABLA V

FIJACION DE FOULING

(Balsa Mar del Plata, período diciembre 1973/junio 1975)

Pintura	Grado de fijación					
	3 meses	6 meses	9 meses	12 meses	15 meses	18 meses
201	0	0-1	0-1	0-1	1	1
202	0-1	0-1	0-1	0-1	2-3	2-3
203	0-1	0-1	0-1	0-1	1-2	1-2
204	0-1	0-1	0-1	0-1	2	2
205	0-1	0-1	0-1	0-1	2	2
206	0	0-1	0-1	0-1	1	1
207	0	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1
208	0	0-1	0-1	0-1	0-1	1
209	0-1	0-1	0-1	0-1	1	1
210	0-1	0-1	0-1	0-1	1	1
221	0	0-1	0-1	0-1	2	2
222	0	0-1	0-1	0-1	1	2
223	0-1	0-1	0-1	0-1	2	2
224	0-1	0-1	0-1	0-1	2	2
225	0-1	0-1	0-1	0-1	1-2	1-2
226	0-1	0-1	0-1	0-1	2	2
227	0	0-1	0-1	0-1	1-2	1-2
228	0	0-1	0-1	0-1	2	2
229	0	0-1	0-1	0-1	2-3	2-3
230	0	0-1	0-1	0-1	2-3	2-3
231	0	0-1	0-1	0-1	1	1
232	0	0-1	0-1	0-1	1	1

Clave de la tabla:

0 (sin fijación); 1 (muy poco o raro); 2 (poco o escaso); 3 (regular o frecuente); 4 (mucho o abundante); 5 (panel totalmente incrustado).

Nota.- No se han registrado en la tabla las observaciones realizadas sobre las muestras con alto contenido de colonia en el vehículo (pinturas 211 a 220 y 233 a 244) por cuanto todas ellas presentan fijación 5 a los 3 meses de inmersión.

ciar en forma concluyente aquellas pinturas cuya eficacia es, teóricamente al menos (medida por el ensayo en balsa), no mayor de un año, de las que protegen durante lapsos superiores y que denominaremos de larga duración ("long-life antifouling paints"), hecho éste de gran importancia práctica desde el punto de vista económico. La correlación final de estos resultados con la performance en embarcaciones resta todavía ser confirmada, pero esta nueva etapa se encuentra ya en desarrollo (11), en colaboración con la Armada Argentina, y auspiciada por el SENID dentro del Programa ECOMAR I.

Experiencias tan prolongadas, como las citadas más arriba, tropiezan con dificultades en la práctica por los inconvenientes que existen para proteger adecuadamente los bordes de los paneles. El efecto de borde ("edge effect") contribuye a una más rápida lixiviación en dicha zona, y el fouling fijado puede extenderse al resto de la superficie, dificultando la interpretación de los resultados y especialmente la comparación de lo que puede ocurrir en la carena de un barco en un lapso similar.

Los problemas de corrosión en cambio, pueden ser obviados, en estudios a largo plazo, ya sea reemplazando las chapas por probetas cilíndricas, también metálicas, o empleando paneles de acrílico, inertes, arenados y pintados con la pintura de fondo para permitir el perfecto anclaje de la protección antiincrustante.

Efectividad de las pinturas estudiadas

Desde este punto de vista puede hacerse una clara diferenciación: todas las pinturas a base de caucho clorado con alto contenido de colofonia (relación 1/5), y que corresponden al tipo vehículo soluble, fracasaron totalmente, mostrando fijación 5 (paneles totalmente incrustados) a los tres meses de inmersión, tal como se aprecia en la figura 6.

Las formulaciones con bajo contenido de colofonia (relación caucho clorado/rosin WW 1/1) son en cambio efectivas durante un lapso mínimo de un año (tabla V) independientemente del tipo y del contenido total de tóxico de la pelí-

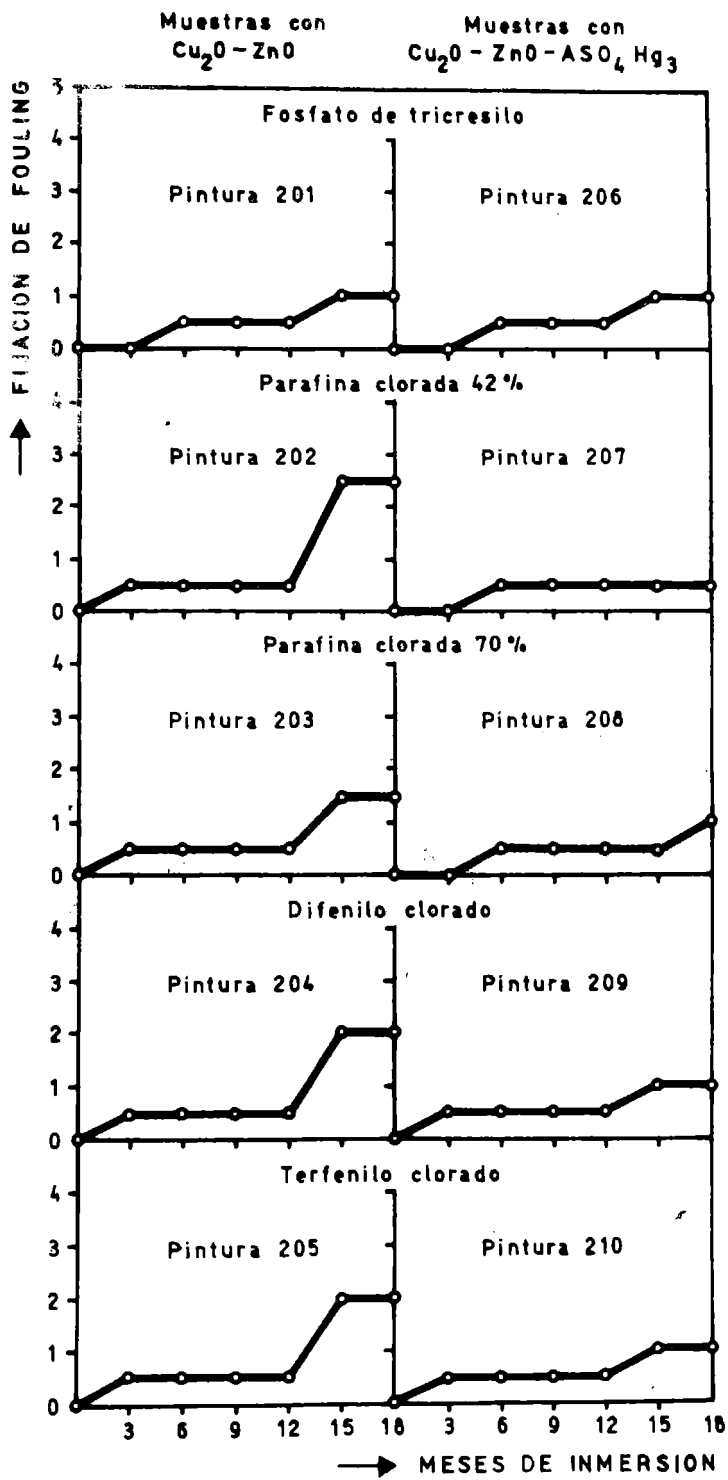


FIGURA 1

cula. Las 24 muestras ensayadas tienen buena toxicidad, uniformidad en toda la superficie del panel y fijación mínima. (0-1) luego de 12 meses de inmersión.

Esto es indicativo de que el vehículo empleado tiene adecuado "leaching rate" y permite la puesta en libertad de suficiente cantidad de tóxico por unidad de tiempo y de superficie, y de que para proteger durante 12 meses no es necesario emplear ningún otro veneno fuera del óxido cuproso, o de la mezcla $\text{Cu}_2\text{O} - \text{ZnO}$.

Las pinturas 201 a 205 (80,2 % de tóxico sobre película seca) tienen fijación 0-1 al año de inmersión; la muestra 201 (plastificante fosfato de tricresilo) llega a 18 meses con fijación 1, y la pintura 203 (parafina clorada 70 %) con fijación 1-2; en las tres muestra restantes, la fijación a los 18 meses oscila entre 2 y 2-3 (figura 2).

Si se reduce el contenido de tóxico, manteniendo la misma composición de vehículo e igual relación pigmento/vehículo (muestras 221 a 223 y 224 a 226, con carbonato de calcio como extendedor) la fijación a los 12 meses no se modifica (0-1) y luego de dicho lapso tampoco aumenta significativamente: la pintura 225 (figura 4) tiene fijación 1-2 a los 18 meses, y las restantes 2.

En las muestras con tóxico de refuerzo (arseniato mercurioso) se observó, en cambio, menor fijación luego de cumplido el año. En la figura 1 se grafican los resultados correspondientes a estas pinturas, comparativamente con el de aquellas en que se utilizó sólo óxido cuproso.

Las pinturas 201 a 210 (fijación 0-1 a los 12 meses), presentan como máximo valor 1 a los 18 meses (figura 3) y todo permite suponer que, en un medio como el del puerto de Mar del Plata, tal situación se mantendría sin alteraciones hasta cumplirse los dos años de inmersión y que recién en el verano siguiente dichos paneles podrían presentar incrustación.

Dos de las pinturas con tóxico de refuerzo (muestras 231 y 232) y menor contenido de tóxico total en la película seca (60,2 y 53,6 %, respectivamente), tienen a los 18 meses, fijación 1 (figura 5); en las restantes se registraron valores entre 1-2 y 2-3.

Se remarca entonces que, dentro del lapso de un año, el comportamiento de las muestras con alto y bajo porcentaje de tóxico y con y sin inerte es similar. El contenido total de tóxico del "film", como ya se demostró en anteriores trabajos, no afecta el funcionamiento y efectividad de las pinturas dentro de dicho período, sino que es sólo el factor que regula el tiempo de acción de la pintura antiincrustante. A pesar de lo expuesto, en dos de los casos (pinturas 231 y 232) el agregado de tiza tampoco afectó la vida útil, dentro del tiempo de inmersión ya citado.

La fijación a los 18 meses es notoriamente inferior a la que se observa con otro tipo de tóxicos, p. ej. con los organometálicos (5), también estudiados con este tipo de vehículo en la misma área experimental.

Se repite en estas formulaciones lo ya observado anteriormente en pinturas oleoresinosas, en el sentido de que la tiza (3, 4), usada como material de relleno en el "film", no interfiere en el "leaching rate" y efectividad de las pinturas. Este aspecto ha sido estudiado separadamente en forma exhaustiva y los resultados obtenidos serán objeto de otra comunicación, en la que se remarcará que la presencia de tóxico en la superficie de la película está controlada por la cantidad de material soluble en agua de mar que posee el film, incluyendo los tóxicos, extendedores y componentes de la matriz. Altos valores de pH en la interfase película de pintura/agua de mar contribuyen también, como ya se ha demostrado (4) a reducir la fijación de fouling.

CONCLUSIONES

1. Se han formulado pinturas con vehículo a base de caucho clorado/rosin WW, cuya vida útil, medida por el ensayo en balsa experimental, resulta mayor de 12 o de 18 meses, de acuerdo con los tóxicos utilizados.

2. Muestras preparadas con óxido cuproso-óxido de cinc permanecieron sumergidas durante un año en el puerto de Mar

del Plata, presentando mínima fijación; luego de dicho lapso se incrementan moderadamente. El empleo de arseniato mercurioso como tóxico de refuerzo permite obtener pinturas de alta efectividad durante períodos superiores a los 18 meses.

3. El reemplazo parcial de los tóxicos citados por tiza (carbonato de calcio) no afecta la bioactividad de la película durante el primer año de inmersión. De esta manera se puede reducir el contenido de tóxico de la misma desde 80 hasta 53 por ciento, lo que resulta muy significativo desde el punto de vista económico.

4. La proporción de caucho clorado y colofonia en la matriz es un factor determinante del "leaching rate" y de la larga vida útil. La relación 1/1, en peso, es aconsejable para este tipo de formulaciones con vehículo soluble.

5. El tipo de plastificante empleado no parece tener importancia significativa sobre la acción antifouling.

REFERENCIAS

1. Rascio, V. y J. J. Caprari.- Corrosión y Protección (España), 2 (3), 145-165, 1974.
2. Rascio, V. y J. J. Caprari.- LEMIT-ANALES; 3-1974, 1/39.
3. Rascio, V. y J. J. Caprari.- Rev. Lat. Ing. Quím. y Quím. Apl., 2, 117/150, 1972.
4. Rascio, V. y J. J. Caprari.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 57 (12), 407/414, 1974.
5. Rascio, V., J. J. Caprari, B. del Amo y R. D. Ingeniero. LEMIT-ANALES, 3-1975, 125/159.
6. Bastida, R. O.- Rev. Mus. Arg. B. Riv., Hidrobiología, tomo III, nº 2, 203, 1971.
7. Bastida, R. O.- CIDEPINT, Informe interno, no publicaddo.
8. Bastida, R. O.- Corrosión y Protección (España), 2 (1), 21/37, 1971.
9. Bastida, R. O. et al.- LEMIT-ANALES, 3-1975, 1/39.
10. Bastida, R. O. y V. Rascio.- CIDEPINT, Informe interno, no publicado.

11. Rascio, V.- Programa ECOMAR I, 1974/78 (convenio CONI-CET-SENID).

Agradecimientos.

Los autores agradecen la colaboración prestada por los Servicios Marítimos de la Base Naval Mar del Plata y por el Ing. Quím. H. E. Adabbo en las inspecciones realizadas. Agradecen igualmente a los señores Angel José Regis y Angel Mario Zuppa por la tarea de preparación de las muestras y pintado de los paneles.

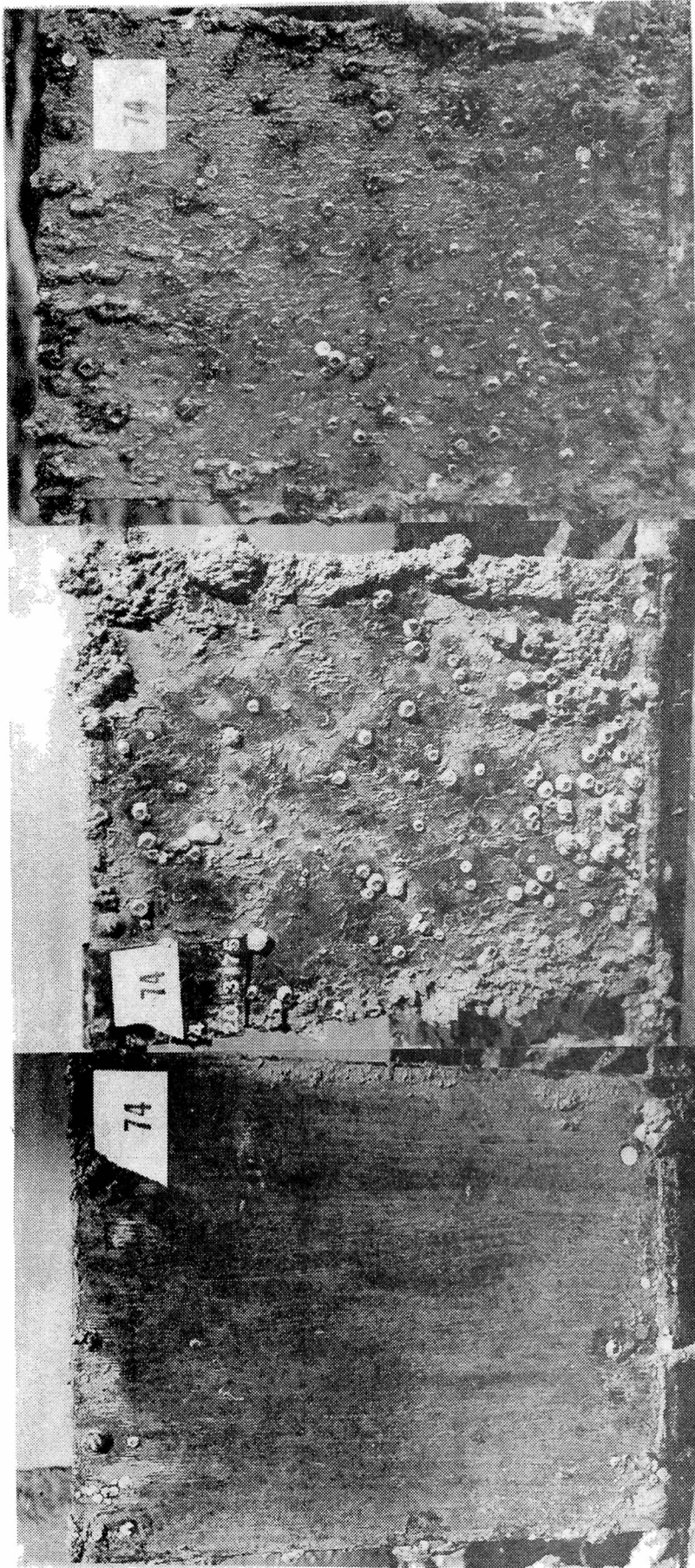


Figura 2.- Pintura 202, a base de óxido cuproso y óxido de cinc, luego de 12, 15 y 18 meses de inmersión (fijación 0-1, 2-3 y 2-3, respectivamente)

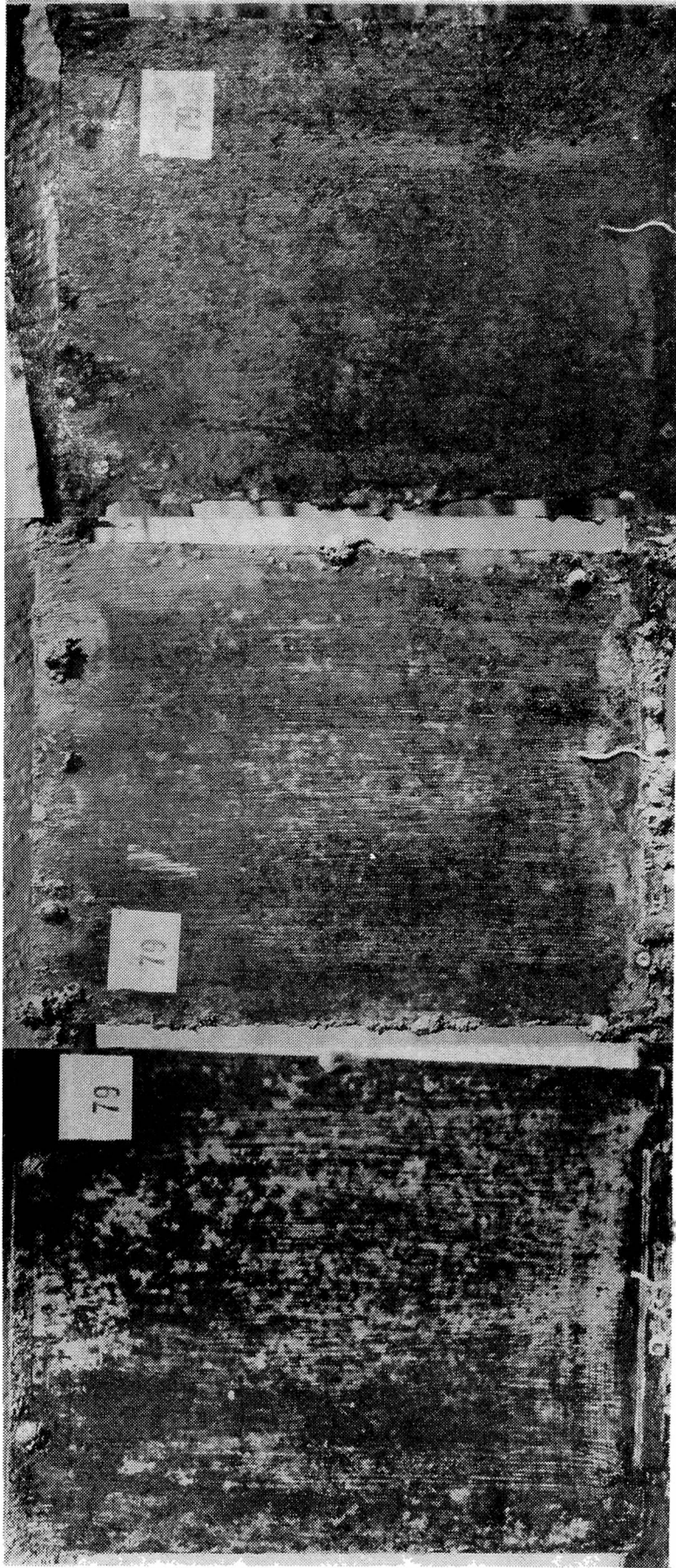


Figura 3.- Pintura 207, a base de óxido cuproso, óxido de cinc y arseniato mercurioso, luego de 12, 15 y 18 meses de inmersión (fijación 0-1 en los tres casos)

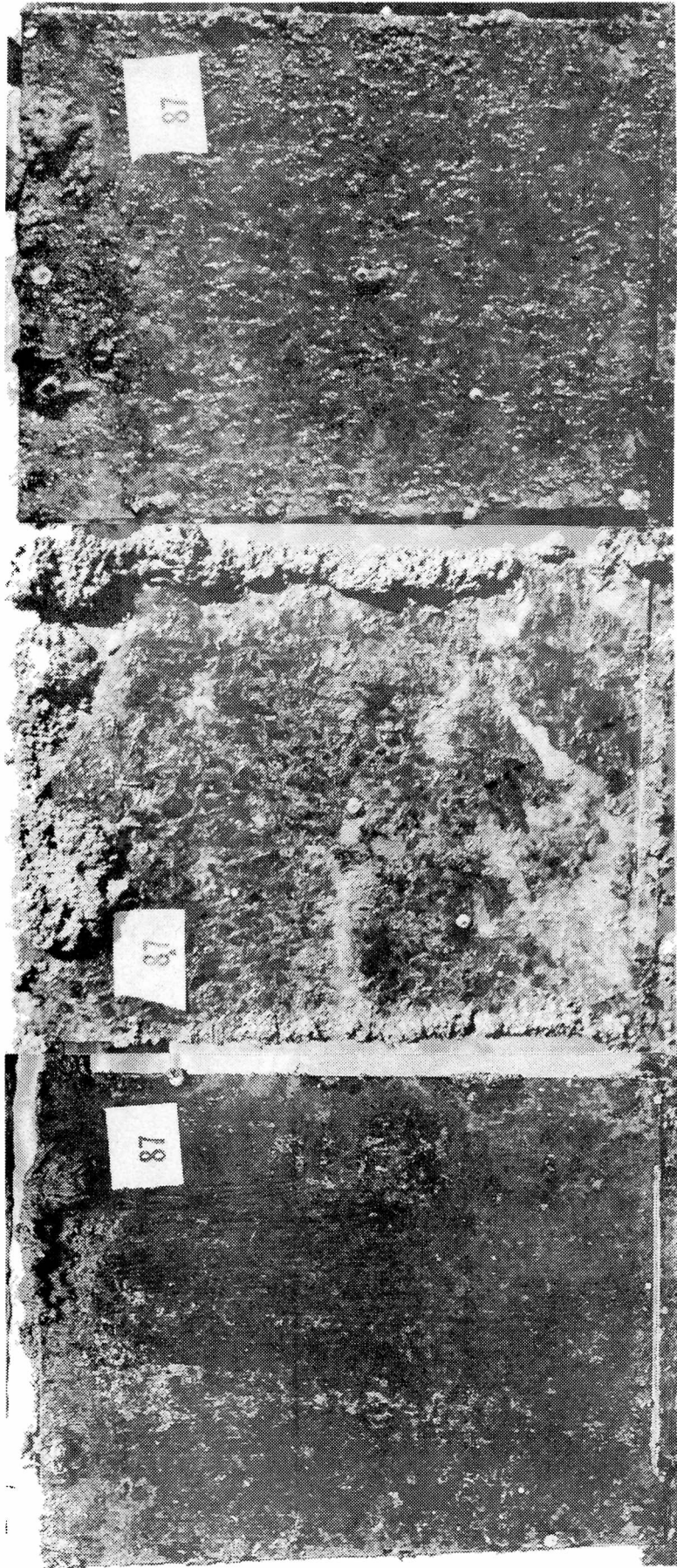


Figura 4.- Pintura 225, a base de óxido cuproso, óxido de cinc y tiza, luego de 12, 15 y 18 meses de inmersión (fijación 0-1, 1-2 y 1-2, respectivamente)

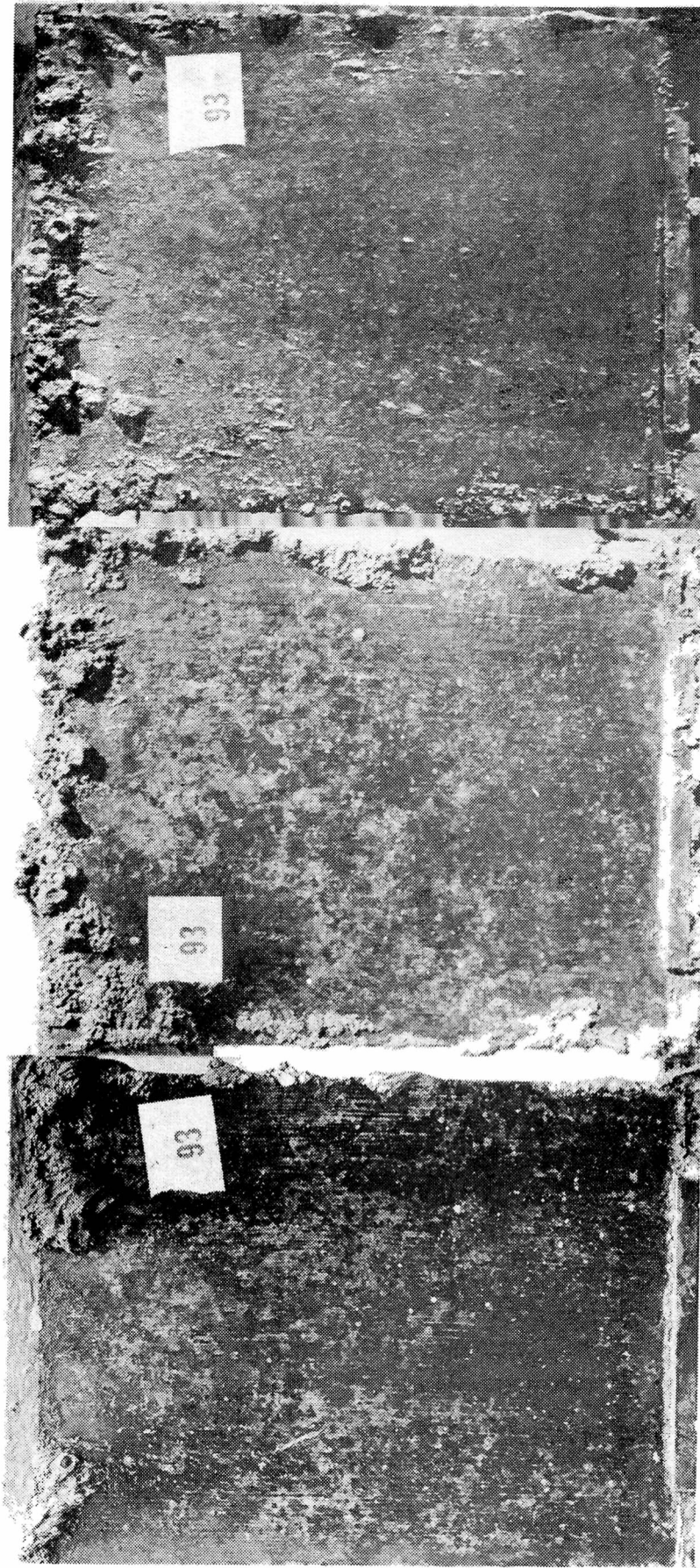


Figura 5.- Pintura 231, a base de óxido cuproso, óxido de cinc, arseniato mercurioso y tiza, luego de 12, 15 y 18 meses de inmersión (fijación 0-1, 1 y 1, respectivamente)



Figura 6

Aspecto del panel correspondiente a una pintura de caucho clorado con alto contenido de colofonia, luego de 3 meses de inmersión