

ESTUDIO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES
SOBRE CARENAS DE BARCOS

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

Dr. Vicente J. D. Rascio**

Ing.Quím. Carlos A. Giúdice***

Ing.Quím. Juan C. Benítez

Tco.Quím. Mario Presta

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

INTRODUCCION

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

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

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

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

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

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

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

VARIABLES ESTUDIADAS

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

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

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

1. VARIABLES DE COMPOSICION

Contenido de tóxico (tablas I y II)

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

T A B L A I

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

Primera serie de experiencias *

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

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

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

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

Relación tóxico/extendedor

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

Relación colofonia/plastificante

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

2. VARIABLES DE ENSAYO

Número de manos o espesor de película

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

T A B L A II

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

Segunda serie de experiencias *

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

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

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

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

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

Embarcaciones empleadas y zona de aplicación de las pinturas

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

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

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

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

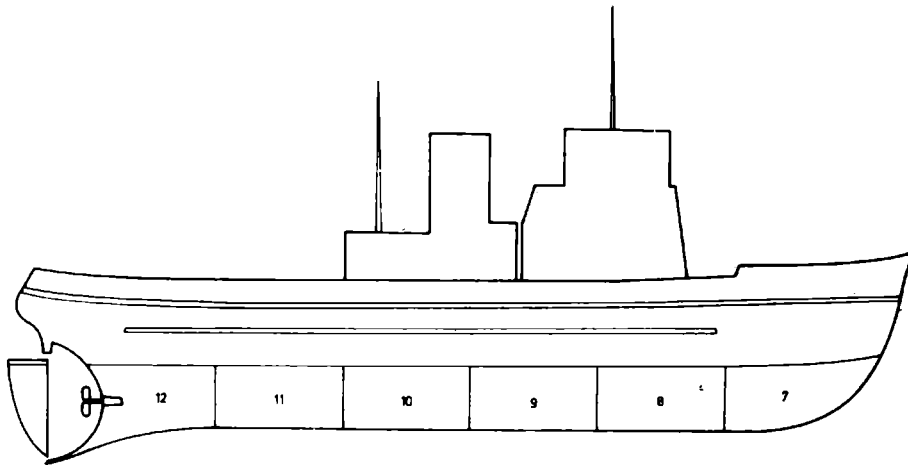


Figura 1.- Distribución de los paneles en el costado estribor del remolcador ARA "Chulupí" (pinturas 17 a 22, primera serie)

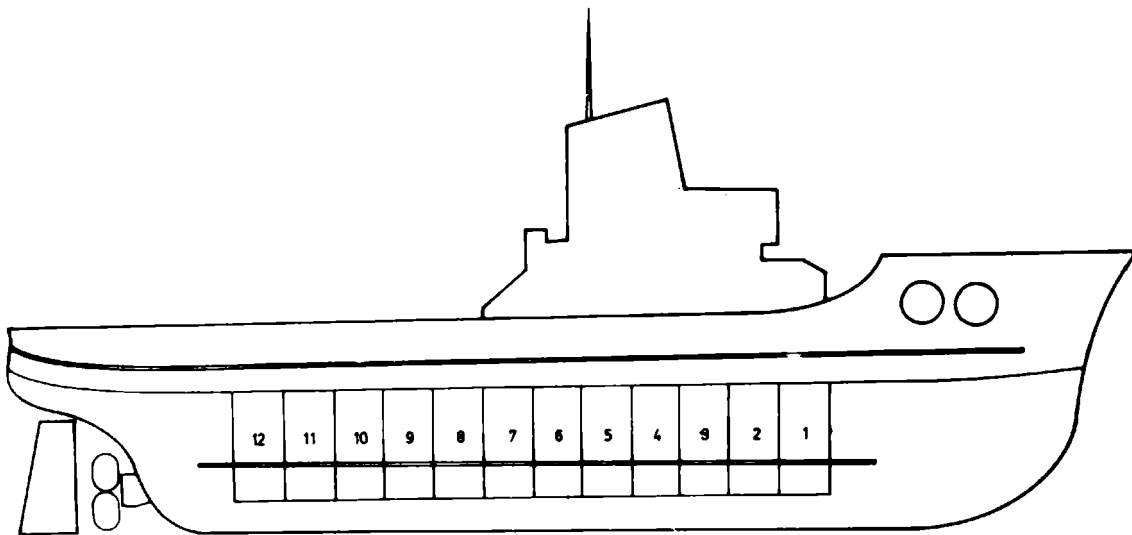


Figura 2.- Paneles correspondientes a la experiencia en el aviso ARA "Comandante Irigoyen" (estribor)

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

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

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

Períodos experimentales

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

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

FORMULACION DE LAS PINTURAS

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

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

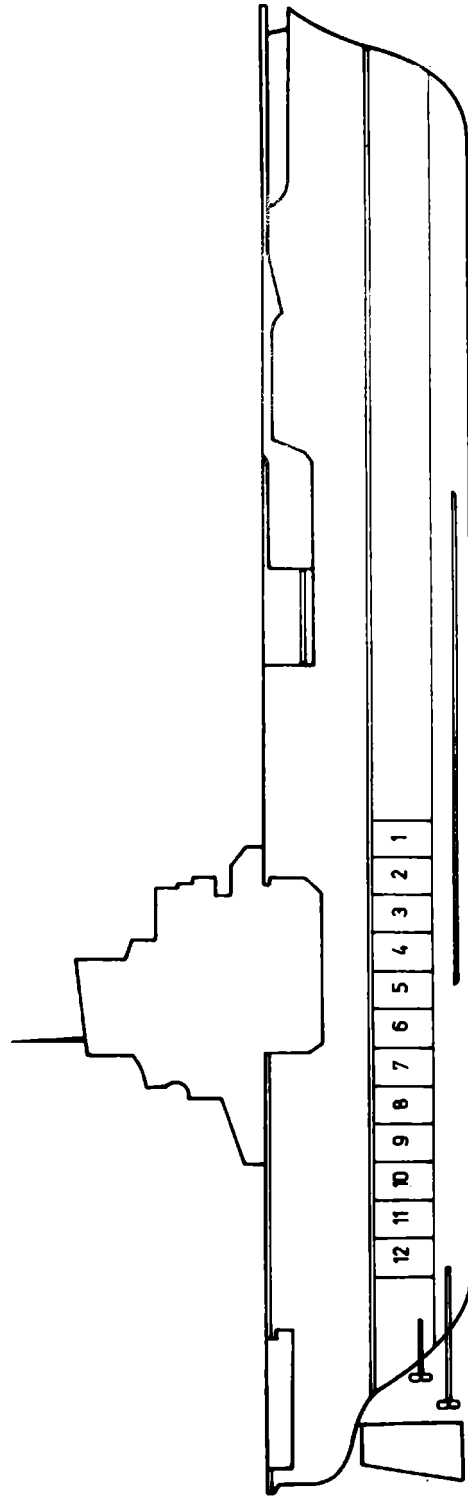


Figura 3.- Ubicación de los paneles en la experiencia realizada en el porta-aviones ARA "25 de Mayo" (estribor)

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

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

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

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

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

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

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

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

RESULTADOS OBTENIDOS

Muchas de las formulaciones empleadas en el diseño experi-

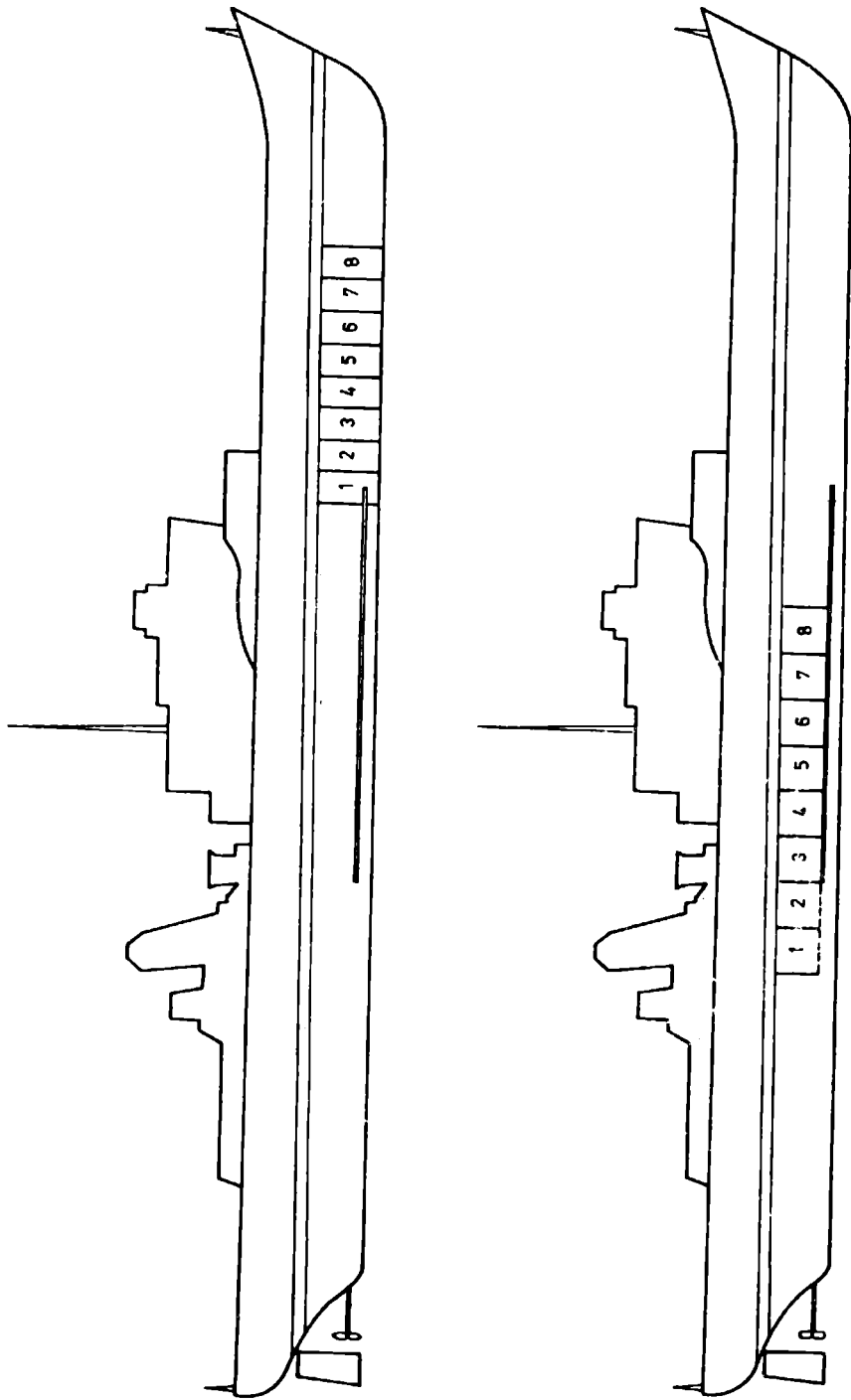


Figura 4.- Distribución de los paneles correspondientes a las pinturas de la segunda serie de experiencias, destructores ARA "Rosales" y ARA "Piedrabuena"

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

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

* 1 período de fouling.

** 2 períodos de fouling.

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

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

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

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

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

a) Organismos de "fouling" identificados

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

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

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

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

T A B L A IV

FIJACION DE "FOULING" *

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

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

provenientes de ultramar.

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

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

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

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

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

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

T A B L A V

FIJACION DE FOULING *

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

c) Influencia de las variables de composición

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

CONSIDERACIONES FINALES

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

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

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

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

decuado.

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

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

REFERENCIAS

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

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID) y al Jefe y Personal del Departamento Talleres Generales y del Laboratorio de la Base Naval de Puerto Belgrano por el apoyo prestado y por la muy eficaz coordinación efectuada, lo que permitió la realización de las experiencias y observaciones programadas.

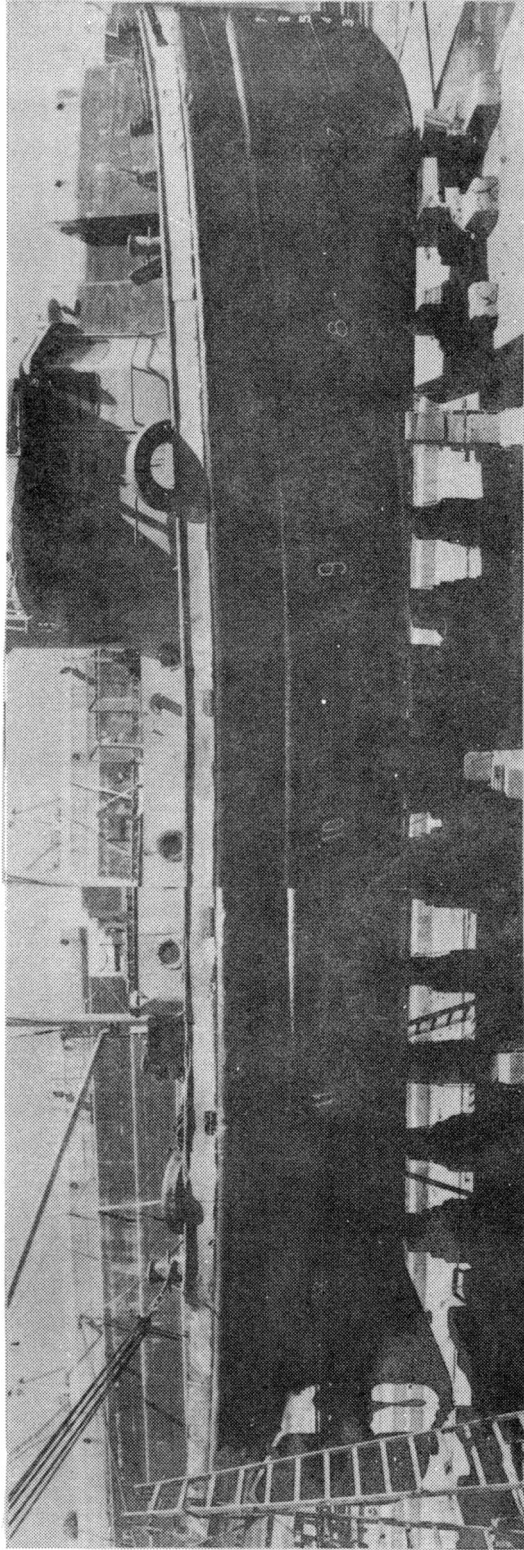


Figura 5.- Paneles pintados en el remolcador ARA "Chulupí"; debido a las pequeñas dimensiones de esta embarcación las pinturas antiincrustantes experimentadas cubren la totalidad de la carena

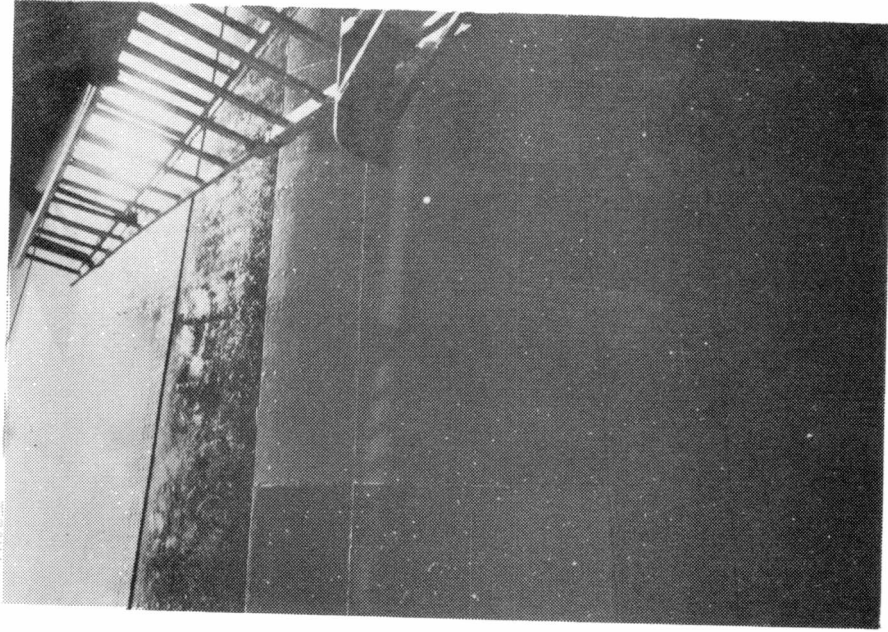


Figura 7.- Detalle de uno de los paneles pintados en el casco del portaaviones

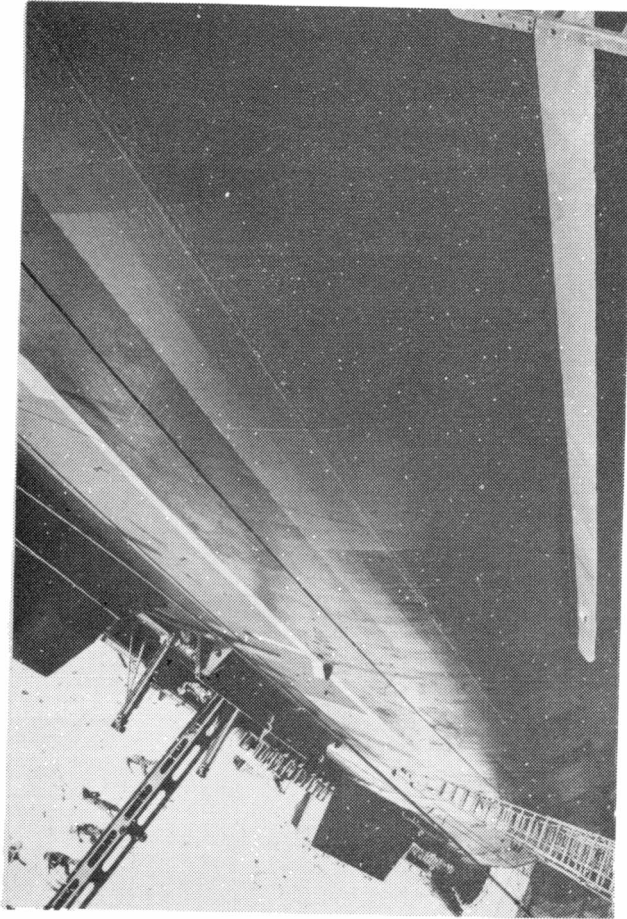


Figura 6.- Vista del costado babor del portaaviones ARA "25 de Mayo" que presenta el aspecto general de los paneles pintados

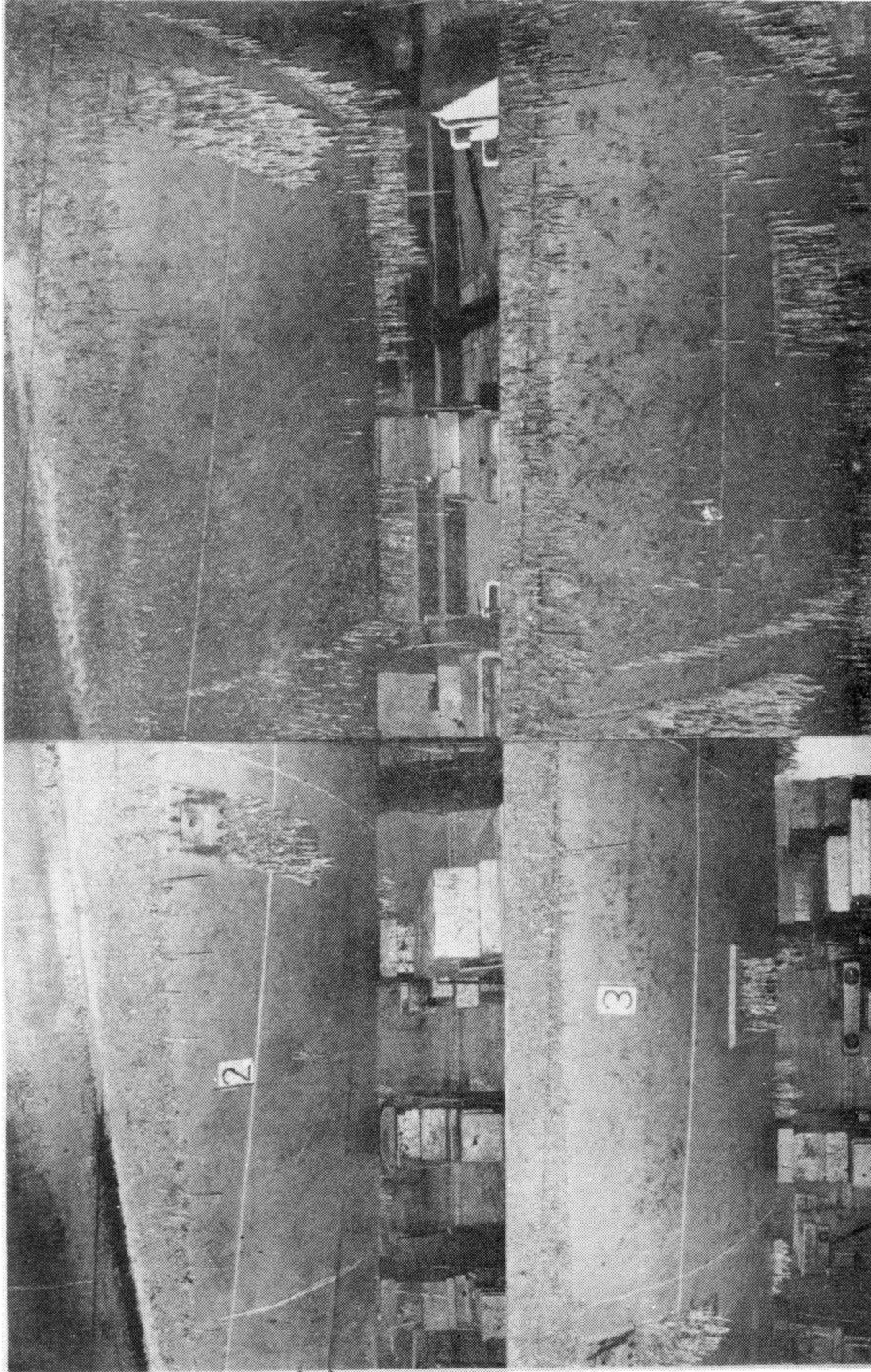


Figura 8.- Paneles correspondientes al Remolcador AKA "Chulupi", donde puede observarse el mejor comportamiento de la pintura 12 (27 % de óxido cuproso) luego de 11 y 18 meses (parte superior) con respecto a la muestra 13, con 14 % de tóxico

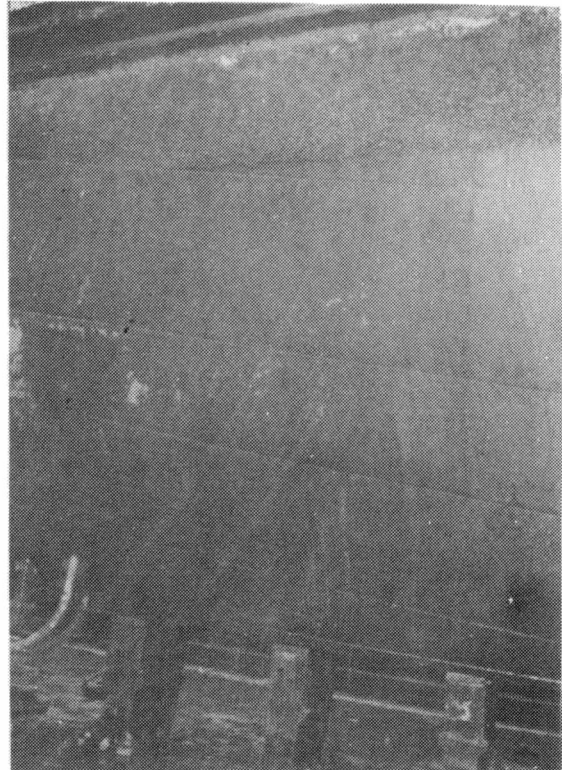
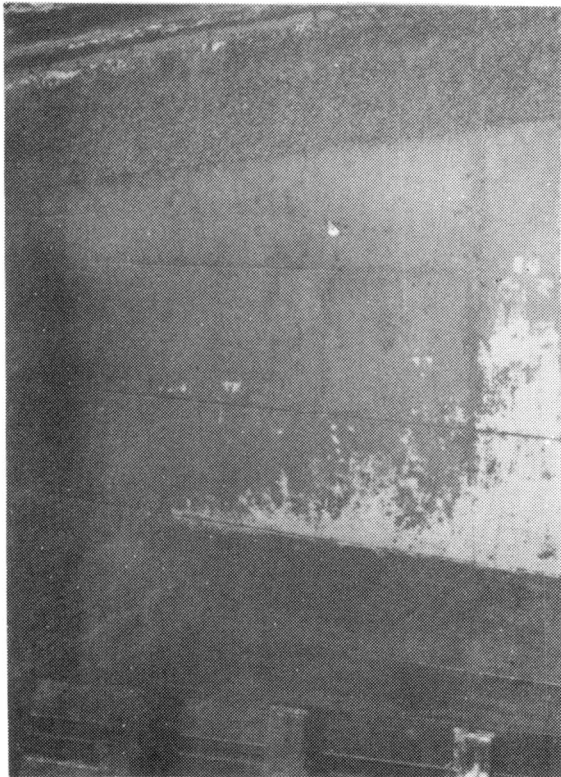
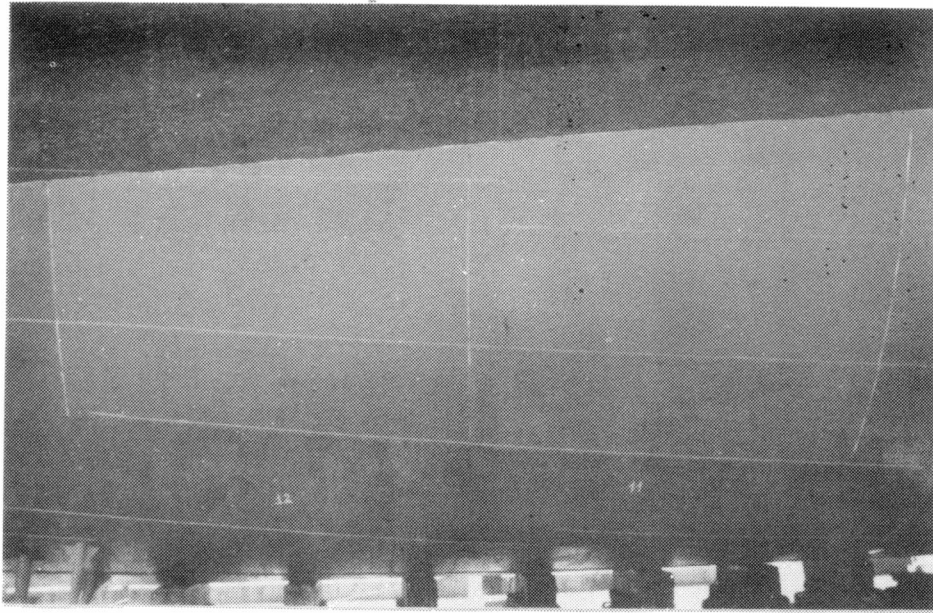


Figura 9.- Aspecto de paneles en el Aviso ARA "Comandante Irigoyen" (pinturas 21 y 22, 27 % y 14 % de óxido cuproso) inmediatamente después de pintados (arriba) y luego de 14 meses (sin incrustaciones)

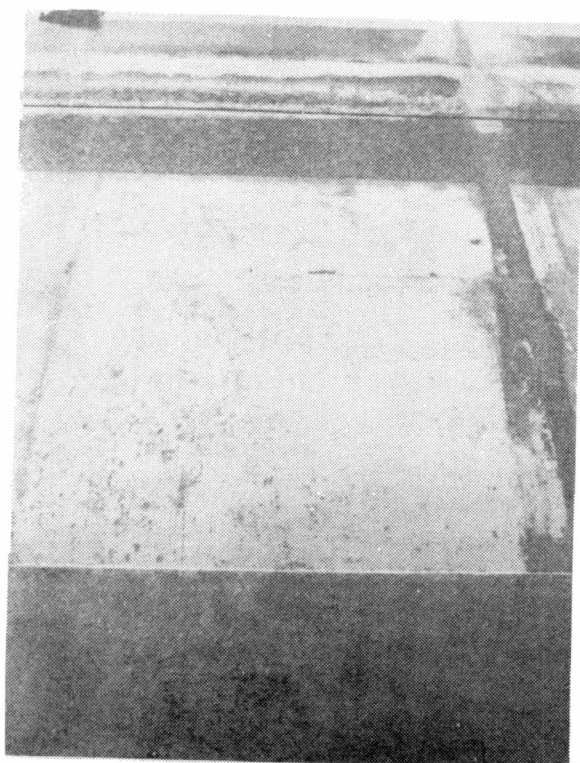
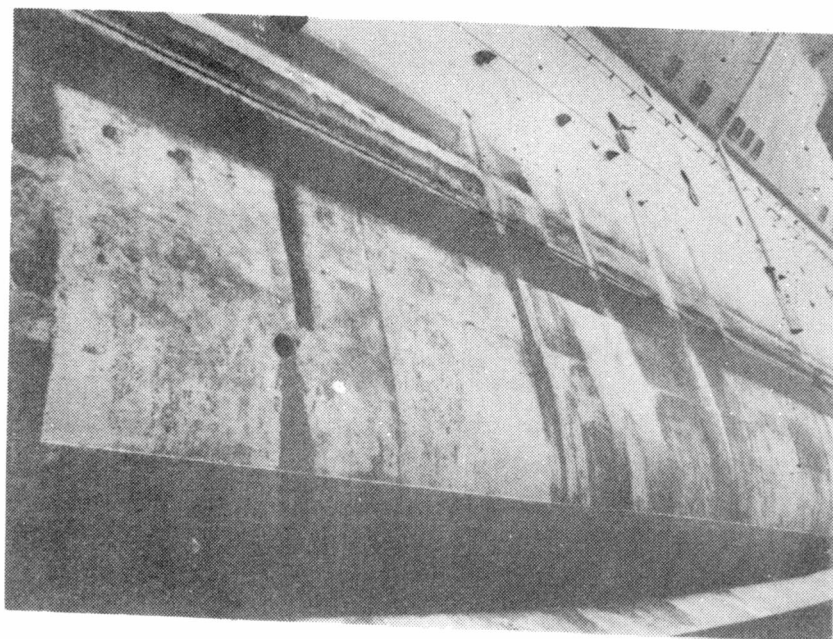


Figura 10.- Portaaviones ARA "25 de Mayo", pinturas 21 y 22, costado babor, sin fijación después de 18 meses (arriba); abajo puede observarse una vista del costado babor donde se aprecia el contraste entre la zona experimental y la zona testigo

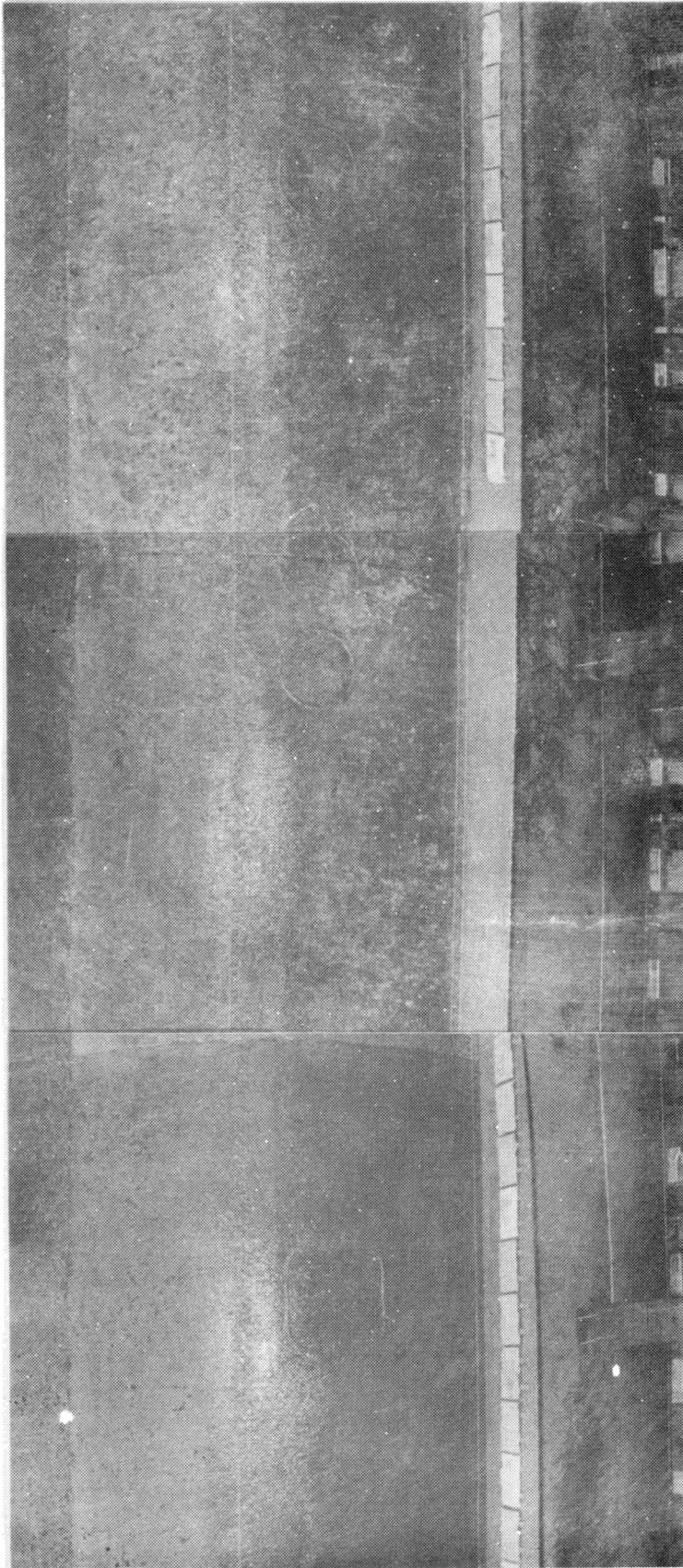


Figura 11.- Pinturas 31, 32 y 33 luego de 11 meses de ensayo, costado babor del Destructor ARA "Rosales", paneles sin fijación (contenido de óxido euproso, 25, 15 y 7,5 por ciento)

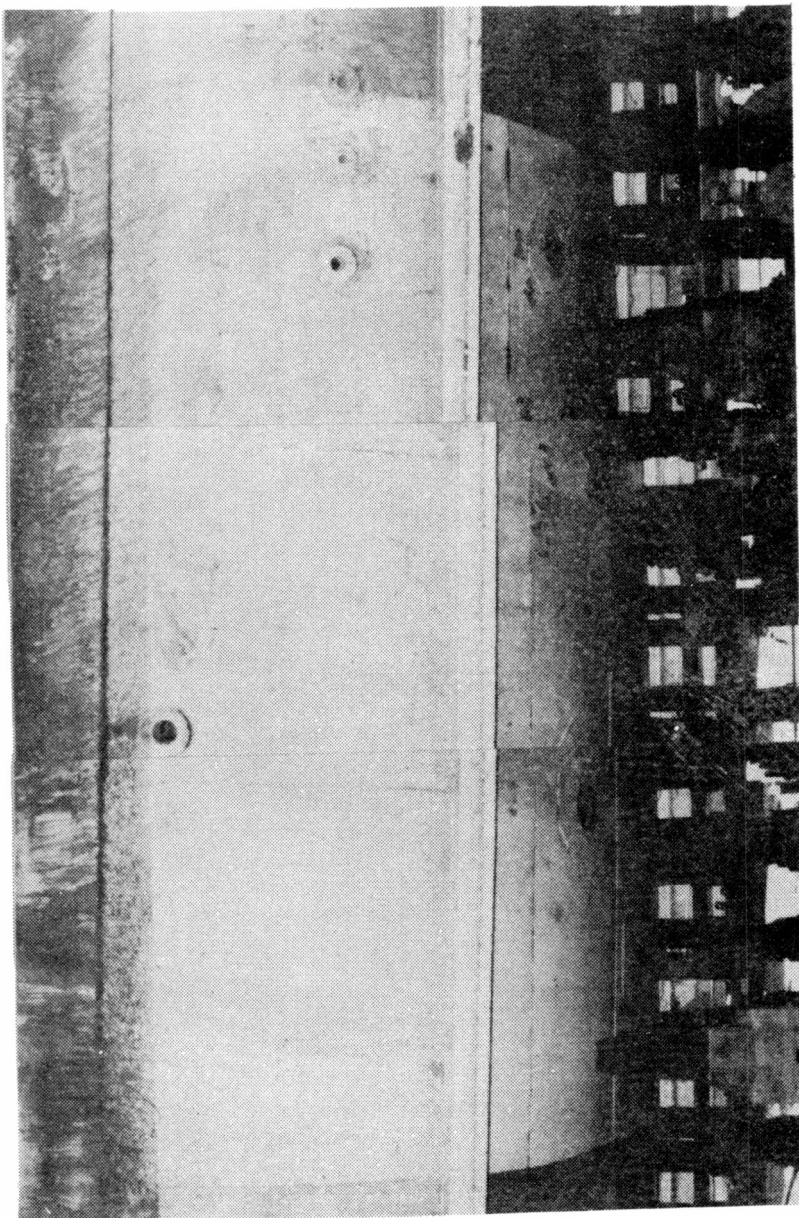


Figura 12.- Paneles correspondientes a las pinturas 35, 36 y 37 (costado babor del Des- tractor ARA "Piedrabuena"), fijación 0-1, 0-1 y 0, respectivamente, después de 16 meses