

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO  
DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

IX. EXPERIENCIAS SOBRE MICROPANELES EMPLEANDO  
DIFERENTE CONCENTRACION DE TOXICO \*

Lic. Ricardo O. Bastida \*\*

Ing. Quím. Humberto O. Adabbo

Dr. Vicente J. D. Rascio \*\*\*

- .
- \* Trabajo realizado con subsidios del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (Programa ECOMAR I).
  - \*\* Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET, del Comité Argentino de Oceanografía (CADO) y Responsable del Area Estudios Biológicos del CIDEPINT.
  - \*\*\* Sub-Director Ejecutivo del LEMIT; Director del CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas); Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET, 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).

---

## INTRODUCCION

---

En un trabajo publicado con anterioridad (1) se realizó la primera etapa de un estudio técnico-económico relativo a formulaciones antiincrustantes para carena, con el objeto de determinar cuáles eran las cantidades de tóxico necesarias para evitar la fijación de organismos incrustantes ("fouling"). Los ensayos se efectuaron en la balsa experimental fondeada en el puerto de Mar del Plata, zona donde también se han estudiado diversos aspectos relativos a sus condiciones hidrológicas y biológicas (2, 3, 4, 5, 6). Estos últimos estudios han resultado de fundamental importancia para interpretar las experiencias sobre comportamiento y eficacia de pinturas antiincrustantes.

Las experiencias realizadas hasta el presente han permitido lograr importante información acerca de los tóxicos y combinaciones de tóxicos más convenientes, sobre el tipo y cantidad de extendedores inertes que pueden incorporarse a las formulaciones y, finalmente, sobre las características de solubilidad de los vehículos empleados (7, 8, 9, 10, 11, 12, 13).

La acción del pH en la interfase película de pintura/agua de mar fue considerada en forma particular, comparando el comportamiento de diversos inertes, entre ellos el carbonato de calcio, que contribuye a obtener valores del orden de 8,5 y actuando de esta manera como complemento de la acción de los tóxicos (14).

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

Se ha pretendido comprender dentro de este estudio los parámetros de formulación más importantes, poniendo especial énfasis en el aspecto tipo y contenido de inerte. Se han estudiado pinturas con un contenido de inerte mucho más elevado que las empleadas en las etapas previas ya citadas, con el objeto de establecer cuál es el límite de seguridad en el empleo de

## COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCORUSTANTES CON VEHICULO OLEORESINOSO\*

	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
Oxido cuproso .....	46,9	37,5	28,1	18,8	9,4	-
Oxido de cinc .....	4,6	3,7	2,8	1,8	0,9	-
Oxido férrico .....	-	10,3	20,6	30,9	41,2	51,5
Estearato de aluminio .....	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia (Resin WW) .....	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3
Plastificante .....	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
Disolventes .....	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
Oxido cuproso .....	41,0	33,0	25,0	17,0	9,0	-
Oxido de cinc .....	4,1	3,3	2,5	1,7	0,9	-
Arseniato mercurioso .....	6,4	5,0	3,6	2,2	0,8	-
Oxido férrico .....	-	10,2	20,4	30,6	40,8	51,5
Estearato de aluminio .....	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia (Resin WW) .....	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2
Plastificante .....	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Disolventes .....	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
Oxido cuproso .....	41,0	33,0	25,0	17,0	9,0	-
Oxido de cinc .....	4,1	3,3	2,5	1,7	0,9	-
Arsenito cuproso .....	6,4	5,0	3,6	2,2	0,8	-
Oxido férrico .....	-	10,2	20,4	30,6	40,8	51,5
Estearato de aluminio .....	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia (Resin WW) .....	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2
Plastificante .....	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Disolventes .....	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0

\* g/100 g; Serie 1, relación colofonia/plastificante, 3/1; Series 2 y 3, relación colofonia/plastificante, 5/1.

este tipo de pigmentos.

Además se ha variado la técnica experimental, reemplazando macropaneles por micropaneles, lo que permite la utilización de diseños experimentales más complejos y ensayar también mayor cantidad de muestras, sin los problemas de limitación de espacio que presentan normalmente las balsas experimentales.

Como tóxicos se utilizaron tres combinaciones: óxido cuproso-óxido de cinc ( $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}$ ), óxido cuproso-óxido de cinc-arseniato mercurioso ( $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3$ ) y óxido cuproso-óxido de cinc-arsenito cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_3\text{Cu}_3$ ). En todos los casos el óxido cuproso es el tóxico fundamental y el que se encuentra en mayor proporción, en razón de ser un veneno de amplio espectro. El óxido de cinc, el arseniato mercurioso y el arsenito cuproso actúan como tóxicos de refuerzo, por su acción específica sobre algunas especies altamente resistentes, tales como algas y cirripedios.

Como extendedores se han utilizado óxido férrico (ferri-te rojo) y carbonato de calcio (tiza). El primero, por su insolubilidad en agua, es totalmente inerte; el segundo, por hidrólisis parcial, produce soluciones saturadas con un pH ligeramente superior al valor 8,2 que es el normal del agua de mar, en zonas no contaminadas. Con estos extendedores se reemplazó parcialmente el tóxico de las formulaciones, de tal manera de obtener pinturas con 80 por ciento de tóxico y 20 por ciento de inerte, y además otras tres muestras con las relaciones 60-40, 40-60 y 20-80, respectivamente. Cada serie de seis pinturas se completa con una muestra tipo, con 100 por ciento de tóxico, y otra formulada totalmente con el extendedor (sin tóxico). La relación tóxico/extendedor varía entonces ampliamente dentro de cada serie.

En lo relativo al tipo de vehículo, se utilizaron uno oleoresinoso y otro vinílico. Ambos son de tipo soluble. El primero está formulado con resina colofonia (rosin WW) y un barniz fenólico como plastificante; el segundo con colofonia, una resina vinílica (VYHH, Union Carbide) y fosfato de tricresilo. La relación resina colofonia/barniz fenólico (3/1 y 5/1 en peso) y resina colofonia/resina vinílica VYHH (1/1) aseguran un apropiado y constante "leaching rate", como fue establecido en trabajos previos.

Se prepararon en total 6 series de pinturas oleoresino-

## I A B I A II

## COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCrustANTES CON VEHICULO OLEOPESINOSO \*

	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6
Oxido cuproso .....	46,9	37,5	28,1	18,8	9,4	-
Oxido de cinc .....	4,6	3,7	2,8	1,9	0,9	-
Carbonato de calcio .....	-	10,3	20,6	30,9	41,2	51,5
Estearato de aluminio .....	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia (Rosin WW) .....	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3
Plastificante .....	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
Disolventes .....	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
<b>5.1</b>	<b>5.1</b>	<b>5.2</b>	<b>5.3</b>	<b>5.4</b>	<b>5.5</b>	<b>5.6</b>
Oxido cuproso .....	41,0	33,0	25,0	17,0	9,0	-
Oxido de cinc .....	4,1	3,3	2,5	1,7	0,9	-
Arseniato mercurioso .....	6,4	5,0	3,6	2,2	0,8	-
Carbonato de calcio .....	-	10,2	20,4	30,6	40,8	51,5
Estearato de aluminio .....	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia (Rosin WW) .....	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2
Plastificante .....	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Disolventes .....	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
<b>6.1</b>	<b>6.1</b>	<b>6.2</b>	<b>6.3</b>	<b>6.4</b>	<b>6.5</b>	<b>6.6</b>
Oxido cuproso .....	41,0	33,0	25,0	17,0	9,0	-
Oxido de cinc .....	4,1	3,3	2,5	1,7	0,9	-
Arseniato cuproso .....	6,4	5,0	3,6	2,2	0,8	-
Carbonato de calcio .....	-	10,2	20,4	30,6	40,8	51,5
Estearato de aluminio .....	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia (Rosin WW) .....	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2
Plastificante .....	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Disolvente .....	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0

\*: g/100 g; Serie 4, relación colofonia/plastificante, 3/1; Series 5 y 6, relación colofonia/plastificatr, 5/1.

das y 2 series de pinturas vinílicas, de acuerdo con el siguiente esquema general:

- Serie 1: tóxico  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}$ , inerte óxido férrico (6 muestras, con 100, 80, 60, 40, 20 y 0 por ciento de tóxico) (tabla I).
- Serie 2: tóxico  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3$ , inerte óxido férrico, con los mismos porcentajes de veneno que en el caso anterior (tabla I).
- Serie 3: tóxico  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_3\text{Cu}_3$ , inerte óxido férrico (tabla I).
- Serie 4: tóxico  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}$ , y como extendedor carbonato de calcio (tabla II).
- Serie 5: tóxico  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3$ , inerte carbonato de calcio (tabla II).
- Serie 6: tóxico  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_3\text{Cu}_3$ , con el mismo inerte citado precedentemente (tabla II).

Las series mencionadas son de tipo oleoresinoso, y las composiciones de vehículo y relación colofonia/plastificante se indican en las tablas citadas.

- Serie 7: tóxico  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3$ , extendedor óxido férrico, y
- Serie 8: tóxico  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3$ , extendedor carbonato de calcio.

Estas dos últimas series de pinturas corresponden a vehículo vinílico, con la composición que se establece en la tabla III.

---

#### AREA DE ESTUDIO, CARACTERISTICAS DEL SUSTRATO Y PANELES TESTIGO

---

Las experiencias se desarrollaron en la balsa fondeada en el puerto de Mar del Plata, como se estableció al comienzo de este trabajo. Se emplearon nueve bastidores, ocho des-

T A B L A III

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCrustANTES CON VEHICULO VINILICO

	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6
Oxido cuproso .....	52,2	41,8	31,4	21,0	10,6	-
Arseniato mercurioso .....	7,8	6,2	4,6	3,0	1,4	-
Oxido férrico .....	-	12,0	24,0	36,0	48,0	60,0
Colofonia (Rosin WW) .....	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Resina vinílica VYHH .....	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Fosfato de tricresilo .....	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Metil-isobutil-cetona .....	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
Tolueno .....	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0
<b>8.1</b>	<b>8.1</b>	<b>8.2</b>	<b>8.3</b>	<b>8.4</b>	<b>8.5</b>	<b>8.6</b>
Oxido cuproso .....	52,2	41,8	31,4	21,0	10,6	-
Arseniato mercurioso .....	7,8	6,2	4,6	3,0	1,4	-
Carbonato de calcio .....	-	12,0	24,0	36,0	48,0	60,0
Colofonia (Rosin WW) .....	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Resina vinílica VYHH .....	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Fosfato de tricresilo .....	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Metil-isobutil-cetona .....	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
Tolueno .....	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0

\* g/100 g

tinados a los paneles pintados y uno a los testigo.

Para el estudio de las pinturas se utilizaron tanto paneles de acero (3 mm de espesor) como de plástico (acrílico, 5 mm de espesor). Los mismos fueron arenados, a fin de obtener una superficie de rugosidad adecuada que asegurara la buena adhesión de las pinturas. Los de acero se pintaron con "wash-primer" vinílico a fin de pasivarlos y reducir así las posibilidades de oxidación, y con tres manos de un fondo anticorrosivo compatible con las pinturas en experimentación. Los paneles de plástico se pintaron sólo con el fondo anticorrosivo. Finalmente se aplicó sobre cada panel la pintura antiincrustante (2 manos, con espesores entre 60 y 90 micrones).

La decisión de utilizar soportes de acrílico para las pinturas, lo que no es usual en este tipo de experiencias, tiene como objetivo eliminar los problemas de oxidación en los bordes de las placas (habitual en ensayos de larga duración), con la subsiguiente fijación de organismos incrustantes en dichas zonas.

Los seis micropaneles (5 x 10 cm cada uno) correspondientes a cada serie de pinturas fueron montados sobre un soporte de material similar, de 30 por 40 cm (fig.6 ), y dos de estos paneles en cada bastidor (profundidad 1 a 2 metros). De esta manera se logra que los paneles y los micropaneles queden ubicados todos muy próximos entre sí, de modo que las condiciones de exposición resultan similares para todos ellos, pero sin que pueda producirse interferencia recíproca en la acción de las diferentes formulaciones.

Cada micropanel queda separado del panel de base por medio de arandelas de caucho de 1 cm de altura. El panel soporte fue pintado, en todos los casos, con un esquema similar al de los micropaneles, aplicando en el mismo la pintura de la serie con mayor contenido de tóxico. Con ello se evitó la fijación de fouling a lo largo de todo el período experimental y que estos organismos pudieran llegar, por procesos de epibiosis sucesivos (15) a los micropaneles.

Los paneles testigo de acrílico arenado, destinados a la recolección del fouling de la zona, se montaron de la misma manera que los paneles pintados. Se utilizaron 12 paneles de

T A B L A IV

CONTENIDO DE TOXICO DE LAS PINTURAS ANTIINCURSTANTES

	Vehículo oleosinoso	Vehículo vinílico
<b>1. <u>Composición de la pintura:</u></b>		
Pigmento, % .....	54,0	60,0
Vehículo, % .....	23,0	13,5
Disolventes, % .....	23,0	26,5
<b>2. <u>Composición de la película seca:</u></b>		
Pigmento, % .....	70,0	82,0
Vehículo, % .....	30,0	18,0
<b>3. <u>Contenido de tóxico del film seco:</u></b>		
Pinturas número 1, % .....	70,0	82,0
Pinturas número 2, % .....	56,0	66,0
Pinturas número 3, % .....	42,0	49,0
Pinturas número 4, % .....	28,0	33,0
Pinturas número 5, % .....	14,0	16,0
Pinturas número 6, % .....	0,0	0,0

estas características, lo que permitió la realización de muestreos mensuales. La inmersión se realizó a la misma profundidad que las pinturas.

---

## EVOLUCION DE LA COMUNIDAD INCRUSTANTE SOBRE PANELES TESTIGO

---

En este capítulo se comentan exclusivamente los aspectos más notables de la evolución de la comunidad incrustante sobre los paneles testigo, desde el momento de la inmersión de los mismos hasta completarse el ciclo anual (fig. 1 y 2).

Las observaciones mensuales permitieron establecer la presencia de las especies registradas en la tabla V.

### Primer trimestre (20-VII-74/20-X-74)

La colonización durante el primer mes de inmersión resulta semejante a la observada en la zona en estudios previos. El volumen de fouling acumulado durante este lapso (tabla VI) es reducido (2,8 ml) y no llega a cubrir la totalidad del panel; presenta el típico aspecto de un film inicial, compuesto fundamentalmente de diatomeas (Melosira sulcata y Navicula sp., entre otras), por el protozoo Zoothamnium sp. y por abundantes nematodos.

El único macrocomponente que aparece es el poliqueto Polydora ligni (juveniles), cuyos tubos ayudan a compactar el film inicial. Este es el mes en el cual la comunidad presenta la menor diversidad específica, lo que se debe tanto al escaso tiempo transcurrido como al hecho de que la experiencia se inició en invierno.

Luego del primer mes el volumen de fouling se incrementa significativamente, alcanzando 21,2 ml a los 60 días. Este aumento se debe fundamentalmente al incremento en la densidad y talla de Polydora, que cubre totalmente el sustrato, como así también a la colonización de otras especies, que aumentan la diversidad específica de la comunidad en formación. Aparecen por primera vez algas superiores, aunque en reducido número,

TABLA V.- LISTA DE LOS ORGANISMOS FLAJADOS SOBRE PANELES INERTES

	Periodo de Inmersión (meses)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>DIATOMEAE</b>												
Achnantes sp.....						R						
Riddulphia chinensis .....		R							R			
Riddulphia roperiana .....												
Chaetoceros sp.....				R	R	R	E	E	R	R	R	R
Coscinodiscus sp.....			R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
Grammatophora sp.....			R	R	R	R	E	E	R	R	R	R
Licmophora lyngbyei .....			R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
Melosira sulcata .....		A	F	E	R	R	R	R	R	R	R	R
Navicula spp.....		A	E	R	R	R	R	R	R	R	R	R
Nitzschia longissima .....		E	F	F	R							
Nitzschia seriata .....		R	R		R							
Pleurosigma sp.....		R	A	F	A	E	F	R	R	F	F	E
Pinnularia sp.....												
Rhizolenia sp.....			F	E		R						
Skeletonema costatum .....		R	R	F	F	F	R	F	R	F	E	E
Stephanopyxis sp.....			R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
Synedra sp.....			R	R	R	R	R	R	E	E	R	R
Thalassionema nitzschioides ...							R	R	R	R		
Triceratium sp.....					R			R	R	R		
<b>CYANOPHITA</b>												
Oscillatoriaceae .....			E	F	E	R	F	F	F	F	E	F
Chroococccaeae .....												
<b>CLOROPHITA</b>												
Enteromorpha intestinalis .....			R	R	R	R		R				
<b>RODOPHITA</b>												
Polysiphonia sp.....			R									
<b>PROTOZOA</b>												
Acineta sp.....		F	R						R	R	R	R
Colpidium sp.....		E	F		F					R	R	R
Condylostoma sp.....			F	F	E	A	R	R	R	R	R	R
Cothurnia sp.....									R			
Exuviaella sp.....		R							R	R	R	R



T A B L A VI

FIJACION DE FOULING SOBRE PANELES INERTES (5 x 10 cm) EN EL PUERTO DE

MAR DEL PLATA, 20-7-74/20-7-75

Período de inmersión (meses)	Número de especies	Volumen de fouling ml		Peso húmedo de fouling g		Peso seco de fouling g	
		Frente	Dorso	Frente	Dorso	Frente	Dorso
1	17	2,8	0,2	1,42	0,11	0,174	0,015
2	21	21,2	2,5	9,64	1,05	1,106	0,120
3	21	31,4	5,6	16,05	2,89	1,702	0,504
4	22	36,9	4,1	22,50	2,50	2,239	0,249
5	22	82,8	9,2	78,11	8,68	5,525	0,614
6	25	16,5	5,5	6,75	2,25	0,777	0,259
7	27	57,0	2,0	17,10	0,63	1,902	0,067
8	29	193,2	16,8	167,44	14,56	15,224	1,524
9	31	56,1	9,9	34,08	6,01	2,360	0,416
10	30	60,4	10,6	28,30	4,96	3,012	0,529
11	31	63,2	15,8	40,24	10,06	2,899	0,725
12	29	62,0	11,0	39,02	6,92	3,837	0,681

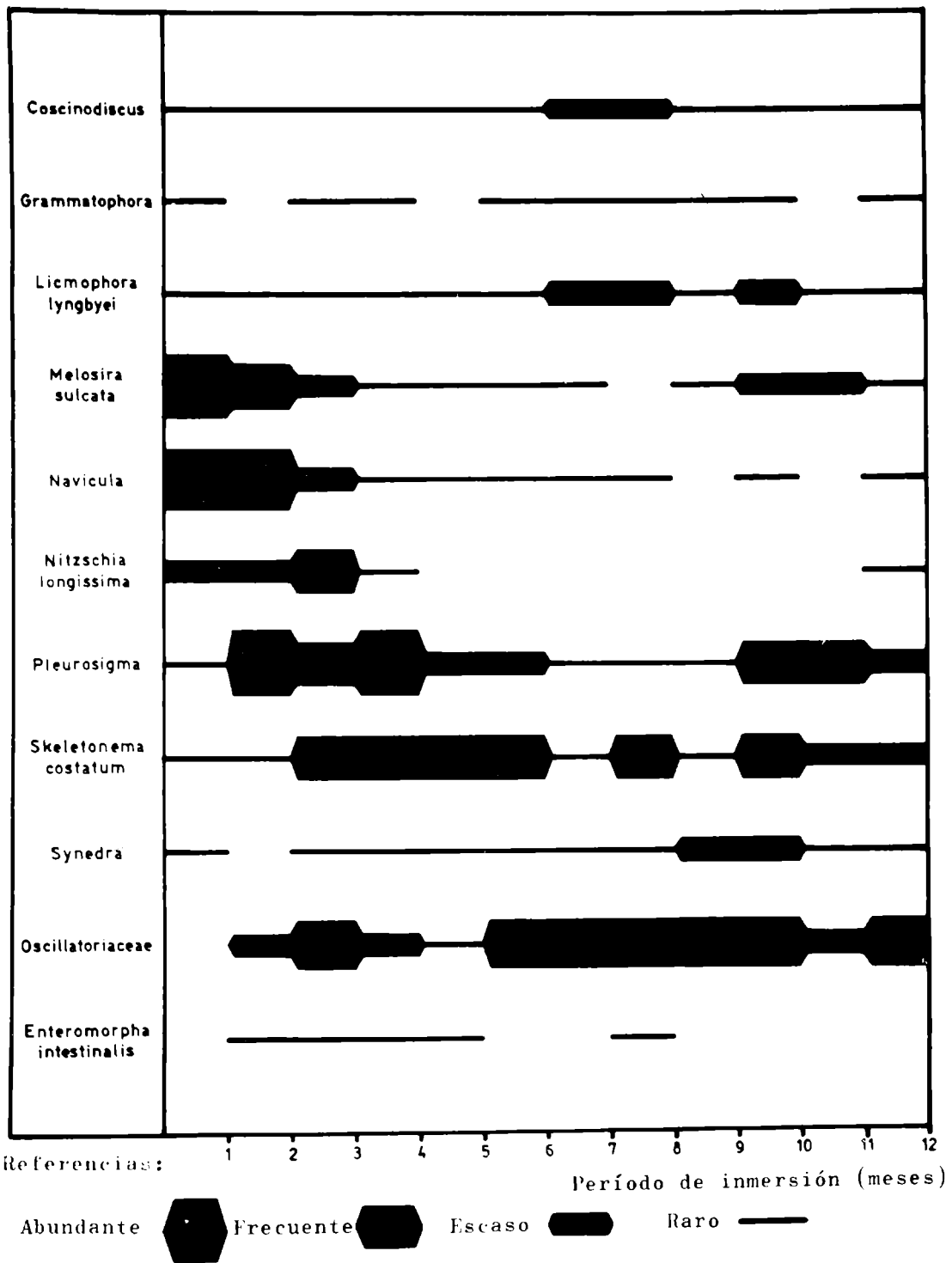


Fig. 1.- Fijación y evolución de los principales organismos del fouling sobre paneles acumulativos inertes (Mar del Plata, 20-7-74/20-7-75)

ý algunos copépodos harpacticoideos. Dentro de los microcomponentes hay dominancia de Melosira sulcata, Pleurosigma sp. Navicula sp. y Zoothamnium.

Al completarse el tercer mes el fouling incrementa nuevamente en volumen (31,4 ml). No hay modificación en los macrocomponentes, y los tubos de Polydora otorgan al manto una fisonomía particular, ya que el mismo casi se ha duplicado en espesor. Muchos de estos tubos están deshabitados, por haberse cumplido el ciclo biológico de este contingente colonizador. Aparecen además sobre los paneles, por primera vez, ejemplares de Obelia angulosa. Entre los microcomponentes hay una disminución de Zoothamnium, un incremento en las cianofitas, y una dominancia de diatomeas (Pleurosigma, Rhizosolenia, Nitzschia longissima, Skeletonema costatum, etc.).

#### Segundo trimestre (20-X-74/20-I-75)

Luego de cuatro meses de inmersión la comunidad presenta un aspecto semejante al observado durante el segundo mes. Se caracteriza por la dominancia plena de Polydora, que se fija al sustrato en tal alta densidad que sus tubos deben orientarse perpendicularmente al sustrato por falta de espacio. Estos tubos están en su mayoría habitados por ejemplares juveniles y de talla mediana. El volumen de fouling presenta un ligero incremento (36,9 ml), agregándose nuevos ejemplares de Enteromorpha intestinalis de talla reducida, los que no encuentran condiciones óptimas para su posterior desarrollo debido a la profundidad a que están sumergidos los paneles. Las colonias de Obelia son más numerosas y grandes, aún cuando no llegan a alcanzar la madurez sexual. Entre los microcomponentes animales son abundantes los nematodos y el ciliado Condylostoma sp.; Zoothamnium se encuentra comparativamente menos representado. Pleurosigma y Skeletonema son las diatomeas más importantes.

Durante el quinto mes el fouling alcanza un gran desarrollo, formando los tubos de Polydora un manto compacto de 25 mm de espesor, con un volumen total de 82,2 ml. La mayor parte de los ejemplares de este poliqueto son de gran talla y presentan sus gonadas maduras. Muchos de los ejemplares de Obelia han cumplido su ciclo biológico, registrándose un alto grado de epibiosis sobre sus ramificaciones, entre ellas puestas

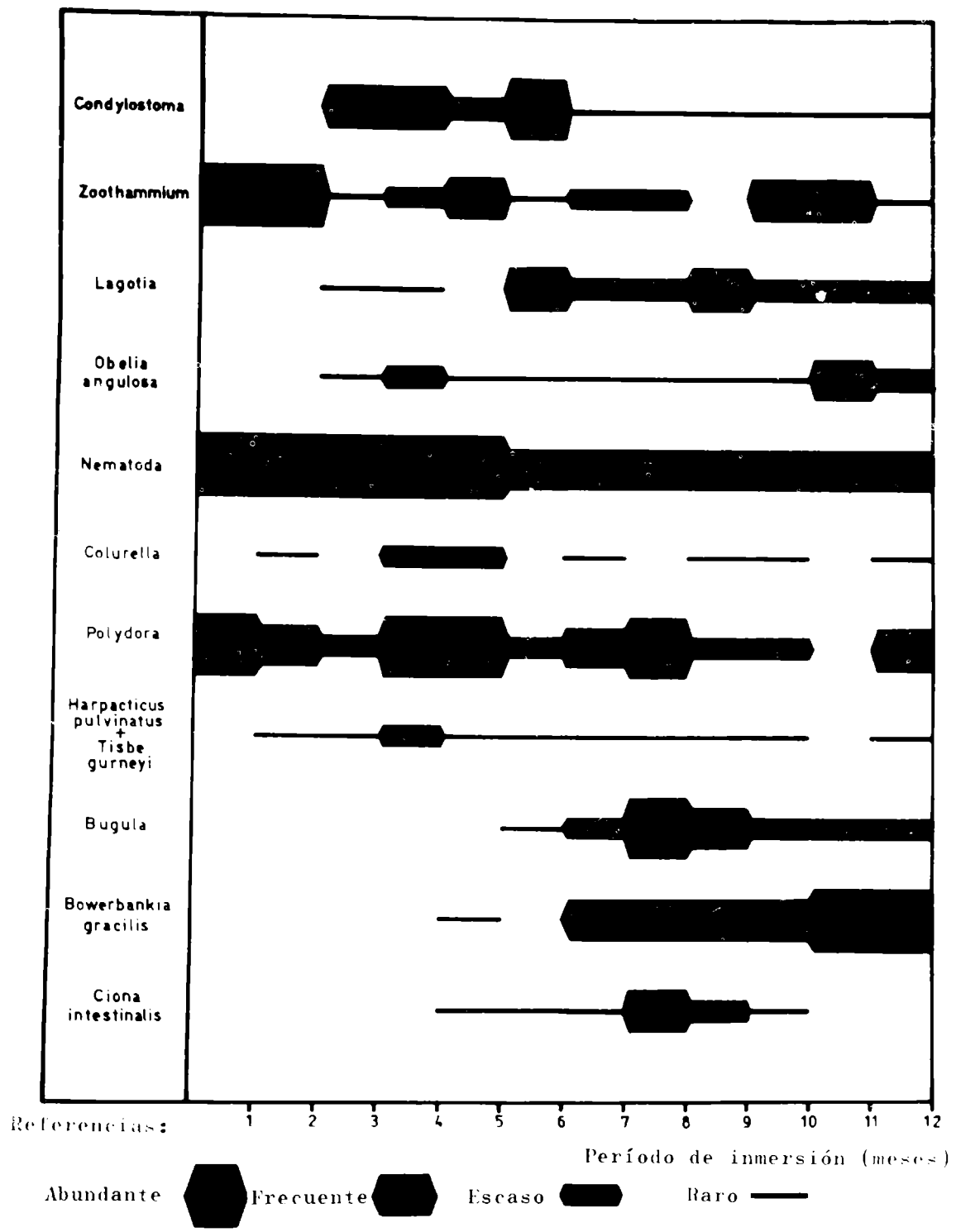


Fig. 2.- Fijación y evolución de los principales organismos de fouling sobre paneles acumulativos inertes (Mar del Plata, 20-7-74 20-7-75)

del nudibranquio Tenellia pallida. Aparecen por primera vez colonias de Bowerbankia gracilis que ayudan a compactar el tapiz biológico, y ejemplares juveniles de Ciona intestinalis. Entre los microcomponentes hay un notable incremento de Zoothamnium y reducción en el número de diatomeas, probablemente como consecuencia de la competencia espacial con Polydora y por la acción de pastoreo que este poliqueto ejerce sobre las mismas.

Al cumplirse el sexto mes, la comunidad dominada por Polydora ha completado nuevamente su ciclo y el tapiz formado por sus tubos está en proceso de desprendimiento, quedando parte del sustrato al descubierto. Esto se traduce en un brusco descenso del volumen de fouling (16,5 ml).

Los ejemplares de Ciona han incrementado notablemente la talla y se observa por primera vez la presencia de Bugula sp. Bajo microscopio puede verificarse que las diatomeas y las cianofitas son los organismos dominantes en el proceso de recolonización.

#### Tercer trimestre (20-I-75/20-IV-75)

Al cumplirse el séptimo mes de inmersión los paneles han sido recolonizados por un nuevo contingente de Polydora, especie que conjuntamente con otros componentes de la comunidad tiende a cubrir la totalidad del sustrato, ya sea en forma directa o como epibionte de otros organismos (p. ej. Balanus amphitrite). Se observan también ejemplares de Bowerbankia y de Bugula.

Ciona ha completado su ciclo y ha desaparecido antes de cumplirse el séptimo mes, si bien se registran algunos ejemplares juveniles que corresponden a un segundo ciclo de colonización.

Entre los microcomponentes, Vorticella es más frecuente e importante que Zoothamnium. Las cianofitas incrementan en número, las diatomeas (Coscinodiscus sp., Licmophora lyngbyei, etc.) son escasas en conjunto, y los nematodos están numéricamente bien representados.

Al cabo del octavo mes de inmersión se alcanza el mayor volumen de fouling desde el comienzo de la experiencia:

193,2 ml. Ello se debe a la presencia de Polydora, Ciona, Balanus amphitrite, Balanus trigonus, Bugula, Bowerbankia, Obelia y Tubularia crocea. El espesor del tapiz es de alrededor de 25 mm, y se caracteriza por la gran densidad de tubos de Polydora, los que aparecen formando varios estratos. Muchos de ellos se encuentran deshabitados.

El microfouling presenta características similares a las del mes anterior, y constituye un volumen poco significativo dentro del total indicado.

La presencia de tubos deshabitados del poliqueto mencionado es índice del próximo desprendimiento del manto de dicha especie; esto se produce al alcanzarse el noveno mes, y el volumen de fouling desciende a 56,1 ml. Los restantes macrocomponentes se presentan en forma semejante al mes anterior, salvo Ciona, que incrementa notablemente en talla (4 cm).

#### Cuarto trimestre (20-IV-75/20-VII-75)

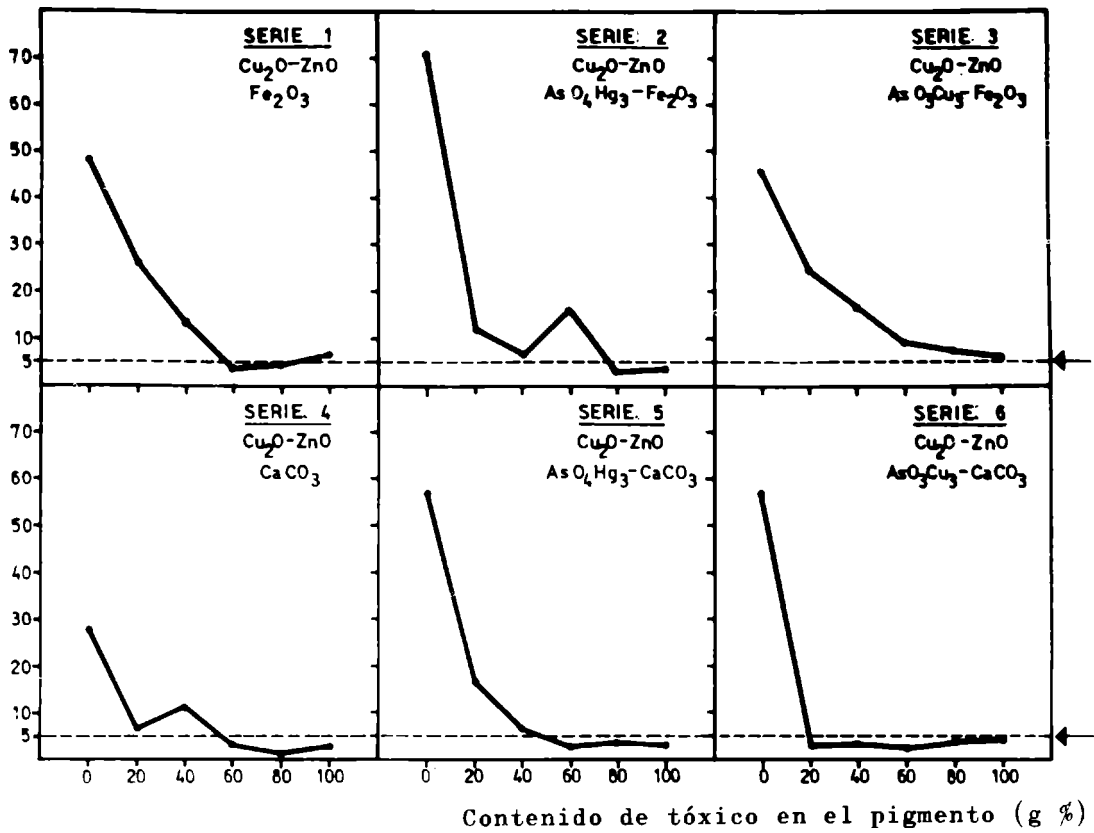
Durante el décimo mes continúa el proceso de desprendimiento. Los ejemplares de Ciona, observados el mes anterior, han completado su ciclo y se han desprendido; se conserva parte de los tubos de Polydora, algunos aún habitados, y las colonias de Bowerbankia tienden a cubrir la mayor parte del sustrato expuesto. El volumen de biomasa prácticamente no sufre modificación (60,4 ml).

Al iniciarse el décimo mes Polydora ha desaparecido completamente, alcanzando Bowerbankia su máxima densidad y constituyéndose, este último, en el organismo dominante de esta etapa del proceso sucesional. También aumenta la densidad de Obelia, que se encuentra nuevamente asociada a Tenellia. Los microcomponentes más importantes son Zoothamnium, nematodos y Pleurosigma. El volumen total de la comunidad es de 63,2 ml.

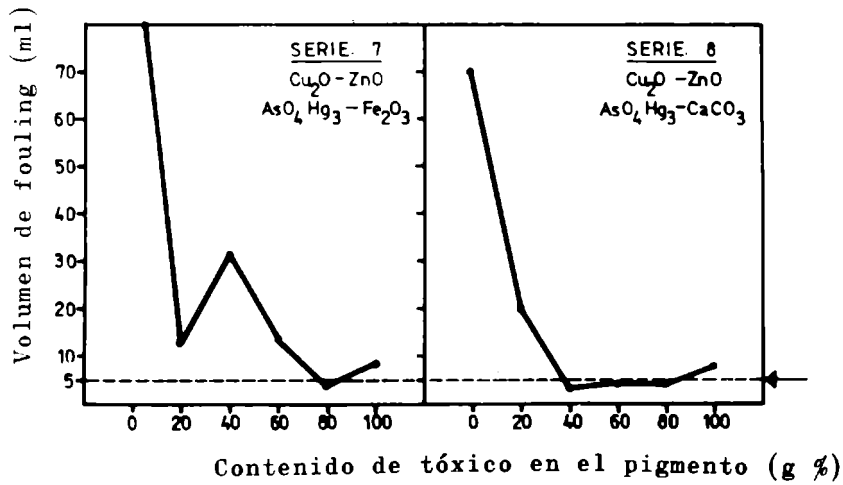
Al cumplirse el año de inmersión se reinicia el proceso de colonización por parte de Polydora, estableciéndose un claro fenómeno de competencia espacial con Bowerbankia. El volumen de fouling permanece estable.

La evolución de la comunidad incrustante durante este ciclo anual, pone claramente de manifiesto la dominancia por parte de Polydora ligni. Este poliqueto tubícola, si bien ha

PINTURAS OLEORESINOSAS



PINTURAS VINILICAS



← Máximo fouling admitido, 5 ml

Fig. 3.- Grado de fijación de fouling (volumen) para cada par de pinturas con igual tipo de tóxico y diferente inerte (12 meses)

sido registrado en nuestra balsa experimental desde el primer ensayo en el año 1967, no jugaba un papel muy importante en la dinámica del fouling de Mar del Plata. Cabe destacar que en trabajos previos Polydora ligni ha sido citada como Polydora sp. o Polydora cf. ciliata ya que recién se ha finalizado el estudio taxonómico de esta especie que, con el transcurso del tiempo y con el incremento de la contaminación portuaria, fue ampliando notablemente su ciclo de fijación estacional, haciéndose cada vez más abundante. Todo ello ha estado favorecido por su capacidad de adaptación a los ambientes contaminados y por la disminución o desaparición de otras especies, con las cuales competía en otras épocas.

Este aspecto encierra gran importancia para los ensayos de pinturas antiincrustantes, pues Polydora es un organismo resistente a los tóxicos de uso frecuente. Por otra parte, mediante sus tubos, brinda sustratos que facilitan la adhesión de otras especies que, aunque poco resistentes, se mantienen a una distancia de la película de pintura donde el tóxico prácticamente no puede actuar.

---

#### COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

---

Para la evaluación del comportamiento de las pinturas antiincrustantes se aplicó el mismo criterio utilizado en investigaciones anteriores, es decir el empleo de la escala de fijación con valores que van desde 0 (sin fijación) hasta 5 (paneles totalmente incrustados), realizando observaciones en la balsa, durante la experiencia, y en el laboratorio, al final de la misma (tabla VII). Los valores obtenidos son ajustados mediante el análisis de fotografías del conjunto de micropaneles de cada serie y de cada micropanel en particular (estas últimas fueron tomadas con lente de aproximación).

Por primera vez en nuestro medio se ha experimentado con nuevos métodos de evaluación, basados en aspectos cuantitativos del fouling, tales como el volumen, el peso seco y el pe-

T A B L A VII

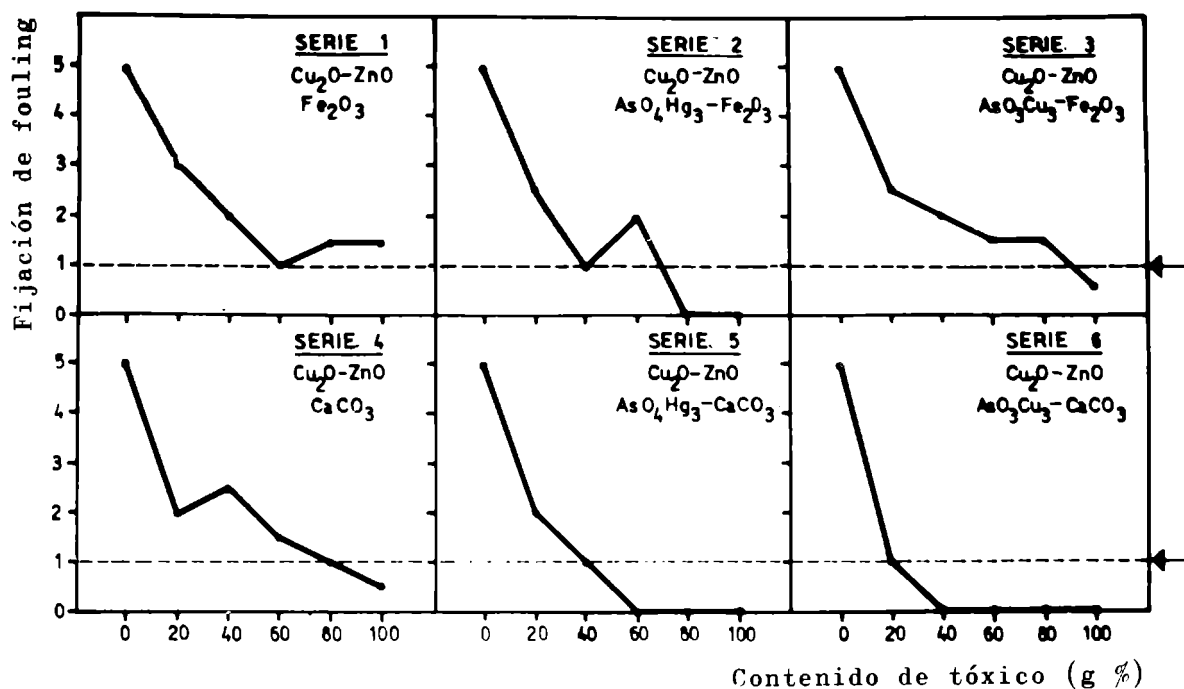
## GRADO DE FIJACION DE FOULING SOBRE PANELES PINTADOS (ESCALA 0 A 5) \*

Pinturas	Período de inmersión (meses)			
	3	6	9	12
1.1	0	1	1-2	1-2
1.2	0	1	1-2	1-2
1.3	0-1	0-1	0-1	1
1.4	1-2	1-2	2	2
1.5	3	3	3	3
1.6	5	5	5	5
2.1	0	0	0	0
2.2	0	0	0	0
2.3	0	1	1-2	2
2.4	0-1	0-1	0-1	0-1
2.5	1-2	2	2	2-3
2.6	3-4	5	5	5
3.1	0	0	0	0-1
3.2	0	0-1	0-1	1-2
3.3	0-1	0-1	0-1	1-2
3.4	1	1	1	2
3.5	2	2	2	2-3
3.6	4-5	5	5	5
4.1	0	0	0-1	0-1
4.2	0	0-1	1	1
4.3	0	0-1	1-2	1-2
4.4	0-1	1	2-3	2-3
4.5	1-2	2	2	2
4.6	4-5	5	5	5
5.1	0	0	0	0
5.2	0	0	0	0
5.3	0	0	0	0
5.4	0-1	0-1	0-1	1
5.5	1	1	2	2
5.6	5	5	5	5
6.1	0	0	0	0
6.2	0	0	0	0
6.3	0	0	0	0
6.4	0	0	0	0
6.5	1	1	1	1
6.6	4	5	5	5
7.1	0	0	1	1-2
7.2	0	0	0	0
7.3	0	0	1-2	1-2
7.4	0	0-1	2	2
7.5	1	1	2-3	2-3
7.6	4	5	5	5
8.1	0	0	0-1	0-1
8.2	0	0	0-1	0-1
8.3	0	0	0-1	0-1
8.4	0-1	0-1	0-1	0-1
8.5	0-1	0-1	1-2	2
8.6	4	5	5	5

Referencias: 0 (sin fijación de fouling); 1 (muy poco o raro); 2 (poco o escaso); 3 (frecuente); 4 (abundante); 5 (panel totalmente incrustado)

Nota.- La fijación de fouling fue registrada mensualmente; para simplificar, en esta tabla sólo se presentan los valores correspondientes a las observaciones trimestrales.

PINTURAS OLEORESINOSAS



PINTURAS VINILICAS



← Máxima fijación admitida, 1

Fig. 4.- Grado de fijación (escala 0-5) para cada par de pinturas con igual tipo de tóxico y diferente inerte (12 meses)

so húmedo, y también en aspectos cualitativos, en relación con las especies que integran la comunidad incrustante (tabla VIII, fig. 3, 4 y 5). Estos aspectos muestran buena correlación entre sí y constituyen un excelente complemento de la calificación efectuada de acuerdo con la escala 0-5 ya mencionada. En el futuro se tratará de vincular, ambos procedimientos de manera de obtener una única escala de evaluación.

A continuación se analizan por separado los diferentes factores que han influido sobre el comportamiento de las pinturas en el ensayo realizado.

#### a) Contenido de tóxico

En las pinturas oleoresinosas, las cinco primeras muestras de cada serie contienen 70, 56, 42, 28 y 14 por ciento, respectivamente, de material bioactivo sobre película seca; en las pinturas vinílicas estos valores son ligeramente superiores (82, 66, 49, 33 y 16 por ciento), como consecuencia del menor contenido de vehículo de las mismas. Además en cada serie, la sexta muestra es un testigo no tóxico, elaborado empleando solamente extendedores.

En todas las pinturas, tanto oleoresinosas como vinílicas, hay una tendencia al aumento en la fijación de fouling a medida que disminuye el contenido de tóxico (fig. 4). Sin embargo existen algunas excepciones, las series 1, 2 y 7, en donde las pinturas con mayor contenido de tóxico presentan mayor fouling que otras con menor contenido (1.1, 1.2, 2.3 y 7.1).

Este hecho, unido al comportamiento de algunas formulaciones (6.4, 6.5 y 8.4) que pese al bajo contenido de tóxico presentan fijación todavía por debajo de la máxima admitida, (1, 0-1 y 0 respectivamente), hace poner en duda las teorías esbozadas en el sentido de que es imprescindible el contacto directo entre las partículas de tóxico para lograr eficacia antiincrustante (16, 17).

#### b) Tipo de tóxico

Analizando comparativamente las tres primeras series (fig. 4), puede observarse que las muestras con arseniato mercurioso (15 por ciento en peso con respecto a la mezcla

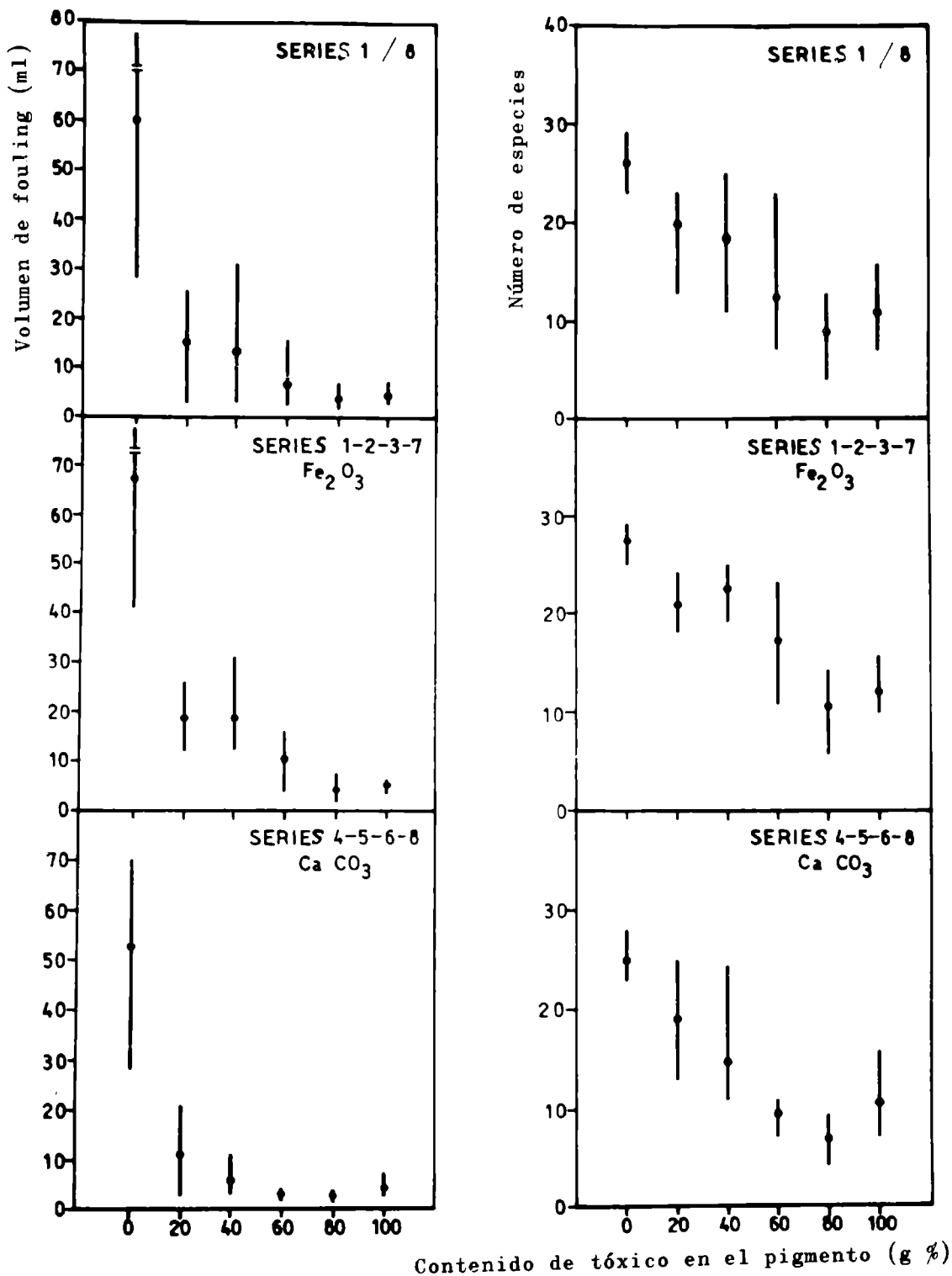


Fig. 5.- Grado de fijación (volumen y número de especies) en series de pinturas basadas en diversos tipos de tóxico, con inertes  $Fe_2O_3$  y  $CaCO_3$

T A B L A VIII

RESULTADOS OBTENIDOS CON LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES  
LUEGO DE UN AÑO DE INMERSION (MAR DEL PLATA, 20-7-74/20-7-75)

Pinturas		Número de especies	Grado de fijación	Volumen fouling ml	Peso húmedo fouling g	Peso seco fouling g	
Serie 1:	Cu <sub>2</sub> O	1	13	1-2	6,0	3,09	0,638
	ZnO	2	13	1-2	4,7	3,66	0,401
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	11	1	3,9	3,89	0,361
		4	22	2	13,0	11,32	1,251
	5	18	3	26,0	17,01	1,964	
	6	27	5	49,0	28,86	3,708	
Serie 2:	Cu <sub>2</sub> O	1	10	0	3,5	2,39	0,237
	ZnO	2	6	0	3,0	2,05	0,248
	AsO <sub>4</sub> Hg <sub>3</sub>	3	17	2	16,0	11,79	1,718
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	19	1	6,0	8,69	1,004
		5	19	2-3	12,0	8,23	0,950
	6	25	5	71,0	42,67	6,025	
Serie 3:	Cu <sub>2</sub> O	1	10	0-1	6,2	5,01	0,565
	ZnO	2	14	1-2	7,5	6,47	0,638
	AsO <sub>3</sub> Cu <sub>5</sub>	3	18	1-2	9,5	7,06	0,668
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	24	2	17,0	12,86	1,337
		5	24	2-3	25,0	18,87	2,188
	6	29	5	46,0	40,66	5,107	
Serie 4:	Cu <sub>2</sub> O	1	11	0-1	2,8	2,19	0,296
	ZnO	2	9	1	1,7	1,93	0,210
	CaCO <sub>3</sub>	3	11	1-2	3,0	3,10	0,453
		4	19	2-3	11,0	9,83	1,213
	5	19	2	6,5	4,83	0,671	
	6	23	5	28,0	22,16	2,714	
Serie 5:	Cu <sub>2</sub> O	1	7	0	3,1	2,94	0,305
	ZnO	2	4	0	3,5	4,06	0,366
	AsO <sub>4</sub> Hg <sub>3</sub>	3	7	0	2,7	2,89	0,258
	CaCO <sub>3</sub>	4	17	1	5,8	4,70	0,634
		5	18	2	16,5	16,59	1,661
	6	23	5	37,0	41,00	6,159	
Serie 6:	Cu <sub>2</sub> O	1	8	0	4,5	2,28	0,347
	ZnO	2	7	0	3,5	2,39	0,281
	AsO <sub>3</sub> Cu <sub>5</sub>	3	10	0	2,5	2,39	0,171
	CaCO <sub>3</sub>	4	11	0	3,2	2,60	0,204
		5	13	1	2,8	2,30	0,255
	6	26	5	37,0	37,26	3,876	
Serie 7:	Cu <sub>2</sub> O	1	16	2	6,0	5,40	0,670
	ZnO	2	10	0	4,0	3,10	0,377
	AsO <sub>4</sub> Hg <sub>3</sub>	3	23	2	13,0	9,49	1,536
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	25	2	31,0	24,22	4,735
		5	23	2-3	12,0	6,64	0,950
	6	29	5	104,0	76,43	10,920	
Serie 8:	Cu <sub>2</sub> O	1	15	0-1	7,5	6,34	0,691
	ZnO	2	8	0-1	3,7	2,33	0,301
	AsO <sub>4</sub> Hg <sub>3</sub>	3	10	0-1	3,8	1,69	0,275
	CaCO <sub>3</sub>	4	11	0-1	5,2	2,20	0,232
		5	25	2	20,3	14,85	1,794
	6	28	5	70,0	56,40	7,676	

Nota.- Las pinturas de las series 1 a 6 son oleoresinosas; las series 7 y 8 son vinílicas

óxido cuproso-óxido de cinc, y proporciones que varían entre 6,4 y 0,8 por ciento sobre la pintura) son las que proporcionan los productos de mayor bioactividad.

Las pinturas 2.1 y 2.2 tienen fijación 0 y la pintura 2.4 fijación 1.

En las series 5 y 6 (con carbonato de calcio como inerte) los dos tóxicos de refuerzo ya citados (arseniato mercurioso y arsenito cuproso) proporcionan pinturas con fijación menor que la correspondiente a la serie 4, con óxido cuproso y óxido de cinc. En la serie 4, sólo las dos primeras muestras (que son las de mayor contenido de tóxico), presentan fijación inferior a 1; en la serie 5 (arseniato mercurioso) hasta la muestra 5.4, con 28 por ciento de materiales tóxicos, se comporta exitosamente, y en la serie 6 (arsenito cuproso), hasta la pintura 6.5 (14 por ciento de tóxico) cumple con las especificaciones.

Queda claramente evidenciada de esta manera la importancia del empleo de tóxicos de refuerzo para mejorar la bioactividad de pinturas antiincrustantes formuladas fundamentalmente en base a óxido cuproso.

#### c) Tipo de extendedor

En las series 1, 2, 3 y 7 se empleó como extendedor óxido férrico; cuando este extendedor se reemplazó, en las series 4, 5, 6 y 8, por carbonato de calcio se observó un significativo mejoramiento en la bioactividad de las pinturas (fig. 4), incluso en aquellas formulaciones con muy alto contenido de inerte.

A los efectos de analizar en forma integral el comportamiento de las pinturas con ambos inertes, se estudió la relación del tipo de inerte con el volumen del fouling y número de especies que lo integran (fig. 5).

En ambos casos puede observarse, tanto para el conjunto de pinturas como para grupos de series, que el carbonato de calcio colabora en el control del fouling, tanto desde el punto de vista cualitativo como del cuantitativo.

Es particularmente llamativo el hecho de que la muestra número 5, con muy poco tóxico (14 por ciento en las pinturas

oleoresinosas y 16 por ciento en las vinílicas) continúan controlando la fijación al cabo de 12 meses. El volumen promedio de fouling de dichas pinturas es de 15,1 ml (con un valor muy bajo de 2,8 ml en la muestra 6.5), mientras que en los testigos no tóxicos es de 60,2 ml.

---

## CONSIDERACIONES FINALES

---

El trabajo realizado ha permitido demostrar que el empleo de micropaneles constituye una técnica que ofrece numerosas e importantes ventajas para los estudios sobre fouling y sus sistemas de control. El ahorro de espacio que esta metodología brinda ha permitido en esta oportunidad duplicar las series de pinturas sobre dos sustratos diferentes (acero y acrílico), con el objeto de establecer en qué casos la fijación tiene lugar por fallas en el funcionamiento de la pintura, y cuándo por deterioro de la película por fenómenos de corrosión, especialmente en los bordes de los paneles.

Lo que antecede constituye un paso importante en lo relativo a la futura aplicación de diseños estadísticos a la experimentación con pinturas antiincrustantes, aspecto éste que resultaba imposible de concretar debido al espacio que requerían en la balsa las placas de 30 x 40 cm empleadas hasta el presente. Con esta metodología se podrá estudiar simultáneamente un mayor número de variables de formulación.

Desde el punto de vista biológico, la superficie de los micropaneles resulta adecuada para la recolección de las muestras de fouling, en particular para determinar los ciclos de fijación de las especies y las primeras etapas de desarrollo de la comunidad, según ha quedado demostrado en un muestreo paralelo efectuado con la técnica clásica.

El estudio de la comunidad a lo largo del año permitió establecer que en ella se vienen produciendo cambios progresivos debido a los factores de contaminación existentes en el puerto de Mar del Plata. La presencia y abundancia de Polydora durante todo el ciclo es un buen indicador biológico de este fenómeno, como lo es también la desaparición de otras especies,

muy frecuentes en este medio en épocas anteriores.

La comunidad estudiada puede ser considerada como muy agresiva, tanto por la resistencia de sus componentes a los tóxicos, como por la forma rápida de desarrollo. La biomasa y la diversidad específica aumentan con el tiempo de inmersión, hasta que las especies completan su ciclo biológico, se desprenden del panel, y se reinicia el ciclo de colonización (tabla VI).

Los gráficos de fijación y evolución de las principales especies sobre paneles inertes acumulativos (fig. 1 y 2) indican que, para el caso de las diatomeas, se presentan diversos comportamientos. Algunas colonizan los paneles inmediatamente en bajo número, y permanecen en esa forma a lo largo de todo el proceso evolutivo de la comunidad. Tal es el caso de Coscinodiscus, Licmophora y Synedra. En otras, como Melosira, Nitzschia y Navicula se nota claramente la influencia del período de fijación estacional durante los tres primeros meses de inmersión, a partir del cual declinan numéricamente.

Entre los componentes animales tenemos especies que ingresan a la comunidad desde el comienzo de la experiencia, y permanecen sobre los mismos prácticamente a lo largo de todo el ciclo anual (nematodos, Polydora y Zoothamnium); otras ingresan tardíamente a la comunidad (Bugula, Bowerbankia y Ciona).

El análisis del fouling (volumen, peso húmedo y peso seco) y la diversidad específica del mismo, tanto sobre paneles inertes como sobre paneles tóxicos, ha permitido aplicar por primera vez un criterio cuantitativo y una escala de calificación de las pinturas antiincrustantes basada en el mismo. En efecto, cada una de las características mencionadas guarda directa relación con el grado de incrustaciones presentes sobre las pinturas en ensayo, complementando así perfectamente la escala de fijación de 0 a 5 empleada hasta el presente (tabla VIII). El empleo simultáneo de todos estos datos, sumado al examen directo y fotográfico de los paneles, asegura una calificación muy precisa, que contempla fundamentos biológicos.

Con respecto a las formulaciones estudiadas, las diferencias de bioactividad en cada una de las series, en función del contenido y del tipo de tóxico, y del tipo y contenido de

inerte, han quedado claramente evidenciadas (fig. 7, 8 y 9 ). Pese a la proximidad de los paneles entre sí, no se han registrado interferencias entre las diferentes pinturas, ni tampoco la ha habido con la superficie pintada que sirve de soporte a los micropaneles.

El contenido total de tóxico de la película es un factor importante desde el punto de vista de la bioactividad de las pinturas antiincrustantes; sin embargo, el empleo de tóxicos de refuerzo, tales como el arseniato mercurioso y el arsenito cuproso, incrementan notablemente la toxicidad, como ocurre en las series 2, 5 y 6 (fig. 4).

Formulando las pinturas con un vehículo de adecuada solubilidad, se han conseguido pinturas eficaces con contenido bajo de tóxico. Una muestra oleoresinosa con 14 por ciento de tóxico sobre película seca (pintura 6.5), y una vinílica con 53 por ciento (pintura 8.4) cumplen el año de inmersión sin fijación (fig. 4). El empleo de carbonato de calcio como extendedor resulta un eficaz complemento de la acción de los materiales bioactivos utilizados.

---

#### BIBLIOGRAFIA

---

1. Rascio, V. y Caprari, J. J.- J. Oil Col. Chem. Ass., 57 (12), 407, 1974.
2. Bastida, R.- Proc. 2nd. Int. Congr. on Mar. Corrosion and Fouling (Athens), 557, 1968.
3. Bastida, R.- Rev. Mus. Arg. Cs. Nat. B. Rivadavia, Hydrobiol., 3 (2), 203, 1971.
4. Bastida, R.- Corrosión y Protección (España), 2 (1), 21, 1971.
5. Bastida, R.- Proc. 3rd. Int. Congr. on Mar. Corrosion and Fouling (Washington), 847, 1972.
6. Bastida, R. y Adabbo, H. E.- LEMIT-ANALES, 3-1975, 1/40.
7. Rascio, V. y Caprari, J. J.- Peintures, Pigments, Vernis, (France), 45 (2), 102, 1969.

8. Rascio, V., Bastida, R. y Caprari, J. J.- Peintures, Pigments, Vernis (France), 45 (11), 724, 1969.
9. Rascio, V. y Caprari, J. J.- Corrosión y Protección (España), 1 (4), 19, 1970.
10. Rascio, V. y Caprari, J. J.- Corrosión y Protección (España), núm. extraord., 1er. Congreso Nacional sobre Corrosión y Protección, 415, 1973.
11. Bastida, R., Caprari, J. J. y Rascio, V.- Anales del IV Congreso Lationoamericano de Zoología, Caracas, Venezuela, 1969 (publicado en 1972).
12. Rascio, V. y Caprari, J. J.- Proc. 3rd. Int. Congr. on Marine Corrosion and Fouling (Washington), 1972; Lat. Am. J. on Chem. Eng. and Appl. Chem., 2 (2), 117, 1972.
13. Rascio, V. y Bastida, R.- Corrosión y Protección (España), 4 (3), 19, 1973.
14. Mor, E.- Proc. 2nd. Int. Congr. on Marine Corrosion and Fouling (Athens), 445, 1968.
15. Bastida, R., L'Hoste, S., Spivak, E. y Adabbo, H. E.- LE-MIT-ANALES, 3-1974, 169.
16. Partington, A.- Paint Technol., 28, 23, 1964.
17. van Londen, A. M.- Report TNO, 62 C, 1964.

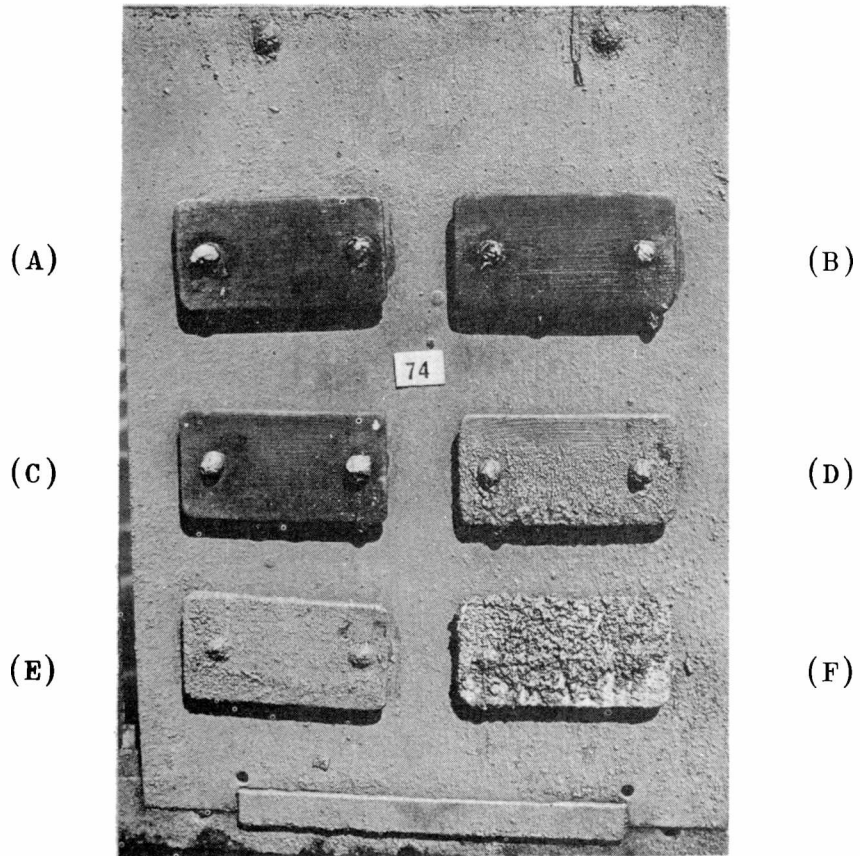
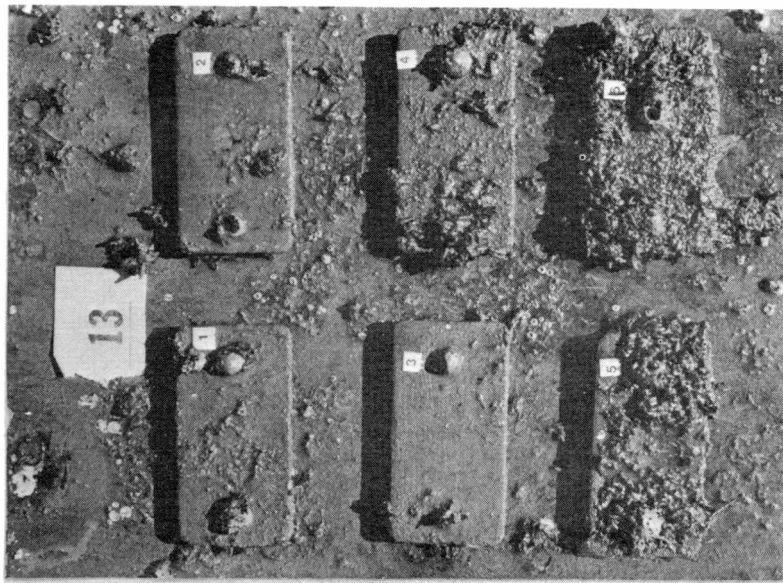


Fig. 6

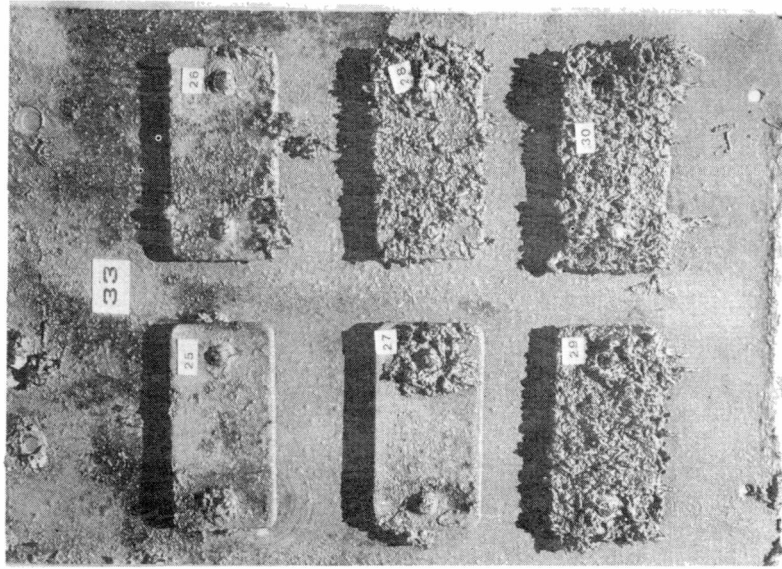
Seis micropaneles correspondientes a una de las series de pinturas antiincrustantes, fijados sobre una placa de 30 x 40 cm: (A) 100 % de tóxico; (B) 80 %; (C) 60 %; (D) 40 %; (E) 20 % y (F) 0 %



Serie 1:  $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$

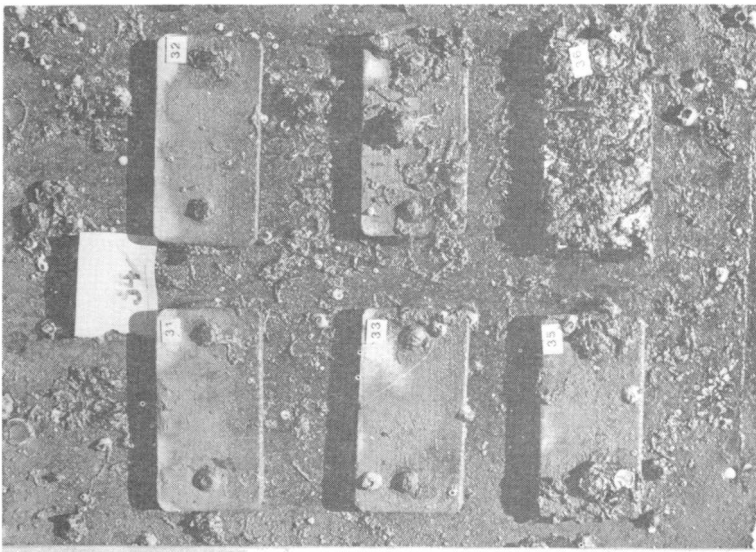


Serie 2:  $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-AsO}_4\text{Hg}_3$

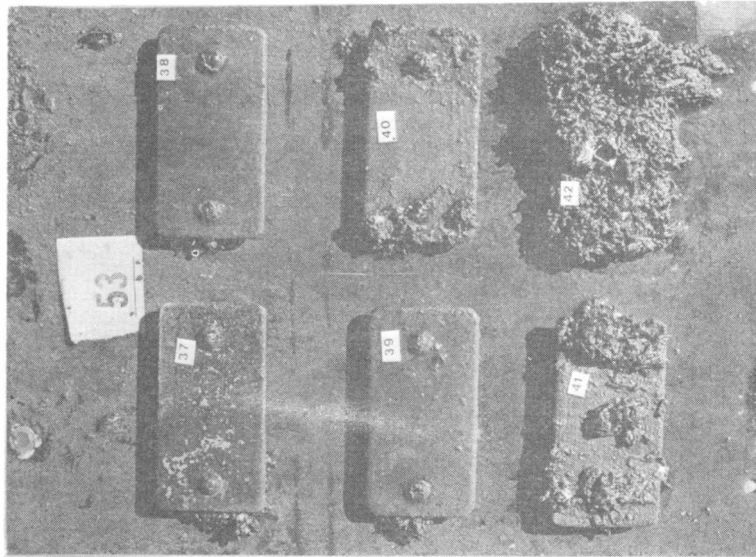


Serie 3:  $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-AsO}_3\text{Cu}_3$

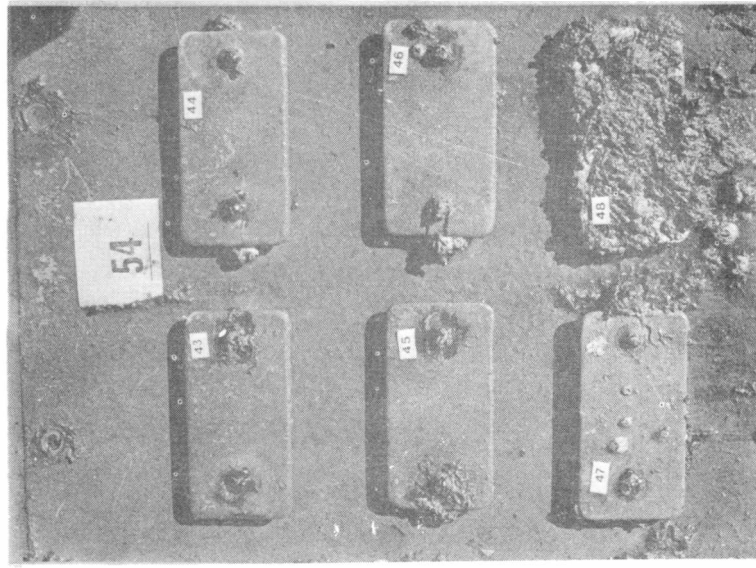
Fig. 7.- Aspecto de las placas correspondientes a pinturas oleoresinosas, inerte óxido férrico, luego de 12 meses de exposición en el puerto de Mar del Plata



Serie 3:  $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$

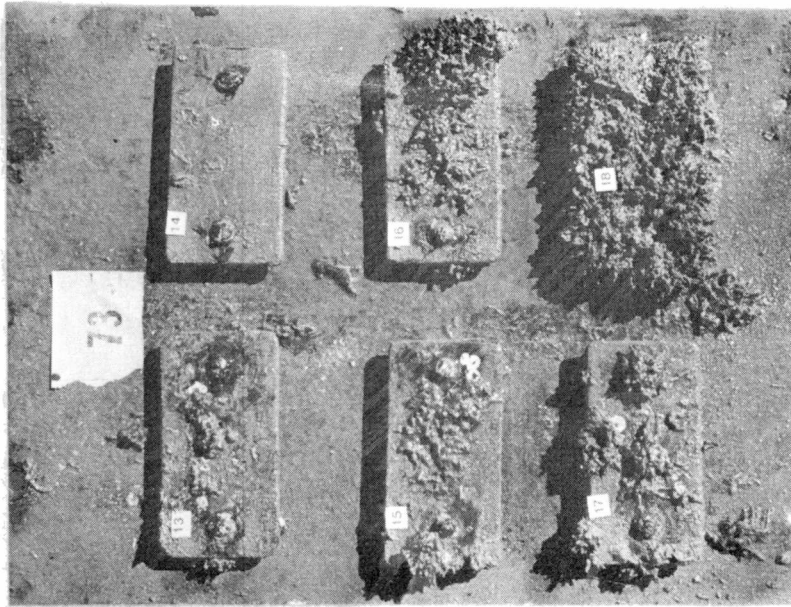


Serie 4:  $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-AsO}_4\text{Hg}_3$

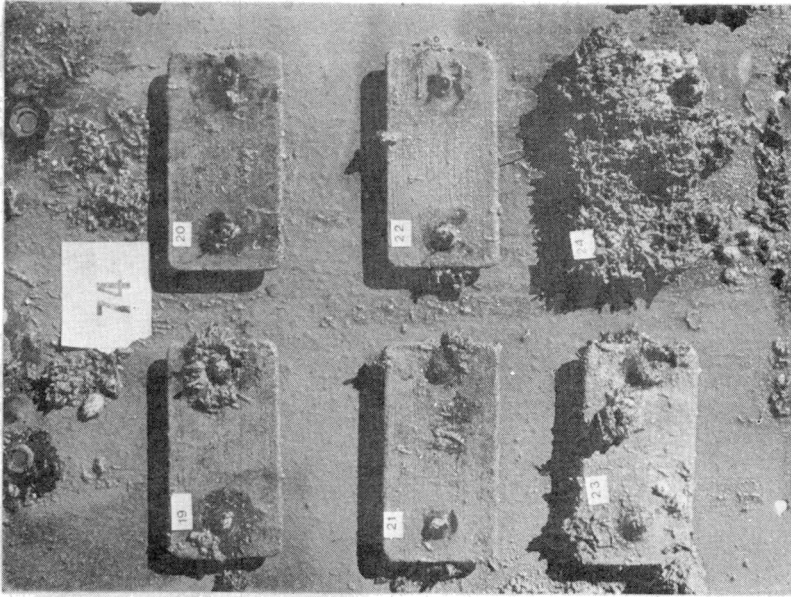


Serie 5:  $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-AsO}_3\text{Cu}_3$

Fig. 8.- Aspecto de las placas correspondientes a pinturas oleoresinosas, inerte carbonato de calcio (tiza), luego de 12 meses de exposición en el puerto de Mar del Plata



Serie 7:  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$



Serie 8:  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3-\text{CaCO}_3$

Fig. 9 .- Aspecto de las placas correspondientes a las pinturas vinílicas, luego de 12 meses de exposición en el puerto de Mar del Plata