LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES E INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS
DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

ESTUDIOS SOBRE PINTURAS MARINAS

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

I) Influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo

Dr. Vicente J.D. Rascio e Ing. Juan J. Carrari

LA PLATA
República Argentina
-1967-

RESUMEN

Se estudiaron pinturas antiincrustantes oleoresinosas (vehículo colofonia-barniz) y vinílicas (resina vinílica-colofonia)

Se emplean diferentes tóxicos minerales (óxido cuproso, óxido de mercurio amarillo, arseniato mercurioso y anhidrido arsenioso), utilizados en mezclas con diferentes relaciones entre ellos Como tóxico orgáno-metálico se utiliza el óxido de bis-tributil-estaño (TBTO).

Se exponen los resultados correspondientes a un año de inmersión en el puerto de Mar del Plata, en la costa atlántica argentina. Este puerto ha sido estudiado paralelamente desde el punto de vista hidrológico y biológico. Se siguió mensualmente el estado de los paneles pintados, con registros fotográficos y realizando además un relevamiento de los organismos fijados

Se encuentra que, desde el punto de vista de la acción de los diferentes tóxicos estudiados, en las pinturas oleoresinosas las formulaciones a base de Cu_2O-AsO_4Hg_3 tienen un excelente poder antiincrustante. Un resultado muy próximo es proporcionado por una muestra formulada con óxido cuproso solamente En las pinturas vinílicas se obtienen películas sin incrustaciones con pinturas a base de TBTO. Mínima fijación se observa en el caso de pinturas pigmentadas con Cu_2O, Cu_2O-HgO y Cu_2O-As_2O_3.

Se hacen consideraciones respecto de otras variables relación colofonia/barniz ó resina vinílica/colofonia, influencia de los inertes o del óxido de cinc incorporados a la mezcla de tóxicos, y también sobre el tiempo de molienda, el tiempo de almacenamiento de las pinturas y el espesor de película aplicado.

ABSTRACT

In this work, soluble matrix type antifouling paints (rosin with saponifiable plasticisers) and vynil antifouling paints (vynil resin-rosin-tricresyl phosphate) with different mineral and organometallic toxics (Cu_2O, HgO, As_2O_3, AsO_4Hg_3 and TBTO) were studied.

Raft trials throughout one year at the port of Mar del Plata, in the Argentine atlantic coast, were presented. Hydrological and biological conditions of that port were also studied.

The best results for the soluble type antifouling paints were obtained with the Cu_2O-AsO_4Hg_3 mixture. In the case of the vynil paints, TBTO gave the best antifouling composition; in samples formulated with Cu_2O, Cu_2O-HgO and $Cu2O$-As_2O_3, only traces of fouling grow were observed.

The influence of rosin/varnish and rosin/vynil resin ratio, the presence of extenders and zinc oxide in the paints and other variables were examined.

RESUMÉ

On a étudié des peintures antisalissures du type à liant soluble (colophane-vernis) et vinyliques (résine vinylique-colophane), avec des différents toxiques minéraux (Cu_2O, HgO, As_2O_3, AsO_4Hg_3) et un toxique organo-metallique, l'oxyde de bis-tributyl-étain (TBTO).

On expose les résultats d'une année d'immersion en radeau dans le port de Mar del Plata, dans la côte atlantique argentine. Ce port a été étudié paralèllement du point de vue biologique et hydrologique.

On trouve que pour les peintures à liant soluble, les formules à base de Cu_2O-AsO_4Hg_3 ont un excellent pouvoir antisalissure. Dans le cas des peintures vinyliques, les plaques protegées par le TBTO sont complètement exemptes de salissures; pour les mélanges Cu_2O-HgO, Cu_2O-As_2O_3 et pour le Cu_2O seul, on trouve un minimun de fixation.

Par rapport aux autres variables considérées dans notre étude, on fait des observations à propos de l'influence du rapport colophane/vernis ou résine vinylique/colophane, de la présence des pigments inerts ou de l'oxyde de zinc dans les peintures, et aussi du temps de broyage des toxiques, du temps de stockage des peintures et de l'épaisseur du film appliqué.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES*

I) Influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo

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

Introducción -

Las pinturas antiincrustantes o antifouling son pinturas tóxicas, cuyo rol principal es evitar la fijación de los organismos del medio marino (1,2) sobre la carena de los barcos.

Desde el punto de vista del mecanismo de su acción han sido muy estudiadas por numerosos investigadores, especialmente las composiciones a base de compuestos de cobre y mercurio (3,4,5). Se puede considerar que dicho mecanismo se basa en el principio de toxicidad permanente de la película, con disolución de los tóxicos de la misma en el agua de mar, en forma de cloruros, carbonatos básicos, etc., más o menos solubles, y esta solución es letal para los esporos o larvas de los organismos marinos.

El vehículo de las pinturas antiincrustantes debe ser formulado de manera de permitir esta puesta en solución del tóxico. Las solubilidades mínimas indicadas en la bibliografía, expresadas en metal, para que una pintura sea eficaz, son el orden de 10 $\mu g/cm^2$/día, para el cobre, y de 2-6 $\mu g/cm^2$/día para el mercurio. El cobre y el mercurio son empleados principalmentes bajo la forma de óxido cuproso (Cu_2O), óxido de mercurio amarillo (HgO), arseniato mercurioso $(AsO4H)Hg_2$ ó AsO_4Hg3. El arsénico suele ser utilizado

---

* Trabajo realizado con subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Se han presentado comunicaciones del mismo a las XII Sesiones Químicas Argentinas (Córdoba, Argentina, abril 1967) y al 2nd. International Congress on Marine Fouling and Corrosion (Athens, Greece, 1968).

** Carrera de Investigador Científico del CNICT. Miembro del "Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin"

también como anhidrido arsenioso (As_2O_3) ó arsenitos, Pueden emplearse además tóxicos orgánicos, de los cuáles los más modernos y eficaces son los compuestos orgánicos de estaño.

Los valores de solubilidad indicados más arriba son conocidos bajo la denominación de "leaching rate" ó grado de lixiviación, siendo necesario diferenciar entre el "leaching rate" inicial (solubilización inmediata del tóxico para prevenir la fijación de organismos desde el momento en que la pintura está en contacto con el medio) y el "leaching rate" constante, del cuál depende la eficacia en servicio de las pinturas antiincrustantes.

Si consideramos el modo de actuar de estas pinturas, de acuerdo con los resultados de las investigaciones más recientes de Partington (6) y de van Londen (7), pueden ser aceptados los siguientes mecanismos:

A) Solubilización de tóxico sólo, dejando intacto el esqueleto de la matriz, sin disminución del espesor de película:

   a) Por medio de la difusión de tóxico a través de una película permeable, y

   b) Por medio del contacto continuo entre las partículas de tóxico contenidas en el film.

B) Solubilización simultánea del pigmento y del vehículo, con disminución del espesor de la película:

   a) Por disolución del vehículo.
   b) Por acción bacteriana sobre el vehículo.
   c) Por erosión

Las pinturas pertenecientes al tipo A utilizan altos polímeros en la preparación del vehículo: resinas vinílicas, epoxílicas, caucho clorado, etc. Se formulan con alta concentración de tóxico, considerando que en su modo de acción, el contacto continuo entre las partículas del mismo es lo que asegura su eficacia

El segundo caso (tipo B) es el de las pinturas preparadas a base de una resina ácida (colofonia, 90 % de ácido abiético). Los grupos -COOH libres de su estructura permiten la disolución de la resina en el agua de mar, ligeramente alcalina (pH 8, aproximadamente), por lo que la disolución del tóxico es acompañada por la del vehículo. Es necesario modificar la solubilidad de la de la colofonia por medio de plastificantes, para obtener el leaching rate más conveniente. La sustitución de la colofonia por resinas o barnices disminuye la solubilidad del vehículo, mejora la adhesión del film sobre la pintura anticorrosiva y la resistencia del mismo frente al agua de mar que rodea la carena del barco.

El Velo bacteriano (2) que se forma sobre la película de pintura antiincrustante, al que se suman Diatomeas y Protozoos, llegando a alcanzar un espesor apreciable, no debe impedir el funcionamiento de la misma.

Todos los factores mencionados operan en realidad simultáneamente por lo que resulta difícil establecer una diferenciación neta entre los tipos citados. Por ejemplo, una pintura vinílica, que por la naturaleza de la resina corresponde al grupo A, puede ser considerada como de vehículo soluble cuando se le incorpora colofonia, como ocurre en las formulaciones que se estudian en este trabajo.

Programa de investigaciones -

El mismo ha sido formulado con el objeto de establecer, por medio de experiencias anuales, y mediante ensayos en balsa (8), cuáles deben ser las características físicas y químicas de las pinturas antiincrustantes para que las mismas satisfagan las exigencias de las normas IRAM (9,10).

Se estudian pinturas de tipo oleoresinoso (a base de colofonia y barnices) y vinílicas (11,12).

Hemos programado, en esta primera parte de nuestra investigación, el estudio de la influencia de las siguientes variables:

a) Tipo de tóxico: tóxicos minerales (Cu_2O, HgO, AsO_4Hg_3, As_2O_3) y orgánicos (TBTO, tributyl-tin-oxide)

b) Tipo de vehículo: oleoresinoso (colofonia plastificada) y vinílico (resinas VYHH y VAGH)

c) Relación colofonia/vehículo (variación de la solubilidad de la película).

d) Influencia de otros pigmentos (óxido de cinc y óxido de hierro rojo)

e) Tiempo de molienda de los pigmentos e influencia del mismo sobre las propiedades antiincrustantes de las pinturas.

f) Estabilidad de las pinturas durante el estacionamiento e influencia del estacionamiento sobre la toxicidad; estudio comparativo de pinturas luego de un año de preparación y otras recientes (1-2 meses).

Composición de las pinturas estudiadas -

Teniendo en cuenta que las posibilidades de formulación de pinturas antiincrustantes son muy amplias, en esta primera etapa hemos preferido trabajar, en el caso de las pinturas vinílicas, sobre la base de las Military Specifications de los EE UU (12), pero preparando no sólo muestras con óxido cuproso, sino también con los demás tóxicos ya indicados. Además se han empleado un compuesto órgano-metálico (TBTO) y pigmentos inertes (óxido férrico).

Para las pinturas de tipo convencional (colofonia) hemos tenido en cuenta los resultados de algunas experiencias previas sobre el tema (13), y las investigaciones realizadas por la British Iron and Steel Research Association (14, 15, 16), por el Netherlands' Research Centre TNO for Shipbuilding and Navigation (17,18) y por la Woods Hole Oceanographic Institution (3).

De esta manera hemos reducido el número de muestras a ensayar a un número compatible con los lugares disponibles enla balsa experimental. Para todas las pinturas se fijó la misma relación pigmento/vehículo, colofonia/barniz y resina vinílica/ colofonia.

La puesta a punto de las formulaciones más exitosas, considerando el aspecto comercial, podrá realizarse en una etapa posterior.

Las composiciones estudiadas tienen las características generales de composición que se indican a continuación:

	Pinturas convencionales	Pinturas vinílicas
Pigmento, %.....	58	60
Vehículo, %.....	26	13,5
Solventes, %.....	16	26,5
Relación P/V.....	1/0,45	1/0,225
Relac colofonia/ barniz.....	5:1 4:1 3:1	---
Relación resina vinílica/plastif..	---	4:1

(Valores expresados en peso)

El contenido de tóxico en la película seca es de 30-40 por ciento en las pinturas convencionales, y de 80 por ciento en las formulaciones vinílicas (excepto en las muestras 220 y 221, tabla II, donde expresamente se ha reemplazado en forma par-

cial el tóxico por óxido de hierro, con el objeto de constatar la teoría referente a la importancia del contacto continuo sobre la eficacia de la pintura antiincrustante).

El detalle de las materias primas utilizada en la formulación de cada tipo de pintura está indicado en la tabla I.

Tabla I

Composición de las pinturas antiincrustantes; materias primas

	Convencionales	Vinílicas
Tóxicos minerales.....	Cu_2O - HgO - As_2O_3 - AsO_4Hg_3	
Tóxicos órgano-metálicos	TBTO	
Pigmentos.....	Fe_2O_3 - ZnO	Fe_2O_3
Vehículo: Resinas.....	Colofonia (rosin)	Vinílicas VYHH y VAGH (copolímeros cloruro-acetato) y colofonia
Plastificante.	1a.serie: barniz resina fenólica modif.-standoil lino-aceite tung 2a.serie: barniz resina fenólica pura-aceite tung	Fosfato de tricresilo
Solventes.....	Aguarrás-tolueno (1:1)	MIBK - Tolueno (1:1)

La tabla II hace referencia a las relaciones en peso que se han elegido para los diferentes tóxicos empleados.

En el caso particular del tóxico órgano-metálico, el óxido de bis-tributil-estaño (tri-butyl-tin oxide, TBTO), el mismo ha sido empleado con el objeto de verificar los resultados de las experiencias de Zedler (19), y también como antecedente para establecer su toxicidad frente a los organismos incrustantes, su compatibilidad con otros tóxicos y las características de estabilidad de las pinturas en sus recipientes. Dentro de nuestro programa de investigaciones hemos iniciado ya un estudio profundizado respecto de estas sustancias, ensayando formulaciones en las

TABLA II

RELACIONES EN PESO DE LOS TOXICOS

Tipo de pintura	Identific. pintura			Tóxicos*	Relaciones	Inertes
Oleoresinosas 1a. serie (1965)		1	2	Cu_2O	---	Fe_2O_3 en todos los casos
			5	Cu_2O-HgO	3,5/1	
		7		Cu_2O-HgO-ZnO	3,5/1/0,4	
		10	11	Cu_2O-AsO_4Hg_3	2,5/1	
		13	14	Cu_2O-AsO_4Hg_3ZnO	2,5/1/0,3	
		16	17	Cu_2O-HgO-TBTO	4/1/2	
		20		TBTO	---	
Oleoresinosas 2a.serie (1966)	100			Cu_2O-HgO-AsO_4Hg_3-ZnO	4/1/0,85/0,3	Fe_2O_3 en todos los casos
	101	102	103	Cu_2O	---	
	104	105	106	Cu_2O-HgO	4/1	
	107	108	109	Cu_2O-HgO-ZnO	4/1/0,5	
	110	111	112	Cu2O-AsO_4Hg_3	4/1	
	113	114	115	Cu_2O-AsO_4Hg_3-ZnO	4/1/0,5	
	116	117	118	Cu_2O-As_2O_3	4/1	
	119	120	121	Cu_2O-As_2O_3-ZnO	4/1/0,5	
	122	123	124	Cu_2O-HgO-As_2O_3	4/0,5/0,5	
	125	126	127	Cu_2O-HgO-As_2O_3-ZnO	4/0,5/0,5/0,5	
		129		TBTO	---	
		132		Cu_2O-TBTO	3/1	
		135		Cu2O-HgO-TBTO	4/1/1	
inílicas		217		Cu_2O	---	---
		218		Cu_2O	---	---
		219		TBTO	---	Fe_2O_3
		220		Cu_2O	---	Fe_2O_3
		221		Cu_2O-HgO	3/1	Fe_2O_3
		222		Cu_2O-HgO	5/1	---
		223		Cu2O-AsO_4Hg_3	5/1	---
		224		Cu_2O-As_2O_3	5/1	---
		225		Cu2O-TBTO	5/1	---
	5/1	4/1	3/1			
	Relac.colof./ plastific.					

* El ZnO está indicado entre los tóxicos teniendo en cuenta que, según la bibliografía, exalta la toxicidad de los compuestos de cobre y de mercurio.

que se utiliza no sólo el óxido, sino también el fluoruro (TBTF), el sulfuro (TBTS) y el resinato (TBTR).

Preparación de las muestras.-

Todos los vehículos se prepararon por disolución de las resinas, barnices y plastificantes en los correspondientes solventes. Para modificar la solubilidad de la colofonia se emplearon barnices a base de resina fenólica modificada-standoil de lino 60 P-aceite de tung (1a serie), y de resina fenólica pura con aceite de tung (8) (segunda serie).

Para la dispersión de los pigmentos se utilizó un molino a bolas de porcelana. Para los pigmentos inertes se fijó un tiempo de 24 horas de molienda; los tóxicos fueron incorporados al molino 4 horas antes de concluir dicha operación.

Procedimiento experimental.-

Las muestras fueron ensayadas durante un año en la balsa experimental fondeada en la Base Naval Mar del Plata (8). La experiencia se inició el 1° de setiembre de 1966 y concluyó el 25 de agosto de 1967. Durante dicho lapso se contó con el más amplio apoyo de la Armada Argentina, sin el cuál esta investigación no hubiera podido materializarse.

Paralelamente se estudiaron las características hidrológicas y biológicas del puerto (21), contándose también con información resultante de investigaciones anteriores (20).

La variable referente a la influencia de la luz sobre la selectividad de fijación de los organismos marinos, fué excluída sumergiendo todas las pinturas a la misma profundidad (entre 1,60 y 2m).

Se utilizaron paneles de acero dulce, de 40 x 30 cm y 1,5 mm de espesor, arenados, a los que se aplicó un pretratamiento de "wash-primer" vinílico y tres manos de pintura anticorrosiva La pintura anticorrosiva para ensayar las formulaciones convencionales se formuló según norma IRAM 1110, con cromato básico de cinc como pigmento anticorrosivo y un vehículo a base de barniz fenólico-aceite de tung-caucho clorado; para las pinturas anticorrosivas vinílicas se empleó tetroxicromato de cinc y resina VAGH (8). Con ello se consiguió una protección completa del metal.

Las pinturas antiincrustantes se aplicaron a pincel (2 manos, 50-60 micrones), la última mano 24 horas antes de proceder a la inmersión de los paneles.

Los paneles fueron observados mensualmente, retirándolos del agua durante un lapso muy breve, y determinando el grado de incrustación de cada pintura y la naturaleza de los organismos, en los casos en que se constataba fijación. Se fotografió en cada oportunidad el anverso de todos los paneles, y en los casos de discrepancia también el reverso. Fotografías de los paneles inertes (plástico), tomadas en cada oportunidad, han permitido evaluar comparativamente las pinturas con respecto a la fijación de organismos en superficies sin protección.

El juzgamiento ha sido realizado considerando las exigencias de la Norma IRAM 1185 (23), que establece:

Grupo	Calificación	Fijación admitida
I	Excelente	Nada
II	Muy buena	Muy poco o trazas (máximo 10 Balanus o superficie equivalente).
III	Bueno	Poco o moderado (entre 11 y 20 Balanus o superficie equivalente)
IV	Regular	Regular (entre 21 y 40 Balanus o superficie equivalente).
V	Malo	Mucho o panel totalmente incrustado)

Para las observaciones consignadas en las tablas III, IV, V y VI hemos utilizado la siguiente equivalencia numérica:

0 Nada (sin incrustación)
1 Muy poco
2 Poco
3 Regular
4 Mucho
5 Totalmente incrustado.

Resultados obtenidos.-

Durante el período de las experiencias mencionadas, se constató en las placas testigo una fijación de organismos incrustantes que puede considerarse la de un medio marino normal. Las condiciones hidrológicas del mismo no han mostrado modificaciones significativas a lo largo del año. La salinidad osciló entre 31,4 y 34,1 g o/oo y el pH entre 7,4 y 8, con dos valores mínimos de 6,6 y 6,5 durante los dos últimos meses (julio y agosto de 1967)

Los organismos más importantes relevados al nivel de las pinturas indicadas (1,60 a 2 m de profundidad) son los siguientes:

Bacterias, Diatomeas y Protozoos

Algas: Rodofíceas o Algas rojas (Ceramium sp.).

Celenterados (Hidrozoos): Tubularia sp., Obelia sp. y Campanullaridae.

Briozoos: Bugula sp. y Bowerbankia sp.

Moluscos: Nudibranquios.

Anélidos: Poliquetos errantes, Serpulidae.

Crustáceos: Copépodos Harpacticoideos, Anfípodos, Balanus spp.

Tunicados (Ascidias): Ciona Intestinalis, Molgula robusta.

En los niveles superiores hay abundante fijación de Algas Verdes (Enteromorpha sp., Ulva sp. y Bryopsis sp.). Estos vegetales se caracterizan por su gran resistencia a los tóxicos.

Desde el punto de vista del juzgamiento de la agresividad del medio, debemos consignar que dos especies de organismos, altamente resistentes a los tóxicos, Tubularia sp. y Balanus spp. se fijan desde octubre hasta julio la primera y desde enero hasta julio la segunda.

La fijación sobre las placas pintadas comenzó en todos los casos por la formación de un Velo bacteriano, completado por Diatomeas y Protozoos. Durante los dos primeros meses (setiembre/octubre 1966) se observó la presencia de ciertos Crustáceos que no correspondían a especies fijas ó sésiles (Copépodos Harpacticoideos y Anfípodos) En consecuencia no se los ha considerado como incrustaciones por cuanto los mismos se desplazan libremente sobre las superficies, y al cabo de un tiempo desaparecen.

Recién a partir del tercer mes de inmersión (tablas III, IV y V) pudo establecerse una diferencia neta entre las pinturas que no funcionaban correctamente y aquellas que presentaban un "Leaching rate" adecuado. Las primeras se caracterizaban por la presencia de colonias de Tubularia sp. y Obelia sp., así como por la presencia de Tunicados (Ascidia Ciona), que en algunos casos llegaban a un volumen similar al de los paneles testigo.

En las observaciones correspondientes a los meses de enero y frbrero de 1967 se constató en algunas pinturas una con-

siderable fijación de Balanus spp. y de Anélidos, especies ambas resistentes a los tóxicos. Constituyen en consecuencia una referencia importante con respecto a aquellas pinturas antiincrustantes cuya película permanece limpia. En algunos casos la fijación de Balanus se redujo a algunos individuos jóvenes, cuyo desarrollo se detuvo, desapareciendo posteriormente.

La observación detenida de los valores consignados en las tablas III, IV y V, donde hemos registrado la fijación mensual de organismos, para cada pintura, permite establecer que 6 meses de inmersión resultan suficientes para descartar aquellos productos de mal funcionamiento En cambio es imprescindible continuar el ensayo para los restantes, ya que en algunos casos se constató, hacia el final de la experiencia una caída brusca en las propiedades antiincrustantes de algunas pinturas.

En las figuras 1, 2 y 3 hemos reproducido gráficamente los resultados obtenidos con las dos series de pinturas convencionales y con la serie vinílica.

En la tabla VI se consignan solamente las pinturas antiincrustantes que luego de un año de inmersión en Mar del Plata pueden considerarse encuadradas dentro de los grupos I (excelentes), II (muy buenas) y III (buenas) de la Norma IRAM 1185, de acuerdo con el grado de fijación observado. Para esta clasificación se ha considerado la media de las dos caras del panel (anverso y reverso), descartando 1 cm a partir de los bordes.

Los paneles correspondientes a las pinturas del grupo I (muestras 10, 11, 13, 14 y V-219) se han mantenido sin fijación durante los 12 meses de duración del ensayo, no considerandose como tal la presencia del Velo Bacteriano, Diatomeas y Protozoos. Las figuras 4, 5, 6, 7 y 11muestran los paneles correspondientes, en su condición final, habiéndose descartado, por razones de espacio, la inclusión de las fotografías correspondientes a las observaciones intermedias.

En las pinturas de los grupos II y III, además de la mencionada anteriormente, se observa la fijación aislada de Balanus spp., Tubularia sp. y Serpúlidos, dentro de los máximos establecidos En algunos casos aparecen Tunicados (Ascidias) fijados sobre otros organismos (pintura V-217).

Desde el punto de vista de la acción de los diferentes tóxicos estudiados, puede verse que en las pinturas de tipo convencional (colofonia) se obtiene un excelente poder antiincrustante mediante el empleo de una mezcla de óxido cuproso-arseniato mercurioso (25 y 10 por ciento en peso sobre las pinturas, respectivamente). Las pinturas 10, 11, 13 y 14, como ya se indicó, están totalmente exentas de fijación. En las pinturas 110 y 111

TABLA III

OBSERVACION PINTURAS ANTIINCRUSTANTES - MAR DEL PLATA - 1966/67.

Formulaciones 1965

Bastidor	Pintura	Pigmento	Colof/ Vehículo	Grado de incrustación en 12 meses										
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12
31	1		4:1	0	3	3-4	3	1	1	1	1	2	4	4
33	2	Cu_2O	3:1	0	0	0	0	2	3	4	4	4	5	5
34	2		3:1	0	0	5	5	4	4	4	4	4	5	5
35	5	Cu_2O-HgO	3:1	0	0	2	3	1-2	1-2	2-3	2	2	2	2
36	7	Cu_2O-HgO-ZnO	4:1	0	0	1	1	1	2	2	2	2	2	2
37	10	Cu_2O-$AsO_4^{\equiv}$	4:1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
38	11	Cu_2O-Arseniato	3:1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39	13	Cu_2O-Arseniato	4:1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
40	14	Cu_2O-Arseniato	3:1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
41	16	Cu_2O-HgO-TBTO	4:1	0	2	5	4	4	4	4	4	3	3	3
42	17	Cu_2O-HgO-TBTO	3:1	0	0	5	4	4	4	4	4	3-4	3	3
43	20	TBTO	3:1	0	0	0	0	2	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
44	5A	Cu_2O-HgO	3:1	0	0	3	3	3	4	4	4	4	4	4
45	5B	Cu_2O-HgO	3:1	0	0	2	2	2	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3
46	5D	Cu_2O-HgO	3:1	0	0	4	4	4	4	4	4	5	5	5
47	11B	Cu_2O-Arseniato	3:1	0	0	0	0	0	2-3	2	2	2	2-3	2-3

Clave de la tabla:
0 Nada
1 Raro
2 Escaso
3 Frecuente
4 Abundante
5 Tot.incrustado

OBSERVACION MENSUAL PINTURAS ANTIINCRUSTANTES - MAR DEL PLATA - (1-11-66/1-11-67)

Formulaciones 1966

Bastidor	Pintura	Pigmento	Colof/ Vehículo	Grado de incrustación en 12 meses										
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12
1	100	Cu_2O-HgO Arseniato ZnO	5:1	0	0	1	1	1	2	2	2-3	3	4	4
2	101		5:1	0	0	1	1	2	3	3	3-4	4	4	4
3	102	Cu_2O	4:1	0	0	0	0	0	2	2	2-3	3	4	4
4	103		3:1	0	1	2	2	2	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	1
5	104	Cu_2O HgO	5:1	0	0	1	1	2	2	2	2	2	2	2
6	105		4:1	0	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3
7	106		3:1	0	0	3	4	3-4	4	4	5	5	5	5
8	107	Cu_2O	5:1	0	0	0	0	0	1	1	2	2	4	4
9	108	HgO	4:1	0	0	2	2	2-3	2-3	3	3	3-4	4	4
10	109	ZnO	3:1	0	0	1	1	2	3	3-4	3-4	4	4	4
11	110	Cu_2O Arseniato	5:1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	0-1
12	111		4:1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	0-1
13	112		3:1	0	0	0	0	1	2	2	2	2	2	2
14	113	Cu_2O	5:1	0	0	0	0	0	0	0	0-1	1-2	1-2	1-2
15	114	Arseniato	4:1	0	0	0	0-1	2-3	3-4	3-4	3-4	4	4	4
16	115	ZnO	3:1	0	0	3	4	4	4	4	4	5	5	5
17	116	Cu_2O As_2O_3	5:1	0	2	4	3	3	3	3	3	3	3	3
18	117		4:1	0	3	4	4	3	3	3	3	3-4	4	4
19	118		3:1	0	0	0	0	1	1-2	1-2	2	2-3	3	3
20	119	Cu_2O	5:1	0	0	0-1	0-1	2	2	2	2	2	2	2
21	120	As_2O_3	4:1	0	1	1	1	2	3-4	3-4	4	4	4	4
22	121	ZnO	3:1	0	0	2-3	2-3	4	4	4	4	4	4	4
23	122	Cu_2O	5:1	0	0	1	2	2	2	2	2	2	2	2
24	123	HgO	4:1	0	1	4	4	4	4	4	4	4	4	4
25	124	As_2O_3	3:1	0	0	4	4	4	4	4	4	4	4	4
26	125	Cu_2O-HgO	5:1	0	0	0	0	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
27	126	As_2O_3	4:1	0	0	2-3	3	3	2	1	1	1	1-2	1-2
28	127	ZnO	3:1	0	0	1	2	4	4	4	5	5	5	5
29	129	TBTO	4:1	0	2-3	5	4	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4
30	132	TBTO-Cu_2O	4:1	0	0	1	1	4	4	4	4-5	4-5	4-5	4-5
32	135	TBTO-Cu_2O HgO	4:1	0	1	5	4	4	4	4	4	4	4	4

Clave de la tabla: 0 Nada 3 Frecuente
1 Raro 4 Abundante
2 Escaso 5 Tot.incrustado

TABLA V

OBSERVACION PINTURAS ANTIINCRUSTANTES - MAR DEL PLATA - 1966/67.

PINTURAS VINILICAS

Bastidor	Pintura	Pigmento	Grado de incrustación en 12 meses										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12
48	V-217	Cu_2O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
49	V-218	Cu_2O	0	0	0	0	1-2	1-2	2-3	3-4	3-4	4	4
50	V-219	TBTO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
51	V-220*	Cu_2O	0	0	0	0	1-2	3	3	3	3	4	4
52	V-221*	Cu_2O-HgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1-2	2-3
53	V-222	Cu_2O-HgO	0	0	0	0	0-1	2	2-3	3-4	3-4	4	5
54	V-223	Cu_2O-Arseniato	0	0	0	0	0	0	0	0-1	2-3	4	5
55	V-224	Cu_2O -As_2O_3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
56	V-225	Cu_2O - TBTO	0	0	2-3	2-3	3	3	3	3	3-4	3-4	4
57	V-222*	Cu_2O-HgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	1
58	V-223*	Cu_2O-Arseniato	0	0	0	0	0-1	1	1-2	2	3	3-4	3-4
59	V-223	Cu_2O -Arseniato	0	0	0	0	0-1	0-1	1-2	2	3	3-4	3-4

* 24 horas de molienda

Clave de la tabla: 0 Nada 3 Frecuente
1 Raro 4 Abundante
2 Escaso 5 Tot.incrustado

TABLA VI

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES CORRESPONDIENTES A LOS GRUPOS I, II y III.

Grupo	Tipo	Pintura	Bastidor	Tóxico	Colof/ Vehículo	Grado de fijación
I Sin fijación (0)	Convencional	10	37	Cu_2O - AsO_4 Hg_3	4:1	0
		11	38	Cu_2O - AsO_4 Hg_3	3:1	0
		13	39	Cu_2O - AsO_4 Hg_3 - ZnO	4:1	0
		14	40	Cu_2O - AsO_4 Hg_3 - ZnO	3:1	0
	Vinílica	V-219	50	TBTO	-	0
II Trazas o muy poco (Máx. 1)	Convencional	103	4	Cu_2O	3:1	1
		110	11	Cu_2O - AsO_4 Hg_3	5:1	0-1
		111	12	Cu_2O - AsO_4 Hg_3	4:1	0-1
	Vinílica	V-217	48	Cu_2O	-	1
		V-222	57	Cu_2O - HgO	-	1
		V-224	55	Cu_2O - As_2O_3	-	1
III Poco o moderado (Máx. 2)	Convencional	104	5	Cu_2O - HgO	5:1	2
		112	13	Cu_2O - AsO_4 Hg_3	3:1	2
		113	14	Cu_2O - AsO_4 Hg_3 - ZnO	5:1	1-2
		119	20	Cu_2O - As_2O_3 - ZnO	5:1	2
		122	23	Cu_2O - HgO - As_2O_3	5:1	2
		125	26	Cu_2O - HgO - As_2O_3 - ZnO	5:1	1-2
		126	27	Cu_2O - HgO - As_2O_3 - ZnO	4:1	1-2
		5	35	Cu_2O - HgO	3:1	2

PINTURA	TOXICO	COLOR / VEHIC.	FIJACION 1 RARO · 2 ESCASO · 3 FRECUENTE · 4 ABUNO · 5 TOT. INC.
100	Cu_2O-HgO-Ars-ZnO	5 : 1	
101	Cu_2O	5 : 1	
102		4 : 1	
103		3 : 1	
104	Cu_2O-HgO	5 : 1	
105		4 : 1	
106		3 : 1	
107	Cu_2O-HgO-ZnO	5 : 1	
108		4 : 1	
109		3 : 1	
110	Cu_2O-Arseniato	5 : 1	
111		4 : 1	
112		3 : 1	
113	Cu_2O-Ars.-ZnO	5 : 1	
114		4 : 1	
115		3 : 1	
116	Cu_2O-As_2O_3	5 : 1	
117		4 : 1	
118		3 : 1	
119	Cu_2O-As_2O_3-ZnO	5 : 1	
120		4 : 1	
121		3 : 1	
122	Cu_2O-HgO-As_2O_3	5 : 1	
123		4 : 1	
124		3 : 1	
125	Cu_2O-HgO-As_2O_3 ZnO	5 : 1	
126		4 : 1	
127		3 : 1	
129	TBTO	3 : 1	
132	TBTO-Cu_2O	3 : 1	
135	TBTO-Cu_2O-HgO	3 : 1	

Fig. 1

Grado de fijación de organismos (Mar del Plata 1966/67), pinturas oleoresinosas 2a. Serie

PINTURA	TOXICO	COLOF./VEHIC.	FIJACIÓN 0 1 2 3 4 5
1	Cu_2O	4 : 1	
2		3 : 1	
2		3 : 1	
5	Cu_2O-HgO	3 : 1	
5 A		3 : 1	
5 B		3 : 1	
7	Cu_2O-HgO ZnO	4 : 1	
10	Cu_2O-$AsO_4^{\equiv}$	4 : 1	
11		3 : 1	
11B		3 : 1	
13	Cu_2O-$AsO_4^{\equiv}$ ZnO	4 : 1	
14		3 : 1	
16	TBTO-Cu_2O-HgO	4 : 1	
17		3 : 1	
20	TBTO	3 : 1	

Fig. 2

Grado de fijación de organismos (Mar del Plata, 1966/67), pinturas oleoresinosas 1a. Serie

PINTURA	TOXICO	RESINA	FIJACIÓN 0 1 2 3 4 5
217	Cu_2O	VYHH	
218	Cu_2O	VAGH	
219	TBTO	VYHH	
220*	Cu_2O	VYHH	
221*	Cu_2O-HgO	VYHH	
222	Cu_2O-HgO	VYHH	
222*	Cu_2O-HgO	VYHH	
223	Cu_2O-ARSEN.	VYHH	
223	Cu_2O-ARSEN.	VYHH	
223*	Cu_2O-ARSEN.	VYHH	
224	Cu_2O-As_2O_3	VYHH	
225	TBTO-Cu_2O	VYHH	

Fig. 3

Grado de fijación de organismos (Mar del Plata, 1966/67), pinturas vinílicas

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES DEL GRUPO I (Sin fijación)

(1 año de inmersión, Mar del Plata, 1966/67)

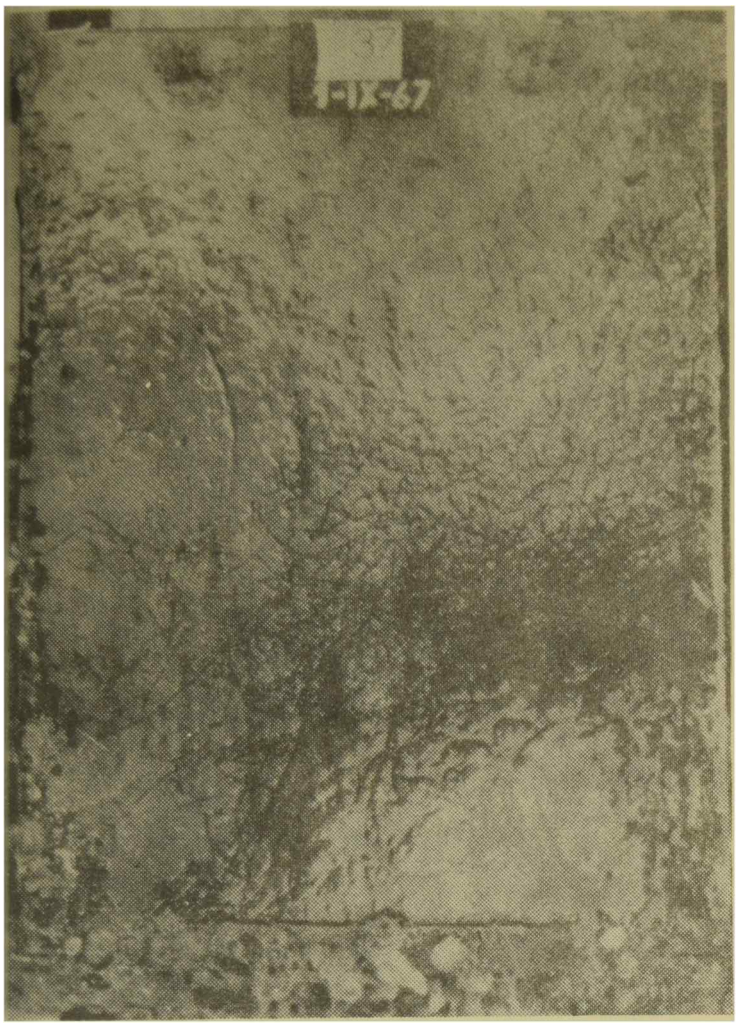

Fig. 4

Pintura 10: Cu_2O-AsO_4Hg_3

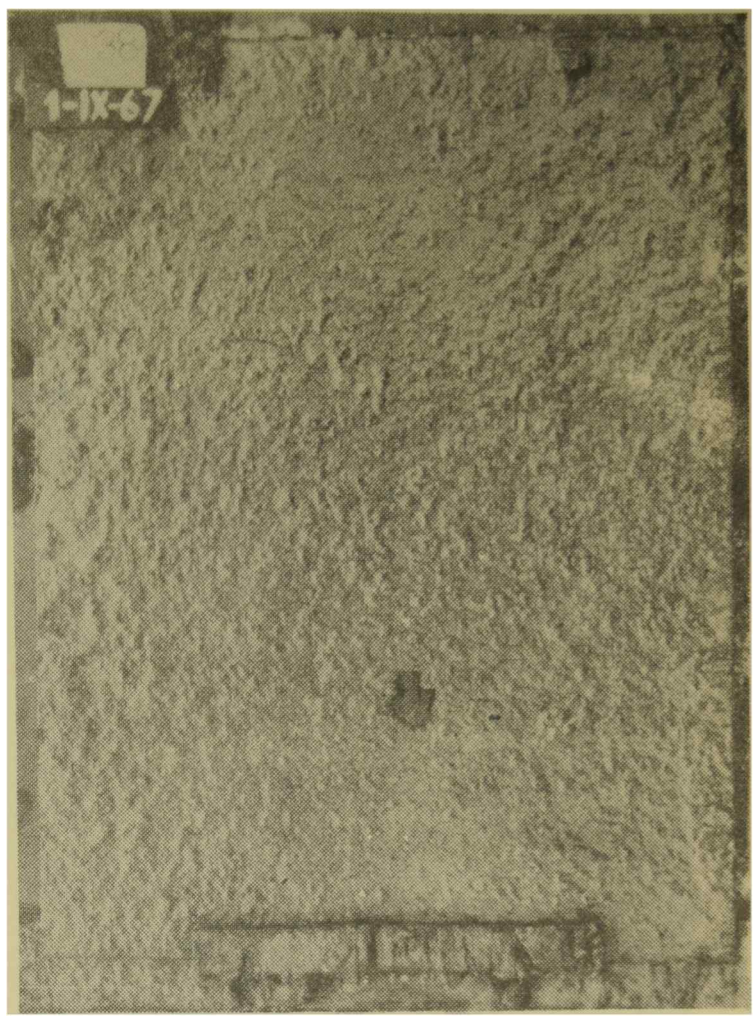

Fig. 5

Pintura 11: Cu_2O-AsO_4Hg_3

Fig. 6

Pintura 13: Cu_2O-AsO_4Hg_3-ZnO

Fig. 7

Pintura 14: Cu_2O-AsO_4Hg_3-ZnO

PINTURAS CONVENCIONALES DEL GRUPO II (trazas o muy poco)

(1 año de inmersión, Mar del Plata, 1966/67)

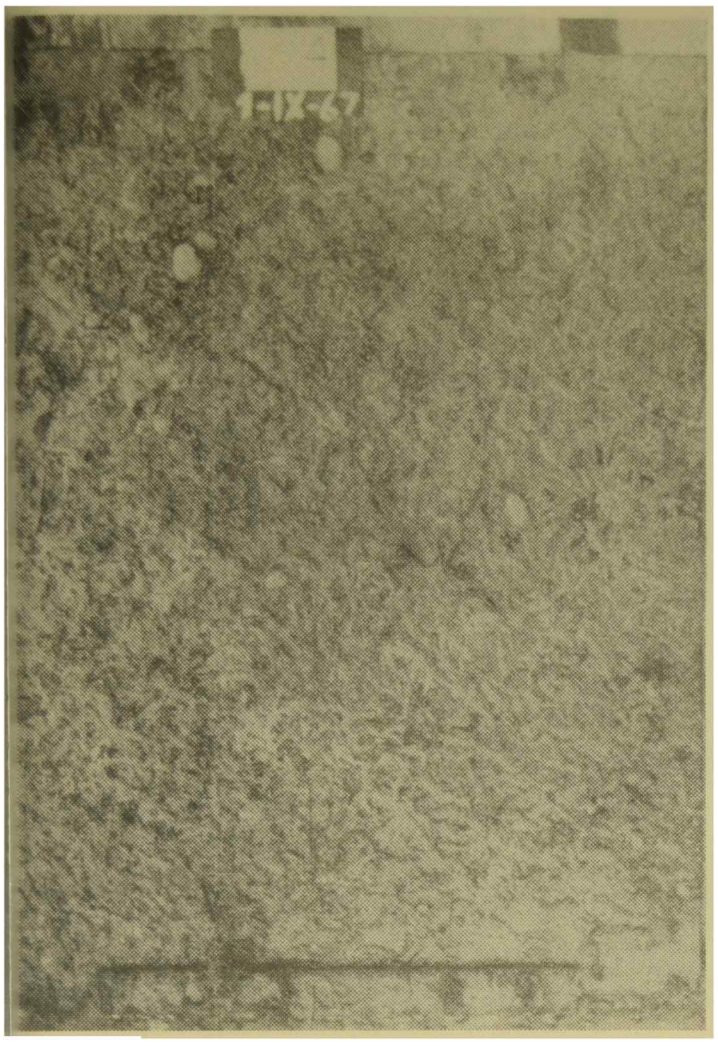

Fig. 8

Pintura 103: Cu_2O

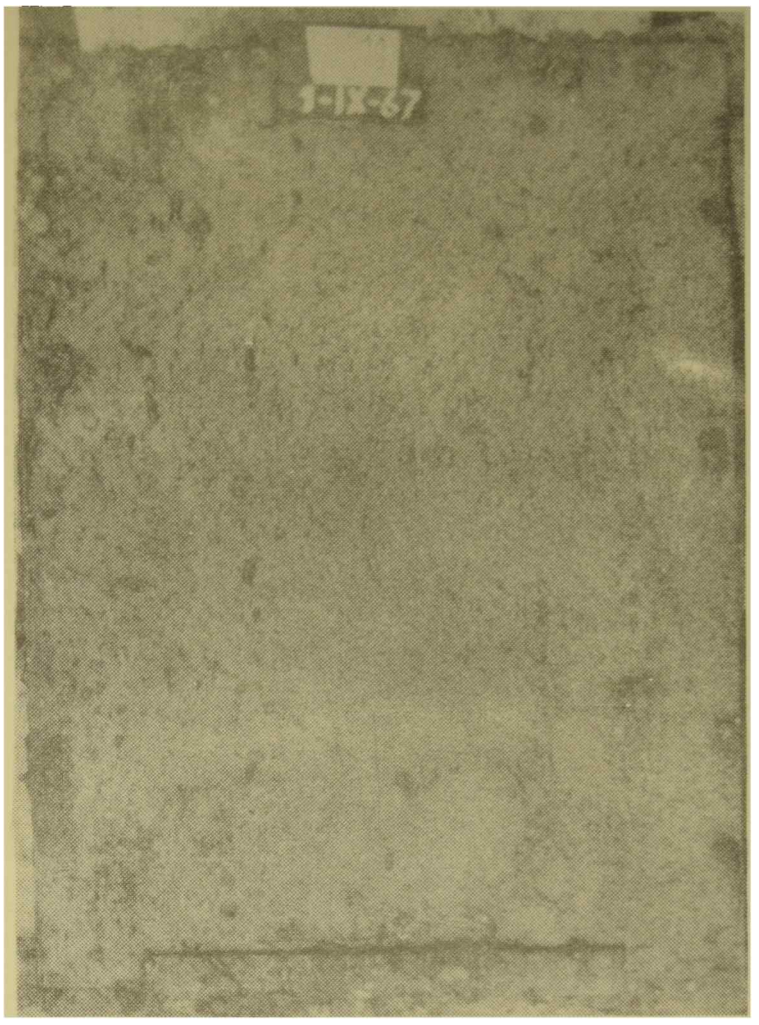

Fig. 9

Pintura 110: Cu_2O-AsO_4Hg_3

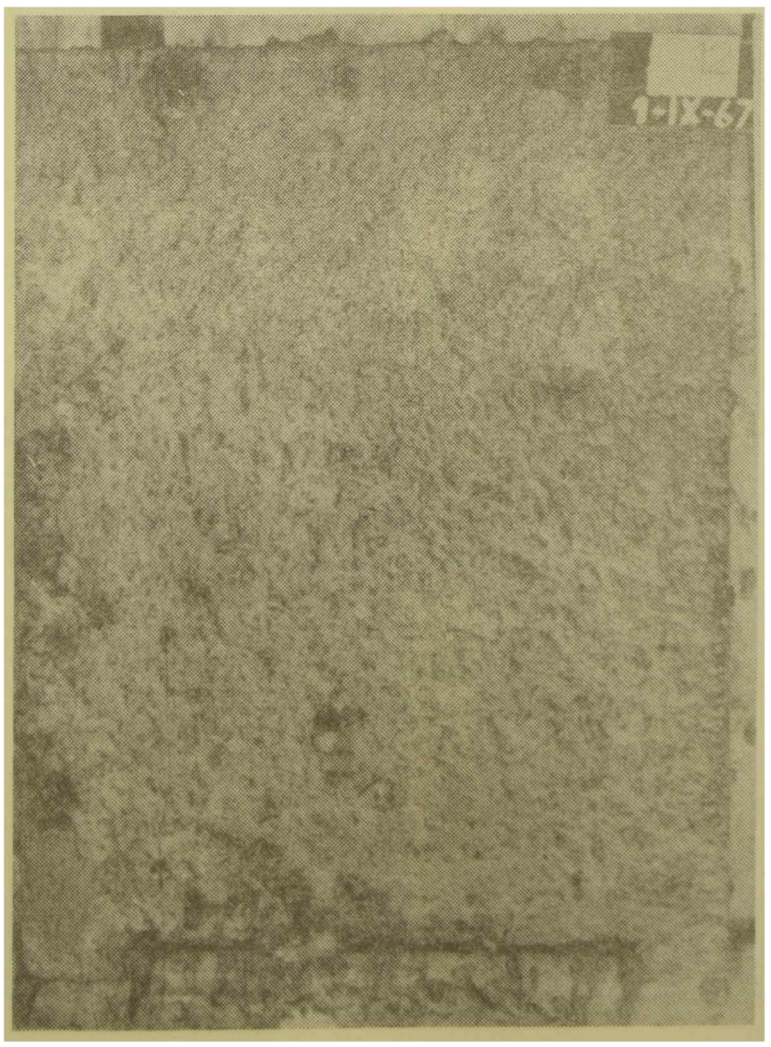

Fig. 10

Pintura 111: Cu_2O-AsO_4Hg_3

PINTURAS VINILICAS

(1 año de inmersión, Mar del Plata, 1966/67)

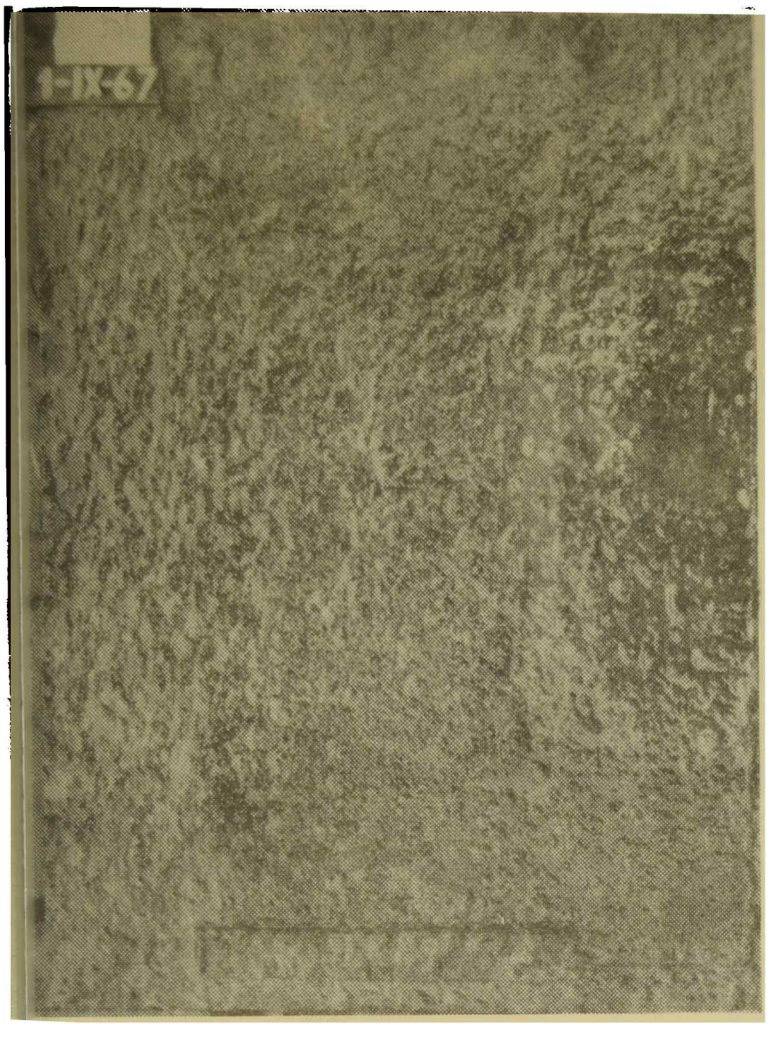

Fig. 11
Pintura V-219: TBTO
(sin fijación)

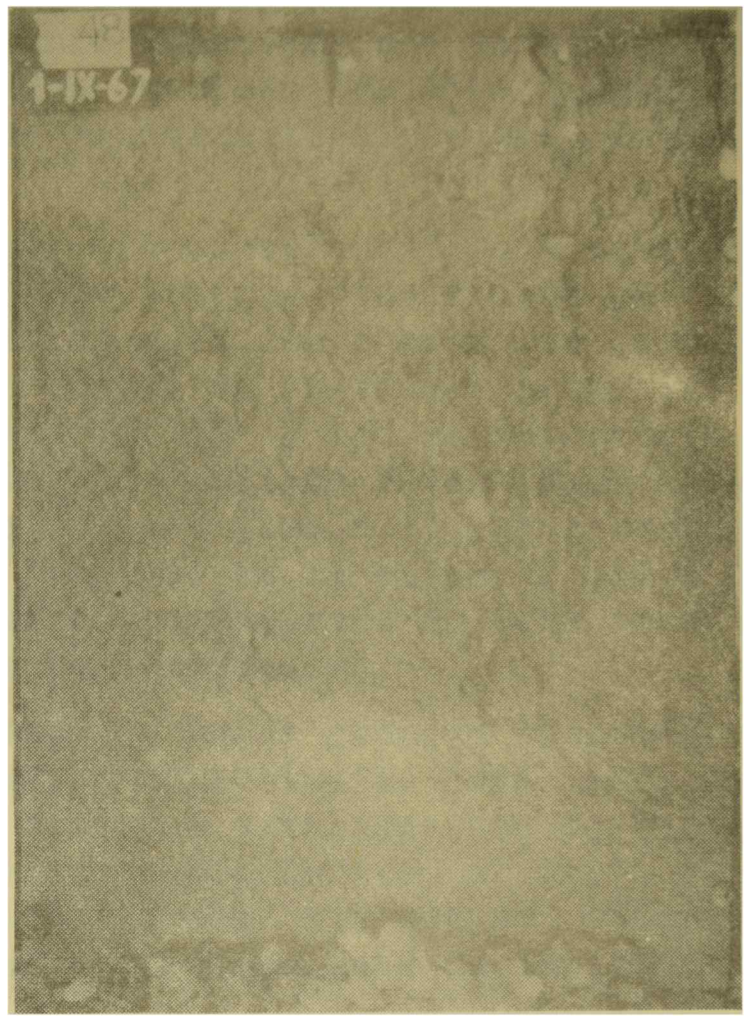

Fig. 12
Pintura V-217: Cu_2O
(trazas o muy poco)

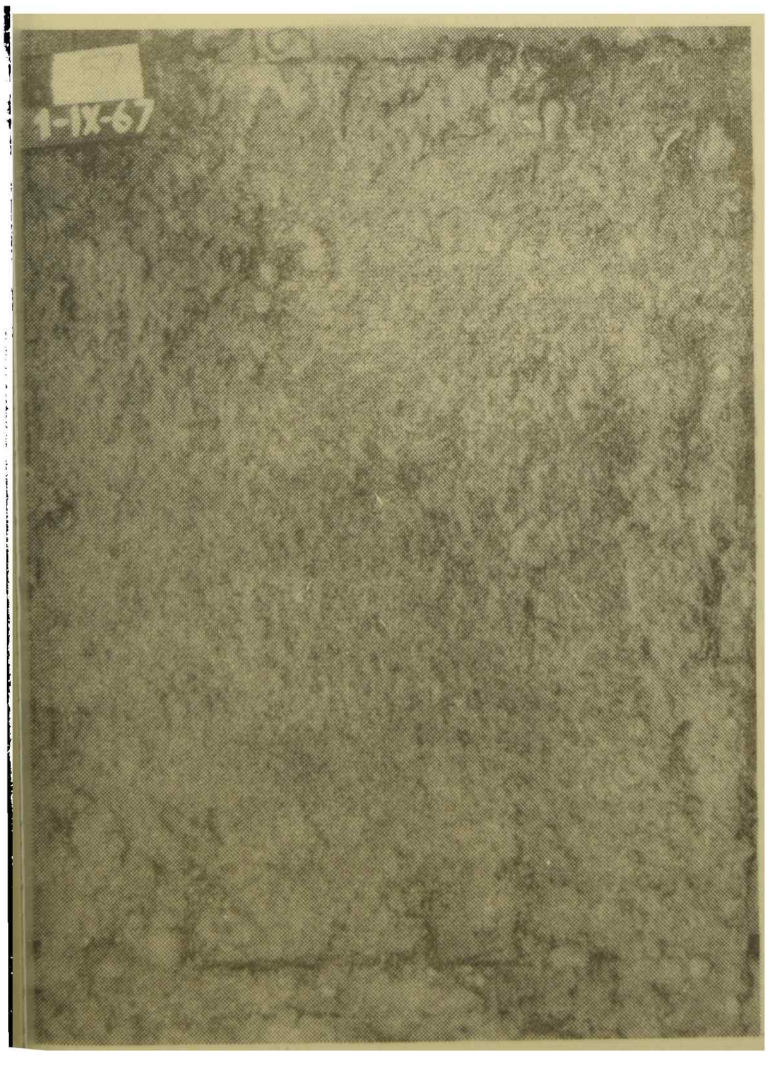

Fig. 13
Pintura V-222: Cu_2O-HgO
(trazas o muy poco)

Fig. 14
Pintura V-224: Cu_2O-As_2O_3
(trazas o muy poco)

se observa una fijación mínima (grupo II, muy poco o trazas), habiéndose utilizado en estas formulaciones 29 por ciento de óxido cuproso y 7,5 por ciento de arseniato, calculados sobre la pintura Sin embargo es interesante consignar que la pintura 103, formulada exclusivamente con óxido cuproso (29 por ciento) alcanza un resultado prácticamente equivalente al de las citadas anteriormente.

En las pinturas vinílicas, la muestra V-219, a base de óxido de bis-tributil-estaño (TBTO) aparece clasificada en el grupo I (fig 11), mientras que las muestras a base de Cu_2O, Cu_2O-HgO y Cu_2O-As_2O_3 presentan trazas de fijación (grupo II), como puede observarse en las fig. 12, 13 y 14. Es importante consignar que la muestra de pintura vinílica V-223 (Cu_2O-AsO_4Hg_3) se mantuvo sin fijación durante 8 meses (tabla V), para sufrir luego una rápida incrustación, llegando en 12 meses al valor 5. Esto llama la atención frente al comportamiento de esta mezcla de tóxicos en las formulaciones convencionales.

La pintura vinílica a base de óxido cuproso responde, en su composición, a la especificación MIL-P-15931, Form 121, Antifouling Paint (USA); las otras muestras vinílicas son derivadas de la misma, habiéndose reemplazado parcialmente el óxido cuproso por los otros tóxicos ya indicados, sin que se observe por ello un incremento del poder antiincrustante de las pinturas.

El uso de resina vinílica VAGH en lugar de VYHH (muestra 218) reduce evidentemente el leaching rate de la pintura. Nuevas muestras, elaboradas con ambas resinas con el objeto de ajustar la solubilidad del tóxico, y también con proporciones menores de colofonia, se encuentran actualmente en experimentación.

Las observaciones realizadas nos llevan a considerar dos aspectos fundamentales, a tener en cuenta en futuras formulaciones:

a) Es verdaderamente muy importante el tipo de tóxico utilizado, o su influencia es secundaria frente a la eficiencia que debe tener el mecanismo de la puesta en solución? Ya hemos establecido más arriba que pinturas que contienen sólo óxido cuproso (muestras 103 y V-217), presentan buen poder antiincrustante.

b) Cómo influye la cantidad y tipo del inerte utilizadop sobre el leaching rate de las pinturas? En la formulación vinílica V-218 anula el contacto continuo entre las partículas de tóxico, por lo que resultará de interés examinar los resultados de una nueva serie de experiencias, sobre formulaciones convencionales, con cantidades crecientes de inerte.

El programa de investigaciones actualmente en ejecución (ciclo 1967/68) tiene muy en cuenta estos dos aspectos.

Con relación a las otras variables estudiadas pueden hacerse las consideraciones siguientes:

a) Relación colofonia/barniz, en las pinturas convencionales. No se ha podido establecer una vinculación de carácter general entre el comportamiento antiincrustante y la relación colofonia/barniz. En algunos casos (pigmentaciones con Cu_2O-$AsO4Hg_3$ y con Cu_2O-As_2O_3-HgO) los films correspondientes a las relaciones 5:1 y 4:1 son los más eficientes Para las pinturas a base de óxido cuproso exclusivamente, el vehículo menos soluble de los tres ensayados (3:1) correspondió a la mejor pintura. Esto indica que puede ser necesario adecuar la solubilidad del vehículo al tipo de tóxico que se utilice.

La bibliografía (4) indica la importancia de la naturaleza química del barniz utilizado sobre el leaching-rate de las pinturas. La diferencia de composición (resina) entre los barnices utilizados en la primera y segunda serie de pinturas convencionales no parece haber influído en los resultados Consideramos que este punto podrá ser aclarado en futuras experiencias.

b) Relación resina vinílica/plastificante.- La relación elegida (4:1), empleando fosfato de tricresilo como plastificante, parece ser correcta. La misma proporciona films de pintura uniformes y resistentes. La utilización de colofonia para modificar la solubilidad de la resina vinílica ha permitido la obtención de un poder antiincrustante adecuado (12 meses) en las pinturaS V-217, 222 y 224. Esta variable será también objeto de nuevos estudios.

c) Tipo de resina vinílica.- Una pintura con resina VYHH y pigmentada con óxido cuproso, tiene mayor poder antiincrustante que otra similar con resina VAGH (muestras V-217 y V-218), diferenciación que es muy marcada a partir del cuarto mes de inmersión.

d) Influencia de los pigmentos inertes.- El óxido férrico utilizado en las formulaciones vinílicas V-220 y V-221 anula el efecto de contacto continuo entre las partículas de tóxico y reduce la eficacia de la pintura, comparativamedne con formulaciones similares sin cargas (V-217 y V-222) Esto ha sido comprobado, como se indica, en formulaciones vinílicas. Queda por establecer si enlas formulaciones convencionales la utilización de inertes produce también una reducción en el poder antiincrustante.

e) Acción del óxido de cinc.- Experiencias preliminares hacían prever un aumento del poder antiincrustante por el agregado de óxido de cinc en pequeñas proporciones, del orden del 10 por ciento con respecto a la suma de tóxicos. Estas experiencias no nos han confirmado tal potenciación de la acción del tóxico,por lo que será necesario continuar las investigaciones. Hemos aprecia-

do sí que el óxido de cinc aumenta la tendencia a la sedimentación en el envase y da sedimentos difíciles de incorporar.

f) Tiempo de molienda del tóxico. No puede emitirse juicio categórico, por el momento, respecto de la influencia de esta variable. Dos pinturas vinílicas, con 24 horas de molienda (V-221 y V-222) presentan menor incrustación que la respectiva contramuestra con cuatro horas en el molino. Para la muestra 223 no se observan diferencias.

g) Influencia del tiempo de almacenamiento de las pinturas. Muestras con 1 a 2 meses y con un año de estacionamiento han dado resultados similares desde el punto de vista del poder antiincrustante. Las cuatro pinturas convencionales sin fijación (muestras 10, 11, 13 y 14) corresponden a muestras preparadas en 1965 y ensayadas en 1966).

h) Espesor del film. Un mayor espesor del film no tiene influencia sobre el leaching rate inicial, pero aumenta el tiempo durante el cuál la pintura mantiene el poder tóxico (vida útil de la película). Un aumento de espesor proporciona además un incremento del poder protector del sistema pintura anticorrosiva/pintura antiincrustante.

BIBLIOGRAFIA.-

(1) Bastida R.O.- Características ambientales del mar y su influencia sobre las incrustaciones biológicas. NAVITECNIA, XXI, nº 3, 302/7, mayo-junio 1967.

(2) Bastida R.O.- Principales organismos que constituyen las incrustaciones biológicas. NAVITECNIA, XXI, nº 4, 353/60, julio-agosto 1967, y nº 5 (en prensa), setiembre-octubre 1967.

(3) U. S. Naval Institute.- Woods Hole Oceanographic Institution. Marine Fouling and its prevention. 1952.

(4) Barnes H.- Studies on antifouling compositions. J. of the Iron and Steel Inst., 157, 1147, 1947.

(5) Ketchum B.H. y Ayers J.C.- Action of antifouling paints Ind. Eng.Chem. 40, 249/53 y 2024/27, 1948.

(6) Partingron A.- Antifouling compositions. Paint Technology, march 1964.

(7) Van Londen A.M.- The mode of action of antifouling paints, Verfinstituut TNO, Report 62 C, Oct 1964.

(8) Rascio V.- Pinturas para protección anticorrosiva de carenas de barcos. Comunicación sobre resultado de ensayos en balsa, 1966/67. LEMIT, serie II, 1967.

(9) IRAM 1110.- Pinturas para uso marino: pinturas para carena y faja de flotación Buenos Aires, diciembre 1961.

(10) IRAM 1145.- Pinturas para uso marino: Pinturas especiales para carena y faja de flotación. Buenos Aires, 1967.

(11) Union Carbide International Company.- Vinyl resins.

(12) American Military Specifications.- MIL-C-15328 A, Form.117, Wash-primer; MIL-P-15929, Form. 119, Red lead primer; MIL-P-15930, Form. 120, Zinc chromate primer; MIL-P-15931, Fom 121, Antifouling paint.

(13) Rascio V.- Pinturas anticorrosivas a base de caucho clorado. 2° Congreso Latinoamericano de Ingeniería Química, Puerto Rico, 1964.

(14) BISRA.- Report on antifouling research, part II, 1947.

(15) BISRA.- The formulation of anticorrosive compositions for ships' bottoms and underwater service on steel. First Report of Joint Technical Panel N/P 2, 1950.

(16) BISRA.- The formulation of maintenance anticorrosive compositions for ships' bottoms. 2nd. Report of Joint Technical Panel N/P 2, 1964.

(17) De Wolf P. and Van Londen A.M.- Raft trials and ships' trials with some underwater paint systems. TNO Report 43 C, 1962.

(18) Van Londen A.M.- A study of ship bottom paints, in particular pertaining to the behaviour and action of antifouling paints. TNO Report 54 C, 1963.

(19) Zedler R.J.- Organotin compounds as antifouling ingredients and marine wood preservation. 1er. Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures, Comote Rendu, 401/5, 1964.

(20) Bastida R.O.- Preliminary notes of the marine fouling at the port of Mar del Plata.- Communication to the 2nd.

International Congress on Marine Fouling and Corrosion, Athens, Greece, 1968.

(21) Bastida R.O.- Condiciones hidrológicas y biológicas de puertos argentinos. Parte I, Mar del Plata, 1966/67 (en ejecución).

(22) Rascio V., Bastida R.O. y Caprari J.J.- Registro fotográfico de fijación de organismos incrustantes, Mar del Plata, 1966/67 LEMIT, informe interno.

(23) IRAM 1185.- Método de ensayo en balsa de pinturas para carena y faja de flotación Buenos Aires, setiembre 1967.

Las investigaciones ya realizadas y las que se encuentran actualmente en ejecución tienen el auspicio de los siguientes organismos oficiales:

Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas de la Provincia de Buenos Aires (LEMIT).

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CNICT).

Armada Argentina (ARA).

Instituto Interuniversitario de Biología Marina (IIBM).

Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas (CITEFA).