

**CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LAS
PINTURAS ANTIINCRUSTANTES**

**III. Nuevas experiencias realizadas en el puerto
de Mar del Plata, período 1968-69**

Dr. Vicente J. D. Rascio

Ing. Quím. Juan J. Caprari

SERIE II, Nº 158

INTRODUCCION

En trabajos anteriores de esta serie se estudiaron formulaciones de pinturas antifouling o antiincrustantes en las que se consideró la influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo (1) y también el efecto del contenido de inerte (2) sobre su acción frente a los organismos incrustantes, animales y vegetales, del medio marino. Los problemas creados por dichos organismos, y todo lo referente a las características físicas y químicas de estas pinturas, destinadas a mantener limpias de elementos perjudiciales las carenas de los barcos, han sido considerados exhaustivamente en otras publicaciones (3, 4, 5, 6). Las condiciones ambientales del puerto de Mar del Plata ($38^{\circ}08'17''$ S y $57^{\circ}31'18''$ W) durante el período de la experiencia (1 año, noviembre 1968/69), y su examen comparativo con respecto a los precedentes (1966/67 y 1967/68) han sido estudiadas por Bastida (7, 8, 9), quien también ha efectuado la identificación de las diferentes especies y el recuento de los organismos fijados. Más adelante transcribimos muy brevemente algunos de los aspectos más importantes de los resultados de dichos trabajos.

En esta nueva serie de experiencias hemos ensayado formulaciones que incorporan otros tóxicos minerales. Las mismas han sido ajustadas, en lo que respecta a las tres variables citadas, de acuerdo con los resultados obtenidos con anterioridad.

Nuestro objetivo fundamental es el de lograr pinturas con un adecuado "leaching rate", que permitan un período de protección mínimo de un año. Algunas de las formulaciones han sido expuestas durante 18 meses, y continúan en inmersión actualmente a fin de establecer cuál es la evolución de las características tóxicas de la película.

El registro paralelo de las condiciones biológicas del puerto de Mar del Plata confirma la existencia de un período de fouling de fijación intensa, con organismos de alta

agresividad (noviembre 1968/junio 1969), existiendo además un período de fijación débil que corresponde a los cuatro meses restantes.

El conocimiento de los organismos existentes, así como también el de la diferente sensibilidad de los mismos a los tóxicos (8), ha permitido el ajuste progresivo de las formulaciones a fin de lograr las características de solubilidad más adecuadas. La formación del velo bacteriano la hemos considerado como normal, y aparece con diferente intensidad en los distintos paneles; este velo, según Harris (10) es índice de una toxicidad suficiente en el film y de que no hay una pérdida excesiva de tóxico. Por otra parte, la ausencia en las pinturas exitosas de algunas especies de alta resistencia a los tóxicos, características del puerto de Mar del Plata (7, 8, 9), tales como el Alga Enteromorpha intestinalis, el Celenterado Tubularia crocea, los Cirripecidos Balanus amphitrite y Balanus trigonus, y de ciertos Anélidos (Mercierella enigmatica, Serpula vermicularis, Hydroides norvegica y Polydora sp.), corroboran el buen funcionamiento de las mismas. Otras especies menos resistentes, tales como ciertos Tunicados (Ciona intestinalis, Molgula sp.) no aparecen fijadas directamente sino como casos de epibiosis. Este aspecto ha sido ya examinado en un trabajo de Bastida (8).

CONDICIONES DEL MEDIO, BIOLÓGICAS E HIDROLÓGICAS, DURANTE EL DESARROLLO DE LAS EXPERIENCIAS

La obtención de las muestras de los organismos incrustantes, así como el análisis biológico de las mismas, se desarrolló paralelamente al ensayo en balsa de las pinturas (9). Con esto se logró determinar cuáles eran los organismos que se fijaban mensualmente sobre sustratos no protegidos, su abundancia relativa, y también información acerca del desarrollo y evolución de las comunidades incrustantes.

Los organismos más importantes relevados son los

enumerados en la tabla I.

La abundancia relativa de los mismos ha sido representada gráficamente en la figura 1. En el caso de Balanus amphitrite y de Balanus trigonus corresponden a paneles testigo sumergidos entre 0,50 y 2 m de profundidad; para las restantes especies se han representado sólo los valores correspondientes a los paneles sumergidos a menor profundidad (0,50 a 0,90 m), pues los mismos incluyen la presencia de Algas. Estas disminuyen o no se observan a profundidades mayores.

La abundancia relativa que acabamos de mencionar se deduce del espesor de los trazos de dicha figura. Una idea del aspecto que presentan el panel testigo correspondiente al quinto mes (marzo de 1969) y el acumulativo correspondiente a 5 meses (noviembre a marzo) se aprecia en la fig. 2 y 3.

Los valores medios de temperatura del agua durante el período, oscilaron entre 9,5 y 16°C, y las temperaturas máximas y mínimas absolutas entre 8 y 24°C. No se han registrado diferencias sensibles con respecto a los períodos anteriores, en los valores de pH, salinidad y oxígeno disuelto.

PARTE EXPERIMENTAL

Se efectuó, como en oportunidades anteriores, en la balsa del LEMIT fondeada en la Base Naval Mar del Plata. Se usaron paneles de acero arenados y protegidos con wash-primer vinílico, y con 3 manos de pinturas anticorrosivas marinas de alta resistencia (oleoresinosa o vinílica, según el esquema de pintado). Sobre dicho film se aplicaron 2 manos de las pinturas antiincrustantes, con espesores promedio que oscilan entre 100 y 130 micrones para las formuladas con colofonia plastificada con barniz, y entre 70 y 100 micrones para las vinílicas.

Los muestreos de fouling se efectuaron cada 30 días, y las observaciones de los paneles pintados cada 60.

TABLA I

ORGANISMOS INCRUSTANTES MAS IMPORTANTES REGISTRADOS EN
EL PUERTO DE MAR DEL PLATA, PERIODO 1-XI-68/1-V-70 (9)

ALGAS

Diatomeas
Cianofitas
Clorofitas
Cladophora sp.
Enteromorpha intestinalis
Ulva lactuca
Bryopsis plumosa

Rodofitas
Polysiphonia sp.
Ceramium sp.

PROTOZOOS

CELEENTERADOS

Gonothyraea inornata
Obelia angulosa
Tubularia crocea

NEMERTINOS

ROTIFEROS

NEMATODES

BRIOZOOS

Bugula sp.
Bowerbankia gracilis
Membranipora sp.

MOLUSCOS

Eubranchus sp.
Brachyodontes rodriguezi
Pyrene paessleri

ANELIDOS

Hydroides norvegica
Mercierella enigmatica
Serpula vermicularis
Polydora sp.
Syllis robertianae
Hesionidae

PIGNOGONIDA

CRUSTACEOS

Copépodos
Harpacticus sp.
Tisbe furcata

Anfípodos

Corophium sp.

Cirripedios

Balanus amphitrite
Balanus trigonus

Decápodos

Cyrtograpsus angulatus
Cyrtograpsus altimanus

TUNICADOS

Ciona intestinalis
Molgula sp.

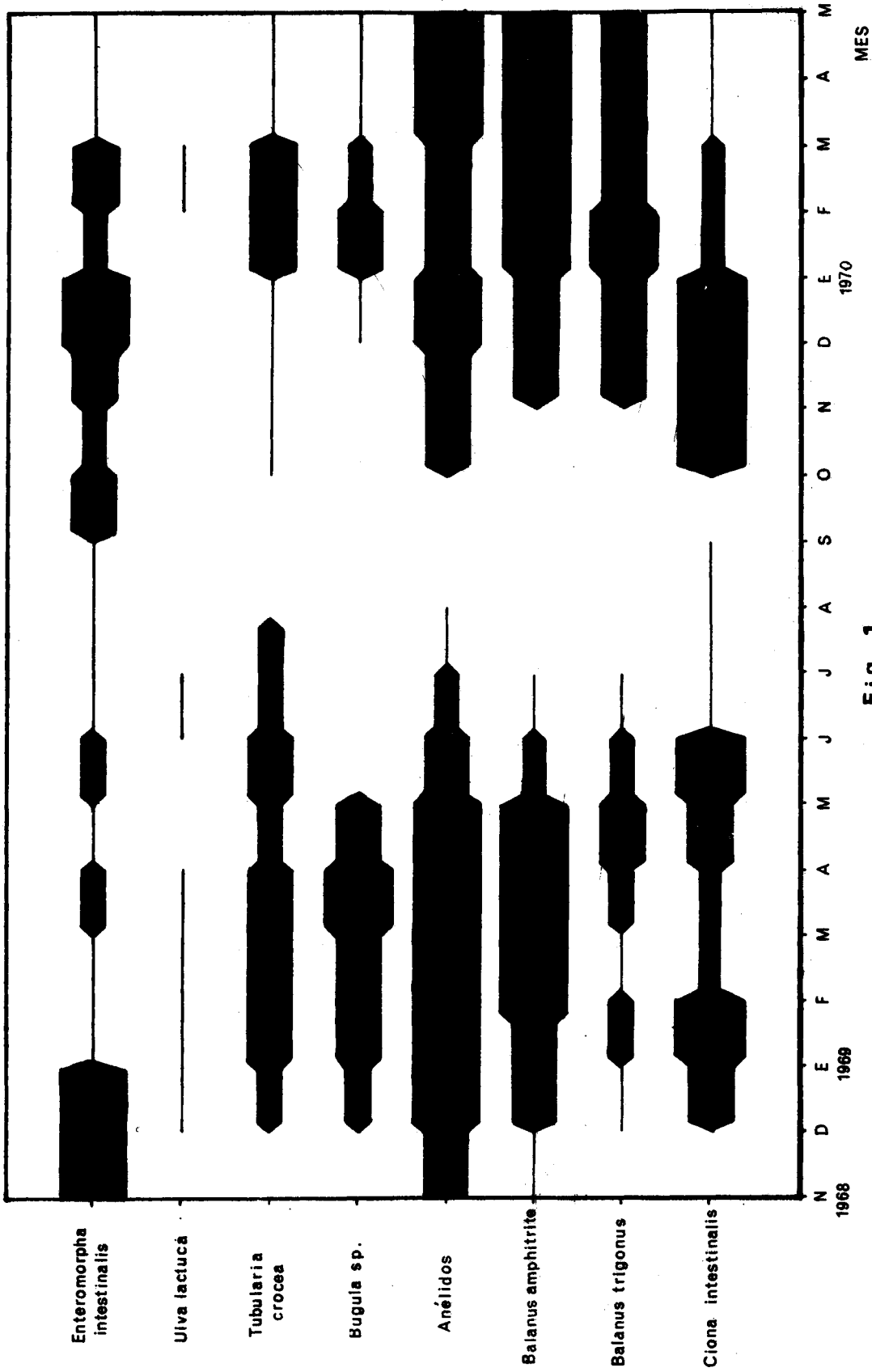


Fig. 1

ASPECTO DE LOS PANELES TESTIGO SOBRE LOS QUE SE HAN FIJADO
ORGANISMOS INCRUSTANTES (0,50 a 0,90 m)

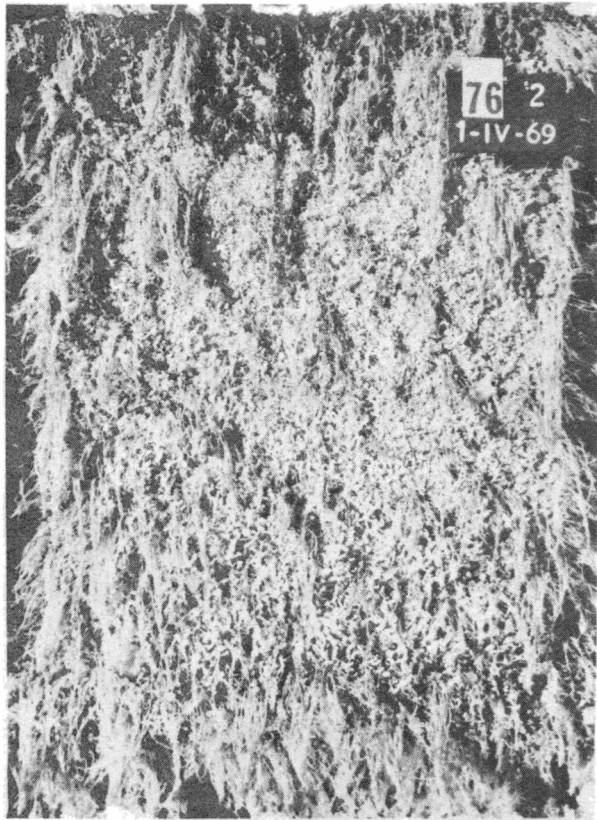
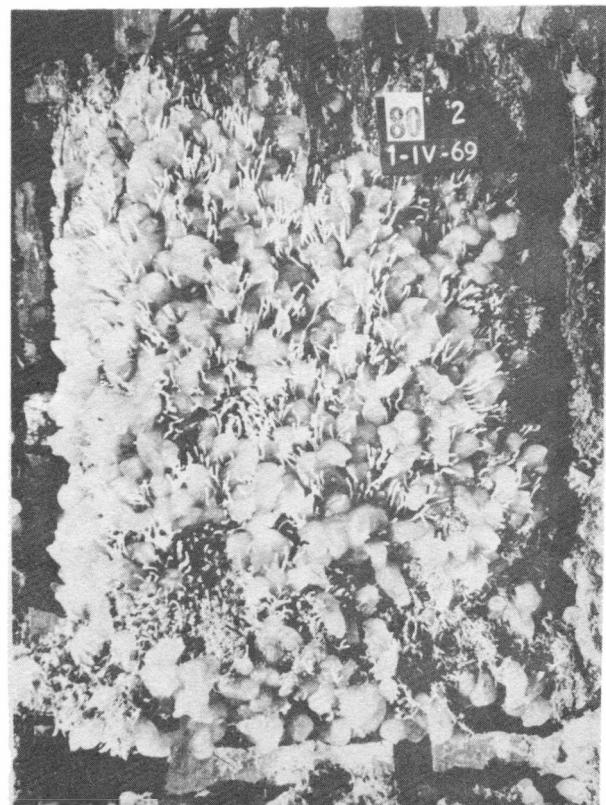


Fig. 2

Panel mensual correspondiente
a uno de los meses de mayor
fijación (marzo 1969)

Fig. 3

Panel acumulativo, 5 meses de
inmersión (noviembre 1968/mar-
zo 1969)



La preparación de las muestras se realizó en todos los casos en el laboratorio (250 cm³). Se utilizó para la dispersión de los pigmentos un molino a bolas de porcelana (3 horas de molienda para el óxido cuproso y 24 horas para los restantes componentes).

VARIABLES ESTUDIADAS

Tóxicos

Todas las formulaciones se prepararon utilizando como tóxico fundamental óxido cuproso (88,9 % de Cu₂O), cuya acción general sobre las distintas especies de organismos incrustantes es indiscutible y ha sido comprobada en experiencias anteriores (tabla II). Incluso pinturas en las que se empleó óxido cuproso como único veneno cumplieron satisfactoriamente los ensayos de inmersión en los ciclos 1966/67 (fijación 1) y 1967/68 (fijación 0-1 y 1 para pinturas a base de colofonia y 0 para la formulación vinílica).

La acción tóxica del óxido cuproso ha sido complementada, en otras formulaciones, mediante el empleo de:

Oxido de mercurio, 92,5 % de HgO.

Oleato de mercurio, (C₁₈H₃₃O₂)₂Hg, 28,3 % de HgO.

Arseniato mercurioso, AsO₄Hg₃, 12,5 % de As y 72 % de Hg.

Acetoarsenito cúprico o Verde de Schweinfurt, de fórmula (CH₃COO)₂Cu.3CuO.As₂O₃, 40,5 % de As y 22,7 % de Cu.

Arsenito cúprico o Verde de Scheele, (AsO₃)HCu, 36,7 % de As y 21,1 % de Cu.

Arsenito cuproso, AsO₃Cu₃, 23,9 % de As y 60 % de Cu.

Anhidrido arsenioso, As₂O₃, 75 % de As, que se utilizó sólo en las pinturas vinílicas.

Estos tóxicos fueron empleados en dos proporciones diferentes, sustituyendo 10 y 30 por ciento en peso del

TABLA II.- COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIFOULING A BASE DE COLOFONIA

(Base de carga por 1000 g de pintura)

Pintura n.	Relac. T/I	Pigmentos tóxicos							Inertes			Vehículo		Disolv.
		Cu ₂ O	R. Hg*	HgO	AsO ₄ Hg ₃	Verde Schwein.	Verde Scheele	AsO ₃ Cu ₃	ZnO	Fe ₂ O ₃	Estear. alumin.	Colof.	Barniz	
301	100/0	48,8	--	--	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
302	75/25	36,5	--	--	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
303	50/50	24,4	--	--	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
304	100/0	44,4	--	--	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
305	75/25	33,2	--	--	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
306	50/50	22,2	--	--	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
* 313	100/0	41,3	4,1	--	--	--	--	--	--	--	2,3	23,8	10,4	18,1
314	75/25	31,6	3,2	--	--	--	--	--	--	--	2,3	24,3	8,3	18,7
315	50/50	21,9	2,1	--	--	--	--	--	--	--	2,4	25,1	5,4	19,1
* 316	100/0	37,8	3,6	--	--	--	--	--	--	--	2,3	24,0	9,5	18,7
317	75/25	29,2	2,8	--	--	--	--	--	--	--	2,4	24,6	7,1	18,8
318	50/50	20,0	1,9	--	--	--	--	--	--	--	2,4	24,1	4,9	20,5
319	100/0	34,1	--	14,6	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,6
320	75/25	25,6	--	10,9	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,6
321	50/50	17,1	--	7,3	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
322	100/0	31,1	--	13,3	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
323	75/25	23,2	--	9,9	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,6
324	50/50	15,6	--	6,6	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,6
* 325	100/0	44,4	--	4,4	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
326	75/25	33,3	--	3,4	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,4
327	50/50	22,2	--	2,1	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,8
* 328	100/0	40,4	--	4,0	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
329	75/25	30,2	--	2,9	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,6
330	50/50	20,2	--	1,9	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,9
* 331	100/0	34,1	--	14,6	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,6
* 332	75/25	25,6	--	10,9	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,6
333	50/50	17,1	--	7,3	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
* 334	100/0	31,1	--	13,3	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,5
335	75/25	23,2	--	9,9	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,6
336	50/50	15,6	--	6,6	--	--	--	--	--	--	2,4	20,6	3,7	24,6

TABLA III.- COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIPOULING VINILICAS

(Base de carga por 1000 g de pintura)

Pintura n°	Pigmentos tóxicos						Vehículo				Disolventes	
	Cu ₂ O	HgO	AsO ₄ Hg ₃	As ₂ O ₃	Verde Schweinf. Scheele	Verde AsO ₃ Cu ₃	Colof.	Resina VHh	Fosfato tricres.	MIBK	Tolueno	
V-401	60,0	---	---	---	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-402	55,0	5,0	---	---	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-403	50,0	10,0	---	---	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-404	45,0	15,0	---	---	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-405	55,0	---	5,0	---	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-406	50,0	---	10,0	---	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-407	45,0	---	15,0	---	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-408	55,0	---	---	5,0	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-409	50,0	---	---	10,0	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-410	45,0	---	---	15,0	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-411	55,0	---	---	---	5,0	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-412	50,0	---	---	---	10,0	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-413	45,0	---	---	---	15,0	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-414	55,0	---	---	---	---	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-415	50,0	---	---	---	5,0	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-416	45,0	---	---	---	10,0	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-417	55,0	---	---	---	15,0	---	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-418	50,0	---	---	---	---	5,0	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
V-419	45,0	---	---	---	---	10,0	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	
		---	---	---	---	15,0	6,0	6,0	1,5	13,5	13,0	

TABLA IV

**COMPOSICION DE LAS PINTURAS A BASE DE COLOFONIA DE LA SERIE
ADICIONAL CON OXIDO CUPROSO Y DIFERENTES RELACIONES
RESINA/BARNIZ**

Pintura n°	Tóxico (Cu ₂ O)	Estearato aluminio	Vehículo		Disolventes	Relación res/barn.
			Colofonia	Barniz		
373	48,8	2,4	12,2	12,2	24,4	1/1
374	48,8	2,4	16,3	8,1	24,4	2/1
375	48,8	2,4	18,3	6,1	24,4	3/1
376	48,8	2,4	19,5	4,9	24,4	4/1
377	48,8	2,4	20,3	4,0	24,5	5/1
378	48,8	2,4	20,9	3,5	24,4	6/1
379	48,8	2,4	21,3	3,0	24,5	7/1
380	48,8	2,4	21,7	2,7	24,4	8/1
381	48,8	2,4	21,9	2,4	24,5	9/1
382	48,8	2,4	22,2	2,2	24,4	10/1

óxido cuproso de la formulación. El oleato de mercurio, el acetoarsenito cúprico y los arsenitos cúprico y cuproso fueron preparados en el laboratorio, de acuerdo con los métodos citados en la bibliografía, y analizados posteriormente a fin de determinar su tenor en Cu, As o Hg. Del verde de Scheele y del arsenito cuproso se utilizaron dos muestras (denominadas n° 1 y n° 2, obtenidas en diferentes condiciones de precipitación).

El arseniato mercurioso y el anhídrido arsenioso, son drogas puras, de uso industrial.

En todas las formulaciones se ha procurado que la suma del contenido de Cu, As y Hg, calculados al estado elemental, sea similar para las pinturas con igual contenido de inerte.

Empleo del óxido de cinc

Se prepararon paralelamente dos series de pinturas, con y sin óxido de cinc. Quedaron exceptuadas las muestras a base de verde de Scheele y de arsenito cuproso, por no permitirlo la cantidad de tóxico disponible.

Contenido de inerte (relación tóxicos/pigmentos de carga).

Para cada formulación, una de las muestras fue preparada con tóxico sólo y las otras dos con cantidades crecientes de óxido férrico como inerte. Las relaciones tóxico/inerte (T/I), expresadas en partes en peso, son respectivamente 100/0, 75/25 y 50/50.

Todas las muestras incluyen además una pequeña cantidad de estearato de aluminio, utilizado como agente espesante, antisedimentante y mateante.

Solubilidad del vehículo

Por el número de muestras a preparar que implicaba el estudio de las variables mencionadas precedentemente, fue necesario limitarse a un solo vehículo para cada tipo de pinturas.

En las oleoresinosas, a base de colofonia (Rosin WW) se utilizó una relación resina/barniz 5,5/1, aconsejada por los resultados obtenidos hasta el presente. Sin embargo, se prepararon 10 muestras especiales, a base de óxido cuproso, sin inerte, con relaciones resina/barniz que varían desde 1/1 hasta 10/1. Esto se hizo con el objeto de obtener una mayor información en cuanto a la influencia de esta variable (tabla IV)

Para el barniz se empleó resina fenólica modificada y standoil de lino de 60 poises. En las pinturas oleoresinosas con oleato de mercurio como tóxico complementario, las características del vehículo difieren del de las restantes pinturas. Al haberse usado como plastificante de la resina el ácido graso del oleato, ello restringe las posibilidades de formulación, y además la relación colofonia/plastificante no se ajusta a los valores de las restantes muestras (ver tabla II).

En las pinturas vinílicas (tabla III) se utilizó la resina VYHH, de Union Carbide, y colofonia, en la relación 1/1.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En el registro de las observaciones bimestrales (60 días) se ha utilizado la misma escala de valores, que va desde 0 (sin fijación) hasta 5 (panel totalmente incrustado), ya empleada en trabajos anteriores. Introduciendo en esa escala los valores intermedios que se indican a continuación, que también han sido empleados en las observaciones, es posible relacionarla con la de grado de eficiencia, utilizada en muchas publicaciones europeas y americanas:

<u>Escala utilizada</u>	<u>Grado de eficiencia</u>
(Grado de fijación)	(por ciento)
0 Nada (sin incrustación)	100
0-1	90
1 Muy poco	80
1-2	70
2 Poco	60
2-3	50
3 Regular	40
3-4	30
4 Mucho	20
4-5	10
5 Totalmente incrustado	0

Los valores obtenidos para las pinturas a base de colofonia se presentan en la tabla V, y los de las vinílicas en la tabla VI.

Para el juzgamiento de los resultados que exponemos debemos tener en cuenta el incremento observado en la fijación de ciertas especies incrustantes, todas ellas de gran resistencia a los tóxicos, durante el período 1968/69, en el puerto de Mar del Plata, Esta variable, de gran importancia en los estudios que se vienen realizando desde 1966, nunca puede ser prevista con exactitud al programar las experiencias del nuevo período. Sólo después de varios años de estudios podremos tener un panorama completo de la evolución de las comunidades incrustantes en nuestra zona.

Dos casos deben ser mencionados explícitamente. En primer término la presencia extraordinariamente abundante de Serpúlidos (Eupomatus sp., Hydroides norvegica, Mercierella enigmatica y Serpula vermicularis), que puede observarse en la fig. 3, correspondiente a un panel testigo

con 5 meses de inmersión. Estos organismos son muy resistentes a los tóxicos, y aún cuando mueran por acción de los mismos (mortalidad post-fijación) el tubo queda adherido fuertemente y facilita así el proceso de fijación de otras especies menos resistentes. Además se ha registrado la presencia de Polydora ciliata, Anélido que puede ser clasificado como organismo errante; se trata de un gusano de tubo blando, también resistente a los tóxicos, y que aún cuando no deteriora la película y se fija aisladamente sobre la superficie del panel, incide sobre la calificación final. Da lugar también a casos de epibiosis.

En segundo término se debe hacer notar un incremento en el período de fijación intensa de Balanus amphitrite y de Balanus trigonus, que se ha extendido a 7 meses, en lugar de los 5 registrados para el período 1966/67.

Lo expuesto precedentemente hay que relacionarlo con el gran número de muestras que cumple el ensayo de 1 año (21 a base de colofonia, 3 de la serie especial con óxido cuproso, y 18 vinílicas), lo que es índice del acierto en el ajuste de las formulaciones.

Vamos a examinar separadamente los resultados obtenidos para cada tipo de vehículo, y también de acuerdo con los diferentes tóxicos empleados.

1º) Pinturas oleoresinosas (a base de colofonia):

a) Pinturas formuladas con óxido cuproso como único tóxico

Ninguna de las pinturas identificadas con los números 301 a 306 cumple el año de ensayo en balsa en las condiciones exigidas por la especificación argentina (Norma IRAM 1 185, fijación máxima de 1). Este hecho, no concordante con lo observado en años anteriores, puede deberse tanto al aumento en la solubilidad del vehículo (relación colofonia/barniz llevada a 5,5/1 en esta serie de ensayos) como al incremento del fouling ya citado. La pintura 304, formulada con óxido cuproso-óxido de cinc, sin inerte, presenta un valor 1-2, y un film razonablemente limpio (70 % de eficiencia). El agregado de inerte reduce el poder anti-

TABLA V

PINTURAS A BASE DE COLOFONIA

GRADO DE FIJACION DE FOULING (observaciones bimestrales durante 1 año)

Pintura n°	Tóxico	Relación T/I	Grado de fijación (meses)						Cumple el ensayo	
			2	4	6	8	10	12		
301	Cu20	100/0			3	3			3	
302	Cu20	75/25	1-2		3	3			3	
303	Cu20	50/50	4		4-5	4-5			4-5	
304	Cu20-Zn0	100/0	0-1		1	1			1-2	
305	Cu20-Zn0	75/25	1-2		2-3	2-3			3	
306	Cu20-Zn0	50/50	1-2		2-3	3			3-4	
313	Cu20-R.Hg	100/0	0		0	0-1			0-1	si
314	Cu20-R.Hg	75/25	0-1		1-2	2			2	
315	Cu20-R.Hg	50/50	2		2-3	2-3			3	
316	Cu20-R.Hg-Zn0	100/0	0		0	0			0	si
317	Cu20-R.Hg-Zn0	75/25	0		1	1-2			2	
318	Cu20-R.Hg-Zn0	50/50	0-1		1-2	2			2-3	
319	Cu20-Hg0	100/0			4-5	4-5			5	
320	Cu20-Hg0	75/25	4-5		4-5	4-5			5	
321	Cu20-Hg0	50/50	4		4-5	4-5			5	
322	Cu20-Hg0-Zn0	100/0	2		2	2			2	
323	Cu20-Hg0-Zn0	75/25	2		2-3	2-3			2-3	
324	Cu20-Hg0-Zn0	50/50	2-3		3	3			3-4	
325	Cu20-Hg0	100/0	0		0-1	0-1			0-1	si
326	Cu20-Hg0	75/25	0		2	2-3			2-3	
327	Cu20-Hg0	50/50	1-2		3	3			4-5	
328	Cu20-Hg0-Zn0	100/0	0		0-1	0-1			0-1	si
329	Cu20-Hg0-Zn0	75/25	0		2	2			2	
330	Cu20-Hg0-Zn0	50/50	1-2		3	3			3	
331	Cu20-As04Hg3	100/0	0		0-1	0-1			1	si
332	Cu20-As04Hg3	75/25	0		0-1	1			1	si
333	Cu20-As04Hg3	50/50	0-1		1-2	1-2			2	

TABLA VI

PINTURAS VINILICAS: GRADO DE FIJACION DE FOULING (observaciones bimestrales durante 18 meses)

Pintura n°	Tóxicos	Grado de fijación (meses)										Cumple ensayo			
		2	4	6	8	10	12	14	16	18	12 m	18 m			
V-401	Cu ₂ O	0	0	0	0-1	0-1	0-1	0	0	0	0-1	-	-	sí	no
V-402	Cu ₂ O-HgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	1	sí	sí
V-403	Cu ₂ O-HgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	1	sí	sí
V-404	Cu ₂ O-HgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	1	sí	sí
V-405	Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	1	sí	sí
V-406	Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	sí	sí
V-407	Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	1	sí	sí
V-408	Cu ₂ O-As ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	1	sí	sí
V-409	Cu ₂ O-As ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1-2	sí	no
V-410	Cu ₂ O-As ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1-2	sí	no
V-411	Cu ₂ O-V.Schweinf.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	1	sí	sí
V-412	Cu ₂ O-V.Schweinf.	0	0	0	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	1	1	1	1	sí	sí
V-413	Cu ₂ O-V.Schweinf.	0	0-1	0-1	1	1	1	1	2	2	2	-	-	no	---
V-414	Cu ₂ O-V.Scheele	0	0	0	0	0-1	0-1	0-1	1	1	1	-	-	sí	---
V-415	Cu ₂ O-V.Scheele	0	0	0	0	0-1	0-1	0-1	1	1	1	1-2	3	sí	no
V-416	Cu ₂ O-V.Scheele	0	0	0	0	0	0	0-1	1	1	1	1-2	2	sí	no
V-417	Cu ₂ O-AsO ₃ Cu ₃	0	0	0	0	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	-	-	sí	---
V-418	Cu ₂ O-AsO ₃ Cu ₃	0	0	0	0	0-1	0-1	0-1	1	1	1	-	-	sí	---
V-419	Cu ₂ O-AsO ₃ Cu ₃	0	0	0	0	0-1	0-1	0-1	1	1	1	-	-	sí	---

TABLA VII

GRADO DE FIJACION DE FOULING: PINTURAS A BASE DE COLOFONIA, TOXICO OXIDO CUPROSO

(Serie adicional para estudio de la influencia de la solubilidad del vehiculo)

Pintura nº	Tóxico	Relación colofonia/ barniz	Grado de fijación (meses)							Cumple el ensayo	
			2	4	6	8	10	12			
373		1/1	1-2	2	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	no
374		2/1	0	0-1	1	1	1	1	1	1	si
375		3/1	0	0-1	1	1-2	2	2	2-3	2-3	no
376		4/1	0	0-1	1	1	1	1	1	1	si
377		5/1	0	0-1	0-1	0-1	1	1	1	1	si
378	Cu ₂ O	6/1	0	0-1	0-1	0-1	0-1	1-2	1-2	1-2	no
379		7/1	0	0-1	1	1-2	2	2	2	2	no
380		8/1	0	0-1	1	1-2	2	2	2	2	no
381		9/1	0-1	1	1	1-2	2-3	2-3	2-3	2-3	no
382		10/1	0-1	1	1	1-2	2	2	2	2	no

fouling.

La serie de formulaciones con Cu_2O donde la relación colofonia/barniz varía entre 1/1 y 10/1 nos muestra lo crítico de la variable solubilidad del vehículo cuando se emplea este único tóxico: las pinturas 374 (2/1), 376 (4/1) y 377 (5/1) cumplen el ensayo (todas con fijación 1) sin que haya una explicación lógica para la fijación 2-3 que se observa en la pintura 375 (3/1) (tabla VII). Resulta evidente, en consecuencia, que en estas pinturas, cuando la relación colofonia/barniz excede el valor 5/1, se produce un más rápido agotamiento del film. En la pintura 373 (relación 1/1) el tóxico queda bloqueado por insuficiente solubilidad del vehículo.

b) Pinturas a base de óxido cuproso y compuestos de mercurio

Se ha experimentado con óxido de mercurio y con oleato de mercurio (obtenido este último por reacción del óxido con ácido oleico, a temperaturas inferiores a 60°C). El oleato muestra un efecto de potenciación del poder tóxico mayor que el del óxido. Las muestras 313 y 316 (oleato) y 325 y 328 (óxido) contienen cantidades equivalentes de mercurio calculado como óxido (4,5 % sobre la pintura). Las formuladas con oleato muestran, al cabo del año, fijación 0-1 sin óxido de cinc y 0 con óxido de cinc; las de óxido de mercurio, 0-1 en ambos casos.

La mayor eficiencia del oleato como compuesto para vehiculizar el mercurio, está confirmada por el hecho de que la pintura 316 llega a 18 meses de inmersión con fijación 1, siendo ésta la única pintura oleoresinosa que cumple esta condición.

Resulta evidente que no tiene sentido incorporar cantidades grandes de óxido de mercurio como tal, primero por razones de costo, y segundo, porque el mismo no actúa o lo hace en mínima proporción. Además, como esta incorporación se realiza a expensas de una reducción en el contenido de óxido cuproso, el resultado es una disminución del poder antifouling de las muestras correspondientes.

En el caso del oleato de mercurio, como ya se indicó anteriormente, el agregado de esta sustancia está limitado, por cuanto se utiliza el radical ácido graso del oleato como plastificante. Un exceso de oleato podría traducirse en una solubilidad exagerada del film, reduciendo así su eficiencia. Este aspecto está siendo estudiado en experiencias en curso de realización.

El uso de inerte reduce también el poder tóxico de estas pinturas.

c) Pinturas a base de óxido cuproso y compuestos de arsénico y mercurio

En estas pinturas se ha observado una fijación ligeramente mayor que en las similares ensayadas en el período anterior, donde teníamos varias muestras sin fijación (2). Presumimos que en este caso, el factor determinante del fenómeno es el aumento de la relación colofonia/barniz, que fue llevado de 4,5/1 a 5,5/1. Esto estaría corroborado por el hecho de que en las pinturas 331, 332, 334, 337 y 338 (fijación 1), la misma se produce en bordes o en zonas aisladas, que corresponden a áreas donde a simple vista se observa que el film antifouling está agotado; la pintura anticorrosiva queda expuesta, permitiendo así que los organismos adhieran a la superficie. Las pinturas 340 y 341 tienen, respectivamente, fijación 0 y 0-1, corresponden a la serie con óxido de cinc y en ellas se ha reemplazado 10 % del óxido cuproso por arseniato.

El efecto de la influencia del agregado de inerte sobre la reducción de las propiedades antifouling es también claro en esta serie de muestras, aún cuando es necesario destacar el hecho de que también cumplen el ensayo tres de las formulaciones con relación tóxico/óxido férrico 75/25 (332, 338 y 341).

d) Pinturas a base de óxido cuproso y compuestos de arsénico y cobre

En el caso del Verde de Schweinfurt (acetoarsenito cúprico) utilizado como refuerzo de la acción del óxido cuproso, dos de las pinturas que contienen además óxido de

cinc proporcionan paneles sin fijación. En las muestras 346 y 354 tenemos fijación 1, y la 349 excede ligeramente dicho valor (1-2).

Las muestras 352, 353 y 354, con contenido creciente de inerte cumplen todas el ensayo; en los demás casos, siempre el mayor poder antifouling corresponde al mayor contenido de tóxico.

Para el verde de Scheele se observa una cierta irregularidad en los resultados obtenidos; tienen fijación 1 las muestras 358, 361, 364 y 366; la muestra 365, con fijación 3, tiene un contenido de tóxico intermedio entre las 364 y 366.

Con el arsenito cuproso cumplen el año de inmersión (con fijación 1) las pinturas con tóxico sólo. También en estas pinturas la fijación aumenta con el incremento de la cantidad de inerte.

2º) Pinturas vinílicas

De las 19 muestras estudiadas, 18 presentan valores de fijación entre 0 y 1; sólo una de las formulaciones, con verde de Schweinfurt, excede éste último valor.

La totalidad de las muestras donde se utiliza óxido de mercurio, arseniato mercurioso y anhídrido arsenioso, así como también una de las pinturas con verde de Schweinfurt, son más eficientes que la formulada sólo con óxido cuproso. Ninguna de ellas presenta fijación, mientras que la pintura V-401 (Cu_2O) cumplió el ciclo 1967/68 con fijación 0 y el actual con 0-1. Como en ambos casos se trata de la misma pintura, se deduce de ello que el incremento en la agresividad biológica del medio ha incidido sobre el resultado.

Se debe hacer notar además que 8 de las pinturas vinílicas (tabla VI) cumplen 18 meses de inmersión con fijación 1, y continúan en experimentación a fin de establecer su evolución futura.

Las pinturas restantes con verde de Schweinfurt, verde de Scheele o arsenito cuproso (muestras V-412, 414, 415, 416, 417, 418 y 419) tienen todas fijación 1. Como este fe-

nómeno se ha producido en el borde de los paneles, por deterioro del film anticorrosivo (el centro de las placas se presenta completamente limpio), será necesario esperar el resultado de nuevas experiencias antes de extraer conclusiones definitivas al respecto.

Del examen de los resultados expuestos precedentemente, surgiría como conclusión el hecho de que el comportamiento de las pinturas vinílicas es superior al de las pinturas oleoresinosas, ya que el 95 % de las muestras vinílicas satisfacen las exigencias de un ensayo de 12 meses de inmersión.

Sin embargo, si comparamos las pinturas vinílicas con las de colofonia que presentan mayor similitud de composición, es decir aquellas formuladas exclusivamente con pigmentos tóxicos, encontramos que 15 de las 22 pinturas examinadas (68 %) presentan al cabo del año fijación 0, 0-1 ó 1, y otras cuatro (18 %) lo exceden ligeramente (1-2 a 2). Con respecto a las tres muestras restantes, la pintura 301 contiene sólo óxido cuproso y la 319 óxido cuproso-óxido de mercurio (de ambas se discutió ya anteriormente el por qué de su comportamiento deficiente). Sólo la pintura 343, con verde de Schweinfurt, aparecería como de resultado anormal.

De esta manera hemos comparado pinturas vinílicas con 81,5 por ciento de tóxico sobre film seco con las de colofonia que contienen sólo 66 por ciento. Todas las restantes muestras, correspondientes a las relaciones tóxico inerte inerte 75/25 y 50/50, en peso, tienen un contenido de tóxico inferior al de las citadas.

De lo expuesto precedentemente podría concluirse que para un período de inmersión, en balsa, que no exceda los 12 meses, ambos tipos de pintura proporcionan resultados muy satisfactorios, y que los mismos pueden ser considerados como equivalentes.

Las inferencias entre ambos tipos aparecen claramente para períodos de inmersión mayores: luego de 18 meses, 8 de las muestras vinílicas no exceden el valor de

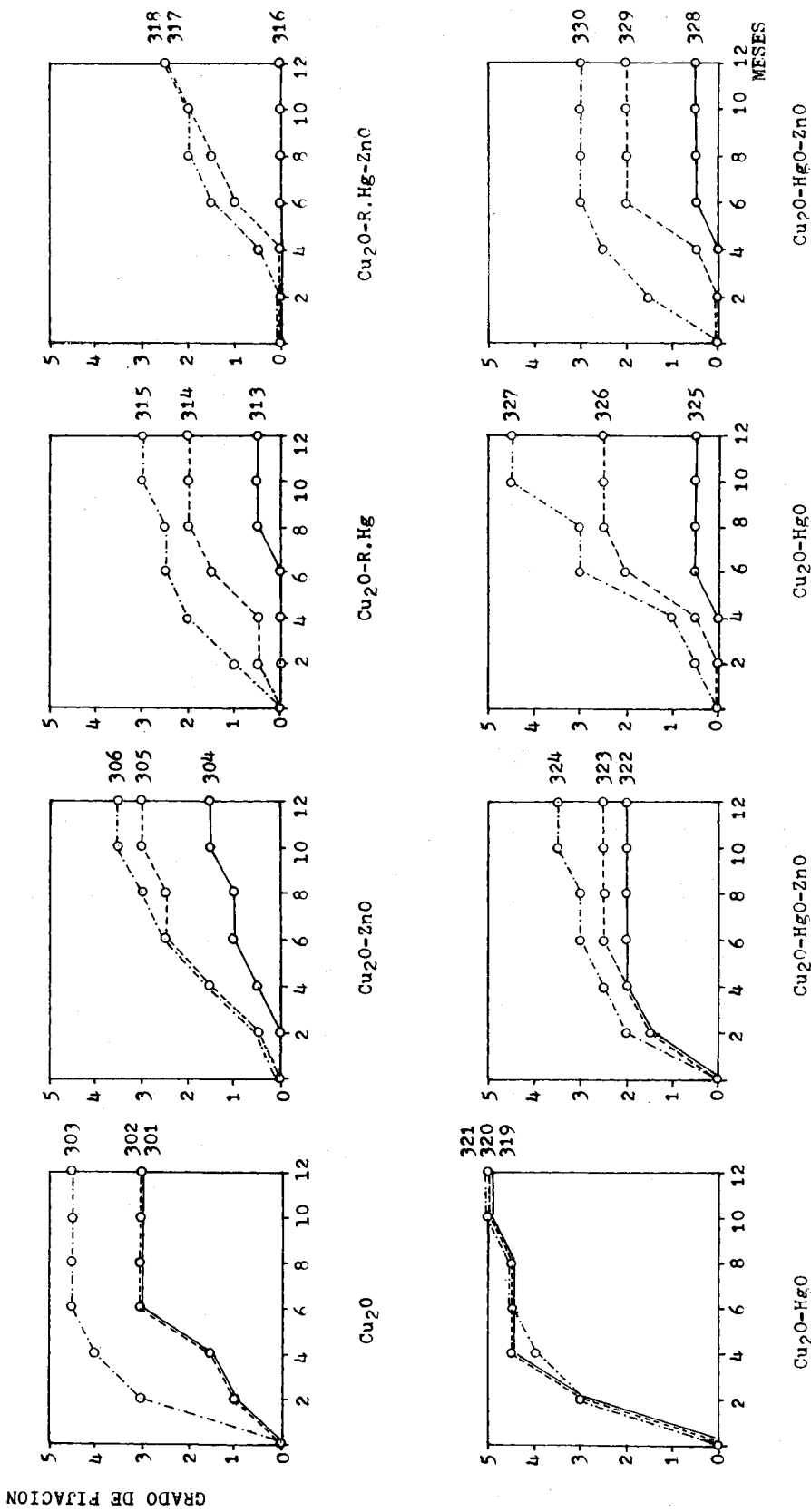


Figura 4

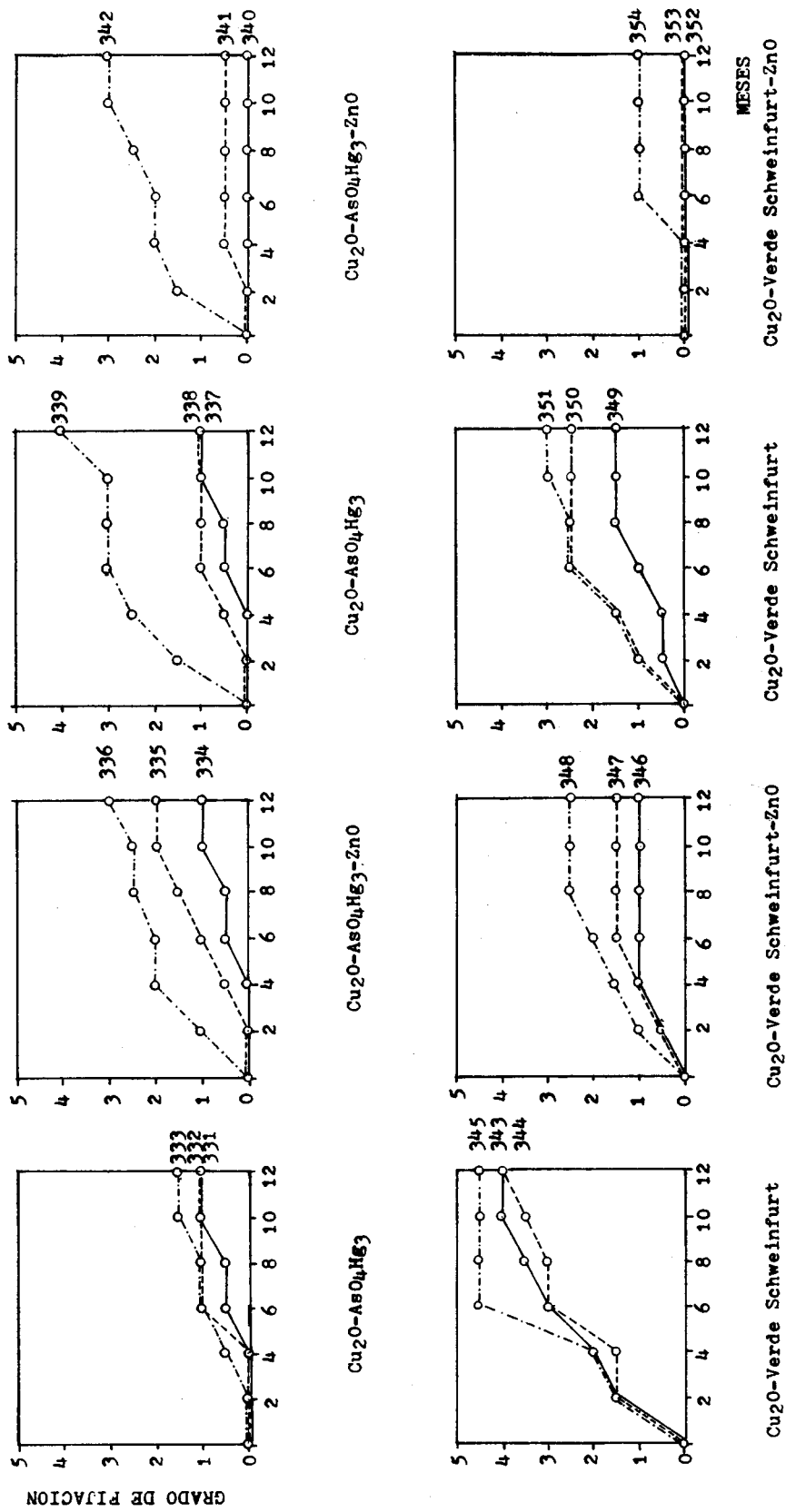
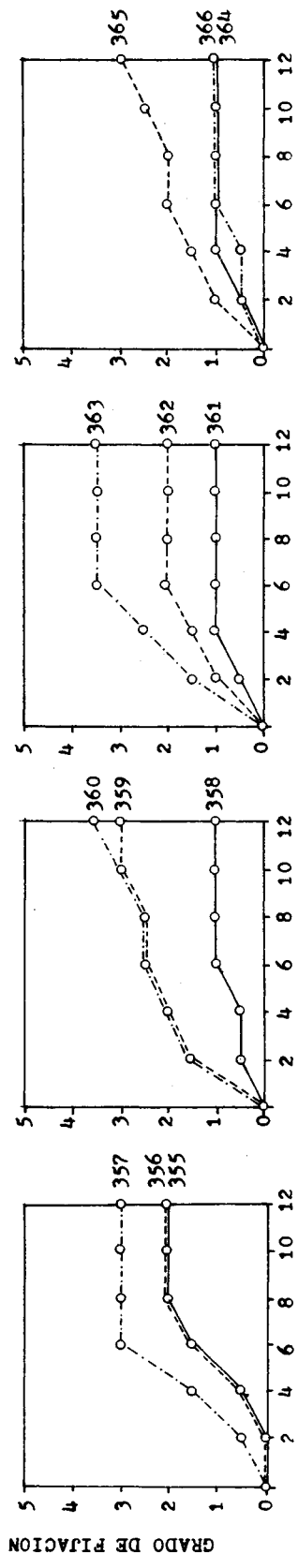
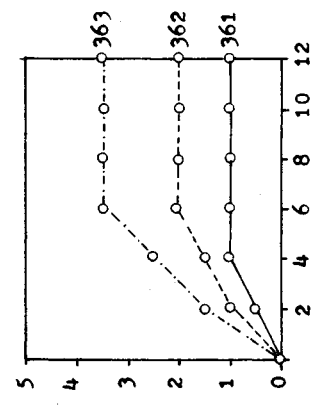


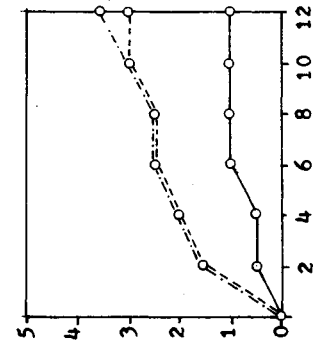
Figura 5



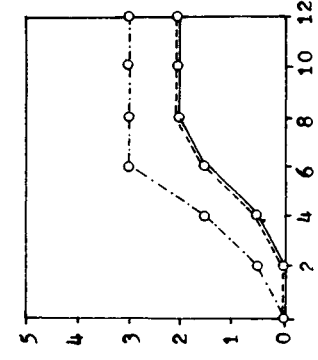
Cu₂O-Verde Scheele



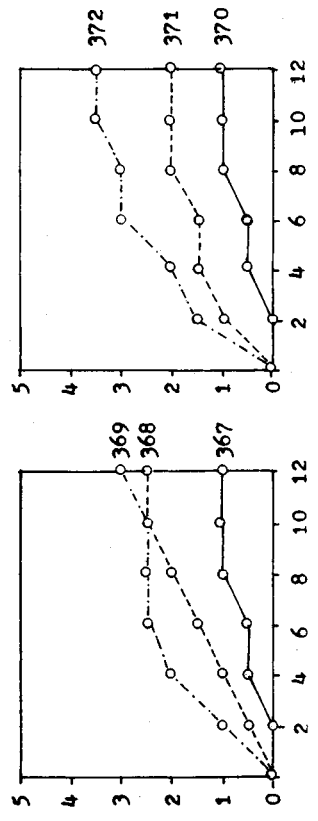
Cu₂O-Verde Scheele



Cu₂O-Verde Scheele



Cu₂O-Verde Scheele



MESES

Cu₂O-AsO₃Cu₃

Cu₂O-AsO₃Cu₃

Clave de las fig. 4, 5 y 6:

- T/I = 100/0
- - - T/I = 75/25
- · · T/I = 50/50

Figura 6

fijación 1, requisito que en ese lapso es cumplido sólo por una de las muestras a base de colofonia, la preparada con óxido cuproso-oleato de mercurio-óxido de cinc.

A los interrogantes planteados en nuestras publicaciones anteriores, en el sentido de si era más importante el tipo de tóxico utilizado o el adecuado funcionamiento del mecanismo de la puesta en solución del mismo, se puede responder categóricamente que este último aspecto es el fundamental, ya que incluso pinturas formuladas con óxido cuproso sólo muestran un grado de eficiencia de 80 (fijación 1), aún cuando el medio de ensayo es altamente agresivo.

La acción de refuerzo del mercurio, empleado como oleato o como arseniato mercurioso, es clara, y su empleo aconsejable por razones de seguridad, aún cuando el costo de la pintura se incrementa.

En cuanto al contenido total de tóxico del film, en las pinturas a base de colofonia/barniz, el mismo es también un factor importante a tener en cuenta, ya que prácticamente en todos los casos hay una menor fijación en las muestras sin inerte. El efecto de la reducción del poder tóxico por incorporación de cantidades crecientes de óxido férrico se cumple en 21 de las 22 ternas examinadas. (fig. 4, 5 y 6).

Dos casos, dentro de las pinturas a base de colofonia, confirman lo importante que es el ajuste exacto de la solubilidad del vehículo en función del tóxico utilizado. Las muestras con Cu_2O sólo, y con $Cu_2O-AsO_4Hg_3$ han tenido, en este período, en virtud de una mayor solubilidad del vehículo, un comportamiento ligeramente inferior al observado en ciclos anteriores.

CONCLUSIONES

1º) Las experiencias realizadas en el período 1968/69 en la balsa experimental de Mar del Plata (Argentina), han confirmado que luego de un año de inmersión en un medio donde la acción de organismos muy resistentes a los tóxicos se

prolonga de 6 a 8 meses (Enteromorpha intestinalis, Tubularia crocea, Bugula sp., diferentes especies de Serpúlidos, Balanus amphitrite y Balanus trigonus), pueden lograrse resultados equivalentes tanto con vehículos oleoresinosos como vinílicos. Las mejores pinturas de ambos tipos presentan fijación 0, 0-1 y 1 en dicho lapso.

2°) Cuando el tiempo de inmersión se prolonga (18 meses) se observa mayor eficiencia en las pinturas vinílicas.

3°) La solubilidad del vehículo, que es lo que permite la puesta en libertad del tóxico, es la variable fundamental que regula el funcionamiento de las pinturas anti-incrustantes. En los tres ciclos experimentales cumplidos (1966/67, 1967/68 y 1968/69) se han logrado resultados satisfactorios tanto con óxido cuproso como único pigmento, como con mezclas del mismo con óxido de mercurio, oleato de mercurio, arseniato mercurioso, verde de Schweinfurt, verde de Scheele o arsenito cuproso. Además la combinación óxido cuproso-anhídrido arsenioso resulta eficaz en pinturas vinílicas. Los resultados obtenidos en los diferentes ciclos no son estrictamente comparables entre sí debido a las modificaciones introducidas en los vehículos de las pinturas y a las variaciones observadas en las características biológicas del medio, pero sí son índice del poder tóxico de las pigmentaciones ensayadas en cada oportunidad.

4°) Resulta evidente que de los tóxicos de refuerzo utilizados en las pinturas de colofonia, se destacan el oleato de mercurio y el arseniato mercurioso. Con el empleo de los mismos ha quedado demostrado que aumenta el margen de seguridad de las pinturas a base de óxido cuproso, aún frente a modificaciones de las características biológicas de la zona de experimentación.

5°) Se ha confirmado que prácticamente en todos los casos el aumento del contenido de inerte (disminución del contenido de tóxico en el film seco), reduce el poder anti-fouling de las pinturas de tipo oleoresinoso (vehículo a base de colofonia/barniz).

BIBLIOGRAFIA

- (1) Rascio V. y Caprari J. J.- Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. I. Influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo. *Industria y Química*, 1968, 26, (3), 170/77; *Peintures, Pigments, Vernis*, 1969, 45, (2), 102/113.
- (2) Rascio V., Caprari J. J. y Bastida R.- Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. II. Influencia del contenido de tóxico. *Industria y Química*, 1969, 27, (4), 155/58; *Peintures, Pigments, Vernis*, 1969, 45, (11), 724/35.
- (3) Rascio V.- El problema de la corrosión submarina y de las incrustaciones biológicas (fouling) en carenas de barcos, *Navitecnia*, 1967, 21, (2), 281/88.
- (4) Bastida R.- Las condiciones ambientales del mar y su influencia sobre las incrustaciones biológicas. *Navitecnia*, 1967, 21, (3), 302/7.
- (5) Bastida R.- Principales organismos que constituyen las incrustaciones biológicas. *Navitecnia*, 1967, 21, (4), 353/60, y (5), 398/406.
- (6) Rascio V.- Pinturas antifouling. *Navitecnia*, 1968, 22, (4), 120/24, y (5), 145/50.
- (7) Bastida R.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67, 1a. parte, Fijación sobre paneles mensuales. LEMIT, Serie II (pre-print), 1968.
- (8) Bastida R.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. 2a. parte. Fijación sobre paneles acumulativos. LEMIT, 4-1969, Serie II, nº 144.
- (9) Bastida R.- Examen comparativo de los períodos de fijación de fouling en el puerto de Mar del Plata,

1966/1969. En preparación.

- (10) Harris J. E.- Report on antifouling research, 1942/44.
The Journal of the Iron and Steel Institute, 154,
297P/334P, 1947.

Nota.- Este trabajo fue realizado con un subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la R. Argentina.

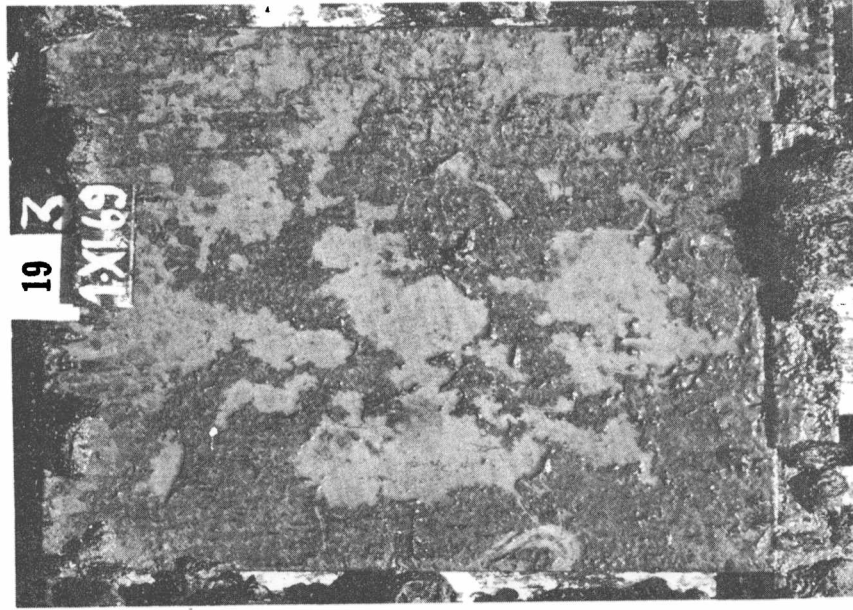


Fig. 7.- Pintura 313: óxido cuproso y oleato de mercurio, vehículo colofonia. Fijación 0-1 (1 año)



Fig. 8.- Pintura 315: óxido cuproso, oleato de mercurio y óxido de cinc, vehículo colofonia Fijación 0 (1 año)

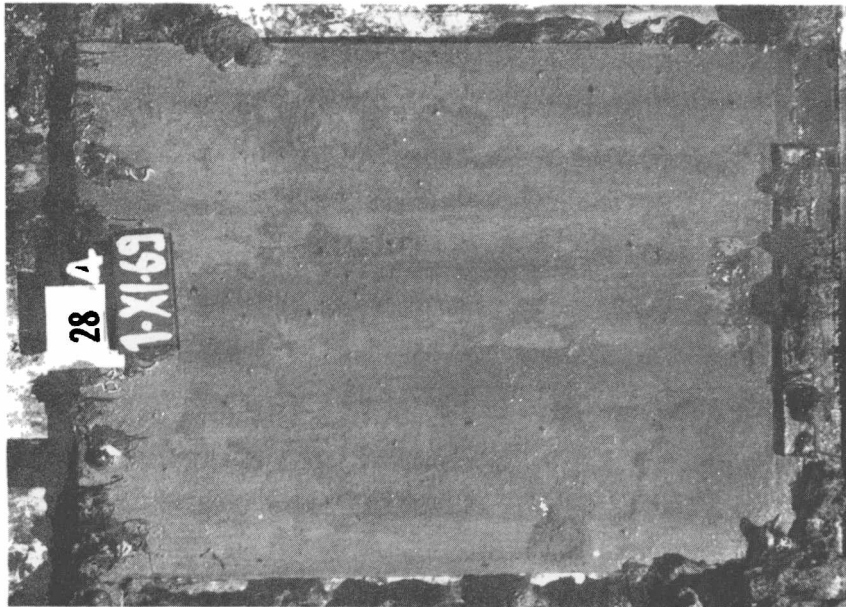


Fig. 9.- Pintura 340: óxido cuproso y arseniato mercurioso, vehículo colofonia. Fijación 0 (1 año)

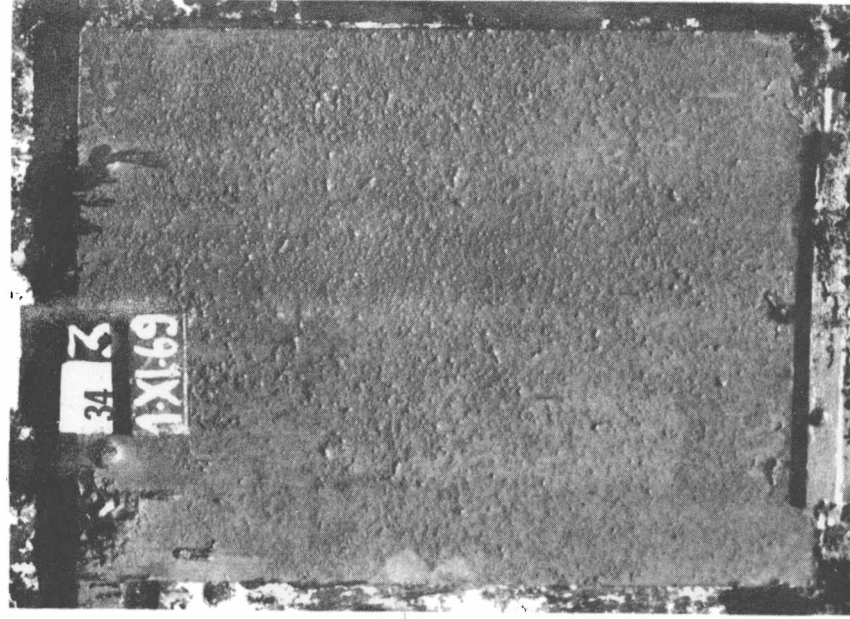


Fig. 10.- Pintura 352: óxido cuproso, verde de Schweinfurt y óxido de cinc, vehículo colofonia. Fijación 0 (1 año)

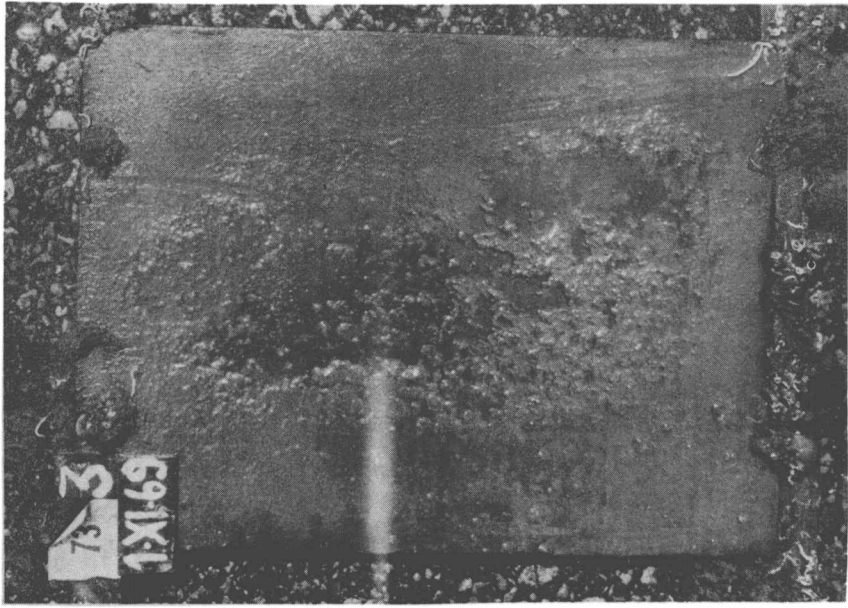


Fig. 11.- Pintura V-401: óxido cuproso, vehículo vinílico. Fijación 0 (1 año)

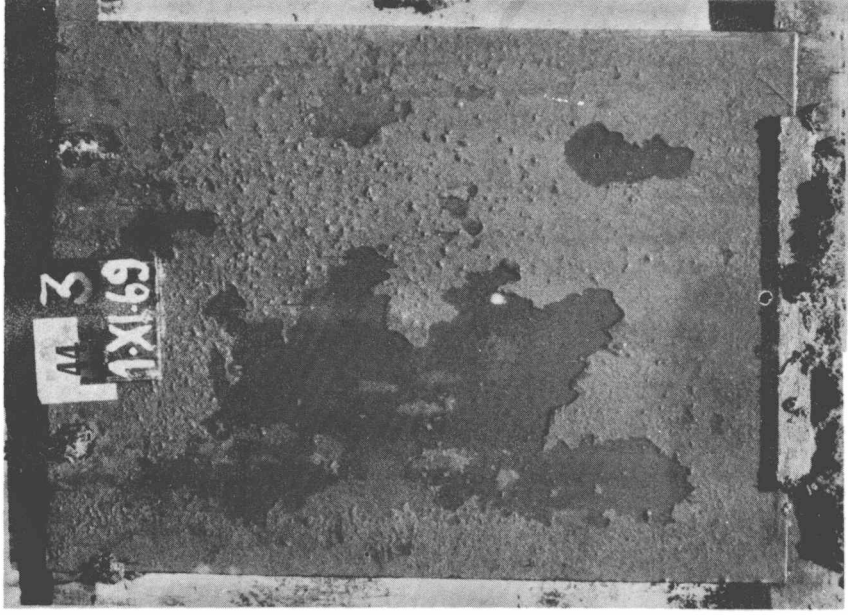


Fig. 12.- Pintura V-405: óxido cuproso y arseniato mercurioso, vehículo vinílico. Fijación 0 (1 año)

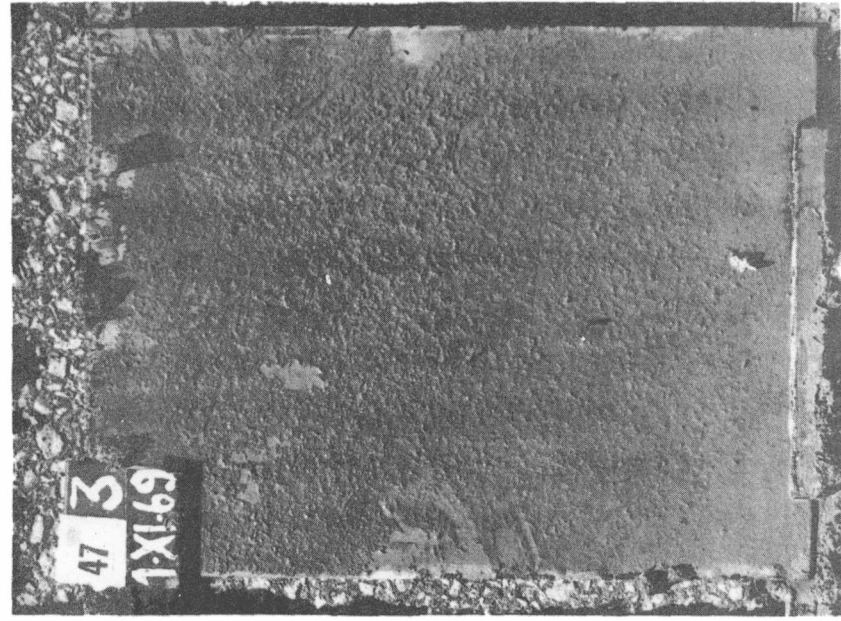


Fig. 13.- Pintura V-408: óxido cuproso y anhídrido arsenioso, vehículo vinílico. Fijación 0 (1 año)



Fig. 14.- Pintura V-411: óxido cuproso y verde de Schweinfurt, vehículo vinílico. Fijación 0 (1 año)