

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

II. Influencia del contenido de tóxico

Dr. Vicente J.D. Rascio, Ing.Quím. Juan J. Caprari
y Sr. Ricardo Bastida

LA PLATA
República Argentina

- 1969 -

RESUMEN

Se ha continuado con el estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes en las condiciones ambientales del puerto de Mar del Plata (Argentina).

Se realizaron experiencias en balsa, en las cuáles se determinó que en las pinturas a base de colofonia, la incorporación de cantidades crecientes de óxido férrico al pigmento, tiene influencia sobre el poder antifouling, el cuál se reduce a medida que aumenta la proporción de inerte. En pinturas vinílicas el estudio de esta variable ha dado resultados contradictorios.

Se proporciona información sobre formulaciones oleoresinosas y vinílicas a base de diferentes tóxicos, que previenen totalmente la fijación de fouling durante un año en el medio marino citado.

SUMMARY

This is the second part of an extensive study on antifouling paints' behaviour under the hydrological and biological conditions of the port of Mar del Plata (Argentina).

Raft trials results have showed that the antifouling power was reduced when increasing amounts of ferric oxide were added to the pigment of a rosin antifouling paint. On the other hand, this variable gave contradictory results in vinyl paint formulations.

The paper also provide information about oleoresinous and vinyl formulations with different toxics which fully prevent fouling grow during one year under the conditions described.

RÉSUMÉ

On a continué avec l'étude du comportement des peintures antisalissures dans les conditions naturelles du port de Mar del Plata (Argentine).

On a effectué des expériences en radeau, dans lesquelles il a été établi que l'accroissement de la quantité de matières de charge (oxyde de fer rouge) dans le pigment des peintures à la colophane, réduit son pouvoir antisalissure. Dans les peintures vinyliques on a obtenu des résultats contradictoires dans l'étude de cette variable.

Nous donnons un rapport sur les formules à base de colophane et vinyliques, avec des différents toxiques, capables de prévenir complètement la fixation de salissures pendant une année dans le port indiqué ci-dessus.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS
PINTURAS ANTIINCRUSTANTES*

II. Influencia del contenido de tóxico

Dr. Vicente J.D. Rascio**, Ing. Quím. Juan J. Caprari
y Sr. Ricardo Bastida

INTRODUCCION

El presente trabajo es la continuación de los realizados anteriormente en relación con el comportamiento de pinturas anti-incrustantes en ensayos en balsa (1, 2). El objetivo fundamental de estos estudios es el de establecer la influencia de las diferentes variables de composición sobre el poder antifouling de las pinturas para carena.

Los problemas creados por las incrustaciones biológicas al fijarse y desarrollarse sobre las carenas de las embarcaciones, han sido ya exhaustivamente analizados (3), por lo que sólo los mencionaremos brevemente. En primer término ocasionan un aumento de la fricción del casco contra el agua, lo que se traduce en disminución de velocidad o en incremento de consumo de combustible. En segundo lugar, los organismos adheridos deterioran el revestimiento protector, favoreciendo así los procesos de cavitación y de destrucción del metal.

Casi todas las investigaciones de biología aplicada tienden básicamente hacia el mejor aprovechamiento de los recursos vivos de la naturaleza y a evitar que la actividad humana tienda a modificar perjudicialmente los ambientes naturales. Sin embargo, en lo que respecta a las incrustaciones biológicas o fouling del medio marino, o a los organismos perforantes, el problema es completamente inverso en cuanto a su finalidad primordial: se trata de eliminar, o de evitar que muchos organismos, debido a su potencial de desarrollo y de colonización de sustratos, actúen perjudicialmente sobre los objetos sumergidos en el mar por el hombre. Incluso pueden llegar a ostaculizar el normal desarrollo de otras especies de invertebrados que tienen importancia económica, y que

* Trabajo realizado con subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Se han presentado comunicaciones al IV Congreso Latinoamericano de Zoología (Caracas, Venezuela, noviembre de 1968) y al X Congreso Latinoamericano de Química (San José, Costa Rica, febrero de 1969).

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

han sido objeto de cultivos especiales, como aquellos característicos de moluscos y crustáceos.

Cuando se trata de promover o de detener el desarrollo de una especie determinada, se requiere básicamente el conocimiento de su ciclo biológico y de la ecología de las comunidades que ella integra. Dado que las comunidades incrustantes están constituidas por un elevado número de especies, animales y vegetales, nuestros estudios han sido encarados por un equipo de químicos y biólogos, consustanciados con los propósitos perseguidos e interesados en encontrar solución a tan importante problema.

Las costas de Latinoamérica constituyen un claro muy importante dentro del conocimiento de las incrustaciones biológicas y de los sistemas que se utilizan para combatirlas. Es por ello que la Argentina, por intermedio del LEMIT y del Instituto de Biología Marina, y con el apoyo económico del CNICT se ha decidido a estudiar el problema, habiéndose planificado las investigaciones para varios años, buscando obtener resultados aplicables a las necesidades del país pero que pueden hacerse extensivos a otras regiones próximas.

Es de esperar que en el futuro se desarrollen en Latinoamérica numerosas áreas de estudio, para poder así encarar investigaciones integrales y coordinadas, de acuerdo con las exigencias del problema.

Ya hemos establecido que las pinturas antifouling presentan características muy particulares, y que por su modo de acción se diferencian totalmente de los demás tipos comerciales. La película de éstas pinturas, en contacto con el agua de mar, modifica permanentemente sus características, poniendo en libertad el o los tóxicos empleados en su elaboración. Mediante esta acción protegen la parte sumergida del casco, siendo necesario que durante toda la vida útil de las pinturas se produzca una pérdida de tóxico por unidad de superficie que sea constante y que esté por encima de un cierto nivel mínimo crítico. En esas condiciones prevendrán el fouling en el momento en que el mismo esté presente, esto es cuando el barco está anclado en el puerto. Las pinturas antifouling tienen el inconveniente de que la mayor parte de su veneno se pierde durante la navegación del buque, lo que reduce el tiempo de acción de las mismas.

El tóxico liberado actúa frente a los organismos que se aproximan o que entran en contacto con la superficie pintada. Según Wisely (4), el organismo podría ser repelido, podría sufrir alteraciones orgánicas importantes antes de fijarse firmemente, o podría fijarse, comenzar su metamorfosis en adulto y morir en alguna etapa de este proceso. Los tres efectos citados han sido denominados por dicho investigador como repelencia, mortalidad pre-fijación y mortalidad post-fijación, respectivamente.

La puesta en libertad del tóxico está asegurada, en primer término, por el hecho de que el mismo es ligeramente soluble en el agua de mar, lo que permite que se forme sobre la superficie pintada una delgada película líquida, con alta concentración de tóxico. Los venenos se separan de la capa laminar por difusión o por turbulencia, pero el mecanismo de puesta en solución no se interrumpe, por cuanto el tóxico de reserva existente en el film se disuelve a su vez, manteniendo la concentración del mismo en la capa laminar. Para que una pintura sea eficaz, esta solubilización debe continuar sin interrupción en cualquier condición de servicio.

Es por ello que, como complemento de lo anterior, algunas pinturas antifouling se preparan de tal manera que el vehículo se solubiliza también por acción del agua de mar. Tal es el caso de las formulaciones estudiadas en este trabajo. Esta función la cumple una resina ácida, la colofonia, que es el componente soluble de dicho vehículo. Su solubilidad se regula incorporando al mismo otros componentes no solubles (barnices fenólicos, resinas vinílicas, etc.).

Como consecuencia del citado mecanismo de acción, el espesor de la película de pintura en contacto con el agua de mar, disminuirá con el tiempo. La durabilidad de una pintura eficiente dependerá entonces no sólo de su composición, sino también del espesor con que ha sido aplicada, lo que hace necesario controlar esta variable.

Otros factores, tales como los productos de reacción insolubles que se forman entre el tóxico o el vehículo y el agua de mar, o el velo de Bacterias, Diatomeas y Protozoos que se deposita sobre la película de pintura (1, 2), puede afectar también la acción de la misma. Además se deben tener en cuenta otras variables en relación con el medio marino (salinidad, pH, temperatura, contenido de oxígeno del agua de mar, etc.), así como el movimiento del agua sobre el film de pintura, que también influye sobre el funcionamiento del mismo.

Nuestros estudios han sido realizados, como ya se ha explicado en otras publicaciones anteriores (5, 6), en un ambiente portuario, ya que es en los puertos donde se registran las incrustaciones con mayor intensidad. Esto se debe a la escasa turbulencia del agua, y al hecho de que las embarcaciones permanecen sin efectuar movimientos, lo que favorece la fijación de las larvas de la mayor parte de las especies incrustantes. Además, la contaminación del agua, dentro de ciertos límites, convierte a dichos ambientes en zonas de gran productividad, contribuyendo de esa manera a incrementar la biomasa bentónica.

La elección del puerto de Mar del Plata para la realización de estos estudios se debe al hecho de que se hallan representadas en el mismo las especies más importantes de organismos de fouling, abarcando el período de fijación de muchas de ellas aproximadamente nueve meses del año. Además se trata de uno de los puertos de mar importantes de la Argentina, tanto por su tráfico naviero, como por la existencia de una base naval de la Marina de Guerra y por el hecho de que en él se asienta la mayor parte de la flota pesquera.

ESPECIES INCRUSTANTES (FOULING) REGISTRADAS.

Los estudios biológicos se efectuaron obteniendo muestras de organismos incrustantes, cuya fijación se realizó sobre paneles no tóxicos (acrílico arenado). Se utilizaron dos series de paneles: mensuales y acumulativos. Los paneles mensuales contenían los organismos fijados durante dicho período, y su estudio permitió tener una clara idea sobre los ciclos estacionales de fijación de las diversas especies. Los paneles acumulativos aportaron información sobre la evolución de las comunidades, es decir su sucesión, su interacción, su desarrollo, etc. (fig. 5) desde la iniciación de la experiencia hasta el momento en que se efectuó la toma de muestra.

En las fig. 1 a 4 se ha graficado la fijación de las diferentes especies sobre los paneles mensuales en cuatro niveles, desde la superficie hasta 2,10 m de profundidad. Los ensayos sobre las pinturas se efectuaron en los niveles B (0,50 a 0,90 m), C (1,10 a 1,50 m) y D (1,70 a 2,10 m). Puede observarse que, con excepción de las Algas (Enteromorpha intestinalis, Ulva lactuca, Polysiphonia sp. y Ceramium sp.), para los restantes organismos no hay diferencias significativas en la fijación a las diferentes profundidades citadas.

Los organismos más importantes registrados en el puerto de Mar del Plata sobre los paneles mensuales y acumulativos (6, 7) son los siguientes:

ALGAS

Diatomeas: Amphora sp., Cocconeis sp., Grammatophora spp., Licmophora lyngbyei fa. elongata, Licmophora lyngbyei fa. abreviata, Licmophora lyngbyei fa. minor, Navicula spp., Nitzschia closterium, Nitzschia longissima, Pinnularia sp., Plagiogramma sp., Thalassiothrix nitzschioides, Pleurosigma sp., Synedra affinis, Coscinodiscus sp., Melosira sulcata.

Cianofitas: Phormidium corium, Lyngbia lutea y Microcoleus tenerrinus.

Clorofitas: Cladophora sp., Enteromorpha intestinalis,
Ulva lactuca y Bryopsis plumosa.

Feofitas: Petalonia fascia y Ectocarpus confervoides.

Rodofitas: Bangia sp., Polysiphonia sp., Ceramium sp.,
porphira umbilicalis.

PROTOZOOS

Peridinium sp., Amoeba sp., Zoothamnium sp., Vorticella
sp., Euplotes sp., Frontonia sp., Trachelonema sp.,
Lacrymaria sp. y Mesodinium sp.

CELEENTERADOS

Tubularia crocea, Gonothyraea inornata, Obelia angulo-
sa y Actinaria.

NEMERTINOS

ROTIFEROS

NEMATODES

BRIOZOOS

Bugula sp., Bowerbankia gracilis, Membranipora sp.

MOLUSCOS

Pyrene paessleri, Eubranchus sp., Siphonaria lessoni,
Buccinanops sp., Saxicava sólida, Brachyodontes rodri-
guezi y Mytilus platensis.

ANELIDOS

Eupomatus sp., Hydroides norvegica, Mercierella enig-
matica, Serpula vermicularis, Polydora ciliata, Syllis
robertianae, Dorvillea sp., Thelepus sp., Halosydnella
australis y Cirratulus cirratus.

PIGNOGONIDA

Anoplodactylus sp.

CRUSTACEOS

Copépodos: Tisbe cf. furcata, Harpacticus sp.

Anfípodos: Caprella dilatata, Corophium sp.

Isópodos; Sphaeroma sp., Idothea baltica.

Cirripedios: Balanus amphitrite, Balanus trigonus y
Balanus sp.

Decápodos: Pachycheles haigae, Pelia rotunda, Pilum-
noides hassleri, Plathyxantus crenulatus, Cyrtograp-
sus angulatus y Cyrtograpsus altimanus.

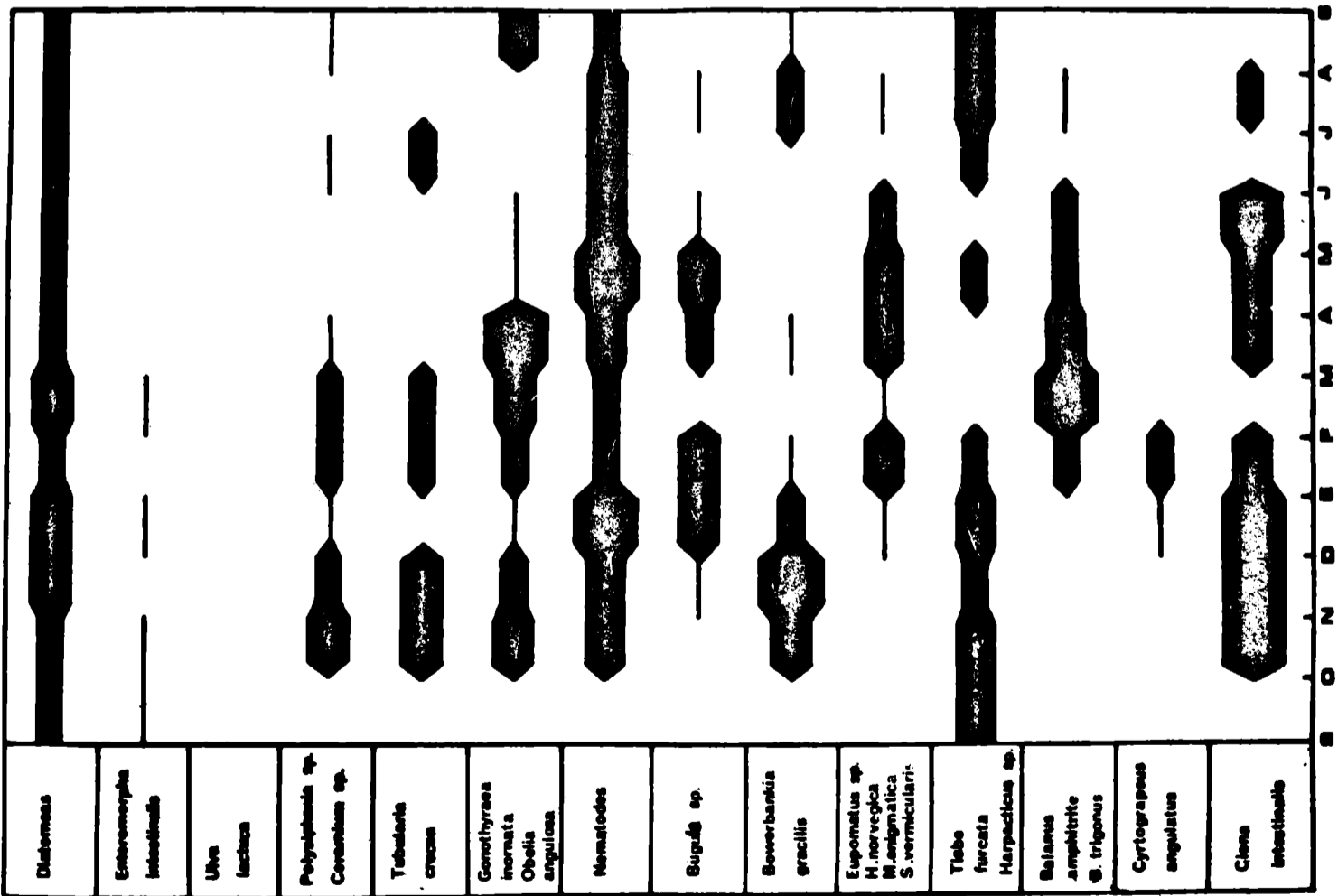


Fig. 3.- Nivel C, entre 1,10 y 1,50 m

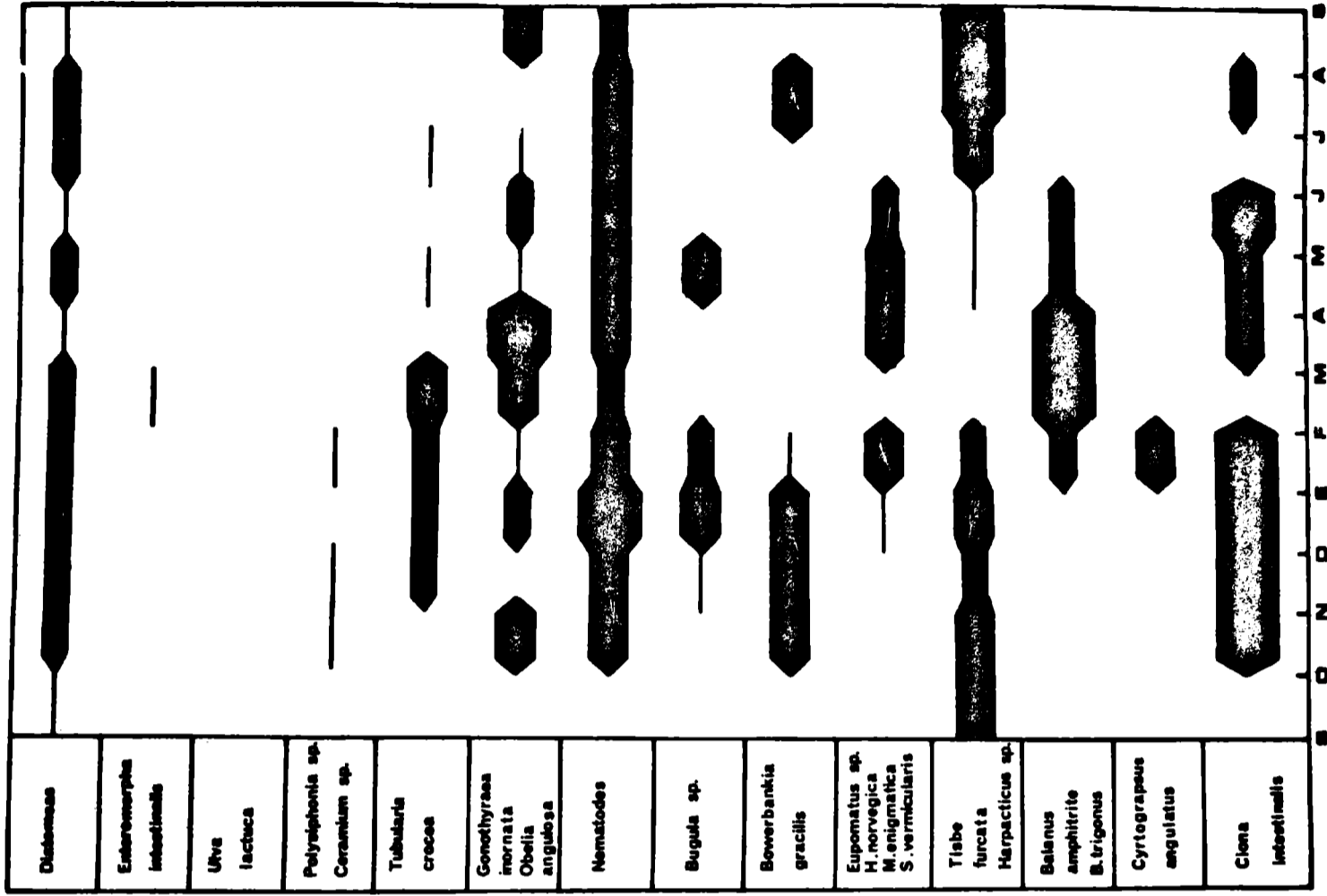


Fig. 4.- Nivel D, entre 1,70 y 2,10 m

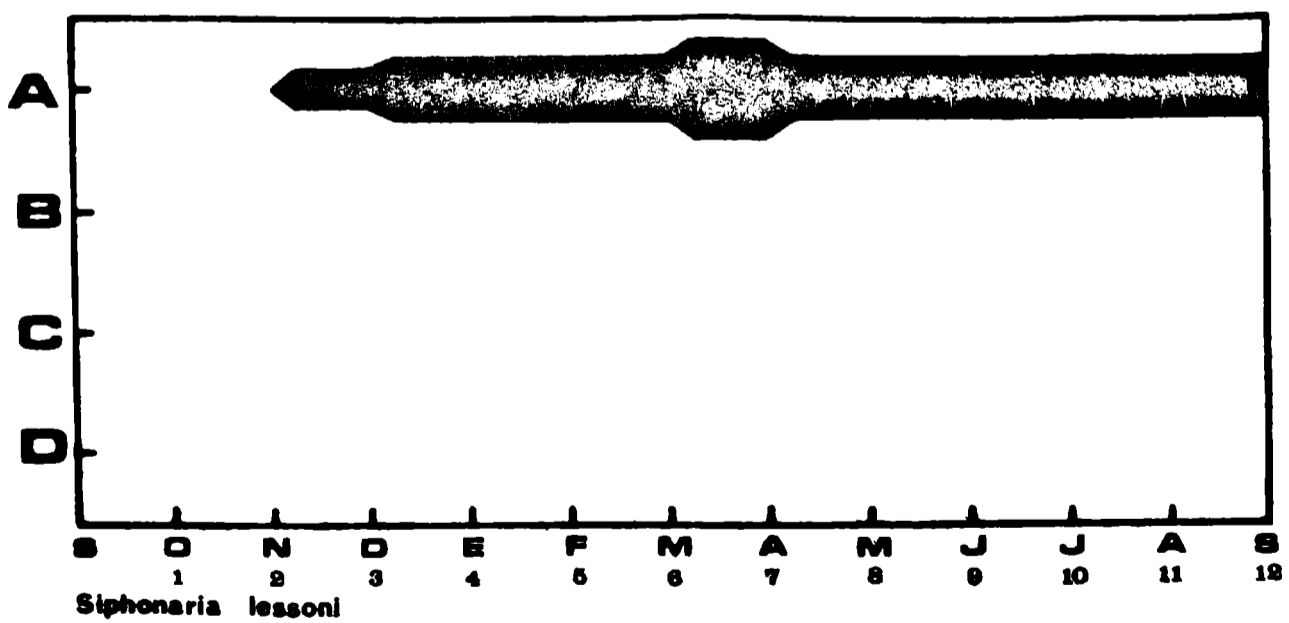
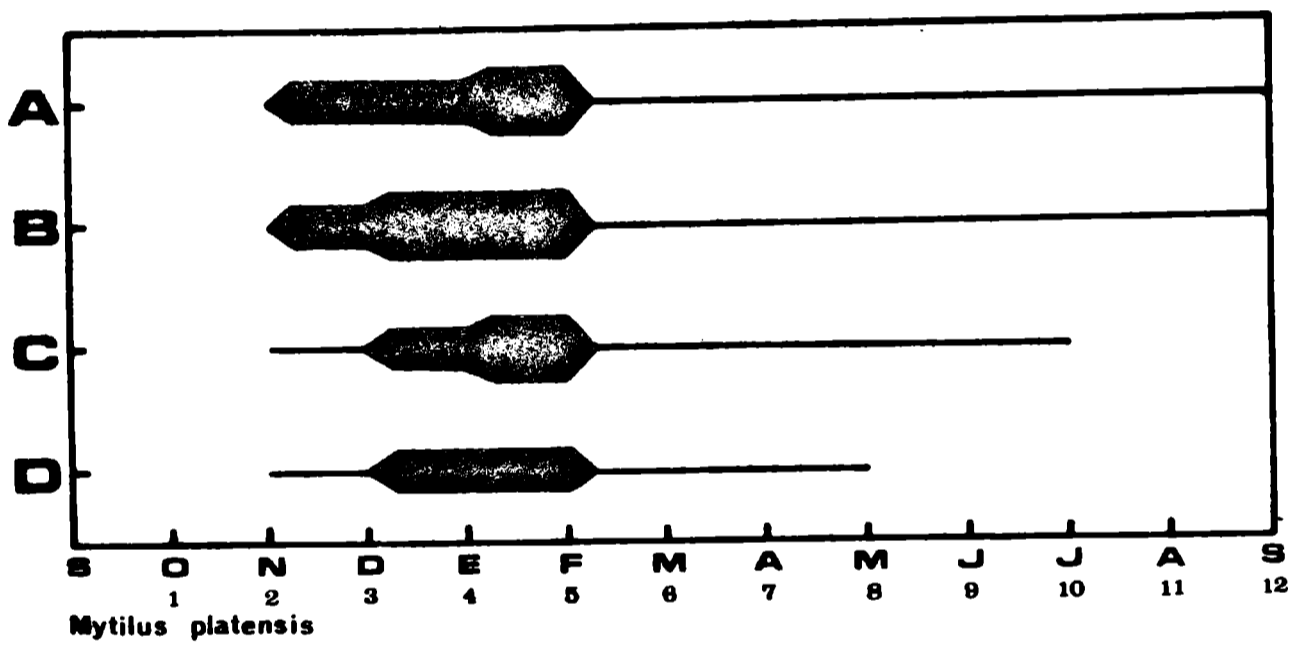
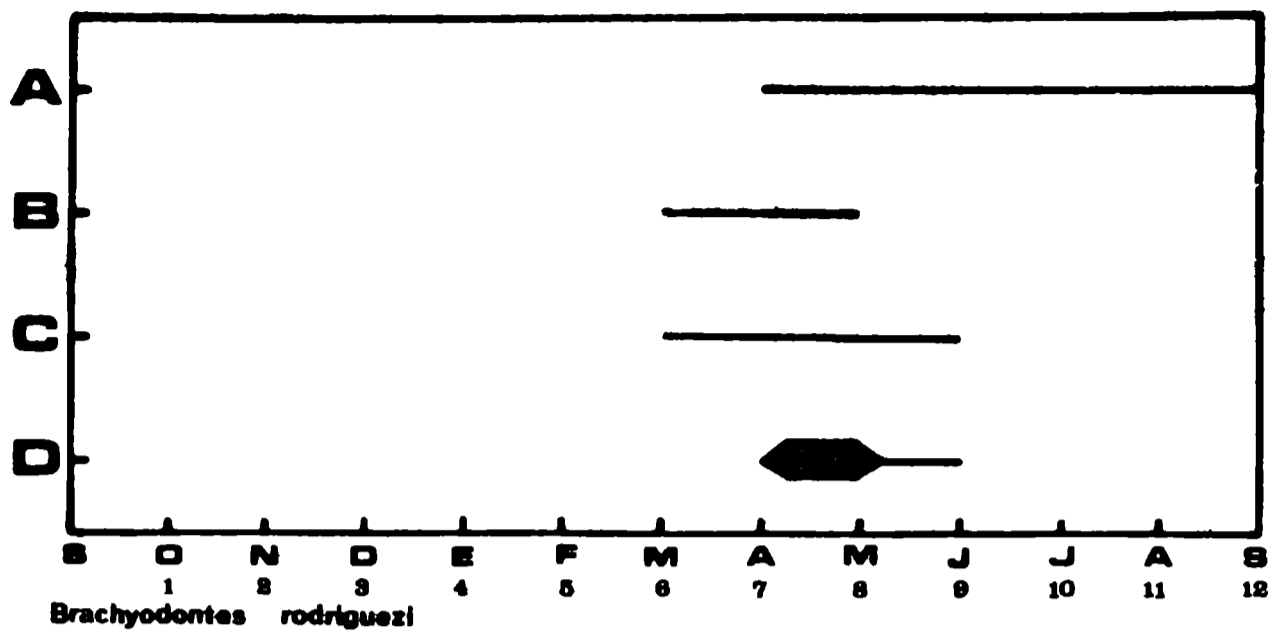


Fig. 5.- Fijación y evolución de tres especies típicas de los paneles acumulativos

TUNICADOS

Ciona intestinalis, Molgula robusta, Molgula manhattanensis y Molgula occidentalis.

Como resultado de las observaciones realizadas, se llega a la conclusión de que el factor ecológico principal que regula el fouling en el puerto de Mar del Plata, al igual que en casi todas las zonas templadas, es la temperatura. Las temperaturas elevadas están directamente vinculadas con la fijación intensa, mientras que los meses fríos condicionan una fijación débil (6). Por otra parte hemos notado que las variaciones de temperatura entre dos años sucesivos ha modificado sensiblemente los ciclos de fijación de muchas especies. Durante el ciclo 1967/68 se prolongó el período de fijación intensa debido a que la temperatura del mar se mantuvo a niveles elevados durante algunos meses de otoño e invierno. El mejor comportamiento de muchas pinturas, asociado al conocimiento de este hecho, permite valorar el aumento que se ha logrado en el poder antiincrustante de muchas de las formulaciones como consecuencia del ajuste de las composiciones.

En nuestra zona de estudios, la salinidad no es un factor limitante, ya que no experimenta variaciones significativas (6). Contrariamente a esto, en muchos puertos del mundo la salinidad controla marcadamente los ciclos de fijación debido a sus grandes variaciones anuales, por la conexión de dichos puertos con sistemas fluviales.

En el análisis cuantitativo general de las muestras obtenidas, se empleó una escala de abundancia relativa que incluye los siguientes grados: abundante (A), frecuente (F), escasa (E) y rara (R). Dicha escala está representada en los gráficos (fig. 1 a 5) mediante trazos de distinto grosor, correspondiendo el más grueso a la fijación abundante y el más fino a raro. Si bien este método es rudimentario en las investigaciones del bentos, su uso está muy generalizado entre los especialistas que trabajan en fouling, por la extraordinaria densidad y diversidad de las muestras biológicas. Para nuestras estimaciones hemos utilizado también el material fotográfico obtenido en oportunidad de cada observación mensual, el cuál ha sido analizado detalladamente, lo que facilita las estimaciones cuantitativas.

La colonización de los sustratos limpios se produce con cierta uniformidad. Las bacterias son los primeros colonizadores, y se fijan inmediatamente de sumergir dicho sustrato, llegando a concentraciones muy altas, del orden de 10^7 individuos por centímetro cuadrado. Estos valores pueden ser mucho más elevados en ambientes con mayor contaminación. Le suceden por una parte las Diatomeas, que por lo general logran fijarse luego de las 48 horas, alcanzando concentraciones de 10^4 individuos por centímetro cuadrado a los 10 días de iniciada la colonización. Esto último co-

responde a los niveles superiores bien iluminados, reduciéndose la densidad a medida que aumenta la profundidad.

Los protozoos adquieren su mayor desarrollo algunos días después, llegando a los 20 días de la inmersión a alcanzar una densidad de 10^3 individuos por centímetro cuadrado para los Ciliados. En esta etapa suelen comenzar a colonizar el sustrato las Algas superiores. Todos los grupos citados, en conjunto, constituyen el llamado "slime film" o película inicial, que no es otra cosa que un velo gelatinoso de espesor variable y coloración oscura, que cubre en pocos días los sustratos sumergidos.

El film inicial juega un rol fundamental en la fijación de otras especies. Sin él les resultaría imposible prosperar, ya que el mismo produce no sólo una modificación favorable en las características del soporte, sino que muchas veces actúa como sustrato trófico, de acción fundamental para las especies que se suceden en la colonización. Esta película brinda las condiciones necesarias para la adhesión y encierra un alto valor alimenticio para muchas especies, no sólo por los organismos que la constituyen sino también por el alto porcentaje de detrito orgánico que es capaz de retener.

Otras especies que integran estas comunidades necesitan para su desarrollo no sólo la película inicial, sino también la presencia de formas mayores, constituyendo así asociaciones con cierto grado de evolución. De ahí que hayamos registrado que muchas especies como Sphaeroma sp., Idothea baltica, Pilumnoides hassleri, Pachycheles haigae, Mytilus platensis, Brachyodontes rodriguezi y otras especies de Moluscos, sólo pueden prosperar en los paneles acumulativos y nunca están presentes en los paneles mensuales, donde la comunidad no ha alcanzado aún la madurez respectiva.

Consideramos que el proceso del fouling es una verdadera sucesión ecológica, si bien con características especiales, ya que los ciclos estacionales, la rapidez en la colonización de los sustratos y el posterior desarrollo de los organismos incrustantes, hacen difícil, cuando no imposible, el reconocimiento de todas las etapas de la sucesión. Evidentemente resulta dificultoso determinar una verdadera sucesión ecológica si no se realizan estudios suficientemente prolongados y con observaciones periódicas muy próximas.

FORMULACIONES DE PINTURAS ANTIFOULING ESTUDIADAS

Las primeras experiencias con formulaciones antiincrustantes (ciclo setiembre 1966/67), permitieron establecer algunas de las características que debían poseer dichas pinturas para prevenir la fijación de fouling, durante el lapso de un año, en las condiciones ambientales del puerto de Mar del Plata (1, 6). Se determinó la influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo, llegándose a la conclusión de que ambas variables, pero espe-

cialmente ésta última, tienen una influencia decisiva sobre el comportamiento de las pinturas antiincrustantes.

Con referencia a los tóxicos, en las pinturas a base de colofonia, la mezcla constituida por óxido cuproso y arseniato mercurioso ($\text{Cu}_2\text{O}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3$) permitió obtener paneles totalmente exentos de fouling al cabo del período mencionado. Una formulación con óxido cuproso sólo mostró mínima fijación en igual lapso. Esto indicó la posibilidad de que éste tóxico, con un vehículo mejor ajustado en cuanto a su solubilidad, podría también llegar a proporcionar paneles sin fijación.

En las pinturas vinílicas, el mejor comportamiento había sido obtenido con una muestra a base de TBTO (tri-butyl-tin-oxide). En formulaciones elaboradas con óxido cuproso, con óxido cuproso-óxido de mercurio y con óxido cuproso-anhidrido arsenioso se observaron trazas de fijación. Esto, unido al hecho de que la pintura con óxido cuproso-arseniato mercurioso resultó incrustada, indicó que también en estas pinturas vinílicas era necesario efectuar pequeños ajustes en la solubilidad del vehículo, para incrementar su poder antifouling.

En base a los mencionados resultados, se programó esta segunda serie de experiencias, también de un año de duración, con el objeto de obtener mayor información acerca de cómo influye el contenido de tóxico de las pinturas, y de cómo actúa la relación tóxico/inerte sobre el poder antiincrustante. Como tercera variable se volvió a estudiar, esta vez sobre mayor número de muestras, la influencia del tiempo de molienda del óxido cuproso. Las solubilidades de los vehículos, tanto para las pinturas oleoresinosas como para las vinílicas, se ajustaron de acuerdo con nuestra experiencia anterior.

Se formularon:

a) Pinturas a base de colofonia (oleoresinosas, vehículo soluble), empleando como plastificante un barniz de resina fenólica modificada, standoil de lino y aceite de tung (relación colofonia/barniz 4,5/1). La serie correspondiente a cada tóxico estuvo integrada por cuatro pinturas, una con tóxico como único pigmento, y otras tres a las que se incorporó un inerte (óxido férrico artificial, rojo), de manera de obtener las relaciones tóxico/inerte 4/1, 2/1 y 1/1, en peso. Desde el punto de vista de las relaciones indicadas, el óxido de cinc está considerado entre los tóxicos. Las distintas series de pinturas estaban pigmentadas de la siguiente manera:

Cu_2O ; $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}$; $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$
 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{HgO}$; $\text{Cu}_2\text{O}-\text{HgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{Cu}_2\text{O}-\text{HgO}-\text{ZnO}$; $\text{Cu}_2\text{O}-\text{HgO}-\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$
 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3$; $\text{Cu}_2\text{O}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{Cu}_2\text{O}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3-\text{ZnO}$; $\text{Cu}_2\text{O}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3-\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$
 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_3$; $\text{Cu}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{Cu}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$; $\text{Cu}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

La relación pigmento/vehículo en estas pinturas es de 1/0,45 (en peso).

Como agente mateante se empleó estearato de aluminio.

El detalle de las respectivas formulaciones se indica en las tablas I a IV.

b) Pinturas vinílicas (modificadas con colofonia, vehículo soluble). Se emplearon como tóxicos, óxido cuproso y mezclas del mismo con óxido de mercurio, con arseniato mercurioso y con anhídrido arsenioso. Para dos de las pigmentaciones (Cu_2O y $\text{Cu}_2\text{O}-\text{HgO}$) se consideró además la influencia del inerte (tabla V), utilizando también para dicho fin óxido férrico. El vehículo de estas pinturas se formuló con una mezcla de partes iguales de resina vinílica VYHH (copolímero de cloruro-acetato de polivinilo, Union Carbide, USA) y de colofonia, empleando como plastificante fosfato de tricresilo. La relación pigmento/vehículo es, en todos los casos, 1/0,225 (en peso) y la relación resina vinílica/plastificante 4/1.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras se prepararon con un molino de laboratorio, dispersando los pigmentos en los vehículos, con adición de disolventes y diluyentes (volumen de cada muestra, 250 ml). Se empleó como tiempo de molienda, para el óxido cuproso, 3 horas, y para los restantes componentes 24 horas. Algunas de las muestras, lo que se indica en las tablas respectivas, se prepararon por duplicado, con 24 horas de molienda para la totalidad de los componentes.

Igual que en experiencias anteriores (1), las pinturas fueron aplicadas a pincel (2 manos, espesor entre 100 y 120 micrones para las oleoresinosas, y entre 80 y 100 micrones para las vinílicas). Se utilizaron paneles de acero doble decapado, arenados, y protegidos con un pretratamiento de wash-primer vinílico y tres manos de pinturas anticorrosivas de características adecuadas.

Los mencionados paneles fueron sumergidos 24 horas después de aplicada la segunda mano de pintura antiincrustante, y permanecieron expuestos en las condiciones ambientales del puerto de Mar del Plata (5, 6, 7, 8), en la balsa experimental del LEMIT, durante un año, desde el 1° de octubre de 1967 hasta el 15 de setiembre de 1968.

Las muestras fueron observadas y fotografiadas cada dos meses, y el grado de fijación de fouling se estableció de acuerdo con la escala ya conocida (1): 0 (sin fijación), 1 (raro), 2 (escaso), 3 (frecuente), 4 (abundante) y 5 (totalmente incrustado).

Tabla I

Formulaciones a base de óxido cuproso (por ciento en peso)

	201	202	203	204	205	206	207	208
Cu ₂ O.....	47,8	38,3	31,9	23,9	43,4	34,5	28,6	21,5
ZnO.....	--	--	--	--	4,4	3,8	3,2	2,4
Fe ₂ O ₃	--	9,6	16,0	23,9	--	9,6	16,0	23,9
Estearato aluminio..	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia.....	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1
Vehículo.....	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Disolventes.....	26,3	26,2	26,2	26,3	26,3	26,2	26,3	26,3
Tóxico/inerte.....	--	4/1	2/1	1/1	--	4/1	2/1	1/1

Todas las pinturas de esta serie se prepararon por duplicado, con 3 y con 24 h de molienda para el óxido cuproso.

Tabla II

Formulaciones a base de óxido cuproso y óxido de mercurio
(por ciento en peso)

	209	210	211	212	213	214	215	216
Cu ₂ O.....	36,7	29,4	24,6	18,4	33,4	29,4	24,6	18,4
HgO.....	11,1	8,9	7,3	5,5	10,0	9,0	7,3	5,5
ZnO.....	--	--	--	--	4,4	3,7	3,2	2,4
Fe ₂ O ₃	--	9,6	16,0	23,9	--	5,7	12,8	21,5
Estearato aluminio..	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia.....	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1
Vehículo.....	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Solventes.....	26,3	26,2	26,2	26,3	26,3	26,3	26,2	26,3
Tóxico/inerte.....	--	4/1	2/1	1/1	--	4/1	2/1	1/1

Las pinturas 209 a 212 se prepararon por duplicado, con 3 y con 24 h de molienda para el óxido cuproso.

Tabla III

Formulaciones a base de óxido cuproso y arseniato mercurioso
(por ciento en peso)

	217	218	219	220	221	222	223	224
Cu ₂ O.....	36,7	29,4	24,6	18,4	33,4	29,4	24,6	18,4
AsO ₄ Hg ₃	11,1	8,9	7,3	5,5	10,0	8,9	7,3	5,5
ZnO.....	--	--	--	--	4,4	3,8	3,2	2,4
Fe ₂ O ₃	--	9,6	16,0	23,9	--	5,7	12,8	21,5
Estearato aluminio..	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia.....	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1
Vehículo.....	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Disolventes.....	26,3	26,2	26,2	26,3	26,3	26,3	26,2	26,3
Tóxico/inerte.....	--	4/1	2/1	1/1	--	4/1	2/1	1/1

Todas las pinturas de esta serie se prepararon por duplicado, con 3 y con 24 h de molienda para el óxido cuproso.

TABLA IV

Formulaciones a base de óxido cuproso y anhídrido arsenioso
(por ciento en peso)

	225	226	227	228	229	230	231	232
Cu ₂ O.....	36,7	29,4	24,6	18,4	33,4	29,4	24,6	18,4
As ₂ O ₃	11,1	8,9	7,3	5,5	10,0	8,9	7,3	5,5
ZnO.....	--	--	--	--	4,4	3,8	3,2	2,4
Fe ₂ O ₃	--	9,6	16,0	23,9	--	5,7	12,8	21,5
Estearato aluminio..	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colofonia.....	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1
Vehículo.....	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Disolventes.....	26,3	26,2	26,2	26,3	26,3	26,3	26,2	26,3
Tóxico/inerte.....	--	4/1	2/1	1/1	--	4/1	2/1	1/1

Las pinturas 225 a 228 se prepararon por duplicado, con 3 y con 24 h de molienda para el óxido cuproso.

Tabla V

Formulaciones de pinturas vinílicas (por ciento en peso)

	V-317	V-321	V-322	V-323	V-324	V-326
Cu ₂ O.....	60,0	30,0	50,0	50,0	50,0	50,0
HgO.....	--	10,0	10,0	--	--	--
AsO ₄ Hg ₃	--	--	--	10,0	--	--
As ₂ O ₃	--	--	--	--	10,0	--
Fe ₂ O ₃	--	20,0	--	--	--	10,0
Colofonia.....	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Resina VYHH.....	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Fosfato tricresilo..	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
MIBK.....	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

Todas las pinturas se prepararon con 3 h de molienda para el óxido cuproso.

do). El empleo de referencias fotográficas reduce al mínimo la influencia del observador.

RESULTADOS OBTENIDOS

Los valores de fijación registrados al cabo de 12 meses, para la totalidad de las pinturas ensayadas, se presenta en las tablas VI y VII. En el gráfico de la fig. 6 hemos incluido solamente los valores correspondientes a las muestras con tres horas de molienda para el óxido cuproso. En dicho gráfico, la línea vertical punteada indica el límite de fijación que hemos admitido para que una pintura sea considerada como de comportamiento satisfactorio, de acuerdo con el criterio establecido en la norma IRAM 1185 (9).

Los resultados obtenidos en las pinturas a base de colofonia indican, en principio, que la incorporación de cantidades crecientes de óxido férrico al pigmento de dichas pinturas tiene influencia sobre el poder antiincrustante de las mismas, el que se reduce a medida que aumenta la proporción de inerte.

En cinco de las ocho mezclas de tóxicos estudiadas se observa tal tendencia. Es el caso de las formulaciones con $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{HgO}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{HgO}-\text{ZnO}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3$ y $\text{Cu}_2\text{O}-\text{AsO}_4\text{Hg}_3-\text{ZnO}$. Las figuras 8, 9, 10 y 11, que corresponden a los respectivos paneles, muestran claramente lo expuesto.

Todas las pinturas elaboradas a base de óxido cuproso como único tóxico (fig. 7) aparecen con una fijación de fouling variable entre 0-1 y 2. En este caso particular no se cumple lo observado con las restantes muestras, ya que el menor grado de fijación corresponde a la relación tóxico/inerte 4/1 (0-1). La muestra con tóxico sólo (fijación 2) presenta fundamentalmente incrustación en los bordes del panel, por lo que se estima que una modificación del vehículo podría conducir a obtener paneles completamente limpios.

En las pinturas con $\text{Cu}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_3$ y $\text{Cu}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ no ha podido determinarse cuál es la influencia del inerte, por cuanto todas las formulaciones muestran malas características antiincrustantes.

Se ha establecido, para estas pinturas oleoresinosas, que el tiempo de molienda del óxido cuproso tiene una influencia decisiva sobre el poder antifouling. Examinando los valores de la tabla VI, observamos que todas las muestras con 24 horas de preparación en el molino presentan máxima fijación (4-5 ó 5).

Los mejores resultados han sido logrados nuevamente con las formulaciones a base de óxido cuproso-arseniato. Solamente una pintura con óxido cuproso y otra con óxido cuproso-óxido de

mercurio-óxido de cinc proporcionan una protección comparable.

En la tabla VIII hemos registrado los valores obtenidos en las observaciones bimestrales efectuadas a lo largo del año de experiencias.

En las pinturas vinílicas (tabla VII y fig. 12), todas las muestras que fueron formuladas exclusivamente con pigmentos tóxicos, aparecen sin fijación. El ajuste realizado en la formulación del vehículo con el objeto de aumentar ligeramente la solubilidad de la película en agua de mar, ha permitido mejorar la performance de estas pinturas con respecto al ciclo anterior (1966/67), a pesar del incremento observado en el período de fijación de fouling. Nuevas experiencias actualmente en desarrollo persiguen como objetivo fundamental establecer cuál es el tiempo máximo de protección que pueden brindar estas pinturas.

Este aspecto, unido a la utilización de nuevos tóxicos, permitirá tener un panorama más completo con referencia a la eficacia de estos materiales.

La utilización de inerte en las pinturas vinílicas proporciona resultados contradictorios, aunque debemos hacer notar que no se ha hecho un estudio sistemático de esta variable, sino que sólo se han preparado dos muestras, y ambas con distinta proporción de óxido férrico. En la formulación con $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (relación 5/1) se observa fijación 2 (fig. 13); en el caso de la mezcla $\text{Cu}_2\text{O}-\text{HgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (relación tóxico/inerte 2/1), a pesar de la mayor proporción de óxido férrico, no hay fijación. Esto no concuerda evidentemente con lo expuesto por Partington (10) y por van Londen (11) en sus trabajos, en el sentido de que la incorporación de inerte en las pinturas vinílicas reduce el poder antiincrustante al anular el efecto de contacto continuo entre las partículas de tóxico.

Desde otro punto de vista, si analizamos el comportamiento de la totalidad de las formulaciones estudiadas (muestras con 3 h de molienda del óxido cuproso), considerando solamente su eficiencia, encontramos con que cumplen la norma IRAM 1185 (fijación máxima 1), 14 pinturas. Además, en otras 10 muestras, formuladas con diferentes tóxicos (tabla VIII), que presentan una densidad de fouling entre 1-2 y 2, la fijación ocurre por zonas.

En estas pinturas puede pensarse además que el fenómeno de fijación puede tener lugar por agotamiento del film. Por la acción de disolución que ejerce el agua de mar, podrían aparecer áreas con diferente grado de toxicidad, y de ahí el hecho observado de que los organismos que se fijan aparecen agrupados en áreas de reducidas dimensiones, o en los bordes de los paneles, donde el efecto de desgaste o de disolución sería mayor.

En un trabajo muy reciente, de Wolf (12) hace resaltar

Tabla VI

Fijación de fouling (12 meses) en las pinturas oleoresinosas

Tóxico	Tiempo molienda Cu ₂ O (h)	Relación tóxico/inerte			
		---	4/1	2/1	1/1
Cu ₂ O.....	3	2	0-1	1	2
Cu ₂ O-ZnO.....	3	1-2	2	*	5
Cu ₂ O-HgO.....	3	1-2	2	*	5
Cu ₂ O-HgO-ZnO.....	3	0	1-2	2-3	3-4
Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	3	0	0	0	2
Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃ -ZnO.....	3	0	0	0-1	2
Cu ₂ O-As ₂ O ₃	3	2-3	5	5	5
Cu ₂ O-As ₂ O ₃ -ZnO.....	3	5	5	5	5
Cu ₂ O.....	24	4-5	4-5	5	5
Cu ₂ O-ZnO.....	24	4-5	3	2-3	4-5
Cu ₂ O-HgO.....	24	5	5	5	4-5
Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	24	3	4	5	5
Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃ -ZnO.....	24	3-4	4	4-5	4-5
Cu ₂ O-As ₂ O ₃	24	5	5	5	5

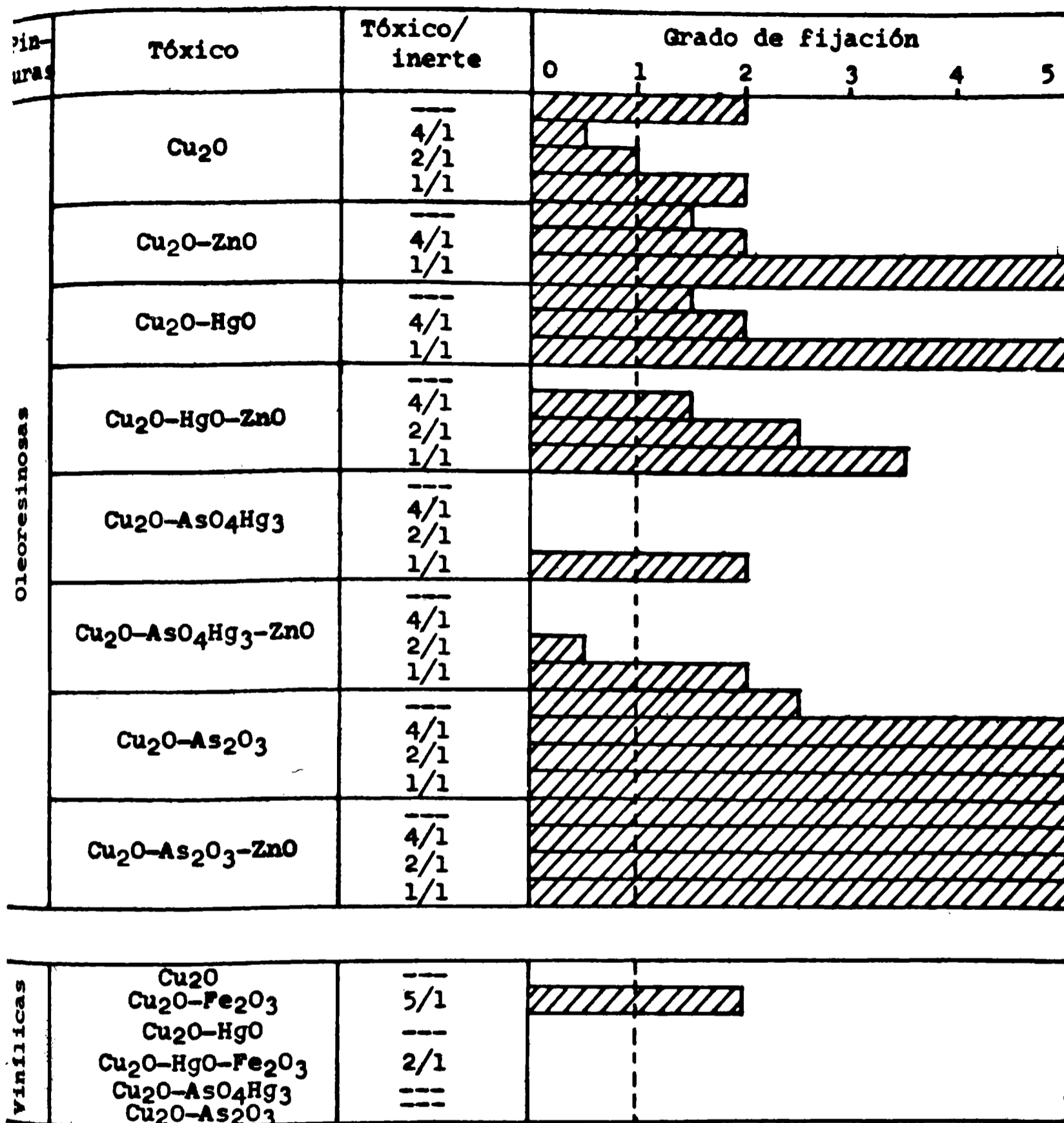
* No se calificó por haberse perdido el panel.

Tabla VII

Fijación de fouling (12 meses), pinturas vinílicas

Tóxico	Relación tóxico/inerte		
	---	5/1	2/1
Cu ₂ O.....	0	-	-
Cu ₂ O-HgO.....	0	-	-
Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	0	-	-
Cu ₂ O-As ₂ O ₃	0	-	-
Cu ₂ O-Fe ₂ O ₃	-	2	-
Cu ₂ O-HgO-Fe ₂ O ₃	-	-	0

Fijación de fouling: 0 Panel sin fijación
 1 Raro
 2 Escaso
 3 Frecuente
 4 Abundante
 5 Totalmente incrustado



IRAM 1185

Fig. 6.- Grado de fijación de organismos incrustantes sobre los paneles de las diferentes formulaciones ensayadas (Puerto de Mar del Plata, octubre 1967/68)

Tabla VIII

Observación bimestral del fouling fijado sobre las pinturas
(Mar del Plata, octubre 1967/68)

Tipo	Tóxico	Tóx./ Inerte	Meses						
			2	4	6	8	10	12	
OLEORESINOSAS	Cu ₂ O	----	0	0-1	1	1	1-2	2	
		4/1	0	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	*
		2/1	0	0-1	0-1	1	1	1	
		1/1	0	1-2	1-2	2	2	2	
	Cu ₂ O-ZnO	----	0	1	1	1	1-2	1-2	
		4/1	0	1	1-2	2	2	2	
		2/1	1	2	2	-	-	-	
		1/1	3	3	4-5	5	5	5	
	Cu ₂ O-HgO	----	0	1	1	1	1-2	1-2	
		4/1	0	1	1-2	2	2	2	
		2/1	1	2	2	-	-	-	
		1/1	3	3	4-5	5	5	5	
Cu ₂ O-HgO-ZnO	----	0	0	0	0	0	0	*	
	4/1	0	0	0-1	1	1	1-2	*	
	2/1	0	0	0-1	1-2	2	2-3	*	
	1/1	0	0	2	2-3	3	3-4		
Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	----	0	0	0	0	0	0	*	
	4/1	0	0	0	0	0	0	*	
	2/1	0	0	0	0	0	0	*	
	1/1	0	0	0-1	0-1	1-2	2		
Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃ -ZnO	----	0	0	0	0	0	0	*	
	4/1	0	0	0	0	0-1	0-1	*	
	2/1	0	0	0	0-1	0-1	1		
	1/1	0	0	1	2	2	2		
Cu ₂ O-As ₂ O ₃	----	0	0	2	2-3	2-3	2-3		
	4/1	0	0-1	3-4	5	5	5		
	2/1	0	2	3-4	5	5	5		
	1/1	0	2	5	5	5	5		
Cu ₂ O-As ₂ O ₃ -ZnO	----	0	1-2	2-3	2-3	3-4	5		
	4/1	0	1-2	3-4	4-5	5	5		
	2/1	0	2	5	5	5	5		
	1/1	0	1-2	4	4-5	5	5		
VINILICAS	Cu ₂ O	----	0	0	0	0	0	0	*
	Cu ₂ O-HgO	----	0	0	0	0	0	0	*
	Cu ₂ O-AsO ₄ Hg ₃	----	0	0	0	0	0	0	*
	Cu ₂ O-As ₂ O ₃	----	0	0	0	0	0	0	*
	Cu ₂ O-Fe ₂ O ₃	5/1	0	0-1	1-2	2	2	2	
	Cu ₂ O-HgO-Fe ₂ O ₃	2/1	0	0	0	0	0	0	*

Las muestras que se presentan en este cuadro han sido preparadas con 3 h de molienda para el óxido cuproso.

el hecho de que muchas veces en la preparación de los paneles no se logra un film de espesor uniforme. Diferencias de toxicidad podrían atribuirse a dichas diferencias de espesor, ya que en las zonas más delgadas la pintura se agotará antes que en las restantes. En consecuencia, en un mismo film de pintura, podría haber diferencias de leaching rate de un lugar a otro de la superficie, originadas por distintas circunstancias, pero que entrarían a jugar luego de un tiempo apreciable de inmersión.

Se trata en consecuencia de un grupo de formulaciones cuyo estudio debe ser continuado, ya sea modificando las proporciones o el tipo de tóxico, o aumentando la solubilidad de la película.

Concordamos con el autor citado en último término, en el sentido de que el valor protector de una pintura antifouling está íntimamente asociado con la posibilidad de evitar la presencia de áreas no tóxicas aisladas en un casco, ya que aún una fijación pequeña de incrustaciones tiene una influencia negativa sobre la velocidad y sobre el consumo de combustible. Es por ello que en una publicación anterior (2) hemos hecho notar la validez del principio de "todo o nada" que sustentan muchos investigadores. Tan pronto como cualquier clase de organismos aparece sobre las placas o sobre las carenas, el mecanismo antiincrustante evidencia su falla. Las pinturas en esas condiciones no pueden ser consideradas, ya que es sólo cuestión de tiempo que las especies fijadas se desarrollen suficientemente y creen un impedimento para el desplazamiento.

Un tercer grupo de formulaciones (12 muestras) presentó valores de fijación superiores a 2. Considerando los resultados de las observaciones bimestrales consignados en la tabla VIII, llegamos a la conclusión de que todas esas pinturas fracasan prácticamente desde el momento inicial; 5 de las muestras tienen fijación 2 o mayor a los 4 meses, y 11 deben ser descartadas al completarse el período de fouling de fijación intensa, es decir a los seis meses de inmersión.

En todas estas pinturas, la falla debe atribuirse no al agotamiento del film sino al hecho de que el tóxico ha quedado bloqueado en el interior del mismo, sin poder ejercer su acción sobre los organismos incrustantes presentes en el medio de estudio.

CONCLUSIONES

1°) Las experiencias que se presentan permiten ratificar resultados obtenidos con anterioridad, en el sentido de que es posible lograr pinturas antiincrustantes capaces de evitar en forma total la fijación de organismos incrustantes, en las condiciones ambientales del puerto de Mar del Plata, durante un período mínimo de 12 meses. Esta es la exigencia que establecen las normas argentinas (IRAM) y los armadores de nuestro país. Dicho lapso corresponde a los períodos usuales de carenado.

2°) Pinturas antifouling eficientes pueden ser formuladas tanto con vehículo oleoresinoso (colofonia plastificada con barniz fenólico) como con vehículo vinílico (resina vinílica-colofonia-plastificante).

3°) En las formulaciones oleoresinosas, las pinturas a base de óxido cuproso-arseniato mercurioso, con y sin óxido de cinc, se revelan nuevamente como las más eficaces. Se han logrado pinturas con óxido cuproso sólo, y con óxido cuproso-óxido de mercurio, que tienen también buen poder tóxico.

4°) La incorporación de cantidades crecientes de óxido férrico al pigmento de las pinturas a base de colofonia, para un vehículo de la composición y de las características de solubilidad del utilizado, tiene influencia sobre el poder antiincrustante de las mismas, el que se reduce a medida que aumenta la proporción de inerte.

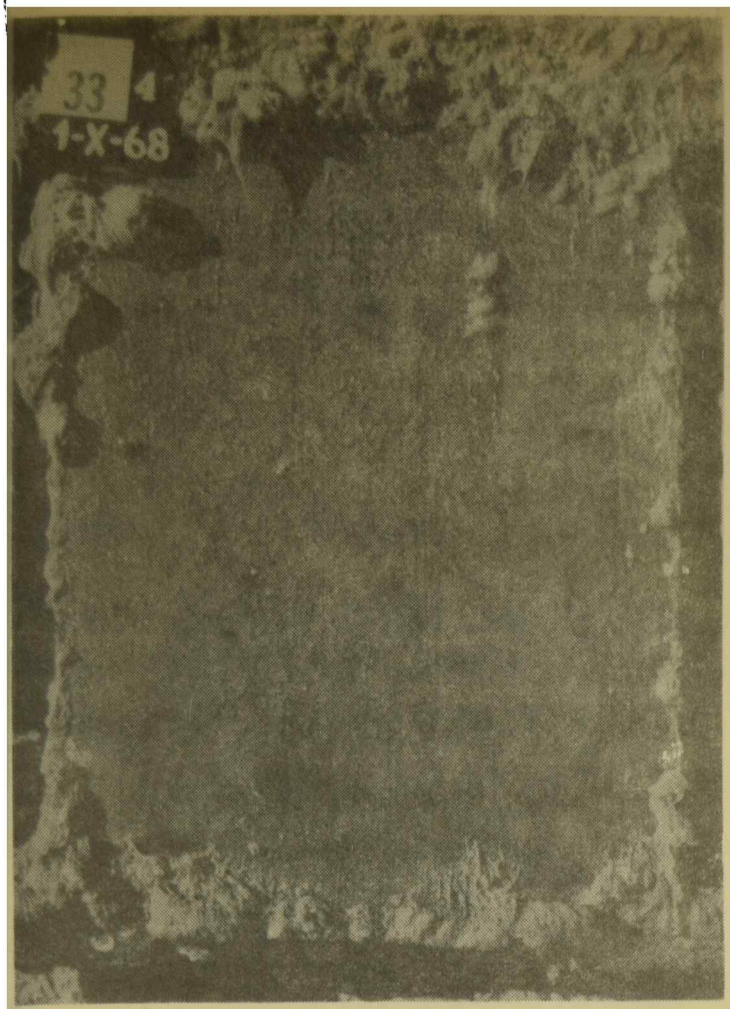
5°) Para este tipo de pinturas, el poder antifouling de las muestras resulta mayor cuando el óxido cuproso se dispersa durante 3 horas en el molino, comparativamente con muestras de 24 horas de molienda.

6°) En las formulaciones vinílicas, la totalidad de los tóxicos o de las mezclas utilizadas, previenen la fijación de fouling durante 12 meses. El agregado de inerte a dos de las formulaciones proporciona resultados contradictorios.

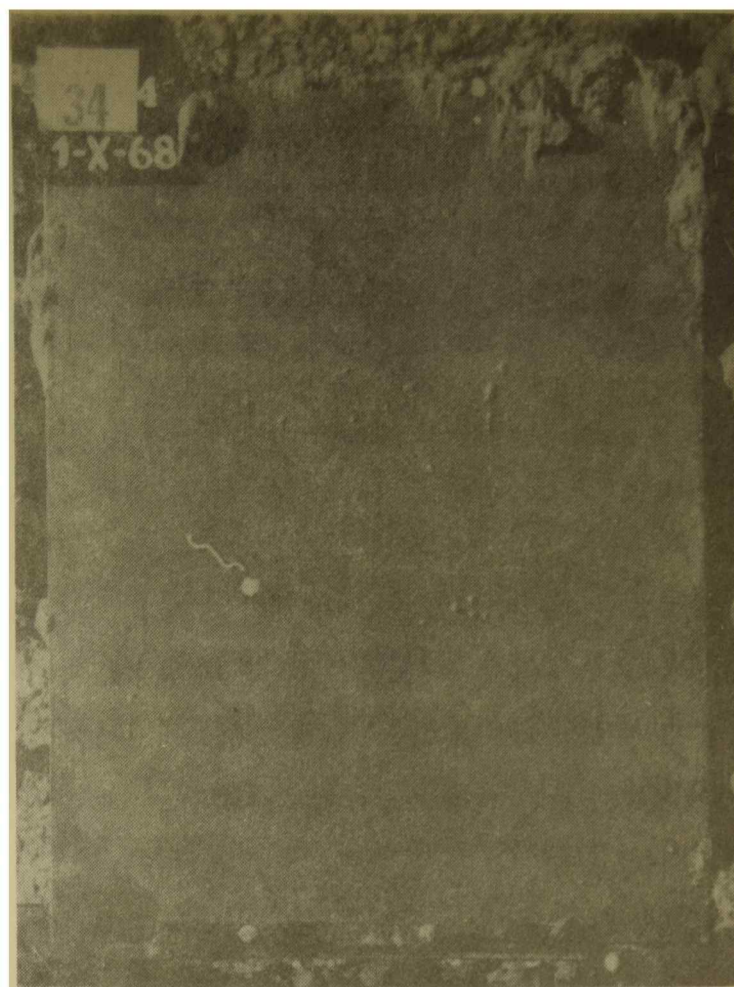
BIBLIOGRAFIA

- 1) Rascio V. y Caprari J.J.- Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. I. Influencia del tipo de tóxico y de la solubilidad del vehículo. *Industria y Química*, 1968, 26, n° 3, 170/77; *Peintures, Pigments, Vernis*, en prensa.
- 2) Rascio V.- Pinturas Antifouling. *NAVITECNIA*, 1968, XXII, n° 4, 120/24 (julio-agosto) y n° 5, 145/50 (setiembre-octubre)

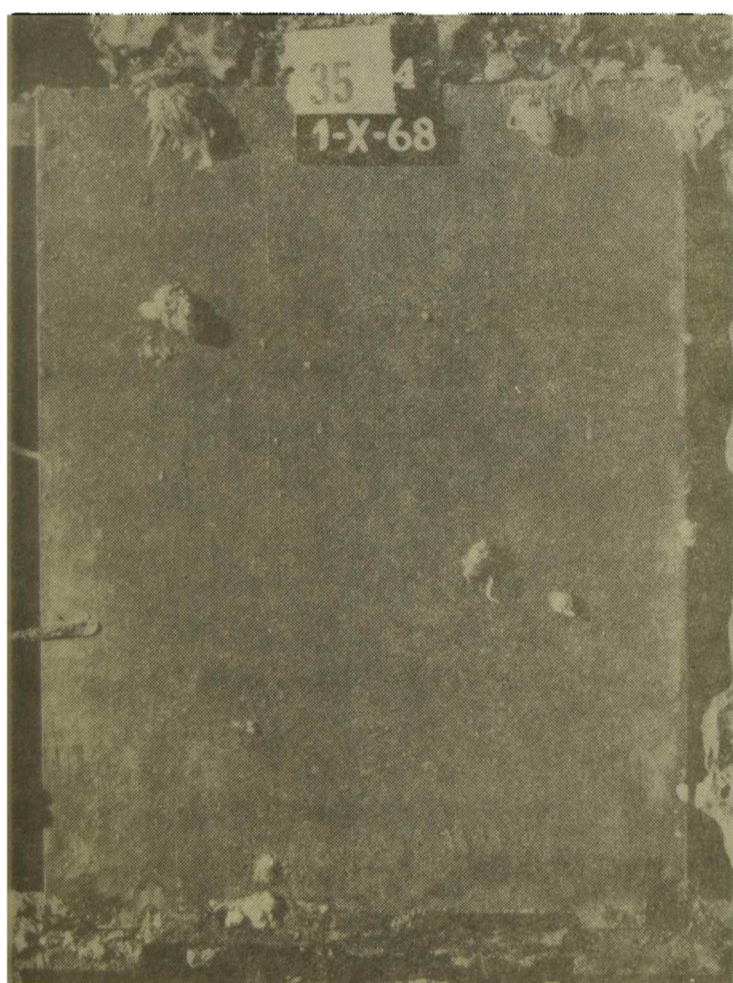
- 3) Rascio V.- El problema de la corrosión submarina y de las incrustaciones biológicas (fouling) en carenas de barcos. NAVITECNIA, 1967, XXI, n° 2, 281/88 (marzo-abril).
- 4) Wisely B.- Nature, 193, 543, (1962); 203, 1132, (1964).
- 5) Bastida R.O.- Preliminary notes of the marine fouling at the port of Mar del Plata (Argentina). Compte rendu, 2nd. International Congress on Marine Fouling and Corrosion, Athens, Greece, september 1968 (en prensa).
- 6) Bastida R. O.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. 1a. parte: Fijación sobre paneles mensuales. LEMIT, serie II, 1968.
- 7) Bastida R.O.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. 2a. parte: Fijación sobre paneles acumulativos. LEMIT, serie II, 1968 (en prensa).
- 8) Bastida R.O.- Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1967/68. Inédito.
- 9) IRAM 1185.- Método de ensayo en balsa de pinturas para carena y faja de flotación. Buenos Aires, setiembre 1967.
- 10) Partington A.- Antifouling compositions. Paint Technology, march 1964.
- 11) Van Londen A.M.- The mode of action of antifouling paints. Verfinstituut TNO, Report 62 C, october 1964.
- 12) de Wolf P.- The problem of quality in antifouling. J.O.C.C.A., 51, 944/960, (1968).



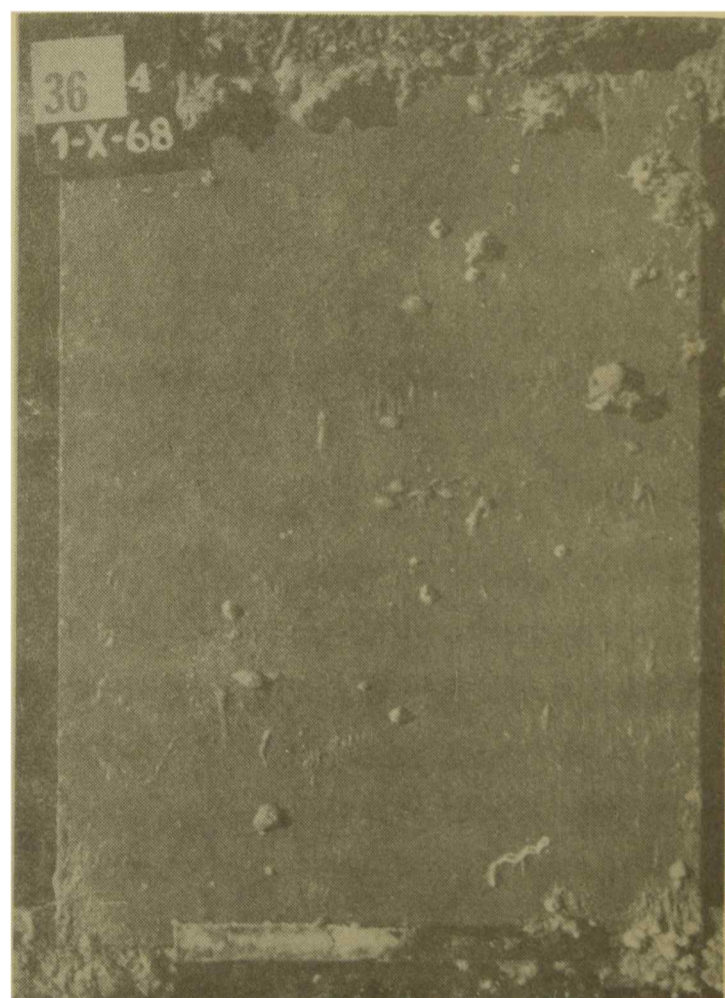
A



B



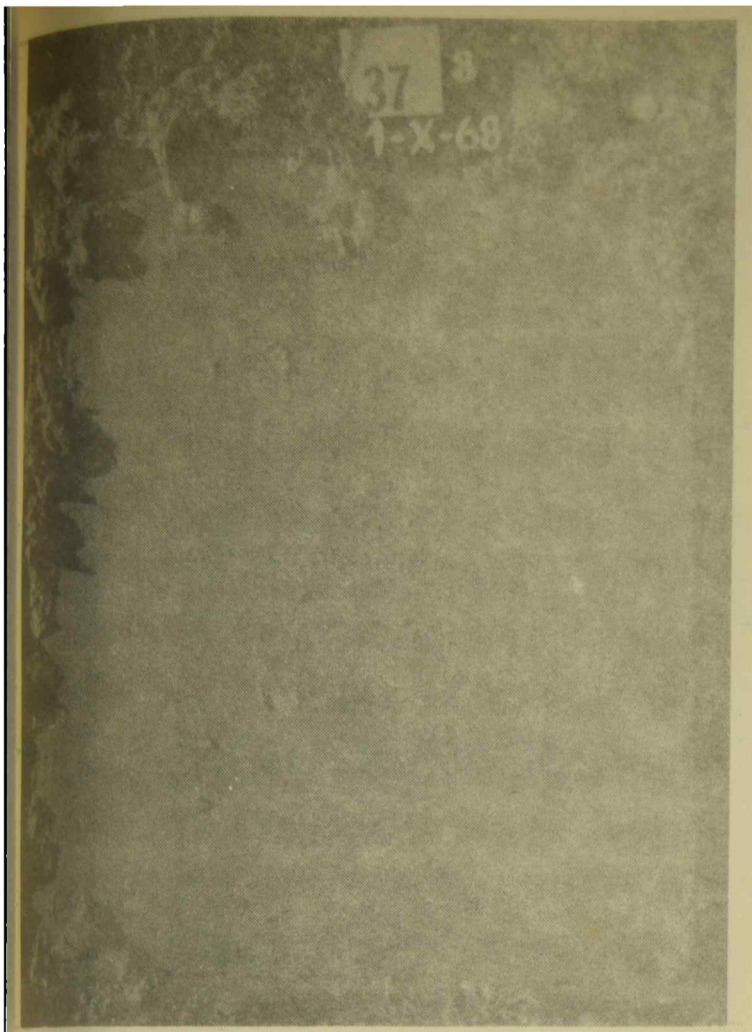
C



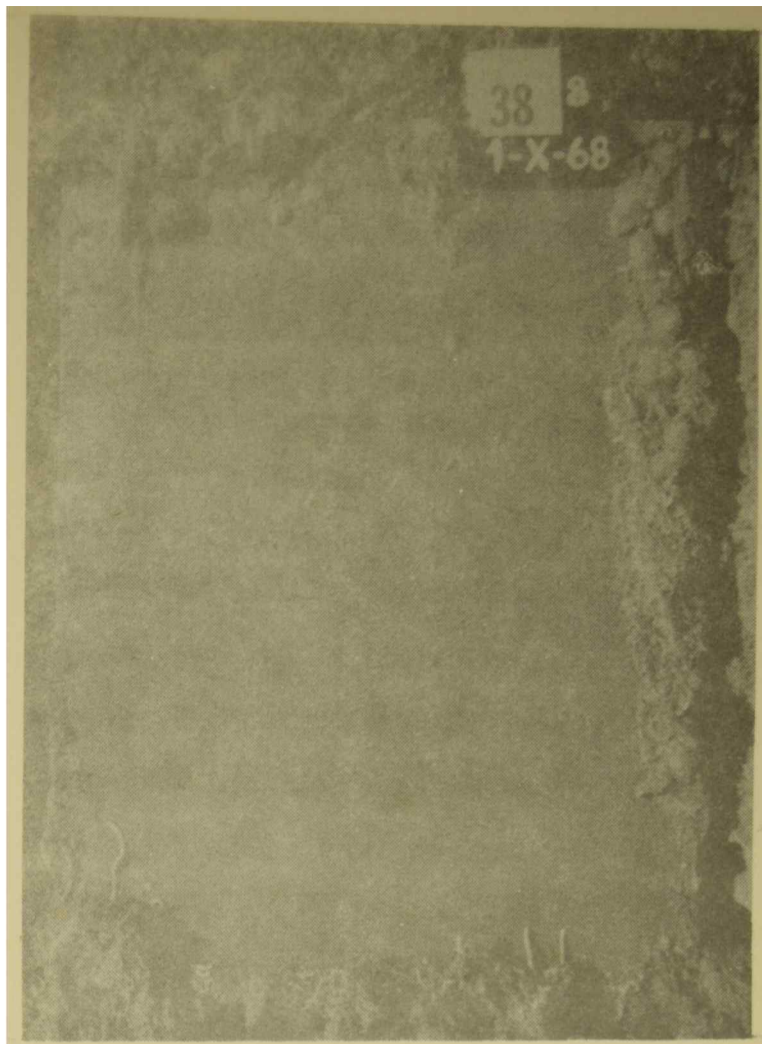
D

Fig. 7.- Influencia de la incorporación de cantidades crecientes de inerte en formulaciones a base de colofonia (tóxico, óxido cuproso):

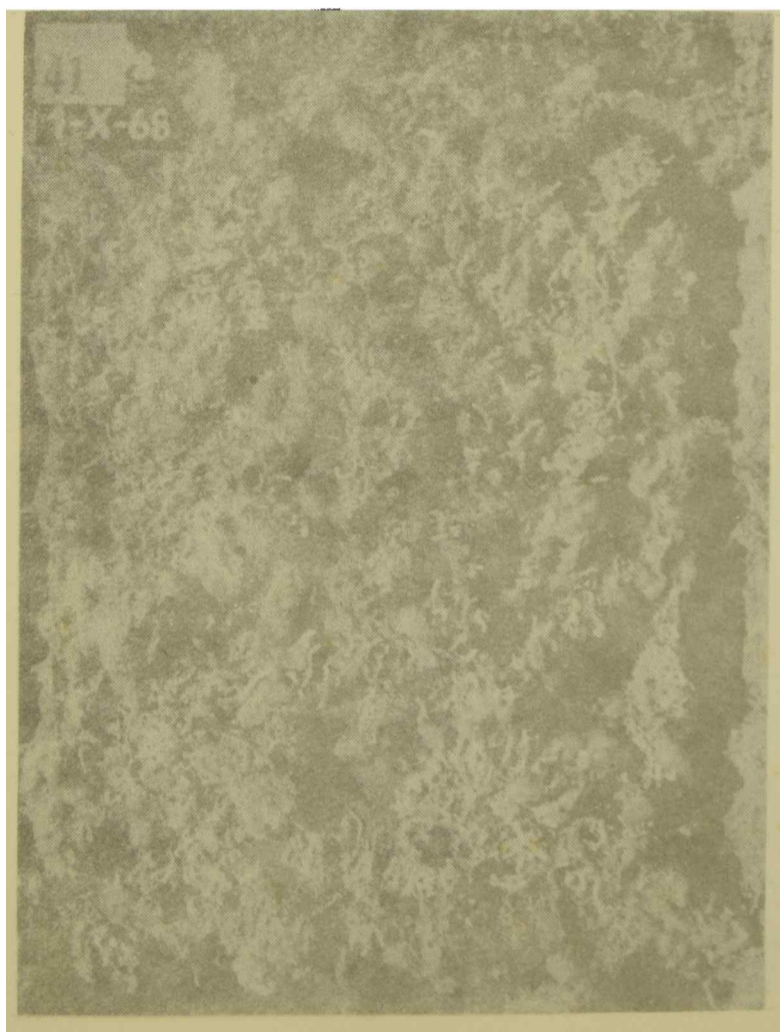
- A Tóxico sólo: fijación 2
- B Tóxico/inerte 4/1: fijación 0-1
- C Tóxico/inerte 2/1: fijación 1
- D Tóxico/inerte 1/1: fijación 2



A



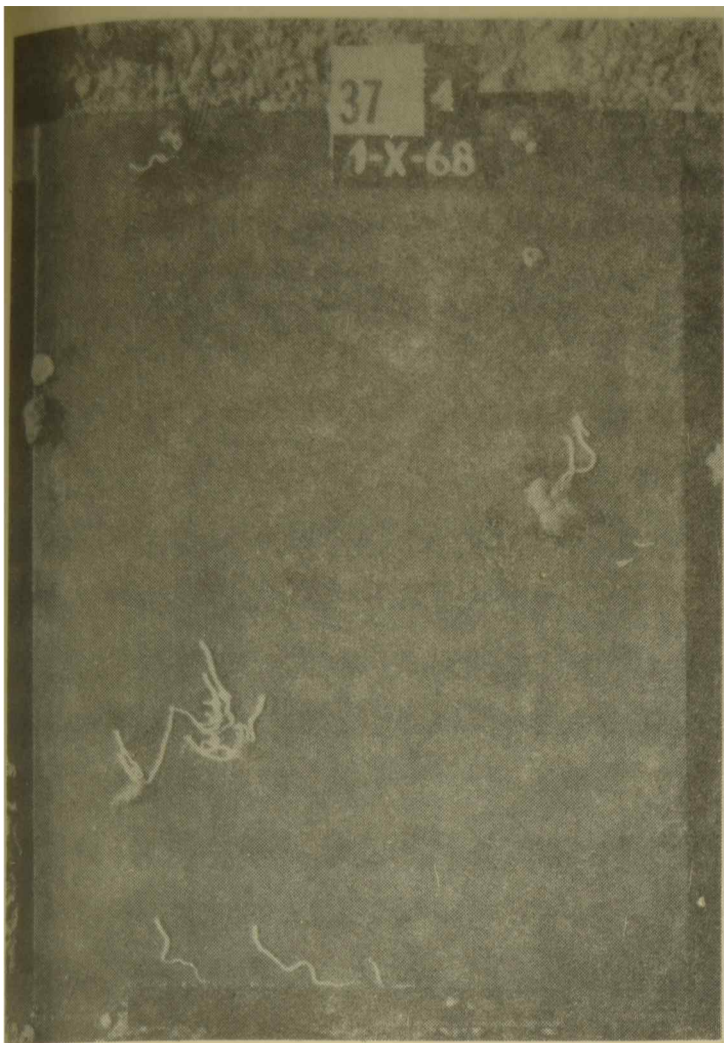
B



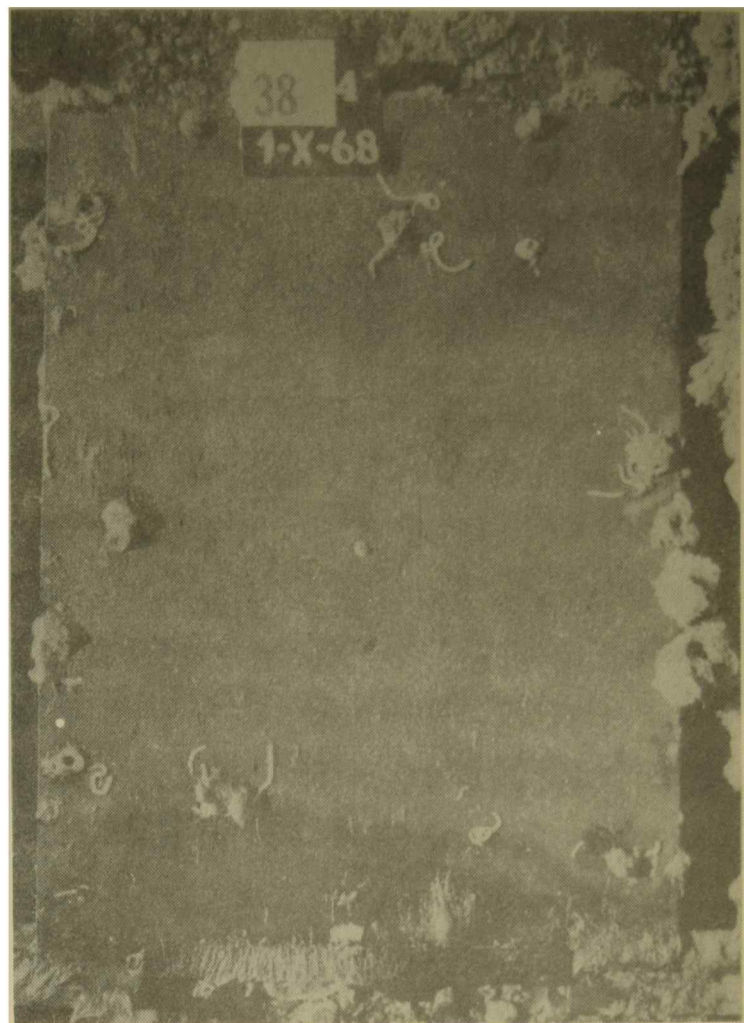
C

Fig. 8.- Influencia de la incorporación de cantidades crecientes de inerte en formulaciones a base de colofonia (tóxico, óxido cuproso-óxido de cinc);

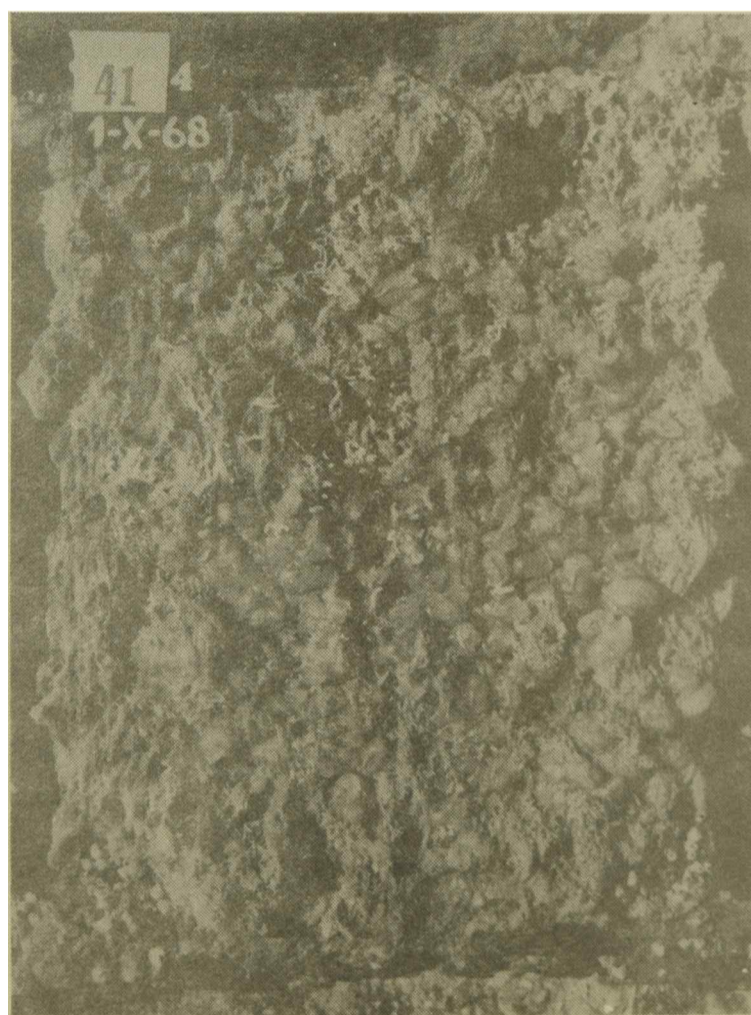
- A Tóxico sólo; fijación 1-2
- B Tóxico/inerte 4/1; fijación 2
- C Tóxico/inerte 1/1; fijación 2



A



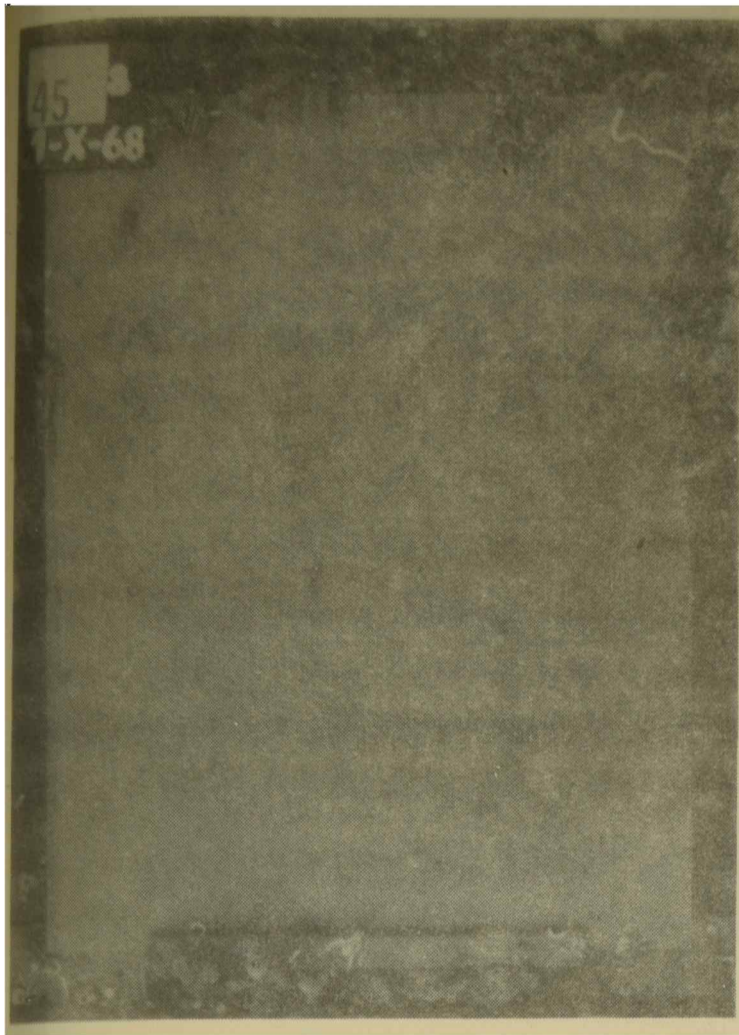
B



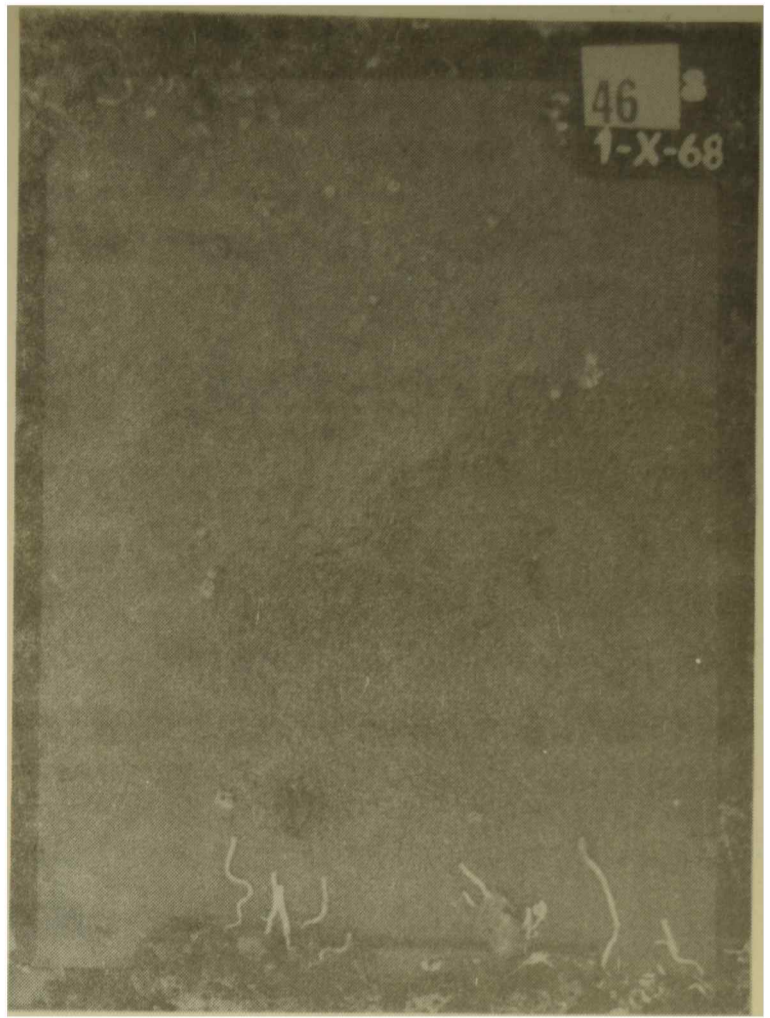
C

Fig. 9.- Influencia de la incorporación de cantidades crecientes de inerte en formulaciones a base de colofonia (tóxico, óxido cuproso-óxido de mercurio):

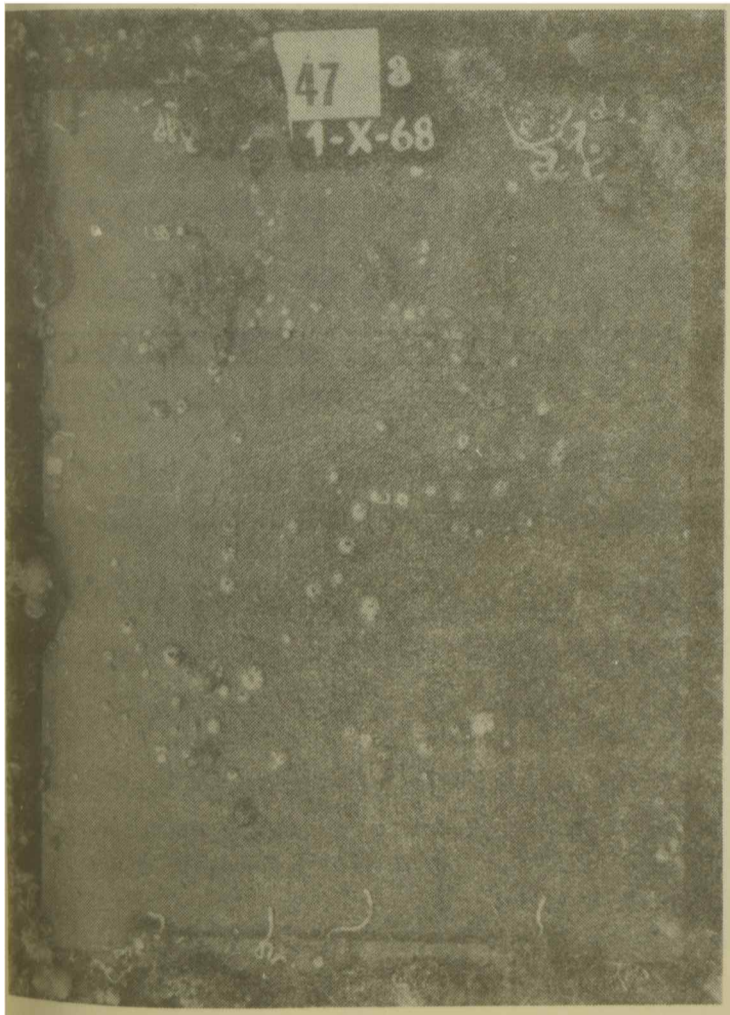
- A Tóxico sólo: fijación 1-2
- B Tóxico/inerte 4/1: fijación 2
- C Tóxico/inerte 1/1: fijación 5



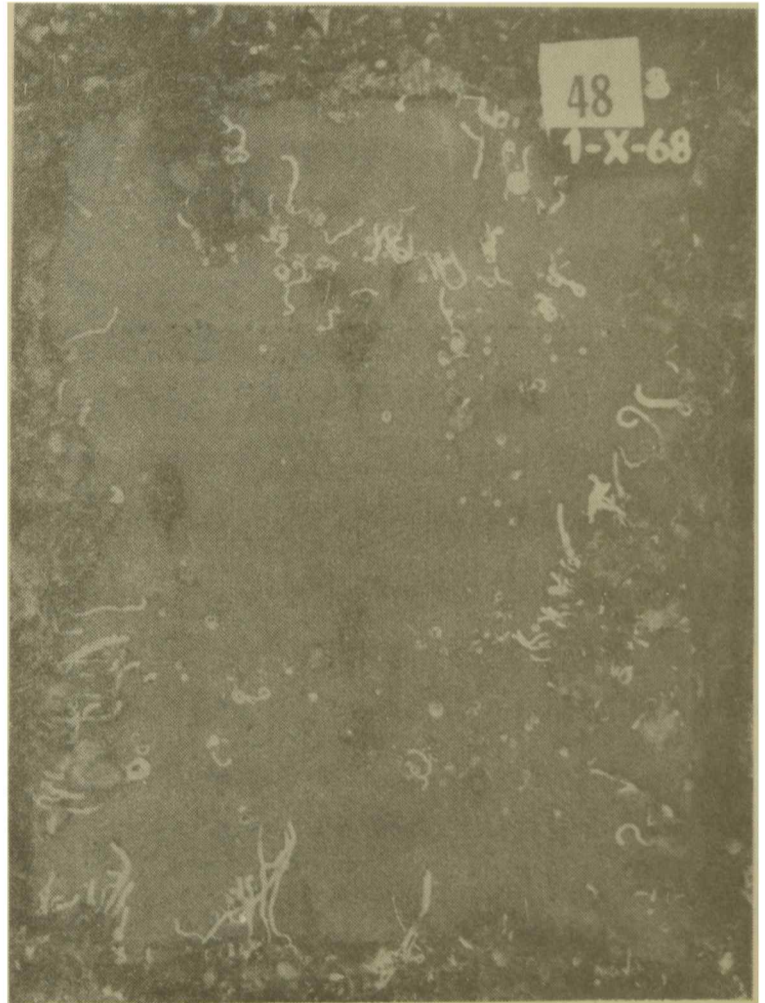
A



B



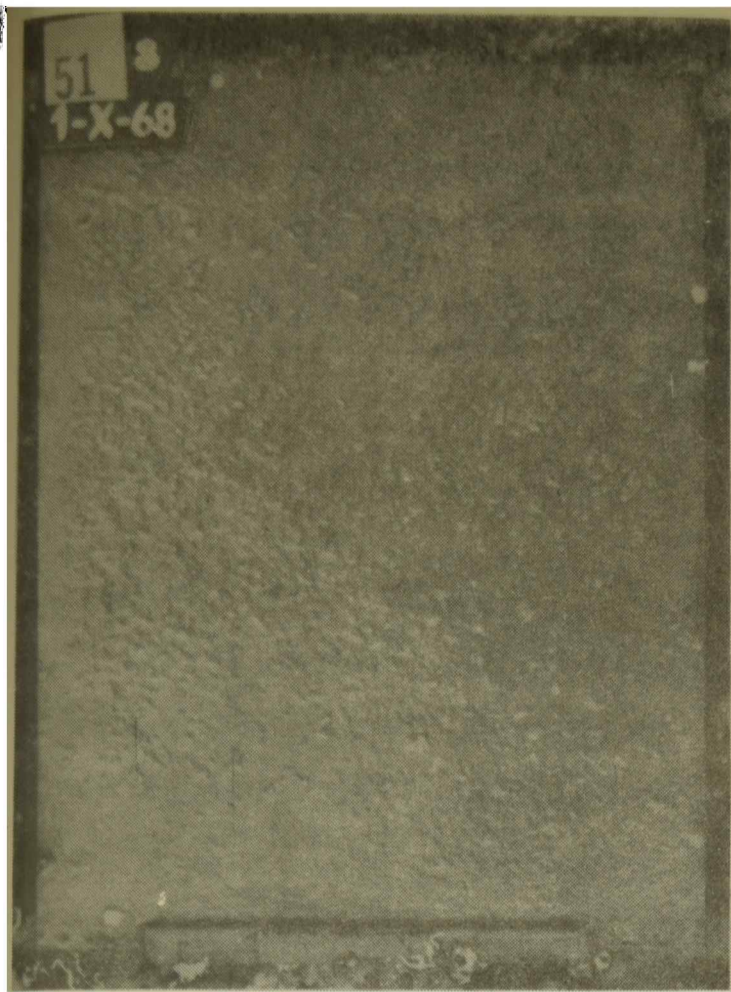
C



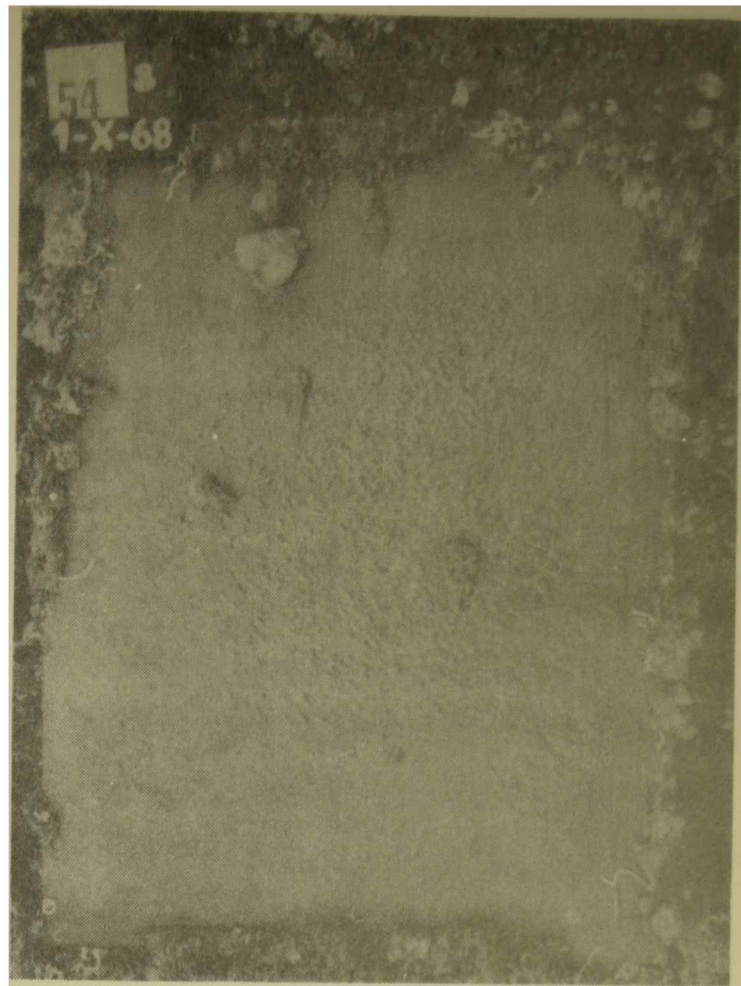
D

Fig. 10.- Influencia de la incorporación de cantidades crecientes de inerte en formulaciones a base de colofonia (tóxico óxido cuproso-óxido de mercurio-óxido de cinc):

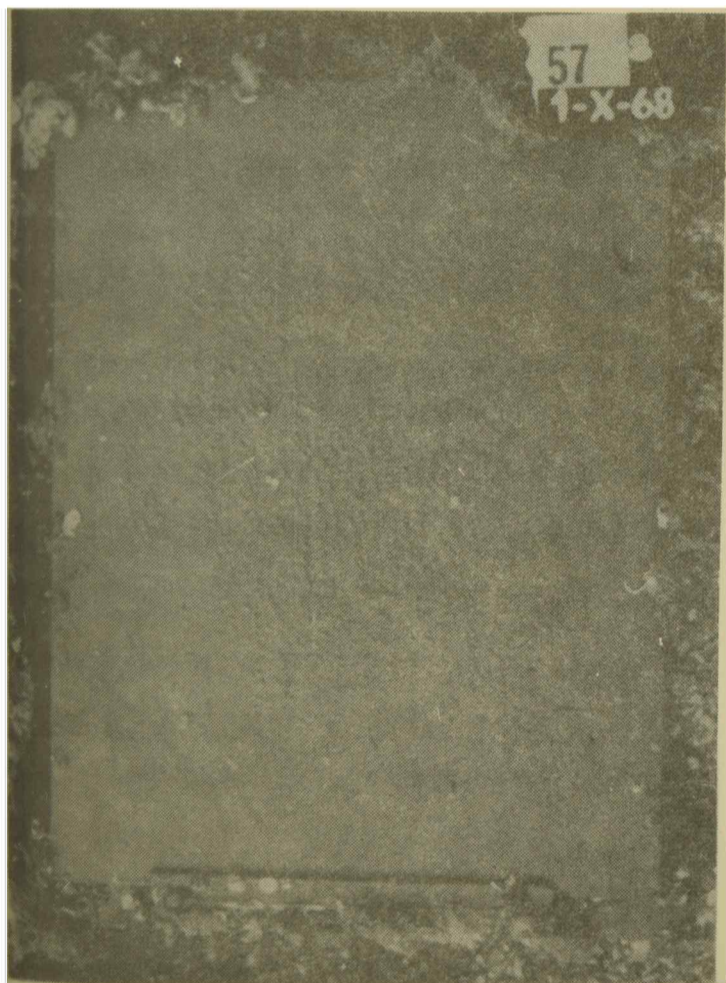
- A Tóxico sólo: fijación 0
- B Tóxico/inerte 4/1: fijación 1-2
- C Tóxico/inerte 2/1: fijación 2-3
- D Tóxico/inerte 1/1: fijación 3-4



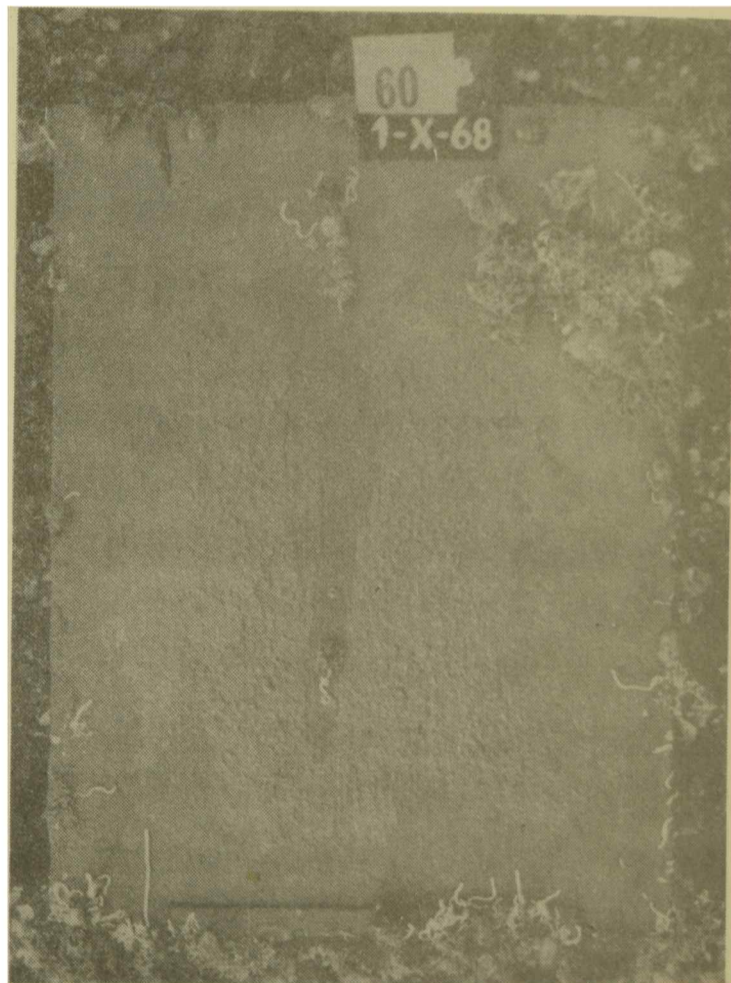
A



B



C



D

Fig. 11.- Influencia de la incorporación de cantidades crecientes de inerte en formulaciones a base de colofonia:

Tóxico óxido cuproso-arseniato mercurioso:

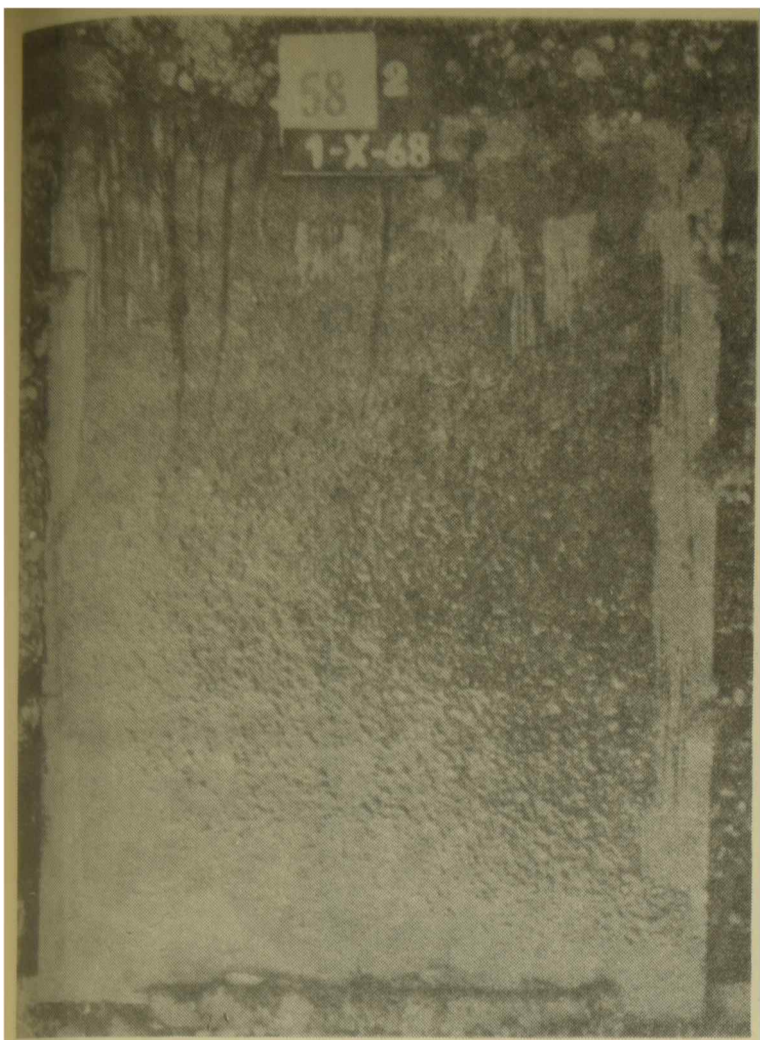
A Tóxico/inerte 4/1: fijación 0

B Tóxico/inerte 1/1: fijación 2

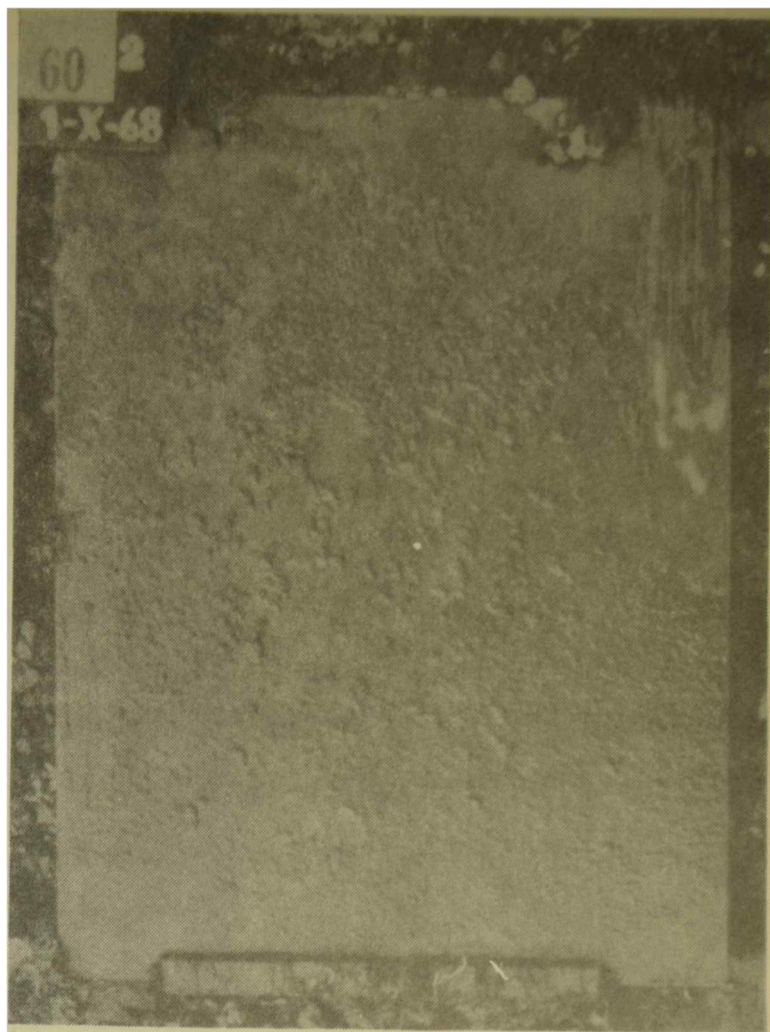
Tóxico óxido cuproso-arseniato mercurioso-óxido de cinc:

C Tóxico/inerte 4/1: fijación 0

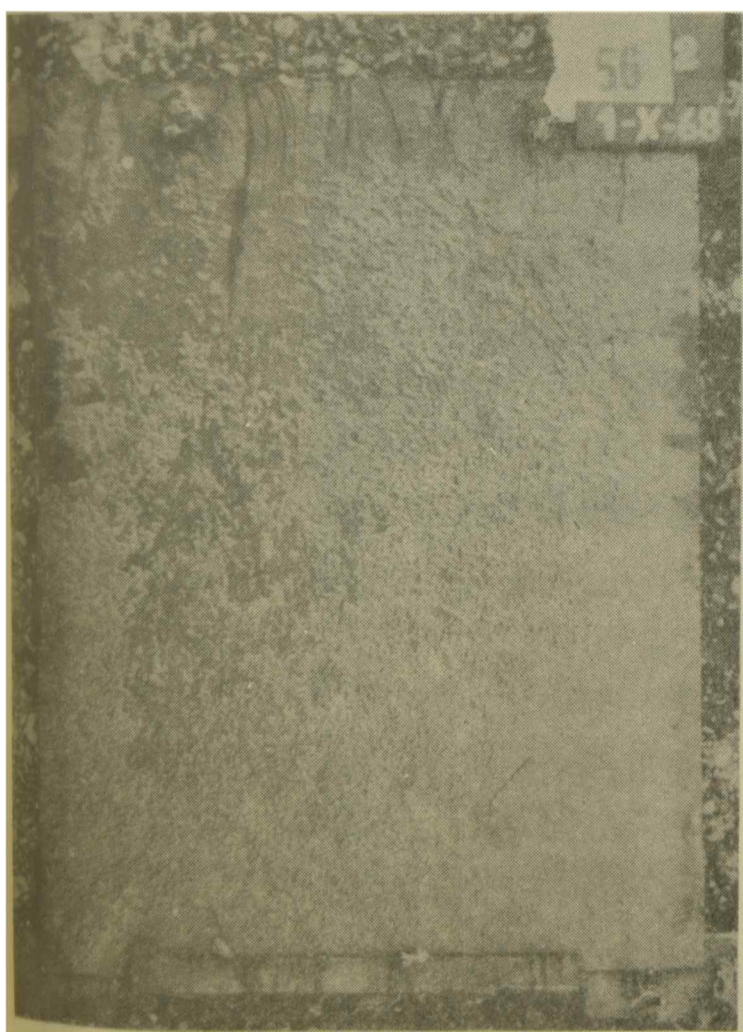
D Tóxico/inerte 1/1: fijación 2



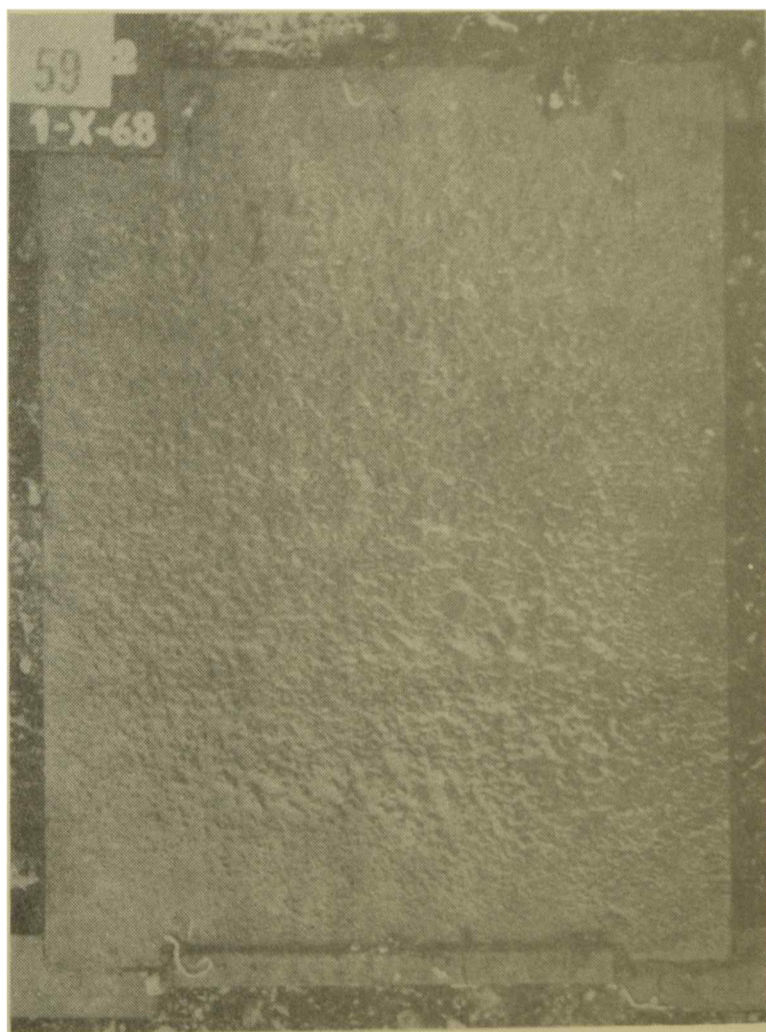
A



B



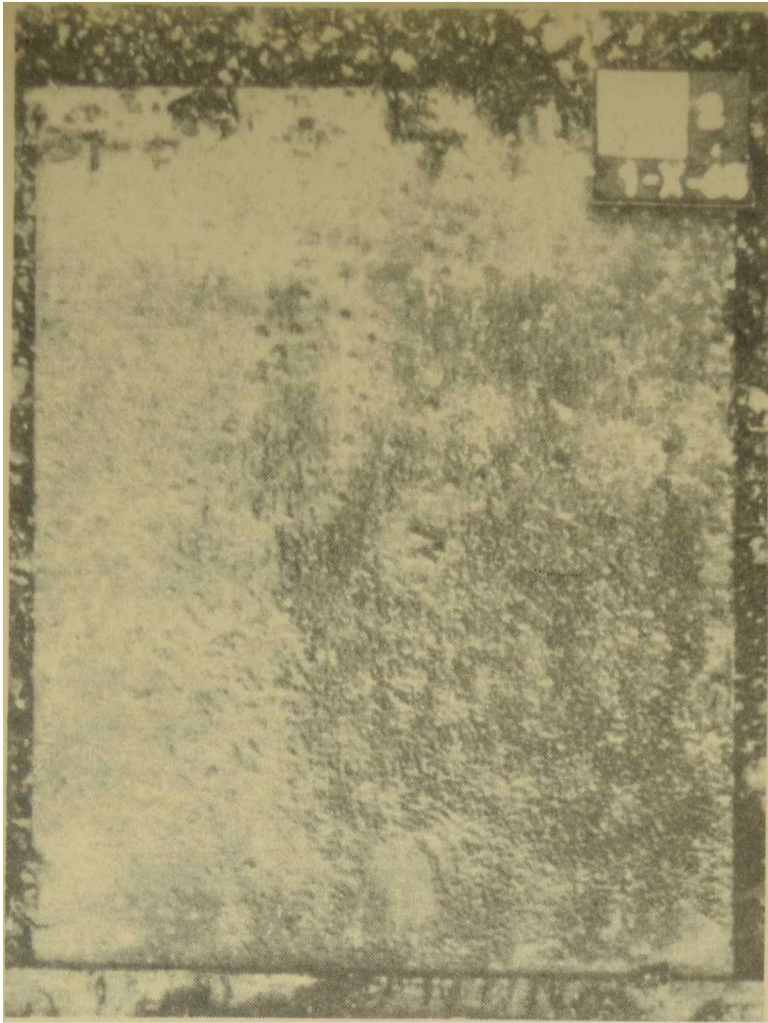
C



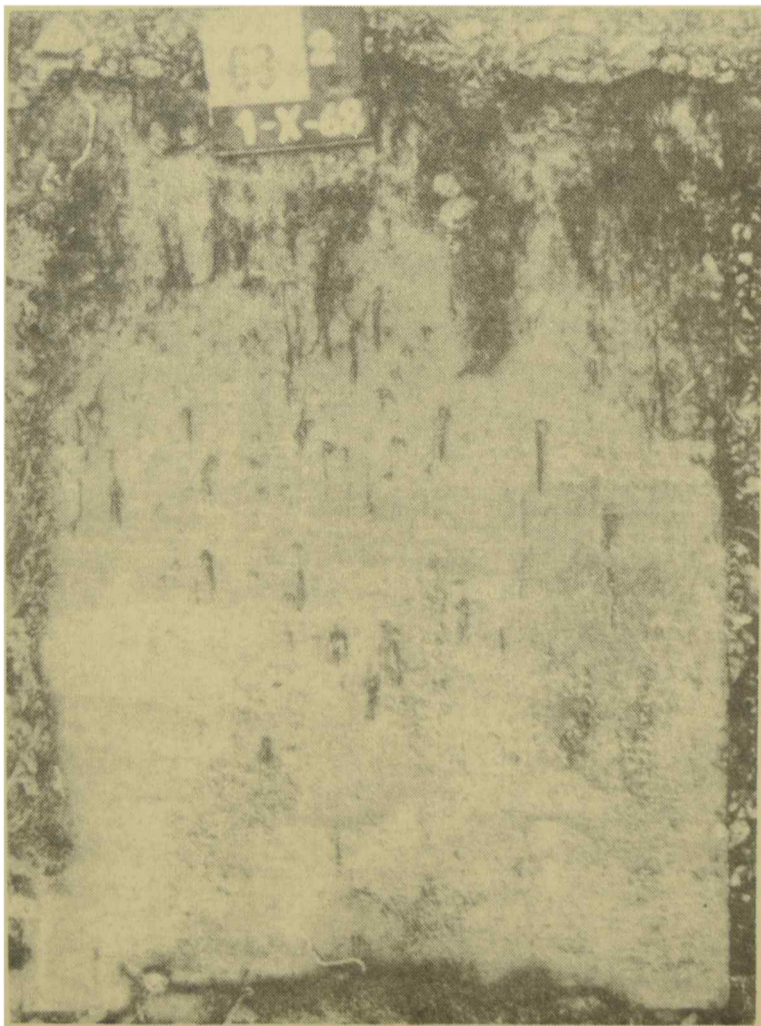
D

Fig. 12.- Pinturas vinílicas con diferentes tóxicos:

- A Oxido cuproso: fijación 0
- B Oxido cuproso-óxido de mercurio: fijación 0
- C Oxido cuproso-arseniato mercurioso: fijación 0
- D Oxido cuproso-anhidrido arsenioso: fijación 0



A



B

Fig. 13.- Influencia de la incorporación de inerte en pinturas vinílicas:

A Oxido cuproso-óxido de mercurio-óxido férrico: fijación 0

B Oxido cuproso-óxido férrico: fijación 2

Este trabajo se terminó de
imprimir en la Sección Pu-
blicaciones del LEMIT, ca-
lle 52 entre 121 y 122, La
Plata, el día 3 de mayo de
1969