

COMPORTAMIENTO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES OLEORRESINOSAS
EN SERVICIO Y Balsa EXPERIMENTAL*

DR. VICENTE J. D. RASCIO**, ING. QUIM. CARLOS A. GIUDICE***,
ING. QUIM. JUAN C. BENITEZ Y TCO, QUIM. MARIO A. PRESTA

- * Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes del Centro y con subsidio del Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (Programa ECOMAR).
- ** Director del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET y del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin.
- *** Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT.

SUMMARY*

This work intends to establish a correlation between the results obtained with antifouling paints tested in service (ships' hulls) and in raft trials.

Ships' trials were done on six ships of the Argentine Navy with different operative characteristics. Two of these ships (tug-boats) and the raft stayed at Belgrano's Harbour, while the others sailed in the South Atlantic and periodically were anchored at the same port. This is an area whose biological and hydrological characteristics were determined in a previous stage.

Variables which involve formulation parameters, experimental parameters and those which affect the elaboration process were studied.

The formulation parameters allowed fundamentally to determine the influence of the binder chemical composition and its solubility in sea water, which regulates the dissolution speed of bioactive material; the influence of the main toxicant concentration (cuprous oxide) preparing with this substance samples with high, medium and low contents; the use of reinforcement toxicants (i.e. mercurous arsenate and zinc oxide) and finally the influence of inert content (whiting).

Not only the film thickness but the different preparation of the metallic surfaces on raft and in service were considered.

With the aim to establish the influence of the production process, the samples were prepared on ball mills with different dimensions and characteristics.

As a result of these experiences it could be observed that:

a) In the case that the immersion period was less than 12 months, the raft tests of the antifouling formulations showed an acceptable correlation with those obtained in service trials. After 25 months of immersion at Belgrano's Harbour the settlement on panels was bigger than those observed on ships' hulls. This fact is against the expected idea bearing in mind the different characteristics of both tests (static on the raft, dynamic on ships) and the existing bibliographical information.

b) Formulations with high and medium toxicant content showed the best reproductibility results independently of the binders solubility. The samples with low toxicant level have significant difference behaviour for all matrix solubilities, specially when the test is enlarged.

c) The fact that the results obtained with paints elaborated in ball mills of 28 litre capacity are clearly better (less fouling settlement) than those obtained in 3.3 litres jars remarks the importance of controlling the elaboration process variables both of the binder and the paint with the aim to obtain similar effective toxicant products.

d) It must be achieved the optimization of the dispersion process for each one of the mills used and then evaluate the influence of these variables on the scaling-up with the aim to reproduce on industrial mills the excellent bioactivity obtained with antifouling paints elaborated on laboratory scale.

* Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. and Presta, M.- Oleoresinous antifouling paints performance under raft and service conditions. CIDEPINT-Anales, 1980, 61-89.

INTRODUCCION

La destrucción del acero en agua de mar tiene lugar fundamentalmente por corrosión, debida a la acción agresiva del electrolito sobre el metal. Dicho deterioro puede controlarse mediante el uso de pinturas anticorrosivas eficientes, aplicadas sobre superficies correctamente preparadas y empleando adecuados espesores de película.

Si además se considera el posible daño mecánico que puede sufrir la película de pintura por efectos del "fouling", se llegará a la conclusión que los esquemas de pintado para la parte sumergida del casco deben incluir necesariamente pinturas antiincrustantes de buen comportamiento, a fin de repeler dichos organismos y evitar su fijación. Normalmente la eficiencia de una pintura antiincrustante se mide por el tiempo durante el cual mantiene su bioactividad.

Ensayar una pintura anticorrosiva en el laboratorio y correlacionar los resultados que se obtienen con los logrados en servicio es una tarea factible. La composición química puede establecerse por análisis del pigmento y del vehículo, se pueden realizar ensayos físicos normalizados para determinar ciertas propiedades de la película (flexibilidad, adhesividad, resistencia al rascado o a la abrasión, etc.) y, finalmente, se pueden efectuar ensayos acelerados destinados a producir rápidas alteraciones de la cubierta protectora (inmersión en agua de mar artificial o natural, exposición en cámara de niebla salina o en un gabinete de temperatura y humedad controladas). Eventualmente probetas pintadas pueden ser expuestas a la intemperie en medios de diferente agresividad (ambiente marino, zonas industriales) a fin de comprobar su acción protectora del acero.

Estudiar una pintura antiincrustante es una tarea de mayor complejidad, ya que su principal propiedad, es decir la acción tóxica frente a los organismos incrustantes, sólo puede establecerse de manera confiable por inmersión en el medio natural. Por este motivo no se puede emitir informe sobre su comportamiento antes de que transcurra un lapso prolongado.

Los ensayos de las pinturas antiincrustantes se realizan habitualmente en balsas experimentales. Los esquemas para carena se aplican sobre chapas de acero arenadas o granalladas y se dejan secar durante un tiempo adecuado en ambiente de laboratorio. Los paneles se fijan luego en bastidores dispuestos en dichas balsas, las cuáles son fondeadas en lugares de características hidrológicas y biológicas conocidas, a fin de establecer la acción tóxica

de los productos en experimentación sobre el "fouling" de la zona. Inspecciones periódicas de los paneles permiten observar las modificaciones que tienen lugar en la película de pintura a lo largo del tiempo y fundamentalmente si la pintura antiincrustante impide o no la fijación de organismos. Un inconveniente adicional que se plantea en los ensayos en balsa está vinculado con la diferente velocidad de flujo a que es sometida la pintura antiincrustante con respecto a las condiciones reales de servicio; por dicho motivo debería resultar mayor la vida útil de las muestras. Uno de los objetivos de este trabajo es, precisamente, establecer si una experiencia en balsa, realizada durante un lapso prolongado en un sitio como Puerto Belgrano, donde están presentes organismos muy resistentes a la acción de los tóxicos, proporciona resultados concordantes con los que se obtienen en servicio sobre la carena de embarcaciones, considerando el caso de navegación en aguas templadas o frías y sin incursionar las naves en zonas tropicales.

La realidad indica que una confirmación de las propiedades tóxicas observadas en los ensayos en balsas experimentales sólo podrá lograrse estudiando el comportamiento de los productos más exitosos, en una segunda etapa, sobre el casco de embarcaciones. Una información completa se obtendrá realizando estas experiencias sobre navíos de diferentes características operativas, que incluyan desde embarcaciones de puerto, tales como remolcadores (que navegan permanentemente en el área donde se efectúan los ensayos en balsa) hasta otras que se desplazan a velocidades mayores, con itinerarios variados y que tengan diferentes períodos de permanencia en puerto.

Un problema importante relacionado con este tipo de experiencias es su elevado costo. Es por ello que sólo se justifican cuando se trata de optimizar formulaciones previo a su empleo en servicio.

Otro aspecto a tener en cuenta lo constituye el hecho de que sólo puede lograrse información sobre el comportamiento final de las pinturas cuando el barco entra a dique seco dentro del cumplimiento de los planes de carenado establecidos. Sólo las embarcaciones pequeñas (remolcadores) presentan la posibilidad de entradas a dique periódicas a los efectos de inspeccionar la carena. Se está tratando de subsanar este inconveniente mediante el empleo de técnicas de observación y de televisión submarina, que podrían eventualmente ser utilizadas cada vez que la embarcación entra a puerto.

El tema es complejo y ha sido estudiado por numerosos autores en todo el mundo (1, 2, 3, 4, 5, 6). Las opiniones emitidas por los mismos y que se registran en la bibliografía son muy diversas y no siempre coincidentes. Esto ha inducido a nuestro equipo de investigación a encarar una experiencia de tipo comparativo para establecer si existe correlación entre los resultados que se

obtienen en ambos casos con los mismos productos. De esta manera se podrá seleccionar una serie de formulaciones destinadas a ser utilizadas por nuestra Marina de Guerra con alto grado de confiabilidad.

Este trabajo complementa estudios anteriores realizados sobre balsas experimentales (7, 8, 9, 10, 11) y sobre cascos de buques (12, 13).

El conocimiento de las características del medio, tanto hidrológicas (especialmente pH) como biológicas (especies presentes, períodos de fijación) es importante, pues permite tener una idea previa sobre las formulaciones a utilizar. La balsa estuvo fondeada permanentemente en Puerto Belgrano y dicho lugar fue también el asiento de los buques empleados mientras no navegaban en mar abierto. El itinerario de las embarcaciones, por razones obvias, no es conocido por los investigadores participantes del proyecto.

Además en esta oportunidad se estudió también el comportamiento comparativo de formulaciones antiincrustantes elaboradas en molinos de bolas de diferente capacidad.

VARIABLES ESTUDIADAS

1. Variables que involucran parámetros de formulación

Se estudió la influencia de las diferentes variables de composición que pueden incidir sobre el comportamiento de las muestras en los ensayos en balsa y en servicio, como etapa previa a la optimización que se deberá efectuar para las disímiles características de flujo hidrodinámico y de rugosidad existentes en la carena de las diferentes embarcaciones.

Se ha estudiado fundamentalmente la influencia de la composición química del vehículo y su solubilidad en agua de mar, que permite regular la velocidad de disolución del material bioactivo; la influencia de la concentración del tóxico fundamental (óxido cuproso), preparándose muestras con alto, mediano y bajo contenido de esta sustancia; la posibilidad de uso de tóxicos de refuerzo (óxido de cinc y/o arseniato mercurioso); y, finalmente, la influencia del contenido de inerte (carbonato de calcio). Se ha buscado lograr no solamente buena toxicidad mediante una adecuada puesta en libertad del veneno, sino también obtener otras características importantes en la película de pintura antiincrustante: buena dureza, a fin de resistir la acción abrasiva de la

TABLA I

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES (g/100 g)

Pinturas.....	1	2	3	4
Oxido cuproso.....	50,6	45,9	29,3	26,6
Oxido de cinc.....	-	4,7	-	2,7
Carbonato de calcio.....	-	-	21,3	21,3
Ligante (sólidos).....	22,9	22,9	22,9	22,9
Aditivos (*).....	3,6	3,6	3,6	3,6
Disolventes y diluyentes..	22,9	22,9	22,9	22,9
Relación Rosin/barniz.....	3/1	3/1	3/1	3/1

Pinturas.....	5	6	7	8
Oxido cuproso.....	52,7	48,1	30,6	27,8
Oxido de cinc.....	-	4,8	-	2,8
Arseniato mercurioso.....	1,9	1,7	1,1	1,0
Carbonato de calcio.....	-	-	23,1	23,0
Ligante (sólidos).....	24,2	24,2	24,2	24,2
Aditivos (*).....	0,7	0,7	0,7	0,7
Disolventes y diluyentes..	20,5	20,5	20,3	20,5
Relación Rosin/barniz.....	5/1	5/1	5/1	5/1

(*) Humectantes, espesantes y/o estabilizantes

arena o el efecto del choque contra objetos flotantes o sumergidos; satisfactoria adhesividad sobre la película de pintura anticorrosiva en las condiciones ambientales en que se trabaja en los diques de carena, que no son siempre las ideales; y un tiempo de secado lo más corto posible de tal manera que la estada en dique seco pueda ser independizada de esta variable.

2. Variables de ensayo

Se busca fundamentalmente comparar los resultados obtenidos sobre carenas con los de paneles expuestos en la balsa experimental, como ya se ha indicado anteriormente, aún cuando la preparación de las superficies y los esquemas de pintado no son similares. En los cascos de las embarcaciones utilizadas, las pinturas antiincrustantes se aplicaron directamente sobre la pintura anticorrosiva empleada habitualmente por la Armada, mientras que los paneles de la balsa fueron arenados, pretratados con "wash-primer" vinílico y pintados luego con dos manos de pintura anticorrosiva, una mano de pintura intermedia y dos manos de pintura antiincrustante.

La pintura anticorrosiva empleada se preparó con tetroxicromato de cinc, óxido férrico y barita, dispersados en un vehículo constituido por caucho clorado 20 cP, barniz fenólico y parafina clorada 42 %, disolventes y diluyentes. La pintura intermedia se formuló con el mismo vehículo, pero el pigmento estuvo constituido por óxido férrico y barita.

3. Variables que afectan los procesos de preparación

Las pinturas se prepararon en molinos de bolas de dimensiones y características operativas distintas, a fin de examinar la influencia de los parámetros vinculados con el cambio de escala. Diferencias de comportamiento atribuibles a esta variable fueron observadas en experiencias anteriores.

FORMULACIONES ESTUDIADAS

La primera serie de muestras (tabla I, pinturas 1 a 8) fue formulada utilizando alto y mediano contenido de óxido cuproso. El contenido de este tóxico varía entre 50,6 y 26,6 por ciento en peso sobre la pintura para las muestras 1 a 4 y entre 52,7 y 27,8 por ciento para las muestras 5 a 8; estas últimas contienen además arseniato mercurioso. La solubilidad del vehículo es menor en el primer caso (relación Rosin WW/barniz 3/1, en peso) que en el segundo (5/1).

TABLA II

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES (g/100 g)

Pinturas.....	11	12	13	14	15	16
Oxido cuproso.....	46,0	27,0	14,0	46,0	27,0	14,0
Carbonato de calcio.	-	19,0	32,0	-	19,0	32,0
Aditivos (*).....	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Ligante (sólidos)...	27,3	27,3	27,3	25,0	25,0	25,0
Disolv. y diluyentes.	22,7	22,7	22,7	25,0	25,0	25,0
Relac. Rosin/barniz.	2/1	2/1	2/1	3/1	3/1	3/1

Pinturas.....	17	18	19	20	21	22
Oxido cuproso.....	46,0	27,0	14,0	46,0	27,0	14,0
Carbonato de calcio.	-	19,0	32,0	-	19,0	32,0
Aditivos (*).....	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Ligante (sólidos)...	27,0	27,0	27,0	27,1	27,1	27,1
Disolv. y diluyentes.	23,0	23,0	23,0	22,9	22,9	22,9
Relac. Rosin/barniz.	4/1	4/1	4/1	5/1	5/1	5/1

(*) Humectantes, espesantes y/o estabilizantes

En la segunda serie de muestras (tabla II, pinturas 11 a 22) se han incluido composiciones con alto, mediano y bajo contenido de óxido cuproso (46, 27 y 14 por ciento en peso, respectivamente). La relación Rosin WW/barniz (2/1, 3/1, 4/1, 5/1) fue regulada de manera de tener ligantes con cuatro solubilidades diferentes. En las pinturas de esta serie no se emplearon tóxicos de refuerzo.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las pinturas destinadas a ser ensayadas simultáneamente en servicio y en la balsa experimental se prepararon en molinos de bolas de porcelana con jarras del mismo material, de 28 litros de capacidad. Réplicas de las mismas formulaciones se elaboraron en recipientes del mismo tipo y material, pero de 3,3 litros de capacidad; estas muestras fueron ensayadas exclusivamente en balsa.

Las diferencias en la tecnología de preparación radicaron en el hecho de que se fijó una velocidad de rotación de 41 rpm en el caso de las jarras mayores y de 68 rpm en las de menor tamaño; esta última es coincidente con la utilizada en la preparación de pinturas antiincrustantes en experiencias previas (7, 8, 9, 10, 11).

En cuanto a las bolas de porcelana se seleccionaron mezclas en peso iguales, de 19, 25 y 38 mm de diámetro, con una carga total de 10 litros en el primer caso, y de 14, 19 y 25 mm, con un total de 1,6 litros, en el segundo.

La carga de pintura en los recipientes mayores fue de 11 kg (8 litros) y en los menores 1,5 kg (1,1 litros).

El tiempo de molienda fue de 24 horas en ambos casos, para la totalidad de los componentes, excluido el óxido cuproso. Este se incorporó sólo durante el tiempo indispensable para lograr adecuada dispersión, evitándose de esta manera reacciones entre tóxico y vehículo, que alteran la composición de la pintura antiincrustante.

EXPERIENCIAS REALIZADAS

Las pinturas de la primera serie se aplicaron en la carena de los barcos n° 1 (destructor), n° 2 (crucero) y n° 3 (remolcador). Las doce pinturas de la segunda serie experimental se pintaron en

los cascos de los barcos n° 4 (remolcador), n° 5 (aviso) y n° 6 (portaaviones). Las condiciones operativas de las embarcaciones incluidas en esta experiencia son lo suficientemente diferentes como para permitir establecer la influencia de las condiciones de navegación sobre el comportamiento de la película de pintura.

Por razones ajenas a la planificación preparada, los estudios en los barcos mencionados se iniciaron en diferentes épocas del año. El lapso experimental varió desde 12 meses (barco n° 2) hasta 25 meses (barco n° 3). En los barcos 1 y 3 el ensayo involucró dos períodos de "fouling" intenso (verano), uno al principio y otro al final de la experiencia. Este aspecto no incidió, como se verá, sobre los resultados obtenidos.

En el caso de los ensayos en balsa, la inmersión de los paneles se inició en diciembre de 1976. Se observaron por primera vez en diciembre de 1977 (12 meses) y el examen final se efectuó en enero de 1979 (25 meses). En consecuencia, las muestras estuvieron sometidas a la acción de tres períodos de "fouling" intenso (el último sólo parcial).

Los espesores de película de pintura antiincrustante en los paneles de los barcos (aplicación a rodillo) oscilaron entre 80 y 100 μm ; en los paneles de la balsa experimental (aplicación a pincel), los espesores logrados fueron mayores (entre 160 y 180 μm).

DISCUSION DE RESULTADOS

1. *Pinturas de la primera serie experimental (muestras 1 a 8, tablas I y III).*

Estos productos involucran formulaciones con alto y medio contenido de tóxico. Las pinturas 1 y 3 contienen exclusivamente óxido cuproso como material bioactivo. En las restantes muestras se utilizan, además, tóxicos de refuerzo: óxido de cinc (pinturas 2 y 4), arseniato mercurioso (5 y 7) y ambas sustancias conjuntamente (6 y 8).

Si se comparan los resultados obtenidos en los ensayos en balsa y en servicio durante un período de hasta 15 meses de inmersión, en las muestras elaboradas en molinos de 28 litros, las variables tipo y contenido de tóxico no parecen tener influencia sobre los mismos. La fijación de "fouling" fue mínima y prácticamente similar en todas las pinturas. Sólo las muestras 5 y 6, aplicadas en el costado estribor del barco n° 2, presentaron una fijación que excedió ligeramente el valor 1. En todos los demás casos fue 0, 0-1 ó

TABLA III - FIJACION DE FOULING

Pinturas.....	1	2	3	4
ENSAYOS EN BARCOS				
Barco n° 1 (B), 15 meses.....	0-1	0	0-1	0-1
Barco n° 1 (E), 15 meses.....	0-1	1	0-1	0-1
Barco n° 2 (B), 12 meses.....	0-1	0-1	0	0
Barco n° 2 (E), 12 meses.....	0-1	1	0-1	0-1
Barco n° 3 (B), 15 meses.....	0	0-1	0	0
Barco n° 3 (E), 15 meses.....	0	0	0	0
Barco n° 3 (B), 25 meses.....	0-1	0-1	0-1	0-1
Barco n° 3 (E), 25 meses.....	0-1	0-1	0-1	0-1
ENSAYOS EN BALSA				
<u>Molino de 28 litros:</u>				
12 meses de inmersión.....	0	0	0	0-1
25 meses de inmersión.....	1-2	2	1-2	1-2
<u>Molino de 3,3 litros:</u>				
12 meses de inmersión.....	0	0	0	0-1
25 meses de inmersión.....	1-2	2	2-3	3
<u>RELACION ROSIN WW/BARNIZ.....</u>	3/1	3/1	3/1	3/1
<u>OXIDO CUPROSO (% en peso).....</u>	50,6	45,9	29,3	26,6
Pinturas.....	5	6	7	8
ENSAYOS EN BARCOS				
Barco n° 1 (B), 15 meses.....	0	0-1	0	0
Barco n° 1 (E), 15 meses.....	0-1	0-1	0-1	0
Barco n° 2 (B), 12 meses.....	0	0-1	0	0
Barco n° 2 (E), 12 meses.....	1-2	1-2	1	0
Barco n° 3 (B), 15 meses.....	0	0	0	0
Barco n° 3 (E), 15 meses.....	0	0	0	0
Barco n° 3 (B), 25 meses.....	1-2	1-2	0-1	0-1
Barco n° 3 (E), 25 meses.....	1-2	0-1	0-1	0-1
ENSAYOS EN BALSA				
<u>Molino de 28 litros:</u>				
12 meses de inmersión.....	0	0	0	0
25 meses de inmersión.....	1	1-2	0-1	1
<u>Molino de 3,3 litros:</u>				
12 meses de inmersión.....	0	0	0	0-1
25 meses de inmersión.....	1-2	1-2	0-1	1-2
<u>RELACION ROSIN WW/BARNIZ.....</u>	5/1	5/1	5/1	5/1
<u>OXIDO CUPROSO (% en peso).....</u>	52,7	48,1	30,6	27,8

Escala de fijación: 0, sin fijación; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4, mucho; 5, panel totalmente incrustado (B), babor; (E), estribor

1. Las réplicas de las formulaciones 1 a 8, preparadas en molinos de 3,3 litros y ensayadas únicamente en balsa, tuvieron comportamiento similar.

Para un *lapso experimental de hasta 25 meses*, las muestras de menor solubilidad (pinturas 1 a 4) presentaron en servicio fijación 0-1 en todos los paneles (barco n°3, ambos costados). Estas pinturas, preparadas en molinos de 28 litros, registraron fijación 1-2 ó 2 en la balsa experimental. La diferencia de fijación fue más significativa con las mismas composiciones preparadas en molino de 3,3 litros; en este caso, las pinturas 3 y 4 presentaron fijación 2-3 y 3, respectivamente.

En cambio, en el caso de las muestras de mayor solubilidad (relación 5/1, pinturas 5 a 8), en servicio (barco n° 3) y en balsa (molinos de 28 y 3,3 litros), los resultados logrados se pueden considerar en conjunto como similares. La fijación osciló entre 0-1 y 1-2 en todos los paneles.

De lo expuesto precedentemente para los ensayos de 25 meses de duración, el comportamiento diferente en balsa y en servicio para las pinturas 1 a 4 y similar para las muestras 5 a 8, se podría atribuir al agregado de arseniato mercurioso a estas últimas, que son las que tienen vehículo de mayor solubilidad.

En particular, corresponde hacer notar que los mejores resultados generales, considerando la totalidad de las experiencias de esta serie, se obtuvieron con la pintura n° 7. En ella se empleó arseniato como tóxico de refuerzo en la proporción 1,1 por ciento en peso y se reemplazó además parte del óxido cuproso por carbonato de calcio. El efecto de la incorporación de este pigmento corroboró resultados anteriores (7, 8) y demostró que el factor más importante no es un nivel de tóxico elevado, sino complementar su acción con la presencia de otras sustancias que, regulando la solubilidad del vehículo, exalten la bioactividad de la pintura antiincrustante.

La pintura n° 8, muy similar en su composición a la anterior (contiene además de arseniato, óxido de cinc), presentó también muy buen comportamiento y sólo excedió el valor 1 de fijación en el ensayo de 25 meses en balsa (1-2) en el caso de la muestra preparada en el molino de 3,3 litros.

En relación con la variable *solubilidad de la matriz* (diferentes relaciones colofonia/plastificante), tampoco ésta parece ser de gran significación. Las pinturas 1 a 4 (relación 3/1) y 5 a 8 (relación 5/1), cuando son elaboradas en equipos de características similares, proporcionan resultados comparables para el mismo tipo de ensayo y períodos de inmersión.

TABLA IV - FIJACION DE FOULING

Pinturas.....	11	12	13	14	15	16
ENSAYOS EN BARCOS						
Barco n° 4 (B), 11 meses	0	0	0	0	0	0-1
Barco n° 4 (E), 11 meses						
Barco n° 4 (B), 18 meses	1	0	1	1	1-2	2
Barco n° 4 (E), 18 meses						
Barco n° 5 (B), 14 meses	0	0-1	1	0	0	0-1
Barco n° 5 (E), 14 meses	2	2	2	0	0-1	1-2
Barco n° 6 (B), 18 meses	0	0	0-1	0	0	0
Barco n° 6 (E), 18 meses	0	0	0	0-1	0-1	0
ENSAYOS EN BALSA						
<u>Molino de 28 litros</u>						
12 meses de inmersión...	0	0-1	1-2	0	0	1-2
25 meses de inmersión...	0-1	1-2	2-3	0-1	1-2	4
<u>Molinos de 3,3 litros</u>						
12 meses de inmersión...	0-1	0-1	3-4	0-1	0-1	2
25 meses de inmersión...	2	2	5	1	2	5
<u>RELACION ROSIN WW/BARNIZ..</u>	2/1	2/1	2/1	3/1	3/1	3/1
<u>OXIDO CUPROSO (% en peso).</u>	46,0	27,0	14,0	46,0	27,0	14,0
<hr/>						
Pinturas.....	17	18	19	20	21	22
ENSAYOS EN BARCOS						
Barco n° 4 (B), 11 meses						
Barco n° 4 (E), 11 meses	0	0	0	0	0	0-1
Barco n° 4 (B), 18 meses						
Barco n° 4 (E), 18 meses	0-1	1	1	0-1	1	2
Barco n° 5 (B), 14 meses	0	0-1	1	0	0	0
Barco n° 5 (E), 14 meses	1	0	1	0	0	0
Barco n° 6 (B), 18 meses	0	0-1	1	0	0	0
Barco n° 6 (E), 18 meses	0	0-1	0	0-1	0	0-1
ENSAYOS EN BALSA						
<u>Molino de 28 litros:</u>						
12 meses de inmersión...	0-1	1	1-2	0-1	0-1	0-1
25 meses de inmersión...	1	1-2	2-3	1	2-3	2-3
<u>Molino de 3,3 litros:</u>						
12 meses de inmersión...	2	3-4	3	1-2	0-1	0-1
25 meses de inmersión...	3-4	5	5	3-4	5	5
<u>RELACION ROSIN WW/BARNIZ..</u>	4/1	4/1	4/1	5/1	5/1	5/1
<u>OXIDO CUPROSO (% en peso).</u>	46,0	27,0	14,0	46,0	27,0	14,0

Escala de fijación: 0, sin fijación; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4, mucho; 5, panel totalmente incrustado
(B), babor; (E), estribor

2. Pinturas de la segunda serie experimental (muestras 11 a 22, tablas II y IV).

Esta serie de pinturas se formuló, como ya se ha indicado, con tres niveles de óxido cuproso (46, 27 y 14 por ciento, en peso) y cuatro solubilidades diferentes de ligante. Ninguna de las muestras incluyó tóxicos de refuerzo; en consecuencia la bioactividad de las mismas está relacionada, fundamentalmente, con el contenido de óxido cuproso de las formulaciones. En el caso de las muestras con mediano y bajo contenido de tóxico, el óxido cuproso fue reemplazado por carbonato de calcio.

La comparación de los resultados registrados en servicio y en la balsa experimental resulta una tarea compleja por no corresponder las experiencias involucradas a períodos de inmersión similares. Un inconveniente adicional está relacionado con el hecho de que los ensayos comenzaron en diferentes épocas del año. En efecto, las pruebas en servicio se efectuaron durante 11 y 18 meses en el barco n° 4 (uno y dos períodos de "fouling", respectivamente), durante 14 meses en el barco n° 5 y durante 18 en el barco n° 6 (un sólo período de "fouling" intenso en estos dos últimos casos. En la balsa, los ensayos de 12 y 25 meses de inmersión incluyeron respectivamente uno y dos períodos de fijación de 4 a 5 meses de duración cada uno, realizándose la observación final un mes después del comienzo del tercero.

El análisis de los resultados de ambos ensayos y considerando las muestras preparadas en molinos de 28 litros, con un único período de fijación intenso de "fouling" y para todas las solubilidades de ligante ensayadas, indica que la totalidad de las pinturas tuvo comportamiento similar; particularmente se acentuó para las relaciones colofonia/barniz 4/1 y 5/1. En el ensayo en servicio del barco n° 2 (18 meses) y en el ensayo en balsa (25 meses), que involucraron dos períodos de "fouling", se observó que la fijación en servicio fue siempre menor.

Si se toma el caso de la relación Rosin WW/barniz 5/1, puede observarse que a medida que se prolonga la duración del ensayo en balsa, la diferencia de comportamiento con respecto a la experiencia en servicio se acentúa, presentando las pinturas 20, 21 y 22 mayor fijación en los paneles de la balsa. En este caso no se han utilizado tóxicos de refuerzo y tal circunstancia justificaría esa diferencia.

Desde el punto de vista de la comparación de la eficiencia de las pinturas antiincrustantes en esta segunda serie experimental, se observa que los mejores resultados en servicio se lograron con las pinturas de mayor solubilidad (es decir las relaciones 4/1 y 5/1). No hay diferencias importantes para los distintos niveles de tóxico y sólo una de las muestras con 14 por ciento de óxido cuproso

(pintura n° 22) presentó fijación 2. En todos los demás casos la fijación registrada osciló entre 0 y 1. La adherencia de "fouling" en los cascos es algo mayor en algunas de las pinturas correspondientes a las relaciones 2/1 y 3/1, es decir las que proporcionan películas de menor solubilidad.

En lo referente a la *preparación de las pinturas* propiamente dicha, muestras elaboradas en molinos de 28 litros y ensayadas en balsa 12 meses, presentaron en general menor fijación que la de los productos similares preparados utilizando jarras de 3,3 litros. Cuando los ensayos en balsa se prolongaron hasta 25 meses la diferencia resultó más marcada, correspondiendo siempre la mayor fijación a las muestras preparadas en los recipientes menores. En consecuencia su comportamiento se aparta más significativamente aún del observado en servicio. Lo expuesto indica la importancia que tiene controlar la operación de molienda del tóxico, optimizándola para los diferentes tamaños de recipientes o equipos empleados.

Los resultados obtenidos indican que no es conveniente una reducción excesiva del contenido de tóxico de las pinturas, por cuanto simultáneamente disminuye el período de eficiente actividad. Quedan corroborados así resultados de trabajos anteriores, pero esto no excluye la posibilidad de que pinturas de esas características puedan ser empleadas con éxito cuando los lapsos de carenado no superan los 12 meses o bien cuando los períodos de navegación son prolongados y en consecuencia la estadía en puerto reducida.

3. Influencia del espesor de película y de las condiciones de flujo.

Muchas de las muestras ensayadas en balsa y en servicio, a pesar de que el espesor de película seca de pintura antiincrustante en ambas experiencias fue marcadamente diferente, presentaron similitud de comportamiento.

Las experiencias efectuadas indican que para las condiciones de servicio de las embarcaciones utilizadas, un espesor de 80-100 μm de pintura tóxica resulta suficiente para controlar la acción del "fouling" por lapsos de hasta 25 meses, incluyendo hasta dos períodos de fijación intensa frente a especies de alta agresividad.

Este tipo de pinturas pierde la mayor parte del veneno cuando el barco se encuentra en movimiento, es decir cuando las posibilidades de fijación son prácticamente nulas. Este hecho, sin embargo, no ha incidido sobre la efectividad de las pinturas ensayadas.

En los paneles de la balsa experimental, por ser menor la velocidad de flujo, la disolución de la película de pintura se

produce más lentamente que en servicio. En consecuencia, los requerimientos en cuanto a espesor de pintura antiincrustante deberían ser menores. Se observa sin embargo que en muchas muestras la fijación fue mayor en estos paneles que sobre el casco de las embarcaciones. Es posible que por falta de reactivación de la película tóxica, restos de matriz o productos de reacción de la misma con el medio, al quedar adheridos sobre la superficie, bloqueen aunque sea parcialmente el funcionamiento de las pinturas.

En los barcos, como consecuencia de la navegación y del movimiento del agua sobre la superficie pintada, ésta se mantiene limpia y en consecuencia permanentemente activa. De ahí que las zonas testigo, pintadas con pintura antiincrustante comercial, aparezcan mucho más incrustadas en los remolcadores (de navegación muy lenta) que en las demás embarcaciones consideradas.

CONSIDERACIONES FINALES

1. Los ensayos en balsa de las formulaciones antiincrustantes diseñadas mostraron una aceptable correlación con los resultados logrados en servicio, en todos los casos en que el período de inmersión no superó el lapso de 12 meses. Al cabo de 25 meses de exposición en el área de Puerto Belgrano, la fijación sobre los paneles de la balsa fue en general mayor que la observada sobre el casco de las embarcaciones. Esto se opone a lo que podía preverse teniendo en cuenta las características de ambos ensayos (estático el de la balsa, dinámico el realizado en los barcos) y a la información bibliográfica existente.

2. La mayor reproductibilidad de resultados corresponde a las formulaciones con alto y mediano contenido de tóxico, independientemente de la solubilidad del ligante. La diferencia de comportamiento es más significativa en las muestras con bajo contenido de tóxico, para todas las solubilidades de matriz, especialmente cuando el ensayo se prolonga.

3. Los resultados obtenidos con pinturas preparadas en molinos de bolas de 28 litros fueron claramente superiores (menor fijación de "fouling" que aquellos obtenidos con réplicas elaboradas en jarras de 3,3 litros. Esto indica la importancia que tiene el controlar todas las variables del proceso de elaboración, tanto del ligante como de la pintura, a fin de obtener productos de poder tóxico similar. La reactividad del óxido cuproso con la colofonia hace necesario, en particular, ajustar las condiciones de la operación de mollenda, a fin de reducir al mínimo la formación de jabones de cobre.

4. Se debe lograr la optimización de los procesos de dis-

persión y molienda para cada uno de los molinos utilizados y evaluar luego la influencia de esas variables en el cambio de escala, a fin de reproducir en molinos industriales los mismos resultados satisfactorios logrados en las pinturas antiincrustantes preparadas en equipos de laboratorio. Mucho más compleja puede ser la tarea cuando se reemplacen los molinos de bolas por otro tipo de equipos (p. ej. molinos de arena), donde deberá controlarse con mucha exactitud el tiempo de residencia y la temperatura de trabajo.

REFERENCIAS

1. Barnes, H.- Studies on antifouling compositions, IV. J. Iron & Steel Institute, 175-185, London, June, 1948.
2. Bureau of Ships, Navy Department.- Marine Fouling and its prevention. Woods Hole Oceanographic Institution, U. S. Naval Institute, Massachusetts, 1952.
3. Saroyan, J. R.- Protection of underwater structures. West Coast Reserve Seminar, Mare Island Division, San Francisco Bay Naval Shipyard, Vallejo, California, 1966.
4. Devoluy, R., Nowacki L. J. & Fink F. W.- Simulated service evaluation of marine coatings. Marine Technology, 4 (2), 189-195, 1967.
5. Van Londen, A. M.- Treatment and protection of ships'hulls. Fairplay International Shipping Journal, nov. 1971.
6. De la Court, F. H. & De Vries, H. J.- Advances in fouling prevention. Progress in Organic Coatings, 1, 375-404, 1973.
7. Rascio, V. & Caprari, J. J.- Study of some variables affecting antifouling paints'performance. Lat. Am. J. Chem. Eng. & Appl. Chem., 2 (2), 117-150, 1972.
8. Rascio, V. & Caprari, J. J.- The influence of the use of calcium carbonate as extender in soluble antifouling paints based on cuprous oxide. J. Oil Col. Chem. Ass., 57, 407-414, 1974.
9. Rascio, V. & Caprari, J. J.- The use of arsenates as reinforcing toxicants in soluble antifouling paints based on cuprous oxide. J. Oil Col. Chem. Ass., 60, 161-168, 1977.
10. Bastida, R., Adabbo, H. E. & Rascio, V.- Toxic action of antifouling paints based on cuprous oxide. Corrosion Marine-Fouling, 1 (1), 5-17, 1976.
11. Rascio, V. & Caprari, J. J.- A new approach to the use of extenders in toxin leachable antifouling paints. J. Coat. Tech.,

50 (637), 65-70, 1978.

12. Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. & Presta, M.- Ships' trials of oleoresinous antifouling paints. Part I. J. Oil Col. Chem. Ass., 61 (10), 383-389, 1978.
13. Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. & Presta, M.- Ships' trials of oleoresinous antifouling paints. Part II. J. Oil Col. Chem. Ass., 62 (8), 282-292, 1979.
14. Bastida, R. O. y Torti, M. R.- Estudio preliminar de las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. LEMIT-Anales, 3-1971, 45-75.
15. Bastida, R. O., Spivak, E., L'Hoste, S. G. y Adabbo, H. O.- Las Incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. I. Estudio de la fijación sobre paneles mensuales, período 1971/72. Corrosión y Protección, 8 (8-9), 11-31, 1977.
16. Bastida, R. O., L'Hoste, S., Spivak, E. y Adabbo H. O.- Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. II. Estudio de los procesos de epibiosis registrados sobre paneles mensuales. Corrosión y Protección, 8 (8-9), 33-41, 1977.



Fig. 1.- Aspecto que presenta la pintura n.º 7 después de 15 meses de ensayo en el barco n.º 3 (re-
molcador, izquierda) y de 12 meses en la balsa experimental (panel 20, elaborada en molino de 3,3
litros; panel 21, en molino de 28 litros)

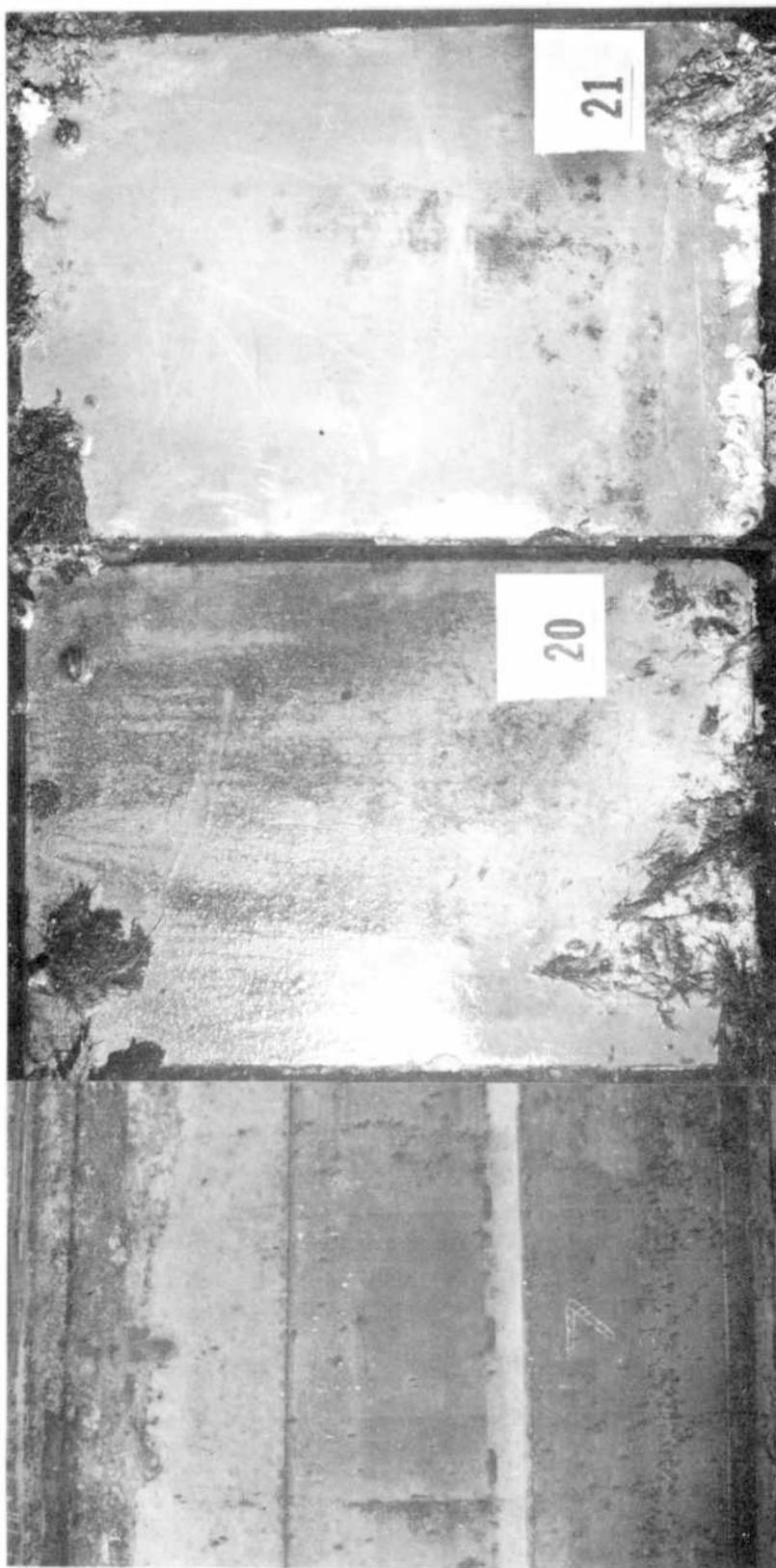


Fig. 2.- Aspecto que presenta la pintura n° 7 después de 25 meses de ensayo en el barco n° 3 (re-
molcador, izquierda) y en la balsa experimental luego de igual lapso (panel 20, elaborada en mo-
lino de 3,3 litros; panel 21, en molino de 28 litros)

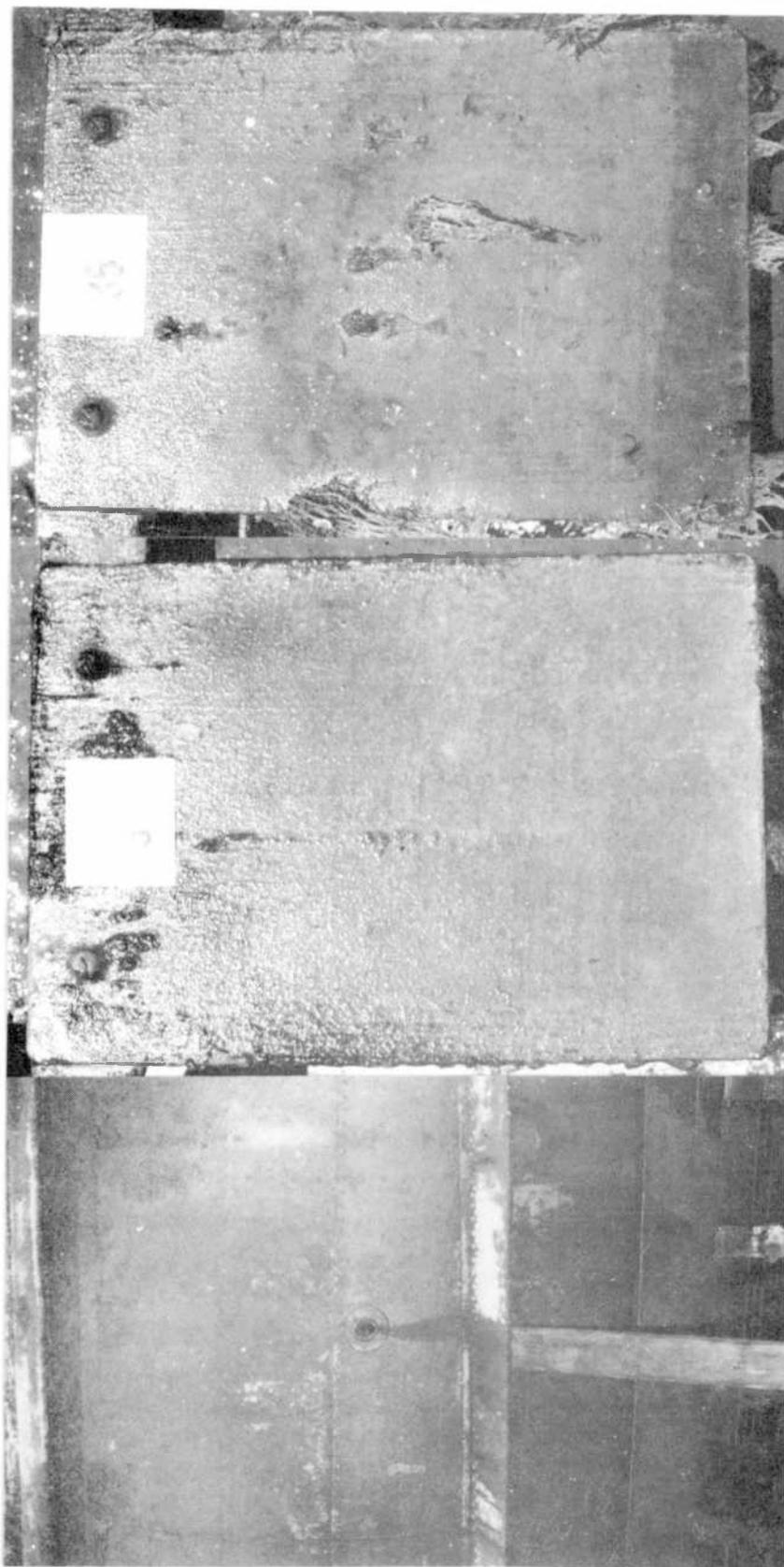


Fig. 3.- Aspecto que presenta la pintura n° 14 después de 14 meses de ensayo en el barco n° 5 (aviso, izquierda) y de 12 meses en la balsa experimental (panel 34, elaborada en molino de 3,3 litros; panel 35 en molino de 28 litros)

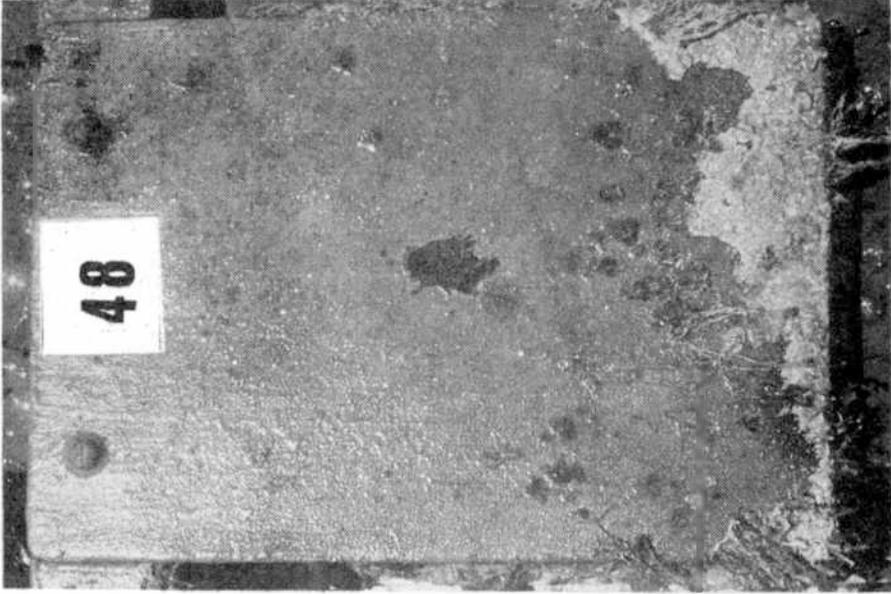
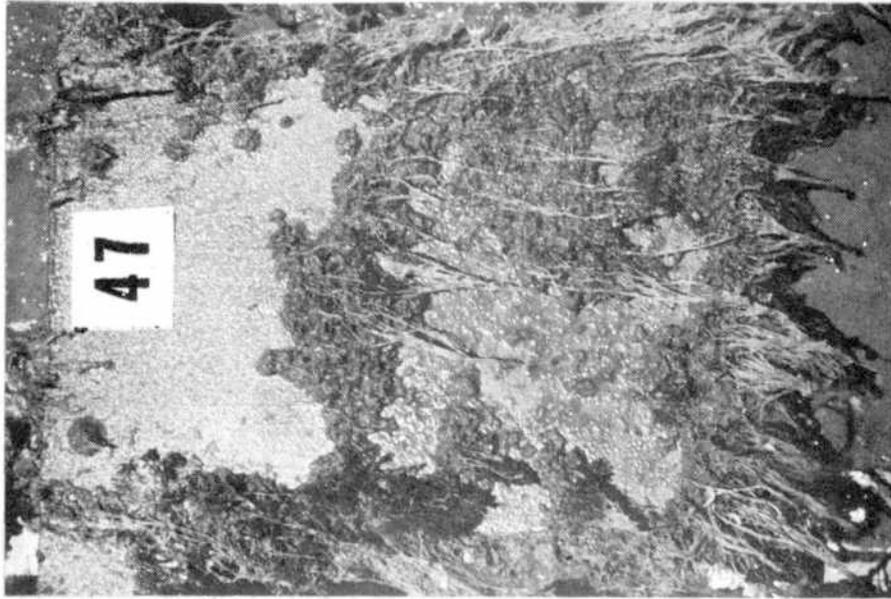


Fig. 4.- Paneles correspondientes a la pintura n° 18 luego de 12 meses de inmersión en la balsa experimental (47, elaborada en molino de 3,3 litros; 48, en molino de 28 litros)



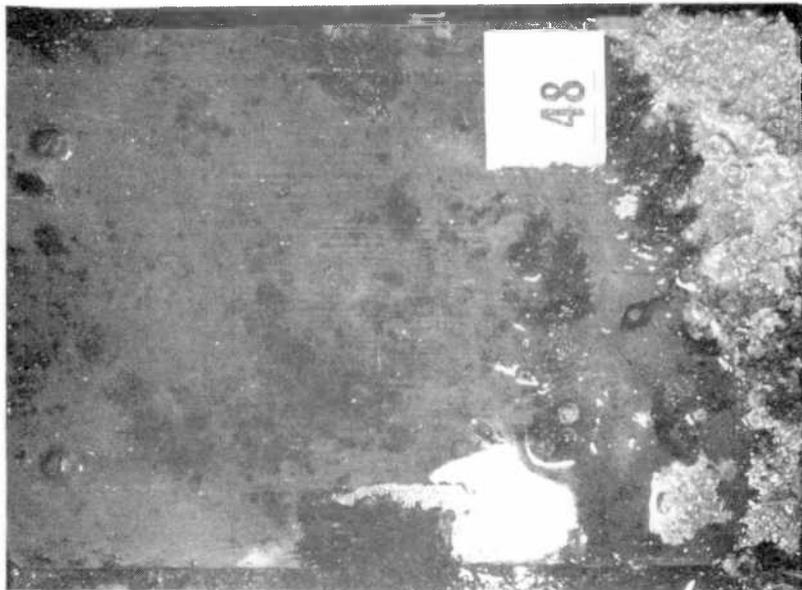
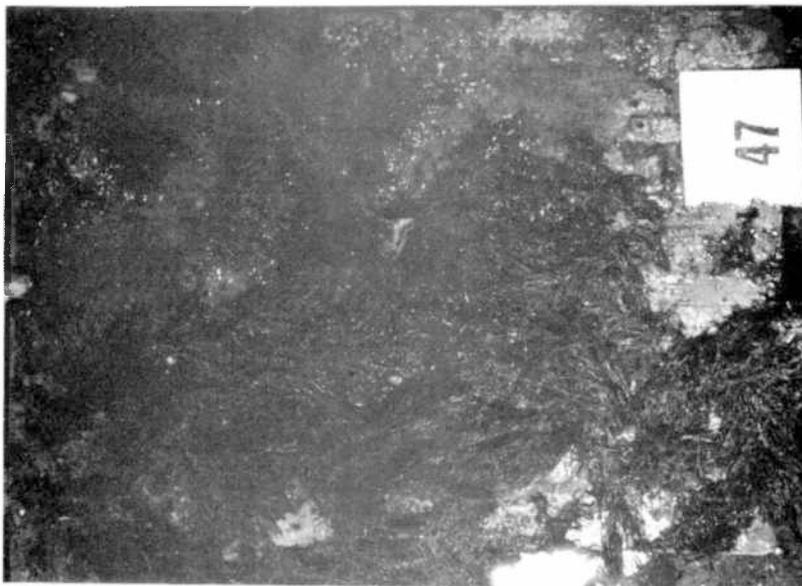


Fig. 5.- Paneles correspondientes a la pintura n° 18 luego de 25 meses de inmersión en la balsa experimental (47, elaborada en molino de 3,3 litros; 48, en molino de 28 litros)

