

**PREVENCION DE LA FIJACION
DE ORGANISMOS INCRUSTANTES
POR MEDIO DE PINTURAS**

CARLOS ALBERTO GIUDICE

**Tesis presentada para el grado de
DOCTOR EN INGENIERIA**

Departamento de Ingeniería Química

Facultad de Ingeniería

Universidad Nacional de La Plata

1993

Este trabajo se llevó a cabo en el CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas), bajo la dirección de su Director, Dr. Vicente J.D. Rascio. El CIDEPINT está patrocinado por la CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires) y por el CONICET (Consejo Nacional Investigaciones Científicas y Técnicas).

Se presenta a la consideración de las autoridades de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata para aspirar al grado académico de Doctor en Ingeniería.

AGRADECIMIENTOS

- * Al Dr. Vicente J.D. Rascio por su dirección y oportuno consejo.
- * Al personal del CIDEFINT, particularmente a los integrantes de la Planta Piloto, por su colaboración en la parte experimental.
- * A la Comisión de Investigaciones Científicas y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas que hicieron posible el desarrollo de este trabajo.
- * A la Armada Argentina, en especial al personal del Laboratorio de la Base Naval Puerto Belgrano, por su invaluable apoyo en la ejecución de los ensayos en servicio.

INDICE

Capítulo 1. ACCION DE LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS O BIOFOULING	
1.1 Introducción.....	1
1.2 Principales organismos del "biofouling" marino.....	6
1.3 Factores físicos que condicionan la incrustación biológica.....	10
Capítulo 2. PINTURAS PARA EL CONTROL DE LA INCRUSTACION EN EL EXTERIOR DE ESTRUCTURAS	
2.1 Introducción.....	16
2.2 Protección de embarcaciones. Esquemas de pintado.....	21
2.3 Pinturas para la prevención del "fouling".....	24
Capítulo 3. ENSAYO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. CARACTERISTICAS DE LA ZONA EXPERIMENTAL.	
3.1 Determinación de la capacidad biocida.	34
3.2 Factores que influyen sobre el desarrollo biológico.....	36
3.3 Relevamiento de las comunidades incrustantes.....	37

3.4	Preparación de los paneles para ensayos de inmersión. Calificación de la capacidad biocida.....	39
-----	---	----

Capítulo 4. FORMULACION, ELABORACION Y ENSAYO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES TIPO MATRIZ SOLUBLE.

4.1	Determinación de $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ durante la elaboración y almacenamiento de pinturas antiincrustantes.....	42
4.2	Reactividad de los pigmentos con los componentes ácidos del ligante.....	65
4.3	Elaboración de pinturas en molinos de bolas de diferente capacidad.....	87
4.4	Dispersión del óxido cuproso. Coeficientes que definen la forma y el tamaño de las partículas.....	98
4.5	Reología y eficiencia en la dispersión del óxido cuproso.....	110
4.6	Velocidad de disolución del ligante...	123
4.7	Influencia de la velocidad de disolución del ligante sobre la bioactividad.....	139
4.8	Influencia de la composición de la película y velocidad de disolución durante la inmersión.....	157

4.9	Modificación de la composición de la película y velocidad de disolución durante la inmersión.....	179
4.10	Pinturas tipo alto espesor basadas en resina colofonia y caucho clorado.....	193
4.11	Resinato de calcio en la elaboración del ligante.....	211
4.12	Pinturas vinílicas tipo alto espesor basadas en resina colofonia y resinato de calcio.....	229
4.13	Comportamiento de pinturas de alta velocidad de disolución.....	242
4.14	Pinturas con resina colofonia desproporcionada.....	253
Capítulo 5.	FORMULACION, ELABORACION Y ENSAYO DE PINTURAS AUTOPULIMENTABLES ("SELF-POLISHING")	
5.1	Ligantes. Reacciones de copolimerización.....	272
5.2	Influencia de la composición del ligante sobre la bioactividad.....	293
5.3	Pinturas tipo alto espesor ("high build").....	307
	CONCLUSIONES.....	318
	BIBLIOGRAFIA.....	321

CAPITULO 1

**ACCION DE LAS INCRUSTACIONES
BIOLOGICAS O "BIOFOULING"**

1. ACCION DE LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS O "BIOFOULING"

1.1 Introducción

Desde tiempos muy remoto se ha conocido el hecho de que cualquier objeto sumergido en el mar es rápidamente colonizado por organismos de variado tipo. Este fenómeno comenzó a preocupar al hombre principalmente en relación a las embarcaciones, ya que las mismas debían ser carenadas periódicamente para librarlas de adherencias indeseables. En la actualidad, el conjunto de organismos animales y vegetales que colonizan sustratos artificiales se conoce con el nombre de "biofouling" o incrustaciones biológicas y su estudio ha cobrado gran importancia a nivel mundial.

En primer lugar, cabe analizar la causa de la rápida colonización de cualquier sustrato que se introduce en el mar. En el ambiente marino, existen una variedad de fondos en los que habitan animales y vegetales característicos de cada uno de ellos. Estos fondos pueden dividirse en dos grandes tipos: los fondos blandos (arenas, fangos, etc.) y los de tipo duro, como rocas y tosca. El primer tipo predomina ampliamente sobre el segundo, por lo cual los organismos adaptados a vivir en fondos duros deben competir fuertemente entre sí para obtener un espacio donde fijarse y prosperar. Un gran porcentaje no logra hacerlo y muere durante las primeras etapas de vida, ya que es mayor la cantidad de organismos dispuestos a fijarse que los espacios disponibles para ello. Es por esta razón que cualquier superficie artificial expuesta en el medio marino resulta una interesante alternativa ante la escasez de fondos naturales adecuados.

El problema del "fouling" radica en las consecuencias negativas que ejerce sobre la actividad

que el hombre desarrolla en el mar. Por ello, los estudios relacionados con el tema tienden a diseñar sistemas de control para evitar la fijación de organismos sobre estructuras sumergidas. Sin embargo, en otros casos el hombre ha sabido aprovechar este fenómeno para beneficio propio, principalmente en relación a cultivos comerciales de moluscos. Con este fin, se sumergen sustratos adecuados que incrementan la fijación natural de las especies que se desea obtener (mejillones, ostras, etc.), generalmente con excelentes resultados.

Los problemas creados por organismos incrustantes pueden ser agrupados en dos tipos: a) aquéllos que resultan de la fijación de organismos marinos en el exterior de las estructuras y b) los que resultan de la fijación de organismos en el interior de cañerías o sectores igualmente inaccesibles de plantas industriales o de energía, Fig. 1.

Los primeros están íntimamente relacionados con la industria naviera. Toda embarcación consume una cierta cantidad de combustible que le permite mantener una velocidad óptima y que depende fundamentalmente de la forma del casco. La fijación de organismos sobre la carena produce una capa de espesor variable que altera la hidrodinámica de la embarcación, modificando su normal funcionamiento y produciendo un importante aumento en el consumo de combustible.

Por otra parte, ciertos organismos, mediante su acción mecánica, ocasionan problemas de corrosión, que hacen necesario el periódico retiro de las naves en servicio, su instalación en dique seco, el posterior carenado y pintado de las mismas [1] e incluso, en los

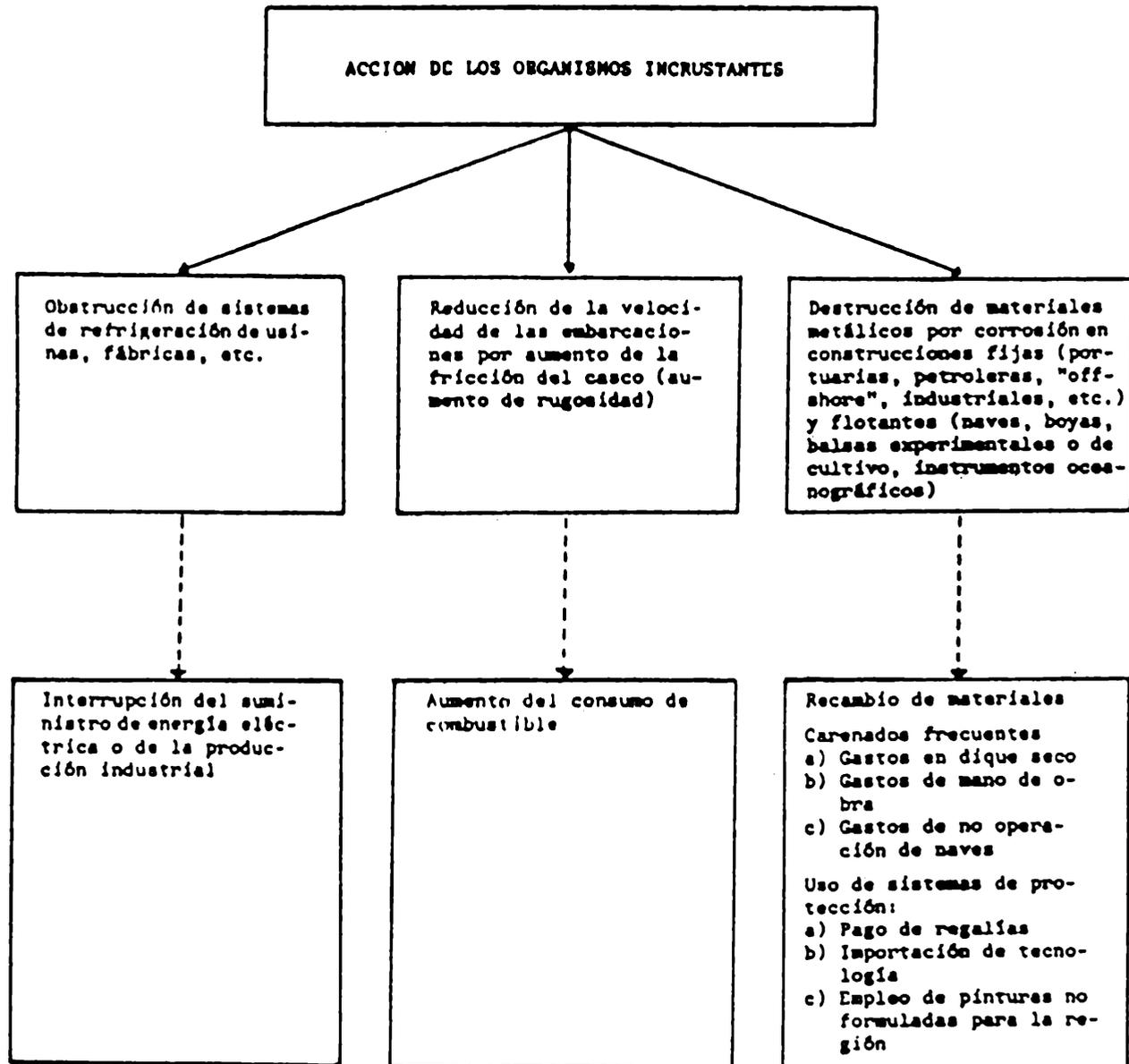


Figura 1

casos más serios, el recambio de chapas de acero del casco. Este costoso proceso trae como consecuencia la inactividad de la nave, provocando además lucro cesante por falta de actividad en los casos de los barcos mercantes y problemas operativos en las embarcaciones de guerra. La acción de los organismos también se verifica sobre estructuras fijas tales como construcciones portuarias, si bien con consecuencias menos graves que las mencionadas.

Esencialmente, el "fouling" es un fenómeno vinculado con ambientes portuarios, ya que el mismo adquiere significativa magnitud cuando las embarcaciones se encuentran fondeadas en dichas áreas [2] o se desplazan con velocidades inferiores a 4 nudos (7,4 km/h), aunque en el caso de algunas algas dicha fijación pueden tener lugar entre 8 y 10 nudos.

Esto obedece a varios factores: primeramente, debe considerarse que la mayor parte de los organismos incrustantes al estado adulto poseen estructuras especiales que les permiten vivir adheridos a un sustrato en íntimo contacto con él. A partir de su nacimiento, estos organismos atraviesan por una serie de estados larvales muy diferentes a los adultos en su morfología y forma de vida. Se trata de larvas microscópicas, planctónicas, que viven suspendidas en la masa de agua y permanecen allí un cierto tiempo. Finalizada la etapa larval y en presencia de un sustrato adecuado, estas larvas se fijan y sufren una serie de cambios hasta transformarse en individuos adultos. El proceso de fijación se ve dificultado cuando el sustrato se encuentra en movimiento, como en el caso de una embarcación en navegación y en cambio, se ve facilitado durante los períodos de inactividad de la nave y en aguas poco agitadas, condiciones que se conjugan en el interior de los puertos.

Otro factor a tener en cuenta es la alta productividad que caracteriza a las zonas portuarias, y que se debe en gran medida a la eliminación de desechos industriales y domésticos en sus aguas. Estos desechos representan un aporte adicional de materia orgánica que, siempre que no exceda ciertos límites, constituye una importante fuente de alimento para numerosos organismos y contribuye a un acelerado desarrollo de los mismos. A ello debe sumarse que, aún en condiciones naturales, las aguas costeras suelen ser más productivas que las correspondientes a zonas de mar abierto. En estas últimas, la densidad de larvas de organismos de fondos duros es significativamente menor que en zonas costeras.

En aguas abiertas, el "fouling" está relacionado fundamentalmente con estructuras diversas, tales como construcciones "off-shore", boyas oceanográficas, viviendas y estaciones submarinas, si bien su incidencia es menor que en zonas de puertos por los motivos mencionados anteriormente.

La fijación de organismos marinos en el exterior de las estructuras se realiza aplicando pinturas incrustantes eficientes; la investigación y desarrollo de estas pinturas constituye el objetivo de este trabajo.

En cuanto a la fijación de organismos en el interior de cañerías, el problema del "fouling" adquiere especial importancia en el caso de centrales de energía o plantas industriales de otro tipo que utilizan agua de mar en sus sistemas de refrigeración. La obstrucción de estos sistemas por fijación de organismos en el interior de las tuberías trae aparejado un elevado costo adicional debido fundamentalmente a la necesidad de interrumpir el funcionamiento de la planta para su limpieza periódica. Además, algunos organismos con caparzones duros (por

ejemplo mejillones) pueden desprenderse e introducirse en los tubos de condensación induciendo procesos de corrosión por aireación diferencial que causan perforaciones en dichos tubos. Un problema similar se presenta en las embarcaciones que utilizan agua de mar en sus circuitos de refrigeración.

En el caso de las centrales refrigeradas con agua de mar se utilizan sustancias tóxicas incorporadas al agua que ingresa en la toma, en forma intermitente. El cloro es el biocida más frecuentemente empleado. Otro sistema consiste en revertir periódicamente el flujo del agua circulante, de forma que los organismos adheridos se vean sujetos a temperaturas elevadas y mueran.

1.2 Principales organismos del "biofouling" marino

Las llamadas incrustaciones biológicas marinas pueden estar constituidas por organismos de especies muy diferentes [3-9]. Las más importantes se citan a continuación.

Bacterias

Son consideradas por algunos autores como vegetales y por otros como animales. Se desarrollan tanto en el mar como en agua de ríos, en la tierra o en el aire, resistiendo condiciones extremas que producirían la muerte de cualquier otro organismo superior.

Son los primeros organismos que colonizan cualquier objeto sumergido en el medio marino, formando una delgada película en su superficie, la que a su vez puede contribuir a la fijación de otras especies. Presentan alta resistencia a los tóxicos usuales empleados en la elaboración de pinturas antiincrustantes.

Hongos

Pueden aparecer en las superficies sumergidas conjuntamente con las bacterias y suelen desarrollarse formando una especie de retículo. Al igual que en el caso de las bacterias, su desarrollo no depende de la luz.

Diatomeas

Son vegetales muy simples, microscópicos y unicelulares. Pueden encontrarse solas o formando colonias, tanto en agua de mar como en agua dulce. Las diatomeas, como todo los vegetales fotosintéticos, dependen de la luz para reproducirse. Luego de las bacterias y hongos son los primeros organismos que colonizan una superficie sumergida. Presentan también alta resistencia a los tóxicos.

Algas

Constituyen un grupo de vegetales inferiores que habitan ya sea en lugares húmedos o en ríos, lagunas o mares. Tienen aspecto muy diverso y a diferencia de las plantas superiores, carecen de tallo, raíz y hojas. Su cuerpo es, en las especies más simples, unicelular y microscópico, mientras que las más evolucionadas pueden sobrepasar los 50 cm de largo. Habitualmente se encuentran en zonas rocosas o sobre sustratos duros, pudiendo también fijarse sobre otros organismos.

Protozoos

Son animales unicelulares, de organización muy simple. Su tamaño puede variar desde algunos micrometros hasta varios centímetros. Colonizan las superficies sumergidas casi inmediatamente después de las bacterias

y diatomeas, que suelen ser su principal alimento. Se los encuentra con mayor frecuencia en los puertos, debido al alto contenido de materia orgánica y de sustancias contaminantes existentes en los mismos.

Poríferos (esponjas)

Son organismos multicelulares que poseen estructuras microscópicas llamadas espículas, que le otorgan rigidez al conjunto de células, agrupándose en una sustancia de consistencia gelatinosa que le confiere características esponjosas. Igual que los protozoos son fácilmente eliminables por las pinturas antiincrustantes.

Celenterados

Son los organismos más inferiores que poseen tejidos diferenciados, es decir que sus células se organizan en capas o estratos bien definidos que cumplen cada uno de ellos determinada función. Las diversas especies pueden tener hábitos planctónicos o bentónicos.

Briozoos

Constituyen un grupo de características especiales y forman colonias que tienen el aspecto de vegetales. Poseen compartimientos de naturaleza córnea o calcárea, según las diferentes especies. Algunas pueden ser consideradas medianamente resistentes, pero en general son fácilmente eliminadas por los tóxicos de las pinturas antiincrustantes.

Moluscos

Los moluscos conforman uno de los grupos más importantes entre los organismos incrustantes. Viven en todos los mares del mundo, en ríos y lagos,

encontrándose también en desiertos, praderas y altas montañas. Se conocen unas 45.000 especies vivientes y un número aproximadamente igual de fósiles. Su desarrollo más extraordinario lo han alcanzado en el mar, donde viven tanto en las costas rocosas o arenosas como en las profundidades oceánicas. En las embarcaciones o balsas experimentales suelen fijarse en niveles diversos, presentando en general poca resistencia a las pinturas tóxicas.

Anélidos

Poseen un cuerpo alargado, de aspecto vermiforme, habitualmente segmentado con estructuras pares, aptas para su desplazamiento. Resultan habitantes comunes de todas las zonas costeras, tanto rocosas como arenosas, y también suelen ser importantes como incrustaciones marinas. Son altamente resistentes a la acción de las pinturas tóxicas, y muchas veces aparecen fijados sobre otros organismos.

Crustáceos

Presentan numerosas formas y diversos hábitos, pudiendo vivir no sólo en zonas costeras sino también a grandes profundidades. Tal vez sea éste uno de los grupos donde se registra mayor adaptación en relación al tipo de vida, pudiendo ser desde nadadores hasta sésiles. Los hay también parásitos y suelen modificarse tanto que se los reconoce sólo por sus formas larvales. Resultan muy perjudiciales por el hecho que se fijan muy firmemente, generando irregularidades muy marcadas en la superficie del casco; además deterioran el revestimiento orgánico, favoreciendo la corrosión de los sustratos metálicos. Son muy resistentes a los tóxicos y la ausencia de estos organismos es índice de una muy satisfactoria capacidad antiincrustante del esquema

protector.

Tunicados

Son animales cordados, es decir poseen un eje de sostén. Algunos son de vida libre, mientras que otros se fijan luego de una corta fase larval. Los tunicados se dividen en varios grupos, interesando principalmente los pertenecientes a la clase ascidiácea. Esta presenta un crecimiento bastante acelerado, ya que en un par de meses pueden alcanzar la talla máxima. Una característica importante está relacionada con el hecho que cuando estos organismos se fijan sobre una superficie quedan espacios libres entre el cuerpo de los organismos y el sustrato, los que no tienen contacto con el exterior. En estos huecos se va acumulando ácido sulfhídrico, producto de putrefacción biológica; este compuesto puede atacar tanto a la película de pintura como al sustrato.

Peces

No resultan comunes dentro de las incrustaciones, pero en los mares tropicales suelen aparecer rémoras. Estas poseen una estructura especial en la cabeza, la que actúa como fuerte ventosa y mediante ella adhieren no sólo sobre otros peces sino también sobre el casco de embarcaciones u otras estructuras sumergidas.

1.3 Factores físicos que condicionan la incrustación biológica

Los organismos se distribuyen en el mar desde la superficie hasta las profundidades abisales, ya sea fijándose sobre las superficies más diversas como quedando suspendidos en el agua. Este tipo de distribución [10, 11] permite agrupar los organismos

marinos de la siguiente forma:

Nectónicos

Son aquellos animales de talla apreciable, eminentemente nadadores, que se desplazan en cualquier sentido dentro del ambiente marino; se incluyen en este grupo desde los mamíferos (ballenas, delfines, focas) hasta la mayor parte de los peces y especies menores.

Planctónicos

Son en su gran mayoría animales y vegetales de pequeña talla, que viven en el seno del agua, flotando o realizando desplazamientos reducidos, de tal modo que quedan a merced de la masa de agua que los rodea.

Bentónicos

Son los animales y vegetales que viven en relación con los fondos o superficies duras. Tienen una etapa de vida larval, con desplazamientos, pero una vez fijados quedan fuertemente adheridos.

Los organismos citados en último término son los que interesan desde el punto de vista de la acción de las pinturas antiincrustantes y entre ellos se encuentran todos los vegetales marinos superiores, numerosos grupos de invertebrados y parte de los peces.

Con respecto a la clasificación que antecede, debe hacerse notar que los organismos pueden incluirse en uno u otro grupo de acuerdo con la etapa de desarrollo en que se encuentran.

Entre los factores más importantes que condicionan

el desarrollo biológico se encuentran los que se enumeran a continuación.

Temperatura

La fijación es siempre más intensa en las zonas tropicales produciéndose a lo largo de todo el año, por las elevadas temperaturas del agua; aparecen sólo pequeñas diferencias entre las distintas especies con los cambios estacionales. En las zonas templadas en cambio, se identifican períodos de gran fijación (meses cálidos) y otros en los que la fijación es mínima o no se produce.

La temperatura del agua, si bien está íntimamente ligada a la latitud geográfica, puede ser modificada por la presencia de corrientes marinas. Por este motivo existen zonas cuya actividad biológica es mayor o menor que la correspondiente a su ubicación geográfica.

Existen temperaturas letales, tanto máximas como mínimas. Más importante que los valores absolutos alcanzados es el tiempo de permanencia de la especie en estas condiciones extremas. Temperaturas muy altas producen la muerte de los organismos; en cambio las temperaturas bajas disminuyen las funciones vitales e influyen sobre el desarrollo larval. Los cambios térmicos pueden ser perjudiciales para la alimentación de una especie o afectar los procesos respiratorios de otras.

Salinidad

Es un factor importante pero no de la trascendencia del anterior. Los valores normales del agua de mar oscilan entre 33 y 35 gramos de sales totales por 1000 gramos de agua, aunque los valores que se registran

pueden ser menores en rías, donde hay aportes fluviales, o mayores en zonas portuarias, donde hay evaporación.

La variación de salinidad afecta a los organismos en su gravedad específica. Esto es de vital importancia en las especies nadadoras, principalmente para aquéllas que deben mantenerse suspendidas en el agua. Tiene además efecto sobre la presión osmótica y cuando el contenido de sales del medio es diferente al de las células, éstas ponen en práctica un mecanismo regulador que les permite mantener la concentración normal de sales correspondientes a la especie.

Oxígeno disuelto

Tiene importancia fundamental en el desarrollo de los organismos marinos, con la sola excepción de las bacterias anaeróbicas y de ciertos casos aislados entre los organismos superiores. En el mar el contenido de oxígeno es en general uniforme, ya que los movimientos de agua producen aireación de la masa superficial. Los valores son menores al aumentar la profundidad.

Luz

Es otro factor de gran importancia para el desarrollo de los organismos marinos. Las especies que requieren mayor cantidad de luz, como las algas verdes (clorofitas) se desarrollan en zonas próximas a la superficie, mientras que las algas rojas o marrones, que requieren menor cantidad de luz, se fijan a profundidades mayores. La luz es uno de los factores fundamentales para determinar la estratificación vertical de las diferentes especies del "fouling". Tienen relación también con este aspecto las partículas que se encuentran en suspensión en el medio marino, las que son factor definitorio de la transparencia del

mismo.

pH del medio

El agua de mar normal tiene un pH ligeramente alcalino (entre 8,0 y 8,2); la modificación del mismo incide sobre las reacciones fisiológicas en los tejidos de las diferentes especies. En las zonas portuarias es donde se registran los mayores descensos de pH como consecuencia de la contaminación del agua por afluentes de todo tipo.

La resistencia de los organismos a los cambios de pH es variable. Ciertas algas verdes resisten valores de pH 9,4 y en esas condiciones no sobreviven las algas rojas; ambas especies pueden soportar descensos importantes de pH (hasta valores 5 y 6).

El pH es una variable de mucha importancia en el funcionamiento de las pinturas antiincrustantes, especialmente en el caso de las de tipo matriz soluble, pues afecta la velocidad de disolución de los diversos componentes de las mismas.

Tipo y textura del sustrato

Ejerce influencia sobre la fijación de organismos incrustantes. Los sustratos blandos, formados por fango y arena de granulometría diversa, conforman una base adecuada para la fijación de ciertos organismos, mientras que otros requieren sustratos duros, por ejemplo rocas. En general, la fijación es más firme cuanto mayor es la rugosidad superficial.

Mareas

Las estructuras artificiales o las zonas rocosas naturales, de carácter fijo, registran claramente las diferencias de mareas, pudiendo ello influir sobre el desarrollo y la fijación de las diferentes especies. En las estructuras flotantes, en cambio, como se desplazan con la altura de la marea, siempre hay una neta diferenciación entre la zona sumergida y la no sumergida.

CAPITULO 2

**PINTURAS ANTIINCRUSTANTES PARA EL
CONTROL DE LA INCRUSTACION EN EL
EXTERIOR DE ESTRUCTURAS**

2. PINTURAS PARA EL CONTROL DE LA INCRUSTACION EN EL EXTERIOR DE ESTRUCTURAS

2.1 Introducción

Los estudios sobre "fouling" y sistemas de control, a nivel mundial, han sido encarados en forma profunda recién en las últimas décadas. Sin embargo, la existencia del fenómeno y sus efectos perjudiciales eran ya conocidos desde épocas muy remotas. Los registros escritos sobre tratamientos de carenas de barcos más antiguos se remontan al siglo V a.C., aunque es probable que desde mucho tiempo antes se hubieran puesto en práctica sistemas tendientes a la solución de este problema.

Las numerosas experiencias realizadas al respecto, según las referencias y la evidencia de patentes disponibles en la actualidad, pueden ser agrupadas en tres etapas o enfoques fundamentales. Una de ellas se refiere a los sistemas de protección de cascos basados en el recubrimiento de los mismos por planchas metálicas de diverso tipo. Dicho enfoque fue evolucionando hasta el descubrimiento de que las láminas de cobre constituían un sistema eficaz para el control del "fouling" en los buques con casco de madera que predominaban en esa época. A partir de este descubrimiento, que por otra parte implicaba costos muy altos, se comprobó que su aplicación en cascos de hierro producía serios problemas de corrosión debido al efecto galvánico. Dado que para esa fecha los cascos de hierro tendían a ser mayoría, se intentó la aplicación de sistemas de aislación entre los dos metales, pero en definitiva las experiencias condujeron a la invalidación de este método "antifouling".

La tercera etapa corresponde al desarrollo de pinturas antiincrustantes y surge, en parte, como una consecuencia de lo recién expresado. A su vez estas pinturas podían ser aplicadas sobre una capa anticorrosiva que protegía el casco metálico.

El empleo de recubrimientos para la protección de carena de embarcaciones data de 400 años a. C. Se usaban compuestos de arsénico y azufre que mezclados con aceite eran aplicados sobre la superficie de la carena.

El primer revestimiento registrado explícitamente como protección contra las incrustaciones parece ser una formulación patentada por William Beale en 1625; tenía en su composición polvo de hierro, cemento y compuestos de cobre [12, 13].

A lo largo del desarrollo científico y tecnológico de los estudios vinculados con el "fouling" y sus efectos, han existido etapas de distinta intensidad, hecho por lo general vinculado con los períodos en los cuales se produjeron las grandes guerras. De ahí que los avances básicos en la solución del problema se hayan dado a publicidad, en forma relativamente amplia, al finalizar la Segunda Guerra Mundial. Por otra parte, en los años que transcurrieron desde entonces hasta nuestros días, se han encarado los estudios más profundos y con resultados más fructíferos, tanto en lo que hace al conocimiento biológico del problema como a su efectivo control a través de investigaciones en el campo de la química.

Probablemente el rasgo más sobresaliente de los estudios iniciados durante el presente siglo es que tendió a integrar los conocimientos biológicos con aquéllos en los que se basan los sistemas de control.

La primera mención que se conoce sobre organismos integrantes del "fouling" corresponde a Aristóteles y fue publicada en el siglo IV a.C. En ella se refiere a la rémora (gro. Echeneis) bajo el término de "frenador de barcos", por la acción que ejercían estos peces al adherirse a los cascos en grandes cantidades. De todas formas, ya Plutarco mencionaba que esta acción no era ejercida exclusivamente por las rémoras, sino también por otros organismos que tenían por costumbre adherirse a los cascos de las embarcaciones en grandes concentraciones.

En 1559, Leavinius Lemnius hace nuevamente referencia a la acción que ejercen los moluscos y las rémoras al adherirse sobre la carena de los buques.

Con el correr de los siglos, se avanzó en el conocimiento de la zoología y la botánica, si bien hubo muy poco o ninguna dedicación particular al estudio de las comunidades bentónicas que se fijan sobre sustratos artificiales. Es recién a fines del siglo XIX cuando se comienza con el estudio faunístico de algunos grupos que suelen integrar el "fouling", tal es el caso de los hidrozooos, cirripedios, tunicados, poliquetos, etc. A partir de ese momento comienza un vertiginoso progreso en el reconocimiento de los organismos que componen el "fouling" [17-19], llegando en la actualidad a haberse reportado cerca de 3000 especies vegetales y animales. Entre los componentes animales se han reconocido 11 Phyla, lo que nos indica la gran diversidad de estas comunidades que, en términos generales, presentan grandes similitudes con las comunidades costeras de fondos duros [20]. Es lógico que esto sea así, pues el concepto de "fouling" o incrustaciones biológicas está basado exclusivamente en la importancia de su aspecto aplicado, más que responder a una determinación de tipo biológico. De ahí que nunca estará de más insistir en

que para desarrollar cualquier tipo de sistema de control efectivo será necesario conocer e interpretar aquellos principios biológicos que regulen el desarrollo del "fouling".

En la actualidad, los estudios sobre comunidades incrustantes han ido mucho más allá del aspecto eminentemente práctico u orientado del problema, para convertirse en material de experimentación ecológica a través del cual se pretende conocer y controlar los principios que regulan la dinámica de las comunidades bentónicas.

Uno de los aspectos que ha preocupado a los especialistas en los últimos tiempos han sido los estudios sobre "fouling" profundo, principalmente por el desarrollo de las construcciones "off-shore" y el acceso progresivo del hombre hacia fondos más profundos. Hasta el presente, estos estudios han sido realizados paralelamente con investigaciones sobre organismos perforantes y aspectos generales que hacen a la alterabilidad de materiales en zonas de gran profundidad. Los mismos han estado dirigidos básicamente a determinar la agresividad y diversidad específica de estas comunidades [21-24].

En términos generales, se ha podido determinar en base a los resultados obtenidos en el transcurso de las investigaciones sobre este tema, que existe un descenso progresivo de la diversidad específica y de los valores de biomasa desde la superficie hasta el fondo y desde la costa hacia mar afuera. Sin embargo, en algunos casos, como durante los estudios realizados en Cerdeña [25], se ha registrado un "fouling" cinco veces más abundante cerca del fondo profundo que en la zona de superficie, si bien no fueron analizadas las causas de esta situación.

Los trabajos realizados hasta la fecha han sido aislados y no permiten obtener un panorama a nivel mundial del problema, como así tampoco resultados terminantes a nivel regional. En el caso del Atlántico Sur, no existen hasta el presente referencias de ningún tipo al respecto.

En la Argentina, las investigaciones realizadas en el CIDEPINT han permitido tener un conocimiento de las condiciones hidrológicas y biológicas existentes en diferentes puertos de la costa atlántica argentina (fundamentalmente en Mar del Plata, Quequén y Puerto Belgrano) y establecer los ciclos de fijación de las especies más importantes [26-35]. De acuerdo con la información obtenida sobre Puerto Belgrano, lugar de emplazamiento de la balsa experimental utilizada en este trabajo, se trata de una zona donde las incrustaciones biológicas se fijan en forma estacional, durante los meses cálidos (primavera-verano). Las especies registradas son de alta agresividad, por lo que el medio resulta adecuado para la evaluación del poder biocida de pinturas antiincrustantes.

Además, en el CIDEPINT se han realizado numerosos estudios en laboratorio, en balsas experimentales y en carena de embarcaciones [36-47] que han permitido el desarrollo de pinturas antiincrustantes eficaces, elaboradas a base de vehículos oleorresinosos, vinílicos o de caucho clorado, cuya actividad letal se manifiesta durante períodos que oscilan entre 12, 18 y 24 meses, alcanzándose en algunos casos particulares hasta 36 meses de protección antiincrustante. Esos lapsos son de mucha significación si se los compara con los que se citan en la bibliografía [48-52].

2.2 Protección de embarcaciones. Esquemas de pintado

El desarrollo actual de la industria naval y las exigencias de servicio para los diferentes tipos de embarcaciones, tanto mercantes como de guerra, plantean requerimientos cada vez más rigurosos en todo lo relativo a la conservación y protección, tanto del casco como de la superestructura.

El problema es muy complejo por la diversidad de características de las zonas a proteger y en consecuencia, las pinturas o esquemas de pintado que se van a emplear se deben seleccionar criteriosamente.

La protección de las estructuras en medio marino requiere sistemas multicapa, que tienen en conjunto acción pasivante y acción barrera.

El primer aspecto, es decir la pasivación del acero, se logra mediante la aplicación de pretratamientos. Se trata de productos denominados "wash-primers" con pigmentos inhibidores en su composición: su rol es la formación de una película de espesor muy pequeño (aproximadamente 10 micrometros en este caso) que reacciona químicamente con el metal formando fosfatos y cromatos complejos; como efecto suplementario, esta capa facilita la adhesión del resto del esquema protector. El vehículo de estos "wash-primers" está formado por una resina vinílica altamente polar, para permitir su mejor aplicación y fijación al sustrato. Su uso requiere una adecuada preparación de la superficie metálica.

A continuación se aplica el número necesario de capas de pintura anticorrosiva. Esta pintura tiene pigmentos inhibidores y su vehículo o ligante es una sustancia orgánica (resina) cuya inercia química deberá ser mayor cuanto más rigurosa es la condición de

exposición. Se requiere mayor resistencia al agua de mar en una pintura anticorrosiva de carena que en una para superestructura. Esta pintura actúa protegiendo el sustrato metálico complementando el efecto pasivante del pretratamiento.

El efecto "barrera" del sistema se completa mediante el empleo de pinturas intermedias o utilizando pinturas de terminación adecuadas. En este efecto "barrera" tiene mucha importancia el espesor total de la película y a medida que aumentan las exigencias (por ejemplo en el caso de la inmersión permanente en agua de mar) se deberá incrementar el espesor total, ya sea por aplicación de un mayor número de capas o mediante el empleo de pinturas especiales (tixotrópicas) que pueden ser empleadas en espesores mayores sin que se produzcan corrimientos antes del secado.

Es importante mencionar que el comportamiento de un esquema protector está condicionado por el estado de la superficie metálica, por la calidad de la aplicación y por las condiciones ambientales en que la misma tiene lugar.

Debe hacerse resaltar también que no es lo mismo proteger superficies nuevas que embarcaciones con muchos años de servicio. En el primer caso los logros pueden ser muy superiores y el desarrollo tecnológico actual apunta a obtener satisfactoria protección anticorrosiva por lapsos no inferiores a diez años. En embarcaciones viejas, en cambio, los avances de la investigación en pinturas y la obtención de productos cada vez más resistentes se ve contrarrestada en gran parte por el mal estado de los cascos o por la defectuosa preparación de la superficie.

En lo referente a las pinturas de terminación, en superestructura el producto empleado debe reunir propiedades de alta resistencia a la humedad y a la luz ultravioleta. Esto último constituye la fracción de la luz solar que mayor deterioro produce sobre una película orgánica. Afecta el color de los pigmentos, lo que se traduce en decoloración; actúa sobre el ligante (es decir sobre los componentes resinosos u oleorresinosos que forman la película orgánica), provocando su alteración si los mismos no han sido adecuadamente seleccionados.

La pintura de terminación para el casco, además de las propiedades para superestructura, debe poseer una alta resistencia a los procesos alternados de humidificación y de secado que ocurren cuando un barco está en navegación o en puerto.

En la línea de flotación, la pintura de franja variable debe proporcionar una película suficientemente dura e impermeable como para resistir el contacto permanente con el agua de mar y además la exposición al aire según las condiciones de carga del barco. Deberá soportar también la fijación de los mencionados organismos incrustantes, algunos de los cuales, si está incorrectamente formulada, podrían perforarla, contribuyendo así a su destrucción y al ataque de la superficie de base.

Finalmente, la parte permanentemente sumergida o carena debe estar recubierta por un producto antiincrustante cuya acción tóxica debe controlar la fijación del "fouling".

2.3 Pinturas para la prevención del "fouling".

Componentes de una pintura

Una pintura, considerada desde el punto de vista fisicoquímico, es un sistema constituido por la dispersión de un sólido o de una mezcla de sólidos (pigmento) en un medio fluido, denominado vehículo. Cuando se aplica en forma de capas delgadas se obtiene luego del secado una película sólida y adherente.

La correcta selección del tipo y contenido de los diferentes componentes para cada formulación permite variar, dentro de un amplio rango, las características y propiedades de las pinturas.

Los pigmentos son sólidos finamente divididos que se emplean para conferir a la película determinadas propiedades (color, poder cubriente, toxicidad, dureza, resistencia a la intemperie, etc.), según el tipo de pintura.

Las partículas de los pigmentos varían ampliamente en tamaño y forma; se deben considerar además otras propiedades tales como índice de refracción, densidad, reactividad química con los demás componentes de la pintura, índice de aceite, etc.

Por su parte, el vehículo involucra el ligante, disolventes y aditivos. El ligante está formado por aceite y/o resinas cuya función fundamental es formar la película; normalmente se incorporan plastificantes para que esa película tenga buena flexibilidad, adhesión, etc.

En pocas oportunidades se utiliza una sola sustancia formadora de película. Lo corriente es el empleo de una combinación de ellas, con lo que se logran las

propiedades deseadas. La elección debe hacerse teniendo en cuenta las características de la superficie a proteger, el método de aplicación, el tiempo de secado, el costo y la vida útil prevista para la cubierta protectora.

La mezcla solvente está formada por los disolventes propiamente dichos y los diluyentes; los primeros son los que disuelven específicamente el formador de película mientras que los diluyentes son sólo tolerados en determinadas proporciones y se emplean con el fin de reducir costos y regular el tiempo de secado.

Se conoce con el nombre de aditivos a las sustancias que agregadas en pequeños porcentajes otorgan ciertas características que no son proporcionadas por el resto de los componentes de la pintura. Entre ellos es posible mencionar a los agentes tixotrópicos, agentes humectantes, mejoradores de molienda, productos que evitan la separación de los pigmentos en capas dentro de la película, antiespuma, etc.

Partiendo de la suposición que la selección de las materias primas es la adecuada, la eficiencia de estos materiales está regulada fundamentalmente por la relación en volumen pigmento/ligante; esta última determina las características de brillo, adhesión, permeabilidad, etc.

Los aspectos considerados forman parte de la etapa de formulación; sin embargo el comportamiento en servicio del producto depende además de otros factores tales como elaboración, aplicación, condiciones de secado y envejecimiento durante la vida útil del esquema protector; es decir que si bien la correcta formulación y posterior procesamiento de las materias primas seleccionadas tienen importancia decisiva sobre la

eficiencia del esquema protector, la aplicación y secado también ejercen una marcada influencia, dado que si no se realizan en forma satisfactoria, aunque se hayan empleado productos de elevada calidad, el comportamiento final podría no ser el requerido.

Clasificación de las pinturas antiincrustantes

Las pinturas antiincrustantes actúan liberando tóxico, formando una capa de alta concentración en la superficie de la película. De esta manera repelen o matan a los organismos marinos constituyentes del "fouling" cuando los mismos se ponen en contacto con la superficie pintada.

Varios investigadores han demostrado la existencia de esta capa, como así también la capacidad de ejercer su acción biocida más allá de la zona pintada. Esto último fue puesto en evidencia por Harris [53] mediante una experiencia efectuada con una chapa pintada sólo en la parte central y sumergida durante un cierto lapso: al cabo del mismo no se observaron incrustaciones en la zona central y reducida incrustación en zonas adyacentes a la superficie pintada. Harris y Forbes [54] concluyeron además, en experiencias similares a la mencionada, que en caso de existir un movimiento de fluido suficiente para remover la capa laminar, la incrustación de organismos es significativa en las zonas en las que dicha capa ha sido desplazada.

Las experiencias citadas permitieron concluir que la zona en la que ejerce su acción el tóxico es muy pequeña, correspondiendo a una capa laminar, donde el transporte se efectúa fundamentalmente por difusión molecular y que más allá de esta región laminar el movimiento turbulento incrementa la transferencia de material, disminuyendo rápidamente la concentración de

tóxico por debajo del mínimo letal.

Lo expuesto precedentemente demuestra que una pintura antiincrustante modifica permanentemente sus características cuando está sumergida en agua de mar. A lo largo de su vida útil va perdiendo permanentemente tóxico y dicho tiempo estará determinado por el espesor de la película, por la reserva de tóxico en la misma y por la velocidad de disolución de ambos. Transcurrido un cierto lapso, la pintura se agota y pierde efectividad.

En efecto, en la formulación de pinturas antiincrustantes se emplean tóxicos orgánicos e inorgánicos que deben ser puestos en libertad por la película, con el objeto de proteger la parte sumergida del casco de las embarcaciones. La pérdida de tóxico tiene un cierto valor mínimo crítico ("critical leaching rate"), que depende del tóxico considerado y de la formulación de la pintura; este valor se define como la cantidad de tóxico lixiviado por unidad de área y de tiempo y se expresa como $\mu\text{g}.\text{cm}^{-2}.\text{día}^{-1}$. Por debajo de dicho valor, la pintura no tiene acción preventiva. El caso contrario estaría dado por una pérdida ligeramente superior al valor crítico, lo que aseguraría una mayor vida efectiva de la pintura y en consecuencia una duración en servicio más prolongada. La capa de alta bioactividad en la interfase superficie pintada/agua de mar genera algún grado de polución, particularmente en puertos y estuarios.

El "leaching rate" del tóxico debe ser continuo y superior al valor crítico durante el funcionamiento en servicio para controlar la fijación de organismos; la pérdida de tóxico tiene lugar no sólo en condiciones dinámicas (navegación) sino también cuando la embarcación está fondeada. La primera es una condición desfavorable para la fijación de larvas, ya que ésta

tiene lugar a una velocidad inferior a los 4-6 nudos, excepto cuando esporas de algunas especies de algas están involucradas.

La acción del tóxico en la interfase superficie pintada/agua de mar sobre los organismos marinos podría ocurrir, según Wisely, de la siguiente manera:

- a) Repelencia, evitando la fijación
- b) Mortalidad o generación de alteraciones orgánicas antes de la completa fijación
- c) Mortalidad después de la fijación

Desde un punto de vista práctico es importante producir los efectos mencionados en a. o b.; en el caso de la mortalidad post-fijación, se genera sobre la superficie una importante rugosidad que deteriora la película y además, en el caso de las embarcaciones, incrementa el consumo de combustible o disminuye la velocidad de desplazamiento.

Las pinturas antiincrustantes se pueden clasificar fundamentalmente en tres tipos: de matriz insoluble, matriz soluble y autopulimentables.

En pinturas de matriz soluble se produce sólo la pérdida de pigmento tóxico, permaneciendo intacto el esqueleto de la matriz. La solubilización puede tener lugar ya que sea por difusión a través de la película de pintura, que es permeable o por disolución directa del tóxico.

El proceso comienza siempre por la disolución del tóxico superficial; luego tiene lugar un proceso difusional de las partículas que se encuentran en el interior de la película, a través de los poros que se generan. Este mecanismo puede continuar hasta que el

tóxico se agote o hasta que el esqueleto residual de la matriz o impurezas depositadas bloqueen la difusión del tóxico.

Se trata en todos los casos de pinturas que se formulan con muy alto contenido de tóxico, lo que requiere a su vez el empleo de resinas de gran poder ligante para la formulación de la matriz (por ejemplo resinas vinílicas).

En el caso particular del óxido cuproso y suponiendo partículas de forma esférica, la fracción de volumen que se requiere para establecer un contacto continuo entre las partículas oscila entre 52 y 74 %, según se trate de un empaquetamiento de tipo cúbico o hexagonal, respectivamente.

Por debajo de 52 % puede ocurrir que una partícula quede aislada de otra y rodeada por la matriz. En este caso, una vez que las superficiales se han disuelto, las restantes no podrán solubilizarse o lo harán muy lentamente, por lo que la pintura perderá eficiencia antiincrustante.

Ferry y Ketchum [55] mencionan haber obtenido formulaciones eficientes con sólo 33 % en volumen de óxido cuproso, pero las formulaciones propuestas, como lo hizo notar van Londen [2] no pueden considerarse como de tipo insoluble pues contienen colofonia, resina ésta que es soluble en agua de mar y cuya disolución facilita la liberación del tóxico.

Estas pinturas no presentan en servicio un funcionamiento confiable, ya que resultan fácilmente bloqueadas y además, porque a través del tiempo en servicio, el "leaching rate" del tóxico disminuye sensiblemente al incrementarse el camino difusional

(mayor espesor de película exhausta).

Las pinturas de matriz soluble se formulan incluyendo una resina soluble en agua de mar (por ejemplo colofonia tipo WW), adecuadamente plastificada para regular dicha solubilidad y permitir la obtención de una película de buena flexibilidad y adhesión. La solubilización de la resina ácida tiene lugar en contacto con el agua de mar, ligeramente alcalina, por formación de resinatos de sodio y potasio. En este caso no es necesario un empaquetamiento compacto y las partículas pueden estar rodeadas por el material constituyente del ligante o matriz.

La etapa inicial de su funcionamiento se relaciona con la puesta en libertad del tóxico superficial; luego comienza la disolución de la matriz y nuevas partículas de tóxico son puestas en contacto con el agua de mar. Se produce en consecuencia una disolución conjunta de pigmento y ligante, lo que trae como consecuencia una disminución del espesor de la película [56].

La disolución de la matriz está influida por el depósito de lodo bacteriano, por la erosión mecánica debida a la acción del agua y también, según Partington, Dunn y otros [49] por la difusión de los componentes solubles. El lodo citado está formado fundamentalmente por bacterias, diatomeas y protozoos, y según Hendy [57] puede llegar a alterar la velocidad de disolución del tóxico por una modificación de la interfase superficie pintada/lodo o por establecer una barrera entre dicha superficie y el agua de mar. En las embarcaciones ese lodo no es frecuente pues es eliminado por erosión del agua durante la navegación. Esa erosión contribuye también a la eliminación de restos de matriz no completamente disueltos y otras impurezas, acelerando la disolución del tóxico.

La velocidad de disolución de la matriz es, en consecuencia, el factor que regula la solubilización del tóxico y la bioactividad de la pintura.

Las pinturas autopulimentables o erosionables ("self-polishing paints") están basadas en algunos compuestos organometálicos que pueden reaccionar con polímeros de características ácidas y aún con ácidos de la resina colofonia. Diferentes copolímeros pueden emplearse en la elaboración de una gran variedad de ligantes para pintura tipo autopulimentable [58-67].

Hasta el presente, diferentes copolímeros organoestánnicos fueron sintetizados y empleados como biocidas formadores de película, estando protegidos por patentes.

Se han propuesto diversos mecanismos de funcionamiento para las pinturas autopulimentables; la más ampliamente aceptada muestra que el agente biocida está químicamente ligado al copolímero y se separa por hidrólisis. De esta manera, el tóxico organoestánnico se solubiliza produciendo la acción "antifouling". Simultáneamente, los grupos hidroxilo reemplazan el ion organoestánnico dando solubilidad a la película. Finalmente, la cantidad de los grupos hidrofílicos se incrementa en la cadena polimérica y se produce en consecuencia la remoción total; la película es erosionada por el constante flujo del agua desapareciendo la posibilidad que parte de la matriz exhausta y los componentes insolubles permanezcan retenidos: la rugosidad superficial disminuye sensiblemente. En estas condiciones, la durabilidad de la protección resulta proporcional al espesor de película aplicado.

Propiedades de las pinturas antiincrustantes

Se detallan a continuación las más significativas:

Poder biocida. Es la más importante y tiene relación con la liberación de veneno y el tiempo durante el cual se ejerce la acción tóxica. Existe un compromiso entre toxicidad y durabilidad.

Facilidad de aplicación. Se deben poder aplicar fácilmente con pincel, rodillo o soplete, aún en las condiciones que existen en los diques de carena y que en ciertos periodos del año incluyen días con temperaturas muy bajas.

Tiempo de secado. Deben secar rápidamente, contribuyendo así a reducir el tiempo de estadía de las embarcaciones en dique seco, como también el lucro cesante derivado de la inmovilización de la nave.

Resistencia a golpes e impactos; adhesión. No se deberá deteriorar por golpes del casco contra objetos fijos o flotantes; no se deberá desprender del resto del esquema protector (fondo anticorrosivo).

Rugosidad. La superficie de la película obtenida deberá ser lisa y lo más uniforme posible (en algunos casos la rugosidad final no depende de la pintura sino del estado de la superficie de base). Es función también del grado de molienda de los pigmentos e incluso de que el secado se haya completado en el breve tiempo que transcurre entre el pintado y la botadura de la embarcación. Si el secado es incompleto o queda disolvente retenido, la película puede ablandarse en contacto con el agua, generando así una cierta rugosidad superficial [68].

Viscosidad. Será la adecuada para permitir una fácil aplicación y la obtención de una cubierta uniforme. Deberá penetrar asimismo en todas las irregularidades de la superficie a proteger.

Acción corrosiva sobre el acero. No debe ser aplicada directamente sobre la superficie metálica, sino que es necesario el empleo previo de un esquema anticorrosivo adecuado.

Acción barrera. La pintura antiincrustante contribuye al efecto barrera, aumentando el espesor total de la cubierta protectora. Además, un comportamiento eficiente evita la fijación de "fouling" e impide que se produzcan discontinuidades en el esquema aplicado.

Costo. Una reducción en el costo de la pintura no tiene justificación si el mismo se produce a expensas de una disminución de su poder biocida. El costo de la pintura antiincrustante no excede generalmente el 10 % del costo total del carenado de una embarcación.

CAPITULO 3

ENSAYO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

**CARACTERISTICAS DE LA ZONA
EXPERIMENTAL**

3. ENSAYO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. CARACTERISTICAS DE LA ZONA EXPERIMENTAL

3.1 Determinación de la capacidad biocida

Las pinturas de diferente tipo pueden ser analizadas y ensayadas en laboratorio a fin de establecer sus características, si las mismas se ajustan a las especificaciones utilizadas para su adquisición y tratando de predecir, además, su posible comportamiento en servicio.

El análisis químico permite determinar la proporción de los diferentes componentes (pigmento, ligante, aditivos, disolventes y diluyentes, etc.). Extrayendo el pigmento se conoce su proporción en la pintura; evaporando las materias volátiles se determina su contenido y por diferencia puede calcularse el contenido de ligante. A su vez el pigmento o la mezcla de pigmentos puede ser analizada para establecer su composición y un análisis espectrofotométrico del ligante sirve para identificar las materias primas que lo constituyen.

Complementariamente, diferentes ensayos físicos y de envejecimiento sirven para establecer las características de resistencia y durabilidad de la película obtenida por secado.

En el caso particular de las pinturas antiincrustantes, la determinación de su poder biocida es una operación muy compleja y no siempre los valores que se obtienen reproducen el posible comportamiento en servicio.

Por lo expuesto, este tipo de pinturas se evalúa realizando ensayos de inmersión en el medio natural

(agua de mar), en zonas portuarias preferentemente poco contaminadas, y empleando balsas destinadas a soportar los paneles pintados con las muestras cuyo comportamiento frente a los organismos de "fouling" se desea conocer. En algunos casos este método estático puede ser reemplazado por otro dinámico, consistente en aplicar las pinturas sobre la carena de diferentes embarcaciones, a fin de evaluar el comportamiento después de meses de navegación o estadía en puertos de diferentes características.

Un problema importante relacionado con este tipo de experiencias es su elevado costo. Es por ello que sólo se justifica 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 carenados establecidos. Sólo las embarcaciones pequeñas (por ejemplo 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 submarina que podrían eventualmente ser utilizadas cada vez que la embarcación entre a puerto.

El tema es complejo y ha sido estudiado por numerosos autores en todo el mundo [69-74]. Las opiniones emitidas por los mismos y que se registran en la bibliografía son muy diversas y no siempre coincidentes.

Complementariamente se evalúan otras propiedades de la película, que inciden sobre su comportamiento, por ejemplo pintabilidad, flexibilidad, adhesión, etc. Este tipo de ensayo es mucho menos costoso y permite eliminar

rápida mente materiales que no reúnen los requerimientos mínimos.

3.2 Factores que influyen sobre el desarrollo biológico

La ría de Bahía Blanca se halla ubicada a latitud $38^{\circ} 54' S$ y longitud $62^{\circ} 06' W$. Por sus características constituye una excelente área portuaria natural y en ella se encuentran emplazados Puerto Galván, Puerto Ingeniero White y Puerto Belgrano.

El desnivel de mareas es de aproximadamente 3,6 m para las de sicigia y 2,6 m para las de cuadratura. Ello produce un desplazamiento considerable del agua entre la zona más interna y la desembocadura de la ría a lo largo del día.

Los valores máximos de temperatura superficial del agua se presentan en diciembre y enero, llegando a superar los $25^{\circ}C$. Los registros mínimos se alcanzan en junio, con temperaturas por debajo de $3^{\circ}C$. La mayor amplitud térmica es de $10^{\circ} C$, correspondiente al mes de junio.

La temperatura del aire tiene su máximo valor generalmente en enero, con registros por encima de los $30^{\circ} C$; los mínimos se presentan entre junio y agosto, con temperaturas por debajo de $0^{\circ}C$; en estos meses se alcanza la mayor amplitud térmica mensual, de alrededor de $20^{\circ}C$.

La salinidad presenta marcadas variaciones, registrándose desde valores mínimos de $18,89 g / 100$ hasta $41,35 g / 100$. Estos valores están regulados por las aguas externas de la ría, por las precipitaciones pluviales y por la evaporación, ya que no existen aportes fluviales importantes.

Los chaparrones intensos no suelen modificar mayormente la salinidad media mensual, notándose que esta última está más influenciada por la frecuencia de las precipitaciones. En los días siguientes a las lluvias se aprecia generalmente un descenso transitorio de la salinidad, más notable durante los meses de invierno y primavera. Este panorama se complica pues las zonas de escurrimiento más internas están vinculadas a salitrales, por lo que en épocas de lluvia hay un notable aporte de sales a la ría.

El pH del agua se mantiene a lo largo del año con valores relativamente elevados (7,8 a 8,6), compatibles con concentraciones elevadas de oxígeno.

Las aguas presentan un elevado contenido de partículas inorgánicas en suspensión, notándose un incremento considerable en la época en que las precipitaciones pluviales erosionan durante la bajamar el medio fangoso.

3.3 Relevamiento de las comunidades incrustantes

El relevamiento de las incrustaciones biológicas del área fue realizado oportunamente por investigadores del CIDEPINT [75,76]. Los estudios mencionados permitieron establecer que las comunidades incrustantes de la zona tienen componentes típicos y con alto grado de epibiosis (fijación de organismos sobre otros que sirven de sustrato). El ritmo de crecimiento de las especies se acelera en verano y eventualmente aparecen organismos de otras latitudes, presumiblemente transportados por naves procedentes de ultramar.

En todos los casos los organismos fueron recolectados colocando en la balsa paneles de acrílico arenados, a diferentes profundidades. En el nivel

superior se observó predominio de algas (*Enteromorpha intestinalis* y *Fetilonia fascia*), mientras que los hidrozooos estuvieron representados por *Gonothyrea quecilis* y *Plumularia setacea*.

Los poliquetos serpúlidos comprenden un buen número de especies, entre ellas *Eupomathus dianthus*. Entre los moluscos se registró la presencia de *Brachydontes rodriguezii* y *Fyrene paessleri*.

La especie *Balanus amphitrite* es el único crustáceo cirripedio que se registra desde la línea de flotación del panel superior hasta la parte inferior del panel más profundo, alcanzándose su máxima densidad en el panel medio.

Los anfípodos están muy bien representados en la zona y tanto *Caprella* cf. *pennantis* como *Caprella* cf. *equilibrata* fueron hallados siempre en relación con colonia de *Plumularia setacea*.

Los decápodos *Brachyura* están representados por dos especies: *Cyrtograpsus altimanus* y *Pilumnus reticulatus*.

Los briozoos constituyen un grupo cualitativamente importante en las comunidades incrustantes de Puerto Belgrano. De las dos especies de *Bugula* registradas, *Bugula neritina* es la más abundante. Tanto *Scruparia ambigua* como *Alcyonidium polyum* y *Bowerbankia* están escasamente representados.

De los briozoos incrustantes, las especies *Cryptosula* cf. *pallasiana* y *Conopeum* son las más abundantes y las colonias pueden llegar a superponerse. Frecuentemente se las encuentra como epibiontes de otras especies, especialmente *Balanus amphitrite*.

Ciona cf. *intestinalis* es el tunicado mejor representado en la balsa de Puerto Belgrano, observándose la especie colonial *Botryllus schlosseri*.

3.4 Preparación de los paneles para el ensayo de inmersión. Calificación de la capacidad biocida

Para la determinación de la capacidad biocida de las pinturas antiincrustantes en balsa experimental se emplearon chapas de acero SAE 1010 de 200 x 300 x 3 mm arenadas a ASa 2 1/2 (Especificación SIS 05 59 00/67), con una rugosidad máxima Rm de 35 micrometros. Sobre estos paneles se aplicó una capa de "wash primer" vinílico (5-8 micrometros de película seca) y luego 2 ó 3 capas de una pintura anticorrosiva de comprobada eficiencia (120 ó 180 micrometros de película seca). La composición química de la pintura de fondo varió según la naturaleza de la pintura antiincrustante a ensayar. En todos los casos, luego del secado y/o curado del esquema anticorrosivo, se aplicaron las muestras experimentales.

El tiempo transcurrido previo a la inmersión fue de 48 horas. Los ensayos se realizaron por duplicado.

En lo referente a las experiencias en carena de embarcaciones, los paneles ubicados a babor y estribor presentaron una superficie de aproximadamente 12 m² cada uno. En todos los casos se aplicaron dos capas de pintura antiincrustante por operarios de dique seco que realizan habitualmente esa tarea, sobre el esquema anticorrosivo empleado por la Armada Argentina, en los diques de la Base Naval Puerto Belgrano (Punta Alta, Provincia de Buenos Aires). El tiempo de secado entre capas fue de 24 horas y la botadura se produjo en general 24 horas después de la última aplicación. Cada panel requirió aproximadamente 6 litros de pintura,

siendo el rendimiento de 4 m²/litro. La superficie total pintada en cada embarcación osciló entre 100 y 130 m².

La evaluación de la fijación de las incrustaciones biológicas, que permite juzgar el grado de bioactividad o eficiencia antiincrustante de cada pintura, se efectuó empleando la escala de la Tabla I.

Otros sistemas de calificación, aplicados usualmente en estudios biológicos, no fueron empleados por su complejidad. En la escala adoptada, el valor 0 corresponde al panel sin fijación y 5 a aquél totalmente incrustado. Se tomó como límite máximo aceptable el valor 1 (poco), lo que corresponde a un 80 % de eficiencia de la pintura antiincrustante.

TABLA I
Escala de fijación

Fijación	Eficiencia (%)	Número de organismos*
0, sin fijación	100	0**
0-1, muy poco	90	1-5***
1, poco	80	6-10***
1-2, muy escaso	70	11-15
2, escaso	60	16-20
2-3, regular	50	21-25
3, común	40	26-35
3-4, muy común	30	36-50
4, abundante	20	51-75
4-5, muy abundante	10	76-100
5, completamente incrustado	0	100

* Valor expresado para un área de 504 cm²; corresponde al promedio numérico de organismos fijados en ambas caras de un panel de 20 x 30 cm. Se descartan en todos los casos los bordes del panel (1 cm).

** Sólo bacterias y diatomeas con muy poco desarrollo.

*** Se incluyen Balanus sp. y serpúlidos.

CAPITULO 4

**FORMULACION, ELABORACION Y ENSAYO
DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES TIPO
MATRIZ SOLUBLE**

4. FORMULACION, ELABORACION Y ENSAYO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES TIPO MATRIZ SOLUBLE

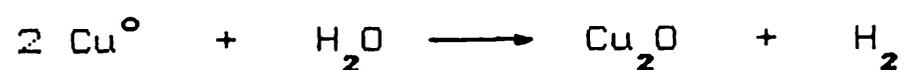
4.1 Determinación de $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ durante la elaboración y almacenamiento de pinturas antiincrustantes

El tóxico usado habitualmente en pinturas antiincrustantes matriz soluble es el óxido cuproso, pudiéndose emplear como refuerzo compuestos de cinc u organometálicos. El óxido cuproso tiene características tóxicas que han sido puestas en evidencia en experiencias previas [42,43] y por su amplio espectro actúa sobre la mayor parte de los organismos del "fouling".

El mecanismo de disolución del óxido cuproso está basado en la formación de complejos solubles del tipo $(\text{Cl}_2\text{Cu})^{-1}$ y $(\text{Cl}_3\text{Cu})^{-2}$ [77]. Su máxima acción letal se manifiesta en la zona adyacente a la película y decrece rápidamente o desaparece en zonas más alejadas.

La composición química del pigmento (pureza en óxido cuproso) y la distribución del tamaño de partícula tienen influencia sobre la eficiencia tóxica. Dichas características quedan definidas por las condiciones de trabajo en el proceso de obtención electrolítico.

La ecuación global que interpreta la reacción de formación del óxido cuproso es la siguiente:



El rendimiento de la operación depende entre otros parámetros de la densidad de corriente aplicada, temperatura, pH y concentración del electrolito empleado. Así, por ejemplo, la temperatura del baño

influye en la pureza, en el tamaño de partícula y en el color del producto final. La densidad de corriente incide sobre el tamaño de los cristales y si no es la adecuada modifica la pureza, por formación de iones Cu^{+2} .

Como los procesos electrolíticos de obtención del pigmento pueden generar cantidades variables de Cu^0 y Cu^{+2} , es necesario ajustar adecuadamente las condiciones de trabajo para evitar la presencia de estos productos o reducir su cantidad. Además, debido a la facilidad con que el Cu^{+1} pasa a Cu^{+2} por dismutación o por oxidación en contacto con el aire, se hace necesaria la estabilización inmediatamente de finalizado el proceso de obtención, utilizando diferentes agentes inhibidores.

Para disponer de una pintura antiincrustante de eficiente bioactividad es necesario emplear una correcta formulación y controlar cada una de las diferentes etapas de elaboración. Es decir, que la tecnología de estos procesos adquiere significativa relevancia en el comportamiento final del producto.

La presencia de iones Cu^{+2} generados en la fabricación del óxido cuproso, durante la preparación de la pintura antiincrustante y en el almacenamiento posterior, disminuye la solubilidad del vehículo por la formación de una sustancia del tipo $(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2\text{Cu}$.

Como consecuencia de lo expuesto precedentemente surgió la necesidad de establecer cuidadosamente el contenido de Cu^0 , Cu^{+1} y Cu^{+2} en las distintas etapas indicadas, para lo cual se procedió a adoptar técnicas analíticas de control. Las mismas se citan en el apéndice.

Análisis del pigmento

Se tomó una muestra de óxido cuproso comercial, recientemente preparado y estabilizado, se lavó con tolueno y alcohol etílico de 96° y se secó en estufa a 105-110° C; se dejó enfriar en desecador y se pesó. Se determinó así el contenido de material estabilizante que fue del orden de 12 por ciento en las diferentes partidas.

Con el objeto de establecer la eficiencia de la estabilización de la muestra empleada, la misma fue mantenida en depósito, en doble bolsa de polietileno herméticamente cerrada, empleando cloruro de calcio anhidro como agente deshidratante. La temperatura media ambiente osciló entre 20 y 25°C. En dicha muestra se evaluó, diariamente y durante un mes Cu^0 , Cu^{+1} , Cu^{+2} y cobre total, y este último valor se determinó también electrolíticamente. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla II.

Molienda del pigmento en diferentes medios; influencia del almacenamiento

El pigmento comercial empleado tiene la composición inicial (día 1) indicada en la Tabla II.

Se procedió a dispersar dicho pigmento en un molino de bolas de porcelana de 3,3 litros de capacidad total, con una velocidad de rotación de 59 rpm. La carga de bolas ocupó el 50 por ciento del volumen del recipiente, estando conformada por bolas esféricas de tres tamaños diferentes (19,0; 22,5 y 25,0 mm de diámetro, en relación 1:1:1 en peso). El espacio intersticial generado es de 41 por ciento [78].

T A B L A II

MODIFICACION DE LA COMPOSICION DEL PIGMENTO DURANTE EL ALMACENAMIENTO, g/100 g

Tiempo (días)	Cu°	Cu ₂ O	CuO	Cobre total, método químico	Cobre total, método electroquímico
1	0,03	99,84	0,04	88,74	88,72
2	0,13	99,13	0,53	88,60	88,68
3	0,21	98,38	1,30	88,63	88,63
4	0,30	97,75	1,51	88,17	88,58
5	0,38	96,74	2,25	88,10	88,54
6	0,47	96,16	2,65	88,00	88,50
8	0,61	95,20	3,63	88,07	88,41
10	0,74	94,16	4,53	87,99	88,32
15	1,02	92,41	6,09	87,96	88,09
30	1,43	88,98	8,78	87,47	87,42

La jarra se cargó, en todos los casos, con 810 g de óxido cuproso y 690 g de medio dispersante (agua destilada, mezcla de tolueno/aguarrás mineral o un ligante tipo oleorresinoso).

La temperatura media de trabajo osciló entre 25 y 28°C y el tiempo de molienda se extendió hasta 150 horas.

Las determinaciones de Cu^0 , Cu^{+1} y Cu^{+2} fueron realizadas sobre el pigmento extraído de la pintura por sucesivos lavados con disolventes adecuados y centrifugado posterior. Los disolventes se reservaron para evaluar el contenido de Cu^{+1} y Cu^{+2} .

Con respecto a las experiencias de dispersión en los tres medios mencionados corresponde indicar lo siguiente:

a) El agua destilada se utilizó con el fin de obtener información preliminar con respecto a las investigaciones actualmente en desarrollo sobre formulaciones de pinturas antiincrustantes con vehículos tipo emulsión. En este caso se evaluó, inmediatamente después de finalizado el proceso, la influencia de los tiempos de molienda y de almacenamiento sobre la relación $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^{+2}$.

b) La mezcla de tolueno/aguarrás mineral, en relación 1:1 en peso, se utilizó teniendo en cuenta que es la empleada habitualmente en la formulación de las pinturas antiincrustantes de tipo oleorresinoso y que es conveniente, en consecuencia, contar con información sobre el comportamiento del óxido cuproso en ese medio. También en este caso se evaluó la influencia de los tiempos de molienda y estacionamiento en función de los distintos estados de oxidación del cobre.

c) El vehículo oleorresinoso utilizado como medio de dispersión tiene la composición que se menciona en la Tabla III, y ha evidenciado proporcionar una matriz de solubilidad adecuada tanto en ensayos en balsa como en servicio. Se evaluaron las mismas variables anteriormente mencionadas, prolongándose el tiempo de molienda hasta 150 horas y el estacionamiento hasta 48 meses, utilizándose sólo pinturas con 3 horas de molienda.

Resultados obtenidos

El análisis del pigmento (Tabla II) realizado a las 24 horas de su obtención muestra que los contenidos de Cu° y CuO son pequeños y similares (0,03 y 0,04 por ciento, respectivamente); por otra parte el producto recién obtenido tiene una pureza de 99,84 por ciento. Esto demuestra que las condiciones de trabajo del proceso de electroobtención son las adecuadas.

La composición del pigmento durante el almacenamiento, en las condiciones anteriormente mencionadas, evoluciona hacia un mayor contenido de Cu° y Cu^{+2} . A los 10 días el Cu° alcanza una concentración de 0,74 por ciento, valor que en la composición de una pintura carece de relevancia. La disminución del Cu_2O en este tiempo excede el 5 por ciento con respecto al pigmento original; esta pérdida no modificará la bioactividad de la pintura antiincrustante ya que formulaciones ensayadas, por ejemplo, con contenidos de óxido cuproso de 19 y 20 por ciento sobre la pintura mostraron igual eficiencia tóxica.

El contenido de CuO adquirió en este período un valor significativo (4,53 %) que fue creciendo con el tiempo de almacenamiento hasta alcanzar en 30 días un

T A B L A IIICOMPOSICION DEL VEHICULO OLEORRESINOSO (g/100 g)

Resina colofonia (Rosin WW)*.....	39,1
Plastificante.....	13,1
Tolueno/aguarrás (1/1).....	47,8
* Contenido de ácido abiético.....	85,0

valor de 8,78 % el cual reducirá, en el proceso de elaboración de la pintura, la cantidad de ácido abiético presente, afectando considerablemente la solubilidad del vehículo. Para este último período los valores de Cu° y Cu_2O resultaron 1,43 y 88,98 por ciento, respectivamente.

Los resultados obtenidos muestran que la formación de ion cúprico va evolucionando a lo largo del tiempo, resultando siempre mayor que la de cobre metálico. Esto es ocasionado por la suma de los procesos de dismutación y oxidación del óxido cuproso por la acción del aire, fenómeno este último que adquiere mayor significación con el transcurso del tiempo.

Queda evidenciado, en consecuencia, que la estabilización para el almacenamiento a que habitualmente se somete el pigmento no es satisfactoria.

Analizando los resultados obtenidos en los procesos de dispersión y molienda realizados en medio acuoso y en disolvente (sistema con características fisicoquímicas diferentes), se encuentra que la evolución del óxido cuproso a sus otros estados de oxidación se produce, como era de esperar, en forma más significativa en el agua, para iguales tiempos de molienda. En ambos casos se observa que en las primeras horas ocurre una rápida reacción con generación de iones Cu^{+2} en forma directamente proporcional al tiempo de molienda. Así, por ejemplo, realizada la determinación en forma inmediata a la finalización del proceso de dispersión, el óxido cúprico generado alcanza, para 15 horas de molienda en agua destilada (Fig. 2), un valor de 10,9 por ciento, mientras que con el empleo de tolueno/aguarrás como medio dispersante (Fig. 3) llegó a 5,7 por ciento. Esta diferencia de comportamiento representa 91,2 por ciento de incremento en el óxido

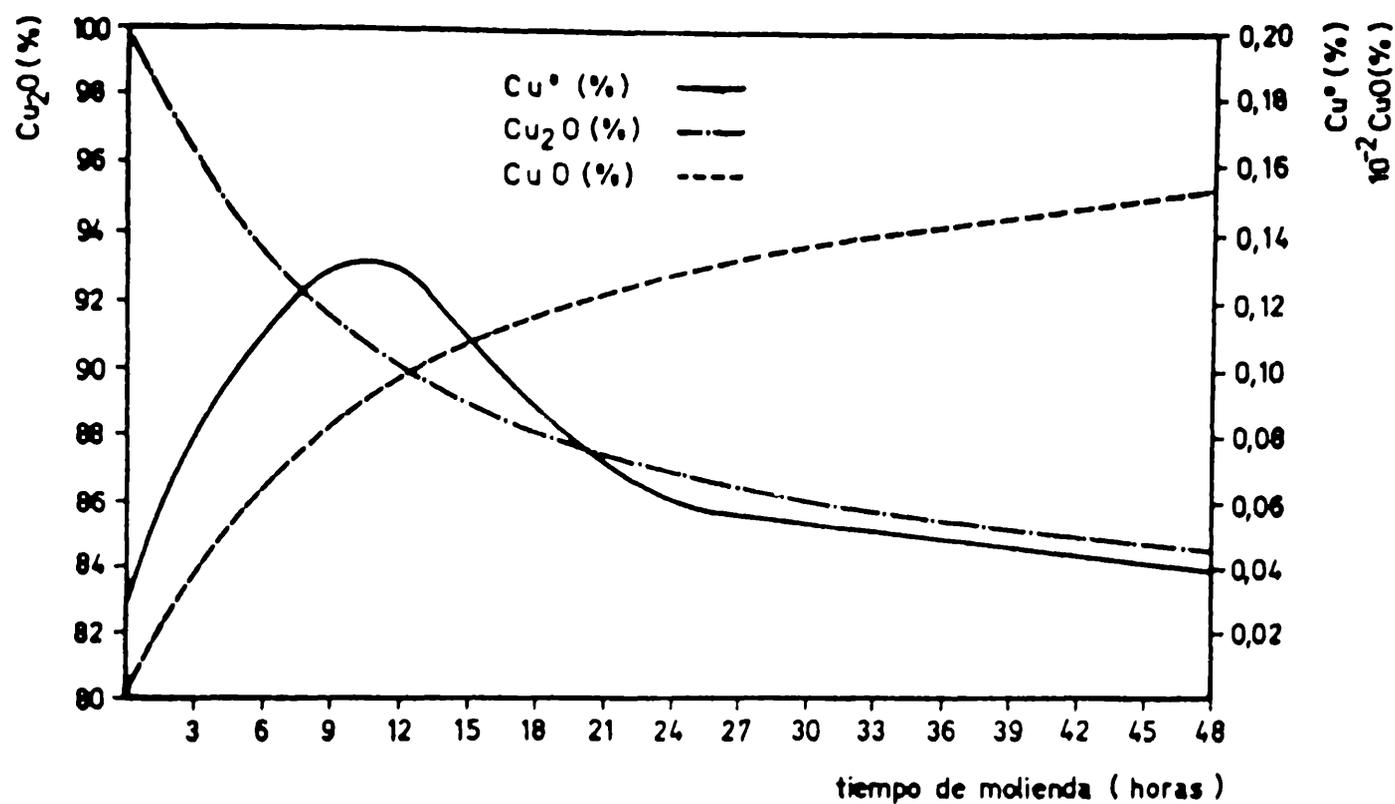


Fig. 2.- Composición del pigmento para diferentes tiempos de molienda (medio dispersante, agua destilada)

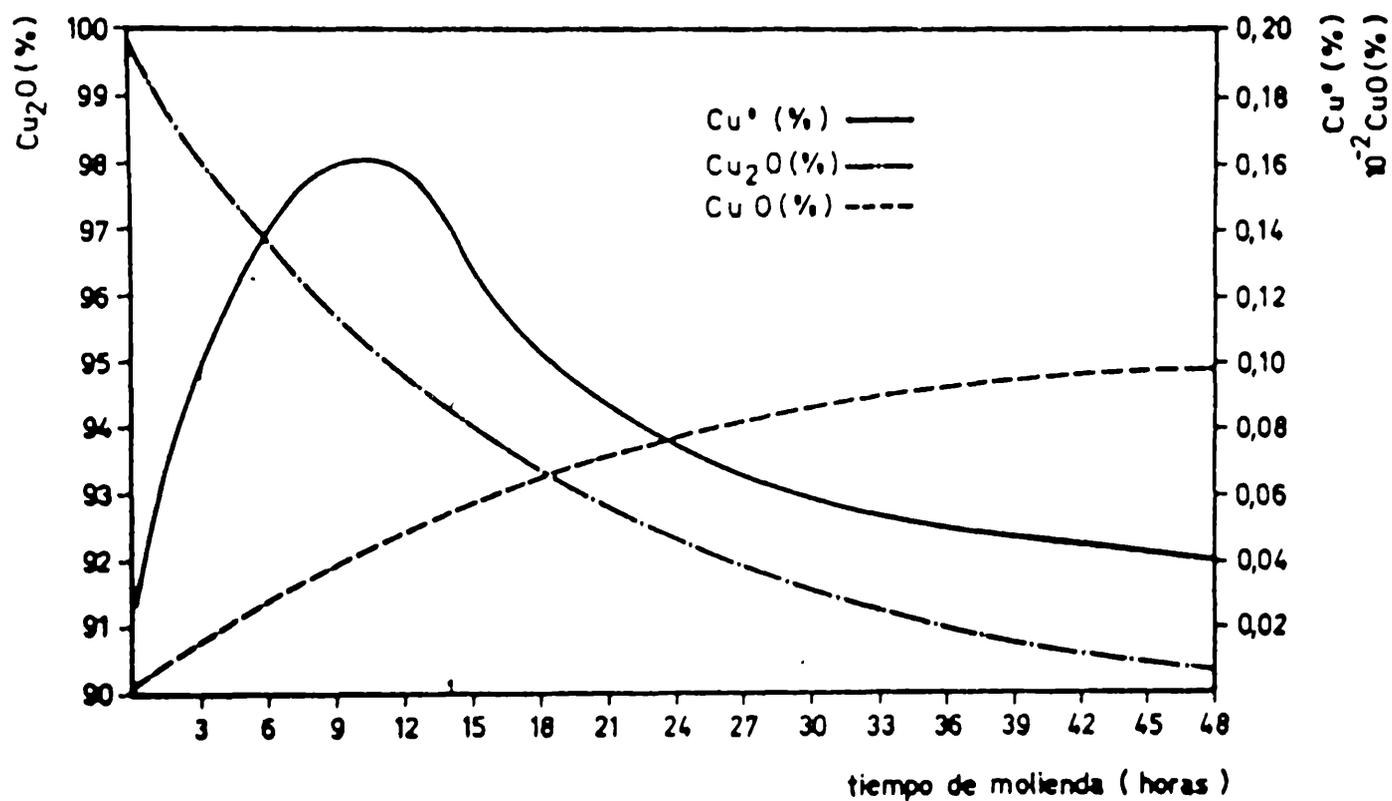


Fig. 3.- Composición del pigmento para diferentes tiempos de molienda (medio dispersante, mezcla de tolueno-aguarrás mineral)

cúprico, tomando como referencia el medio tolueno/aguarrás. Para 48 horas de molienda el contenido de óxido cúprico es de 15,2 y 9,8 por ciento en agua y en el disolvente, respectivamente; la diferencia, si bien es mayor que en el caso anterior, porcentualmente disminuye, aunque alcanza, sin embargo, 55,1 por ciento. Esto último se fundamentaría en el mayor contenido de oxígeno disuelto en agua destilada con respecto a la mezcla tolueno/aguarrás, el cual luego de una rápida reacción llegaría en ambos casos a niveles similares en el interior del molino.

Empleando el vehículo oleorresinoso como medio dispersante, el tiempo de molienda, también en este caso, tiene un efecto importante en la generación de Cu^{+2} .

La oxidación de Cu^{+1} durante la molienda puede ser debida a la reacción directa del oxígeno contenido en la jarra o bien a la presencia de otros componentes del vehículo. Sin embargo, la aparición de Cu^{+2} es menor que la generada con agua destilada o mezcla tolueno/aguarrás debido al revestimiento orgánico que rodea a las partículas.

Como se observa en la Fig. 4, después de un período inicial de rápida reacción, la cantidad de ion cúprico es directamente proporcional al tiempo de molienda. Es de esperar que durante esa etapa se produzca una reacción entre el óxido cúprico y los componentes ácidos del vehículo, en especial con el ácido abiético de la resina colofonia, formando el compuesto $(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2\text{Cu}$. La cantidad formada dependerá de los contenidos relativos de resina colofonia y de óxido cuproso, del tiempo y eficiencia del proceso de molienda y de la temperatura en el molino.

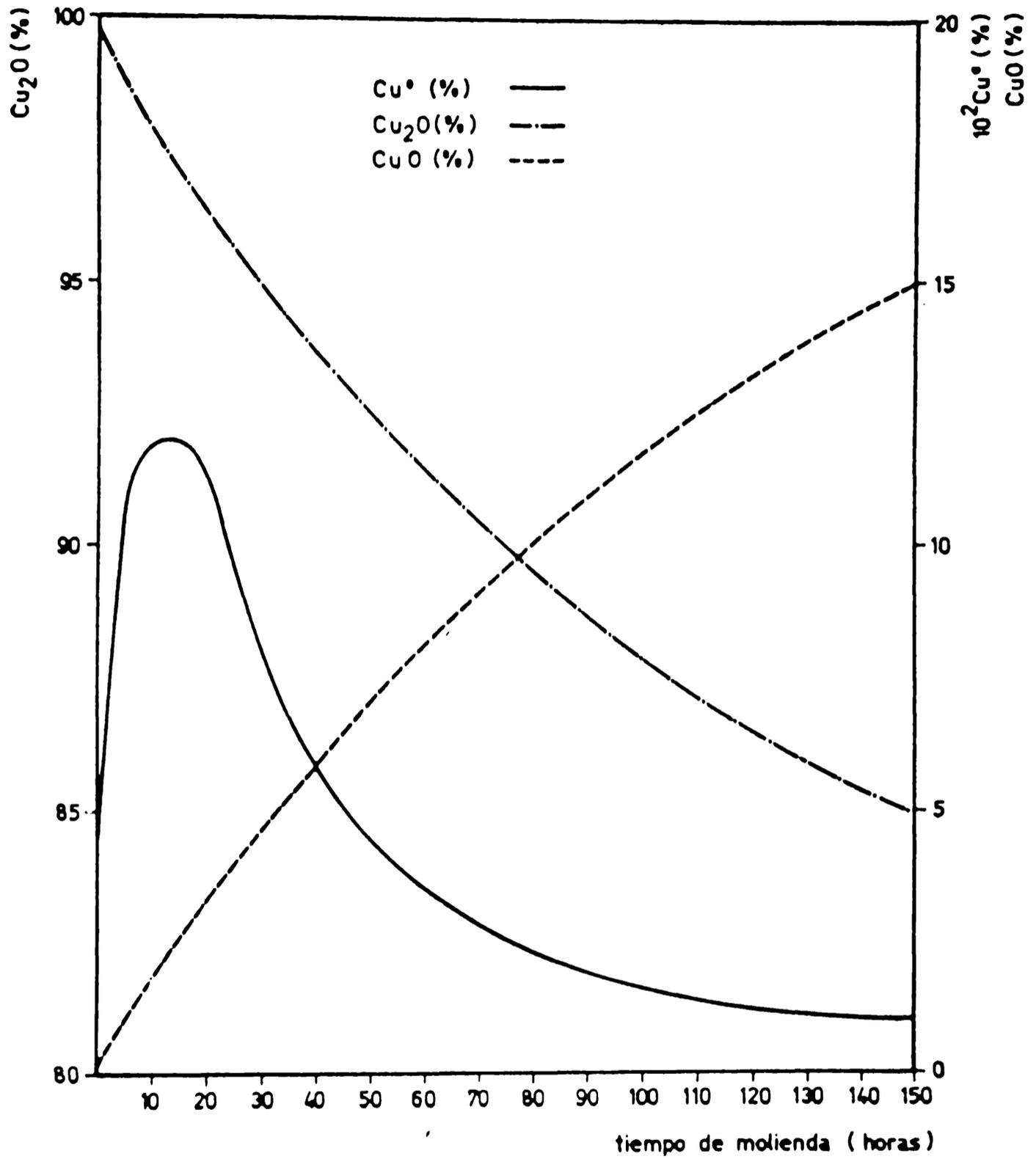


Fig. 4.- Composición del pigmento para diferentes tiempos de molienda (medio dispersante, vehículo oleorresinoso)

La magnitud de la reacción fue evaluada inmediatamente de finalizado el proceso, mediante la determinación del óxido cúprico generado y el óxido cuproso remanente.

Para 15 y 48 horas de molienda se registraron valores de 2,61 y 6,82 por ciento, respectivamente, para el óxido cúprico, referidos al contenido de pigmento. Estos valores son considerablemente menores, como era de esperar, a los observados con agua y en la mezcla de disolventes, para los mismos tiempos.

El control del proceso de molienda del óxido cuproso no puede realizarse determinando el contenido de Cu^0 ya que las partículas metálicas, visibles a simple vista, quedan fuertemente adheridas a las paredes y bolas del molino, lo que hace que los valores de cobre metálico hallados en las diferentes muestras sean despreciables.

Se prestó especial atención a la cantidad de óxido cúprico generado, por reacción entre el ion Cu^{+2} y el ácido abiético, por lo expuesto precedentemente. La cantidad de resina que interviene en la reacción puede ser calculada suponiendo que la formación del compuesto $(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2\text{Cu}$ se produce en forma completa y en relación estequiométrica. Los porcentajes de resina convertida, para distintos tiempos de molienda, que han sido calculados con la hipótesis anterior, se indican en la Tabla IV. Se observa que la reacción ha reducido significativamente la cantidad de ácido abiético libre afectando la relación colofonia-plastificante. Este cambio modifica la solubilidad del vehículo y en consecuencia la velocidad específica de disolución del tóxico.

De esta manera para tres horas de molienda, el ácido abiético consumido alcanzaría el 21,0 por ciento sobre

T A B L A IV

CALCULO DEL ACIDO ABIETICO LIBRE PARA DISTINTOS TIEMPOS DE MOLIENDA DE UNA PINTURA
ANTIINCRUSTANTE

Tiempo de molienda (horas)	Oxido cúprico (%, sobre pigmento)	Acido abiético consumido (%, sobre pintura)	Acido abiético consumido (%, sobre resina original)
3	0,79	3,2	21,0
6	1,23	5,0	32,8
9	1,75	7,2	47,1
12	2,22	9,1	59,5
15	2,60	10,6	69,4
18	3,00	12,3	80,6
21	3,45	14,1	92,3
24	3,80	15,6	101,7

la cantidad de resina presente en la formulación. Al cabo de 24 horas llegaría a combinarse totalmente.

El análisis de los datos obtenidos en el proceso de molienda pone de manifiesto la necesidad de seguir cuidadosamente esta etapa por los significativos cambios que en ella se producen.

La composición del pigmento en función del tiempo de almacenamiento, para tiempos de molienda diferentes y empleando agua destilada (Fig. 5) y tolueno/aguarrás (Fig. 6) como medio dispersante, indica una significativa evolución de Cu^{+1} a sus otros dos estados de oxidación. La misma es más acentuada aún para el caso particular del agua con respecto a la mezcla de disolventes y es además directamente proporcional al tiempo de envejecimiento.

Durante el almacenamiento de la pintura también es factible la reacción entre el pigmento tóxico (Cu_2O) y la resina, la que depende de la cantidad que haya quedado sin reaccionar durante la preparación.

Para una pintura con 3 horas de molienda en el molino de las características ya mencionadas, se evaluó el envejecimiento en el envase determinando la evolución del pigmento (Fig. 7).

Los valores registrados demuestran un incremento sensible en el contenido de Cu^0 y óxido cúprico. Así por ejemplo, para 180 días en el envase, alcanzó 1,61 y 2,65 por ciento, respectivamente, sobre el pigmento seco.

En este caso (Tabla V), el cálculo del ácido abiético consumido llegó al 70,6 por ciento sobre la resina original, valor que por sí solo manifiesta la acción negativa del tiempo en la composición de la

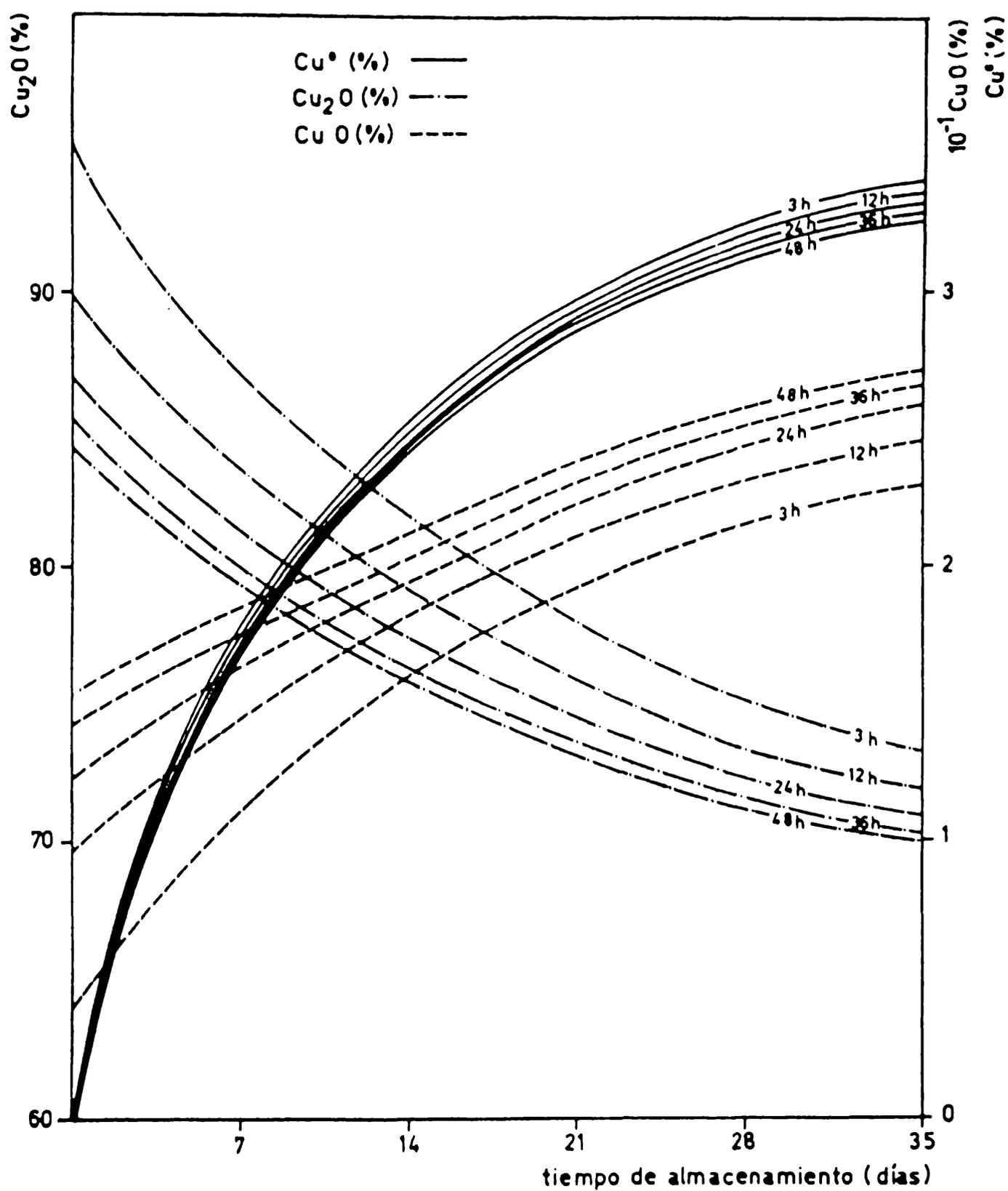


Fig. 5.- Composición del pigmento para diferentes tiempos de almacenamiento en función del tiempo de molienda (medio dispersante, agua destilada)

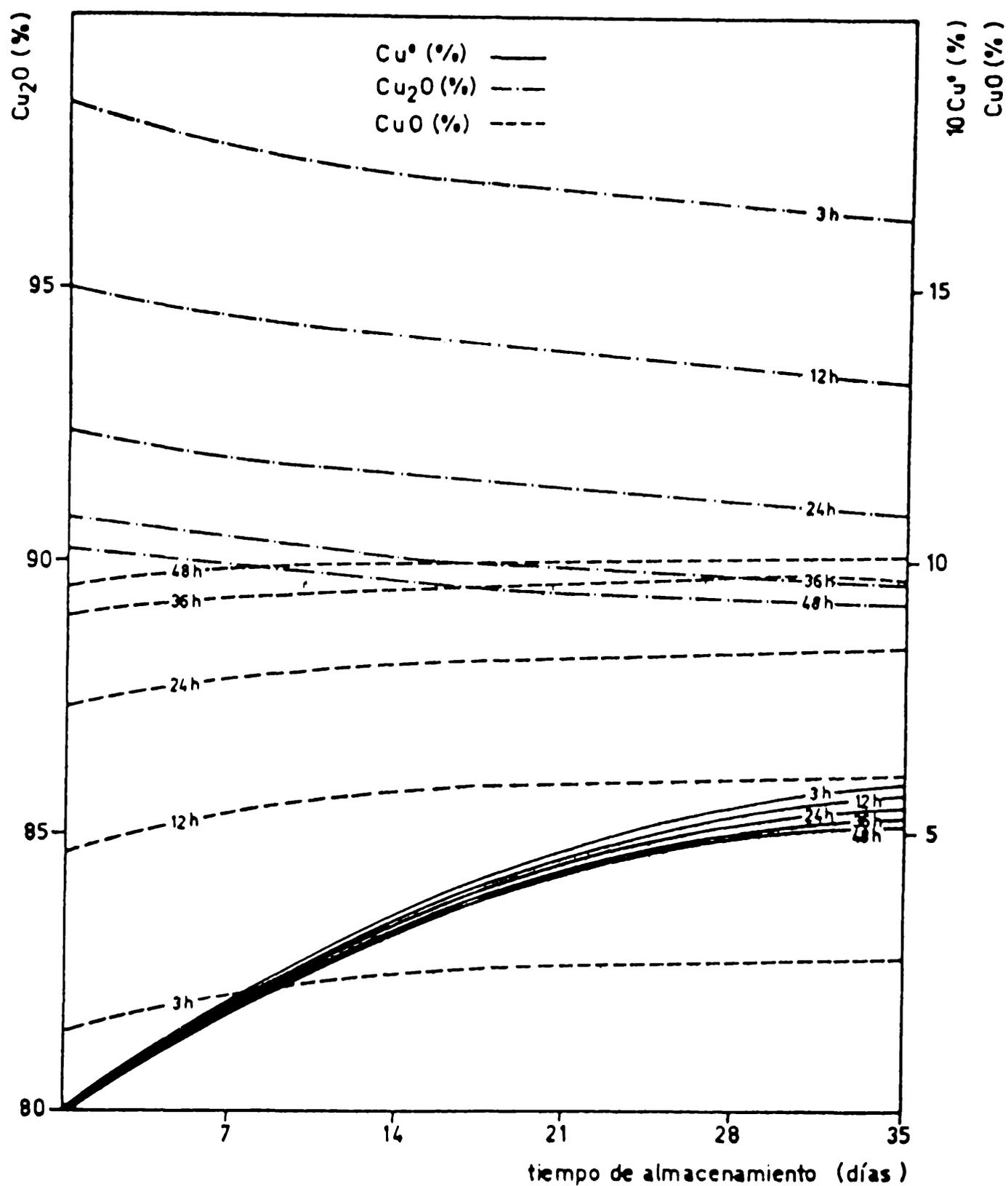


Fig.6 .- Composición del pigmento para diferentes tiempos de almacenamiento en función del tiempo de molienda (medio dispersante, mezcla tolueno-aguarrás mineral)

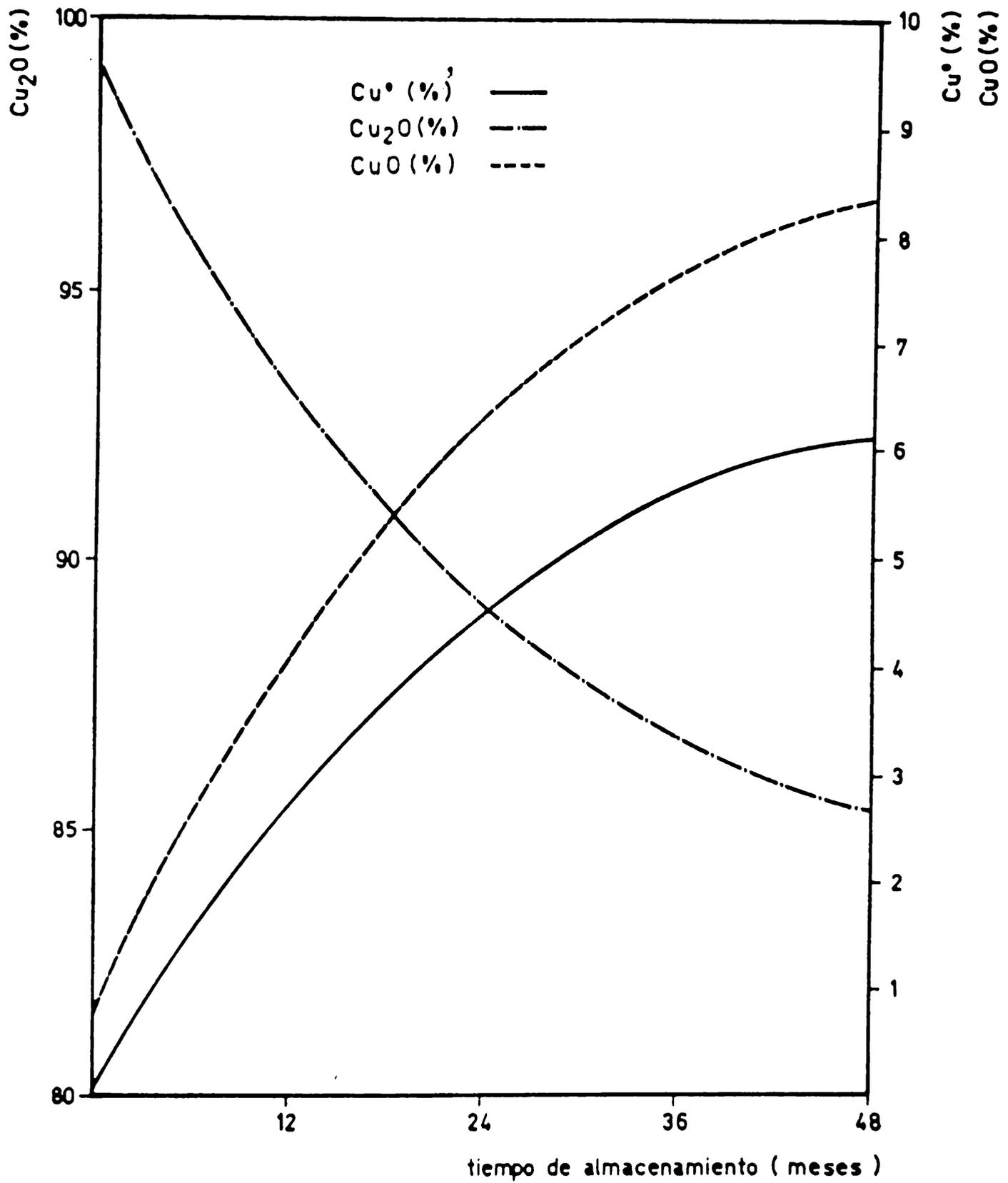


Fig. 7.- Composición del pigmento para diferentes tiempos de almacenamiento (medio dispersante, vehículo oleorresinoso, pintura elaborada con 3 horas de molienda)

T A B L A V

CALCULO DEL ACIDO ABIETICO LIBRE PARA DISTINTOS TIEMPOS DE ALMACENAMIENTO DE UNA

PINTURA ANTIINCRUSTANTE

Tiempo de almacenamiento (días)	Oxido cúprico (%, sobre pigmento)	Acido abiético consumido (%, sobre pintura)	Acido abiético consumido (%, sobre resina original)
30	1,15	4,7	31,0
60	1,50	6,1	39,7
90	1,81	7,4	48,3
120	2,12	8,5	55,8
150	2,40	9,8	63,8
180	2,65	10,8	70,6
210	2,90	11,8	76,9
240	3,20	13,1	85,6
270	3,45	14,1	92,4
300	3,77	15,4	101,0

pintura.

Para 300 días de almacenamiento se determinó un contenido de Cu° y óxido cúprico de 2,67 y 3,77 por ciento respectivamente. El ácido abiético llegaría teóricamente a reaccionar en forma total en ese período, anulando de esta manera la solubilidad de la matriz y por consiguiente la eficiencia de la pintura.

La evolución indicada de Cu^{+2} en los procesos de molienda y almacenamiento es la que corresponde a una pintura con 54 por ciento de óxido cuproso. Si el contenido del mismo en la pintura es menor, la generación de Cu° y óxido cúprico disminuirá proporcionalmente, tornándose menor la influencia de los tiempos de molienda y almacenamiento sobre el "leaching rate" de la pintura.

El proceso de envejecimiento debido al almacenamiento puede evaluarse en forma directa mediante la determinación del cobre metálico presente, ya que el mismo es el generado únicamente en esta etapa. El producido durante la molienda queda fuertemente retenido en las paredes y bolas del molino, haciéndose despreciable en la composición de la pintura inmediatamente después de finalizada su preparación.

Si bien es necesario controlar el almacenamiento, la etapa crítica desde el punto de vista de la aparición de Cu^{+2} está relacionada con el proceso de elaboración. Los datos obtenidos luego de tres horas de molienda muestran que se ha consumido 21 por ciento de ácido abiético con respecto al contenido en la resina original, mientras que en la pintura, con un posterior almacenamiento de 30 días, el consumo total de ácido abiético llega al 31 por ciento. La contribución del almacenamiento es, para este período, del 10 por ciento.

Consideraciones finales

- Los parámetros del proceso electrolítico de obtención del óxido cuproso industrial son los adecuados y permiten obtener un producto final de elevada pureza. No obstante, la estabilización del pigmento no satisface los requerimientos del almacenamiento en las condiciones habituales existentes en una planta de elaboración de pinturas.

- El control del proceso de molienda del óxido cuproso se puede realizar determinando la cantidad de Cu^{+2} generada. El proceso de envejecimiento por almacenamiento puede conocerse directamente por la determinación de Cu^0 .

- Si la relación colofonia-plastificante es alta (matrices muy solubles) y el contenido de óxido cuproso bajo, la influencia de los procesos de molienda y almacenamiento no es tan significativa como en los casos de vehículos de menor solubilidad, para igual proporción de óxido cuproso en la formulación.

- Los resultados obtenidos demuestran la necesidad de fijar adecuadamente el tiempo de molienda óptimo, en función de las características operativas de los diferentes equipos que pueden emplearse en la preparación de pinturas antiincrustantes.

- Las técnicas utilizadas en las determinaciones de Cu^0 ; óxido cuproso y óxido cúprico son aceptables para alcanzar los objetivos prefijados en este estudio; ello queda evidenciado al comparar los valores de cobre total obtenidos con el método electrolítico y con el método químico empleado (Tabla II).

APENDICE

Determinación de Cu^{D}

Se pesa aproximadamente 1 g de óxido cuproso, libre de material estabilizante, se coloca en un Erlenmeyer, removiendo el aire con una corriente de dióxido de carbono. Sin interrumpir el flujo gaseoso, se incorporan 150 ml de solución de extracción (solución I), evitándose la agitación violenta. El tiempo requerido para la completa disolución del óxido cuproso oscila entre 1 y 5 minutos. Se filtra por succión y se lava 5 ó 6 veces con agua destilada saturada con dióxido de carbono, para eliminar restos de agentes reductores.

El sólido constituido por óxido cúprico-cobre metálico se calienta con 15 ml de solución de cloruro férrico (II) hasta disolución, por debajo de 40°C , se agregan 10 ml de ácido fosfórico 85 por ciento y tres gramos de indicador (solución III) y se titula con dicromato de potasio (solución IV) hasta alcanzar el punto final, que se manifiesta por un cambio de color de verde a violeta oscuro.

Determinación de óxido cuproso

Se pesan aproximadamente 0,2 g de muestra y se agregan 15 ml de solución de cloruro férrico (II) para su disolución. Se hace burbujear dióxido de carbono para que la atmósfera sea inerte y posteriormente se titulan los iones Fe^{+2} producidos con la solución de dicromato de potasio, de igual manera que para la valoración del cobre metálico. Con la solución de dicromato de potasio se titula tanto el contenido de óxido cúprico como el de cobre metálico. Luego el óxido cuproso de la muestra se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Cu}_2\text{O} \% = \left(V - \frac{\text{Cu} (\%) P_1}{N \text{ mE}_1 \cdot 100} \right) \frac{N \text{ mE}_2}{P_2} \cdot 100$$

donde:

mE₁, miliequivalente del Cu⁰ = 0,03177

mE₂, miliequivalente del Cu⁺¹ = 0,6354

P₁, peso de la muestra empleada en la valoración de Cu⁺¹

P₂, peso de la muestra valorada

N, normalidad de la solución de dicromato de potasio

Determinación de óxido cúprico

Se pesa aproximadamente 1 g de muestra y se coloca en matraz cónico con cierre hermético, agregando 10 ml de ácido acético y 5 g de IK. Se deja reaccionar durante 5 minutos. Se comienza a valorar con solución de tiosulfato de sodio (V) hasta color amarillo pálido, adicionando 2 ml de solución de almidón soluble al 2 por ciento y continuando la valoración hasta desaparición del color azul. Se agregan 3 ml de solución de tiocianato de potasio al 50 por ciento y la valoración finaliza cuando se alcanza el color blanco.

Soluciones empleadas

Solución de extracción (I). A un litro de hidróxido de amonio concentrado se le agregan 6 g de sulfato de hidrazina.

Solución de cloruro férrico (II). Se pesan 150 g de cloruro férrico, se disuelven en 300 ml de ácido clorhídrico concentrado y 800 ml de agua destilada hervida y saturada con dióxido de carbono. Se guarda

tapada.

Indicador (III). Se pesan 2 g de difenil-sulfonato de bario y 5 g de sulfato de sodio y se incorporan 50 ml de agua destilada saturada de dióxido de carbono. Se agita hasta obtener una suspensión uniforme. Se agregan 50 ml de agua destilada saturada con dióxido de carbono, se filtra y se guarda tapado en botella oscura.

Solución de dicromato de potasio (IV). Se pesan aproximadamente 4,9 g de dicromato de potasio y se incorpora agua destilada hasta completar 1 litro.

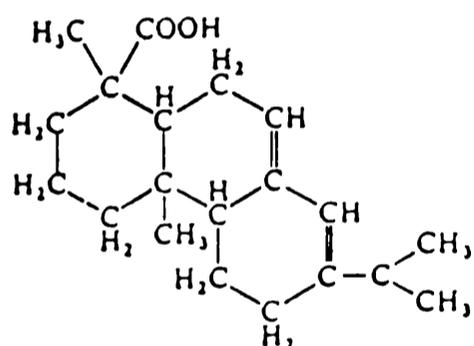
Solución de tiosulfato de sodio (V). Se pesan aproximadamente 24,8 g de tiosulfato de sodio, se incorpora agua destilada recientemente hervida hasta completar 1 litro. Se agrega un conservador (cloroformo, bórax, carbonato de sodio anhidro, etc.) y se contrasta con solución de dicromato de potasio.

4.2 Reactividad de los pigmentos con los componentes ácidos del ligante

Las pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble están usualmente basadas en resinas ácidas, solubles en agua de mar (pH 8,0-8,2) por reacción con los iones presentes, formando sales alcalinas.

El empleo de resina colofonia para la formulación del ligante de estas pinturas se inició a fines del siglo pasado, transcurriendo mucho tiempo antes de disponer un conocimiento exacto de las características estructurales de la misma.

El componente fundamental de esta resina es el ácido abiético, cuya fórmula es la siguiente:



Posee en su molécula dos dobles enlaces carbono-carbono y un grupo carboxilo. Su inestabilidad se debe a los primeros, mientras que el grupo carboxilo es el responsable de la reacción con los iones sodio y potasio del agua de mar, dando compuestos solubles en la misma, o con los iones calcio y magnesio, cuya solubilidad en agua es menor que la de la resina. Como consecuencia de esto último se produce una disminución de la velocidad de disolución de la película.

La reacción con iones divalentes puede ocurrir también durante el proceso de elaboración de la pintura,

cuando la resina está en presencia de ciertos pigmentos tóxicos, como el óxido cuproso, o de extendedores como el carbonato de calcio (tiza).

Una reacción de este tipo ha sido comprobada en 4.1, deduciéndose que resultaría de mucha importancia conocer su grado de avance, tanto durante la molienda como en el posterior almacenamiento del producto envasado y establecer asimismo su influencia sobre la efectividad de la pintura antiincrustante en servicio. Con tal fin se ha llevado a cabo este estudio que incluye 12 formulaciones con matriz de tipo oleorresinoso y que contempla los siguientes aspectos:

Influencia de las variables de formulación

El contenido de resina colofonia en el ligante ejerce una importante contribución a la acidez del mismo por el alto contenido de materiales saponificables que posee. Su solubilidad se regula incorporando compuestos de elevado peso molecular, que actúan como plastificantes. En el caso presente se ha utilizado un barniz fenólico, que proporciona además a la película mayor flexibilidad y elasticidad.

Para lograr el objetivo mencionado se utilizaron cuatro relaciones resina colofonia (rosin WW/barniz fenólico: 2/1, 3/1, 4/1 y 5/1, en peso), incrementándose la acidez y en consecuencia la solubilidad con el aumento de resina en la formulación.

La incorporación de carbonato de calcio como extendedor provoca una disminución de la acidez del ligante, por formación de un resinato de calcio. Este compuesto no es tan quebradizo como la colofonia y poseería una baja velocidad de disolución en agua de mar [49, 77, 79]. La influencia de esta variable se evalúa

incorporando diferente proporción de carbonato de calcio a las pinturas, como se indica en la Tabla VI.

El tóxico empleado, es decir el óxido cuproso, genera por dismutación durante el proceso de dispersión iones Cu^{+2} , que reaccionan con los componentes ácidos formando resinato cúprico insoluble y modificando también la velocidad de disolución de la película (4.1). En la Tabla VI puede observarse que las pinturas se han preparado con tres contenidos diferentes de pigmento tóxico (46, 27 y 14 por ciento), para cada una de las relaciones colofonia/barniz fenólico.

Influencia de las variables de elaboración

También en un trabajo anterior [78] se estudiaron las variables operativas que afectan la dispersión de los pigmentos de las pinturas antiincrustantes y se evaluó la eficiencia de dichos procesos, utilizándose molinos de bolas de diferente capacidad.

En el presente estudio se han empleado molinos de bolas con ollas de 3,3 litros.

La preparación de las muestras de pintura se efectuó incorporando al vehículo el carbonato de calcio y realizando la molienda de este pigmento durante 24 horas. Terminada esta etapa se agregó el óxido cuproso. En una de las series el pigmento tóxico fue dispersado durante 3 horas, mientras que en la otra serie dicho tiempo se extendió hasta 12 horas.

En todos los casos se determinó la acidez inicial del ligante y los valores de la misma luego de 1, 2, 3, 6 y 24 horas de dispersión del carbonato de calcio. Se procedió de la misma manera luego de 3 y 12 horas de agregado el óxido cuproso.

TABLA VI
COMPOSICIÓN DE LAS PINTURAS ANTIRINCRISTANTES (g/100 g)

	Identificación de las pinturas											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Oxido cuproso.....	46.0	27.0	14.0	46.0	27.0	14.0	46.0	27.0	14.0	46.0	27.0	14.0
Carbonato de calcio.....	--	19.0	32.0	--	19.0	32.0	--	19.0	32.0	--	19.0	32.0
Aditivos.....	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Resina colofonia (Rosin Wf)...	18.0	18.0	18.0	19.8	19.8	19.8	21.6	21.6	21.6	24.0	24.0	24.0
Plastificante.....	9.0	9.0	9.0	6.6	6.6	6.6	5.4	5.4	5.4	4.8	4.8	4.8
Disolventes y diluyentes.....	23.0	23.0	23.0	23.6	23.6	23.6	23.0	23.0	23.0	21.2	21.2	21.2
Relac. resina/plast., en peso	2/1	2/1	2/1	3/1	3/1	3/1	4/1	4/1	4/1	5/1	5/1	5/1

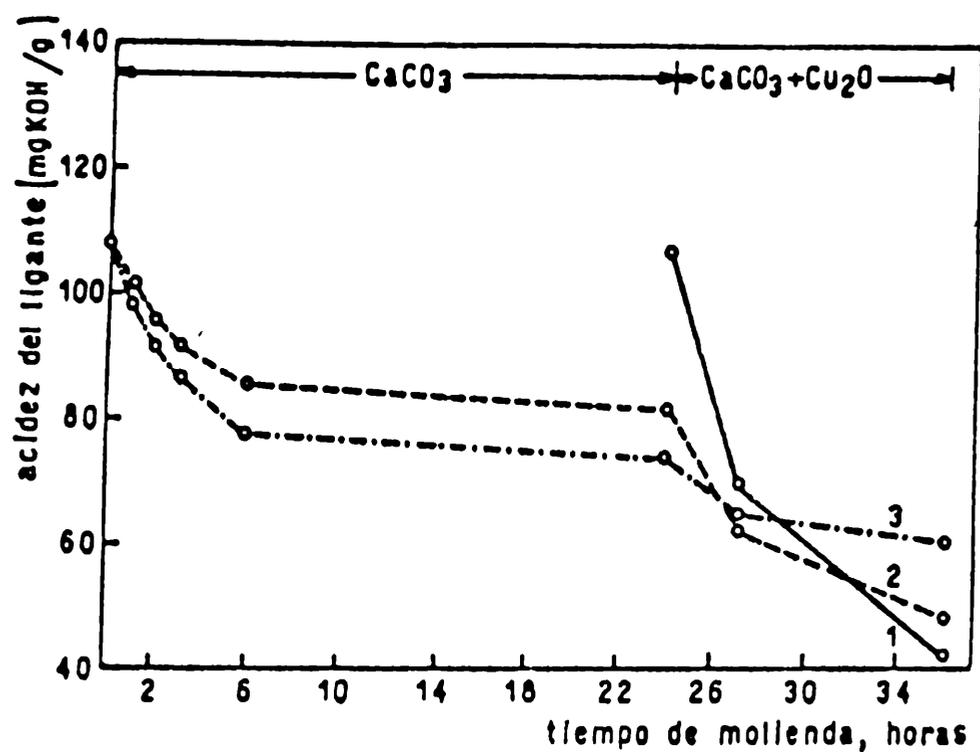


Figura 8 - Variación de la acidez del ligante durante la molienda de los pigmentos; pinturas 1, 2 y 3, relación resina/plastificante 2/1, en peso

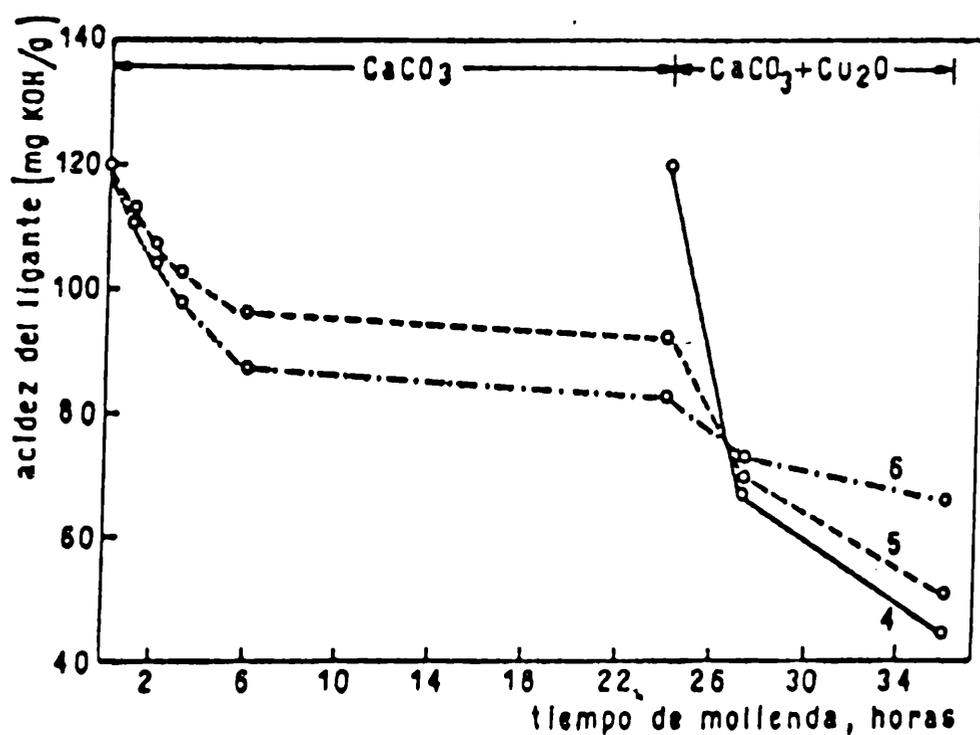


Figura 9 - Variación de la acidez del ligante durante la molienda de los pigmentos; pinturas 4, 5 y 6, relación resina/plastificante 3/1, en peso

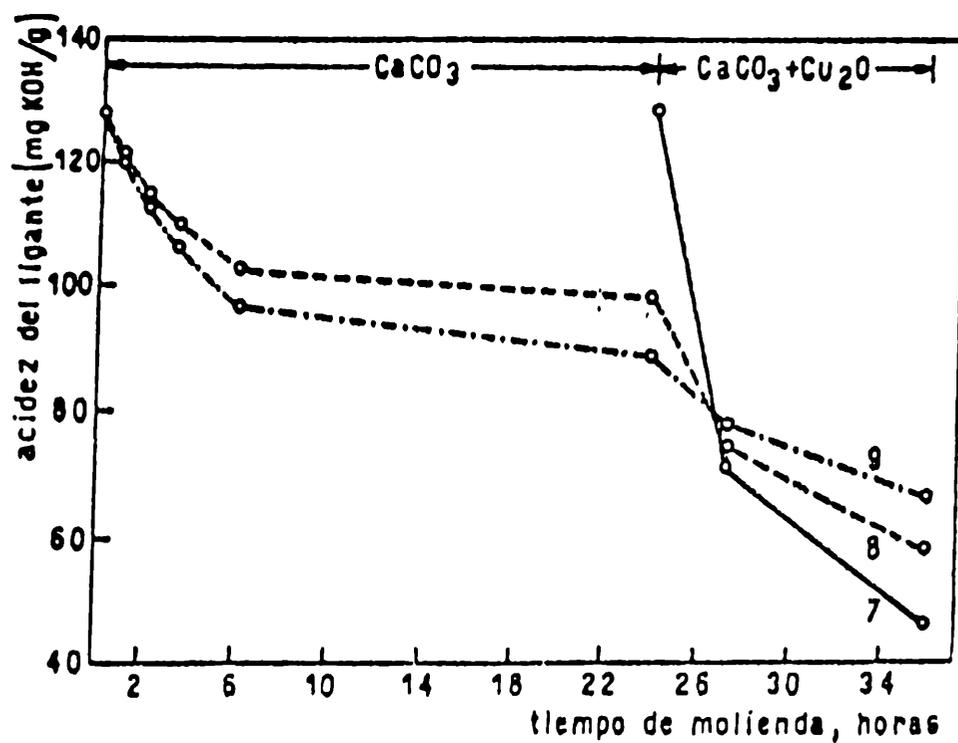


Figura 10- Variación de la acidez del ligante durante la molienda de los pigmentos; pinturas 7, 8 y 9, relación resina/plastificante 4/1, en peso

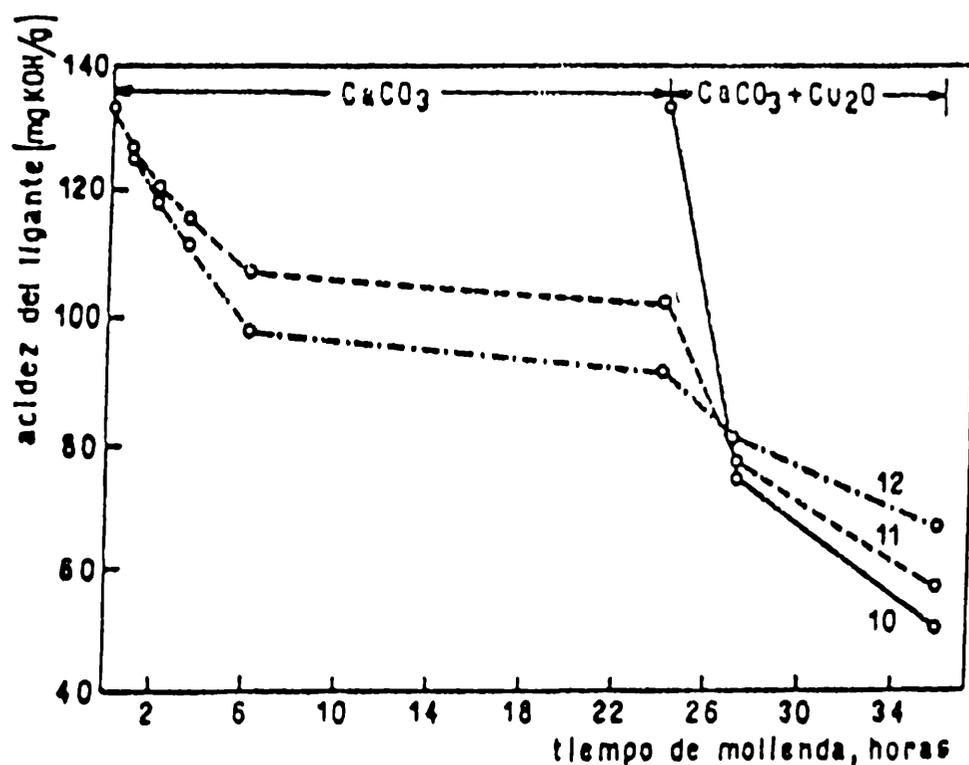


Figura 11- Variación de la acidez del ligante durante la molienda de los pigmentos; pinturas 10, 11 y 12, relación resina/plastificante 5/1, en peso

TABLA VII
 CONTENIDO DE RESINA CÍCLOFONTA NO COMBINADA DURANTE EL PROCESO DE ELABORACION DE LAS PINTURAS
 (expresado en g/100 g)

Pintura n°	Valor Inicial	24 h de mollienda (CaCO ₃)	3 h de mollienda (CaCO ₃ + Cu ₂ O)	12 h de mollienda (CaCO ₃ + Cu ₂ O)
1	18,0	--	10,2	7,0
2	18,0	13,8	10,5	8,1
3	18,0	12,4	10,9	10,2
4	19,8	--	11,1	7,4
5	19,8	15,2	11,5	8,3
6	19,8	13,6	12,0	10,9
7	21,6	--	11,9	7,8
8	21,6	16,6	12,5	9,9
9	21,6	14,9	13,1	11,3
10	24,0	--	13,5	9,0
11	24,0	18,4	13,9	10,3
12	24,0	16,5	14,6	12,1

TABLA VIII
 FORMACION DE ABIETATO DE CALCIO Y ABIETATO DE COBRE DURANTE EL
 PROCESO DE ELABORACION DE LAS PINTURAS
 (expresado en g/100 g)

Pintura n°	3 h de molienda del Cu ₂ O		12 h de molienda del Cu ₂ O	
	Abietato de calcio	Abietato de cobre	Abietato de calcio	Abietato de cobre
1	-	7,3	-	10,3
2	3,8	3,1	3,8	5,4
3	6,0	1,4	6,1	2,1
4	-	8,2	-	10,7
5	4,9	3,4	4,9	6,5
6	5,6	1,5	5,7	2,5
7	-	9,0	-	13,0
8	4,5	3,8	4,6	6,3
9	6,1	1,6	6,3	3,4
10	-	9,8	-	14,1
11	5,1	4,2	5,2	7,6
12	6,8	1,8	7,0	4,1

La técnica seleccionada para la determinación de la acidez del vehículo consistió en centrifugar cada una de las muestras de pintura para separar los pigmentos y resinatos presentes, insolubles. A una alícuota diluida del líquido sobrenadante se adicionó una solución hidroalcohólica valorada de hidróxido de potasio, en exceso sobre la cantidad calculada estequiométricamente que era necesaria para neutralizar los ácidos resínicos presentes. Se dejó en contacto durante 24 horas a fin de permitir la reacción total y se valoró luego el álcali libre con solución de ácido clorhídrico de título conocido, empleando fenolftaleína como indicador.

La variación de la acidez del ligante durante la molienda de los pigmentos, expresada en mg de KOH/g, se presenta en las Fig. 8, 9, 10 y 11.

El contenido de colofonia no combinada durante el proceso de elaboración se indica en la Tabla VII, mientras que en la Tabla VIII se estiman cuantitativamente las cantidades formadas de abietato de calcio y abietato de cobre. Los resultados incluidos en estas dos tablas se expresan en gramos de sustancia por 100 gramos de pintura.

Influencia del tiempo de envejecimiento por almacenamiento

Las reacciones mencionadas precedentemente para la etapa de elaboración pueden continuar durante el almacenamiento de la pintura en el envase. Si esta reacción es significativa podría modificar la bioactividad de la pintura, reduciendo su efectividad.

Para conocer la influencia de esta variable se almacenaron 4 de las muestras (pinturas 2, 5, 8 y 11), todas con un mismo contenido de tóxico (27 por ciento) y

diferentes relaciones colofonia/barniz fenólico (2/1, 3/1, 4/1 y 5/1).

El almacenamiento se prolongó durante 25 meses para la totalidad de las muestras, extendiéndose hasta 50 meses en el caso de las pinturas 5 y 11. Los envases se reemplazaron periódicamente a fin de evitar su deterioro.

En las muestras envejecidas se determinó la acidez del ligante (Tabla IX) y se calculó el contenido de resina colofonia no combinada (Tabla X) y las cantidades de resinato de calcio y resinato de cobre formadas (Tabla XI).

Ensayo en balsa experimental

A fin de correlacionar los valores experimentales obtenidos en laboratorio con el comportamiento tóxico de las pinturas, es decir con su efectividad en el medio natural, se efectuó un ensayo de 21 meses de duración en la balsa fondeada en Puerto Belgrano.

Con el objeto de establecer el comportamiento de las mencionadas pinturas tóxicas, se realizaron observaciones luego de 8, 11, 17 y 21 meses de inmersión. Para calificar la fijación se utilizó la escala de la Tabla I; los valores de fijación de todas las muestras ensayadas se presentan en la Tabla XII.

Paralelamente se efectuaron controles fotográficos a fin de poder comparar la fijación en los distintos paneles a lo largo de toda la experiencia.

TABLA IX.- ACIDEZ DEL LIGANTE EN PINTURAS ENVEJECIDAS POR ALMACENAMIENTO (mg KOH/g)

Pintura n°	Valor Inicial	25 meses	50 meses
2	62,2	59,8	--
5	69,7	65,4	62,4
8	74,1	65,2	--
11	77,2	66,6	63,3

TABLA X.- CONTENIDO DE RESINA COLOFONIA NO COMBINADA EN PINTURAS ENVEJECIDAS POR ALMACENAMIENTO (g/100 g)

Pintura n°	Valor Inicial	25 meses	50 meses
2	10,5	10,1	--
5	11,5	10,8	10,3
8	12,5	11,1	--
11	13,9	12,0	11,4

TABLA XI.- FORMACION DE ABIETATO DE CALCIO Y ABIETATO DE COBRE EN PINTURAS ENVEJECIDAS POR ALMACENAMIENTO (g abietato de cobre/100 g)

Pintura n°	Valor Inicial	25 meses	50 meses
2	0,0	0,4	--
5	0,0	0,8	1,3
8	0,0	1,8	--
11	0,0	2,7	3,6

TABLA XVII
FIJACION DE FOULING (*)

Tiempo de Inmersión	Pintura n°											
	1°	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. Muestras elaboradas con 3 horas de molienda del óxido cuproso:												
8 meses.....	0	0	0	0-1	0	0-1	0-1	0-1	0	0	0	0
11 meses.....	0-1	0-1	1-2	0-1	0-1	1-2	0-1	0-1	0-1	0	0	0
17 meses.....	0-1	1	2-3	0-1	1	2	0-1	0-1	1	0	0	0
21 meses.....	1	1	3	1	1	2-3	0-1	0-1	1-2	0	0	0
2. Muestras elaboradas con 12 horas de molienda del óxido cuproso:												
8 meses.....	1-2	2-3	1	1	2	2	1-2	1	1	1-2	1-2	1-2
11 meses.....	1-2	3	2	2-3	2-3	2-3	2	2	2	2	1-2	1-2
17 meses.....	3	3-4	3-4	3-4	3	2-3	3	2-3	2	2-3	1-2	1-2
21 meses.....	5	4-5	3-4	3-4	4-5	3	4-5	3	2-3	3	2-3	2-3
3. Muestras elaboradas con 3 horas de molienda del óxido cuproso y envejecidas 25 meses:												
8 meses.....		0-1			0			0-1			0	
11 meses.....		1			0-1			0-1			0-1	
17 meses.....		2			0-1			1			1	
21 meses.....		2			1-2			1-2			1-2	
4. Muestras elaboradas con 3 horas de molienda del óxido cuproso y envejecidas 50 meses:												
8 meses.....					0						0	
11 meses.....					0-1						0-1	
17 meses.....					1						1-2	
21 meses.....					1-2						2	

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

Resultados obtenidos

Ensayo de laboratorio

Teniendo en cuenta el mecanismo de solubilización en agua de mar de las pinturas oleorresinosas estudiadas, un mayor contenido de resina colofonia sin reaccionar en el ligante conduce a una mayor velocidad de disolución de la película.

Una solución de resina colofonia (rosin WW) en una mezcla de aguarrás mineral/tolueno (1/1 en peso), neutralizada, presentó un consumo de 160 mg de hidróxido de potasio por gramo de resina. El plastificante empleado (barniz fenólico) no presentó consumo de solución alcalina.

La misma determinación, realizada en los diferentes vehículos, permitió obtener los siguientes valores:

Relación 2/1 en peso: 106,8 mg KOH/g ligante

Relación 3/1 en peso: 120,1 mg KOH/g ligante

Relación 4/1 en peso: 128,1 mg KOH/g ligante

Relación 5/1 en peso: 133,4 mg KOH/g ligante

Estos resultados son los esperados de acuerdo con el contenido de resina colofonia de cada vehículo.

Los valores citados y los obtenidos durante la dispersión de los pigmentos se han representado gráficamente en las Fig. 8, 9, 10 y 11. Puede observarse que la incorporación de carbonato de calcio produjo una reducción en la cantidad de ácidos resínicos del vehículo (menor consumo de solución de hidróxido de potasio) y que durante las primeras horas de molienda este descenso es proporcional al tiempo transcurrido desde la incorporación del extendedor. Posteriormente no se producen modificaciones importantes y los valores

determinados luego de 24 horas no difieren significativamente de aquéllos obtenidos a las 6 horas.

Finalizado el proceso de molienda del extendedor se observa que en algunas de las muestras estudiadas se tiene un consumo de hidróxido de potasio similar para diferente contenido inicial de resina colofonia en el ligante, por la acción neutralizante de la distinta cantidad de tiza incorporada. Así por ejemplo, en las muestras 2 y 6 (19 y 32 por ciento de carbonato de calcio, respectivamente), con valores iniciales de 106,8 y 120,1 mg KOH/g, se registraron valores finales de 81,8 y 82,4 mg KOH/g.

Luego de completada la dispersión del carbonato de calcio se incorporó el óxido cuproso, realizándose determinaciones de los ácidos orgánicos después de 3 y 12 horas de molienda. El óxido cuproso contribuyó a la neutralización del ligante por reacción de los componentes ácidos del mismo con el ion Cu^{+2} generado por dismutación del pigmento tóxico. Este descenso de la acidez del vehículo es muy marcado, como puede verse en las figuras citadas.

Los valores experimentales obtenidos para 24 horas de molienda del extendedor y 3 y 12 horas de molienda de óxido cuproso se indican a continuación (los valores iniciales se mencionaron anteriormente):

Pintura N°	mg KOH/g de ligante, para diferentes tiempos de molienda		
	24 horas, CaCO ₃	3 horas, Cu ₂ O	12 horas, Cu ₂ O
1	--	60,9	41,8
2	81,8	62,2	48,0
3	73,9	64,5	60,4
4	--	67,3	44,8
5	91,8	69,7	50,3
6	82,4	72,7	66,1
7	--	70,8	46,2
8	98,4	74,1	58,7
9	88,3	77,6	67,0
10	--	74,8	50,0
11	102,2	77,2	57,2
12	91,7	81,1	67,2

De manera similar a lo observado durante la molienda del extendedor, el aumento del contenido de óxido cuproso en la pintura condujo a una mayor reacción con los ácidos resínicos y ello queda evidenciado por medio de la determinación de la acidez residual. Por ejemplo, en el caso de las muestras 10 y 12 (46 y 14 por ciento de óxido cuproso, respectivamente) se tiene una acidez inicial que corresponde a 133,4 mg KOH/g; después de 3 horas de molienda los valores obtenidos son 74,8 y 81,1 mg KOH/g, respectivamente.

El aumento del tiempo de molienda del óxido cuproso evidenció ser una variable de suma importancia en la formación de resinato cúprico, lo que influye en la solubilidad de la pintura al reducirse la cantidad de resina colofonia no combinada. En la muestra 2, con 3 y 12 horas de molienda, se obtuvieron como valores finales

23,9 y 41,3 mg KOH/g.

Los resultados obtenidos indican que productos formulados con contenido similar de resina colofonia pero pigmentados con cantidades diversas de carbonato de calcio y óxido cuproso, como consecuencia de la reacción entre el ligante y los pigmentos, conduce a pinturas de solubilidad diferente en agua de mar.

Así por ejemplo, si se consideran las muestras 7 y 9, con relación inicial resina/plastificante 4/1 en peso, el contenido final de resina colofonia libre es de 11,9 y 7,8 g/100 g de pintura (3 y 12 horas de molienda del óxido cuproso, respectivamente) para la muestra 7, y 13,1 y 11,3 g/100 g para la muestra 9 (Tabla VII). La solubilidad de la muestra 9 es, en consecuencia, mayor. Lo mismo ocurre en todos los demás casos.

Inversamente, una velocidad final similar puede lograrse partiendo de ligantes con diferente contenido de resina colofonia. Ello ocurre, como puede verse en la misma tabla citada anteriormente, en las muestras 3 (18 por ciento de colofonia inicial) y 11 (24 por ciento); al cabo de 12 horas de molienda del óxido cuproso se llega, respectivamente, a 10,2 y 10,3 g/100 g.

En relación con el envejecimiento que se produce durante el almacenamiento de la pintura después de elaborada, se observa que al cabo de 25 y 30 meses la disminución de los ácidos resínicos en las muestras elaboradas con 3 horas de molienda del óxido cuproso (Tablas IX y X) no tiene la misma magnitud que la establecida en la etapa de preparación de las pinturas.

Considerando la muestra 5, la reducción durante la preparación fue 41,9 por ciento, mientras que la producida en 50 meses fue 10,4 por ciento. También en

este caso la disminución de colofonia en el ligante se debe a la formación de resinatos de calcio y de cobre (Tabla XI).

Ensayos en balsa

En la Tabla XII se indican los valores de fijación de "fouling" de las muestras ensayadas en la balsa de Puerto Belgrano, luego de las observaciones realizadas al cabo de 8, 11, 17 y 21 meses de inmersión de los paneles.

Hay una diferencia significativa de bioactividad entre las muestras preparadas con 3 y 12 horas de molienda del óxido cuproso. Para el juzgamiento se ha utilizado la escala de fijación de la Tabla I, considerándose como resultado satisfactorio todas las muestras que presentan fijación 1 o menor.

En las tres primeras observaciones (8, 11 y 17 meses) no se registraron diferencias significativas de comportamiento atribuibles a la disímil relación resina/plastificante o a la distinta concencentración de óxido cuproso. Sólo en las pinturas 3 y 6 se excedió el citado valor 1 de fijación.

Luego de 21 meses , y con dos períodos de "fouling" intenso, las muestras 3, 6 y 9 tienen fijación 3, 2-3 y 1-2, respectivamente; para todas las restantes se registra 0, 0-1 y 1. Puede verse claramente que la fijación disminuye a medida que aumenta la solubilidad del ligante y que para la mayor solubilidad del mismo (relación inicial resina/plastificante 5/1, en peso), todas las muestras tienen fijación 0 (pinturas 10, 11 y 12, Fig. 12).

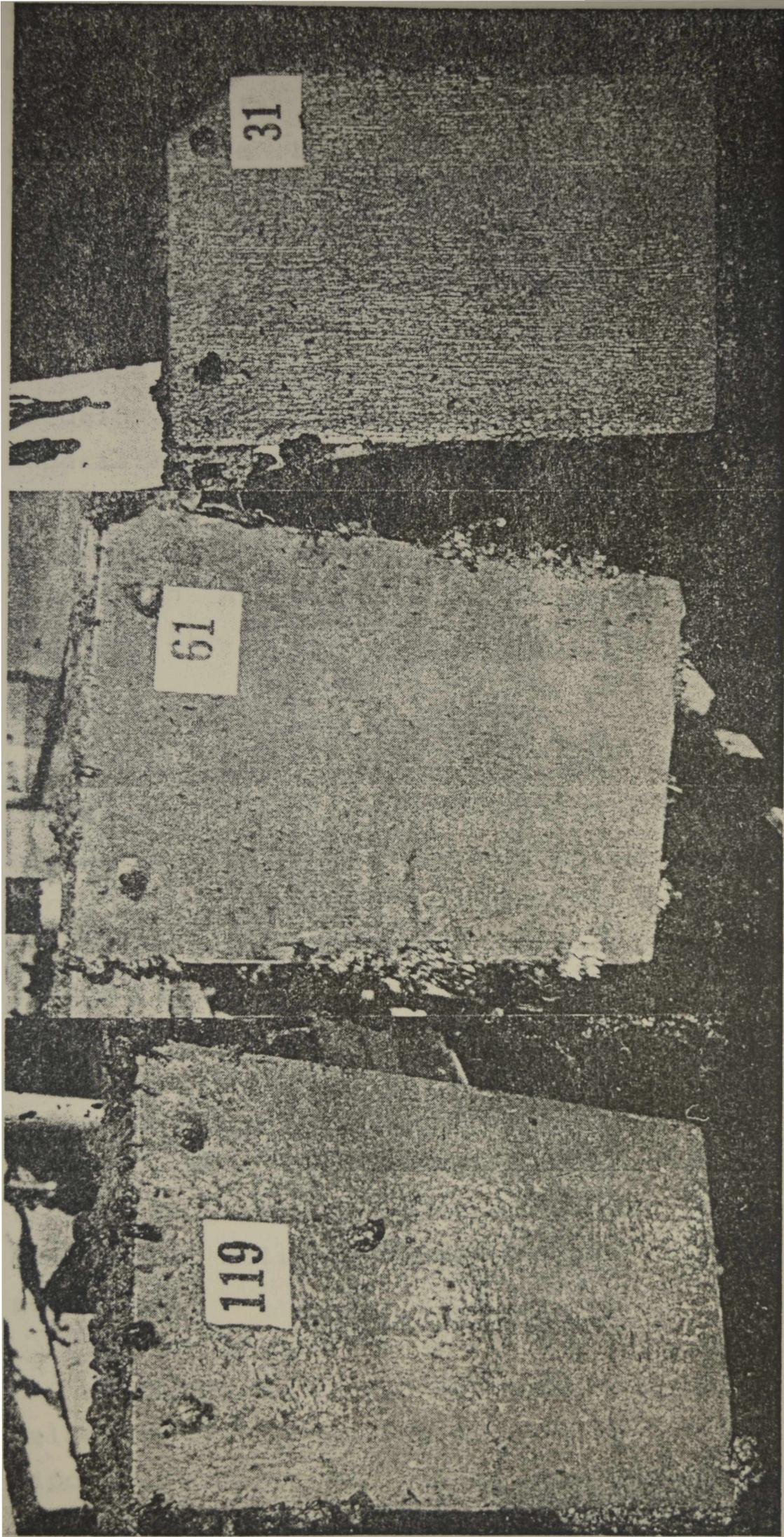


Figura 12- Pinturas 10, 11 y 12 con 3 horas de molienda para el óxido cuproso (46, 27 y 14 por ciento en peso, respectivamente), luego de 21 meses en la balsa experimental

Para el lapso citado todas las pinturas elaboradas con 12 h de molienda del óxido cuproso excedieron el límite admisible. Las diferencias son significativas ya a partir de la segunda de las observaciones realizadas (11 meses), la fijación varió entre 1-2 y 3 para cualquiera de las solubilidades y concentración de tóxico ensayadas (Fig. 13).

El ensayo en balsa de las pinturas elaboradas con 3 horas de molienda del óxido cuproso y almacenadas 25 y 50 meses indica que su eficiencia antiincrustante se ha reducido, con respecto a las recién elaboradas, especialmente cuando se consideran períodos de inmersión prolongadas (17 y 21 meses). Un aumento del tiempo de envejecimiento (de 25 a 50 meses) parecería actuar también en el sentido de disminuir la bioactividad (muestra 11).

Consideraciones finales

El ensayo en balsa permitió establecer el diferente comportamiento de las muestras elaboradas con 3 y con 12 horas de molienda, mostrando estas últimas bioactividad menor. De la misma manera, las muestras envejecidas por almacenamiento muestran reducción de sus propiedades antiincrustantes.

Lo expuesto anteriormente debe ser atribuido a la diferente evolución de las reacciones entre el ligante (resina colofonia plastificada) y los pigmentos, tanto durante la molienda como durante el estacionamiento posterior.

La capacidad antiincrustante está relacionada con la velocidad de lixiviación del tóxico y ésta depende del tipo y contenido del mismo en la pintura y de la solubilidad de la matriz. Este conjunto de factores

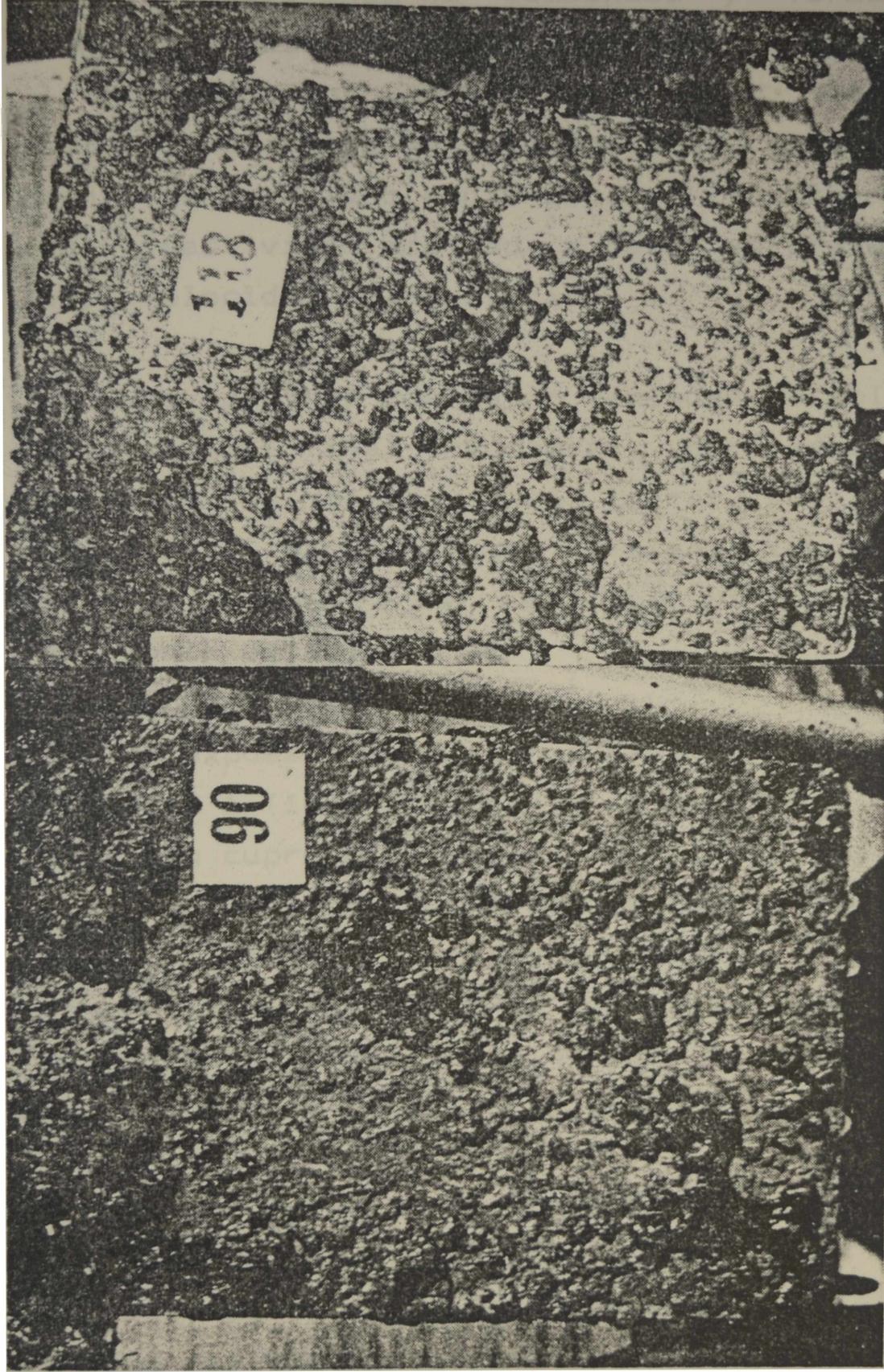


Figura 13 - Pinturas 11 y 12 con 12 horas de molienda del óxido cuproso (27 y 14 por ciento en peso, respectivamente), luego de 21 meses en la balsa experimental

define el comportamiento final de cada película.

La diferente bioactividad de las muestras con 3 horas de molienda observada en la balsa experimental se debería, a que aquellas pinturas que presentan un bajo tenor de colofonia no combinada y formuladas con el menor contenido de óxido cuproso, tendrían un nivel de lixiviación por debajo del valor letal mínimo; en cambio, para el mismo ligante, las muestras formuladas con alto y mediano contenido de tóxico desarrollarían una bioactividad adecuada a pesar de presentar la matriz baja velocidad de disolución.

Las muestras con mayor cantidad de colofonia libre o mayor acidez final requieren, por este hecho, menor contenido de tóxico para lograr buena bioactividad. Obviamente, para alcanzar la misma vida útil, el espesor de película deberá ser mayor que cuando el contenido de colofonia es bajo.

Lo expuesto está corroborado por el hecho que las muestras 1 (10,2 por ciento de colofonia y 46 por ciento de óxido cuproso) y 3 (10,9 por ciento de colofonia y 14 por ciento de tóxico) presentaron, después de 21 meses de inmersión, fijación 1 (poco) y 3 (regular), respectivamente, mientras que la muestra 12 (14,6 por ciento de colofonia y 14 por ciento de tóxico) no registró fijación (valor 0 de la escala utilizada).

En los casos de 12 horas de molienda, para cada relación resina/plastificante, el peor comportamiento corresponde a las muestras con mayor contenido de tóxico, ya que en estos casos, por formación de resinato de cobre, el contenido final de colofonia de la pintura resultó menor.

Las muestras envejecidas en el envase no presentaron un cambio en la eficiencia tóxica tan manifiesto como el observado en el caso de la molienda excesiva del óxido cuproso. Esto se debe a que la formación de resinatos de calcio y de cobre (reacción entre ligantes y pigmento) en esta etapa es poco significativa.

4.3 Elaboración de pinturas en molinos de bolas de diferente capacidad

El objetivo es establecer el comportamiento en balsa y en la carena de un destructor de la Armada Argentina, de diferentes pinturas antiincrustantes preparadas en molinos de bolas de diferente capacidad. Las pinturas antiincrustantes se desarrollan y optimizan en escala de laboratorio; según las conclusiones alcanzadas en 4.1 y 4.2 resulta de interés definir la tecnología de elaboración cuando se emplean equipos diferentes.

Se consideraron las siguientes variables:

VARIABLES DE FORMULACIÓN

Composición del ligante

Todas las pinturas antiincrustantes estudiadas son del tipo matriz soluble; es por ese motivo que incluyen en su formulación componentes del ligante que se disuelven gradualmente en agua de mar.

En las muestras formuladas se empleó resina colofonia (rosin WW) como material formador de película, regulando su velocidad de disolución con la incorporación de caucho clorado plastificado. Se seleccionaron diferentes relaciones colofonia/caucho clorado: 1/1 y 2/1, en peso, correspondiendo a la segunda la mayor velocidad de disolución.

Tipo y contenido de tóxico

En todas las muestras se empleó óxido cuproso como tóxico fundamental debido a su amplia acción letal sobre los organismos del "fouling" marino. El nivel de óxido cuproso (Tabla XIII) varió desde 70,4 a 14,1 por ciento en peso en la película seca (54,4 a 10,9 por ciento en

TABLA XIII
 COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES (g/100 g)*
 (en la película seca)

Pintura.....	1	2	3	4	5
Oxido cuproso..... ¹	70,4	56,3	42,2	28,3	14,1
Oxido de cinc.....	7,0	5,6	4,2	2,8	1,4
Carbonato de calcio....	--	15,5	31,0	46,3	61,9
Resina colofonia.....	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2
Caucho clorado R-20....	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2
Fosfato de tricresilo..	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
Aditivos.....	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8

Pintura.....	6	7	8	9	10
Oxido cuproso.....	71,4	57,4	42,8	28,6	14,4
Oxido de cinc.....	7,1	5,7	4,3	2,9	1,4
Carbonato de calcio....	--	15,4	31,4	47,0	62,7
Resina colofonia.....	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
Caucho clorado R-20....	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Fosfato de tricresilo..	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
Aditivos.....	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9

* Muestras 1 a 5, relación resina colofonia/caucho clorado 1/1, en peso; muestras 6 a 10, relación resina colofonia/caucho clorado, 2/1 en peso.

peso en la pintura). Como tóxico de refuerzo se utilizó óxido de cinc (10 por ciento en peso con respecto al óxido cuproso).

VARIABLES DE ENSAYO

Balsa experimental y carena de una embarcación

A fin de estudiar en forma comparativa las pinturas antiincrustantes en diferentes condiciones de flujo del agua de mar sobre la película, las muestras se aplicaron tanto sobre paneles destinados a ser soportados en la balsa experimental (ensayo estático) como sobre la carena de un destructor (ensayo dinámico). A su vez, en este último se seleccionaron distintas zonas del casco, distribuyéndose las pinturas en el costado babor en sentido inverso con respecto al costado estribor.

PERÍODOS EXPERIMENTALES

El ensayo en balsa se prolongó durante 24 meses, con una observación parcial al año de inmersión de los paneles. Comprendió dos períodos de "fouling" intenso (primavera-verano).

En el caso del destructor, como de otras embarcaciones de la Armada que se han utilizado en experiencias del CIDEFINT, el ensayo comienza y termina en las fechas que la Armada tiene dispuestas para el carenado. En el presente trabajo se ha producido una coincidencia casi total entre los períodos experimentales de la balsa y del destructor, aunque en este último caso no se realizaron observaciones parciales. También el ensayo en servicio comprendió dos períodos de acción biológica intensa.

Variables de elaboración

Para la elaboración de las pinturas se utilizaron molinos de bolas de dimensiones y características operativas diferentes, a fin de examinar la influencia de los parámetros relacionados con el cambio de escala.

En primer término se procedió a preparar los vehículos, disolviendo las resinas en la mezcla de disolventes (tolueno/xileno). Para esta operación se empleó una dispersora de alta velocidad.

Luego se efectuó la dispersión de los pigmentos en los diferentes vehículos, empleándose molinos de bolas con jarras de porcelana de 28 y 3,3 litros de capacidad. Las muestras preparadas en los recipientes citados en primer término se ensayaron en balsa y en servicio, mientras que las elaboradas en los segundos se estudiaron sólo en balsa.

Las diferencias más importantes desde el punto de vista de la tecnología de elaboración fueron las siguientes:

a) velocidad de rotación de 41 rpm en el caso de los recipientes mayores y de 68 rpm en los menores.

b) para las bolas de porcelana se seleccionaron mezclas en partes iguales, con bolas de 19, 25 y 38 mm de diámetro (14 litros) en el primer caso y de 14, 19 y 25 mm en el segundo (1,6 litros de carga total) [78].

Para definir el tiempo equivalente de dispersión del extendedor, en el molino de 28 litros, se tomó como referencia la distribución de tamaño de partícula del carbonato de calcio y el índice de acidez del ligante alcanzados al cabo de 24 horas de rotación en el molino

de 3,3 litros (sin incorporación del óxido cuproso).

Para el caso del tóxico, además de los valores anteriormente mencionados se consideró el contenido de Cu^{+2} generado durante la dispersión del óxido cuproso luego de tres horas de rotación en el molino de 3,3 litros, tal como se ha descripto en 4.1

Resultados obtenidos

La fijación de "fouling" se presenta en la Tabla XIV. En el ensayo en balsa, al cabo de un año de inmersión, no se observaron diferencias significativas de comportamiento entre las muestras 1 a 5 (relación colofonia/caucho clorado 2/1). Las muestras citadas en primer término, a las cuales corresponde el ligante de menor velocidad de disolución, presentaron fijación 0, 0-1 ó 1; en las pinturas con el ligante de más alta velocidad de disolución, en la mayoría de las muestras se observó fijación 0, registrándose 0-1 en la muestra 8 preparada en molino de 3,3 litros y el valor 1 en la muestra 10 (ambos molinos). El contenido de óxido cuproso decreciente, excepto en la última muestra citada, no tuvo influencia sobre la fijación, así como tampoco pueden establecerse distinciones de comportamiento entre las pinturas elaboradas en molinos de bolas de diferente capacidad, lo que indica que las condiciones operativas seleccionadas han sido las adecuadas.

Cuando la experiencia en balsa se continuó hasta completar dos años de inmersión, aumentó la fijación en las muestras con ligante de menor velocidad de disolución, y sólo la pintura 1, correspondiente al mayor contenido de tóxico, tuvo fijación 1; en las restantes de esta serie la fijación varió entre 1-2 y 3-4. Para este lapso experimental, las muestras 6 a 9

TABLA XIV
FIJACION DE FOULING

Pintura.....	1	2	3	4	5
<i>BALSA, 12 meses</i>					
- Molino 3,3 litros..	0-1	0-1	1	0-1	1
- Molino 28 litros...	0	0	0-1	0-1	0-1
<i>BALSA, 24 meses</i>					
- Molino 3,3 litros..	1	2	2	2-3	3
- Molino 28 litros...	1	1-2	1-2	2	3-4
<i>DESTRUCTOR, 23 meses</i>					
- babor.....	0-1	0-1	1	1	1
- estribor.....	1	0	0-1	0-1	1
Pintura.....	6	7	8	9	10
<i>BALSA, 12 meses</i>					
- Molino 3,3 litros..	0	0	0-1	0	1
- Molino 28 litros...	0	0	0	0	1
<i>BALSA, 24 meses</i>					
- Molino 3,3 litros..	0	0-1	0-1	0	2
- Molino 28 litros...	0	0	0-1	0-1	1-2
<i>DESTRUCTOR, 23 meses</i>					
- babor.....	0-1	0-1	1	1	0-1
- estribor.....	0	0	0-1	0-1	0-1

presentaron fijación 0 ó 0-1, tanto las preparadas en el molino de 3,3 litros como en el equipo con jarras de 28 litros. Sólo la pintura 10, que es la de mayor contenido de óxido cuproso (14,4 por ciento en la película seca) mostró poseer un "leaching rate" insuficiente, con fijación 1-2 ó 2.

Los valores obtenidos luego de dos años en balsa mostraron en general buena correlación con los correspondientes a 23 meses de ensayo en servicio en la carena del destructor, en el caso de las muestras con ligante de mayor velocidad de disolución (pinturas 6 a 10), siendo la bioactividad independiente del contenido de óxido cuproso de la película.

En cambio, en las pinturas 1 a 5 (ligante con menor velocidad de disolución), el comportamiento en servicio se reveló como satisfactorio en las cinco muestras (fijación entre 0 y 1), mientras que en la balsa sólo la muestra 1 mostró bioactividad satisfactoria.

La Fig. 14 muestra el comportamiento de la pintura 9 en balsa luego de 24 meses de ensayo; en la Fig. 15 se observa el estado de los paneles correspondientes a las pinturas 7 y 9 ensayadas en la carena del destructor luego de 23 meses de inmersión.

Consideraciones finales

De acuerdo con lo expuesto precedentemente, corresponde remarcar que en un ensayo de dos años de duración, el diferente comportamiento en balsa y en servicio de las pinturas 1 a 5 y el similar observado en las muestras 6 a 10, debe ser atribuido a la diferente velocidad de disolución de los ligantes de ambas series, en relación con las particulares características de cada ensayo.



Figura 14

Paneles correspondientes a la pintura 9, elaborada en molino de bolas de 3,3 litros (arriba, fijación 0) y de 28 litros (abajo, fijación 0-1), luego de 24 meses de ensayo en balsa

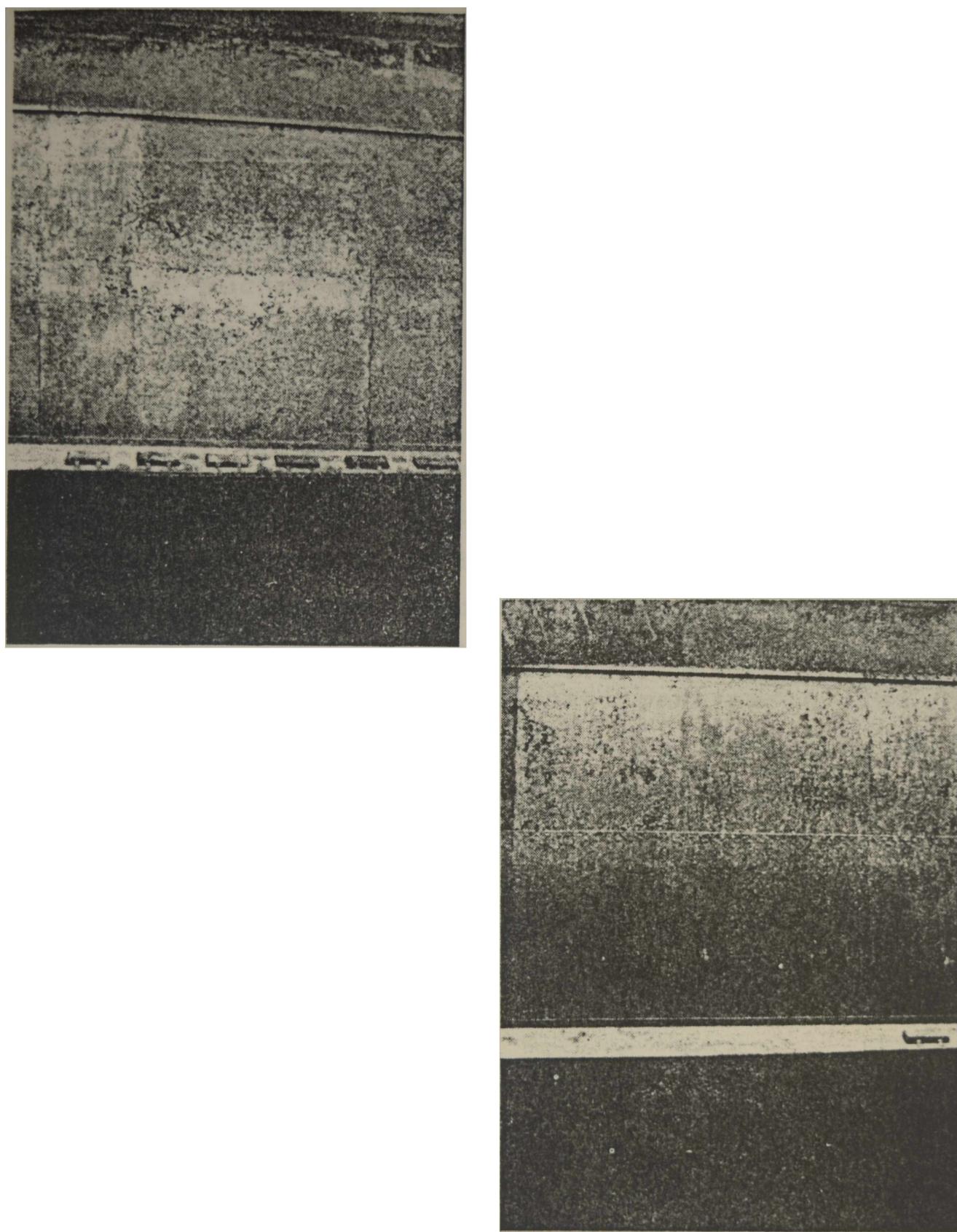


Figura 15

Paneles correspondientes a las pinturas 7 (arriba, alto contenido de tóxico, fijación 0) y 9 (abajo, mediano contenido de tóxico, fijación 0-1), ensayadas en el costado estribor de la carena del destructor, luego de 23 meses de inmersión

En la balsa, por estar sometida la película de pintura a una menor velocidad de flujo del agua de mar, la disolución de la misma es más lenta que en la carena de un buque en navegación. Restos insolubles de matriz o de productos de reacción entre ésta y el agua de mar, que quedan adheridos sobre la película, disminuyen la velocidad de disolución. Inclusive esto puede no ocurrir uniformemente en toda la superficie pintada, y de ahí que en muchos casos se observe fijación del "fouling" por zonas.

Con respecto al contenido de tóxico de las formulaciones, se obtienen conclusiones categóricas analizando el comportamiento de sólo dos de las muestras en la balsa experimental. La pintura 1 requirió, para tener bioactividad suficiente con el ligante de menor velocidad de disolución, un contenido de tóxico muy elevado (70,4 por ciento) para ser eficaz (fijación 1). La muestra 9, con relación colofonia/caucho clorado 2/1, luego de dos años mostró fijación 0 y 0-1 con sólo 28,6 por ciento de óxido cuproso. Esto indica que lo importante no es la cantidad de tóxico incorporado, sino que el mismo pueda ser puesto en libertad, lo que depende de la velocidad de disolución del ligante.

Teniendo en cuenta la influencia que tiene el contenido de óxido cuproso en el costo final del producto, resulta sumamente importante considerar este hecho, a fin de reducir al mínimo la cantidad de tóxico, con una buena bioactividad de la película.

Con respecto a las características operativas de los equipos, que ya fueron estudiadas exhaustivamente en un trabajo previo [78], corresponde resaltar que las seleccionadas para esta experiencia permitieron obtener productos de similar comportamiento en el ensayo en balsa en un período de dos años de inmersión.

De acuerdo con lo expuesto precedentemente, ha quedado demostrado que mediante el control de la distribución del tamaño de partícula de los pigmentos y de la cantidad de óxido cúprico generada durante la operación de dispersión, es posible preparar pinturas antiincrustantes de comportamiento similar, partiendo de una misma formulación, aunque se empleen equipos de características operativas diferentes.

Importa remarcar la trascendencia que tiene el problema del cambio de escala y cómo su influencia debe ser estudiada en aquellos casos en que se produce transferencia de tecnología al sector productivo.

4.4 Dispersión del óxido cuproso. Coeficientes que definen la forma y el tamaño de las partículas

El objetivo principal de la dispersión del pigmento en el proceso de elaboración de una pintura consiste en separar las partículas agrupadas y en mantenerlas aisladas entre sí de modo permanente.

En general, las partículas están asociadas en forma de racimo, debido a su elevada fuerza superficial (gran energía libre por unidad de masa). Este agregado de partículas puede generarse luego de la evaporación de los líquidos de lavado, por el sinterizado incipiente en los métodos de obtención a alta temperatura o por las fuerzas de compactación que se ejercen durante el almacenamiento del pigmento envasado. Sin embargo, el tamaño de las partículas primarias o individuales es en general suficientemente pequeño y apto en consecuencia para ser empleado en la elaboración industrial.

En la dispersión del pigmento en el vehículo, inicialmente se produce el desplazamiento de aire debido al avance del vehículo entre los intersticios de la masa de pigmento. Este proceso de humectación está relacionado con la viscosidad del vehículo y con el grado de compactación de los aglomerados. Aún en condiciones favorables (baja viscosidad del vehículo y elevada porosidad del sólido), el proceso de dispersión requiere una energía mecánica para la humectación de las partículas y para lograr además una separación estable; esto último se alcanza cuando cada partícula queda rodeada con suficiente vehículo, con lo que se evita el contacto de las mismas entre sí.

Si la estabilidad de la dispersión no es la adecuada, las partículas se unen nuevamente formando flóculos [80, 81], es decir asociaciones que pueden

comprender desde unas pocas hasta cientos de partículas primarias.

La forma y el tamaño del pigmento influyen significativamente sobre diversas características de las pinturas, tales como poder cubriente, comportamiento reológico, aspecto y brillo de la película, durabilidad y resistencia al tizado, cuarteado y agrietado.

El objetivo fue determinar coeficientes que definan la forma y el tamaño de las partículas discretas o individuales y de las asociaciones de estas últimas.

Metodología empleada

Para la realización de las experiencias se seleccionaron cuatro muestras comerciales de óxido cuproso, pigmento usualmente empleado como tóxico en pinturas antiincrustantes. En la Fig. 16 se muestran las características de las partículas de este pigmento, en observaciones realizadas con microscopio electrónico (1000 x y 5000 x).

La elección del óxido cuproso para la realización de estas experiencias está fundada en el hecho de que la distribución de tamaño de partícula y la eficiencia de la dispersión en pinturas antiincrustantes ejercen significativa importancia en el poder biocida de las mismas.

Area específica de la partícula discreta

La forma y el tamaño de las partículas y la eficiencia de la dispersión están vinculadas con el área externa del cuerpo sólido. Puesto que no resulta práctico determinar el número de partículas que constituyen una mezcla, la base para evaluar la

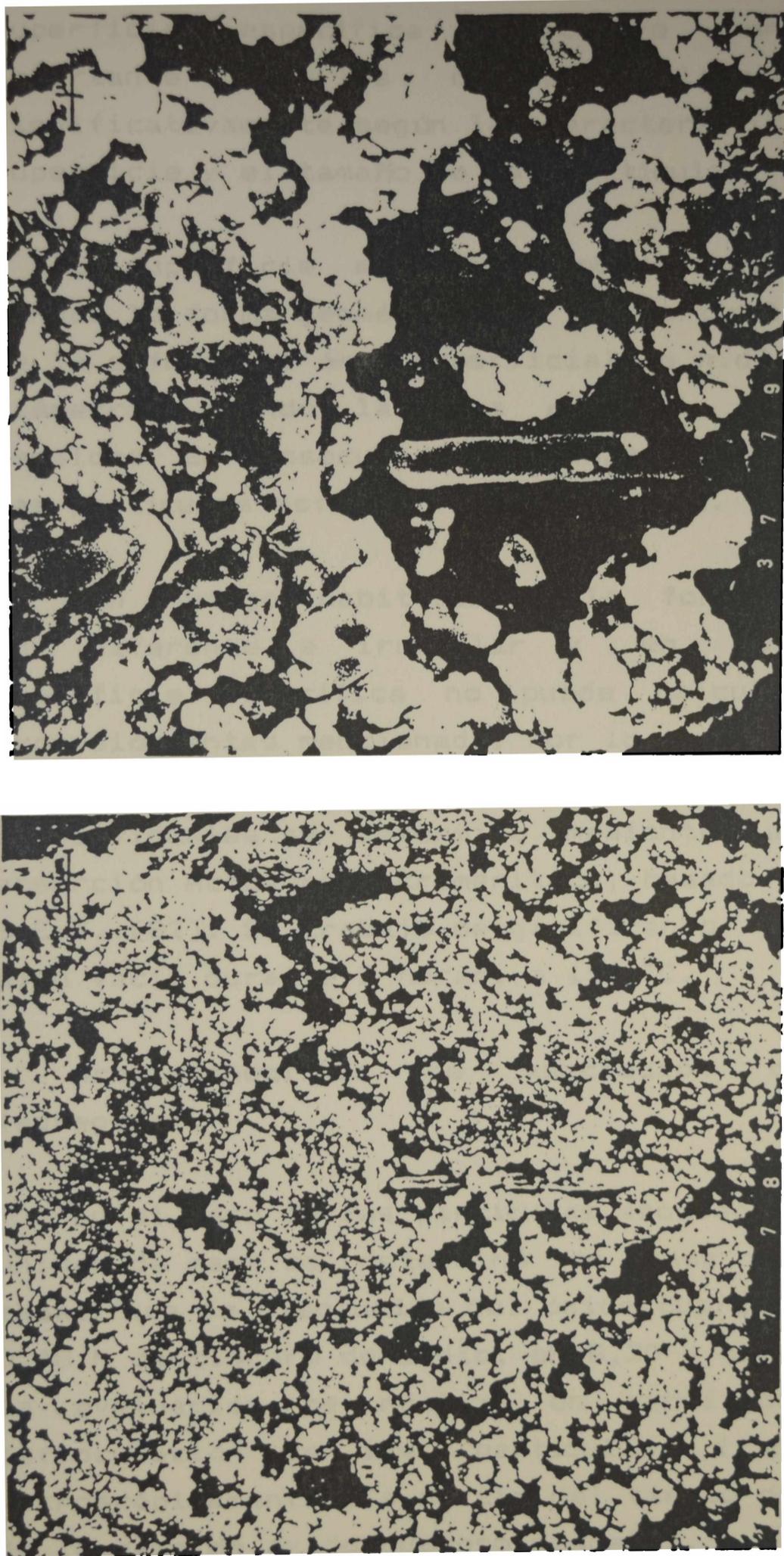


Fig.16 - Imágenes electrónicas de una muestra de óxido cuproso: izquierda, 1 000 X; derecha, 5 000 X

superficie es considerar la unidad de masa. Surge así el concepto de área específica. Este valor, multiplicado por la masa de la muestra define el área interfacial. La superficie específica constituye una propiedad importante de los cuerpos sólidos, que varía significativamente según las características de aquella superficie y el tamaño de las partículas.

La superficie específica puede calcularse si se conoce la forma geométrica de las partículas. En el caso de la esfera, el área superficial es $\pi \cdot d^2$ donde d es el diámetro, siendo la masa $\rho \cdot \pi \cdot d^3 / 6$, donde ρ es la densidad. En consecuencia la superficie específica de las partículas esféricas resulta $6 / \rho \cdot d$.

Sin embargo, habitualmente la forma geométrica es muy diferente e irregular y en consecuencia la superficie específica no puede calcularse con la expresión antes mencionada. Por lo tanto, en el presente trabajo, el área específica de las partículas discretas o individuales se determinó mediante un equipo para absorción Accusorb Micromeritics, basado en la teoría B.E.T. [82]. Se trabajó desgasificando las muestras a alto vacío durante 2 horas, a 150 °C.

Área específica de asociación de partículas (agregado).

En el caso de las partículas asociadas, el área por unidad de masa se determinó en base a la velocidad específica de disolución del óxido cuproso en solución 0,48 M de cloruro de sodio, pH 8,20 y temperatura 20 °C. La evaluación se realizó en condiciones de total defloculación de las partículas (constatado esto microscópicamente), a partir del tiempo de disolución y de la masa de óxido cuproso disuelta.

El área específica media de las partículas asociadas resulta de relacionar el área total anteriormente calculada con la masa de óxido cuproso dispersada.

Se seleccionaron cinco tiempos de dispersión con el fin de obtener diferente tamaño medio de partícula, alcanzando como máximo una concentración de óxido cuproso en solución de 0,5 ppm [83]; esta última se determinó colorimétricamente [84].

Diámetro medio de las partículas asociadas (agregado).

El diámetro de las partículas discretas (d) y el de los agregados (D) se determinó microscópicamente. Los diámetros medios \bar{d} y \bar{D} respectivos se calcularon con la expresión:

$$\Sigma f (\text{diámetro})^2 / \Sigma f$$

donde f es la frecuencia con que cada partícula o asociación de partículas está presente en la dispersión; la expresión diámetro hace referencia a los valores de d o D .

Factores de corrección por forma y tamaño

Se definen las siguientes relaciones experimentales:

a) Factor de forma de partícula individual o discreta (f_1). Relaciona la superficie específica real de las partículas discretas determinada por B.E.T. con aquella correspondiente a las partículas discretas calculadas como esféricas a partir del diámetro \bar{d} , con la expresión $6/\rho.\bar{d}$.

b) Factor de forma de agregado (f_2). Relaciona el área específica real de la asociación de partículas con aquella calculada como esférica a partir del diámetro \bar{D} , con la expresión $6/\rho.\bar{D}$.

c) Factor de tamaño de agregado (f_3). Relaciona el área específica real de las partículas discretas determinadas por B.E.T. con el área específica real de las partículas asociadas.

d) Factor de forma y tamaño (f_4). Relaciona el área específica real de las partículas discretas calculadas por B.E.T. con el área específica de la asociación de partículas calculadas como esféricas, a partir del diámetro \bar{D} , con la expresión $6/\rho.\bar{D}$.

Resultados

Las muestras de óxido cuproso seleccionadas para la experiencia, previa eliminación del estabilizante por lavado, presentaron la composición indicada en la Tabla XV.

El diámetro y el área específica de las partículas discretas de cada una de las muestras, como así también la velocidad específica de disolución en la solución acuosa anteriormente mencionada, se indican en la Tabla XVI.

Estos resultados experimentales permitieron calcular el factor f_4 (forma de la partícula discreta), para cada una de las muestras de pigmento seleccionadas. La Fig. 17 indica los valores de ese factor en función del diámetro medio de las partículas; en la misma se observa una proporcionalidad directa entre ambos valores de superficie específica, y dado que el valor $f_4 = 1$ indica partículas esféricas, este factor consigna el

TABLA XV
COMPOSICION DE LAS MUESTRAS DE OXIDO CUPROSO, g/100 g

Muestra	Cobre cuproso*	Cobre cúprico**	Cobre metálico
1	99,81	0,04	0,03
2	99,22	0,51	0,11
3	98,17	1,33	0,23
4	97,71	1,57	0,31

* Expresado como óxido cuproso

** Expresado como óxido cúprico

TABLA XVI
CARACTERISTICAS DE LAS MUESTRAS ENSAYADAS

Muestra	Diámetro \bar{d} μm	Area específica $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Veloc. disolución $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
1	0,4	30 800	255
2	0,7	18 200	248
3	1,1	12 070	246
4	1,3	10 699	239

apartamiento de la esfericidad de las partículas discretas. De esta manera se ha cuantificado matemáticamente la forma de las partículas individuales de las muestras.

El área específica de las partículas asociadas, cuya determinación involucró la evaluación de la velocidad específica de disolución de las muestras según la metodología anteriormente mencionada, se indica en la Tabla XVII, en función del diámetro medio \bar{D} .

El factor f_2 (forma de agregado) presenta, de igual manera que f_1 , una proporcionalidad directa con el diámetro medio de las partículas asociadas \bar{D} (Fig. 18).

En la figura mencionada precedentemente se observa además que para un igual diámetro medio de agregado \bar{D} , partículas discretas de mayor diámetro medio \bar{d} conducen a asociaciones de partículas más apartadas de la esfericidad (mayor factor de forma f_2), lo que significa que las asociaciones así conformadas tienen una mayor área específica real.

El factor f_2 presenta relevancia, por cuanto para una dispersión dada de óxido cuproso a la cual se le han determinado los valores de \bar{d} y \bar{D} , permite calcular el área específica real de los agregados.

En lo referente al factor f_3 (tamaño de agregado), es posible mencionar que el mismo está vinculado con la eficiencia de la dispersión (Fig. 19). Para un tamaño dado de partícula discreta un factor f_3 mayor indica un mayor diámetro medio (mayor número de partículas discretas, mayor área específica de partículas asociadas) y por lo tanto menor eficiencia de la dispersión.

TABLA XVII

AREA ESPECIFICA DE ASOCIACION
DE PARTICULAS (AGREGADO)

Partícula discreta \bar{d} , μm	Asociación de partículas	
	\bar{D} , μm	A, $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$
0,4	2,9	5 050
0,4	5,4	2 750
0,4	7,6	1 967
0,4	8,1	1 846
0,4	11,3	1 341
0,7	3,6	4 103
0,7	5,2	2 860
0,7	8,5	1 774
0,7	10,6	1 451
0,7	11,2	1 392
1,1	6,4	2 328
1,1	7,6	1 974
1,1	9,6	1 584
1,1	10,9	1 432
1,1	12,2	1 312
1,3	7,3	2 058
1,3	9,1	1 673
1,3	11,7	1 388
1,3	13,0	1 312
1,3	13,5	1 293

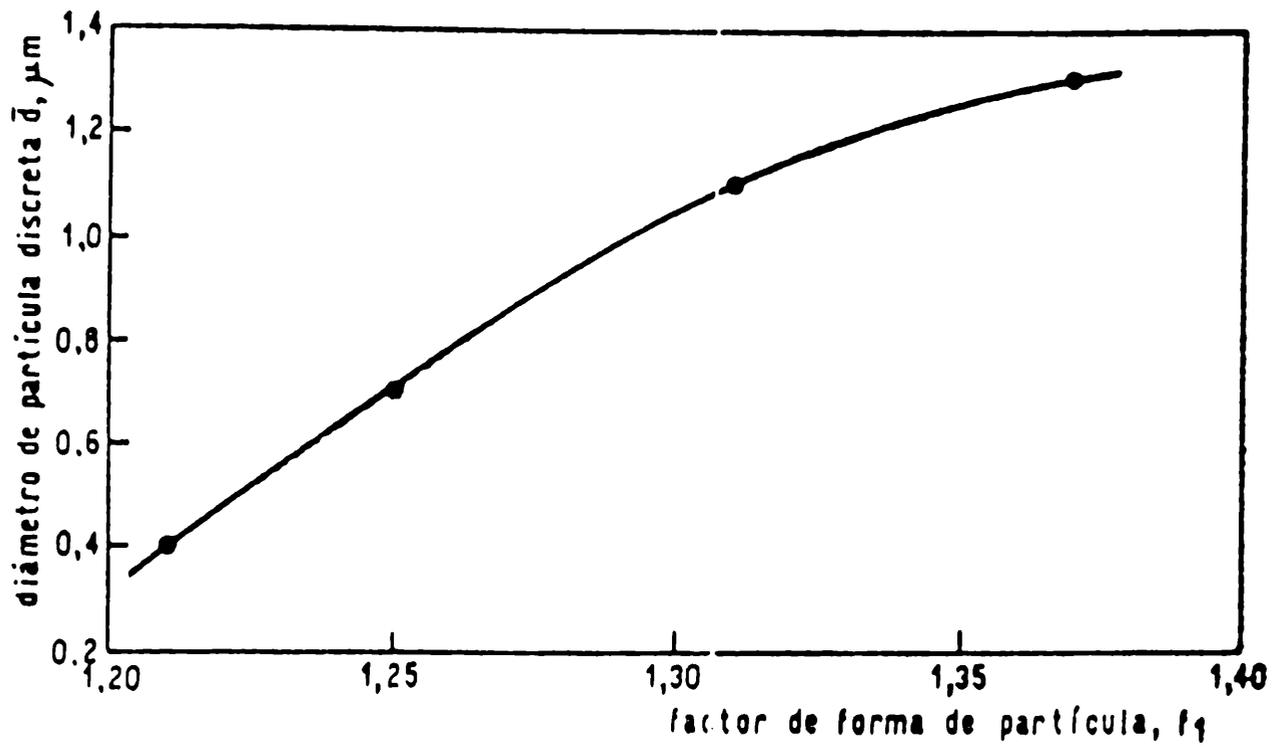


Fig. 17.- Apartamiento de la esfericidad de las partículas discretas en función de su diámetro medio

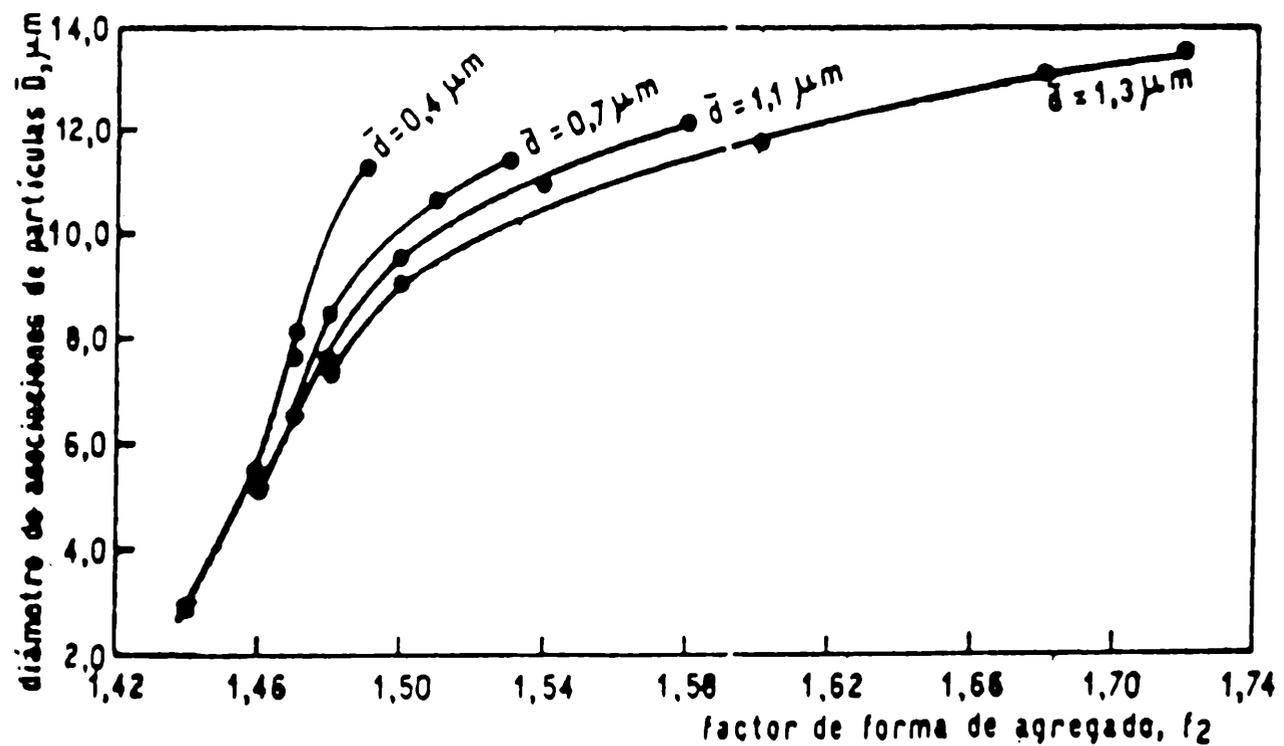


Fig. 18.- Apartamiento de la esfericidad de las asociaciones de partículas en función de su diámetro medio

Lo anteriormente mencionado permite concluir que el factor f_3 es un índice relativo del número de partículas que conforman la asociación.

En lo concerniente al factor f_4 (forma y tamaño de agregado), es posible deducir a través de la propia definición y de los valores experimentales de los factores f_2 y f_3 , que el mismo resulta igual al producto de ambos factores, y dado que f_3 es mayor que f_2 , el comportamiento de f_4 presenta los lineamientos generales del primero de los nombrados.

La significación de este factor está dada por el hecho de que, a una dispersión de partículas de óxido cuproso, resulta factible determinarle el área específica real de las partículas discretas, al multiplicar el área específica de las partículas asociadas (calculada a partir de \bar{D}) por el factor f_4 , extraído de la Fig. 20 para el valor correspondiente de \bar{d} .

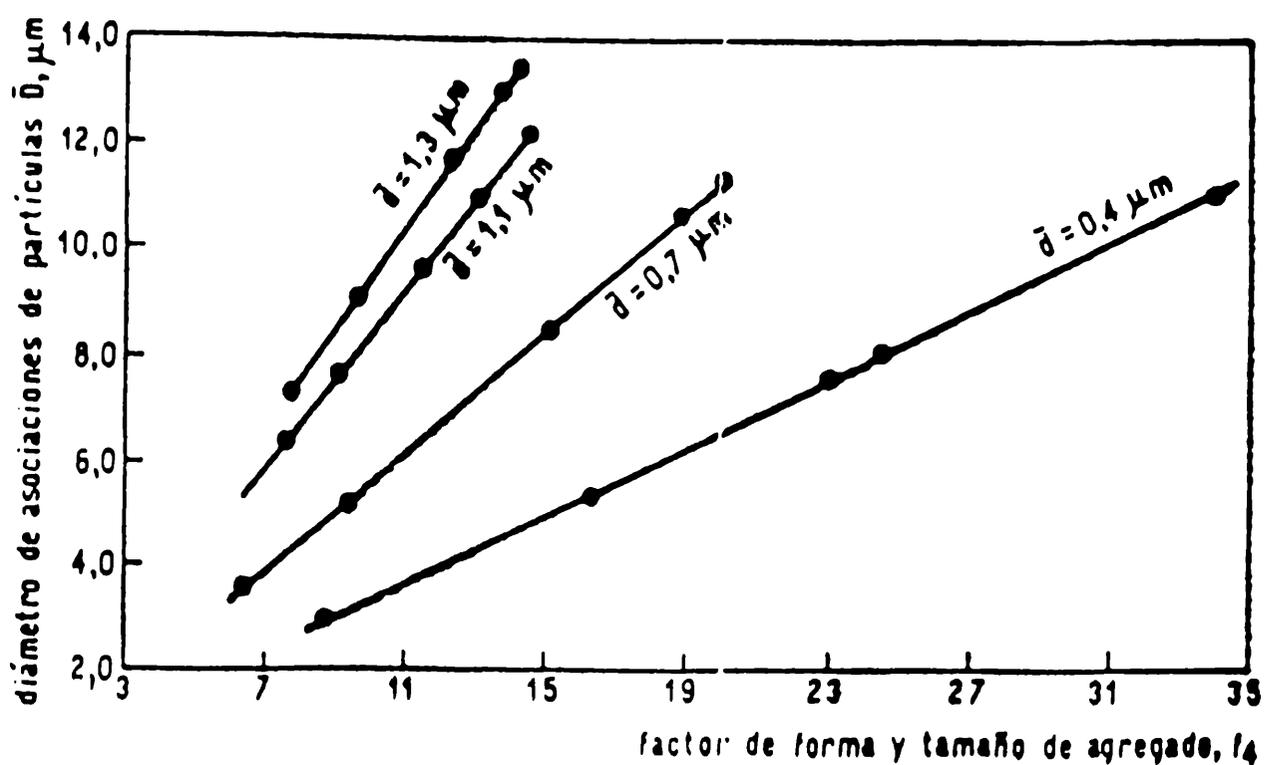


Fig. 19 - Índice relativo del número de partículas que forman la asociación en función del diámetro medio de esta última

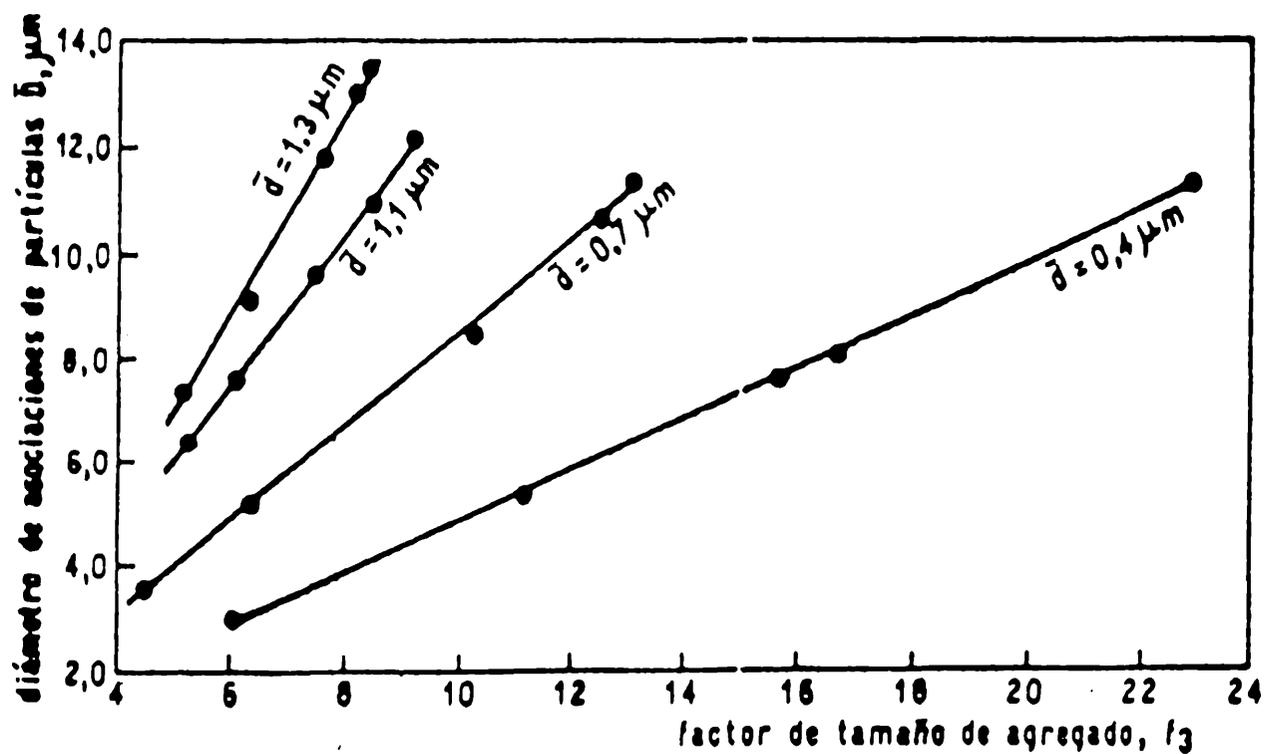


Fig. 20 - Relación entre las áreas específicas de la partícula discreta y de la asociación de partículas, en función del diámetro medio de esta última

4.5 Reología y eficiencia en la dispersión del óxido cuproso

La dispersión de los pigmentos requiere el empleo de equipos adecuados, energía y tiempo. Además es necesario realizar estudios previos para asegurar una correcta combinación de propiedades en el producto final (poder cubriente, comportamiento reológico, aspecto y brillo de la película, etc.), para alcanzar similares características en cada partida y para evitar gastos innecesarios. El control de la dispersión resulta en consecuencia muy importante tanto desde un punto de vista económico como tecnológico [85-89].

El objetivo fue establecer una correlación entre las propiedades de flujo de una pintura antiincrustante, determinadas en un viscosímetro rotacional, y el tamaño de las partículas evaluado por microscopía óptica y electrónica en la película seca de dicha pintura.

VARIABLES ESTUDIADAS

Composición de las pinturas antiincrustantes

Para la presente experiencia fueron seleccionadas dos formulaciones de pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble que exhibieron una satisfactoria bioactividad en ensayos previos [90]. La composición porcentual se indica en la Tabla XVIII y los aspectos de formulación más importante son los siguientes:

a) Relación resina colofonia/caucho clorado grado 10. Para lograr un ligante de alta velocidad de disolución en agua de mar se seleccionó la relación 2/1 en peso.

b) Contenido de ligante. Se formularon las muestras con 64,0 % de ligante, expresado en volumen sobre

sólidos totales; este contenido le confiere a la película seca un elevado porcentual de componentes solubles.

c) Contenido de tóxico. Se empleó óxido cuproso rojo como tóxico fundamental en dos concentraciones: 9,8 y 15,2 % en volumen; como tóxico de refuerzo se utilizó óxido de cinc.

d) Nivel de agente gelante. Luego de finalizada la dispersión de los pigmentos se incorporó "castor oil" en forma de gel. Este se obtuvo activando el aditivo en xileno (15 % en peso) por aplicación de un esfuerzo de corte (temperatura 40-45 °C) hasta alcanzar una estructura coloidal estable. Las muestras se formularon con 2,0 % de "castor oil" sobre pintura.

Equipos empleados para la dispersión de los pigmentos

Por razones operativas y fundamentalmente económicas, la elaboración de las pinturas se realiza habitualmente en escala de laboratorio empleando molinos de bolas, dispersoras de alta velocidad, etc.; las características operativas de los equipos empleados en esta experiencia fueron optimizados en estudios previos.

En el caso de las pinturas antiincrustantes, la tecnología de elaboración (fundamentalmente la operación de dispersión) tiene gran significación ya que tanto un defecto como un exceso de molienda influyen sobre el comportamiento final del producto. En consecuencia, para la preparación de pinturas antiincrustantes en un determinado equipo es necesario establecer el tiempo óptimo de dispersión de los distintos pigmentos (tóxicos y extendedores); ello asegurará, partiendo de una formulación estudiada en un equipo dado, una adecuada

distribución de tamaño de partícula, mínima reacción del tóxico y de los extendedores con los componentes ácidos del ligante y por lo tanto, máxima bioactividad y durabilidad en servicio (Cap. 4, puntos 4.1 y 4.2).

Los equipos empleados en esta experiencia fueron los siguientes:

a) Molino de bolas. La capacidad total de la jarra es de 3,3 litros; las demás características y condiciones operativas se indican en la Tabla XIX. La máxima bioactividad en ensayos previos con las muestras antiincrustantes estudiadas se alcanzó con 24 horas de dispersión del óxido de cinc y del carbonato de calcio y con 3 horas para el óxido cuproso, incorporando este último pigmento al final del proceso.

b) Molino de arena. Se empleó un equipo continuo con una capacidad útil de la cuba de 4400 cm^3 ; las características generales se incluyen en la citada Tabla XIX. El tiempo de residencia medio en el molino es una de las variables consideradas en este trabajo.

Determinación del grado de dispersión

Se realiza con el objeto de establecer el tamaño actual de las partículas de pigmento o de los agregados presentes en el sistema. Si las partículas o agregados no son de tamaño uniforme se debe determinar la distribución de tamaño [91-93].

Con este objeto se utilizaron dos técnicas, la fotomicroscopía (electrónica y óptica) y la determinación del comportamiento reológico.

TABLA XVIII

Composición de las pinturas antiincrustantes (% en volumen)

Pintura*	1	2
Oxido cuproso rojo	9,8	15,2
Oxido de cinc	1,0	1,5
Carbonato de calcio	25,0	19,1
Resina colofonia	40,7	40,7
Caucho clorado grado 10	13,8	13,8
Parafina clorada 42 %	9,5	9,5
Aditivos	0,2	0,2

* El "castor oil" fue incorporado luego de la dispersión de los pigmentos (2 % en peso sobre pintura).

TABLA XIX

Características de los equipos empleados

Molino de bolas	Molino de arena
Capacidad total de la jarra: 3300 ml Relación altura/diámetro: 1,03	Capacidad total de la cuba: 5340 ml Relación altura/diámetro: 3,75
Volumen de bolas: 1650 ml Espacio intersticial: 800 ml Diámetro de bolas (relación 1/1 en peso): 14 y 25 mm Velocidad de rotación de la jarra: 66 rpm	Número de discos molturadores: 5 Relación diámetro de cuba/diámetro de disco: 1,45 Diámetro de bolillas: 3 mm Velocidad de rotación del eje: 980 rpm
Carga de pintura: 900 ml Tiempo de dispersión del ZnO y CaCO ₃ : 24 h Tiempo de dispersión del Cu ₂ O: 3 h	Capacidad útil de la cuba: 4400 ml Tiempo de residencia del ZnO y CaCO ₃ : a establecer Tiempo de residencia del Cu ₂ O: a establecer

Fotomicroscopía óptica y electrónica

La microscopía es un método directo para evaluar la dispersión de pigmentos en una película seca de pintura; permite determinar el tamaño y la forma de cada una de las partículas de los diferentes pigmentos.

Aunque este método es de compleja realización, por la necesidad de efectuar trabajosos recuentos de gran cantidad de partículas, la confiabilidad de los resultados obtenidos hace que se lo pueda usar como patrón de calibración de métodos menos precisos o indirectos pero más rápidos.

La eficiencia de la dispersión se estableció calculando el diámetro medio volumétrico de los agregados mediante la expresión $D = \frac{\sum V_i N_i D_i}{\sum V_i N_i}$ donde V_i es el volumen de cada partícula considerada como esférica y N_i el número de partículas de diámetro D_i presentes en el sistema.

Además, con el objetivo de establecer el grado de dispersión del sistema se calculó el factor de forma y tamaño del agregado (F_a) (Cap. 4, punto 4.4). Este factor relaciona el área específica real de las partículas discretas calculadas por B.E.T. [82] con el área específica de la asociación de partículas calculada como esférica con la expresión $6/\rho D$ donde ρ es la densidad del pigmento y D el diámetro medio de partícula.

Un valor alto del factor F_a indica fundamentalmente un diámetro medio del agregado más elevado (mayor número de partículas discretas) y por lo tanto menor eficiencia de la dispersión; consigna además el apartamiento de la esfericidad de la asociación de partículas.

Comportamiento reológico

Las propiedades de flujo de una pintura se alteran con el grado de dispersión alcanzado, fundamentalmente para altas concentraciones de pigmento en volumen.

Este método indirecto para evaluar la dispersión presenta la ventaja, aparte de ser rápido, de no requerir la dilución de la pintura y por lo tanto, se evita así el peligro que implica la alteración del sistema. Además la velocidad de corte aplicada para determinar la viscosidad puede ser lo suficientemente pequeña como para no afectar tampoco el nivel de la dispersión.

En el presente trabajo se utilizó un viscosímetro rotacional provisto de diferentes sistemas de medida, determinándose la viscosidad de las muestras a velocidades de corte de $1,78 \text{ s}^{-1}$ y $14,24 \text{ s}^{-1}$.

Resultados y discusión

El diámetro medio volumétrico de la partícula discreta, la densidad absoluta y el área específica de los pigmentos empleados, ya sea solos o mezclados entre sí en las relaciones contempladas en la formulación de las pinturas antiincrustantes, se indican en la Tabla XX.

Los resultados de los ensayos correspondientes a las muestras elaboradas en el molino de bolas de 3,3 litros de capacidad, en las condiciones operativas consideradas, se incluyen en la Tabla XXI. Los valores experimentales del diámetro medio D , tanto luego de 21 horas (para el carbonato de calcio y el óxido de cinc) como después de 24 horas de dispersión (con la incorporación del óxido cuproso), muestran que los

TABLA XX

Características de los pigmentos empleados y de sus mezclas

Pigmento	Diámetro medio volumétrico de partícula discreta, μm	Densidad absoluta, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Area específica $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Carbonato de calcio	2,21	2,71	14 025
Oxido de cinc	0,22	5,62	35 878
Oxido cuproso	1,31	6,11	10 699
Carbonato de calcio/óxido de cinc, 25/1 en volumen	2,13	2,81	23 359
Carbonato de calcio/óxido de cinc, 19,1/1,5 en volumen	2,06	2,91	31 092
Carbonato de calcio/óxido de cinc/óxido cuproso, 25/1/ 9,8 en volumen	1,91	3,71	17 669
Carbonato de calcio/óxido de cinc/óxido cuproso, 19,1/1,5/ 15,2 en volumen	1,74	4,26	18 914

TABLA XXI

Dispersión de los pigmentos en el molino de bolas de 3,3 litros

Pintura	1		2	
	(Cu ₂ O = 9,8 %)		(Cu ₂ O = 15,2 %)	
Dispersión	CaCO ₃ + ZnO (21 horas)	CaCO ₃ + ZnO + Cu ₂ O (3 horas adicionales)	CaCO ₃ + ZnO (21 horas)	CaCO ₃ + ZnO + Cu ₂ O (3 horas adicionales)
Díámetro medio volumétrico de agregado D, μm	11,25	10,39	6,61	8,09
Factor de forma y tamaño Fa	12,31	11,35	9,97	10,86
Viscosidad η ($\gamma = 1,78 \text{ s}^{-1}$), poise	91	254	62	272
Viscosidad η ($\gamma = 14,24 \text{ s}^{-1}$), poise	27	103	18	129

agregados o flóculos en la pintura están conformados por decenas de partículas individuales, ya que éstas presentan un diámetro sensiblemente inferior (Tabla XX); los altos valores del factor de forma y tamaño F_a corroboran la aseveración anterior.

La dispersión de los pigmentos llevada a cabo en el molino de arena permitió establecer el diámetro D del agregado y la viscosidad del sistema a las velocidades de corte $\gamma = 1,78$ y $14,24 \text{ s}^{-1}$ en función del tiempo de residencia medio de los productos en la cuba del equipo.

El factor de forma y tamaño F_a , calculado a partir de las correspondientes áreas específicas y diámetro medio D , se correlacionó con el tiempo de dispersión de los pigmentos. Las Tablas XXII y XXIII muestran respectivamente los resultados obtenidos con la mezcla de carbonato de calcio y óxido de cinc con aquélla resultante luego de la incorporación del óxido cuproso.

Adoptando como satisfactorios los valores del diámetro medio D y del factor de forma y tamaño F_a correspondientes a los productos procesados durante 21 horas en el molino de bolas (Tabla XXI), se determinó el tiempo de dispersión equivalente en el molino de arena mediante interpolación gráfica de los resultados del diámetro medio D y el factor de forma y tamaño F_a versus tiempos de residencia obtenidos en dicho equipo (Tabla XXII).

Se estableció que aproximadamente 5 minutos en el molino de arena conducen a una eficiencia de la dispersión de la mezcla carbonato de calcio y óxido de cinc similar a la alcanzada luego de 21 horas de procesamiento en el molino de 3,3 litros, en las condiciones operativas antes mencionadas. Los valores de

TABLA XXII

Dispersión de la mezcla carbonato de calcio y óxido de cinc en el molino de arena

Pintura	Tiempo de residencia medio, minutos	Diámetro medio volumétrico de agregado D, μm	Factor Fa	Viscosidad η	
				$\gamma = 1,78 \text{ s}^{-1}$	$\gamma = 14,24 \text{ s}^{-1}$
CaCO ₃ /ZnO, 25/1 en volumen	2	20,13	22,02	133	61
	4	12,21	13,36	97	33
	6	7,31	8,00	80	23
	8	5,42	5,93	64	18
	10	3,82	4,18	58	14
	12	2,93	3,20	54	12
CaCO ₃ /ZnO, 19,1/1,5 en volumen	2	18,02	27,17	91	42
	4	8,03	12,11	68	23
	6	5,50	8,29	54	15
	8	3,91	5,90	45	13
	10	2,98	4,49	40	11
	12	2,75	4,15	38	10

TABLA XXIII

Dispersión de la mezcla de pigmentos en el molino de arena luego de la incorporación del óxido cuproso*

Pintura	Tiempo de residencia medio, minutos	Diámetro medio volumétrico de agregado D, μm	Factor Fa	Viscosidad η	
				$\eta = 1,78 \text{ s}^{-1}$	$\eta = 14,24 \text{ s}^{-1}$
Cu ₂ O = 9,8 %	30	15,51	16,94	305	211
	90	12,12	13,24	268	147
	150	10,11	11,04	251	105
	210	7,41	8,10	235	81
	270	6,22	6,79	212	71
	330	5,31	5,80	208	64
Cu ₂ O = 15,2 %	30	13,87	18,62	358	275
	90	10,55	14,17	317	202
	150	7,95	10,68	277	132
	210	6,52	8,76	258	111
	270	5,41	7,26	242	92
	330	4,32	5,80	231	81

* El tiempo de residencia medio del carbonato de calcio/óxido de cinc fue de 5 minutos.

viscosidad, a las dos velocidades de corte contempladas en la experiencia, presentan valores comparables cuando se consideran los tiempos equivalentes de dispersión de 21 horas (molino de bolas) y 5 minutos (molino de arena).

Los resultados obtenidos a través de las pinturas elaboradas en el molino de arena seleccionando 5 minutos como tiempo de residencia para la dispersión de la mezcla carbonato de calcio y óxido de cinc y con diferentes tiempos de dispersión para el óxido cuproso se incluyen en la Tabla XXIII.

Aplicando el método descrito anteriormente para establecer el tiempo de residencia equivalente para la determinación de la mezcla carbonato de calcio y de óxido de cinc, se determinó que 150 segundos de procesamiento del óxido cuproso en el molino de arena conducen a un diámetro medio D y factor de forma y tamaño F_a similares a los alcanzados luego de 3 horas de dispersión de dicho tóxico en el molino de bolas. En este caso, se estableció también que los valores de viscosidad correspondientes a las dos pinturas elaboradas en ambos molinos con tiempos equivalentes de dispersión de los pigmentos son también comparables entre sí cuando se consideran las correspondientes velocidades de corte $\gamma = 1,78 \text{ s}^{-1}$ y $14,24 \text{ s}^{-1}$.

Finalmente, resulta importante mencionar que las pinturas antiincrustantes elaboradas en el molino de bolas y en el de arena (empleando los respectivos tiempos de dispersión que conducen a similares valores del diámetro medio de agregado y del factor de forma y tamaño de las partículas asociadas) mostraron en ensayos de inmersión en agua de mar (Base Naval Puerto Belgrano, $38^{\circ} 54' S$; $62^{\circ} 06' W$) una alta y similar bioactividad durante 31 meses; los resultados obtenidos están

comprendidos entre 90 y 100 % de eficiencia, es decir que las pinturas presentaron muy poca o ninguna fijación de "fouling".

Consideraciones finales

- El factor de forma y tamaño de agregado F_a empleado en este trabajo es directamente proporcional al grado de dispersión alcanzado por el sistema pigmento/ligante. Un factor F_a más bajo implica una dispersión más eficiente (el agregado está conformado por menor número de partículas discretas). En el caso de partículas esféricas el valor del factor $F_a = 1$ indica que el "agregado" está formado únicamente por una partícula individual.

- Diseñada la formulación de las pinturas y su tecnología de elaboración para alcanzar un producto de propiedades pre-establecidas, se determinó una correlación experimental entre la eficiencia de la dispersión a través del diámetro medio D y el factor de forma y tamaño de agregado F_a con la viscosidad de la pintura medida a muy bajas velocidades de corte.

- La preparación de una pintura en escala industrial o semi-industrial, a partir de una formulación optimizada previamente en escala de laboratorio, puede realizarse evaluando la eficiencia de la dispersión mediante la determinación de la viscosidad del sistema a bajas velocidades de corte.

- El método empleado permitió la obtención de productos de similares propiedades partiendo de una misma formulación y utilizando equipos de características operativas diferentes, según se constató en el ensayo en balsa experimental realizado.

4.6 Velocidad de disolución del ligante

En las pinturas antiincrustantes es de fundamental importancia considerar las propiedades que presenta la resina formadora de película (habitualmente colofonia tipo WW) y la acción que ejerce el plastificante incorporado sobre la velocidad de disolución de la misma. Esta última influye significativamente sobre la capacidad de liberación de los tóxicos de la pintura y en consecuencia sobre su bioactividad, por lo que se hace necesario establecer cuáles son los valores más adecuados para la relación resina/plastificante [42-45].

La velocidad de disolución de la matriz depende de su composición química pero también de los depósitos formados sobre la superficie pintada (por ejemplo lodo bacteriano, productos de reacción con el agua de mar, etc.), de la erosión mecánica por los materiales en suspensión y finalmente de la posibilidad de difusión de los componentes solubles [49].

Se ha evaluado en primer término la velocidad de disolución de la resina colofonia en agua de mar y luego la correspondiente a los ligantes, inmediatamente después de elaborados, y a los extraídos de las pinturas luego de la dispersión de los pigmentos tóxicos y extendedores.

Se han considerado las siguientes variables:

De formulación

Tipo de plastificante

Se seleccionaron los siguientes plastificantes:

a) Parafina clorada. Se trata de un plastificante altamente inerte (no oxidante, no reactivo, resistente a ácidos, álcalis, sales, agentes atmosféricos, etc.); es

insoluble en agua y en alcoholes de bajo peso molecular y es compatible con aceites secantes y resinas; es soluble en la mayor parte de los disolventes empleados en la elaboración de pinturas.

b) Mezclas de coal tar-aceite de tung. El coal tar es un material resinoso obtenido en la destilación de la hulla. Desde el punto de vista químico se trata de una mezcla compleja de hidrocarburos, asociados con pequeñas cantidades de sulfuros orgánicos y compuestos nitrogenados. El color oscuro que presenta (prácticamente negro) se debe a la presencia de carbón coloidal formado por degradación térmica. Por su parte el aceite de tung, que es el otro componente de esta mezcla plastificante, es un aceite secante constituido fundamentalmente por glicéridos del ácido eleostearico (73-88 %), ácido linoleico y ácido oleico.

c) Acido oleico. Es un ácido graso que se encuentra en la mayoría de los aceites vegetales, en forma de glicérido, y particularmente en el aceite de oliva. Como posee una sola doble ligadura en su molécula no tiene características secantes.

d) Barniz fenólico. Es un eficiente plastificante de la resina colofonia. Para su elaboración se requiere obtener previamente un standoil de lino de 60 poise, proceso que implica un tratamiento térmico a 300-305°C en corriente de gas inerte y con estricto control del punto final de la polimerización. A este standoil se le adiciona posteriormente una resina fenólica modificada, operación que debe efectuarse en condiciones de tiempo y temperatura perfectamente controladas.

Las características de los plastificantes utilizados se resumen en la Tabla XXIV.

TABLA XXIV
 CARACTERISTICAS DE LOS PLASTIFICANTES EMPLEADOS

Plastificante	Densidad g/ml, 20°C	Viscosidad Poise, 25°C	Indice de iodo g/100 g	Indice de acidez mg KOH/g
Parafina clorada 42 %.....	1,160	25,112	2	8
Coal tar.....	1,224	100.000	37	16
Aceite de tung.....	0,941	1,788	162	168
Acido oleico.....	0,875	0,282	90	199
Barniz fenólico.....	0,927	4,615	111	18

Relación resina colofonia/plastificante

A fin de obtener ligantes de diferente velocidad de disolución en agua de mar se consideraron composiciones con contenido decreciente de plastificante (relaciones resina/plastificante 2/1, 3/1, 4/1 y 5/1 en peso). En el caso particular de los vehículos preparados con barniz fenólico, que se emplean como patrón de comparación y que han sido objeto de estudios exhaustivos con anterioridad, se utilizaron sólo dos relaciones (3/1 y 5/1).

La composición de los diferentes ligantes preparados se indica en la Tabla XXV. En la misma, las muestras 1 a 4 corresponden a parafina clorada, 5 a 12 a coal tar-aceite de tung en diferentes relaciones, 13 a 16 a ácido oleico y 17 y 18 al barniz fenólico.

Tipo y contenido de pigmento

Como tóxico fundamental se empleó óxido cuproso rojo. La diagramación experimental contempló dos niveles de concentración: relación tóxico/ligante 0,92 y 0,37 en peso (32,5 y 13,0 por ciento sobre película seca, respectivamente).

Se utilizó óxido de cinc como tóxico de refuerzo, en la proporción de 10 por ciento con respecto al óxido cuproso en todas las formulaciones (3,2 y 1,3 por ciento sobre película seca para los dos contenidos de óxido cuproso empleados, respectivamente).

Como extendedor se usó carbonato de calcio (tiza) empleándose también dos niveles de concentración: relación extendedor/ligante 1,32 y 0,71, que corresponden a 46,2 y 24,8 por ciento sobre película seca. La utilización de mayor cantidad de inerte implica

TAULA XXV
Composició de los liyantes estudiados (g/100 g)

Componentes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Resina colofonia.....	66,8	74,8	80,0	83,4	66,8	74,8	80,0	83,4	66,8	74,8	80,0	83,4	66,8	74,8	80,0	83,4	74,8	83,4
Parafina clorada 42 %...	33,2	25,2	20,0	16,6	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Coal tar.....	--	--	--	--	16,6	12,6	10,0	8,3	24,9	18,9	15,0	12,4	--	--	--	--	--	--
Acete de tung.....	--	--	--	--	16,6	12,6	10,0	8,3	8,3	6,3	5,0	4,2	--	--	--	--	--	--
Acido oleico.....	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	33,2	25,2	20,0	16,6	--	--
Barniz fenólico (sólidos)	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	25,2	16,6
Relación resina/plasticificante, en peso.....	2/1	3/1	4/1	5/1	2/1	3/1	4/1	5/1	2/1	3/1	4/1	5/1	2/1	3/1	4/1	5/1	3/1	5/1

una reducción en el contenido de óxido cuproso en la composición antiincrustante.

De elaboración

Medio dispersante

Los pigmentos divalentes reaccionan químicamente con el ácido abiético de la resina colofonia formando resinatos que modifican la velocidad de disolución del ligante.

El Ca^{2+} y el Zn^{2+} provenientes del extendedor y del tóxico de refuerzo, respectivamente, forman compuestos que son compatibles con los demás componentes de la matriz. Esta reacción implica consumo de ácido abiético y en consecuencia una ligera modificación en la velocidad final de disolución.

En cambio, el Cu^{2+} producido por la dismutación que sufre el óxido cuproso durante la dispersión (Cap. 4, punto 4.1), forma un resinato cúprico, de reducida velocidad de disolución; disminuye así el contenido de ácido abiético libre, se modifica la relación resina/plastificante de la formulación y queda afectada la velocidad de disolución del ligante.

Las pinturas experimentales se elaboraron empleando un molino de bolas, mediante el cual se dispersaron los pigmentos en presencia de la totalidad de los componentes del vehículo, con el objeto de establecer la influencia que ejercen dichas reacciones de neutralización sobre la velocidad de disolución.

Además, y con el fin de disminuir o evitar las citadas reacciones, se empleó una tecnología de elaboración para las mismas formulaciones que consistió en preparar en un molino de bolas un premezclado con

algunos de los componentes de las pinturas [78], excluyéndose de esta operación tanto la resina colofonia como el plastificante, los que se incorporaron en solución recién una vez que se completó la dispersión de los pigmentos.

Tiempo de dispersión

El tiempo de dispersión es una variable que ejerce significativa influencia sobre la distribución de tamaño de partícula del tóxico y sobre el grado de avance de las reacciones de neutralización que tienen lugar entre los pigmentos alcalinos divalentes y los componentes ácidos del ligante.

Particularmente en lo relativo al tamaño medio de partícula del tóxico, un aumento del tiempo de dispersión conduce a una disminución del mismo, favoreciendo así el posterior proceso difusional y la solubilización del tóxico en agua de mar, por presentar mayor área específica.

Se seleccionaron dos tiempos de dispersión para el óxido cuproso: 3 y 12 horas. El carbonato de calcio y el óxido de cinc fueron dispersados previamente durante 24 horas.

Ensayos realizados

En las experiencias llevadas a cabo para determinar la velocidad de disolución de la resina colofonia y de los diferentes ligantes estudiados se empleó agua de mar sintética, preparada de acuerdo con la Norma ASTM D-1141/1967.

Las muestras se aplicaron con extendedor sobre un sustrato inerte de adecuada rugosidad, obteniéndose un

espesor de película seca de aproximadamente 50 μm . Posteriormente los paneles fueron colocados en un desecador, manteniéndolos hasta peso constante; logrado esto fueron sumergidos en el agua de mar sintética, en posición vertical, estando la solución termostatzada a 20 °C.

Las determinaciones experimentales de la velocidad de disolución se realizaron en condición estática, por ser éste el requerimiento más crítico para el funcionamiento de una pintura antiincrustante (en estructuras en movimiento se incrementa sensiblemente la velocidad de disolución y en consecuencia la liberación de tóxico en la interfase película de pintura/agua de mar) [94].

Los ensayos se realizaron por duplicado, para cada período de inmersión, hasta alcanzar el estado estacionario.

Luego del mismo los paneles fueron extraídos de la solución, lavados con agua destilada y colocados en desecador hasta peso constante. Posteriormente se calculó, para cada intervalo, la masa disuelta por unidad de área. La diferencia entre dos valores consecutivos es la que corresponde al período de inmersión considerado. De esta manera se puede calcular la velocidad específica de disolución y definir cuándo la película alcanza el estado estacionario.

Discusión de resultados

En el estado estacionario, la velocidad de disolución de la película está determinada por la velocidad de formación de los mencionados resinosos alcalinos acumulados sobre la superficie, por la remoción por erosión que ejercen las partículas en

suspensión en el medio y también por la solubilización de la matriz.

La disolución de los componentes solubles, incluyendo el tóxico, conduce a un incremento porcentual de las sustancias insolubles en el interior de la película. Esto significa que a medida que transcurre el tiempo de inmersión, la velocidad de disolución del ligante va disminuyendo.

El estudio de la pérdida de peso de paneles recubiertos con una película de resina colofonia (sin aditivos de ningún tipo), sumergidos en agua de mar sintética, permitió determinar que la velocidad de disolución observada en los primeros días de inmersión (Fig. 21) disminuye gradualmente hasta alcanzar luego del quinto día un valor prácticamente constante (estado estacionario). Durante ese período se formaron sobre la superficie del "film" los resinatos alcalinos ya mencionados.

Las experiencias realizadas con los ligantes cuya composición se indica en la Tabla XXV permitieron establecer que el estado estacionario se alcanza más rápidamente en aquellos casos en que la concentración de resina colofonia es mayor. Así por ejemplo en la muestra 4, con 16,6 por ciento de parafina clorada, se alcanzó dicho estado luego de aproximadamente 14 días de inmersión, mientras que en los que contienen 33,2 por ciento del citado plastificante, como ocurre en la muestra 1, el estado estacionario se logró luego de 22 días.

Además, para cada tipo de plastificante empleado, los ligantes preparados requieren diferente tiempo de inmersión para alcanzar el mencionado estado estacionario. En el caso de la muestra 16, con 16,6 por

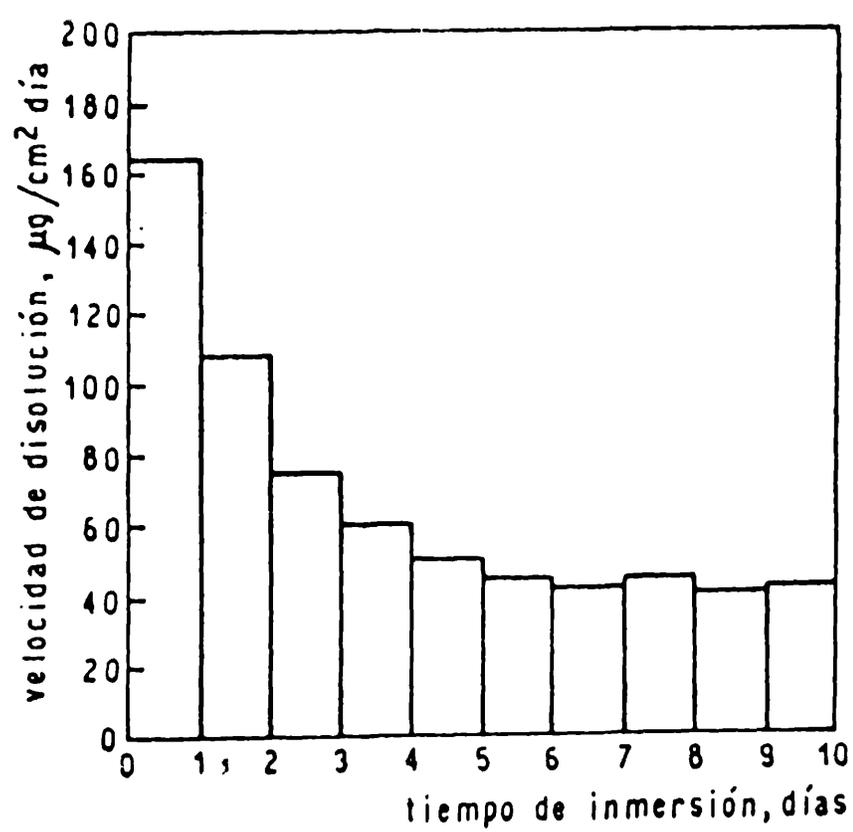


Fig. 21.- Velocidad de disolución de la resina colofonia en agua de mar sintética, en función del tiempo de inmersión

ciento de ácido oleico, dicho período fue de 4 días, marcadamente diferente al que corresponde al ligante con igual concentración de parafina clorada (muestra 4, 14 días de inmersión).

La velocidad final de disolución se alcanzó más lentamente en los mismos ligantes, luego de preparadas las pinturas y extraídos de las mismas. Además, en el caso de las muestras con mayor contenido de óxido cuproso en su composición, se observó que el lapso para alcanzar el estado estacionario fue mayor que en productos de la misma composición pero correspondiente a pinturas con contenido menor de óxido cuproso.

En lo referente a la influencia del tiempo de dispersión de los pigmentos durante la preparación de las pinturas, el aumento del mismo incrementa el lapso de inmersión para alcanzar la velocidad final de disolución. Así por ejemplo, en el ligante 4, recién elaborado, el período inicial de 14 días se extendió a 24 y 33 días respectivamente para los ligantes extraídos de muestras correspondientes a 3 y 12 horas de dispersión del óxido cuproso.

Los ligantes a base de resina colofonia plastificada con parafina clorada, con barniz fenólico o con mezcla de coal tar-aceite de tung, en todas las proporciones estudiadas, presentaron una velocidad final de disolución considerablemente menor que la de los ligantes con ácido oleico (Fig. 22) y también con respecto a la de la resina colofonia pura. En la misma figura se observa que existe una relación directa entre velocidad de disolución y contenido de resina colofonia en el ligante.

En el caso particular ya citado de los ligantes plastificados con ácido oleico, el reemplazo de la

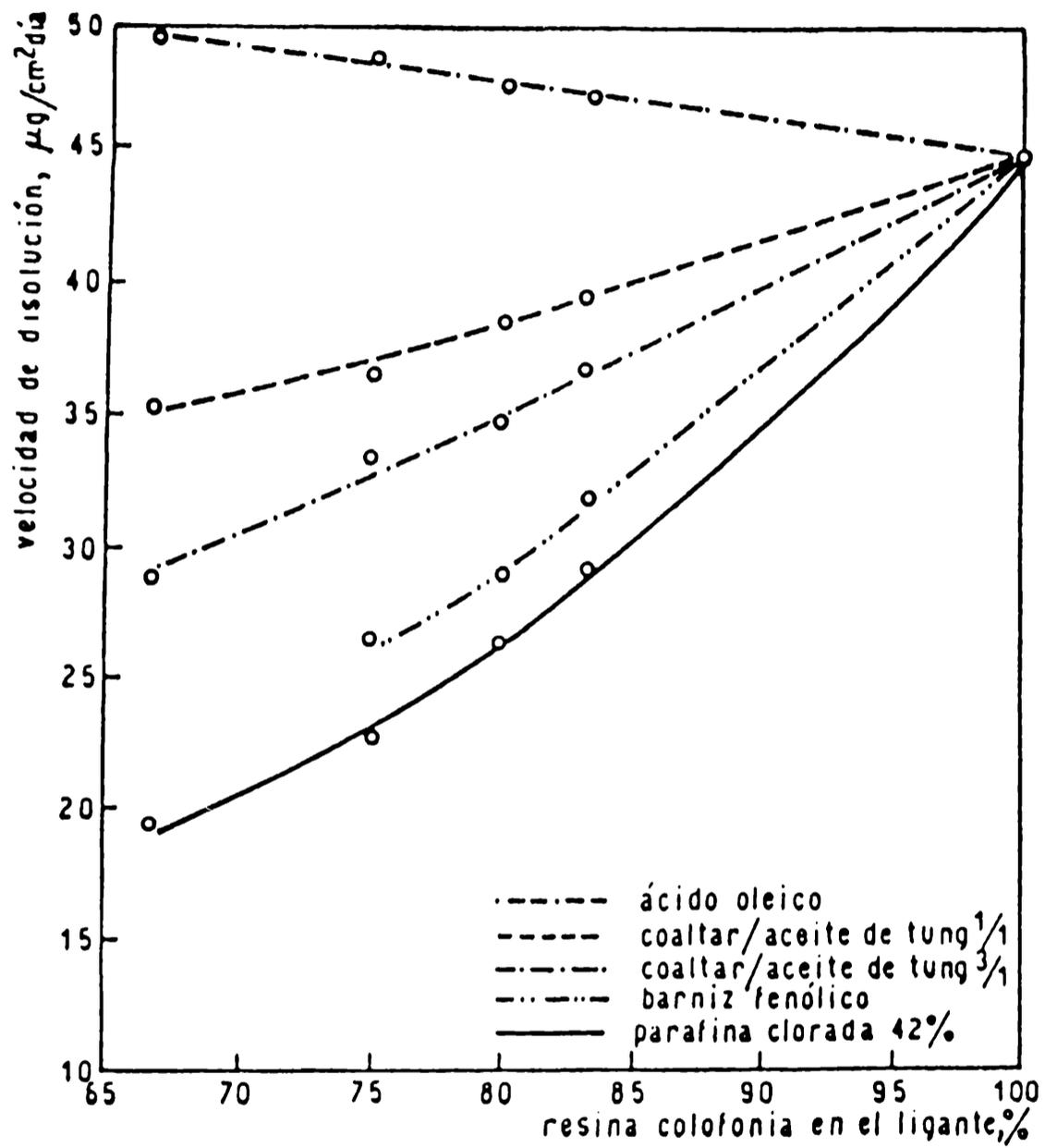


Fig.22.- Velocidad específica de disolución de los diferentes ligantes, en función del contenido de resina colofonia

resina colofonia por este plastificante conduce a un incremento de la velocidad estacionaria de disolución. Este hecho pone de manifiesto que el ácido oleico se disuelve en agua de mar más rápidamente que la resina colofonia pura, y la velocidad de disolución es inversamente proporcional al contenido de resina colofonia.

Si los diversos plastificantes actuasen sólo como diluyentes, la velocidad de disolución del ligante debería presentar una dependencia lineal con el contenido de resina colofonia en el mismo. Sin embargo, las fuerzas intermoleculares actuantes modifican dicha linealidad y los resultados experimentales permiten concluir que además del contenido de plastificante, la naturaleza del mismo influye también sobre la velocidad de disolución.

En lo referente a las dos tecnologías empleadas para la elaboración de las pinturas antiincrustantes que se han citado anteriormente, corresponde resaltar que en aquella en la que la dispersión de los pigmentos (carbonato de calcio, óxido de cinc y óxido cuproso) se realizó en presencia de la resina colofonia y del plastificante, se registró una significativa modificación de la velocidad de disolución del ligante tanto para los dos niveles de óxido cuproso como para los dos tiempos de dispersión seleccionados. En las Fig. 23 y 24 se observan las curvas correspondientes a los valores de velocidad de disolución en función del contenido de resina colofonia del ligante, para diferente contenido de óxido cuproso y tiempos de dispersión de los pigmentos (27 y 36 horas).

La reacción con los pigmentos divalentes, que ocurre cuando la colofonia está en presencia de los mismos, conduce a la formación de resinatos; éstos son los

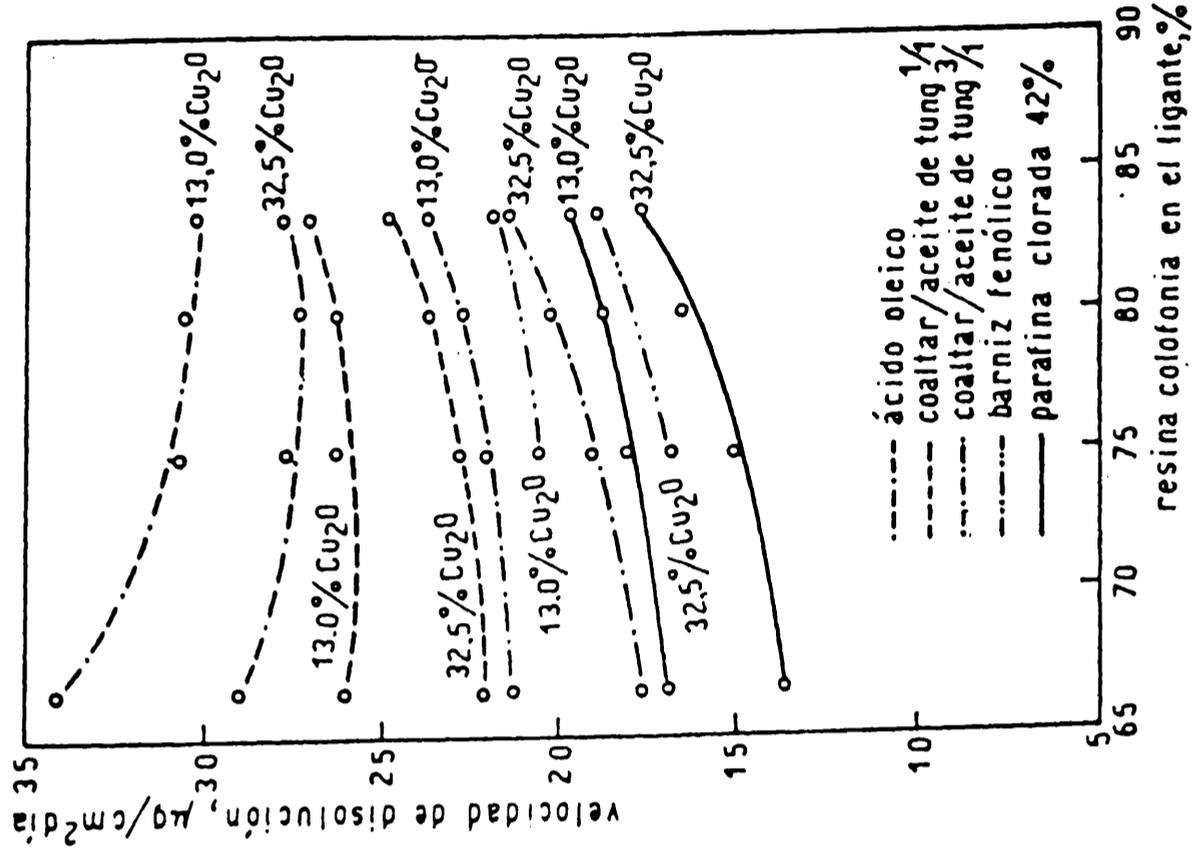


Fig. 24. - Velocidad específica de disolución de los ligantes ensayados (36 h de dispersión de los pigmentos)

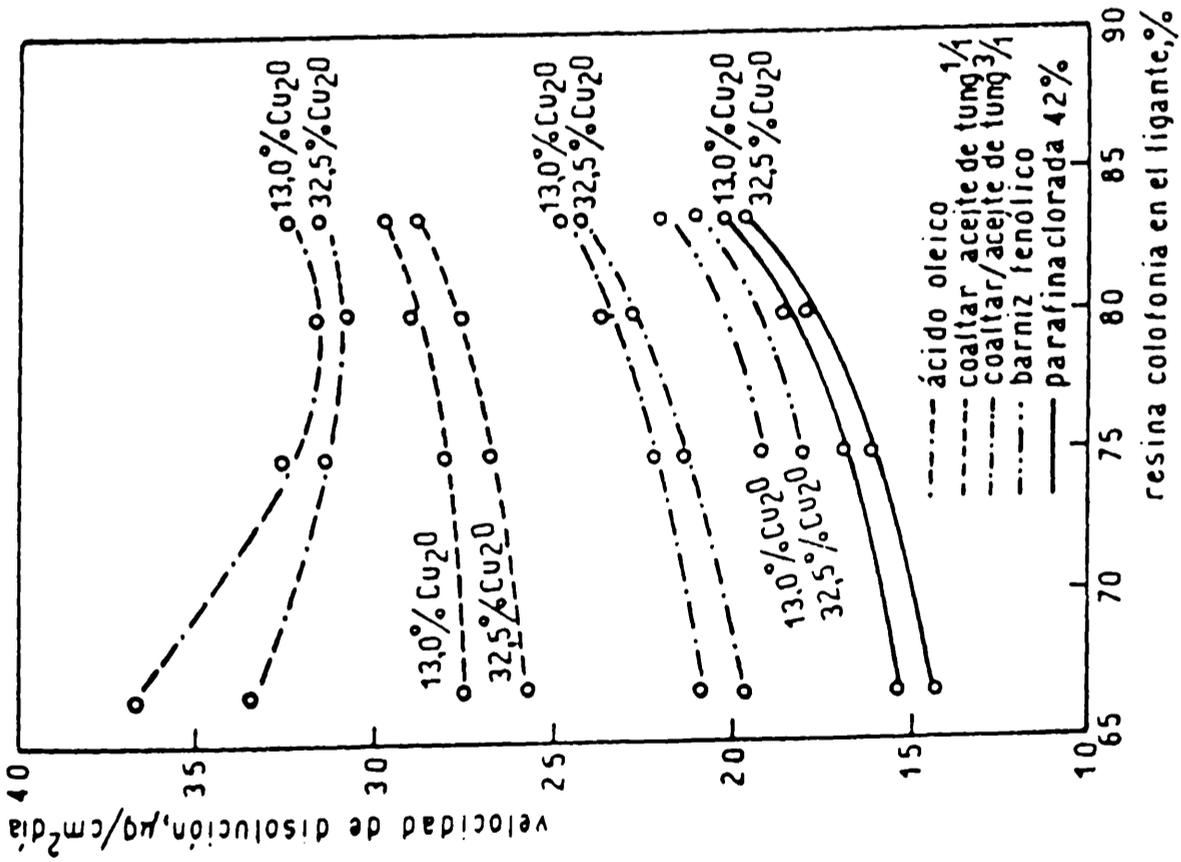


Fig. 23. - Velocidad específica de disolución de los ligantes ensayados (27 h de dispersión de los pigmentos)

responsables de la modificación de la velocidad de disolución. En el caso particular del óxido cuproso, como puede observarse en las Fig. 23 y 24, el aumento de su contenido de 13,0 a 32,5 por ciento hace más significativa la reducción de la velocidad de disolución.

El aumento del tiempo de dispersión se traduce en un mayor grado de avance de las reacciones de neutralización y como consecuencia de ello hay una evidente disminución de la velocidad de disolución.

La velocidad de disolución de los diferentes ligantes antes de la preparación de las pinturas antiincrustantes, como así también la de aquéllos extraídos de las mismas, presentan una tendencia a alcanzar la velocidad final de disolución exhibida por la resina colofonia pura ($45 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{día}$) a medida que se incrementa el contenido de la misma en el ligante (mayor relación resina/plastificante).

Los resultados experimentales obtenidos ponen de manifiesto que el tiempo de dispersión de los pigmentos es una variable de suma importancia en la elaboración de pinturas antiincrustantes. Para el método de preparación empleado, la formulación de ligantes de determinada velocidad de disolución en agua de mar se debe realizar seleccionando el tipo y contenido de pigmento y el tiempo de dispersión.

Empleando el método de elaboración en el cual la dispersión de los pigmentos se efectúa en ausencia de la resina colofonia y del plastificante, se obtienen ligantes que tanto antes como después de la preparación de las pinturas poseen velocidad de disolución similar. Este método permite al formulador definir previamente la velocidad de disolución de la matriz, el contenido de

óxido cuproso y la distribución de tamaño de partícula (tiempo de dispersión) más conveniente y obtener así un determinado "leaching rate".

4.7 Influencia de la velocidad de disolución del ligante sobre la bioactividad

El objetivo fue evaluar el comportamiento en servicio de pinturas antiincrustantes elaboradas con los ligantes estudiados en el Cap. 4, punto 4.6. Se han considerado las siguientes variables:

Tipo de plastificante

Se seleccionaron las siguientes sustancias: parafina clorada 42 por ciento, mezclas de coal tar-aceite de tung y ácido oleico. Como referencia se utilizó un barniz fenólico preparado con un standoil de lino de 60 poise y resina fenólica modificada (relación en peso 2/1).

Relación resina colofonia/plastificante

Con el objeto de obtener muestras con diferente velocidad de disolución de ligante, se seleccionaron distintas relaciones resina/plastificante.

En la Tabla XXVI, donde se indica la composición de las diferentes muestras de pintura elaboradas, puede observarse que las muestras 1 a 4, donde se emplea parafina clorada, poseen un contenido decreciente de plastificante (2/1, 3/1, 4/1 y 5/1, en peso). En las pinturas 5 a 12 se emplearon mezclas de colofonia con coal tar-aceite de tung en las mismas relaciones que para el caso anterior; las muestras se duplicaron empleando dos relaciones coal tar-aceite de tung (1/1 y 3/1). Las pinturas 13 a 16 corresponden a relaciones resina colofonia/ácido oleico 2/1, 3/1, 4/1 y 5/1, también en peso. Finalmente, las muestras 17 y 18, que se han empleado como referencia, poseen relaciones colofonia/barniz fenólico 3/1 y 5/1 en peso, respectivamente.

TABLA XXVI
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTINCRISTANTES EN PESO (g/100 g)

Pintura.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Oxido cuproso.....	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Oxido de cinc.....	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Carbonato de calcio.....	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1
Estearato de aluminio.....	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Resina colofonia (Rosin W).....	18,0	19,8	21,6	24,0	18,0	18,0	19,8	19,8	21,6
Parafina clorada 42 ½.....	9,0	6,6	5,4	4,8	--	--	--	--	--
Coal tar.....	--	--	--	--	4,5	6,8	3,3	5,0	2,7
Acete de tung.....	--	--	--	--	4,5	2,3	3,3	1,7	2,7
Acido oleico.....	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Barniz fenólico (sólidos).....	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Tolueno/xileno.....	23,0	23,6	23,0	21,2	--	--	--	--	--
Tolueno/aguarrás mineral.....	--	--	--	--	23,0	22,9	23,6	23,5	23,0

Pintura.....	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Oxido cuproso.....	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Oxido de cinc.....	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Carbonato de calcio.....	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1
Estearato de aluminio.....	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Resina colofonia (Rosin W).....	21,6	24,0	24,0	18,0	19,8	21,6	24,0	19,8	24,0
Parafina clorada 42 ½.....	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Coal tar.....	4,1	2,4	3,6	--	--	--	--	--	--
Acete de tung.....	1,3	2,4	1,2	--	--	--	--	--	--
Acido oleico.....	--	--	--	9,0	6,6	5,4	4,8	--	--
Barniz fenólico (sólidos).....	--	--	--	--	--	--	--	6,6	4,8
Tolueno/xileno.....	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Tolueno/aguarrás mineral.....	23,0	21,2	21,2	23,0	23,6	23,0	21,2	23,6	21,2

Formulaciones experimentales

En las formulaciones antiincrustantes diseñadas se consideraron las variables tipo de tóxico, tipo de extendedor, relación tóxico/extendedor y aditivos (Tabla XXVI).

Tipo de tóxico

Como tóxico fundamental, al igual que en experiencias anteriores, se seleccionó el óxido cuproso, de amplio espectro letal, y cuyo costo puede estimarse como razonable comparado con otros productos. Las muestras se formularon con 25 por ciento de este compuesto, calculado en peso sobre la pintura, es decir corresponden al tipo de mediano contenido. Para la elección de esta cantidad de tóxico se tuvo en cuenta el resultado de experiencias previas, en las que quedó demostrado que representa un adecuado compromiso entre durabilidad (bioactividad) de la pintura en servicio y costo.

La acción biocida del óxido cuproso fue completada utilizando óxido de cinc como tóxico de refuerzo (en proporción de 10 por ciento con respecto al tóxico fundamental).

Tipo de extendedor

Como extendedor se empleó carbonato de calcio natural (tiza), con un alto contenido de material silíceo. También en este caso estudios previos demostraron que este compuesto se solubiliza e hidroliza adecuadamente en contacto con el agua de mar, lo que favorece la acción antiincrustante de la pintura. Contribuye además a obtener un volumen de sólidos

apropiado y reduce el costo final.

Durante la elaboración de las pinturas debe controlarse la reacción que se produce entre la colofonia y el carbonato de calcio, y que conduce a la formación de resinatos. El contenido de carbonato de calcio de las muestras preparadas fue aproximadamente 19 por ciento sobre la pintura (7-8 por ciento sobre película seca).

Relación tóxico/extendedor

Se seleccionó una relación entre los pigmentos tóxicos (óxido cuproso y óxido de cinc) y extendedor de 1/0,70 en peso, teniendo en cuenta resultados de ensayos en balsa realizados anteriormente.

Aditivos

Es importante en la preparación de una pintura antiincrustante la selección del agente antisedimentante, ya que el mismo debe otorgar adecuada estabilidad en el envase. Debe tenerse en cuenta en relación con este punto el elevado peso específico del óxido cuproso ($6,1 \text{ g/cm}^3$).

Como agente mateante, a fin de obtener una adecuada reducción del brillo de la película, se empleó estearato de aluminio; este compuesto aumenta, además, la viscosidad de la pintura permitiendo, durante la aplicación, la obtención de una película de mayor espesor.

Preparación de las muestras

Se realizó en escala de laboratorio, empleando una dispersora de alta velocidad y un molino de bolas con

jarras de 3,3 litros de capacidad. La tecnología de elaboración empleada tuvo en cuenta las características operativas de los equipos mencionados, a fin de lograr una eficiente dispersión de los pigmentos (adecuada distribución de tamaño de partícula) y una reducida reacción entre los mismos y el ligante.

Ensayos de laboratorio

Se realizaron ensayos con el objeto de determinar las características de flexibilidad, adhesión y resistencia a la abrasión de la película de las diferentes muestras preparadas (Tabla XXVII).

Flexibilidad

La flexibilidad de la película se determinó aplicando las pinturas sobre paneles de hojalata. Después de transcurrido un tiempo de secado de 24 horas, en ambiente acondicionado a $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, se procedió a doblar dichos paneles sobre varillas de 6 y 3 mm de diámetro (IRAM 1109, Método B-V) y sobre mandril cónico (ASTM D-522-41).

Adhesividad

La adhesividad se evaluó aplicando las pinturas sobre paneles de acero tipo SAE 1010, convenientemente desengrasados. Luego de 24 horas de secado a una temperatura controlada de $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, se determinó la adhesividad empleando un instrumento de corte provisto de cuchillas de filos paralelos, con el cual se realiza un reticulado de la muestra, estableciéndose el porcentaje de película desprendida (IRAM 1109, Método B-VI). Además, y con el mismo fin, se empleó un dispositivo Elcometer para determinar la resistencia a la tracción que presenta la película sobre el sustrato.

TABLA XXVII

RESULTADOS DE LOS ENSAYOS FISICOS REALIZADOS SOBRE LAS PINTURAS ANTIOXIDANTES (*)

Pintura.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9
FLEXIBILIDAD:									
a) Doblado varilla 6 mm.....	B	B	B	B	B	B	B	B	B
b) Doblado varilla 3 mm.....	B	B	B	R	B	B	B	B	B
c) Mandril cónico, 3.....	29,5	26,2	25,2	21,2	24,9	20,5	21,4	19,4	20,9
ADHESION:									
a) Corte reticular.....	8	8	8	8	6	6	6	6	6
b) Resistencia a la tracción, kg/cm ² .	12	10	11	7	8	8	7	8	7
RESISTENCIA A LA ABRASION:									
Pérdida de peso, mg.....	249,5	231,3	205,8	201,2	212,6	195,1	201,9	176,4	191,2
Pintura.....									
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
FLEXIBILIDAD:									
a) Doblado varilla 6 mm.....	B	B	B	B	B	B	B	B	B
b) Doblado varilla 3 mm.....	B	B	B	B	B	R	R	B	B
c) Mandril cónico, 3.....	18,8	19,5	16,6	22,4	21,7	20,8	18,5	23,4	23,9
ADHESION:									
a) Corte reticular.....	4	6	4	6	6	6	4	8	6
b) Resistencia a la tracción, kg/cm ² .	5	6	5	6	7	5	4	9	7
RESISTENCIA A LA ABRASION:									
Pérdida de peso, mg.....	162,4	187,0	124,3	287,0	268,0	247,6	239,3	195,8	176,1

(*) Clave de la tabla:

Flexibilidad: B, buena; R, regular; M mala (Norma IRAM 1109, B-V)

Doblado sobre mandril cónico: ASTM D-522-41

Resistencia a la abrasión Taber: IRAM 1109, B-XVI

Adhesión. corte reticular: Norma IRAM 1109, B-VI

Adhesion Tester Elcometer, Pat. U.K. 1.179.149

Resistencia a la abrasión

En este ensayo, las pinturas se aplicaron sobre chapas desengrasadas de acero SAE 1010, dejando secar durante 24 horas en las condiciones mencionadas anteriormente.

La resistencia a la abrasión de la película de pintura antiincrustante fue evaluada utilizando el Taber Abraser. Se determinó el desgaste producido luego de 500 vueltas, empleando el abrasivo CS10 y una carga de 500 g (IRAM 1109, Método B-XVI).

Velocidad de disolución de los ligantes

La determinación experimental de la velocidad de disolución de los ligantes, luego de extraídos de las pinturas, ha sido descripta detalladamente en el Cap. 4, punto 4.6.

El ensayo se realizó en condiciones estáticas, es decir sin movimiento del panel ni del líquido. Se empleó agua de mar sintética preparada de acuerdo con la Norma ASTM D-1141-67.

Los resultados obtenidos en las determinaciones de velocidad de disolución, expresados en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$, se indican en la Tabla XXVIII.

Determinación del poder biocida en ensayos de inmersión

La experiencia en balsa experimental tuvo una duración de 31 meses; este lapso incluyó dos períodos de verano de "fouling" intenso.

TABLA XXVIII
VELOCIDAD DE DISOLUCION DE LOS LIGANTES EXTRAIDOS DE LAS PINTURAS (*)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Velocidad de disolución, $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{día}$	14,9	15,7	17,2	18,8	27,5	20,8	28,0	22,0	28,8
Colofonia, g/100 g.....	0,67	0,75	0,80	0,83	0,67	0,67	0,75	0,75	0,80
Relación resina/plastificante.....	2/1	3/1	4/1	5/1	2/1	2/1	3/1	3/1	4/1
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Velocidad de disolución, $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{día}$	23,7	29,7	24,6	36,8	32,4	31,6	32,2	19,2	21,7
Colofonia, g/100 g.....	0,80	0,83	0,83	0,67	0,75	0,80	0,83	0,75	0,83
Relación resina/plastificante.....	4/1	5/1	5/1	2/1	3/1	4/1	5/1	3/1	5/1

(*) Muestras 1 a 4, plastificante parafina clorada; muestras 5 a 12, mezcla de coal tar-aceite de tung; muestras 13 a 16, ácido oleico; muestras 17 y 18, barniz fenólico.

Para el caso de la experiencia en carena, se utilizó un remolcador de la Armada Argentina (ARA "Querandí") y dadas sus reducidas dimensiones sólo se aplicaron 10 de las muestras elaboradas. El remolcador, por su baja velocidad de desplazamiento y porque operó preferentemente dentro del puerto, con pocas salidas a mar abierto, constituyó un sustrato de características muy similares a la de los paneles de la balsa. El ensayo tuvo una duración de 18 meses, ya que debió suspenderse por entrada a dique seco para reparaciones.

Resultados

Los resultados del ensayo en balsa se presentan en la Tabla XXIX y los del remolcador en la Tabla XXX. Al final de la experiencia los paneles de la balsa y el remolcador fueron evaluados "in situ" y luego fotografiados a fin de poder revisar posteriormente la calificación asignada a cada panel.

Muestras con parafina clorada 42 %

Teniendo en cuenta que en todas las pinturas antiincrustantes en las que se empleó parafina clorada, en las relaciones elegidas, presentaron propiedades satisfactorias en los ensayos físicos de laboratorio, debe inferirse que la diferente bioactividad de las muestras se debe a la distinta velocidad de disolución de los ligantes, que es lo que permite la puesta en libertad de los tóxicos de la película.

En el ensayo en balsa, para 17 y 20 meses de inmersión, las muestras 3 y 4 (relación resina plastificante 4/1 y 5/1 y velocidad de disolución 17,2 y 18,8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{día}$), tienen una fijación de "fouling" que varía entre 0-1 y 1, mientras que en las muestras 1 y 2, con menor velocidad de disolución (14,9 y 15,7

TABLA XXIX

FIJACION DE ORGANISMOS INCRUSTANTES. ENSAYO EN Balsa EXPERIMENTAL (*)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pintura.....	10	11	12	13	14	15	16	17	18
4 meses de inmersión.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8 meses de inmersión.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13 meses de inmersión.....	0-1	1	0-1	0	0	0	0	0	0
17 meses de inmersión.....	0-1	1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0	0
20 meses de inmersión.....	2-3	2	1	0-1	0-1	1	0-1	0-1	0
31 meses de inmersión.....	3	2-3	1-2	1	1	2	1	1	1
Relación resina/plastificante en peso	2/1	3/1	4/1	5/1	2/1	2/1	3/1	3/1	4/1
Pintura.....	10	11	12	13	14	15	16	17	18
4 meses de inmersión.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8 meses de inmersión.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13 meses de inmersión.....	0	0	0	0	0	0	0-1	0	0
17 meses de inmersión.....	0	0	0	0	0-1	0	0	0-1	0
20 meses de inmersión.....	0-1	0	0	0	0-1	0	0-1	0-1	0
31 meses de inmersión.....	1	1	1	2	2	1	2	2	1
Relación resina/plastificante en peso	4/1	5/1	5/1	2/1	3/1	4/1	5/1	3/1	5/1

(*) Clave de la tabla: 0, sin fijación; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4, mucho; 5, totalmente incrustado.

Pinturas 1 a 4, plastificante parafina clorada; muestras 5 a 12, mezcla de coal tar-aceite de tung; muestras 13 a 16, ácido oleico; muestras 17 y 18, barniz fenólico.

TABLA XXX

FIJACION DE ORGANISMOS INCRUSTANTES. ENSAYO EN EL REMOLCADOR "ARA QUERANDI" (*)

Pintura.....	2	3	4	5	7	9	14	15	16	17
18 meses de inmersión:										
a) Babor.....	1	0-1	0-1	1	1	0-1	0-1	0-1	0	0
b) Estribor.....	1	0-1	1	1	1	1	1	1	0-1	1
Relación resina/plastificante, en peso.....	3/1	4/1	5/1	2/1	3/1	4/1	3/1	4/1	5/1	3/1

(*) Clave de la tabla: 1, sin fijación; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4, mucho; 5, totalmente incrustado

Pinturas 2, 3 y 4, plastificante parafina clorada; 5, 7 y 9, plastificante mezcla de coal tar-aceite de tung; 14, 15 y 16, ácido oleico; 17, barniz fenólico.

$\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{día}$) la fijación fue 0-1 y 1, respectivamente, a los 17 meses y 2-3 y 2 a los 20 meses.

La eficiencia tóxica de las muestras 3 y 4 es similar a la de las pinturas testigo 17 y 18, para el citado período de inmersión. Para 31 meses, la pintura 4 presenta fijación 1, igual a la muestra testigo 18, y la muestra 3 fijación 1-2, inferior a la de la muestra 17. Los ligantes de las pinturas 17 y 18 tienen velocidades de disolución de 19,2 y 21,7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{día}$, respectivamente.

En la carena del remolcador, los paneles correspondientes a las pinturas 2, 3 y 4 tienen fijación 1, 0-1 y 0-1 en el costado babor y 1, 0-1 y 1 en estribor. Estos valores son prácticamente coincidentes con los del ensayo en balsa para 17 meses de inmersión.

Muestras con coal tar-aceite de tung

Las muestras 5 a 12, en las que la colofonia fue plastificada con mezclas de coal tar-aceite de tung (relaciones 1/1 y 3/1 en peso), mostraron adecuado comportamiento en los ensayos físicos de laboratorio. En balsa, y hasta 20 meses de inmersión, presentaron una acción biocida satisfactoria, similar a la de las muestras testigo. Hasta 13 meses se tienen valores de fijación 0 (nada) en todos los casos, y a los 17 y 20 meses los mismos variaron entre 0 y 0-1.

La eficiencia de estas pinturas es, en conjunto, mayor que las formuladas con parafina clorada, lo que quedó comprobado en la observación realizada en la balsa a los 31 meses. La muestra 6 fue la única que excedió el valor 1 de fijación, resultado que es coincidente con el de la muestra testigo 17. En todos los demás casos se registró fijación 1, como en la muestra testigo 18.

La velocidad de disolución del ligante de la muestra 6 es la menor de todas la serie (20,8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{día}$) y la lixiviación de tóxico, en consecuencia, no es suficiente para controlar la fijación de organismos incrustantes durante períodos prolongados.

En la experiencia realizada en el remolcador con las pinturas 5, 7 y 9, los valores de fijación luego de 18 meses de inmersión oscilaron entre 0-1 (muestra 9, babor) y 1 (muestra restantes, babor y estribor). Esta fijación es ligeramente mayor que la que presenta la muestra testigo 17 en el costado babor y similar a la presentada por la misma muestra en estribor.

Muestras con ácido oleico

Las muestras en las que se utilizó como plastificante ácido oleico tiene adecuada flexibilidad sobre varillas de 6 mm y sobre mandril cónico; dos de las muestras (13 y 14) satisfacen el doblado sobre varilla de 3 mm y otras dos (15 y 16) cuartean en este último caso. La resistencia a la abrasión es baja.

En el ensayo en balsa controlan adecuadamente la fijación de "fouling" y sus bioactividad es similar a la de las pinturas testigo: fijación 0 hasta los 8 meses de inmersión; 0 ó 0-1 hasta los 17 y 20 meses y variables entre 1 y 2 a los 31 meses. La muestra 15 es la que presentó la menor fijación (valor 1) al cabo del último lapso citado.

En el remolcador se ensayaron las muestras 14, 15 y 16, con una fijación variable entre 0 y 1 (18 meses), valores prácticamente similares a los del ensayo en balsa para un período análogo.

Corresponde mencionar, sin embargo, que tanto en el caso de la embarcación utilizada como en la balsa experimental (31 meses), las muestras correspondientes a este plastificante estaban prácticamente al final de su vida útil, por el excesivo desgaste de la película (reducido espesor residual).

Esta significativa reducción de espesor con respecto a las restantes muestras ensayadas debe ser atribuida a la baja resistencia de la película a la erosión (Tabla XXVII) y fundamentalmente a la excesiva velocidad de disolución de los diferentes ligantes (entre 31,6 y 36,8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{día}$), mucho mayor que la obtenida con los otros dos plastificantes utilizados. En el caso de la muestra 13 la velocidad de disolución del ligante prácticamente duplica la correspondiente a la muestra testigo 17.

Consideraciones finales

- Se han formulado pinturas antiincrustantes con ligantes a base de resina colofonia (rosin WW), plastificada con parafina clorada, con mezclas de coal tar-aceite de tung y con ácido oleico, habiéndose comprobado el adecuado poder biocida de algunas de las muestras luego de 31 meses de ensayo en balsa y 18 meses en la carena de una embarcación.

- La eficiencia tóxica de dichas pinturas depende fundamentalmente de la velocidad de disolución de los ligantes empleados.

- Para el contenido de óxido cuproso utilizado, valores de velocidad de disolución del ligante del orden de 20-30 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{día}$ permiten la puesta en libertad de la cantidad de tóxico necesaria para asegurar un buen control antiincrustante. Por debajo de dichos valores aumenta la tendencia a la fijación de "fouling" y por

encima se incrementa la posibilidad de agotamiento de la película.

- Las mezclas de coal tar-aceite de tung y la parafina clorada 42 % son los plastificantes que proporcionaron los mejores resultados en balsa y en servicio, similares a los obtenidos con muestras testigo en las que se empleó para tal fin un barniz fenólico.

- La película de las pinturas en cuya formulación se incluyó el ácido oleico como plastificante sufren un agotamiento mayor dentro de los lapsos experimentales considerados, aunque sus propiedades antiincrustantes son buenas cuando no se exceden los 20 meses de inmersión.

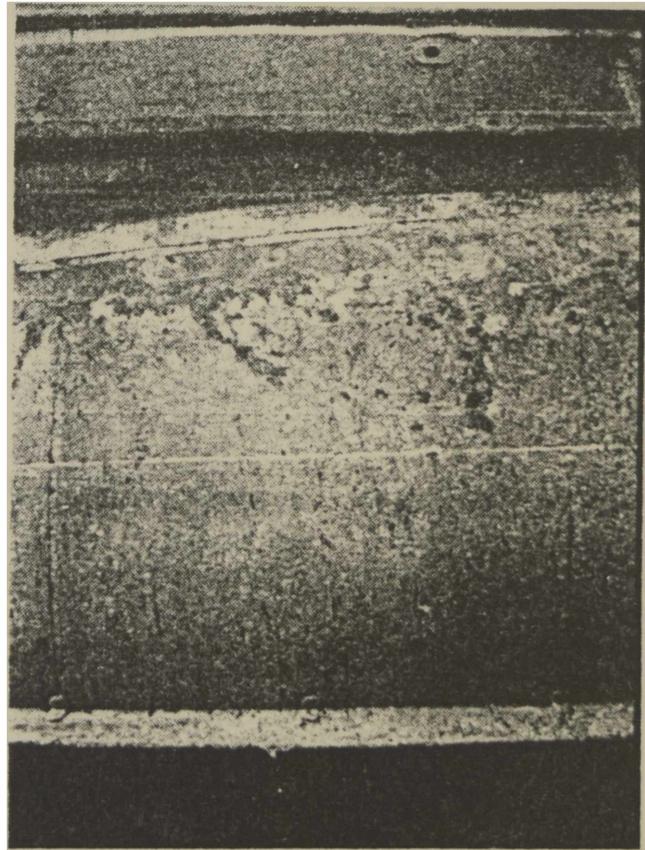
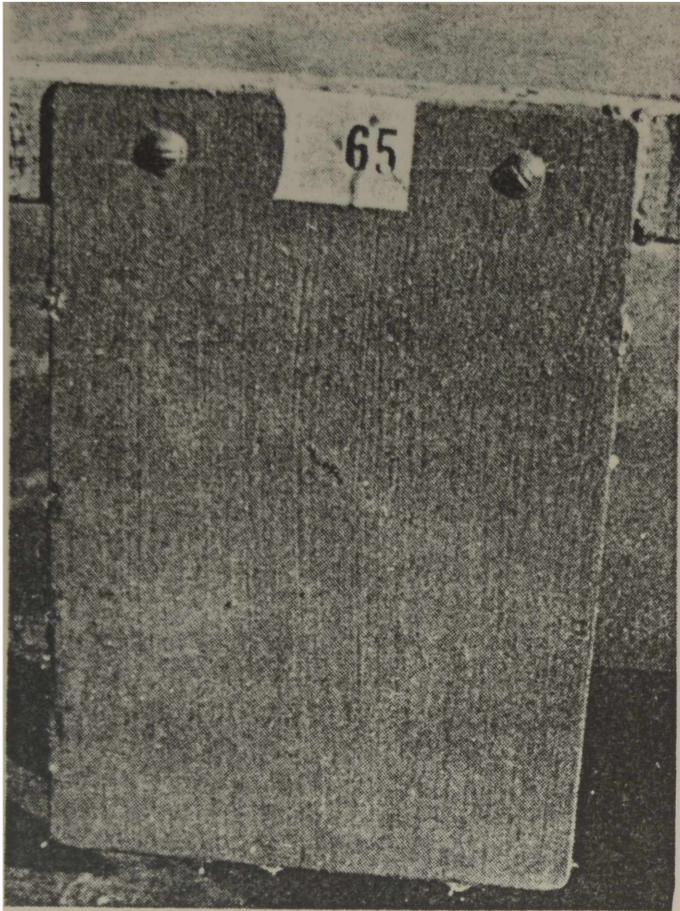


Fig.25 - Paneles correspondientes a la pintura 4, plastificante parafina clorada 42 por ciento, ensayada en balsa 17 meses (arriba, fijación 0-1) y en el costado babor del remolcador, luego de 18 meses (abajo, fijación 0-1)

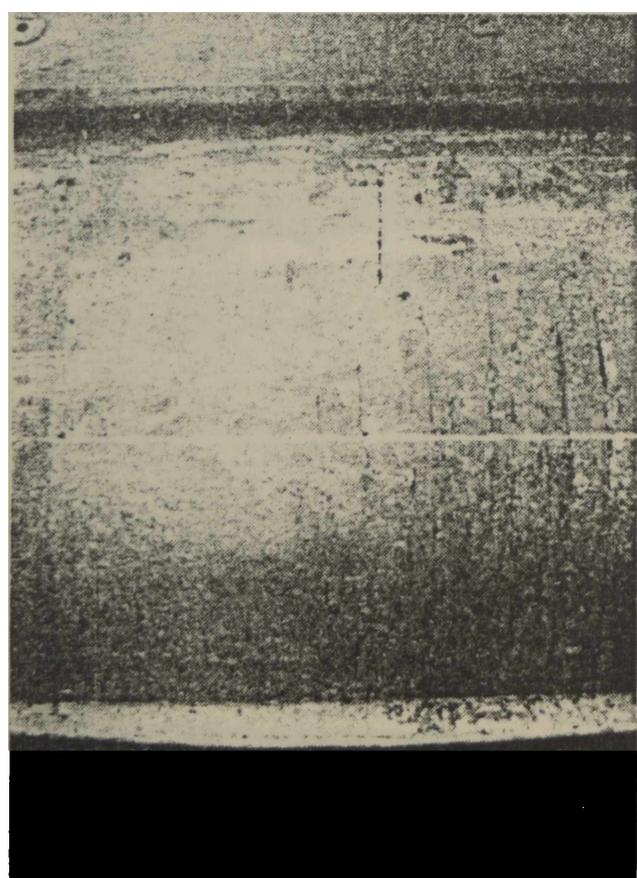
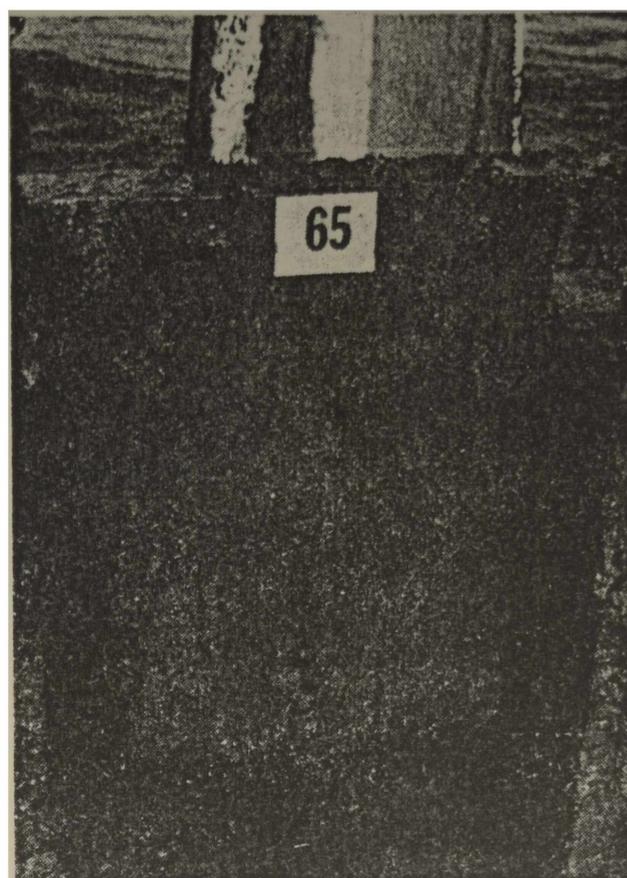
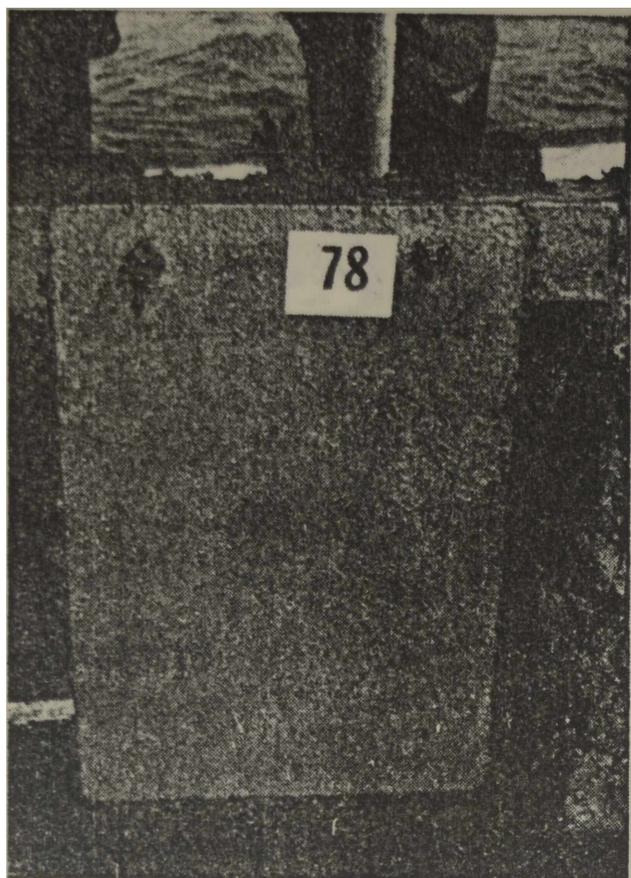


Fig.26.- Paneles correspondientes a la pintura 9, plastificante coal tar-aceite de tung, ensayada en balsa experimental 17 meses (arriba, izquierda, fijación 0) y 31 meses (arriba, derecha, fijación 1) y en el costado babor del remolcador luego de 18 meses (abajo, fijación 0-1)

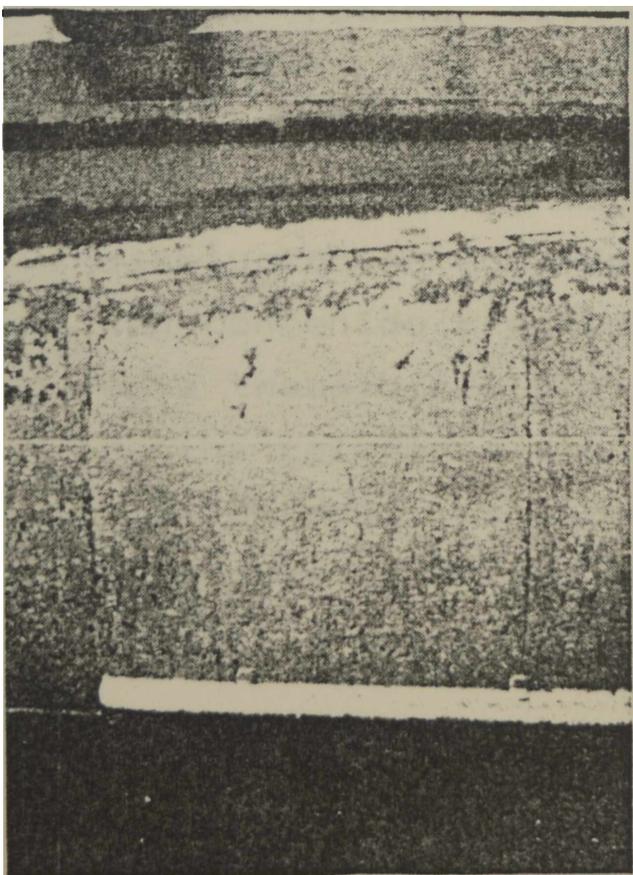
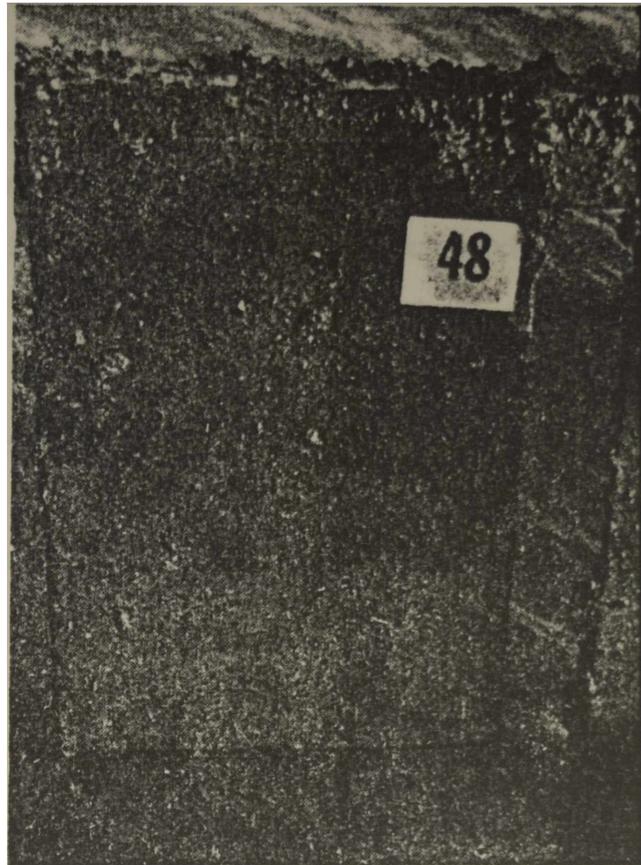
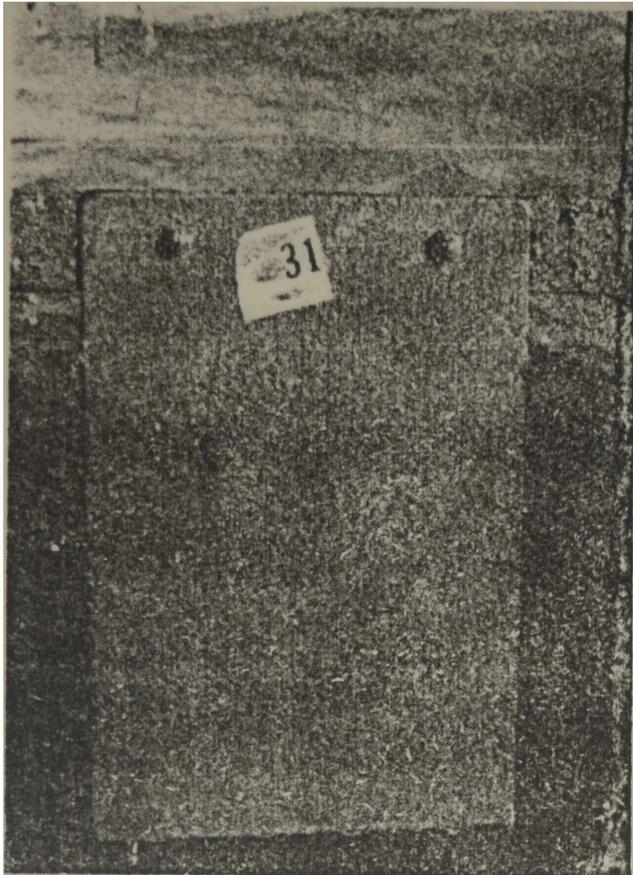


Fig. 27 - Paneles correspondientes a la pintura 15, plastificante ácido oleico, ensayada en balsa experimental 17 meses (arriba, izquierda, fijación 0) y 31 meses (arriba, derecha, fijación 1) y en el costado babor del remolcador luego de 18 meses (derecha, fijación 0-1)

4.8 Influencia de la composición y contenido de ligante

Teniendo en cuenta experiencias realizadas anteriormente, se seleccionó el óxido cuproso como tóxico fundamental, empleando en esta oportunidad un único contenido porcentual en volumen en todas las formulaciones; se utilizó óxido de cinc como tóxico de refuerzo, en una proporción del 10 por ciento en peso con respecto al anterior y carbonato de calcio como extendedor. El contenido de este último dependió de la cantidad de ligante incluido en la composición.

La formulación de las muestras diseñadas se indica en las Tablas XXXI y XXXI (cont.).

Se estudiaron las variables que se detallan a continuación:

Influencia de la relación resina colofonia/caucho clorado

La resina colofonia en el ligante ejerce una importante contribución a la acidez del mismo, por el alto contenido de materiales saponificables que posee. A fin de obtener ligantes de diferente velocidad de disolución en agua de mar, se consideraron composiciones con contenido creciente de caucho clorado (R-20). En este trabajo se utilizaron las siguientes relaciones resina colofonia/caucho clorado: 2/1; 1,5/1; 1/1; 1/1,5; 1/2, en peso. La acidez y la velocidad de disolución disminuyen a medida que se reduce el contenido de resina colofonia en la formulación.

Contenido de ligante en la pintura

A fin de evaluar la influencia de esta variable para cada relación colofonia/caucho clorado mencionada, se

TABLA XXXI
 COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCORUSTANTES (g/100 g) Y FIJACION DE "FOULING" *

Pintura	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Oxido cuproso	28,0	29,3	31,0	32,4	33,8	34,9	28,0	29,3	31,0	32,4	33,8	34,9	28,0	29,3	31,0
Oxido de cinc	2,8	2,9	3,1	3,2	3,4	3,5	2,8	2,9	3,1	3,2	3,4	3,5	2,8	2,9	3,1
Carbonato de calcio	51,7	45,3	37,7	30,8	23,9	18,3	51,7	45,3	37,7	30,8	23,9	18,3	51,7	45,3	37,7
Resina colofonia	8,8	11,6	14,8	17,8	20,8	23,2	7,7	10,1	12,9	15,5	18,1	20,3	6,1	8,1	10,3
Caucho clorado R-20	4,4	5,8	7,4	8,9	10,4	11,6	5,2	6,8	8,6	10,4	12,2	13,6	6,1	8,1	10,3
Parafina clorada 42	2,2	2,9	3,7	4,5	5,2	5,9	2,5	3,4	4,4	5,3	6,1	6,8	3,2	4,1	5,3
Aditivos	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,1	2,2	2,3

Fijsación de "fouling"	1	0	0	0	0-1	1	0-1	0	0	0	0-1	1	0-1	0	0
7 meses	1	0	0	0	0-1	1	0-1	0	0	0	0-1	1	0-1	0	0
12 meses	2	0-1	0	1	2	3	1-2	0-1	0	1	2	2-3	1-2	1	0
18 meses	3-4	1-2	0-1	2-3	3-4	5	3	1-2	0	1-2	3-4	4-5	3-4	2	0-1

*Clave de la tabla: 0, fijación; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4, mucho; 5, panel totalmente incrustado.

TABLA XXXI (cont.)
 COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCORUSTANTES (g/100 g) Y FIJACION DE "FOULING" *

Pintura	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Oxido cuproso	32,4	33,8	34,9	28,0	29,3	31,0	32,4	33,8	34,9	28,0	29,3	31,0	32,4	33,8	34,9
Oxido de cinc	3,2	3,4	3,5	2,8	2,9	3,1	3,2	3,4	3,5	2,8	2,9	3,1	3,2	3,4	3,5
Carbonato de calcio	30,8	23,9	18,3	51,7	45,3	37,7	30,8	23,9	18,3	51,7	45,3	37,7	30,8	23,9	18,3
Resina colofonia	12,4	14,5	16,2	4,7	6,2	8,0	9,6	11,2	12,5	3,8	5,1	6,4	7,7	9,0	10,1
Caucho clorado R-20	12,4	14,5	16,2	7,1	9,4	12,0	14,4	16,8	18,8	7,6	10,2	12,9	15,4	18,0	20,2
Parafina clorada 42 %	6,4	7,4	8,3	3,6	4,7	5,9	7,2	8,4	9,4	4,0	5,0	6,6	8,1	9,4	10,4
Aditivos	2,4	2,5	2,6	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6

Fijación de "fouling"	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
7 meses	0	0	0-1	1	0	0	0	0-1	0	0-1	0-1	0	0	0-1	0-1
12 meses	0	1-2	2	3	1-2	0-1	0	1-2	2	2-3	1-2	1	0	1-2	2
18 meses	0-1	2-3	3-4	5	2-3	1	0-1	2-3	4	5	2-3	1-2	0-1	2-3	3

*Clave de la tabla: 0, sin fijación; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3 regular; 4, mucho; 5, panel totalmente incrustado.

seleccionaron seis contenidos porcentuales de ligante en la composición: 15,4; 20,3; 31,2; 36,4 y 40,7, calculados en peso sobre los sólidos totales de la misma.

Estas distintas fracciones en la pintura permiten definir dos coeficientes experimentales, dados respectivamente por el producto de las mencionadas fracciones y el índice de acidez del ligante en un caso, y la velocidad específica de disolución del ligante en el otro. Estos coeficientes adquieren significativa importancia pues permiten evaluar la influencia de esta variable sobre la bioactividad de la pintura.

Espesor de película seca

La diferente velocidad de disolución de la película de las distintas muestras preparadas, atribuible a la diversa composición de ligante, origina durante el empleo de las pinturas en servicio una variable reducción de espesor de la película aplicada.

En virtud de lo expuesto precedentemente se prepararon paneles con espesores de 55-60 μm de película seca, a fin de poder comparar sus características.

Parte experimental

Preparación de las muestras

En el presente estudio se han empleado equipos con ollas de 3,3 litros. La carga del molino y las condiciones operativas se indicaron anteriormente.

La preparación de las muestras de pintura se efectuó incorporando al vehículo el carbonato de calcio y el óxido de cinc y realizando la dispersión durante 24 horas; finalizada esta etapa se agregó el óxido cuproso,

extendiendo el tiempo de dispersión durante 3 horas más. Finalmente corresponde señalar que cada una de las muestras fue elaborada por duplicado.

Ensayos mecánicos

Para determinar las características de la película de las diferentes muestras, se realizaron por triplicado los siguientes ensayos sobre cada una de las muestras: elongación con mandril cónico (ASTM D-522-41), adhesión con Elcometer 106 y resistencia a la abrasión con Taber (ASTM D-1044-78, 500 vueltas, 500 g de carga y abrasivo CS 10).

En los diferentes ensayos se emplearon chapas de acero SAE 1010, arenadas a ASa 2 1/2 (especificación SIS 05 59 00/67), con una rugosidad máxima (Rm) de 40 μm . El espesor de las chapas mencionadas fue de 0,5 mm para el ensayo de elongación y de 1,8 mm para los de adhesión y resistencia a la abrasión.

Previo a la aplicación de las pinturas antiincrustantes, las probetas fueron protegidas con una pintura anticorrosiva de alta resistencia a base de tetroxicromato de cinc y con un vehículo a base de caucho clorado/barniz fenólico (relación 1/1). Se obtuvo una película seca de 20-25 μm de espesor. Luego de 24 horas de secado, se aplicaron con pincel las muestras experimentales, alcanzándose un espesor de 25-30 μm de película seca. El tiempo de secado, antes de realizar los ensayos mecánicos mencionados, fue de 24 horas.

La aplicación de las pinturas y los ensayos de laboratorio se efectuaron bajo condiciones controladas de temperatura ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) y humedad relativa ($70 \pm 5 \%$).

Velocidad de disolución e índice de acidez de los ligantes

A cada uno de los ligantes recién elaborados se le determinó por triplicado la velocidad de disolución y el índice de acidez (V_i e I_i respectivamente). Las mismas determinaciones fueron realizadas sobre los ligantes extraídos de las pinturas, luego de la separación de los pigmentos (V_f e I_f , respectivamente).

Las técnicas seleccionadas para las determinaciones han sido detalladas previamente (Cap. 4, puntos 4.2 y 4.7).

Determinación del poder biocida en ensayos en balsa

A fin de evaluar el comportamiento tóxico de las pinturas en el medio natural, se efectuó un ensayo de 18 meses de inmersión en balsa.

Con el objeto de establecer la bioactividad de las pinturas tóxicas se realizaron observaciones luego de 7, 12 y 18 meses de inmersión. Paralelamente se efectuaron controles fotográficos a fin de comparar la fijación con registros patrón y ajustar los diferentes valores al final de la experiencia.

Resultados

Ensayos mecánicos

Todas las muestras de pintura presentaron valores satisfactorios en los ensayos de elongación (mínimo 14,2 % ; máximo, 30,2 %), adhesión (4 kg/cm^2 ; 13 kg/cm^2) y resistencia a la abrasión (287,0 mg; 101,6 mg), realizados sobre la película de las diferentes muestras.

Por su parte, la pintura anticorrosiva empleada en la experiencia exhibió un valor de elongación de 31,5 % y de adhesión al sustrato metálico de 14 kg/cm².

Velocidad de disolución e índice de acidez

Una solución de resina colofonia en una mezcla neutralizada de aguarrás mineral/tolueno (1/1 en peso) requirió para su neutralización 150 mg de hidróxido de potasio por gramo de resina; el caucho clorado y la parafina clorada requirieron, respectivamente, 2,0 y 6,0 mg/g. Los resultados obtenidos para los ligantes recién elaborados fueron los esperados de acuerdo con la composición de cada vehículo.

El índice de acidez de los ligantes extraídos de las pinturas (I_f) presentó una significativa reducción con respecto al inicial (I_i), lo que corresponde a un menor consumo de hidróxido de potasio (Tabla XXXII).

En lo referente a la velocidad específica de disolución de los ligantes recién elaborados (V_i), los valores experimentales indican un descenso de la misma a medida que disminuye la relación resina colofonia/caucho clorado. La velocidad específica de disolución de los ligantes extraídos de las pinturas (V_f) es también sensiblemente menor que la registrada para el ligante antes de la dispersión de los pigmentos, como se indica en la misma tabla citada en el párrafo anterior.

El mencionado descenso de los valores del índice de acidez y de la velocidad de disolución de los ligantes extraídos de las pinturas con respecto a los recién elaborados son atribuibles a la reacción de neutralización entre los ácidos resínicos de la resina colofonia y los cationes divalentes presentes, y que se produce durante la dispersión de los pigmentos (Cap. 4,

TABLA XXXII

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Pintura.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
I_i (mg KOH/g).....	87,1	87,1	87,1	87,1	87,1	87,1	76,7	76,7	76,7	76,7	76,7	76,7	62,0	62,0	62,0
I_f (mg KOH/g).....	38,4	41,3	44,3	47,1	50,5	54,1	32,8	35,7	38,2	40,0	43,3	46,7	27,4	30,1	31,6
V_i ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$).....	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	12,3	12,3	12,3
V_f ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$).....	12,0	12,2	12,4	12,6	12,7	12,9	11,3	11,4	11,5	11,7	11,8	12,0	10,7	10,8	10,8
Colofonia* ($\%$).....	3,8	5,4	7,4	9,5	11,9	14,3	3,2	4,6	6,2	8,0	10,1	12,1	12,6	3,8	5,1
Pintura.....	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
I_i (mg KOH/g).....	62,0	62,0	62,0	48,5	48,5	48,5	48,5	48,5	48,5	39,6	39,6	39,6	39,6	39,6	39,6
I_f (mg KOH/g).....	33,8	37,0	38,9	20,8	23,0	24,9	26,4	28,7	30,4	18,1	20,2	21,0	22,2	24,0	25,4
V_i ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$).....	12,3	12,3	12,3	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4
V_f ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$).....	10,9	11,0	11,0	10,0	10,1	10,2	10,3	10,3	10,4	9,7	9,8	9,9	10,0	10,1	10,1
Colofonia* ($\%$).....	6,6	8,5	10,0	2,0	2,9	4,0	5,1	6,5	7,7	1,6	2,4	3,2	4,1	5,2	6,2

* Resina colofonia no combinada remanente después del proceso de dispersión de los pigmentos, expresada sobre sólidos de la pintura

puntos 4.2 y 4.7). El contenido de resina colofonia no combinada, remanente luego del proceso de elaboración, se indica en la Tabla XXXII.

Los valores citados del índice de acidez y de la velocidad de disolución de los ligantes extraídos de las pinturas, multiplicados por las respectivas fracciones en peso de ligante ($I_f \cdot L$ y $V_f \cdot L$, respectivamente) muestran una proporcionalidad directa con el contenido de resina colofonia de la formulación, ya sea considerando ligantes de igual relación resina colofonia/caucho clorado o bien con igual fracción de ligante en la composición (Fig. 28 y 29, respectivamente).

El análisis simultáneo de las citadas figuras permite establecer que existe una directa proporcionalidad entre el índice de acidez y la velocidad de disolución de los ligantes extraídos de las pinturas; esto último está ratificado por el elevado coeficiente de correlación calculado [95], que alcanza en este caso el valor 0,93. Igualmente este tipo de vinculación se registra entre el índice de acidez y la velocidad de disolución de los ligantes recién elaborados (coeficiente de correlación 0,96).

Poder biocida determinado mediante ensayos en balsa

Para el juzgamiento de los resultados, desde el punto de vista de la protección antiincrustante ejercida por las muestras durante el período de inmersión, se empleó la escala ya citada en publicaciones anteriores, que varía desde 0 (superficie no incrustada, 100 % de efectividad de la pintura) hasta 5 (panel totalmente incrustado, 0 % de eficiencia). Los resultados, luego de inspecciones realizadas a los 7, 12 y 18 meses de inmersión, se presentan en las Tablas XXXIII y XXXIV.

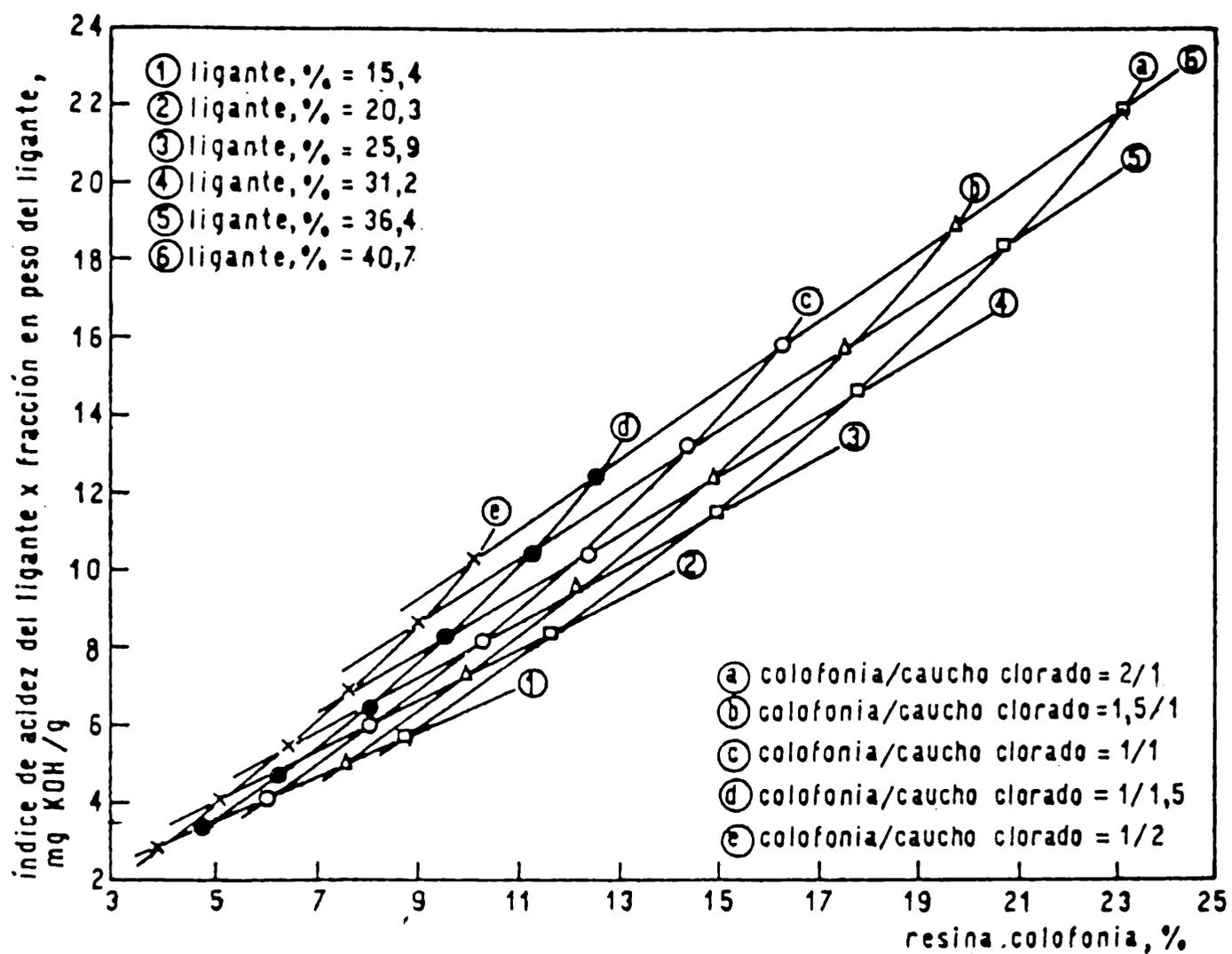


Figura 28

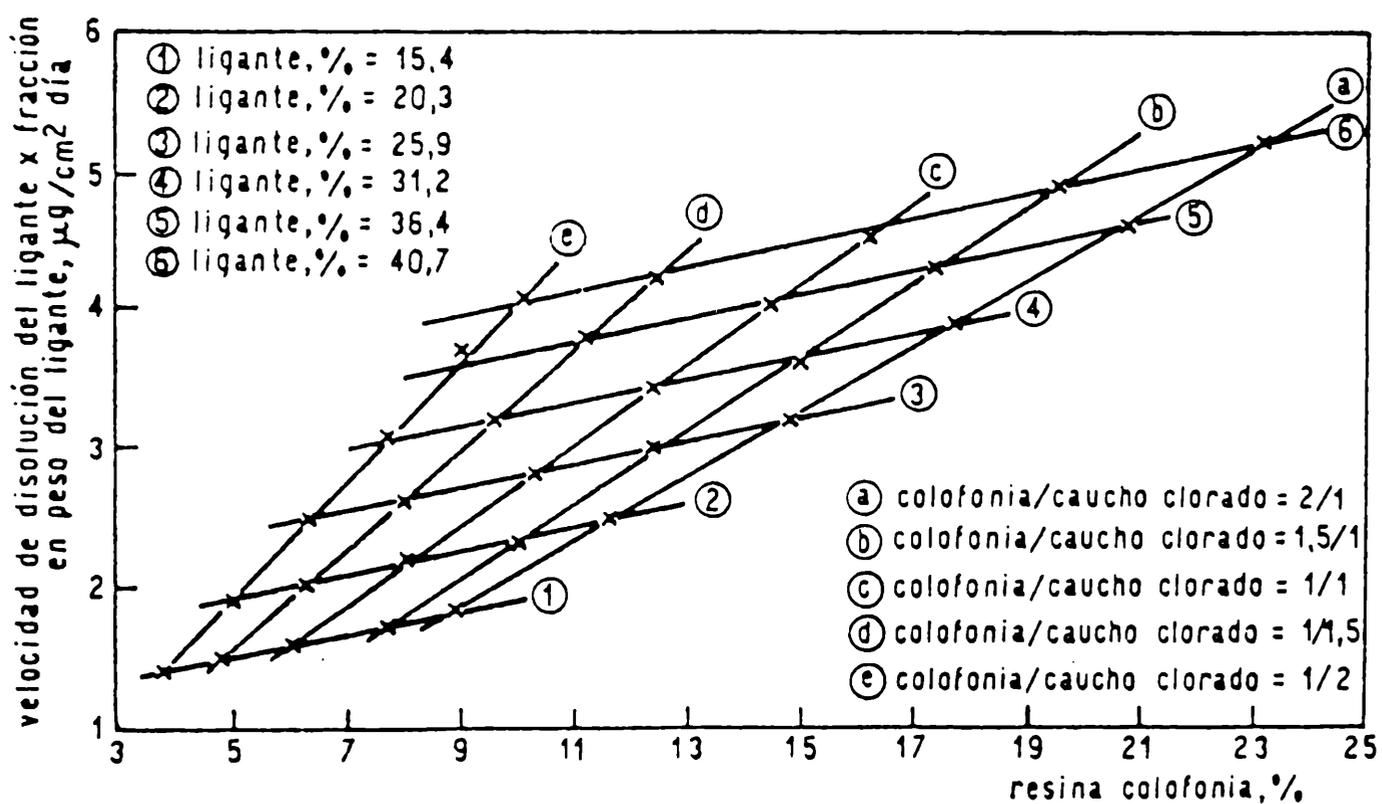


Figura 29

TABLA XXXIII
 FIJACION DE "FOULING": MUESTRAS CON 50-60 µm DE ESPESOR DE PELICULA ANTIINCORUSTANTE

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Pintura.....															
7 meses.....	0-1	0	0	0	0-1	1	0-1	0-1	0	0	0-1	1	0-1	0-1	0
	1	0-1	0	0	1	1	1	0	0	0	1	1	1	0	0
12 meses.....	2	0-1	0	0-1	1-2	2-3	1-2	0-1	0	0-1	1-2	2-3	1-2	1	0
	1-2	1	0-1	1	2	3	2	1	0-1	1	2	3	2	1	0
18 meses.....	3-4	1-2	0-1	2-3	3-4	4-5	3-4	2	0	1-2	3-4	5	3-4	2	1
	3-4	2	1	3	4	5	3	1-2	0-1	2	4	4-5	4	2	0-1
Pintura.....	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
7 meses.....	0	0-1	0-1	1	0	0	0	0-1	0	0-1	0-1	0	0	0-1	0-1
	0	0	0-1	1	0-1	0	0	0	0-1	0-1	0	0	0	0	1
12 meses.....	0	1-2	2	2-3	1-2	0-1	0	1-2	2	2-3	1-2	1	0	1-2	2
	0-1	2	2	3	2	0-1	0	2	2-3	3	2	1-2	0-1	2	2-3
18 meses.....	0-1	2-3	4	5	2-3	1	0-1	2-3	4	4-5	2-3	1-2	0-1	2-3	3
	1	2-3	3-4	5	3	0-1	0	3	4-5	5	2-3	2	0-1	3	3-4

Clave de la tabla: 0, sin fijación (100 % de eficiencia); 0-1, muy poco (90 %); 1, poco (80 %); 2, escaso (60 %); 3, regular (40 %); 4, mucho (20 %); 5, panel totalmente incrustado (0 % de eficiencia)

TABLA XXXIV
 FIJACION DE FOULING: MUESTRAS CON 100-120 μm DE ESPESOR DE PELICULA ANTIINCORUSTANTE

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Pintura.....															
7 meses.....	0-1	0	0	0	0	0	0-1	0	0	0	0	0	0-1	0-1	0
	0	0	0	0	0	0	1	0-1	0	0	0	0	0-1	0-1	0-1
12 meses.....	1-2	0-1	0	0-1	0	0	2-3	1-2	0-1	0	0	0	2-3	1-2	0
	2	1	0-1	0	0	0	3	2	1	0	0	0	2	1-2	0-1
18 meses.....	3-4	1-2	0-1	0-1	0-1	0-1	4	2-3	1	0-1	0-1	0	4-5	3	0-1
	4	2	0-1	1	0	0	4-5	3	1	1	0-1	0	5	3	1
Pintura.....															
7 meses.....	0	0	0	1-2	0-1	0	0	0	0	1-2	1-2	0	0	0	0
	0	0	0	2	1	0-1	0	0	0	1	1	0-1	0	0	0
12 meses.....	0-1	0-1	0	4-5	3-4	0-1	0	0	0	2-3	2	1-2	0	0	0
	1	0	0	5	3	0-1	0-1	0	0	3	2-3	1-2	0-1	0	0
18 meses.....	1	0-1	0-1	5	4	1	0-1	0-1	0-1	4-5	3-4	2	0-1	0-1	0-1
	1	0-1	0	5	3-4	1	1	0-1	0	5	3-4	2	1	0-1	0-1

Los valores obtenidos se trataron estadísticamente según un diseño factorial del tipo $5 \times 6 \times 2$ (30 muestras aplicadas con dos espesores distintos, es decir 60 combinaciones diferentes); cada combinación incluyó réplicas.

Para el mayor tiempo de inmersión, es decir 18 meses y con los valores de las tablas citadas, expresados en términos de eficiencia, y a los que se le restó 50 a cada resultado experimental (dicho valor está cerca del promedio general de efectividad), se realizó el cálculo de la suma de los cuadrados y los grados de libertad de cada efecto. Dividiendo cada suma de cuadrados por el número de grados de libertad correspondiente se obtuvo la columna "varianza estimada" (Tabla XXXV).

Se acepta la hipótesis cero de que todos los efectos citados en la Tabla XXXV son iguales a cero, de modo que todas las estimaciones de la varianza serían independientes y se referirían a la misma cantidad estimada por la varianza residual, es decir la magnitud del "error experimental".

Si la varianza de las fuentes citadas es tanto mayor que la basada en el error residual (experimental), la prueba de F indica que la razón de las varianzas observada es muy poco probable que haya ocurrido por azar. Si la prueba F da un resultado positivo, la hipótesis cero cae. Se hará evidente que, en tal caso, la varianza no es simplemente proveniente del error experimental, sino de esa varianza más una variación adicional introducida por el hecho de que la modificación en el diseño fue significativa.

Se deduce que la interacción de segundo orden (ELR) da una razón de varianza de 2,6 ($F = 124,55/48,33$) para 20 y 60 grados de libertad. La consulta de la tabla

respectiva [96] prueba que es significativa, ya que la misma muestra una razón de varianza de 2,2 al nivel 1 % .

Dado que la interacción de segundo orden es significativa también lo son las interacciones de primer orden (EL, ER y LR) y los efectos principales (E, L, R). Las pruebas de F realizadas así lo demuestran (Tabla XXXV).

Para interpretar los resultados experimentales es necesario considerar los efectos principales. Los valores medios son los siguientes:

L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_6
-35,5	-1,0	31,0	30,0	14,5	6,0
R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	
9,2	8,8	10,4	5,0	4,2	
E_1		E_2			
-1,7		16,7			

donde cada valor de los efectos L, R y E son el promedio de 20, 24 y 60 elementos. En consecuencia, se deduce que para alcanzar la mejor bioactividad en una experiencia en balsa durante 18 meses de inmersión, en el área elegida para este estudio, se debe seleccionar el ligante L_3 (25,9 % de ligante en peso sobre los sólidos de la pintura), la relación R_3 (resina colofonia/caucho clorado 1/1) y aplicar las pinturas con el espesor E_2 (100-120 μm de película seca).

Sin embargo, dada la significativa influencia que presentó el espesor de película E sobre la eficiencia de las muestras al cabo de 18 meses, se consideró necesario realizar un análisis separado por espesor.

En consecuencia, se calcularon nuevamente la suma de cuadrados, los grados de libertad y posteriormente la "varianza estimada" para cada uno de los efectos ya mencionados y en forma individual para cada nivel de E (Tabla XXXVI). Previamente, y a fin de facilitar los cálculos, se le restó 40 y 60 a cada valor experimental para los niveles E_1 y E_2 , respectivamente. En la tabla citada se indica que para ambos espesores E, la interacción por RL es significativa y en consecuencia también lo son los factores R y L.

Para interpretar los resultados se consideran ahora los efectos principales, para cada nivel de efecto E. Las muestras experimentales aplicadas con un espesor de película E_1 (55-60 μm) y E_2 (100-120 μm) presentan valores medios de:

	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_6
Nivel E_1 :	-21,0	17,0	43,0	36,0	-2,0	-23,0
Nivel E_2 :	-50,0	-19,0	19,0	24,0	31,0	35,0
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	
Nivel E_1 :	2,5	8,3	15,0	7,5	8,3	
Nivel E_2 :	15,8	9,2	5,8	2,5	0	

donde cada uno de los efectos L y R son el promedio de 10 y 12 elementos, respectivamente.

TABLA XXXV
ANALISIS DE LA VARIANZA

Naturaleza del efecto	Fuente*	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Varianza estimada	Prueba de F	Tipo de influencia
Factores principales	E	10083	1	10083,00	208,6	significativa
	R	725	4	181,25	3,8	significativa
	L	60620	5	12124,00	250,8	significativa
Interacción entre pares de factores	EL	36467	5	7293,40	150,9	significativa
	ER	2059	4	514,75	10,6	significativa
	LR	8205	20	410,25	8,5	significativa
Interacción entre tres factores	ELR	2491	20	124,55	2,6	significativa
Réplicas	RESIDUAL	2900	60	48,33		
	TOTAL	123550	119			

* E, espesor de película seca; R, relación resina colofonia/caucho clorado; L, contenido por ciento de ligante sobre sólidos de la pintura

TABLA XXXVI
ANALISIS DE LA VARIANZA SEPARADO POR ESPESOR DE PELICULA

Naturaleza del efecto	Fuente*	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Varianza estimada	Prueba de F	Tipo de influencia
1. ESPESOR E₁:						
Factores principales	R	950	4	237,50	5,9	significativa
	L	39913	5	7982,60	199,6	significativa
Interacción entre pares	RL	8570	20	428,50	10,7	significativa
Réplicas	RESIDUAL	1200	30	40,00		
	TOTAL	50533	59			
2. ESPESOR E₂:						
Factores principales	R	1833	4	458,25	17,2	significativa
	L	57173	5	11434,60	428,7	significativa
Interacción entre pares	RL	2127	20	106,35	4,0	significativa
Réplicas	RESIDUAL	800	30	26,67		
	TOTAL	61933	59			

* R, relación resina colofonia/caucho clorado; L, contenido porcentual de ligante sobre los sólidos de la pintura

En consecuencia, se deduce que las muestras de mayor eficiencia, aplicadas con un espesor de película E_1 , luego de 18 meses de inmersión, se elaboraron con el ligante L_3 (25,9 % de ligante en peso sobre los sólidos de la pintura) y con la relación R_3 (resina colofonia/caucho clorado 1/1). Igual conclusión se había obtenido analizando todos los efectos simultáneamente. Considerando el efecto L, en orden de importancia a la relación L_3 , le siguieron luego L_4 , L_2 , L_5 y L_1 y finalmente, L_6 . Con respecto al efecto R, en los niveles siguientes a R_3 , deben considerarse R_2 y R_5 (similar comportamiento), luego R_4 y posteriormente R_1 .

En lo referente al ensayo de las muestras aplicadas con el nivel E_2 (100-120 μm) para igual período de inmersión, se concluye que el mejor ligante fue el L_6 (40,7 % sobre sólidos de la pintura) y que la relación R_1 (resina colofonia/caucho clorado 2/1) fue la más satisfactoria. En orden decreciente de eficiencia, luego de L_6 se ubicaron L_5 , L_4 , L_3 , L_2 y L_1 . En el caso del efecto R, las pinturas antiincrustantes elaboradas con las relaciones R_2 , R_3 , R_4 y R_5 mostraron, en el orden mencionado, una disminución de bioactividad.

El comportamiento de la interacción R L, para cada nivel E, se presenta en las Fig. 30 y 31. Para el espesor E_1 , el valor más alto se obtuvo para $R_2 L_3$ y $R_4 L_4$; en orden de eficiencia le siguieron $R_5 L_4$ y luego $R_3 L_3$. Se observa aquí una discrepancia para los pares anteriormente mencionados, dado que muestran un valor máximo superior al teórico $R_3 L_3$, pero esa diferencia no es significativa y puede considerarse accidental. Además, corresponde mencionar que el par $R_3 L_3$ presenta un valor similar al correspondiente al par $R_3 L_4$.

El estudio de la interacción R L para el espesor E_2 permite concluir que el valor más alto es el

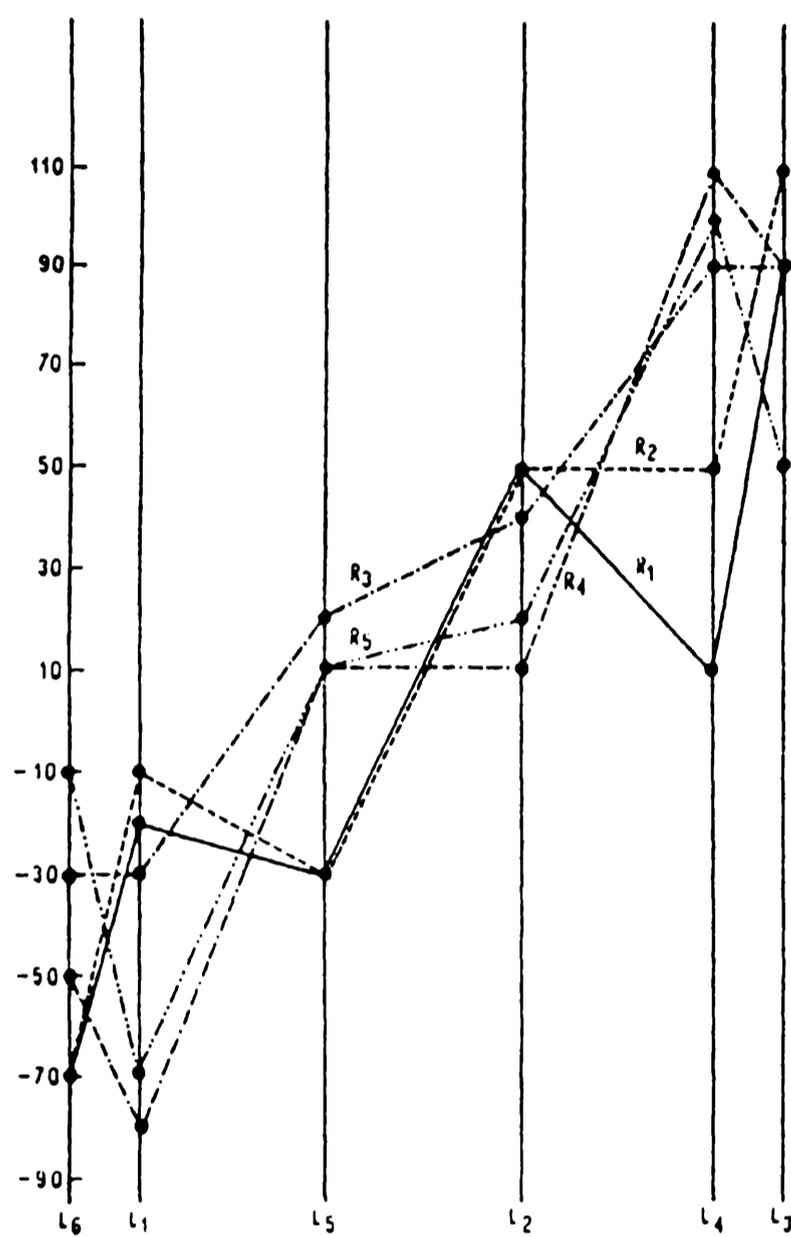


Fig. 30- Interacción entre la relación resina colofonia/caucho clorado (efecto R) y contenido de ligante (efecto L) para el espesor de película E₁ (55-60 μm)

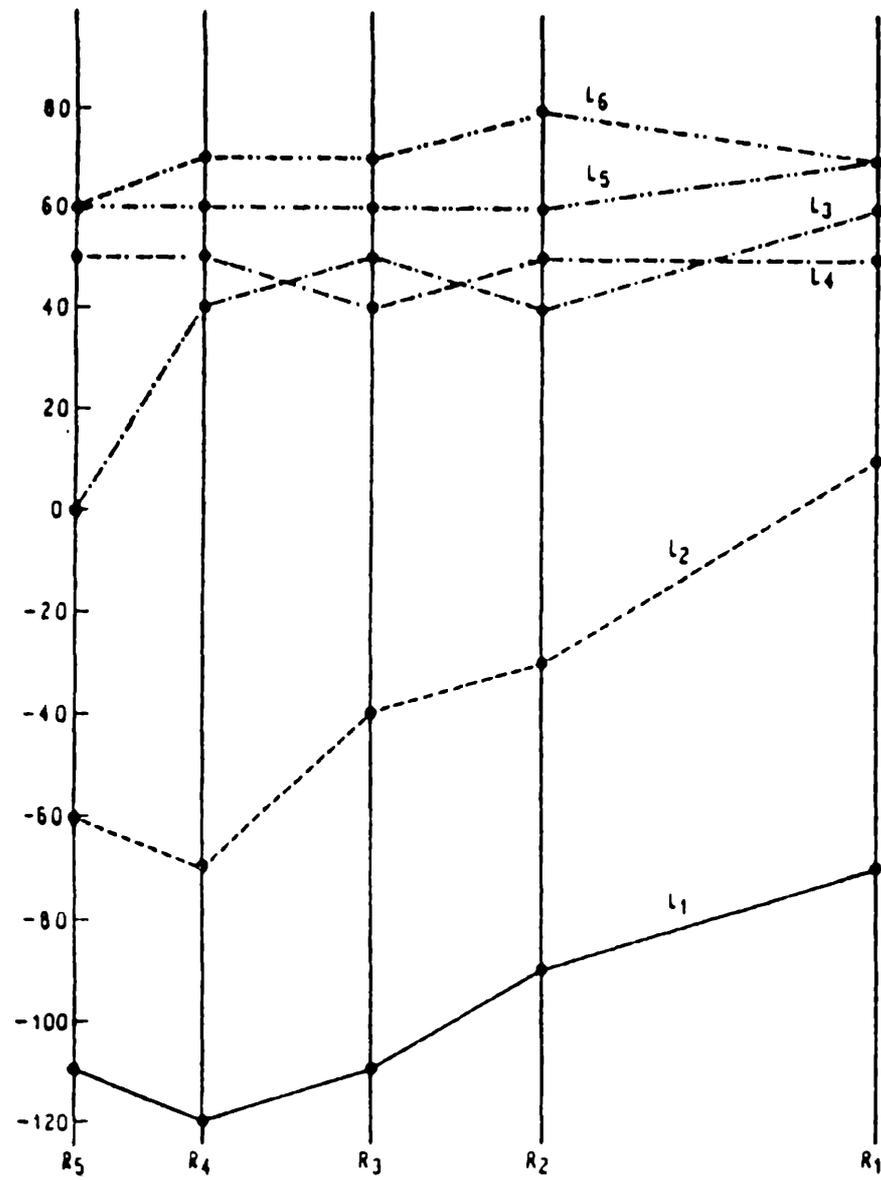


Fig. 31 - Interacción entre la resina colofonia/caucho clorado (efecto R) y contenido de ligante (efecto L), para el espesor de película E_2 (100-120 μm)

correspondiente al par $R_2 L_6$ y que en el nivel siguiente deben considerarse $R_1 L_6$, $R_1 L_5$, $R_3 L_6$ y $L_4 R_6$, con similar eficacia.

En el último caso citado se observa una discrepancia carente de significación con la selección realizada en forma individual en el estudio de los efectos principales.

Consideraciones finales

La correlación entre la bioactividad y la velocidad específica de disolución del ligante (V_f), para ambos espesores y tiempos de inmersión considerados, es de poca significación. Así por ejemplo, para el espesor de película E_1 dichos coeficientes son $-0,03$ y $-0,06$ y para el espesor E_2 son $0,06$ y $0,19$, en ambos casos, para 12 y 18 meses, respectivamente.

Sin embargo, corresponde mencionar la importancia que adquiere el valor de la velocidad específica de disolución del ligante por la fracción del ligante en la pintura ($V_f.L$), dado que presentó durante la vida útil de las pinturas experimentales una significativa correlación con la bioactividad.

En ensayo en balsa, luego de 18 meses de inmersión, las muestras aplicadas en ambos espesores de película seca y elaboradas con los ligantes de reducida velocidad de disolución ($V_f.L$ menor que $2,5 \mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) presentaron una baja eficiencia tóxica (fijación superior a 1). Este último comportamiento es atribuible a la baja lixiviación del tóxico por la reducida disolución de la matriz. Ensayos de laboratorio sobre película seca de muestras expuestas en la balsa experimental, indicaron una alta concentración de óxido cuproso en la misma. El consiguiente bajo "leaching

rate" permitió la fijación de organismos incrustantes.

Por el contrario, los ligantes que mostraron una velocidad de disolución entre 2,5 y 3,5 $\mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ proporcionaron pinturas de satisfactorio poder biocida (fijación 1 o menor), para los dos espesores empleados.

Sin embargo, los resultados experimentales evidencian un disímil comportamiento de las pinturas elaboradas con ligantes de alta velocidad de disolución (mayor que 3,5 $\mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$), según el espesor de película aplicado. A los 18 meses de inmersión (100-120 μm) las muestras cumplieron con las exigencias del ensayo, mientras que en aquéllas correspondientes al espesor menor (55-60 μm) se observó gran fijación de organismos. Corresponde mencionar que en estas pinturas se constató un rápido desgaste de película, que condujo, en el caso de los paneles de menor espesor y luego de 12 meses de inmersión, a un agotamiento acelerado de la cubierta, corroborado por el reducido espesor residual y el muy bajo contenido de óxido cuproso remanente. Esto último fundamenta la fijación registrada en la mayoría de las muestras aplicadas con 55-60 μm de espesor, luego del período de inmersión indicado.

Los coeficientes de correlación, calculados entre la bioactividad de las muestras aplicadas con el menor espesor y la velocidad de disolución $V_f \cdot L$, son -0,15 y -0,13, para 12 y 18 meses, respectivamente. Esta baja correlación es atribuible al ya mencionado rápido agotamiento de la película de pintura antiincrustante.

Para las mismas pinturas, pero aplicadas con el menor espesor de película, los coeficientes obtenidos son 0,77 y 0,86, para 12 y 18 meses de inmersión, respectivamente. Estos valores corroboran lo mencionado precedentemente con referencia a la significativa

influencia que ejerce la velocidad $V_f \cdot L$ sobre la bioactividad de las muestras estudiadas.

El análisis comparativo de los coeficientes de correlación calculados para ambos espesores de película confirman la significativa influencia de la variable espesor sobre la bioactividad de las muestras, demostrada anteriormente en el análisis factorial realizado.

4.9 Modificación de la composición de la película y velocidad de disolución durante la inmersión

Los factores determinantes de la velocidad de disolución de la matriz son su composición química, el contenido y naturaleza de las resinas ácidas y neutras presentes y algunas propiedades mecánicas (por ejemplo, resistencia a la abrasión). Además, es conveniente considerar las condiciones de dispersión de los pigmentos, el tiempo de almacenamiento de la pintura elaborada y el envejecimiento de la película aplicada sobre el sustrato sumergido en agua de mar, como es el caso de la carena de barcos, estructuras fuera de costa, etc.

Muchos ácidos resínicos son solubles en agua de mar y su disolución tiene lugar por formación previa de sales alcalinas; no se solubilizan en soluciones acuosas ácidas o neutras y se transforman en insolubles en soluciones alcalinas si el grupo carboxilo de su molécula es neutralizado por esterificación o por formación de una sal.

En el presente trabajo se estudiaron los cambios producidos en la composición de la película elaborada con ligantes a base de resina colofonia tipo WW y caucho clorado grado 20, y su influencia sobre la velocidad de disolución durante su inmersión en agua de mar sintética.

Se han considerado, a los fines del presente estudio, las siguientes variables:

Relación resina colofonia/caucho clorado

Se seleccionaron tres relaciones resina colofonia/caucho clorado (2/1, 1/1 y 1/2, en peso) con

el objeto de considerar ligantes de distinta composición y por lo tanto de acidez libre y velocidad de disolución en agua de mar diferentes. En todos los casos se empleó parafina clorada 42 por ciento como plastificante para el caucho clorado, con una relación resina/plastificante 70/30 en peso.

Profundidad en la película

La modificación de la composición de la película de los diferentes ligantes durante la inmersión en agua de mar sintética fue determinada en distintas capas, es decir a diferentes profundidades. Para ello se desgastó la película uniformemente mediante el empleo de un equipo Taber Abraser, que se emplea habitualmente con el fin de determinar la resistencia a la abrasión de películas de pintura. Se utilizaron diferentes cargas y abrasivos, hasta alcanzar profundidades de aproximadamente 30, 60, 90 y 120 μm a partir de la superficie exterior.

Tiempo de inmersión

Con el objeto de estudiar la evolución de la velocidad de disolución y la de la composición de la película de los diferentes ligantes a partir del momento en que se sumergen las probetas en agua de mar artificial (ASTM D-1141/67), se realizaron las correspondientes determinaciones en forma periódica.

La preparación de las muestras se realizó solubilizando la resina colofonia en una mezcla de tolueno-xileno en la relación 1/1 en peso, incorporándose luego y con agitación permanente, el caucho clorado y la parafina clorada.

En el mencionado vehículo, y empleando un molino de bolas de 3,3 litros de capacidad, se procedió a dispersar durante 24 horas carbonato de calcio (37,7 por ciento en peso sobre sólidos de la pintura) y óxido de cinc (3,1 por ciento en peso); finalmente se adicionó óxido cuproso (31,0 por ciento en peso), continuando el proceso de dispersión durante otras 3 horas. La carga y las condiciones operativas del molino fueron antes descriptas.

Posteriormente, las muestras de pintura fueron centrifugadas, separando como precipitado los pigmentos empleados (Cu_2O , CaCO_3 y ZnO) y los resinatos de los cationes divalentes presentes (Ca^{+2} , provenientes del inerte; Cu^{2+} , correspondiente a la dismutación del óxido cuproso en la etapa de dispersión del pigmento y Zn^{2+} , incorporado como óxido de cinc).

El sólido precipitado se lixivió con alcohol isopropílico para disolver los mencionados resinatos y arrastrar además el material resinoso remanente del ligante. La solución extraída se sometió a vacío, eliminando el alcohol y el sólido así obtenido se dispersó en el producto líquido del centrifugado inicial. Consecuentemente, el vehículo tiene en su composición los productos no saponificables y los ácidos resínicos libres de la resina colofonia, el caucho clorado y la parafina clorada, y además los resinatos metálicos insolubles formados durante la elaboración de la pintura (Cap. 4, puntos 4.6 y 4.7).

Ensayos realizados

Los ligantes extraídos de las pinturas se aplicaron con extendedor sobre un sustrato inerte de adecuada rugosidad superficial, obteniéndose con cada una de las muestras espesores de aproximadamente 120 μm . Los

paneles fueron dispuestos en un desecador hasta peso constante y luego sumergidos en el agua de mar, termostatzada a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, en posición vertical. Los ensayos fueron realizados por duplicado, para cada período de inmersión.

Se evaluó el contenido porcentual de ácidos resínicos libres y el de los resinatos metálicos insolubles presentes en el ligante inicial y en la película sumergida.

Para la determinación de los ácidos resínicos se efectuó la extracción y luego se desmenuzó y trituró una porción de la muestra seca, la disolución en una muestra neutra de alcohol etílico-benceno (relación 1/1, en peso) y la posterior valoración con hidróxido de sodio, empleando una microbureta y fenolftaleína como indicador. De igual manera se determinó el contenido porcentual de material no saponificable en la resina colofonia original.

En lo referente a los resinatos metálicos insolubles, se empleó la técnica mencionada para evaluar los ácidos resínicos libres, pero incorporando una solución de ácido clorhídrico antes de realizar la titulación final; para ésta se utilizó una solución de hidróxido de sodio y rojo de metilo como indicador. La solución alcalina valora el ácido clorhídrico remanente; la diferencia entre el ácido incorporado y el remanente corresponde al consumido por la solución de los resinatos.

Además se evaluó la cantidad total de iones divalentes presentes en la película seca. Antes de la inmersión de las probetas en agua de mar dichos cationes eran Ca^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} ; en las muestras extraídas de los paneles sumergidos la determinación incluyó además los

cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} , provenientes del agua de mar sintética. La valoración se realizó utilizando EDTA (sal disódica del ácido etilen diamino tetra acético) y empleando negro de eriocromo como indicador. Este método, no específico, permitió evaluar la cantidad total de iones divalentes. Los resultados se expresaron en gramos de Ca^{2+} por 100 g de ligante.

La determinación de la velocidad específica de disolución incluyó la extracción de los paneles de la solución, el lavado con agua destilada y la colocación en un desecador, manteniéndolos en el mismo hasta peso constante. Luego se calculó, para cada lapso experimental, la masa disuelta por unidad de área. La diferencia entre dos valores consecutivos corresponde al período de inmersión considerado. De la forma anteriormente mencionada resultó posible calcular la velocidad específica de disolución.

Resultados

La determinación de la acidez libre de una muestra de resina colofonia tipo WW empleada en la elaboración de las muestras experimentales permitió determinar que el contenido de material no saponificable alcanzaba a un 17 por ciento en peso.

Los ligantes estudiados, correspondientes a pinturas antiincrustantes cuya eficiencia en ensayos en balsa y en embarcaciones fue comprobada en etapas anteriores presentaron, inmediatamente después de preparados (disolución de la resina en el disolvente y posterior incorporación del caucho clorado y del plastificante) un contenido de ácidos resínicos libres compatible con las formulaciones diseñadas. Así por ejemplo, en los ligantes con relaciones 2/1, 1/1 y 1/2 se determinó, respectivamente, un contenido de 48,4; 34,2 y 21,5 por

ciento de ácidos resínicos, expresados como ácido abiético sobre sólidos del ligante.

Sin embargo, las muestras de ligante extraídas de las pinturas elaboradas (es decir luego de la dispersión de los pigmentos), evidenciaron una sensible reducción del contenido de ácidos resínicos libres, debido a las reacciones de neutralización ya citadas.

Los ligantes correspondientes a las reacciones mencionadas precedentemente mostraron una reducción del cincuenta por ciento en el contenido de ácidos resínicos luego de la extracción; se obtuvieron, respectivamente, los valores 23,8; 16,8 y 10,7 por ciento, expresados también como ácido abiético sobre sólidos del ligante.

Las películas de los ligantes ensayados, soportadas en una base de material acrílico y sumergidas en agua de mar sintética, presentaron durante la inmersión una significativa variación en la concentración de ácidos resínicos libres, en función de la profundidad de la película (Fig.32, 33 y 34).

En el caso del ligante con relación resina colofonia/caucho clorado 2/1, el contenido de ácidos resínicos disminuyó rápidamente en la superficie libre de la película y más paulatinamente en el interior de la misma. Luego de 12 meses (361 días) y de 20 meses (603 días), los valores encontrados estaban comprendidos entre 3,09-7,02 por ciento y 1,10-2,17 por ciento, respectivamente.

El ligante con relación 1/1 presentó una evolución del contenido de ácidos resínicos cualitativamente similar a la del caso anterior, pero alcanzándose una concentración análoga en forma más rápida. Aproximadamente a los 9 meses de inmersión (268 días),

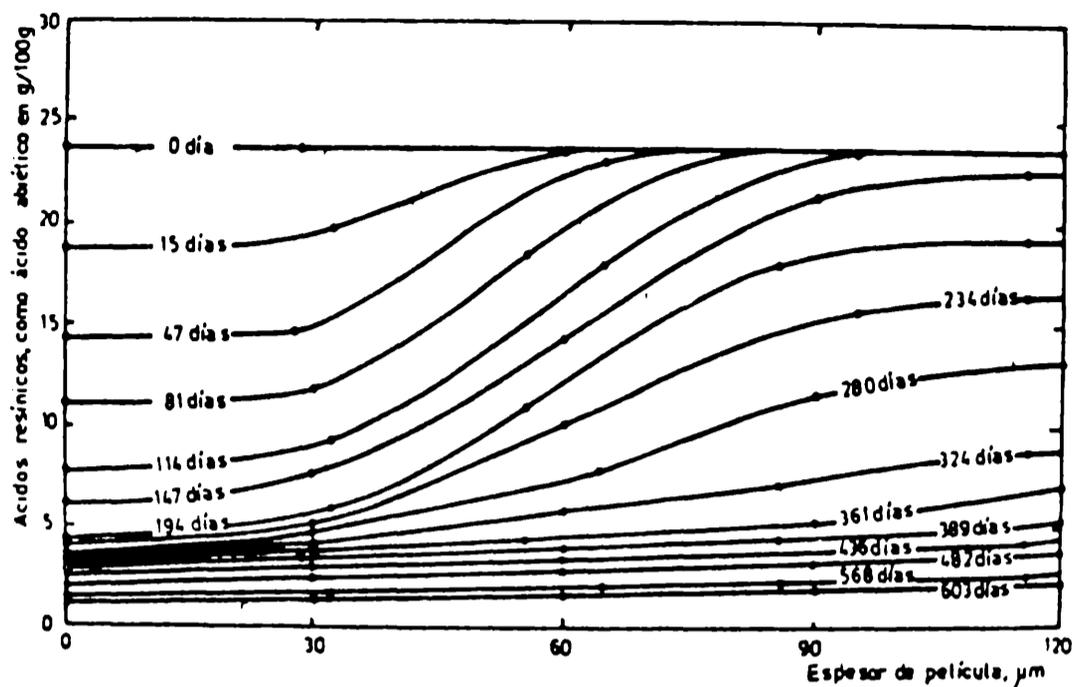


Fig. 32 - Variación del contenido de ácidos resínicos libres en la película del ligante, con relación resina colofonia/caucho clorado 2/1

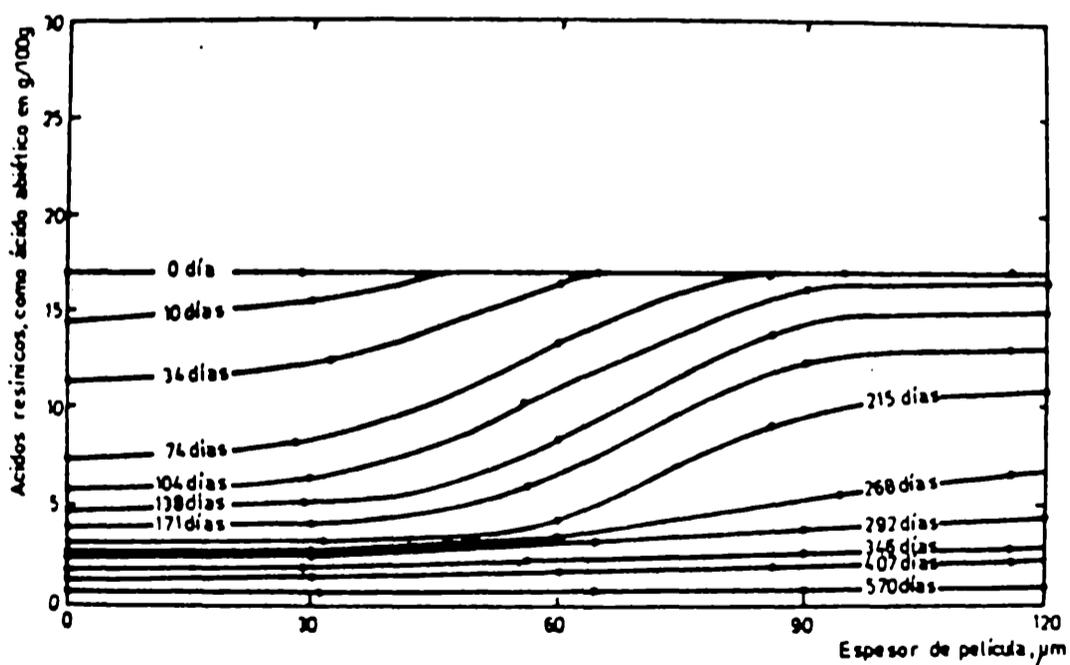


Fig. 33.- Variación del contenido de ácidos resínicos libres en la película del ligante, con relación resina colofonia/caucho clorado 1/1

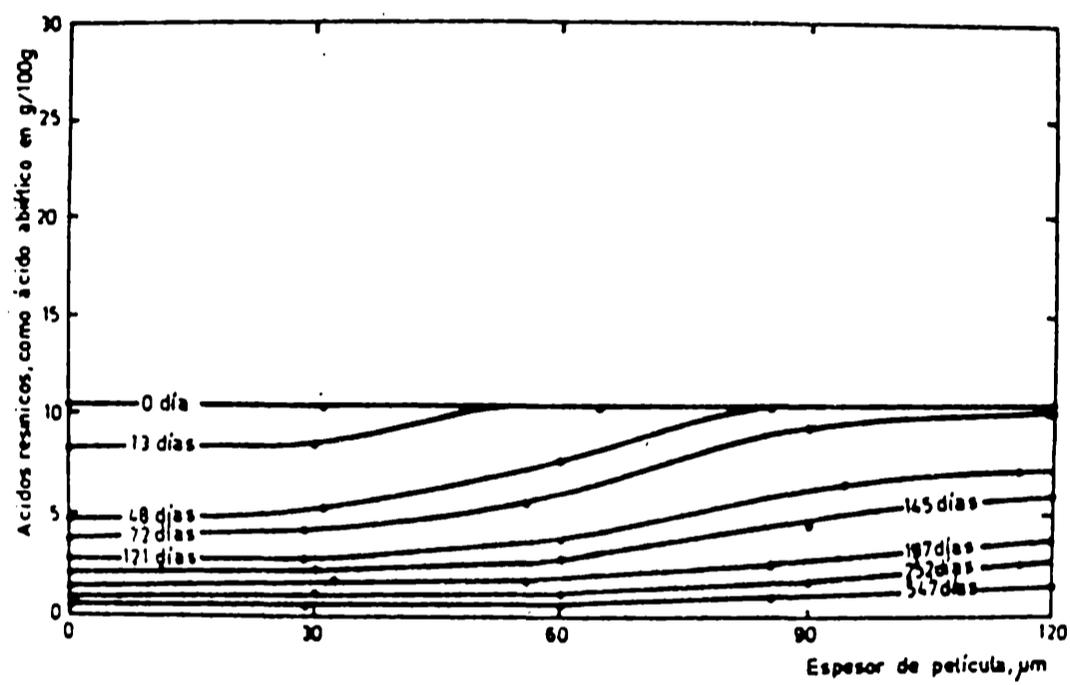


Fig. 34- Variación del contenido de ácidos resínicos libres en la película del ligante, con relación resina colofonia/caucho clorado 1/2

el contenido de ácidos resínicos osciló entre 2,72-6,81 por ciento, mientras que a los 19 meses (570 días), el mismo era prácticamente uniforme en toda la película (0,60-1,00 por ciento).

En el caso del ligante con relación 1/2, la concentración inicial de ácidos resínicos en la película decayó aún más rápidamente que en los casos anteriores; así por ejemplo, a los 18 meses (547 días), en la superficie exterior pintada (0 μm de profundidad) era de 0,44 por ciento y sobre la superficie de base (120 μm), de 1,30 por ciento.

En lo referente a los resinatos metálicos insolubles, la concentración de los mismos en los ligantes extraídos de las pinturas fue, respectivamente, 23,9; 17,0 y 10,7 por ciento (expresados en ácido abiético) para las muestras con relación 2/1, 1/1 y 1/2.

Luego de la inmersión, en el caso de los ligantes con relación 2/1 y 1/1, se observó un significativo incremento inicial de la concentración de resinatos alcalinos, para decrecer abruptamente después. Esa máxima concentración se constató luego de diferentes períodos de inmersión, para cada profundidad seleccionada (Fig. 35).

Distinto fue el caso del ligante elaborado con el menor contenido de resina colofonia inicial (relación 1/2), por cuanto no presentó incremento en la cantidad de resinatos insolubles (no se detectaron en consecuencia máximos) para ninguna de las profundidades de la película seleccionadas.

La concentración de resinatos alcalinos es directamente proporcional al contenido de cationes divalentes (expresados como Ca^{+2}), para todos los

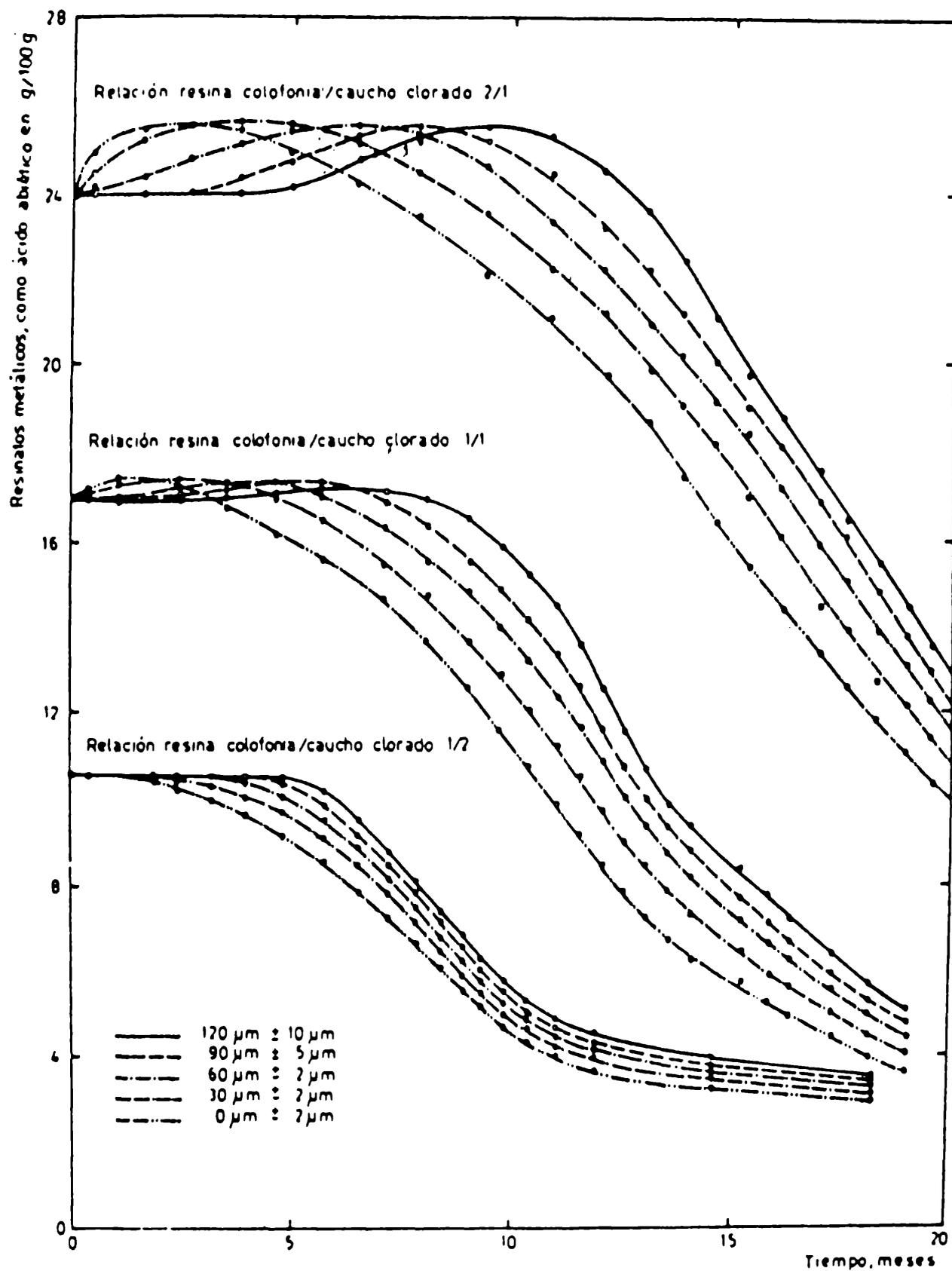


Fig. 35- Variación del contenido de resيناتos insolubles en la película, durante la inmersión

ligantes, profundidades de película y tiempos de inmersión considerados (Fig. 36). En consecuencia esto permite ratificar que los ácidos resínicos de la resina colofonia, durante la dispersión de los pigmentos, y fundamentalmente durante la inmersión, se neutralizan formando resinatos de cationes divalentes, los que permanecen en el interior de la película durante lapsos prolongados.

Los resultados experimentales permiten concluir que, luego de extensos períodos de inmersión, los ácidos resínicos libres prácticamente no están presentes en la película y que, la disolución de la misma se produce como consecuencia de la solubilización de los resinatos alcalinos formados. La disminución porcentual de estos últimos, luego del incremento inicial ya mencionado, así lo corrobora.

Es además importante remarcar que en la composición de la película, durante la inmersión, se incrementa el contenido de materiales insolubles (caucho clorado grado 20, parafina clorada 42 por ciento y productos no saponificables de la resina colofonia) conduciendo en consecuencia a una sensible reducción de la velocidad específica de disolución (Fig. 37).

En la figura citada se observa una velocidad de disolución inicial elevada en los tres ligantes experimentales, alcanzando posteriormente un estado que se podría definir como estacionario con los valores aproximados de 12,4; 10,8 y 9,9 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ para los ligantes con relaciones colofonia/caucho clorado 2/1, 1/1 y 1/2, respectivamente. El ligante con relación 2/1 fue el que más rápidamente llegó al estado estacionario de disolución, luego lo hizo el ligante 1/1 y finalmente el 1/2. Además, la extensión del período estacionario fue mayor en el ligante 2/1 y disminuyó en los

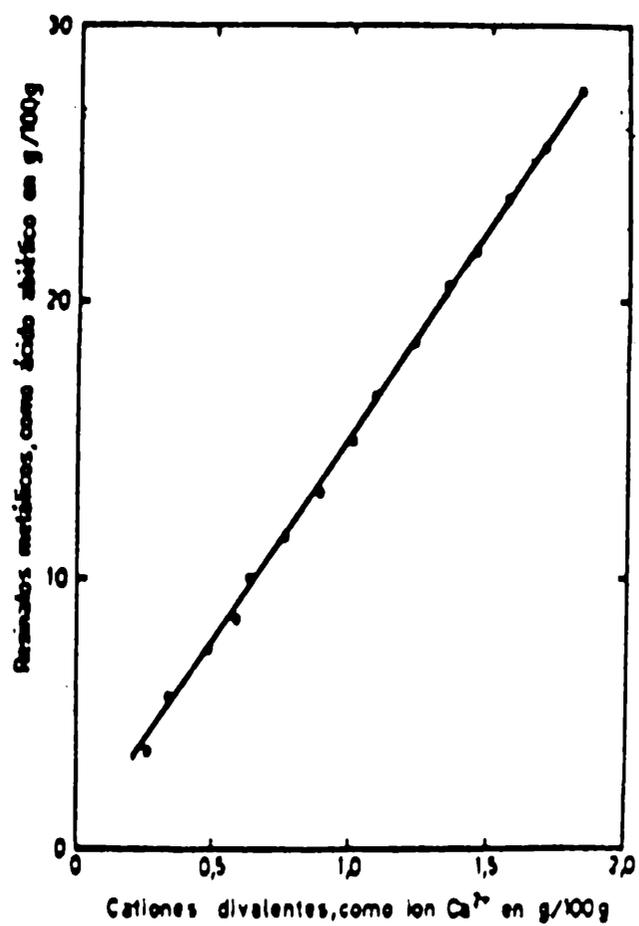


Fig. 36 - Contenido de resinosos alcalinos insolubles y de cationes divalentes en la película del ligante

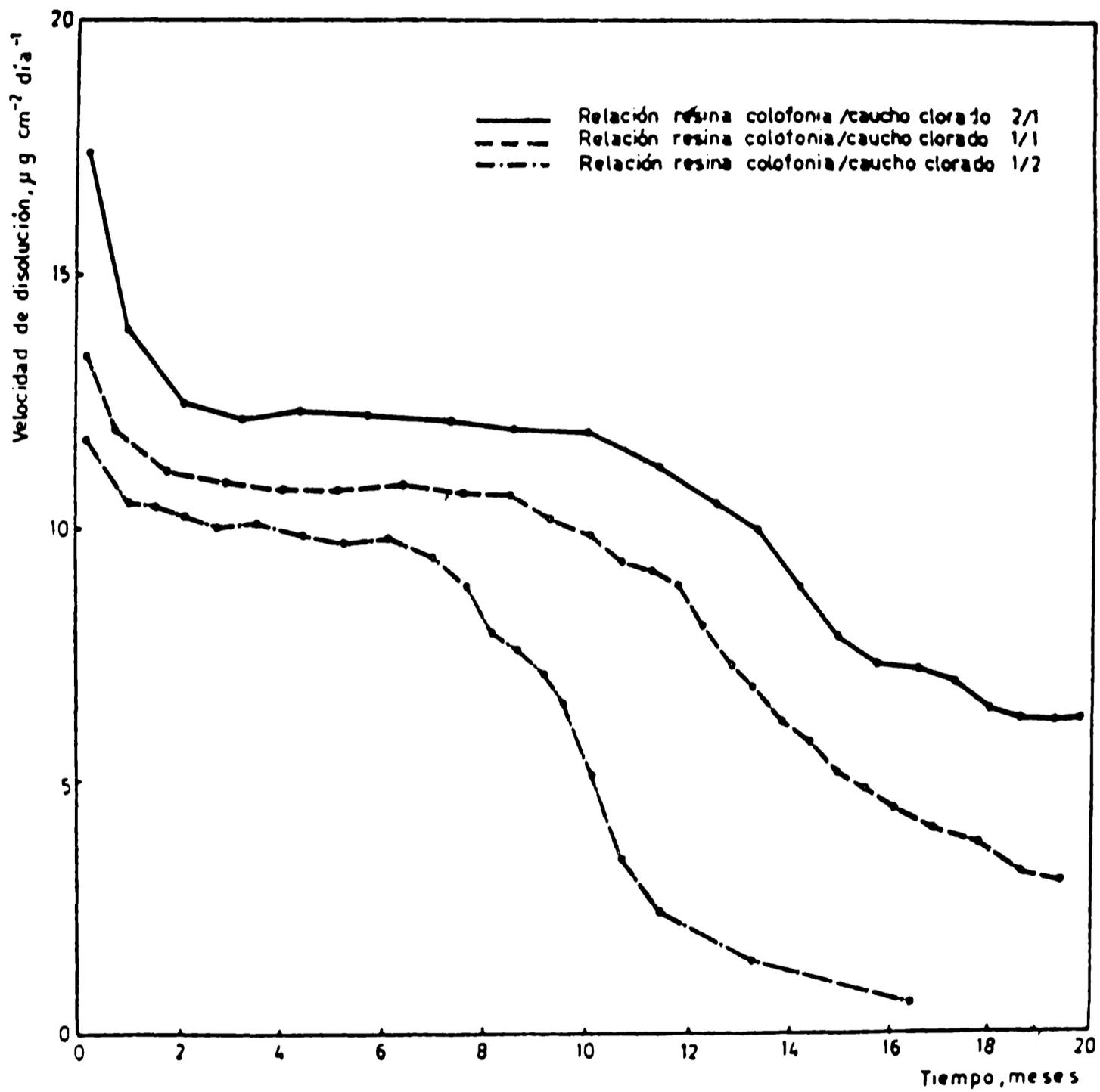


Fig. 3 7- Velocidad de disolución de los ligantes durante la inmersión en agua de mar

correspondientes a las relaciones 1/1 y 1/2, en ese orden.

Luego de 20 meses de inmersión, el ligante con relación 2/1 presentó una significativa velocidad de disolución ($6,3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) comparada con la de los restantes: $3,0 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ para el ligante con relación 1/1 y prácticamente nula para el 1/2. En este último caso, la película de pintura preparada con dicho ligante (es decir con los tóxicos incorporados), no funcionaría como se ha establecido para las de tipo matriz soluble.

4.10 Pinturas tipo alto espesor basadas en resina colofonia y caucho clorado

Estudios anteriores han permitido establecer que formulaciones eficaces al cabo de lapsos prolongados de inmersión incluyen ligantes con una velocidad de disolución del orden de $20-30 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ y mediano contenido de óxido cuproso (25 por ciento en peso sobre pintura). El empleo de ligantes con esta elevada velocidad de disolución asegura buena protección durante períodos de 12, 18 ó 24 meses; cumplido dicho lapso, la película se agota en forma parcial o por zonas, y comienza a verificarse el proceso de fijación de los organismos incrustantes (Cap. 4, puntos 4.6 y 4.7).

Un incremento del poder protector podría lograrse con una mayor reserva de tóxico, obteniendo altos espesores de película seca de pintura antiincrustante (180-200 μm). Este propósito puede cumplirse con varias capas de una pintura antiincrustante convencional (procedimiento éste antieconómico ya que incrementa el costo de aplicación y el tiempo de estadía en dique seco) o bien utilizando una pintura de tipo tixotrópico, que permite obtener dicho espesor final con un menor número de capas.

Normalmente el agregado de un agente tixotrópico imparte características particulares a la pintura, reuniendo en un mismo producto el elevado poder cubritivo, la satisfactoria resistencia al chorreado y el alto espesor de película por capa, así como también buenas propiedades de nivelación, fácil pintabilidad y adecuada adhesión a la superficie de base.

El objetivo principal en este estudio fue formular y elaborar pinturas antiincrustantes tixotrópicas, de adecuadas propiedades fisicomecánicas, aptas para la prevención de las incrustaciones biológicas de

estructuras sumergidas en agua de mar.

Se han considerado, con el fin de alcanzar el objetivo propuesto, las variables de formulación que se indican más abajo.

Relación resina colofonia tipo WW/caucho clorado grado 10

Para obtener ligantes con diferente velocidad de disolución en agua de mar se seleccionaron distintas relaciones resina colofonia (rosin WW)/caucho clorado (grado 10). En la Tabla XXXVII donde se indica la composición porcentual en peso de las diferentes pinturas diseñadas, puede observarse que las muestras A, B y C presentan un contenido creciente de coligante (relaciones 2/1; 1,5/1 y 1/1, en peso).

La parafina clorada 42 por ciento fue empleada en todas las muestras como plastificante, con el fin de mejorar las características de flexibilidad y adhesión de la película de pintura antiincrustante. Se utilizó una relación caucho clorado/plastificante 70/30, en peso.

Contenido de agente gelante

El aditivo reológico orgánico empleado fue el aceite de ricino hidrogenado estabilizado ("castor oil"), incorporado a la pintura en forma de gel luego de finalizado el proceso de dispersión de los pigmentos. Dicho gel fue preparado previamente activando el aditivo en xileno (15 por ciento en peso) mediante la aplicación de un esfuerzo de corte, a una temperatura de 40-45 °C, hasta alcanzar una estructura coloidal estable.

TABELA XXXVII

COMPOSICION DE LAS PINTURAS EXPERIMENTALES, g/100 g

Muestra.....	A	B	C
Oxido cuproso.....	25,8	25,8	25,8
Oxido de cinc.....	2,6	2,6	2,6
Carbonato de calcio.....	33,2	33,2	33,2
Resina colofonia (rosin WW).....	10,7	9,3	7,5
Caucho clorado (grado 10).....	5,3	6,2	7,5
Parafina clorada 42 %.....	2,3	2,8	3,3
Xileno.....	16,0	16,0	16,0
Solvesso 100.....	4,1	4,1	4,1
Relación colofonia/caucho clorado..	2/1	1,5/1	1/1
Gel de castor oil incorporado a 100 g de pintura.....	Pintura A0 Pintura A1 Pintura A2 Pintura A3 Pintura A4	Pintura B0 Pintura B1 Pintura B2 Pintura B3 Pintura B4	Pintura C0 Pintura C1 Pintura C2 Pintura C3 Pintura C4
	0,0 4,0 5,3 6,7 8,0		

La cantidad de gel seleccionada para adicionar a cada pintura, expresada en gramos por 100 gramos de pintura, fue de 4,0 (muestras A1, B1, C1), 5,3 (muestras A2, B2, C2), 6,7 (muestras A3, B3, C3) y finalmente 8,0 (muestras A4, B4 y C4) (Tabla XXXVII).

Composición de las pinturas

En todas las muestras se empleó óxido cuproso rojo. Las muestras se formularon con aproximadamente 26 por ciento de dicha sustancia, valor expresado en peso sobre la pintura. Esta concentración permite lograr una adecuada compatibilización entre comportamiento en servicio y costo del producto.

También se empleó en las formulaciones óxido de cinc (10 por ciento con respecto al óxido cuproso) y carbonato de calcio natural (33 por ciento en peso sobre la pintura). Este extendedor tiene un alto contenido porcentual de material silíceo.

Los restantes componentes de las pinturas formuladas se indican en la Tabla XXXVII ya citada.

Preparación de las muestras

La elaboración de las pinturas se realizó en escala de laboratorio, empleando un molino de bolas de porcelana con jarras de 28 litros de capacidad. La tecnología de elaboración tuvo en consideración las características operativas del molino, a fin de lograr una adecuada distribución de tamaño de partícula de los pigmentos y una controlada relación entre éstos y el ligante.

La incorporación del aditivo reológico a las pinturas, realizada luego de la dispersión de los

pigmentos en el mencionado molino de bolas, se efectuó empleando un equipo de alta velocidad y seleccionando una temperatura de trabajo comprendida entre 40 y 45°C, a fin de permitir que se desarrollaran al máximo sus características tixotrópicas.

Ensayos realizados y resultados

Comportamiento mecánico de la película de pintura

Sobre la película seca se determinó la resistencia a la abrasión empleando un aparato Taber Abraser (ASTM D 1044-78, 500 vueltas, 500 g de carga, abrasivo CS-10), la adhesión con un Elcometer Modelo 106 y la elongación con un mandril cónico (ASTM D-522-41).

Para los ensayos mencionados se emplearon chapas de acero SAE 1010 arenadas al grado A Sa 2 1/2 (SIS 05 59 00/67), con una rugosidad máxima (Rm) de 40 μm . En el ensayo de elongación se utilizaron chapas de 0,5 mm de espesor, mientras que para la determinación de la adhesión y la resistencia a la abrasión se seleccionaron chapas de 1,8 mm.

Los paneles fueron protegidos con una capa de pintura intermedia pigmentada con óxido férrico y con un vehículo a base de caucho clorado y barniz fenólico (relación 1/1 en peso, 20-25 μm de espesor de película seca). Esta pintura fue usada en el ensayo de inmersión previo a la aplicación de las muestras antiincrustantes.

Después de 24 horas de secado se aplicó la pintura tóxica experimental (25-30 μm), dejando transcurrir 24 horas antes de la iniciación de los ensayos. Tanto el pintado como dichos ensayos fueron realizados en condiciones controladas de temperatura ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) y humedad relativa ($70 \pm 5 \%$).

Los resultados obtenidos indicaron buen comportamiento de todas las muestras. Así por ejemplo, los valores de elongación con el mandril cónico estuvieron comprendidos entre 17,2 y 28,1 por ciento; los de adhesión a la pintura intermedia variaron entre 6 y 11 kg.cm^{-2} y los de resistencia a la abrasión (medida por la pérdida de peso de la película) entre 181,2 y 233,1 mg.

La pintura intermedia registró una elongación de 30,2 por ciento (mayor que los valores correspondientes a las pinturas antiincrustantes) y 14 kg.cm^{-2} de adhesión al sustrato metálico, valor éste también superior al de las pinturas tóxicas.

Velocidad de disolución del ligante

La metodología empleada para determinar la velocidad de disolución de los ligantes extraídos de las pinturas fue mencionada anteriormente (Cap. 4, punto 4.9).

Los resultados experimentales correspondientes a las determinaciones de la velocidad de disolución de los diferentes ligantes en agua de mar artificial, evaluada a través de la pérdida de peso de paneles recubiertos con una película de aproximadamente 200 μm , permitieron establecer un valor inicial elevado para los tres ligantes formulados, alcanzándose posteriormente un estado que podría definirse como estacionario, con valores del orden de 14,8; 13,6 y 12,8 $\mu\text{g.cm}^{-2}.\text{día}^{-1}$, respectivamente, para A, B y C. El ligante A, con relación 2/1, fue el que más rápidamente alcanzó el estado estacionario de disolución; luego lo hizo el B (1,5/1) y finalmente el C (1/1).

Además, la extensión del período estacionario fue mayor en el primer caso y disminuyó en los correspondientes a las otras dos relaciones.

Luego de 22 meses de inmersión, todos los ligantes presentaron una aceptable velocidad de disolución: 12,1; 10,9 y 10,0 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$, considerando el orden indicado precedentemente. La disolución de los componentes solubles de la película condujo a un incremento porcentual de las sustancias insolubles en la matriz remanente, lo que fundamenta el mencionado descenso de la velocidad de disolución a medida que transcurre el tiempo de inmersión.

Propiedades reológicas de las pinturas

Se realizaron determinaciones comparativas de las propiedades reológicas de las diferentes muestras, antes y después de la incorporación del agente gelante.

Un viscosímetro Rotovisco-Haave RV2 fue empleado para los ensayos, seleccionando el rotor NV, cabezal doble DMK 50/500 y engranaje intermedio ZG10. Se trabajó a $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

A partir de la ecuación de Casson, modificada por Asbeck,

$$\eta^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + \tau_0^{1/2} \gamma^{-1/2}$$

donde η es la viscosidad de la muestra correspondiente a un gradiente de velocidad γ , se evaluaron gráficamente la viscosidad a alta velocidad de corte η_{∞} (ordenada al origen de la recta) y el esfuerzo de corte τ_0 para que la muestra comience a fluir (pendiente de dicha recta).

Un fluido newtoniano presenta una línea recta de pendiente cero, mientras que uno trixotrópico muestra dos líneas diferentes, que se obtienen cuando la viscosidad se mide aplicando gradientes de velocidad crecientes y decrecientes.

Los dos parámetros, viscosidad a infinito gradiente de velocidad η_{∞} y el esfuerzo de corte τ_0 están relacionados con importantes propiedades de la pintura; el primero de ellos indica aproximadamente la viscosidad para aplicación con pincel, rodillo y soplete, mientras que el segundo está relacionado, entre otras cosas, con la resistencia al chorreado y el nivelado de la película.

La ecuación de Casson presenta ligeras limitaciones a muy bajas y a muy altas velocidades de corte. Sin embargo, y a pesar de ello, es frecuentemente empleada en trabajos aplicados, por la satisfactoria correlación τ vs $\dot{\gamma}$ que exhiben diversos sistemas.

Las características reológicas mencionadas, obtenidas con muestras diluidas (hasta un 3 por ciento, calculado sobre la pintura) a fin de ajustar los valores de τ_0 y η_{∞} se indican en la Tabla XXXVIII. Dichos resultados, correspondientes a la etapa de recuperación de las pinturas, es decir a valores decrecientes de $\dot{\gamma}$, fueron calculados a partir de los valores de viscosidad vs gradiente de velocidad, empleando la ecuación de Casson.

En la Fig. 38 se observa la viscosidad del ligante A en función del gradiente de velocidad, para cada uno de los niveles de agente gelante seleccionados. Curvas similares fueron obtenidas para las muestras B y C.

TABLA XXXVIII

CARACTERISTICAS REOLOGICAS DE LAS PINTURAS ESTUDIADAS

Pintura	τ_0 (dinas.cm ⁻²)	η_∞ (poise)	x_t (μm)	x_{exp} (μm)
A0	2,51	2,88	16	20-25
A1	4,84	2,87	31	55-60
A2	7,37	2,92	48	85-90
A3	9,52	2,65	63	110-120
A4	11,82	2,20	81	140-150
B0	2,53	2,86	17	20-25
B1	3,98	2,81	26	50-55
B2	7,11	2,68	47	90-95
B3	8,72	2,63	58	110-120
B4	10,07	2,41	69	130-140
C0	2,58	2,83	16	20-25
C1	5,02	2,80	32	55-60
C2	6,88	2,71	46	85-90
C3	8,51	2,58	57	115-125
C4	11,12	2,50	76	145-155

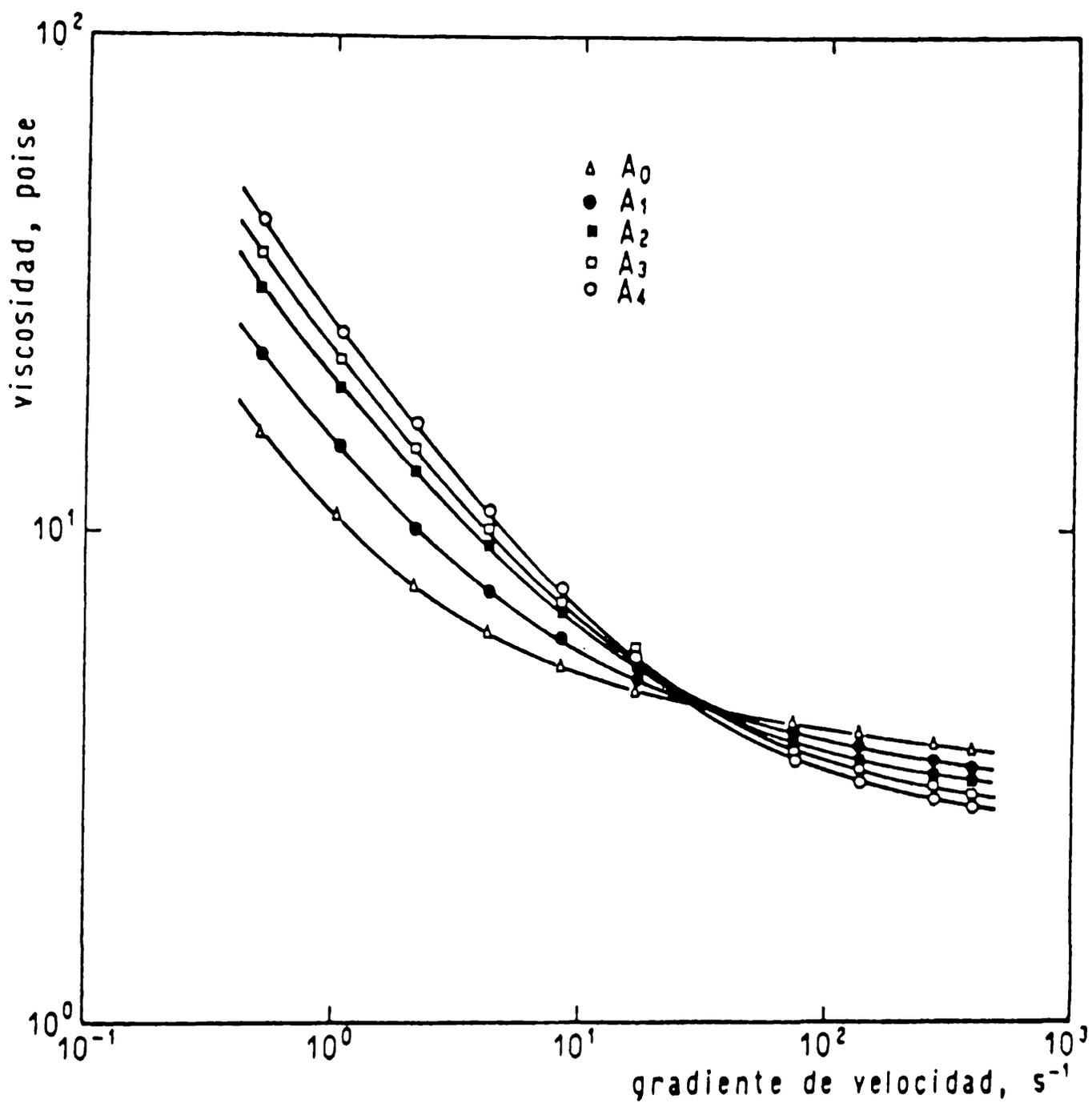


Fig.38 - Viscosidad de las muestras basadas en el ligante A (relación colofonia/caucho clorado 2/1), en función del gradiente de velocidad, para diferente contenido de castor oil

Los comparables valores de η_{∞} a velocidades crecientes y decrecientes, para cada una de las muestras, permite expresar que el proceso de dispersión de los pigmentos fue satisfactorio, lográndose agregados con reducido número de partículas discretas y adecuada estabilidad.

En lo referente a laspecto aplicación de una pintura, el valor de viscosidad, medido al gradiente de velocidad involucrado en esta etapa (aproximadamente 10^4 s^{-1}), debe oscilar entre 0,5 y 4,0 poise. Los resultados experimentales de η_{∞} para las diferentes muestras estuvieron comprendidos entre los mencionados límites (Tabla XXXVIII), lo cual asegura una adecuada pintabilidad del producto considerado.

En lo referente a los valores adecuados de τ_0 (etapa de recuperación del sistema), a fin de compatibilizar fundamentalmente los requerimientos de nivelación de la película recién aplicada y la ausencia de cortinado de la misma, están comprendidos entre 4 y 10 dinas.cm⁻². Los resultados experimentales se encuentran entre los límites mencionados, con excepción de las muestras elaboradas con mayor contenido de gel (A4, B4, C4) que excedieron sólo ligeramente el valor máximo mencionado (Tabla XXXVIII).

Además, resulta importante señalar que se observó un aumento de τ_0 con el incremento de la concentración de agente gelante. A través de la expresión $\tau_0 = \rho g x t$ (donde ρ es la densidad de la pintura y g la aceleración de la gravedad) se calculó el espesor crítico teórico de película húmeda, $x t$ (máximo valor que puede ser aplicado sin que se produzcan chorreaduras).

Se observa que un requerimiento de mayor espesor de película, con adecuada resistencia al chorreado, puede

alcanzarse incrementando el valor τ_0 de la pintura.

Con el fin de contrastar los valores teóricos de película húmeda calculados, se realizaron determinaciones experimentales de resistencia al chorreado. Estas determinaciones se llevaron a cabo aplicando la pintura con espesores crecientes sobre un sustrato vertical y evaluando visualmente el momento en que la chorreadura se hace perceptible. Los resultados de este ensayo también se incluyen en la Tabla XXXVIII.

En general, el espesor de película crítica experimental resultó sensiblemente mayor que el teórico; esta diferencia está fundamentada en el hecho de que la ecuación empleada para calcular el espesor de película teórico no tiene en consideración la evaporación del disolvente y sus consecuencias, tales como la reducción de espesor, el enfriamiento de la superficie, etc.

Los valores de τ_0 evaluados a través de la expresión de Casson con γ decrecientes, también influyen sobre el nivelado de la película.

Desde el punto de vista teórico, un mejor nivelado puede alcanzarse disminuyendo el valor τ_0 de la pintura a un valor nulo. Sin embargo en la práctica esto debe compatibilizarse con la resistencia al chorreado requerida según los espesores a aplicar.

Finalmente, cabe mencionar que todas las muestras presentaron una correcta nivelación con el espesor crítico experimental correspondiente a la película húmeda, en tiempos inferiores a los 10 minutos.

Bioactividad en ensayos de inmersión

Las experiencias se realizaron en dos embarcaciones de características operativas diferentes: un aviso (ARA Sobral) y un portaaviones (25 de Mayo). Los períodos de ensayo fueron, en ambos casos, de 15 meses de inmersión.

La pintura anticorrosiva utilizada en la carena de las citadas embarcaciones fue de tipo oleorresinoso. Sobre la misma se aplicó una capa de pintura intermedia de igual composición que la empleada en los ensayos de laboratorio, a fin de eliminar la influencia de esta variable y a su vez evaluar el comportamiento en servicio del sistema aplicado.

Tanto en el aviso como en el portaaviones los paneles abarcaron la zona comprendida entre la línea de flotación y la aleta antirrolido. Las pinturas se aplicaron sobre ambas bandas, e invirtiendo el orden.

El pintado estuvo a cargo de operadores expertos de la Base Naval Puerto Belgrano, empleándose un equipo de pulverización sin aire comprimido y obteniéndose un espesor de película seca de aproximadamente 200 μm . El número de capas de los diferentes paneles fue variable, de acuerdo con las características particulares de cada una de las muestras. El tiempo de secado entre capas y el correspondiente a la última (previo a la inmersión) fue de 24 horas.

La experiencia se realizó en paralelo en ambas naves tanto en lo relativo a la fecha de iniciación como a la de terminación, lo que facilitó la comparación final de los resultados obtenidos, quedando como única diferencia entre ambos casos lo relacionado con las características operativas de las embarcaciones. Tanto el aviso como el portaaviones tuvieron lapsos

prolongados de navegación en mar abierto.

En la observación final, realizada después de 15 meses de inmersión, el juzgamiento de la fijación de incrustaciones biológicas (que permite evaluar el grado de bioactividad o eficiencia "antifouling" de cada pintura), se efectuó empleando la escala habitual, que se consigna al pie de la Tabla XXXIX.

En el portaaviones los resultados obtenidos fueron particularmente significativos, por cuanto la totalidad de las pinturas presentaron fijación 0 (nada) ó 0-1 (muy poco), como se aprecia en la Fig. 39.

En la experiencia efectuada en el aviso las pinturas tuvieron fijación 0, 0-1 ó 1, y ninguna de las muestras excedió este último valor (Fig. 40).

Lo expuesto precedentemente significa que la totalidad de las muestras cumplió con las exigencias del ensayo (fijación 1 ó menor), siendo importante puntualizar además que en ningún caso se ha observado fijación de cirripedios u otros organismos incrustantes de tipo calcáreo. El poco "fouling" presente estuvo limitado a protozoos, diatomeas, algas y briozoos, con muy poco desarrollo en todos los casos y fijación en forma parcial sobre la superficie considerada.

El comportamiento satisfactorio considerado permite deducir que se ha logrado una adecuada lixiviación del óxido cuproso, lo que es indispensable para lograr un buen control del "fouling". Esto significa que las distintas relaciones resina colofonia/caucho clorado utilizadas han proporcionado matrices que, en el caso de estas pinturas (formuladas con 25 por ciento de tóxico), tienen todas una satisfactoria velocidad de disolución.

TABLA XXXIX

FIJACION DE "FOULING" EN LOS PANELES EXPERIMENTALES*

	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
<i>Pintura.....</i>												
<i>Portaaviones, 15 meses:</i>												
Babor.....	0-1	0-1	0	0-1	0-1	0	0	0	0	0	0	0-1
Estribor.....	0	0-1	0	0	0	0-1	0	0	0-1	0	0-1	0
<i>Aviso, 15 meses:</i>												
Babor.....	0-1	0-1	1	0-1	0-1	0-1	0	0-1	0-1	1	1	0-1
Estribor.....	0-1	1	0-1	0-1	1	0-1	0-1	1	1	0-1	1	1

* Clave de la Tabla: 0, sin fijación
 0-1, muy poco
 1, poco
 2, escaso
 3, regular
 4, abundante
 5, panel totalmente incrustado

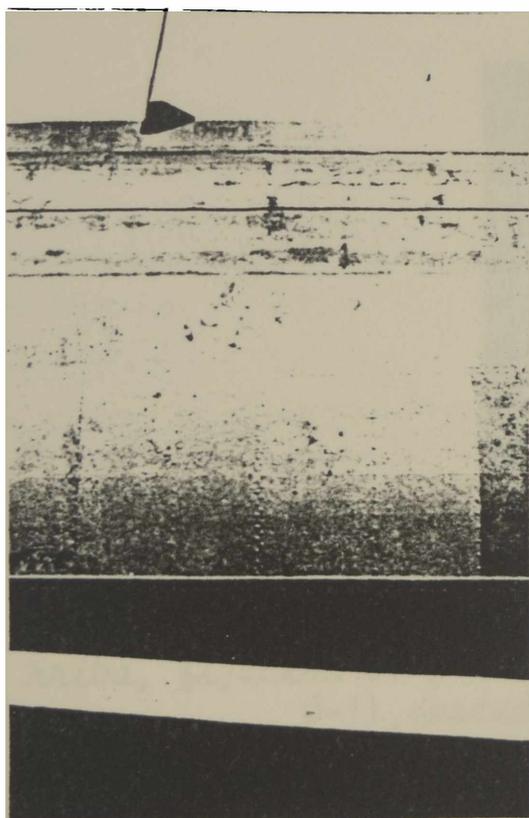
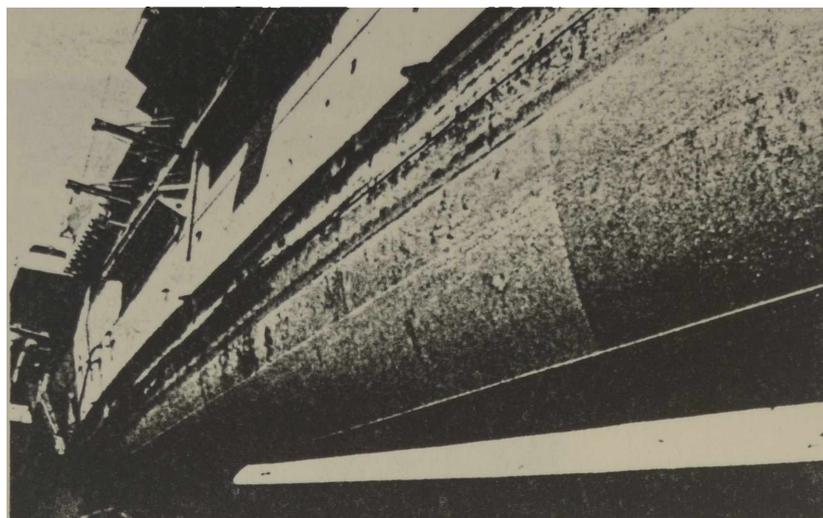


Fig. 39 - Vista panorámica del costado estribor del portaaviones (arriba) y de un panel correspondiente a la pintura A2, costado babor de la misma embarcación (abajo), fijación 0-1

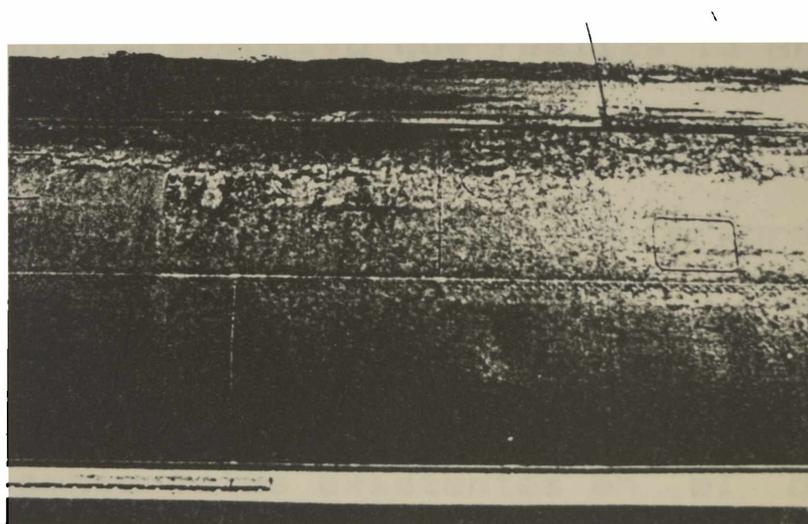
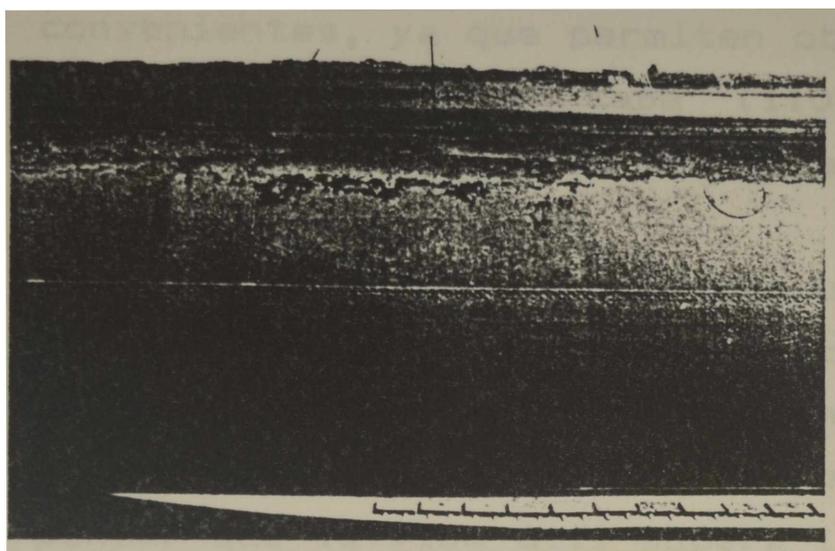


Fig.40 - Paneles correspondientes a la pintura B2 (arriba, fijación 0) y a la muestra C4 (abajo, fijación 0-1), costado babor del aviso

En cuanto al "castor oil" empleado como agente gelante en cantidades crecientes en las distintas formulaciones de cada ligante, parece no tener influencia sobre la bioactividad de las pinturas, lo que sólo podrá ser confirmado en oportunidad de realizar ensayos más prolongados. Por consiguiente, concentraciones de agente gelante de 1,0 a 1,2 por ciento serían las más convenientes, ya que permiten obtener un alto espesor de película húmeda por capa (110-150 μm) con adecuada nivelación y sin que se produzca cortinado.

Es necesario resaltar que un espesor de película de aproximadamente 200 μm es suficiente para impedir la incrustación del casco, quedando al término de las experiencias un espesor final remanente, que induce a pensar que la vida útil supera los 15 meses, lapso al cual esta investigación ha debido restringirse por las tareas de mantenimiento preventivo que realiza la Armada en las embarcaciones utilizadas.

Como complemento de todo lo expuesto anteriormente puede mencionarse que las pinturas exhibieron un tiempo de secado breve, pero compatible con el método de pulverización empleado; presentaron buena compatibilidad con las condiciones ambientales existentes en el dique de carena y, finalmente, manifestaron buena estabilidad en el envase durante un período de 12 meses.

4.11 Resinato de calcio en la elaboración del ligante

En etapas anteriores se desarrollaron pinturas de bioactividad satisfactoria para períodos de inmersión de uno a tres años. En las experiencias realizadas se estudiaron también los cambios producidos durante dichos lapsos en la composición de una película elaborada con ligantes a base de colofonia y caucho clorado grado 20 (Cap. 4, punto 4.9). Se demostró que luego de períodos de inmersión prolongados, la película no contenía ácidos resínicos libres, sino resinatos alcalinos, fundamentalmente de calcio, y que la disolución de la cubierta se producía por la lenta solubilización de los mismos. La disolución de los resinatos de cationes divalentes tiene lugar durante lo que se denomina etapa estacionaria ("steady state") de acción de la pintura antiincrustante.

En esta nueva investigación se considera la posibilidad de que la pintura alcance rápidamente dicho estado estacionario luego de la inmersión, empleándose en las formulaciones resinato de calcio en lugar de resina colofonia. De acuerdo con esta hipótesis se evitaría la primera etapa de formación de resinatos de sodio y potasio, muy solubles, con la consiguiente pérdida de tóxico y disminución de espesor de la película antiincrustante.

Esta metodología eliminaría la reacción, que tiene lugar durante la dispersión, entre el óxido cúprico (generado por dismutación del óxido cuproso) y los ácidos libres de la resina colofonia. Esta reacción disminuye la velocidad de disolución del ligante y en consecuencia el "leaching rate" del tóxico, dada la significativa influencia que en pinturas de tipo matriz soluble ejerce la velocidad de disolución del ligante

sobre la bioactividad.

Se consideraron las siguientes variables:

Relacionados con la composición

Tipo de material resinoso. El ligante se preparó con resina colofonia (rosin WW) o resinato de calcio. Las características de ambas sustancias se indican en la Tabla XL; en la Fig. 41 se muestran los espectrogramas IR de las mismas.

Relación material resinoso/caucho clorado grado 20. Con el objeto de estudiar la influencia de esta variable sobre la velocidad de disolución de la película, se establecieron tres relaciones en peso: 2/1, 1/1 y 1/2. La primera de ellas corresponde al ligante de mayor solubilidad.

Contenido de ligante. Teniendo en cuenta que el contenido de ligante influye sobre la velocidad de disolución de la película, se consideraron cuatro valores diferentes en peso, calculados sobre el total de sólidos de la pintura: 23,0; 27,4; 31,9 y 36,6 % .

Relacionados con el proceso de elaboración

Incorporación de las materias primas a la jarra del molino. El proceso de dispersión del óxido cuproso se realizó en presencia y en ausencia del material formador de película; de esta manera se buscó establecer la influencia de este último sobre las reacciones químicas que tienen lugar durante la dispersión y la consecuencia que ello tiene sobre el comportamiento antiincrustante de la pintura.

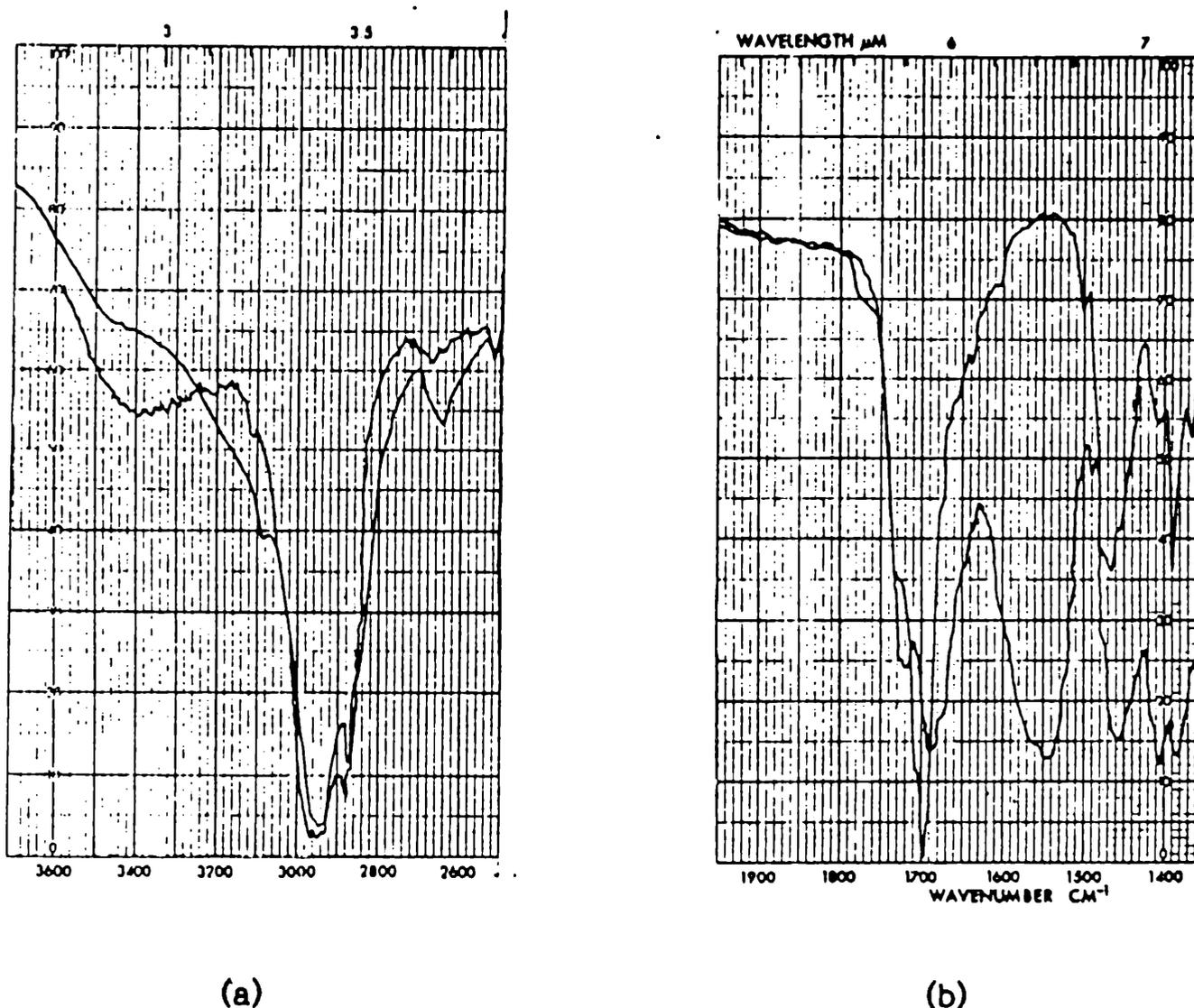


Figura 41

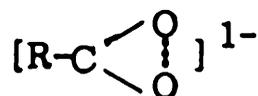
- a) En la zona de número de onda entre $2800-3200\text{ cm}^{-1}$ se observa que el resinato de calcio presentó, con respecto a la resina colofonia, un adelgazamiento del rango de absorción atribuible al menor contenido de dímeros del ácido abiético.

En el número de onda 3400 cm^{-1} apareció en la curva correspondiente al resinato de calcio el sobretono del pico presente a 1720 cm^{-1} .

- b) En el número de onda 1695 cm^{-1} , el resinato de calcio exhibió una menor absorción que la resina colofonia, ya que incluye en su composición un contenido más bajo de grupos carbonilo provenientes de la función ácida.

En el número de onda 1720 cm^{-1} , sólo el resinato de calcio mostró un pico de absorción debido al grupo carbonilo del éster.

En el número de onda 1540 cm^{-1} , se percibió sólo para el resinato de calcio un pico de absorción correspondiente al estiramiento del grupo



característico de las sales.

Tiempo de dispersión del óxido cuproso. Para establecer el efecto de esta variable, el tóxico fundamental empleado en las formulaciones (óxido cuproso comercial, cuyas características se definen en la Tabla XLI) fue dispersado durante lapsos de 3 ó 5 horas. El incremento del tiempo de dispersión favorece la dismutación del óxido cuproso (Cap. 4, punto 4.1) con formación de ion cúprico y cobre metálico; el resinato cúprico formado disminuye la velocidad de disolución del ligante y, en consecuencia, la concentración de cobre activo en la interfase película de pintura/agua de mar (Cap.4, punto 4.2). El tiempo de dispersión tiene además influencia sobre la eficiencia del proceso, asociado a otras variables tales como la carga de bolas, carga de pintura, velocidad de rotación de la jarra, viscosidad del vehículo, etc.

Parte experimental

Preparación de las muestras

La composición porcentual de las pinturas elaboradas se indica en la Tabla XLII. Las muestras se prepararon en un molino de bolas de 3,3 litros de capacidad, cuyas condiciones operativas fueron descriptas anteriormente.

Una primera serie de muestras (pinturas 1A a 16A) se preparó disolviendo el resinato de calcio en la mezcla solvente, e incorporando luego gradualmente el caucho clorado y el plastificante (parafina clorada 42 %), con agitación.

Con el vehículo citado se cargaron las jarras del molino, y se procedió a incorporar luego el óxido de cinc y el carbonato de calcio. Se dispersaron dichos componentes durante 19 ó 21 horas según el caso; se

TABLA XL.- Características de los materiales resinosos

Propiedad	Resina colofonia (rosin WW)	Resinato de calcio
Densidad a 20°C (g.ml ⁻¹)	1,08	1,13
Punto de fusión (°C)	130	137
Indice de acidez (mg KOH/g) ...	147	35

TABLA XLI.- Composición del óxido cuproso comercial

Densidad (g.ml ⁻¹)	6,10
Indice de refracción	2,70
Absorción de aceite (%)	8,20
Tamaño medio de partículas (µm)	5,4
Contenido de Cu ¹⁺ (como Cu ₂ O, %)	99,84
Contenido de Cu ⁰ (%)	0,03
Contenido de Cu ²⁺ (como CuO, %)	0,04

TABLA XLII.- COMPOSICION DE LAS MUESTRAS (g/100 g)*

Pintura **	1 A	2 A	3 A	4 A
Oxido cuproso	36,1	34,0	31,9	29,6
Oxido de cinc	3,6	3,4	3,2	3,0
Carbonato de calcio ***	36,1	34,0	31,8	29,6
Aditivos	1,2	1,2	1,2	1,2
Resinato de calcio	23,0	27,4	31,9	36,6
Caucho clorado grado 20	—	—	—	—
Parafina clorada 42 %	—	—	—	—

Pintura **	5 A	6 A	7 A	8 A	9 A	10 A
Oxido cuproso	36,1	36,1	36,1	34,0	34,0	34,0
Oxido de cinc	3,6	3,6	3,6	3,4	3,4	3,4
Carbonato de calcio ***	36,1	36,1	36,1	34,0	34,0	34,0
Aditivos	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Resinato de calcio	9,5	13,4	6,0	11,3	16,0	7,1
Caucho clorado grado 20	9,5	6,7	12,0	11,3	8,0	14,2
Parafina clorada 42 %	4,0	2,9	5,0	4,8	3,4	6,1

Pintura **	11 A	12 A	13 A	14 A	15 A	16 A
Oxido cuproso	31,9	31,9	31,9	29,6	29,6	29,6
Oxido de cinc	3,2	3,2	3,2	3,0	3,0	3,0
Carbonato de calcio ***	31,8	31,8	31,8	29,6	29,6	29,6
Aditivos	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Resinato de calcio	13,1	18,6	8,3	15,1	21,4	9,5
Caucho clorado grado 20	13,1	9,3	16,6	15,1	10,7	19,0
Parafina clorada 42 %	5,7	4,0	7,0	6,4	4,5	8,1

* Mezcla solvente: Solvesso 100/xileno, relación 4/1 en peso; viscosidad del vehículo al ser incorporado al molino, 8 poise; viscosidad final ajustada a 2,5 poise.

** La serie A, incluida en esta Tabla, está formulada con resinato de calcio (muestras 1A a 16A); en la serie B se reemplazó el resinato de calcio por resina colofonia (muestras 5B a 16B), manteniendo inalterados los restantes componentes de la formulación.

*** Carbonato de calcio natural: 46,8 % de CaO (corresponde a 83,57 % de CaCO₃).

incorporó luego el óxido cuproso y se continuó el proceso hasta completar, en todos los casos, un lapso de 24 horas (5 ó 3 horas de dispersión del tóxico, respectivamente).

Con el mismo vehículo se preparó una segunda serie de muestras (pinturas 5B a 16B), cuya única diferencia de composición con respecto a las anteriores radica en el reemplazo del resinato de calcio por resina colofonia.

En el caso de la primera serie (pinturas 1A a 16A) se prepararon réplicas, pero incorporando el resinato de calcio luego de completada la dispersión de los pigmentos, incluido el óxido cuproso. Para la segunda serie (pinturas 5B a 16B) se procedió de la misma manera, agregando el material resinoso (colofonia) al final del proceso. Finalmente se procedió al ajuste de la viscosidad.

Determinación de ácidos resínicos

Se evaluó el contenido porcentual de ácidos resínicos libres en ambos materiales resinosos, tanto en los ligantes recién elaborados como en aquéllos extraídos de las pinturas, según el método descrito en Cap. 4, punto 4.9. De esta manera se buscó establecer la evolución de las reacciones de neutralización que tienen lugar durante la dispersión de los pigmentos.

El contenido de ácidos resínicos libres, expresado como por ciento en peso de ácido abiético sobre sólidos del ligante, fue calculado a partir de los respectivos índices de acidez (ASTM D 1639-76).

Bioactividad en el medio natural (agua de mar)

La bioactividad de las pinturas se evaluó mediante una experiencia que se llevó a cabo durante 26 meses de inmersión en balsa. Cada muestra se preparó y ensayó por duplicado.

Resultados

Acidez libre de los ligantes

En la Tabla XLIII se incluyen los valores de acidez libre de los ligantes experimentales; los resultados están expresados como contenido de ácido abético (por ciento en peso). Se ha registrado, para cada muestra, el valor inicial y luego de 3 y 5 horas de dispersión del óxido cuproso ya sea en presencia o en ausencia del material resinoso (resinato de calcio o resina colofonia).

Los ligantes a base de resinato de calcio, luego de finalizada su preparación (disolución de dicho compuesto en la mezcla solvente y posterior incorporación del plastificante), presentaron un contenido de ácido abiético de 7,6, 10,9 y 4,8 % en peso (relación resinato de calcio/caucho clorado 1/1, 2/1 y 1/2, respectivamente). Dichos resultados son los esperados si se considera que el resinato de calcio tiene un contenido de 18,6 % de ácido abiético.

Cuando se dispersó el óxido cuproso (3 y 5 h) en presencia de resinato de calcio (muestras 1A a 4A) los valores oscilaron entre 14,0 y 14,7 % para el proceso de menor duración y entre 11,2 y 12,2 % cuando éste se extendió a 5 horas. Con los ligantes a base de resinato de calcio y caucho clorado, se registraron los siguientes valores: 6,6 y 6,3 % en la muestra 5A

**TABLA XLIII.- CONTENIDO DE ACIDO ABIETICO, % EN PESO
SOBRE LOS LIGANTES EXPERIMENTALES**

Pintura	Dispersión del Cu ₂ O en presencia del material resinoso			Dispersión del Cu ₂ O en ausencia del material resinoso		
	Inicial	3 h	5 h	Inicial	3 h	5 h
1A	18,6	14,7	12,2	18,6	18,4	18,6
2A	18,6	14,5	11,9	18,6	18,8	18,3
3A	18,6	14,3	11,6	18,6	18,5	18,1
4A	18,6	14,0	11,2	18,6	18,4	18,3
5A	7,6	6,6	6,3	7,6	7,3	7,2
6A	10,9	9,2	8,4	10,9	10,8	10,5
7A	4,8	4,4	4,3	4,8	4,8	4,7
8A	7,6	6,5	5,9	7,6	7,5	7,5
9A	10,9	9,1	8,2	10,9	10,9	10,7
10A	4,8	4,3	4,2	4,8	4,8	4,8
11A	7,6	6,4	5,9	7,6	7,7	7,6
12A	10,9	8,9	8,1	10,9	10,8	10,8
13A	4,8	4,2	4,1	4,8	4,5	4,7
14A	7,6	6,3	5,8	7,6	7,5	7,7
15A	10,9	8,8	7,4	10,9	10,9	10,7
16A	4,8	4,2	4,0	4,8	4,8	4,6
5B	34,2	16,8	9,0	34,2	34,5	34,0
6B	48,4	23,0	11,9	48,4	48,2	48,6
7B	21,5	11,0	6,2	21,5	21,7	21,3
8B	34,2	16,4	8,4	34,2	34,1	34,4
9B	48,4	22,8	11,6	48,4	48,2	48,4
10B	21,5	10,9	6,0	21,5	21,7	21,3
11B	34,2	16,4	8,5	34,2	34,0	34,2
12B	48,4	22,4	11,5	48,4	48,3	48,1
13B	21,5	10,8	5,8	21,5	21,7	21,2
14B	34,2	16,1	8,4	34,2	34,2	34,5
15B	48,4	22,1	10,5	48,4	48,3	48,4
16B	21,5	10,6	5,8	21,5	21,5	21,6

Muestras 1A a 16A, a base de resinato de calcio
Muestras 5B a 16B, a base de resina colofonia

(relación resinato de calcio/caucho clorado 1/1), 9,2 y 8,4 % en la muestra 6A (relación 2/1) y 4,4 y 4,3 % en la muestra 7A (relación 1/2), los que en cada uno de los casos citados corresponden respectivamente a 3 y 5 horas de dispersión del tóxico. Algo similar ocurrió con las restantes muestras de la serie.

Cuando el óxido cuproso se dispersó en ausencia de material resinoso se constató que tanto en el caso de las muestras formuladas exclusivamente con resinato de calcio (1A a 4A) como cuando se emplearon los ligantes con caucho clorado en su composición no hubo prácticamente modificación de la acidez libre.

Cuando se trabajó con ligantes a base de resina colofonia/caucho clorado (relaciones 1/1, 2/1 y 1/2) se observó, inmediatamente después de preparados, una acidez libre alta (respectivamente 34,2, 48,4 y 21,5 % de ácido abiético). La determinación de la acidez libre en una muestra de la resina colofonia tipo WW empleada en este trabajo, permitió establecer un contenido de 17 % de material no saponificable.

En las determinaciones realizadas sobre los ligantes extraídos de las pinturas, luego de 3 y 5 horas de dispersión del óxido cuproso en presencia de la resina colofonia, se observó una muy significativa reducción de la acidez libre. En el caso de las muestras 5B a 7B se obtuvieron respectivamente los siguientes valores expresados como ácido abiético: 16,8, 23,0 y 11,0 % luego de 3 horas y 9,0, 11,9 y 6,2 % luego de 5 horas. Variaciones similares se determinaron en el caso de las muestras restantes de esta serie (8B a 16B).

También en este caso, cuando el óxido cuproso se dispersó en ausencia del material resinoso, no se

observó una sensible disminución de la acidez libre de los ligantes extraídos de las pinturas.

Bioactividad de las pinturas antiincrustantes

Los valores de fijación de "fouling" en los paneles de la balsa experimental luego de 11 y 26 meses de inmersión se presentan en las Tablas XLIV y XLV. La clave para la interpretación de las mismas se incluye al pie de la primera de las tablas citadas. El valor 0 del panel sin fijación corresponde a 100 % de eficiencia; 0-1 a 90 % y 1 a 80 % . Este último se considera como límite de aceptación para una pintura antiincrustante, descartándose las muestras que presentan una mayor incrustación.

Los valores de fijación correspondientes a 26 meses se trataron estadísticamente con un diseño factorial del tipo $2 \times 2 \times 2 \times 3 \times 4$ (96 muestras); cada muestra incluyó réplicas [96].

Los resultados del análisis estadístico, tanto en lo relativo al análisis simultáneo de todos los efectos como en el análisis por separado según el material resinoso, se presentan globalmente en la Tabla XLVI. A través del mismo se intenta confirmar las hipótesis planteadas en la introducción, es decir se busca verificar si el empleo de resinato de calcio prolonga la vida útil de las pinturas, como consecuencia de la reducción registrada en las reacciones pigmento-ligante durante el proceso de elaboración.

Se observó una significativa influencia (prueba de Fisher positiva) de los efectos principales tipo material resinoso, relación material resinoso/caucho clorado, contenido de ligante, orden de incorporación de

TABLA XLIV.- FIJACION DE FOULING, MUESTRAS ELABORADAS CON RESINATO DE CALCIO *

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	9A	10A	11A	12A	13A	14A	15A	16A
Dispersión del Cu ₂ O en presencia de resinato de calcio																
3 h de dispersión:																
11 meses de inmersión...	2	0-1	0	0	2	1	3	0	0	2	0	0	1-2	0	0	2-3
26 meses de inmersión...	2-3	0-1	0-1	0	3	1-2	3-4	0-1	0	3	0-1	0	3	0-1	0	3-4
5 h de dispersión:																
11 meses de inmersión...	1-2	0-1	0	0	2	1-2	3	0-1	0	2-3	0	0	2-3	0	0	2
26 meses de inmersión...	2-3	1	1	0	2-3	2	3-4	1	0	3	0-1	0	3-4	0-1	0	3
Dispersión del Cu ₂ O en ausencia de resinato de calcio:																
3 h de dispersión:																
11 meses de inmersión...	1-2	0-1	0	0	1-2	1	2-3	0	0	2-3	0	0	2	0	0	2
26 meses de inmersión...	3	1	0-1	0	2	2	3	0-1	0	4	0-1	0	3	0-1	0	3
5 h de dispersión:																
11 meses de inmersión...	2	0	0	0	2	1	2-3	0-1	0	2-3	0	0	2-3	0	0	3
26 meses de inmersión...	3	0-1	0-1	0	2-3	2	3	1	0	3	1	0	3	1	0	3-4

* Clave de la Tabla: 0, panel sin fijación; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4 abundante; 5, panel totalmente incrustado (los valores consignados corresponden al promedio de las observaciones realizadas sobre dos paneles, frente y dorso).

TABLA XLV.- FIJACION DE FOULING, MUESTRAS ELABORADAS CON RESINA COLOFONIA *

	5B	6B	7B	8B	9B	10B	11B	12B	13B	14B	15B	16B
Dispersión del Cu ₂ O en presencia de resina colofonia:												
3 h de dispersión:												
11 meses de inmersión	1-2	0-1	3-4	0-1	0	1-2	0-1	0	1-2	0	0-1	3
26 meses de inmersión	3	1-2	4	1	0	3	1	0	2-3	0	1	3-4
5 h de dispersión:												
11 meses de inmersión	4-5	3	5	2-3	1-2	5	2	1-2	4-5	2	0-1	3-4
26 meses de inmersión	5	3-4	5	3-4	2-3	5	3-4	2-3	5	3	1-2	5
Dispersión del Cu ₂ O en ausencia de resina colofonia:												
3 h de dispersión:												
11 meses de inmersión	2	0-1	2-3	0	0	1-2	0	0	2	0	0	1-2
26 meses de inmersión	2-3	1-2	3	0	0	2-3	0-1	0-1	2	0-1	0	2
5 h de dispersión:												
11 meses de inmersión	2-3	0-1	2-3	0	0	0-1	0	0	1-2	0	0	1
26 meses de inmersión	3	2	3	0-1	0	1-2	0-1	0	2-3	0-1	0-1	2

*Clave de la Tabla: similar a la Tabla V.

TABLA XLVI.- ANALISIS ESTADISTICO

1. Análisis simultáneo de todos los efectos

Naturaleza del efecto	Tipo de efecto	Influencia sobre la bioactividad
Variables de composición	Tipo de material resinoso	significativa
	Relación material resinoso/caucho clorado	significativa
	Contenido de ligante	significativa
Variables de elaboración	Orden de incorporación del material resinoso	significativa
	Tiempo de dispersión	significativa

2. Análisis por separado según el tipo de material resinoso

Naturaleza del efecto	Tipo de efecto	Influencia sobre la bioactividad
2.1 Resinato de calcio		
Variables de composición	Relación resinato de calcio/caucho clorado	significativa
	Contenido de ligante	significativa
Variables de elaboración	Orden de incorporación del resinato de calcio	no significativa
	Tiempo de dispersión	no significativa
2.2 Resina colofonia		
Variables de composición	Relación resina colofonia/caucho clorado	significativa
	Contenido de ligante	significativa
Variables de elaboración	Orden de incorporación de la resina colofonia	significativa
	Tiempo de dispersión	significativa

algunos componentes (material resinoso y óxido cuproso) y tiempo de dispersión del tóxico sobre la bioactividad.

Analizando los valores medios resultantes del tratamiento estadístico se deduce que las pinturas antiincrustantes de mayor eficiencia, luego de 26 meses de inmersión, fueron las elaboradas con resinato de calcio, con contenidos de ligante de 27,4, 31,9 ó 36,6 % (eficiencia similar), con una relación material resinoso/caucho clorado 2/1 en peso, y preparadas dispersando el tóxico durante 3 horas en ausencia de resinato de calcio.

El hecho que el tratamiento estadístico indicara que las pinturas más eficientes fueron las que incluían resinato de calcio en su composición con dispersión del tóxico durante 3 horas en ausencia de dicho compuesto, no resultó concordante con la poco significativa reducción observada en los valores de acidez libre (índice de un mínimo avance de las reacciones de neutralización) cuando el tóxico se dispersó durante 3 y 5 horas en presencia del resinato de calcio. Por ello se efectuó un análisis estadístico empleando un diseño factorial por separado según el tipo de material resinoso.

Esta segunda etapa del análisis permitió establecer, para las muestras que incluyeron resinato de calcio en su composición (1A a 16A), que las variables vinculadas a la tecnología de elaboración (orden de incorporación de dicho material y tiempo de dispersión no presentaron ascendencia significativa sobre la bioactividad (prueba de Fisher negativa) y que en cambio las variables de composición (contenido de ligante y relación resinato de calcio/caucho clorado) influyeron en forma manifiesta sobre las propiedades biocidas.

Para las muestras a base de resinato de calcio los mejores resultados después de 26 meses de inmersión (ensayo en balsa en el área elegida para este estudio) correspondieron a valores de contenido de ligante de 27,4, 31,9 ó 36,6 % (similar eficiencia) y a la relación resinato de calcio/caucho clorado 2/1 (muestras 9A, 12A y 15A).

En lo referente a las formulaciones con ligante a base resina colofonia/caucho clorado, el análisis estadístico permitió deducir que tanto los efectos vinculados a la elaboración como a la composición tienen una relación muy estrecha con la eficiencia tóxica observada en la balsa experimental.

Las muestras de mayor eficiencia, luego de 26 meses de inmersión, fueron las elaboradas con cualquiera de los tres niveles más altos de ligante considerados, y con la relación resina colofonia/caucho clorado 2/1. Cabe mencionar que con respecto a estas variables de formulación, la conclusión es similar a la obtenida en el caso de las muestras con resinato de calcio en el caso del análisis por separado del efecto del tipo de material resinoso y también cuando se analizaron todos los efectos simultáneamente.

Con respecto a las variables relacionadas con la tecnología de elaboración el mejor medio para la dispersión es aquél que no incluye la resina colofonia (no se observaron diferencias significativas en el caso del resinato de calcio), conjuntamente con el menor tiempo de dispersión del óxido cuproso (3 horas). Lo expuesto concuerda con lo establecido a través del análisis factorial que incluyó la totalidad de los efectos estudiados.

Consideraciones generales

- Los resultados del análisis factorial por separado de las muestras basadas en resinato de calcio, al indicar que los efectos vinculados con la tecnología de elaboración no influyeron significativamente sobre la bioactividad, resultan congruentes con la poca significativa modificación del valor de acidez libre del ligante registrada cuando el óxido cuproso fue dispersado durante 3 ó 5 horas en ausencia o presencia de resinato de calcio. Esto confirma una de las hipótesis planteadas e indica que al no producirse reacciones pigmento-ligante no se modifica la composición y la bioactividad prevista por el formulador.

- En el caso de las muestras a base de resina colofonia, los resultados del análisis factorial por separado concuerdan con lo esperado como consecuencia de las determinaciones de acidez libre en las diferentes etapas del proceso. Cuando la dispersión del óxido cuproso se efectuó en presencia de resina colofonia se observó una significativa disminución de la acidez libre del ligante (hecho que se acentuó en las muestras con mayor tiempo de dispersión), lo que señala una importante formación de resinatos metálicos (incluyendo resinato cúprico), de muy baja velocidad de disolución en el agua de mar; se modifica así la composición de las muestras y en consecuencia su efectividad.

En cambio, para las mismas formulaciones a base de resina colofonia pero donde la dispersión del óxido cuproso se desarrolló en ausencia de dicha resina soluble, los valores de acidez libre no presentaron una reducción tan significativa como la registrada en el caso anterior y en consecuencia la bioactividad no se

vio sensiblemente afectada.

- El empleo de resinato de calcio (3 ó 5 horas de dispersión del óxido cuproso, en presencia o ausencia de dicho material resinoso) en reemplazo de la resina colofonia (3 horas de dispersión del tóxico, en ausencia de la resina) condujo a pinturas de similar eficacia. Sin embargo, la utilización del resinato de calcio simplificó notablemente la tecnología de elaboración de las pinturas, ya que no requirió un control exhaustivo del tiempo de dispersión del óxido cuproso ni tampoco la solubilización por separado de la resina en la mezcla solvente y su posterior incorporación a la composición luego de finalizada la dispersión de los pigmentos.

4.12 Pinturas vinílicas tipo alto espesor basadas en resina colofonia y resinato de calcio

Los copolímeros vinílicos producen películas que se caracterizan por una buena resistencia al agua y a los agentes químicos y físicos; esto les permite soportar en forma satisfactoria las condiciones de extrema exigencia a las que están sometidas, por ejemplo, en la carena de barcos (acción del agua de mar, erosión y/o abrasión en la proa y fondo, efecto de contaminantes disueltos o en suspensión en el agua de los puertos, etc.).

En general, las pinturas basadas en resinas vinílicas tienen un alto contenido de solventes, razón por la que los productos convencionales proporcionan tan sólo 20–25 μm de espesor de película por mano. La aplicación de varias capas, para alcanzar en el caso de las pinturas antiincrustantes una mayor vida útil, no resulta una solución económica. Es por este motivo que se desarrollaron copolímeros vinílicos de bajo peso molecular y alta solubilidad con los que es posible formular pinturas de alto espesor de película seca [97].

Uno de los problemas más serios que poseen estas pinturas no convertibles (secan por evaporación), fundamentalmente en el caso de los productos tipo alto espesor, es la retención de solvente en la película aplicada. Esta retención es una causa importante para la generación de ampollas y también para la reducción de la resistencia del "film" [98].

El objetivo fue desarrollar pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble, vinílicas, de alto espesor, aptas para la protección de estructuras sumergidas en agua de mar durante largos períodos de

inmersión. La composición de las pinturas experimentales se indica en la Tabla XLVII. Las variables estudiadas se consideran a continuación.

Composición del ligante

Las pinturas antiincrustantes formuladas son, como ya se indicó anteriormente, de tipo matriz soluble. La disolución del ligante en agua de mar se logró mediante el empleo de resina colofonia tipo WW (gum rosin) o bien utilizando resinato de calcio.

El control de la velocidad de disolución se realizó mediante el empleo de resina vinílica VYHD (86 % de cloruro de vinilo y 14 % de acetato de vinilo, en peso), adecuadamente plastificada.

Se utilizó en todos los casos la relación resina soluble/resina vinílica 1/1, en peso.

Contenido de pigmento

Las pinturas antiincrustantes normalmente están formuladas con una concentración de pigmento en volumen (FVC) próximo o ligeramente superior a la concentración crítica de pigmento (CFVC), es decir la condición en la que el ligante satisface exactamente la demanda del pigmento ocupando todos los espacios intersticiales, a fin de disponer de un alto contenido de pigmento pero sin afectar sensiblemente las características de la película.

En este caso, dos valores de PVC fueron considerados: 40 % (muestras 1 a 4) y 45 % (muestras 5 a 8).

TABLA XLVII
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCURSTANTIS* (% en peso)

Pintura	1	2	3	4	5	6	7	8
Oxido cuproso rojo	37,0	22,0	37,0	22,0	39,3	27,8	39,3	27,8
Fluoruro de trifenil estaño	--	8,8	--	8,8	--	5,9	--	5,9
Sulfato de bario	14,0	8,1	14,0	8,1	8,3	4,8	8,3	4,8
Resina colofonia	7,5	9,0	--	--	5,5	6,3	--	--
Resinato de calcio	--	--	7,5	9,0	--	--	5,5	6,3
Resina vinílica VYHD	7,5	9,0	7,5	9,0	5,5	6,3	5,5	6,3
Parafina clorada 42 %	1,8	2,2	1,8	2,2	1,4	1,5	1,4	1,5
Aditivos	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Acetato de cellosolve	19,3	24,4	19,3	24,4	23,8	28,3	23,8	28,3
Metil isobutil cetona	3,2	4,1	3,2	4,1	4,0	4,7	4,0	4,7
Xileno	9,5	12,2	9,5	12,2	12,0	14,2	12,0	14,2
PVC, %	40	40	40	40	45	45	45	45
Sólidos en volumen, %	40	39	40	39	30	30	30	30

* Nota: Una serie de pinturas fue preparada con la incorporación de 2,0 % en peso de castor oil sobre el total de pintura y otra con 2,5 %.

Tipo de tóxico

El óxido cuproso rojo (Cu_2O) y el fluoruro de trifenil estaño (TFTF) fueron empleados como tóxicos fundamentales.

El óxido cuproso solo se incluyó en las formulaciones 1, 3, 5 y 7 mientras que la mezcla óxido cuproso/TFTF se seleccionó para las muestras 2, 4, 6 y 8.

Contenido de agente gelante

Se empleó como aditivo reológico aceite de ricino hidrogenado estabilizado ("castor oil"). Las pinturas se formularon con un contenido de 2,0 y 2,5 % en peso de agente tixotrópico sobre el total de la pintura.

Preparación de las muestras

Se realizó en escala de laboratorio empleando un molino de bolas con jarras de porcelana de 3,3 litros de capacidad total. Las condiciones operativas del mismo fueron especialmente consideradas a fin de obtener una eficiente dispersión de los pigmentos.

El aditivo reológico se incorporó a la pintura en forma de gel luego de finalizado el proceso de dispersión de los pigmentos. Dicho gel fue elaborado activando el aditivo (15 % en peso) en una mezcla compuesta por xileno/acetato de cellosolve en relación 2/1 en peso. La preparación del gel se realizó aplicando un esfuerzo de corte, y trabajando a una temperatura de 40-45 °C hasta alcanzar una estructura coloidal estable. Para mantener la temperatura en el rango de valores mencionado se empleó una cuba de doble pared, por cuyo

interior se hizo circular agua termostatzada.

Ensayos realizados

Retención de solvente

Las cetonas son los solventes más apropiados para las resinas vinílicas dado que proporcionan soluciones con alto contenido de sólidos y viscosidad adecuada. Estas soluciones toleran importantes cantidades de diluyente y presentan buena estabilidad en el envase, motivo por el cual se emplean habitualmente mezclas de cetonas e hidrocarburos aromáticos [99].

Sin embargo, la retención de solvente, dada la baja difusión de ésteres hacia la superficie externa, es importante en las películas de alto espesor; obviamente cuanto mayor es el espesor más dificultoso resulta lograr la evaporación completa del mismo. Normalmente la resina retiene el solvente en el cual se solubiliza mientras que el diluyente tiende a escapar del interior de la película más rápidamente [80, 98].

Con el objetivo de seleccionar la mezcla solvente, para obtener baja retención en la película aplicada, se pintaron chapas de 20 x 20 cm, previamente arenadas (rugosidad máxima R_m de 35 μm) alcanzándose un espesor de película seca de 150 \pm 10 μm ; se dejaron secar en ambiente de laboratorio en condiciones controladas de temperatura (20°C) y se registró la disminución de peso de los distintos paneles a través del tiempo (48 h, lapso éste que se dejó transcurrir para el secado de las pinturas antes de la inmersión). Para cada una de las muestras, la retención de solvente fue determinada por triplicado.

Las diferentes mezclas solvente estudiadas (composición expresada en por ciento en peso) fueron las siguientes:

Mezcla solvente	A	B	C
Acetato de cellosolve	40	50	60
Metil isobutil cetona	30	20	10
Xileno	30	30	30

Comportamiento reológico

La reología permite acceder al conocimiento de diferentes propiedades de una pintura, ya sea con el objetivo de alcanzar determinadas características en productos en desarrollo o bien en aquéllos cuya eficacia es conocida pero que deben ser optimizados en función de las diferentes variables involucradas en la aplicación (método empleado, temperatura ambiente, espesor de película, etc.).

En este caso con el objeto de ajustar el contenido de solvente para lograr una buena aplicación con soplete tipo "airless spray", las pinturas fueron estudiadas empleando un viscosímetro Haake RV2 y un programador PG 142, con diferentes sistemas de medida; se trabajó a una temperatura de $20 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Determinación del poder bioacida en ensayos en balsa

A fin de evaluar el comportamiento tóxico de las pinturas en el medio natural se efectuó un ensayo de 30 meses de inmersión en balsa.

Los productos antiincrustantes se aplicaron con soplete tipo "airless spray" ($100 \pm 10 \mu\text{m}$).

Discusión de resultados

Retención de solvente

Los resultados obtenidos indican una mayor retención de solvente en las muestras 1 a 4, con respecto a las pinturas 5 a 8. Esto es atribuible al mayor contenido porcentual de ligante que presentan las primeras (menor permeabilidad de la película) [100]. No se observó una significativa diferencia entre los valores correspondientes a las muestras elaboradas con igual contenido de pigmento en volumen, teniendo en cuenta el contenido de solvente inicial en cada formulación.

En todos los casos, en las primeras horas del proceso de secado se produjo una importante pérdida de solvente, la cual fue cuantitativamente más significativa en el caso de la mezcla C, seguida luego por la B y finalmente la A. En las siguientes determinaciones se observó una gradual disminución de la velocidad de eliminación de solvente.

Los valores obtenidos luego de 48 h de secado corroboraron las tendencias evidenciadas en los registros previos: la mezcla solvente que quedó retenida en menor grado fue la C alcanzando para todas las muestras un valor medio de 4,5 % , seguida de las mezclas A y B con valores promedio de 6,7 y 5,6 % , respectivamente (Fig. 42). En consecuencia se seleccionó la mezcla solvente C para la preparación de las pinturas experimentales.

Estos resultados están fundamentados en el hecho de

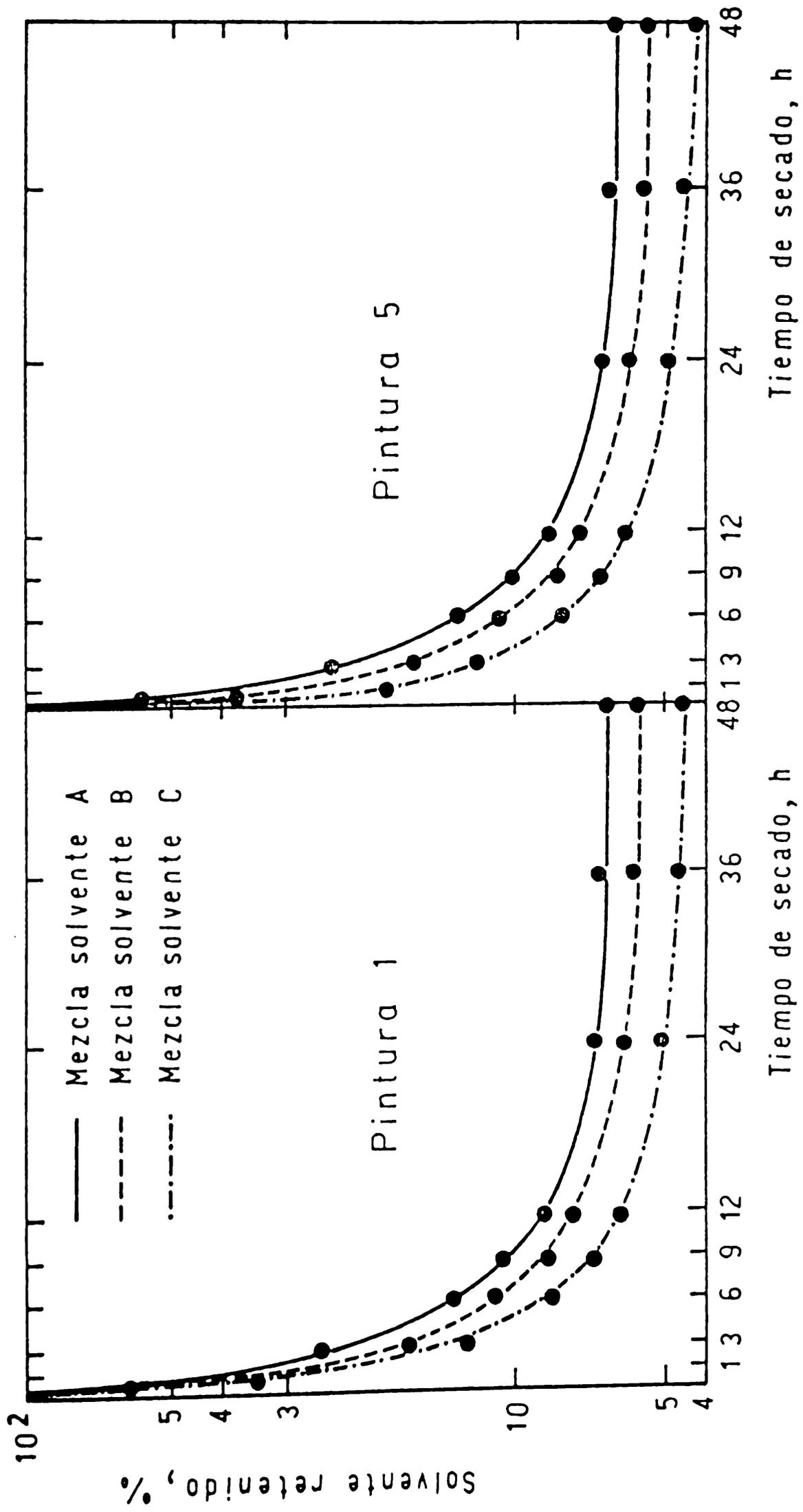


Figura 42
 Cantidad de solvente retenido en la película de dos pinturas experimentales
 en función del tiempo de secado.

que los solventes son liberados de una película de pintura de una manera que no está relacionada con el punto de ebullición o con la velocidad de evaporación. Contrariamente a lo que podría esperarse por su velocidad de evaporación, el acetato de cellosolve es el que menos queda retenido en una composición vinílica: los ésteres, en general, se eliminan por evaporación más fácilmente que las cetonas. Los ésteres tienen menos olor y toxicidad que las cetonas pero necesariamente, debido a su baja capacidad disolvente, deben ser usados con cetonas si se desea obtener soluciones con alto contenido de sólidos [98].

Ensayos reológicos

Los ensayos para evaluar la viscosidad de las muestras correspondiente a altas velocidades de corte (entre 5000 y 10000 s^{-1} , según la muestra considerada) permitieron ajustar el contenido de solvente hasta alcanzar valores entre 2,0 y 2,5 poises. Estos valores, a las velocidades de corte involucrados en la aplicación de las pinturas, aseguraron una correcta pintabilidad [101].

A las altas velocidades de corte consideradas en esta experiencia, el comportamiento de las muestras fue de características newtonianas dado que la acción del aditivo se hizo despreciable, Fig. 43; por este motivo, el contenido de agente reológico no influyó en la selección de la cantidad de solvente para lograr una adecuada aplicación.

En un ensayo tecnológico realizado posteriormente, y con el contenido de mezcla solvente seleccionado mediante este ensayo e indicado en la Tabla XLVII, se observó una satisfactoria nivelación de la película y

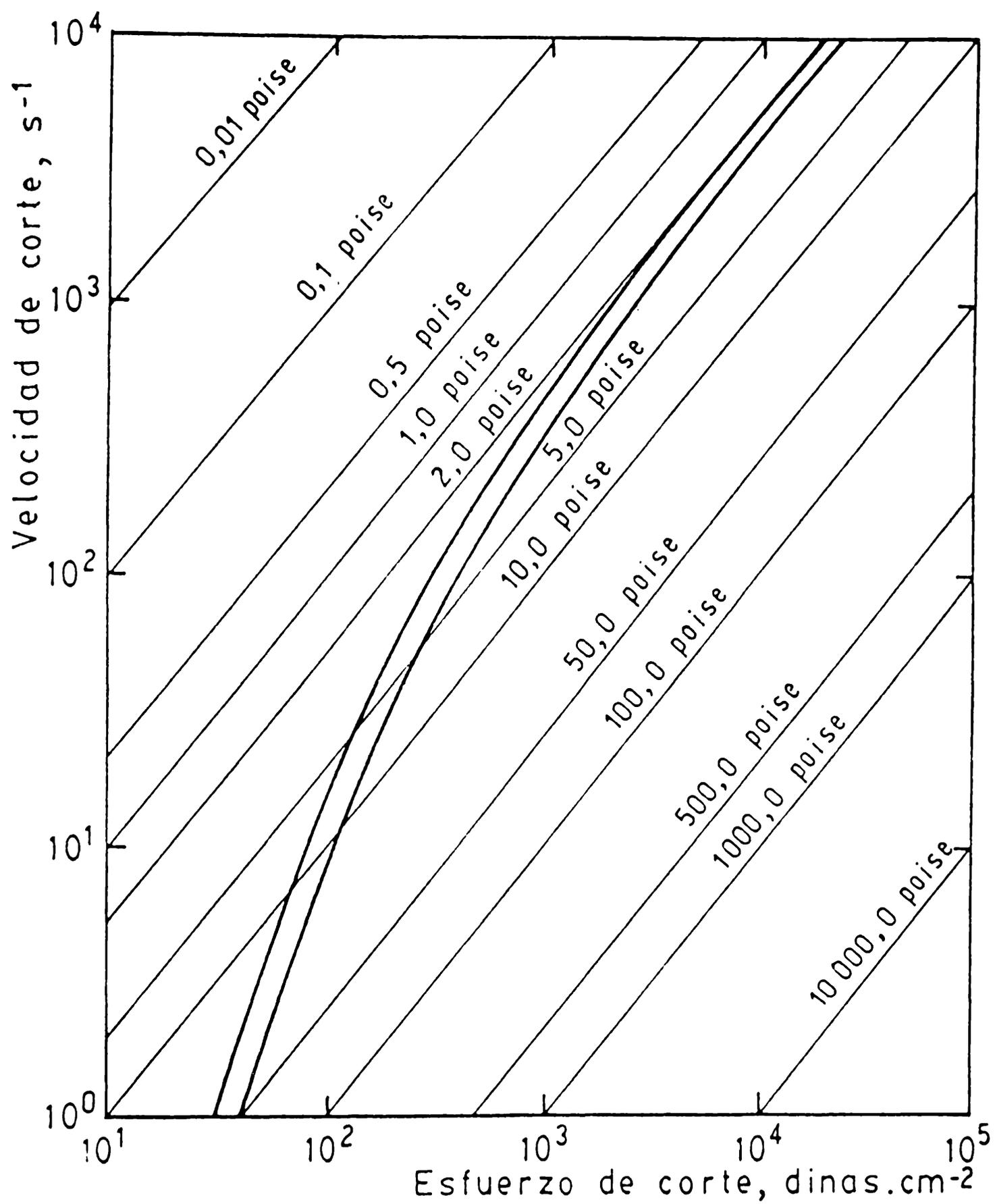


Figura 43

Diagrama reológico que muestra el comportamiento newtoniano de las pinturas a altas velocidades de corte (viscosidad entre 2,0 y 2,5 poise).

ausencia de escurrimiento cuando las muestras elaboradas fueron aplicadas en un sustrato vertical con espesores de 110-130 μm de película seca (espesor ligeramente superior al alcanzado en los paneles para el ensayo de inmersión).

Determinación del poder biocida en ensayo en balsa

La evaluación de la bioactividad de las pinturas se realizó empleando la escala mencionadaa al pie de la Tabla XLVIII.

En las inspecciones realizadas a los 12 y 18 meses de inmersión se observó que todas las muestras mostraban valores de fijación entre 0 (nada) y 1 (poco), cumpliendo en consecuencia con el requerimiento del ensayo.

Luego de 24 meses, en general las pinturas elaboradas también presentaban satisfactorio poder biocida, a excepción de las muestras 2 y 4 (con los dos contenidos de gel estudiados) y 3 y 6 (en ambos casos con 2,5 % de aditivo), que excedieron el valor máximo aceptable de fijación (es decir 1).

Finalmente, y después de 30 meses, aparte de las ya mencionadas, no cumplieron el ensayo la muestra 1 (con los dos niveles de aditivo) y la 8 (con 2,0 % de "castor oil").

En todos los casos el "fouling" apareció en zonas aisladas de los paneles, sin que se registrara la presencia de cirripedios o serpúlidos; estuvo limitado a protozoos, diatomeas, algas y briozoos, en todos los casos con muy escaso desarrollo.

TABLA XLVIII
 FIJACION DE "FOULING" EN LOS PANELES EXPERIMENTALES*

Pintura	1	2	3	4	5	6	7	8
Contenido de "castor oil", %	2,0	2,5	2,0	2,5	2,0	2,5	2,0	2,5
Tiempo de inmersión, meses								
12	0	0	0-1	0	0-1	0	0	0
18	0-1	0	0-1	1	0-1	1	0	0-1
24	1	0-1	1-2	2	1	1-2	1-2	1
30	1-2	1-2	3	2-3	1	2	2	1

*Clave de la tabla: 0, sin fijación; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4, mucho; 5, panel totalmente incrustado.

Consideraciones finales:

- Se formularon pinturas antiincrustantes de larga vida útil (30 meses), aptas para la protección de paneles sumergidos en un medio con alta agresividad de organismos incrustantes. El estado de algunas de las pinturas al cabo de dicho lapso permite inferir un mayor tiempo de protección "antifouling".

- Las muestras que incluyeron resina colofonia o resinato de calcio en su composición, óxido cuproso solo o mezclado con fluoruro de trifenil estaño en los niveles estudiados y 2,0 ó 2,5 % de agente gelante, no presentaron, para los períodos de inmersión considerados, una diferencia significativa en la bioactividad. La variable contenido de pigmento en volumen exhibió una ligera influencia sobre el carácter biocida (mejor comportamiento de las muestras elaboradas con FVC 45 %).

- Las formulaciones estudiadas presentaron una baja retención de solvente, un tiempo de secado breve pero compatible con la aplicación mediante el método "airless spray", proporcionaron un alto espesor de película seca por mano con satisfactoria nivelación y, finalmente, mostraron adecuada estabilidad en el envase durante 12 meses a temperatura de laboratorio (no se observó en ningún caso separación de componentes ni gelificación).

4.13 Comportamiento de pinturas de alta velocidad de disolución

En las pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble objeto de este estudio resultan factores de fundamental importancia en relación con su comportamiento en servicio aquéllos vinculados con las características físicas y químicas del material formador de película y del plastificante (coligante) seleccionado. Este ejerce influencia sobre la velocidad de desgaste por erosión y solubilización del ligante y en consecuencia sobre la posibilidad de lixiviación de los biocidas.

Pinturas "antifouling" eficientes fueron desarrolladas previamente empleando resina colofonia (rosin WW) o resinato de calcio como material soluble. En el caso de las muestras con resina colofonia, los resultados de laboratorio indicaron que la dispersión del óxido cuproso empleado como biocida en presencia del citado material soluble conduce a importantes reacciones pigmento-ligante que modifican la composición de la pintura y reducen significativamente la bioactividad de la película. El uso de resinato de calcio en reemplazo de la resina colofonia prácticamente evita las reacciones mencionadas durante la dispersión, alcanzándose la bioactividad prevista por el formulador.

Además, las pinturas basadas en resinato de calcio alcanzan más rápidamente el estado estacionario de disolución evitando así la acelerada pérdida inicial de tóxico y la significativa reducción de espesor de película que experimentan en esta etapa las pinturas formuladas con resina colofonia.

Los estudios realizados hasta el presente

permitieron llegar a la conclusión que pinturas eficaces y más confiables incluyen ligantes con alta velocidad de erosión en agua de mar. Sin embargo, el espesor de película seca, especialmente para períodos prolongados de inmersión, desempeña un rol fundamental. La necesidad de resolver este problema impulsó la formulación de pinturas tixotrópicas ("high build") que proporcionan alto espesor por capa y una adecuada nivelación de la película.

El objetivo fue establecer la bioactividad en balsa experimental de diferentes formulaciones antiincrustantes preparadas con ligantes a base de resinato de calcio/coligante polimérico y con óxido cuproso como tóxico fundamental, y además correlacionar dicha eficiencia biocida con la velocidad de desgaste de la película (espesor total de película remanente en función del tiempo de exposición) y grado de agotamiento de la misma (espesor exhausto, es decir sin tóxico).

Composición de las pinturas

Relación resinato de calcio/coligante polimérico. Se seleccionaron tres relaciones resinato de calcio/coligante polimérico (1/2, 1/1 y 2/1 en peso) con el objeto de considerar ligantes de distinta composición y por lo tanto de diferente velocidad de desgaste en agua de mar; se denominaron respectivamente ligantes R1, R2 y R3. En todos los casos se empleó un plastificante adecuado con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de la película.

Contenido de ligante. A fin de establecer la influencia del nivel de ligante, lo cual incide directamente sobre el porcentaje de material soluble en la película, se seleccionaron dos niveles: 32,0 y 42,0 %

en peso, sobre sólidos. El menor nivel de ligante (L1) corresponde a 61,8 % en volumen sobre película seca; el mayor nivel (L2) representa el 72,9 % en volumen también sobre película seca.

Contenido de tóxico. Como tóxico fundamental se empleó el óxido cuproso rojo, debido a su acción letal sobre los organismos incrustantes: 10,2 % en volumen sobre película seca (aproximadamente 32 % en peso sobre sólidos).

Preparación de las muestras

En una primera etapa se preparó el vehículo solubilizando los diferentes componentes del ligante en la mezcla solvente en condiciones de agitación permanente.

En el mencionado vehículo y empleando un molino de bolas de porcelana de 3,3 litros de capacidad total, se procedió a dispersar durante 21 horas el extendedor y el inerte seleccionado. Luego se adicionó el óxido cuproso continuando el proceso durante otras 3 horas.

Finalmente se incorporó el aditivo reológico (gel de "castor oil", al 15 %) en la proporción de 2 % en peso sobre pintura, realizando un importante esfuerzo de corte a 40-45 °C.

Ensayos realizados

Velocidad de desgaste de las películas de pintura

Para estudiar la evolución de desgaste de las muestras, éstas fueron aplicadas sobre placas de acrílico de 90 x 50 x 4 mm, arenadas y luego desengrasadas. Se pintaron diversas capas de las

pinturas en estudio con un intervalo de 24 horas entre ellas; este tiempo de secado fue también el que se dejó transcurrir antes de la inmersión en agua de mar.

Las placas fueron sujetadas por medio de tornillos a otras chapas de mayor tamaño que sirvieron de soporte para poder ser colocadas en los bastidores de la balsa experimental.

Las probetas colocadas en la balsa experimental se extrajeron a los 18 y 36 meses de inmersión; en el laboratorio se lavaron con agua destilada y se dejaron secar a 20°C durante 72 horas. Mediante un procedimiento especial de corte, encapsulado de la película y pulido se prepararon probetas para observación microscópica del corte transversal de las capas de la pintura original y luego de lixiviada. La observación se realizó con un microscopio Dialux 20EB, objetivo NPL Fluotar y ocular Periplan. Se empleó una lámpara halógena incandescente de 12 V/100 W, ángulo de reflexión de 45 °C, para una temperatura de color de 3250 °K; el haz de luz se polarizó linealmente con material decroico. Para las fotografías se utilizó película reversible color para luz artificial sensibilizada y una temperatura de color de 3200 °K [102]. La medición del espesor de las capas lixiviadas permitió evaluar la velocidad de desgaste de la película. El ensayo se realizó por duplicado, realizando alrededor de 20 determinaciones en cada panel.

Poder biocida

Para llevar a cabo esta experiencia se empleó la balsa experimental. El ensayo se realizó por duplicado y tuvo una duración de 36 meses.

Discusión de resultados

Velocidad de desgaste de las películas de pintura

Los valores del espesor de película remanente total como así también los correspondientes a la película activa (con el contenido original de tóxico) y a la total o parcialmente agotada (baja o nula concentración de biocida), en función del tiempo de inmersión en balsa experimental, se indican en la Tabla XLIX; los resultados incluidos en la citada tabla son sólo los valores medios de las determinaciones realizadas.

En la Fig. 44 se observa una fotografía de una película de pintura antiincrustante tipo matriz soluble, de alta velocidad de desgaste en agua de mar, luego de la inmersión. Las capas extremas corresponden al filme tóxico mientras que la zona central pertenece al adhesivo epoxídico empleado para la preparación de la probeta que permitió la observación microscópica.

Las películas de las pinturas estudiadas presentaron durante el ensayo diferente velocidad de desgaste; en el caso de la pintura con relación R1 (resinato de calcio/coligante 1/2 en peso) y contenido de ligante L1 (32 % en peso sobre sólidos), la velocidad de desgaste fue la menor de todo el conjunto estudiado: sólo 9 μm y 12 μm para 18 y 36 meses, respectivamente; se registró además en esta muestra el mayor espesor de película total o parcialmente agotada: 60 y 95 μm para 18 y 36 meses, respectivamente. La pintura con la relación R1 y formulada con el nivel de ligante L2 (42 % en peso sobre sólidos) incrementó la velocidad de desgaste y disminuyó ligeramente el espesor de película exhausta (Fig. 45).

Esta última tendencia se acentuó en las pinturas

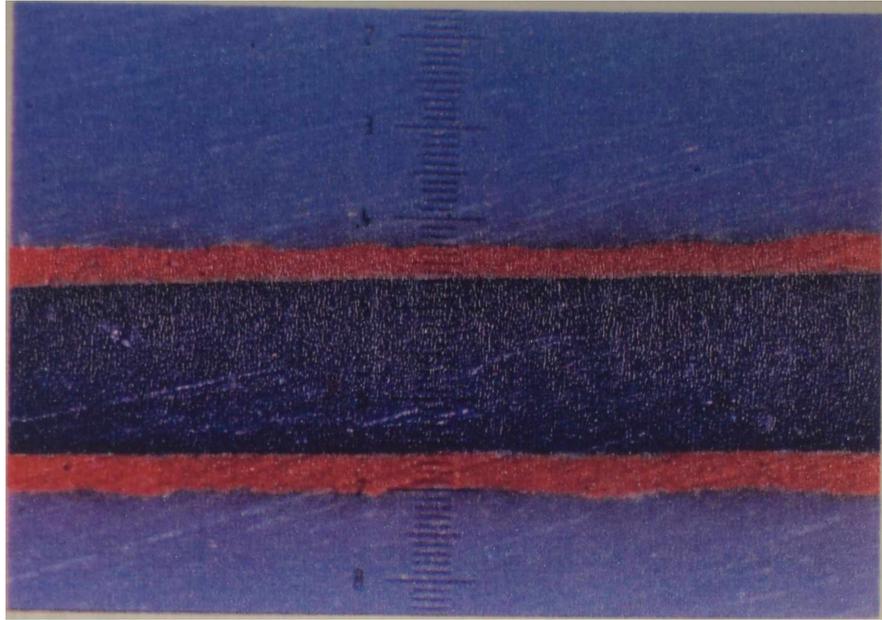


Fig. 44. Corte microscópico (40x) de una película de pintura antiincrustante de matriz soluble con alta velocidad de disolución. La película es tóxicamente activa en todo su espesor.

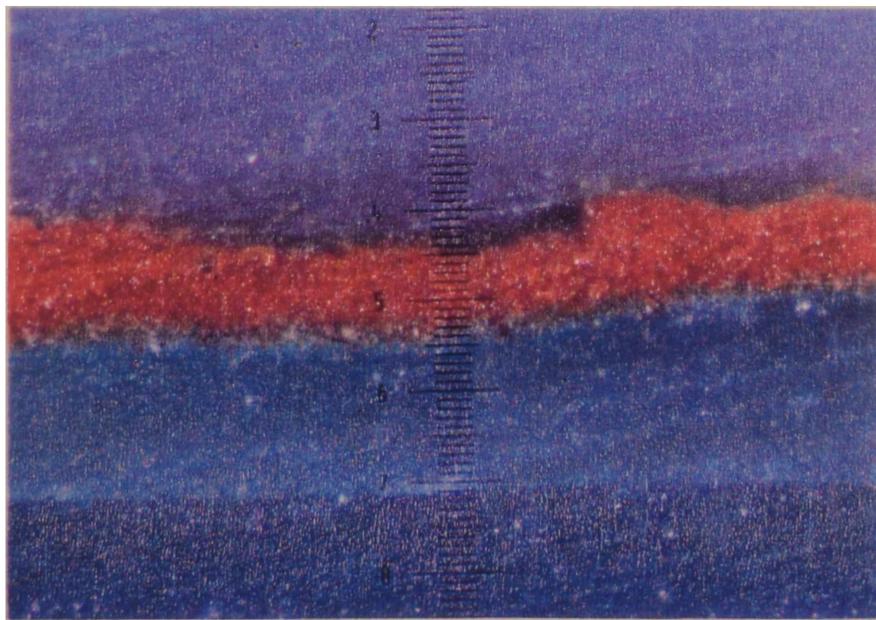


Fig. 45. Película correspondiente a la pintura elaborada con la relación R1 (resinato de calcio/coligante 1/2 en peso) y en el nivel L2 (42 % en peso sobre sólidos), luego de 36 meses de inmersión (200 x).

formuladas con las relaciones R2 y R3 (resinato de calcio/coligante 1/1 y 2/1 en peso, respectivamente) y ambos niveles de ligante. La Fig. 46 corresponde a la pintura con relación R2 y contenido L2, luego de 36 meses de inmersión.

En lo referente a la muestra que incluye la relación R3 (resinato de calcio/coligante 2/1 en peso) y el nivel L2, la velocidad de desgaste fue la más alta de todas las pinturas ensayadas: 103 y 200 μm para 18 y 36 meses; por su parte el espesor de película agotado o exhausto fue mínimo: sólo 4 ó 5 μm según el tiempo de inmersión, es decir que el filme es tóxicamente activo en todo espesor remanente y actúa prácticamente como una pintura autopulimentable, Fig. 47.

La diferente velocidad de desgaste de las películas en balsa, que de acuerdo a los datos experimentales es función de la relación R y del contenido de ligante L, pone en evidencia la necesidad de seleccionar además el espesor de película en función de la vida útil deseada del esquema protector. Se concluye además que en estructuras en movimiento o superficies expuestas a flujos de agua, la composición de la pintura debe también ser considerada (tipo y contenido de ligante para una nivel de tóxico dado).

Determinación del poder biocida en ensayo en balsa

Los resultados obtenidos, luego de las diferentes inspecciones realizadas, se presentan en la Tabla L.

Los valores se trataron estadísticamente según un diseño factorial del tipo 3 x 2 (tres relaciones resinato de calcio/coligante y dos niveles de ligante, es decir 6 pinturas); cada combinación incluyó réplicas.

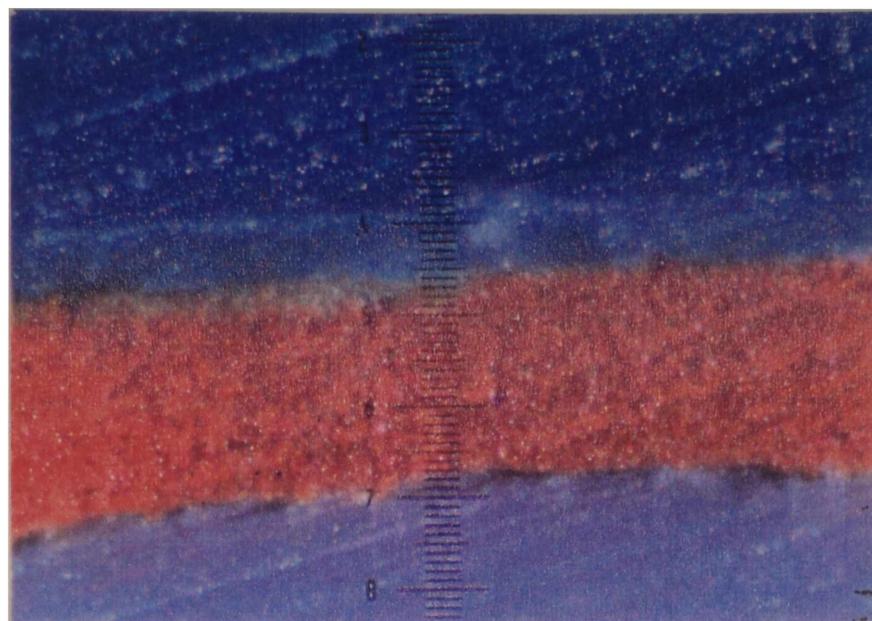


Fig. 46. Película correspondiente a la pintura elaborada con resinato de calcio/resina vinílica 1/1 luego de 36 meses de inmersión (200 x).

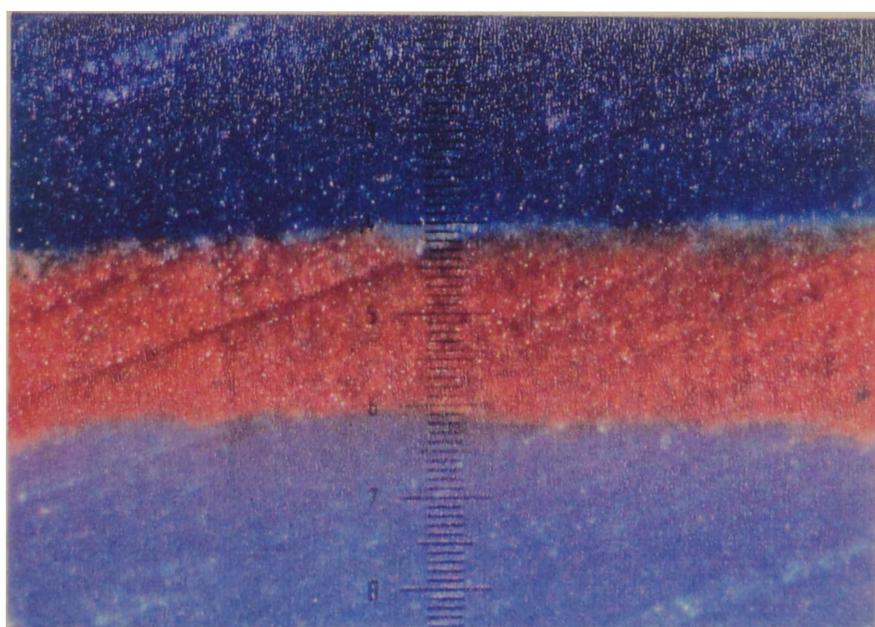


Fig. 47. Película correspondiente a la pintura elaborada con resinato de calcio/resina vinílica 2/1 luego de 36 meses de inmersión (200 x).

TABLA XLIX

Ensayo en balsa experimental: espesores de película seca

Espesor de película, μm	Tiempo de inmersión, meses	R1		R2		R3	
		L1	L2	L1	L2	L1	L2
Remanente total	0	162	185	278	304	368	456
	18	153	156	221	199	208	230
	36	150	139	174	135	119	95
Activa	0	162	185	278	304	368	456
	18	93	102	183	178	191	226
	36	55	46	123	101	89	90
Total o parcialmente agotada	0	0	0	0	0	0	0
	18	60	54	38	21	17	4
	36	95	93	51	34	30	5

TABLA L

Bioactividad

Tiempo de inmersión, meses	R1		R2		R3	
	L1	L2	L1	L2	L1	L2
5	1-2	1-2	0-1	0	0	0
13	3	2-3	0-1	0-1	0	0
18	4-5	3-4	1	0-1	0	0
26	5	4	2	1	0	0
29	5	5	2-3	1-2	0	0
36	5	5	3	1-2	0-1	0

Para el mayor tiempo de inmersión, es decir 36 meses y con los valores de la Tabla L expresados en términos de eficiencia, se calculó la "varianza estimada" y luego se realizó la prueba F (Cap. 4, punto 4.8): las variables R y L en los niveles considerados mostraron una significativa influencia sobre la bioactividad de las muestras. Los valores indican que para alcanzar el mejor comportamiento en balsa durante 36 meses de inmersión, en el área elegida para este estudio, se deben seleccionar la relación R3 y el nivel L2. Considerando el efecto R, en orden de importancia a R3, le siguieron R2 y luego R1.

En consecuencia, se concluye que la mayor bioactividad correspondió a la muestra con la relación resinato de calcio/coligante 2/1 en peso y con 42 % de ligante en peso sobre sólidos (100 % de eficiencia), seguida con similar comportamiento por la pintura que incluye la misma relación resinato de calcio/coligante pero con 32 % de ligante en su composición (90 % de eficiencia). Estas dos pinturas cumplieron con la exigencia del ensayo (eficiencia superior al 80 %) mientras que las restantes fueron consideradas no aceptables por esta misma causa.

Finalmente, resulta importante mencionar que los valores de lixiviación de tóxico desde las diferentes películas ensayadas fueron calculados, considerando la disminución de espesor y la profundidad de película exhausta. Estos valores medios para los períodos 0-18, 0-36 y 18-36 meses y el extrapolado gráficamente para 36 meses de indican en la Tabla LI; estos resultados justifican el comportamiento biocida de las muestras estudiadas, considerando que el "leaching rate" crítico del óxido cuproso es aproximadamente $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ según la bibliografía especializada.

TABLA LI

Velocidad de lixiviación de tóxico (valores medios calculados), $\mu\text{g Cu}_2\text{O}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$

Tiempo de inmersión, meses	R1		R2		R3	
	L1	L2	L1	L2	L1	L2
0-18	8,7	9,3	12,0	14,1	22,3	25,7
0-36	6,6	7,6	9,6	11,2	17,3	20,1
18-36	4,8	6,3	7,6	8,6	12,8	15,2
18*	3,0	4,7	5,5	6,0	8,3	11,0

* Estimado por extrapolación gráfica.

4.14 Pinturas con resina colofonia desproporcionada

El empleo de la resina colofonia se ha extendido con el transcurso del tiempo debido a su elevado punto de ablandamiento, alto número ácido, solubilidad en la mayoría de los solventes industriales, versatilidad, economía y a la posibilidad de obtener pinturas con buenas propiedades sobre diferentes sustratos.

No obstante, su incorporación en pinturas antiincrustantes muestra algunos inconvenientes; así por ejemplo, la oxidación que presenta tanto en la exposición al aire como durante la inmersión en agua conduce a ligantes de solubilidad variable y por lo tanto de incierta bioactividad en servicio.

En consecuencia, resulta indispensable la obtención de nuevos productos de características físicas y químicas estables durante largos períodos de exposición al aire y en inmersión y con adecuada velocidad de disolución en agua de mar. En el presente estudio se elaboró una resina colofonia natural desproporcionada, ensayando en el laboratorio y en el medio natural diferentes pinturas antiincrustantes formuladas con dicha resina con el fin de establecer sus características y su capacidad biocida.

Elaboración de la resina colofonia desproporcionada. Ensayos realizados.

La resina colofonia está compuesta fundamentalmente por ácidos resínicos (ácido abiético y sus isómeros en aproximadamente un 85 %); el resto son ésteres complejos de estos ácidos junto con algunos materiales insaponificables. Los ácidos resínicos contienen un

grupo fenantreno con dobles ligaduras y distintos grupos en diferentes posiciones; isomerizan de una forma a otra por lo tanto resulta difícil determinar la exacta proporción de cada uno de ellos. La fórmula empírica es $C_{20}H_{30}O_2$, con un peso molecular de 302.

Elaboración de la resina colofonia desproporcionada

Se molió finamente una muestra de resina colofonia tipo WW; luego se cargó en un balón de tres bocas y se fundió a 180°C. A dicha temperatura y agitando para evitar detonaciones, se inyectó en el seno de la masa fundida una disolución de yodo en una mezcla de hidrocarburos nafténicos; luego se calentó a 260°C y a esa temperatura, se continuó agitando lentamente durante aproximadamente una hora [103]. Posteriormente se enfrió a 70 °C, se agregó furfural diluido con la mezcla de hidrocarburos mencionada y se llevó a temperatura ambiente.

La resina colofonia desproporcionada se obtuvo por evaporación de los hidrocarburos nafténicos, recuperando el furfural por una destilación posterior [104].

Finalmente, se extrajeron muestras de ambas resinas (original y desproporcionada) para su caracterización.

Determinación del número ácido

Se molieron trozos medianos de resina colofonia natural y desproporcionada no expuestas previamente al aire, para facilitar su disolución. La muestra se preparó el mismo día de realizada dicha operación, a fin de evitar la oxidación pronunciada que ofrecen las grandes superficies expuestas al aire.

Para la determinación del número ácido se aplicó la técnica del indicador interno ASTM D 465-59 ya que la resina colofonia empleada es de color claro; se empleó solución alcohólica de fenolftaleína/azul de timol como indicador, valorando con solución alcalina patrón 0,5 N de NaOH.

Para la obtención del número ácido de los diferentes ligantes que posteriormente se detallan se empleó la misma técnica.

Determinación del punto de fusión

El punto de fusión de las resinas se determinó por el método del capilar, empleando para ello un equipo Buchi modelo SMP 20. Dicho aparato dispone de un baño termostatzado, precisión $\pm 0,1$ °C, con elevación regulable de la temperatura. Se alcanza el punto final del ensayo cuando se observa el escurrimiento de la resina en el interior del capilar.

Determinación del punto de ablandamiento

En este tipo de resinas, el ablandamiento por incremento de la temperatura generalmente no se produce en un punto bien definido: se genera un cambio en forma gradual e imperceptible, de quebradizos o densos a materiales blandos o menos viscosos. Por esta razón, la determinación del punto de ablandamiento se debe realizar por un mismo método, arbitrario, pero claramente definido en su forma operativa con el fin de que los resultados obtenidos sean comparables.

En este caso, se seleccionó el método del anillo y la bola, Norma ASTM E 28-67, el cual consiste esencialmente en preparar previamente por fusión, a la

menor temperatura posible, un disco de la resina a ensayar; posteriormente, luego de introducido en el equipo, el disco se lo suspende sobre un anillo horizontal y se ubica una bola de acero en el centro del mismo, mientras el conjunto se calienta a una velocidad prefijada en un baño de glicerina. Se elige como punto final de la determinación, la temperatura a la cual la bola toca la base existente a una pulgada de profundidad.

Cromatografía gaseosa y espectrometría de masa

Se seleccionó la técnica de derivatización de la muestra ya que desde el punto de vista cromatográfico los ésteres metílicos de los ácidos constituyentes de la resina tienen superior resolución. Por lo tanto, se preparó una solución de trifluoruro de boro en metanol al 14 por ciento, la que luego fue inyectada al cromatógrafo, obteniéndose los espectros de masa de los picos cromatográficos más representativos de la muestra.

Resonancia magnética nuclear

Se empleó un espectrómetro Varian modelo EM 390. Para realizar los espectros, se prepararon soluciones de las muestras en benceno deuterado de igual concentración (15 % peso en volumen) comparando los espectros de las muestras de resina colofonia original y desproporcionada.

Velocidad de disolución de las resinas y de los ligantes formulados.

En primer término se evaluó la velocidad de disolución, tanto de la resina colofonia natural como de

la desproporcionada, y posteriormente la correspondiente a los ligantes, en todos los casos inmediatamente después de elaborados y también luego de intervalos predeterminados de exposición al aire.

Las muestras finamente molidas de cada resina se disolvieron en tolueno, agitando con una varilla de vidrio a temperatura ambiente. La solución resultante se extendió sobre un panel de acrílico de 100 x 125 mm, de manera de obtener películas de espesor uniforme (aproximadamente 300 μm).

En lo referente a los ligantes (Tabla LII), se consideraron cuatro composiciones con contenido decreciente de coligante (relación resina colofonia/coligante 1/2, 1/1, 2/1 y 3/1 en volumen). Se elaboraron dos series: la primera de ellas, con la resina colofonia original y la otra con la resina desproporcionada preparada en laboratorio.

El coligante empleado es un polímero a base de monómeros acrílicos y estireno, soluble en mezclas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos y de bajo peso molecular ($M_w=77400$).

En todos los casos, se empleó una única relación de plastificante en volumen: ligante/plastificante 5,7/1.

Los ocho ligantes diseñados (2 resinas x 4 relaciones resina colofonia/coligante) se elaboraron en un equipo de alta velocidad de agitación. Los paneles para determinar la velocidad de disolución se prepararon en forma similar a la mencionada para las resinas colofonia original y desproporcionada.

Una serie de paneles fue expuesta al aire para su

envejecimiento durante períodos de diferente extensión.

En ensayos por triplicado, se realizó la determinación de la velocidad de disolución de las resinas y de los ligantes diseñados mediante la inmersión del respectivo panel durante una hora en posición vertical en una solución "buffer" standard 0,01 M de borax (tetraborato disódico), de pH 9,18 y a 25°C.

La resina disuelta se determinó directamente por gravimetría, recuperándola de la solución por acidificación y extracción con cloroformo [105].

Las determinaciones experimentales se realizaron en condiciones estáticas por ser éste un requerimiento crítico para el funcionamiento de una pintura antiincrustante (en estructuras en movimiento se incrementa sensiblemente la velocidad de disolución y en consecuencia la liberación de tóxico en la interfase película de pintura/agua de mar, lo cual genera una mejor acción biocida) (Cap. 4, punto 4.9).

Preparación de las pinturas. Bioactividad

Como tóxico fundamental se empleó óxido cuproso rojo y como tóxico de refuerzo óxido de cinc, en la proporción de 10 por ciento en peso con respecto al óxido cuproso. La diagramación experimental contempló un único nivel de pigmentación y una relación tóxico/ligante 0,58 en volumen. Como extendedor se incorporó carbonato de calcio natural (tiza), ya que proporcionó resultados satisfactorios en ensayos previos.

La elaboración de las pinturas se realizó en un molino de bolas con jarras de porcelana de 3,3 litros de

TABLA LII
COMPOSICION DE LOS LIGANTES ESTUDIADOS, % EN VOLUMEN

Relación en volumen resina/coligante	1/2	1/1	2/1	3/1
Resina colofonia original o despropor- cionada	27,2	40,8	54,4	61,2
Coligante	54,4	40,8	27,2	20,4
Plastificante	14,2	14,2	14,2	14,2
Aditivos	4,2	4,2	4,2	4,2

TABLA LIII
CARACTERISTICAS DE LAS RESINA COLOFONIA ORIGINAL Y DESPROPORCIONADA

Ensayo	Resina colofonia original	Resina colofonia desproporcionada
Número ácido, ASTM D 465/59	160	139
Punto de ablandamiento (anillo y bola) ASTM E 28/67), °C	57	50
Punto de fusión (capilar), °C	75	68

capacidad total; las condiciones operativas del molino han sido definidas con anterioridad. Primeramente se efectuó la dispersión del óxido de cinc y de la tiza durante 21 horas, incorporando posteriormente el óxido cuproso hasta completar un lapso de 24 horas.

La capacidad biocida de las pinturas se determinó en el medio natural, empleando una balsa experimental. Se aplicaron dos capas de las diferentes pinturas antiincrustantes experimentales lográndose espesores de 40 μm de película seca por capa. La aplicación se realizó con pincel, dejando transcurrir 24 horas entre capas.

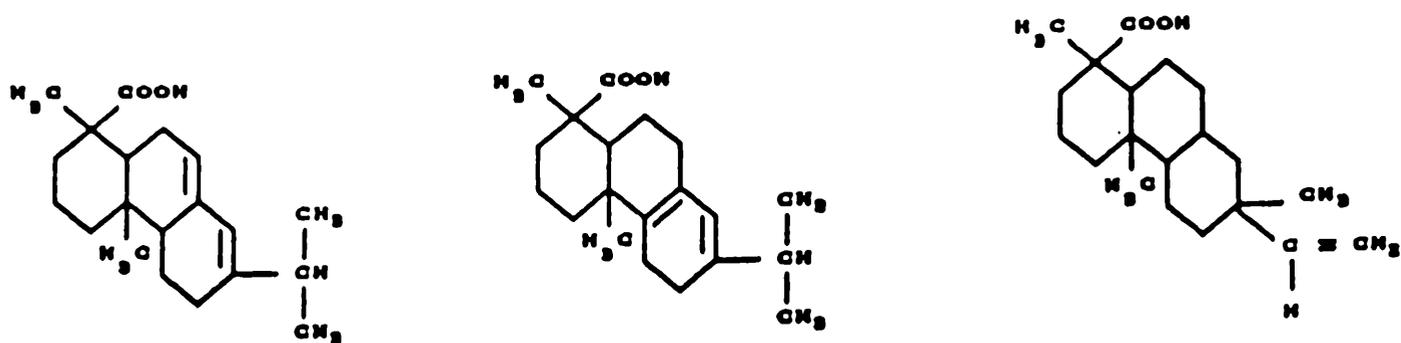
Posteriormente los paneles fueron expuestos al aire para su envejecimiento durante 30 días; luego fueron, dispuestos en los bastidores de la balsa experimental y sumergidos en el mar.

Resultados y discusión

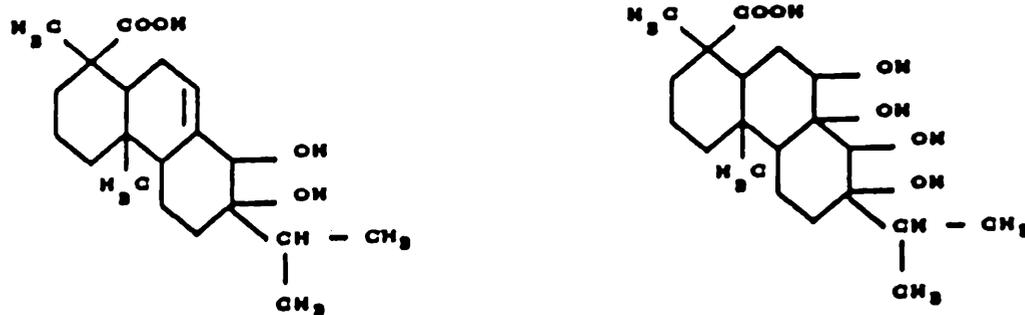
Caracterización de las resinas

En la Tabla LIII se puede observar que las propiedades de la resina colofonia desproporcionada estudiada (obtenida experimentalmente) presentan con respecto a las de la resina original, algunas modificaciones importantes. Así por ejemplo, se redujo el número ácido de 160 a 130, el punto de fusión de 57 a 50 °C y el punto de ablandamiento de 75 a 68 °C (valores medios de las determinaciones realizadas).

Por medio de cromatografía gaseosa, espectrometría de masa y resonancia magnética nuclear se determinó que la resina colofonia original está constituida fundamentalmente por ácido abiético y sus isómeros, ácido levopimárico e isodextropimárico:

**Acido abiético****Acido levopimarico****Acido isodropimarico**

En la resina expuesta al aire, se observó la presencia en primer término del ácido dihidroabiético y posteriormente, a medida que se prolongó el tiempo de oxidación, del ácido tetrahydroabiético.

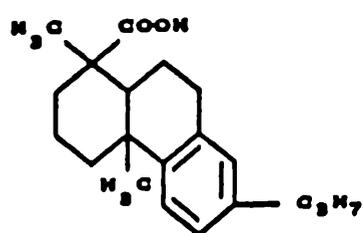
**Acido dihidroabiético****Acido tetrahydroabiético**

Estos resultados indican que el ácido abiético de la resina colofonia es el más susceptible de oxidarse.

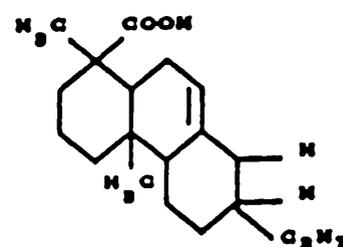
También, por los mismos métodos, pudo determinarse que el producto modificado está compuesto por restos del producto original y principalmente por una mezcla de ácido dehidroabiético, ácido dihidroabiético y ácido tetrahydroabiético.

En la Fig. 48 y 49 se puede observar el espectro de resonancia magnética nuclear de la resina colofonia original y desproporcionada, respectivamente. Las estructuras de algunos ácidos resínicos presentes en la resina desproporcionada se muestran en la próxima figura.

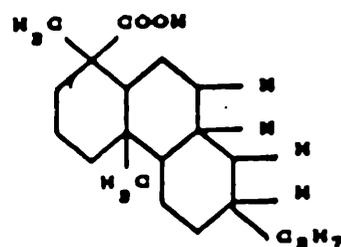
El ácido dehidroabiético posee tres dobles ligaduras, el ácido dihidroabiético sólo una y finalmente el ácido tetrahydroabiético ninguna; los ácidos dihidro y tetrahydroabiético están más hidrogenados que el ácido abiético, particularmente este último ya que posee anillos totalmente saturados.



Acido dehidroabiético



Acido dihidroabiético



Acido tetrahydroabiético

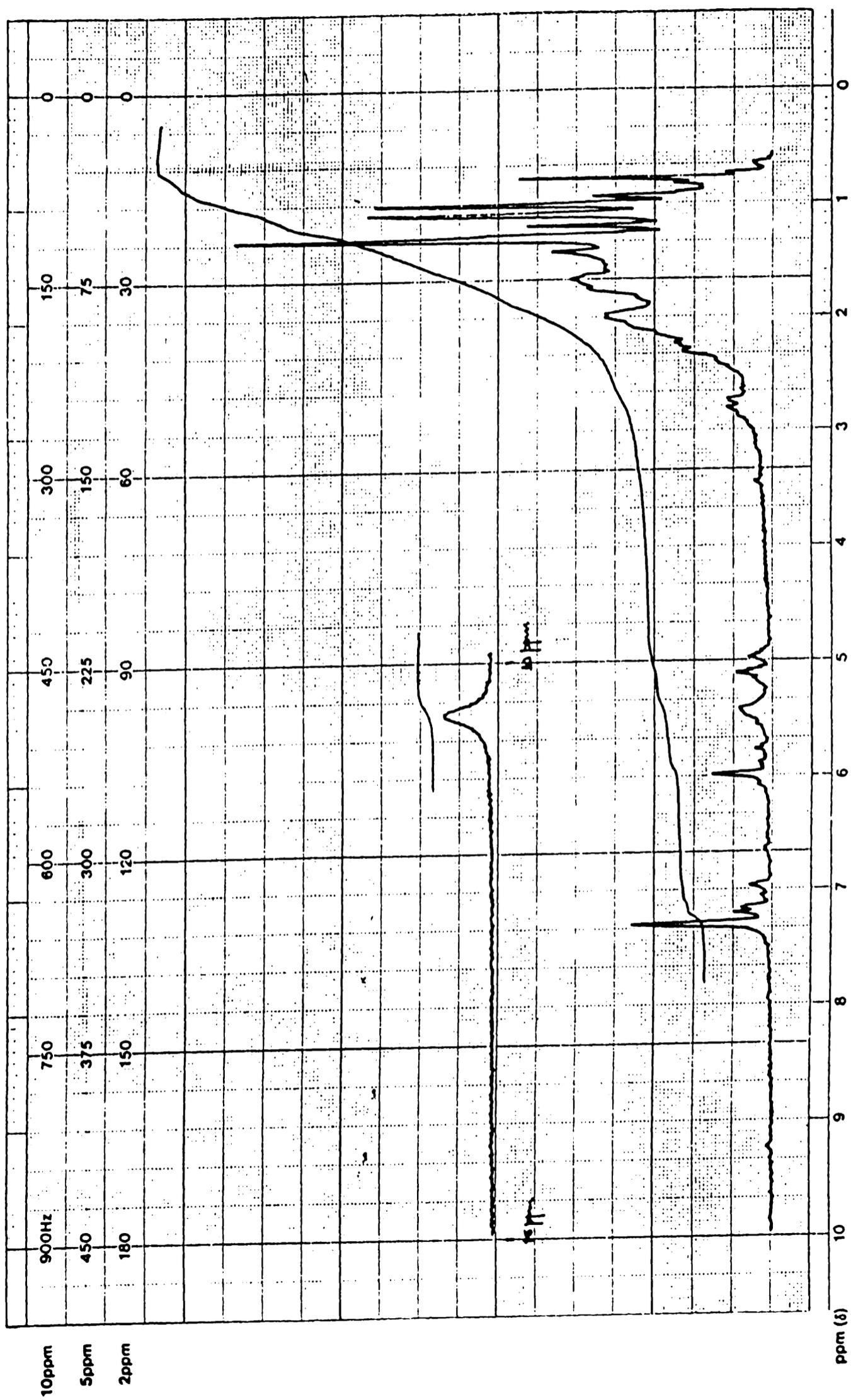


Fig. 48. Espectro de resonancia magnética nuclear de la resina colofonia original.

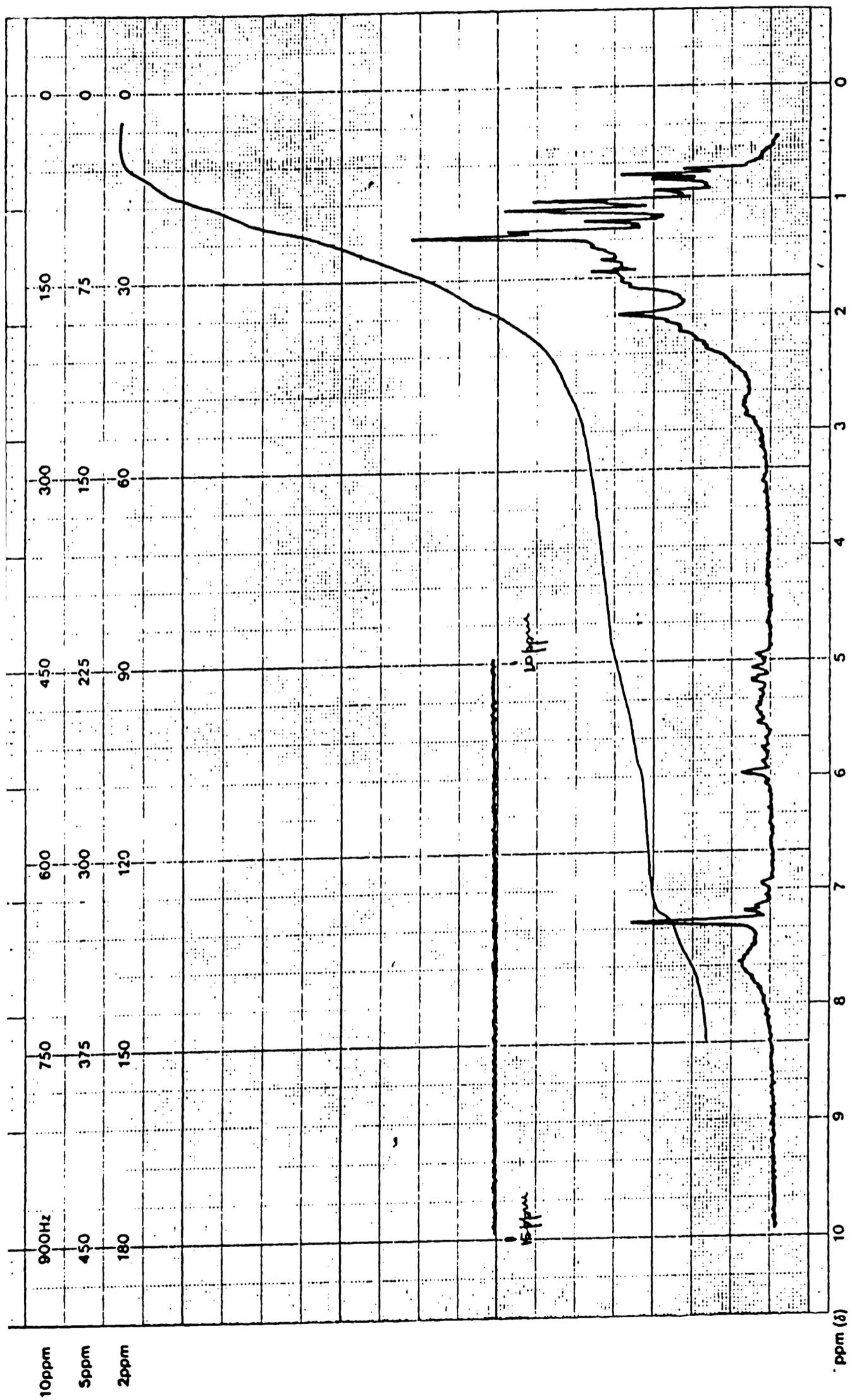


Fig. 49. Espectro de resonancia magnética nuclear de la resina colofonia desproporcionada.

Velocidad de disolución

La velocidad de solubilización de la resina colofonia varía con el pH del medio. Representando el logaritmo de la solubilidad de la resina colofonia en función del pH se observa una línea con pendiente igual a 1, lo que indica que la solubilidad de la resina colofonia es proporcional a la concentración del ion hidroxilo, y que a medida que aumenta el pH más rápido es su solubilización [14].

Por otra parte la presencia de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en el agua de mar, por reacción con el ácido abiético de la resina colofonia, generan la formación de los correspondientes resinatos insolubles sobre la superficie exterior del panel, reduciendo efectivamente por este motivo su velocidad de disolución.

Estos cambios son observados en el laboratorio con mayor claridad y rapidez empleando una solución fuertemente alcalina "buffer" pH 9,18 (tetraborato disódico). En la Fig. 50 se observa la evolución de la velocidad de disolución de la resina colofonia original, cuando paneles revestidos con esta resina son sumergidos en la solución alcalina mencionada, en función del tiempo de exposición al aire. Al cabo de 30 días de exposición la velocidad de disolución registrada triplica el valor determinado inicialmente, es decir la de un panel no expuesto. Posteriormente los valores de la velocidad de disolución continuaron incrementándose luego de 60 y 90 días de exposición.

Esto último sugiere que no solamente se produce la oxidación de la capa superficial de la película sino que podría extenderse en profundidad.

En cambio, en el ensayo correspondiente a la resina colofonia desproporcionada, la velocidad de disolución inicial resultó algo menor respecto de su similar llevado a cabo con la resina colofonia original, manteniéndose los valores obtenidos próximos al inicial luego de 30, 60 y 90 días de exposición al aire (Fig. 50).

Teniendo en cuenta que la preparación de los ligantes involucró la disolución de resinas, aditivos y plastificantes, resulta razonable esperar valores de índice de acidez superior para los ligantes con la resina colofonia original con respecto a aquéllos con resina colofonia desproporcionada y mayores aún a medida que aumenta su presencia en el ligante. Los valores experimentales indicados en la Tabla LIV confirman lo anteriormente mencionado.

Sin embargo, analizando los valores de la Fig. 51 y de la Tabla LIV se observa que no existe una relación directa entre el índice de acidez y la velocidad de disolución de los ligantes sin envejecer, ya que el índice de acidez para el ligante con relación resina/coligante 1/2, (basado en la resina colofonia original), es inferior al índice del ligante con relación 1/1, basado en colofonia desproporcionada, (61 y 76, respectivamente), pero la velocidad de disolución del primero, $85 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, resulta superior a la velocidad del segundo, $81 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Esto indica la importancia que tiene el índice de acidez de cada uno de los componentes del ligante, las fuerzas intermoleculares actuantes y fundamentalmente la composición de los diferentes tipos de resina colofonia.

De la comparación de las Fig. 50 y 51 puede observarse que los valores de velocidad de disolución para los distintos ligantes elaborados resultan

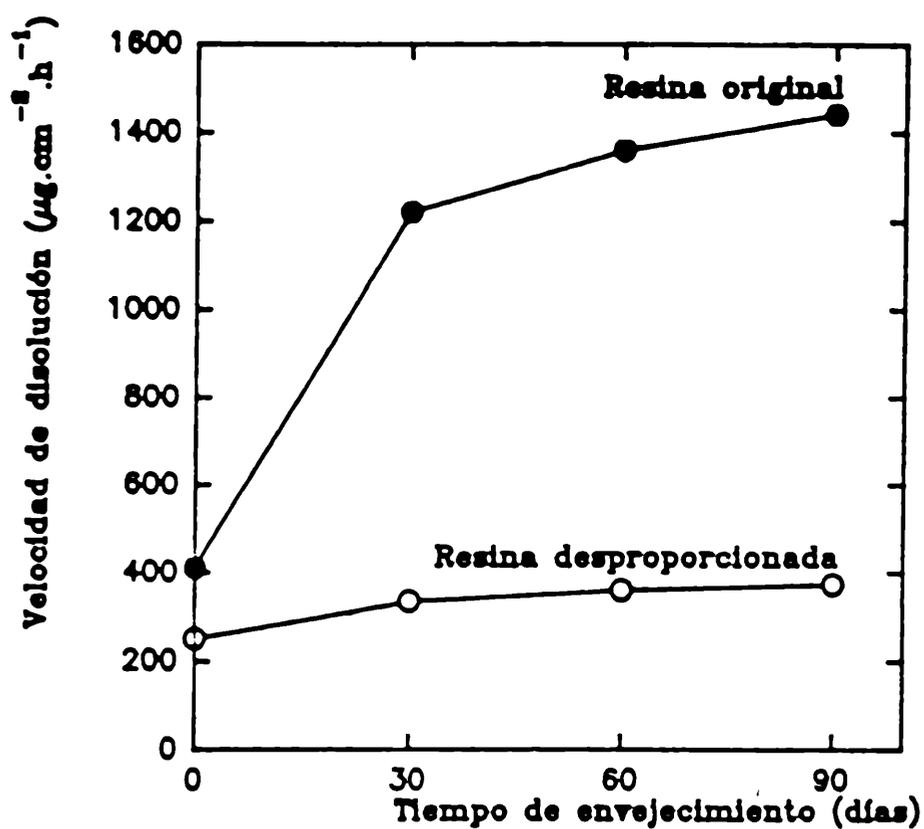


Fig. 50. Velocidad de disolución de la resina colofonia original y desproporcionada en solución "buffer", pH 9,18 (tetraborato disódico), aplicada sobre paneles y envejecida al aire durante diferentes períodos de exposición.

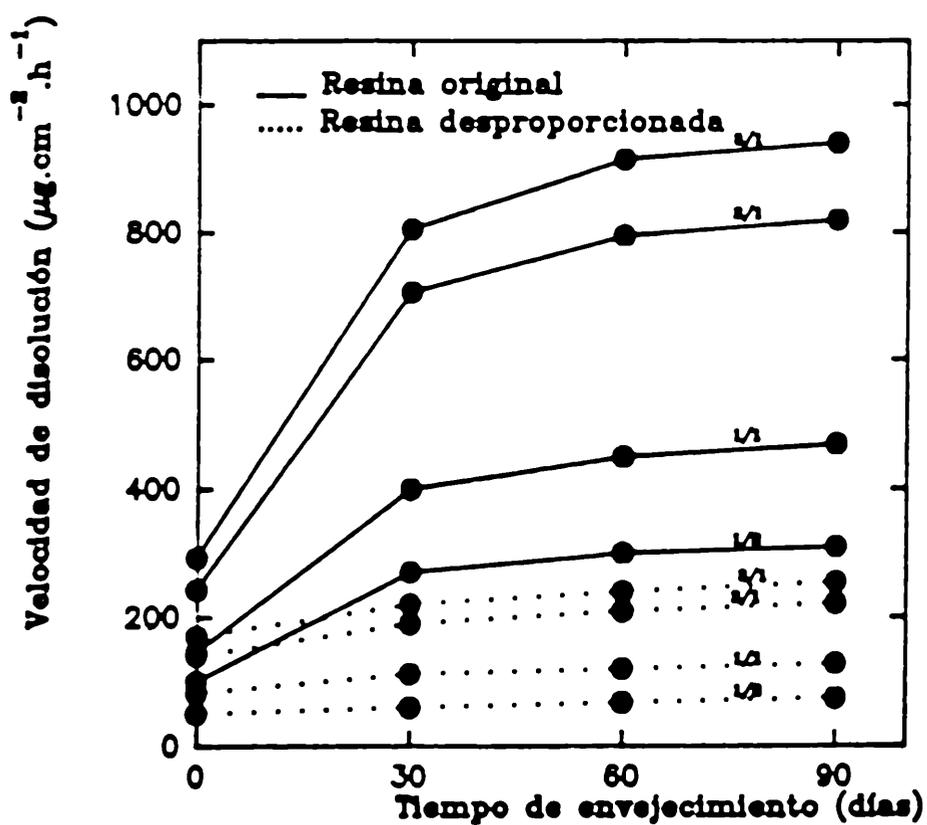


Fig. 51. Velocidad de disolución de los ligantes estudiados en solución "buffer", pH 9,18 (tetraborato disódico) aplicados sobre paneles y envejecidos al aire durante diferentes períodos de exposición.

sensiblemente inferiores con respecto a las velocidades observadas para la resina sola. Esto es explicable ya que tanto el coligante como el plastificante empleados (índice de acidez 10 y 8, respectivamente) tienen velocidades de disolución muy pequeñas comparadas con la resina colofonia original, y además porque los aditivos, por haber sido incorporados en reducidas cantidades, tampoco ejercen una influencia significativa.

Luego de 30, 60 y 90 días de exposición, para los ligantes con relación 2/1 y 3/1, las velocidades de disolución presentan valores muy altos con respecto a los observados para los ligantes con relación 1/2 y 1/1 de la misma resina. Esta diferencia resulta aún más notoria cuando se la compara con cualquiera de las velocidades de los ligantes basados en resina colofonia desproporcionada ya que los valores registrados se mantuvieron prácticamente constantes a lo largo del tiempo durante la exposición al aire.

Ensayos de inmersión

El ensayo en balsa experimental fue diagramado de modo de poder realizar observaciones periódicas de los paneles pintados y registrar así la fijación de incrustaciones biológicas luego de 16, 20, 24, 30 y 35 meses de inmersión. Como referencia se emplearon paneles de acrílico sumergidos a la misma profundidad que los pintados.

La evaluación de la fijación de las incrustaciones biológicas, que permite juzgar el grado de bioactividad o eficiencia de cada pintura, se efectuó empleando la escala antes mencionada.

En lo referente a las formulaciones con ligante a

base de resina colofonia original pudo observarse (Tabla LV) una adecuada bioactividad hasta los 20 meses de inmersión; posteriormente resultó evidente el agotamiento particularmente en las pinturas con mayor contenido de resina colofonia.

Luego de 24 meses de inmersión, sólo la muestra elaborada con relación resina colofonia original/coligante 1/2 alcanzó el valor 1 de fijación; las restantes pinturas excedieron el valor máximo admisible.

En las observaciones posteriores, luego de 30 y 35 meses de inmersión, se registró una reducida capacidad biocida de las muestras experimentales basadas en la resina colofonia original. Esto tiene su justificación en la escasa cantidad de tóxico remanente en la película de pintura, dado la liberación en exceso en las primeras etapas del ensayo como consecuencia de la oxidación de la resina colofonia original del ligante por exposición al aire, con el consiguiente incremento de la velocidad de disolución y reducción del espesor de película.

En cambio, contrastando con el comportamiento citado, todas las pinturas elaboradas a base de resina colofonia desproporcionada cumplieron con el objetivo del ensayo (fijación 1 o menor), luego de 30 meses de inmersión. Es importante también analizar el comportamiento de las muestras con resina colofonia desproporcionada luego de 35 meses de inmersión. Mientras las muestras con relación resina/coligante 2/1 y 3/1 tuvieron respectivamente fijación 0-1 y 1, las muestras con relación resina/coligante 1/2 y 1/1, superaron el valor límite 1, lo que puede adjudicarse a la disolución de los componentes solubles de la resina colofonia desproporcionada y a un incremento porcentual

de las sustancias insolubles remanentes (descenso de la velocidad de disolución a medida que se prolongó el tiempo de inmersión).

TABLA LIV
INDICE DE ACIDEZ DE LOS LIGANTES FORMULADOS

Relación en volumen resina/coligante	1/2	1/1	2/1	3/1
Ligante con resina colofonia original	61	86	110	122
Ligante con resina colofonia despropor- cionada	54	76	96	107

TABLA LV

ENSAYO EN Balsa EXPERIMENTAL DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES EXPUESTAS
AL AIRE DURANTE 30 DIAS PREVIO A SU INMERSION

Relación en volumen resina/coligante	1/2	1/1	2/1	3/1	1/2	1/1	2/1	3/1
Tipo de resina	Resina colofonia original				Resina colofonia desproporcionada			
16 meses de inmersión	0	0	0	0-1	0	0	0	0
20 meses de inmersión	0	0	0-1	1	0	0	0	0
24 meses de inmersión	1	2	2-3	3	0	0	0	0
30 meses de inmersión	3	4	4-5	5	1	1	0	0-1
35 meses de inmersión	5	5	5	5	2	1-2	0-1	1

CAPITULO 5

**FORMULACION, ELABORACION Y ENSAYO
DE PINTURAS AUTOPULIMENTABLES
("SELF-POLISHING")**

5. FORMULACION, ELABORACION Y ENSAYO DE PINTURAS AUTOPULIMENTABLES ("SELF-POLISHING")

5.1 Ligantes. Reacciones de copolimerización

En las pinturas antiincrustantes habitualmente empleadas hasta el presente, la concentración letal de biocida en la interfase sustrato/agua de mar se alcanza mediante la disolución simultánea del ligante y del tóxico (pinturas tipo matriz soluble) (Cap. 4) o en el empleo como ligante de un copolímero, que incorpora derivados organoestánnicos de reconocida toxicidad (pinturas antiincrustantes erosionables o "self-polishing coatings").

Se han propuesto varios mecanismos de funcionamiento para estas pinturas erosionables; el más aceptado [65] indica que el agente biocida, químicamente ligado al copolímero, se separa mediante un proceso de hidrólisis.

Los iones organoestánnicos activos pasan al medio ejerciendo de esta forma su acción antiincrustante. Paralelamente, grupos hidroxilo y carboxilo lo reemplazan en el copolímero otorgando características de solubilidad a la película. Finalmente, a causa del incremento del número de grupos hidrófilos en la cadena polimérica se produce la remoción total del "film". El mismo es erosionado por el flujo constante del agua de mar, eliminándose así la posibilidad de que permanezca retenida parte de la matriz exhausta y produciendo el alisamiento de la superficie exterior. De esta manera se consigue una disminución de la fricción y un ahorro de combustible, con el consiguiente beneficio económico.

El objetivo del presente estudio es estudiar la síntesis y caracterización del polímero y el ensayo en

balsa de pinturas antiincrustantes erosionables, evaluando la bioactividad en función de los parámetros constitutivos del ligante.

Parte experimental

Materiales empleados

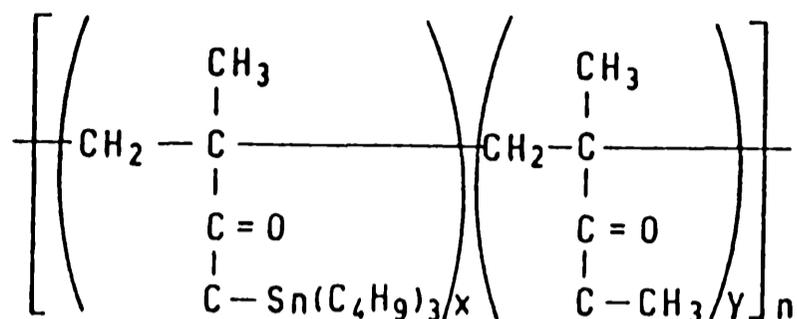
Las resinas acrílicas ocupan la atención de los especialistas en tecnología de pinturas por su espectacular desarrollo en los últimos 20 años.

Son, en principio, derivados poliméricos del ácido acrílico (AA) y del ácido metacrílico (MAA). Las resinas más importantes por sus variadas aplicaciones son polímeros de metil, etil, propil y butil ésteres de estos ácidos o mezclas de dichos monómeros, que pueden combinarse en cualquier proporción y luego son polimerizados. Las distintas esterificaciones y copolimerizaciones a que pueden conducir los diferentes monómeros acrílicos dan lugar a un número indeterminado de combinaciones posibles. Pueden obtenerse polímeros desde muy duros hasta muy blandos, quebradizos o flexibles.

En el presente caso se ha elegido la copolimerización de compuestos derivados del MAA en razón de que éstos otorgan a la película buena adhesión y dureza; otro monómero seleccionado es el metacrilato de metilo (MMA), que aporta resistencia al agua y durabilidad en la exposición a la intemperie.

Por tal motivo se sintetizó metacrilato de tributil estaño (TBTM) a partir del óxido de tributil estaño (TBTO) y el MAA, de acuerdo con el método de Monterroso [63] y una vez obtenido este monómero fue copolimerizado en solución con el MMA. A continuación se indica la

composición química del copolímero organoestánnico; los subíndices x, y, n corresponden al número de unidades monoméricas repetitivas.



Síntesis polimérica

Como se mencionó precedentemente, en una primera etapa se elaboró el éster de tributil estaño a partir del TBTO grado práctico y MAA proanálisis, los que previo a su empleo fueron purificados.

En especial, en el caso del TBTO se eliminó el óxido de dibutil estaño (DBTO) que lo acompaña como impureza, ya que en presencia de luz UV provoca inestabilidad de la molécula polimérica.

La preparación del monómero TBTM se realizó por esterificación del ácido metacrílico con el TBTO en medio solvente (éter de petróleo), a baja temperatura (inferior a los 15 °C) y agitación constante. El MMA, desde un punto de vista estequiométrico, se agregó en exceso a fin de reducir significativamente la concentración de TBTO sin reaccionar en el sistema.

Posteriormente se eliminó el exceso de MAA lavando la mezcla con agua destilada en una ampolla de decantación hasta que la solución etérea y la acuosa se volvieron transparentes, desapareciendo la capa

gelatinosa sobrenadante.

El MAA y el agua remanentes fueron eliminados incorporando éter de petróleo y realizando el arrastre con agitación y vacío (3 mm de Hg) a temperatura ambiente. La solución se secó con sulfato de sodio anhidro; luego se dejó en reposo durante 12 horas y se filtró. El líquido transparente resultante presentaba color amarillo, obteniéndose a -20°C cristales blancos de TBTM en forma de agujas delgadas.

Se obtuvieron rendimientos superiores al 90 % ; el monómero fue almacenado agregando 100 ppm de p-metoxifenol para evitar su homopolimerización.

Previo a la copolimerización se eliminaron por destilación en vacío los inhibidores del co-monómero metacrilato de metilo. Por su parte, el iniciador peróxido de benzoilo también fue purificado incorporando cloroformo y agitando vigorosamente a temperatura ambiente. Luego por agregado de alcohol metílico a 0°C fue posible la obtención de los cristales incoloros en forma de agujas del iniciador.

Por ser una copolimerización por radicales en solución, ésta se llevó a cabo en ausencia de oxígeno, el que fue eliminado por arrastre con nitrógeno puro y retenido en una serie de frascos lavadores con sulfato de sodio.

Se empleó un equipo de vidrio diseñado para trabajar bajo agitación constante y pasaje continuo de nitrógeno, asegurando la estanqueidad de las uniones, dada la alta toxicidad de los reactivos empleados.

La copolimerización en solución de tolueno se

realizó a 80°C, extrayendo pequeñas porciones de la mezcla a través de un septum a intervalos predeterminados para su caracterización.

El copolímero fue extraído de la mezcla monómero-copolímero empleando una mezcla metanol-agua al 85 % y posterior centrifugado.

Se desechó el líquido sobrenadante continuando los lavados hasta la total purificación y empleando en esta etapa una mezcla metanol-agua al 90 % . Finalmente se secó bajo vacío a temperatura ambiente y se almacenó en un recipiente de vidrio oscuro para protegerlo de la radiación UV.

Caracterización de los copolímeros

Viscosimetría

A fin de evaluar el curso de la copolimerización se realizaron mediciones de viscosidad de disoluciones del copolímero en acetona. Para ello se empleó una pipeta viscosimétrica de vidrio tipo Cannon-Fenske (ASTM D 445), para líquido transparente y con rango de medición 0,8 a 3,2 centistokes, la cual fue instalada en un baño termostático para operar a $25 \pm 0,05$ °; la pipeta fue previamente calibrada empleando líquidos de viscosidad y densidad conocidas a la temperatura del ensayo.

Los diferentes copolímeros fueron disueltos en acetona y luego llevados hasta una concentración muy baja mediante diluciones sucesivas; se midió el tiempo empleando un cronómetro digital con precisión de 10^{-2} s; los valores registrados en todos los casos excedieron el valor 200 s, realizándose las determinaciones por triplicado.

Análisis térmico

Se aplicó calorimetría diferencial de barrido a muestras de los diferentes copolímeros, los cuales fueron ensayados en la forma de trozo sólido de aproximadamente 7 mg y también como película de 50 μm de espesor obtenida por evaporación del disolvente.

Para tal fin se empleó un sistema Du Pont 9900 compuesto por un analizador térmico y una computadora programable y como accesorio el módulo DSC 910. Las muestras fueron tratadas a una velocidad de calentamiento de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

El principio de funcionamiento de este equipo se basa en la medición de la diferencia del flujo de calor de la muestra polimérica con respecto a una diferencia del flujo de calor de la muestra polimérica con respecto a una de referencia, en este caso el metal indio, temperatura de ablandamiento $T_m = 156,6^{\circ}\text{C}$. De esta forma se determinó la temperatura de transición de vidrio (T_g) de cada una de las muestras.

Espectrometría infrarroja

En primer lugar se preparó una película del monómero TBTM y de los copolímeros sintetizados, empleando como disolvente benceno p.a., ya que restos de este compuesto no interfirieron en el número de onda que se desea observar. Se empleó un espectrómetro infrarrojo por transformadas de Fourier, Nicolet 170SX, alta resolución $0,006\text{ cm}^{-1}$ equipado con un detector DTGS a temperatura ambiente y barrido de rango medio $5.000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Se utilizó la técnica de reflectancia especular para determinar la frecuencia característica de agrupaciones atómicas (frecuencia de grupo).

Formulación y elaboración de las pinturas antiincrustantes

Composición del ligante

Se elaboraron copolímeros con contenido decreciente de TBTM; las relaciones molares de TBTM/MMA seleccionadas fueron 1/1, 1/2, 1/3 y 1/4 (copolímeros A, B, C y D, respectivamente). La pintura 1 incluye sólo los copolímeros acrílicos puros como ligante (Tabla LVI).

Tipo y contenido de coligante

Se empleó caucho clorado grado 10 o resina colofonia tipo WW ("gum rosin") como coligante de los diferentes copolímeros acrílicos elaborados; en ambos casos se estudió la influencia ejercida por la relación copolímero acrílico/coligante (3/1 y 5/1 en peso). Las pinturas 2 y 3 incluyen como coligante caucho clorado y las muestras 4 y 5 resina colofonia.

Plastificante y aditivos. Solventes

Se empleó como plastificante en todas las muestras parafina clorada 42 por ciento, con el fin de mejorar las características de flexibilidad y adhesión de la película de pintura antiincrustante. Se utilizó una relación resina (copolímero acrílico y coligante)/plastificante 70/30 en peso.

Se incorporaron como agente estabilizante y aditivo reológico, respectivamente aceite de soja epoxidado y aceite de ricino hidrogenado deshidratado ("castor oil") [106, 90]. Como disolvente se utilizó tolueno.

TABLA LVI
COMPOSICION DE LAS MUESTRAS EXPERIMENTALES (g/100 g)

Formulación	1	2	3	4	5
Tóxicos y extendedor	56,2	56,2	56,2	56,2	56,2
Copolímero acrílico	11,9	9,9	8,9	9,9	8,9
Caucho clorado grado 10	--	2,0	3,0	--	--
Resina colofonia tipo WW	--	--	--	2,0	3,0
Parafina clorada 42 %	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Aditivos (*)	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Tolueno	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0

(*) Agente estabilizante y aditivo reológico.

Pigmentos tóxicos y extendedor

La bioactividad de los ligantes poliméricos organoestánnicos fue reforzada mediante la incorporación de pigmentos inorgánicos.

Para esta experiencia se seleccionó una única pigmentación, de adecuada bioactividad en pinturas antiincrustantes convencionales ensayadas anteriormente (Cap. 4, punto 4.10): mediano contenido de óxido cuproso (25 % calculado en peso sobre la pintura), óxido de cinc en la proporción de 10 % con respecto al tóxico anterior y finalmente 28,7 % en peso de carbonato de calcio natural o tiza con un alto contenido de material silíceo en su composición.

Preparación de las muestras

En primer lugar el copolímero acrílico fue solubilizado en el solvente y a continuación se incorporó el coligante, en los casos en que éste interviene en la composición. Luego se agregaron el plastificante y los aditivos.

La dispersión de los pigmentos se realizó en un molino de bolas con jarras de porcelana de 3,3 litros de capacidad total, cuyas características operativas han sido ya descriptas. Primeramente se dispersó el óxido de cinc y la tiza durante 20 horas y finalmente el óxido cuproso durante sólo 3 horas, para lo cual fue incorporado al final del proceso.

Bioactividad. Ensayo en balsa

El ensayo se realizó empleando la balsa experimental fondeada en la Base Naval Puerto Belgrano. Luego del

secado del esquema anticorrosivo se aplicaron dos capas de las pinturas antiincrustantes experimentales empleando un equipo de pulverización sin aire comprimido; el espesor de película obtenido fue de $160 \pm 10 \mu\text{m}$ y el tiempo de secado entre capas y previo a la inmersión fue de 24 horas.

La eficiencia de las pinturas se determinó mediante inspecciones realizadas a los 8, 16 y 25 meses de inmersión. En cada observación se procedió a fotografiar las muestras a fin de poder comparar y ajustar los valores de fijación con criterio uniforme.

Resultados

Caracterización de los copolímeros

Viscosimetría

Se determinó la viscosidad cinemática de las diluciones de los copolímeros empleando una pipeta viscosimétrica; luego, se calculó la correspondiente viscosidad específica y se graficó en función de la concentración según la dilución realizada. Se obtuvo la viscosidad intrínseca de las muestras extrapolando la viscosidad específica hasta dilución infinita. La viscosidad intrínseca es un valor característico para cualquier polímero disuelto en un solvente, a una temperatura dada.

De los resultados obtenidos se deduce que la viscosidad intrínseca aumenta proporcionalmente con el incremento del contenido de MAA en el copolímero, oscilando entre 0,182 para el copolímero A y 0,623 para el copolímero D, valores que están de acuerdo con los datos disponibles en la bibliografía [107].

Análisis térmico

Analizando los termogramas de las muestras copoliméricas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) puede observarse que los valores de la temperatura de transición de vidrio T_g obtenidos, de acuerdo al tipo de muestra empleada (trozo sólido o película, en las condiciones mencionadas) difieren poco entre sí. La Fig. 52 muestra el termograma correspondiente al copolímero B.

En la Tabla LVII se observa un incremento en el valor de las T_g de película de copolímero directamente proporcional al incremento del contenido de MMA en la muestra; este comportamiento está de acuerdo con el valor $T_g = 105^\circ\text{C}$ que presenta el MMA puro [108].

Espectrometría infrarroja

Los polímeros organoestánnicos elaborados fueron analizados semicuantitativamente mediante el espectrómetro infrarrojo mencionado. Se realizaron espectrogramas del monómero puro (TBTM) y de cada una de las muestras copoliméricas (Fig. 53-55).

Se observa en el espectrograma del monómero TBTM (Sn real = 29,2 %) un pico de absorción máximo en el número de onda 1645 cm^{-1} , producto de la absorción característica de la unión éster carbonilo-estaño.

En el espectrograma correspondiente al copolímero A (Sn real = 22,7 %) la absorción característica de esta unión resulta inferior respecto de la obtenida en el monómero; valores aún menores de absorción fueron obtenidos con los copolímeros B (Sn real = 18,9 %), C (Sn real = 16,0 %) y D (Sn real = 14,6 %), en ese orden.

TABLA LVII

CARACTERIZACION DE COPOLIMEROS TBTM - MMA

Copolímero	TBTM g	MMA g	Tiempo h	Contenido de estano (% en peso)		Viscosidad intrínseca (acetona, 25°C) dl.g ⁻¹	Tg film °C
				Teórico	Real		
A	374,7	100,1	16	25,0	22,7	0,182	28,0
B	374,7	200,2	16	20,6	18,9	0,280	44,0
C	374,7	300,4	14	17,6	16,0	0,460	52,0
D	374,7	400,5	16	15,3	14,6	0,623	79,5

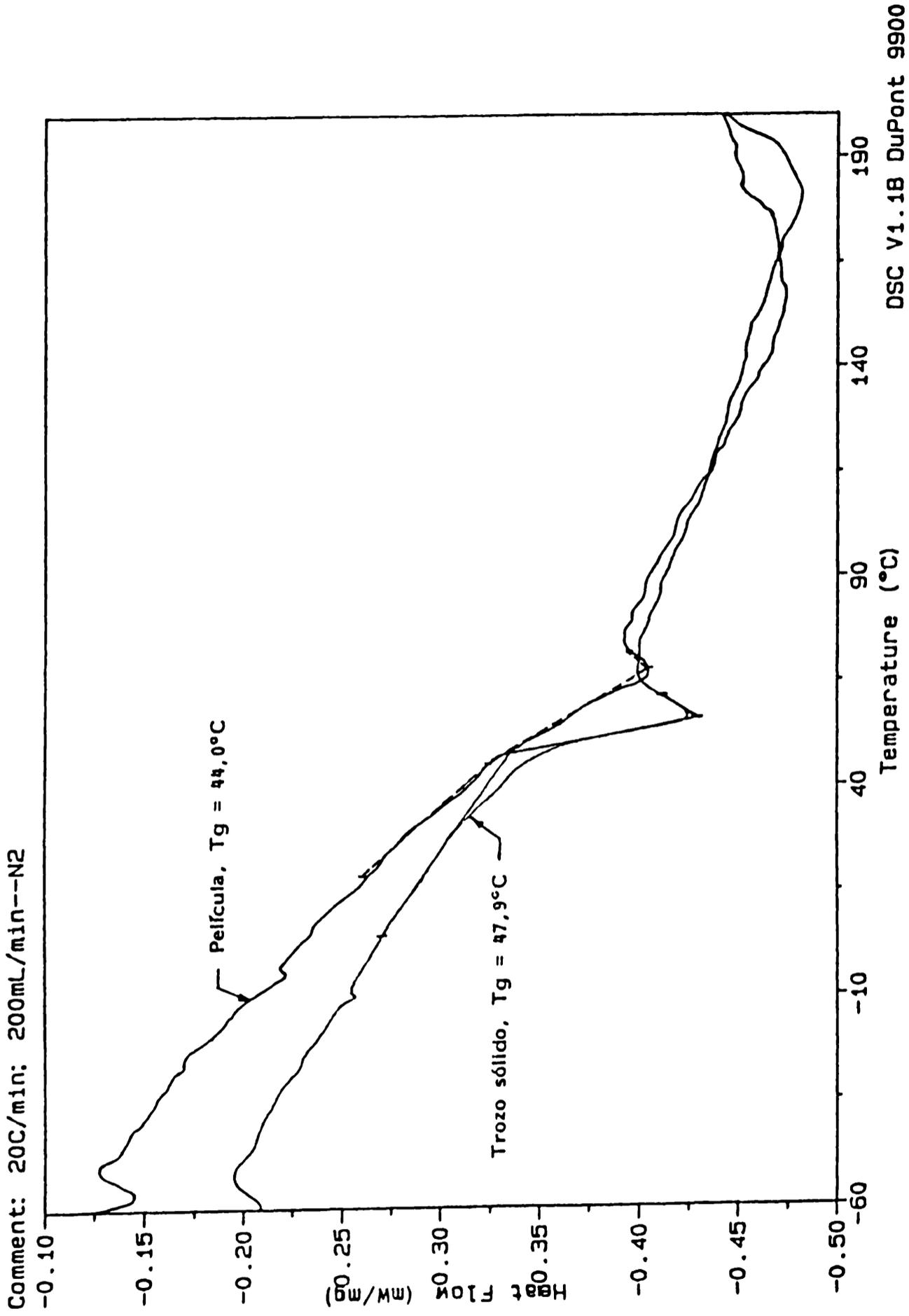


Figura 52.- Termograma correspondiente al copolímero B

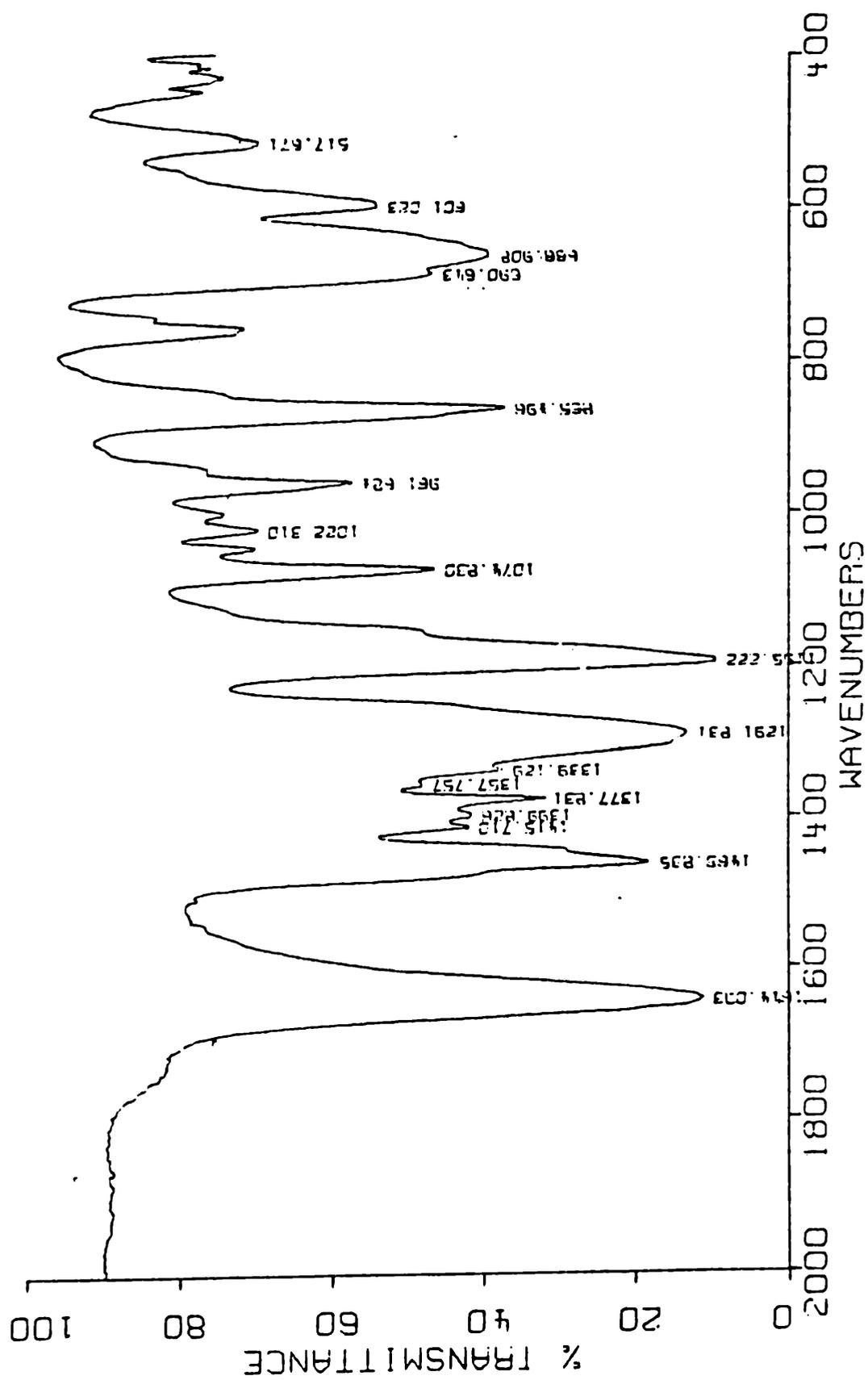


Figura 53.- Espectrograma del monómero TBTM

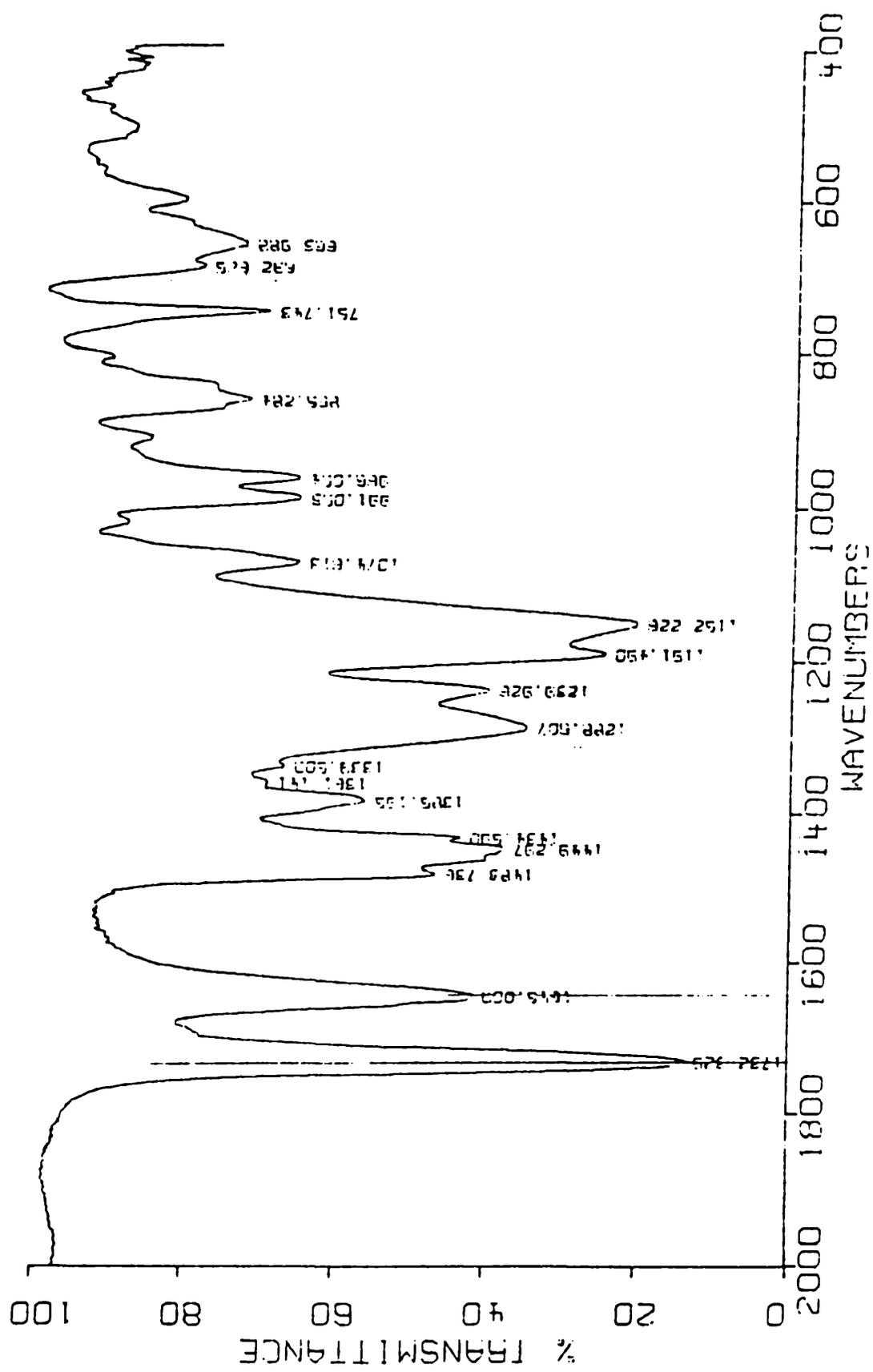


Figura 54.- Espectrograma del copolímero A

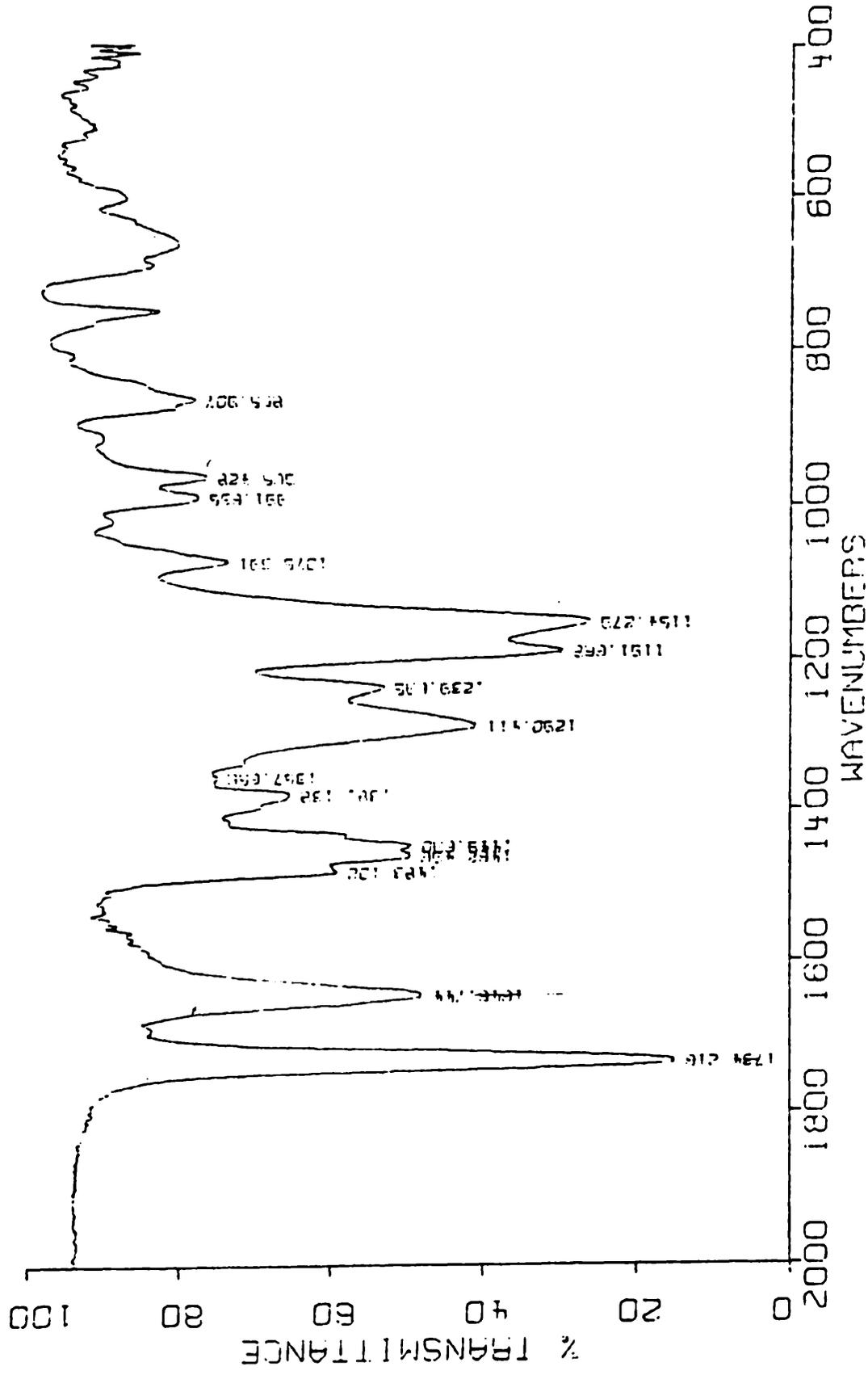


Figura 55.- Espectrograma del copolímero B

Mediante tratamiento matemático de estos registros pudo determinarse que la reducción del contenido de estaño en las muestras copoliméricas resulta proporcional a la disminución de la absorción característica de la unión éster carbonilo-estaño.

Ensayo en balsa de las pinturas antiincrustantes

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla LVIII. En la primera observación realizada a los 8 meses de inmersión, la totalidad de las pinturas mostró un buen comportamiento antiincrustante, registrándose valores de fijación 0 ó 0-1. Ello significa que, independientemente de la relación TBTM/MMA y del tipo y contenido de coligante seleccionados, todos los productos elaborados con las matrices propuestas y con 25 por ciento en peso de óxido cuproso proporcionaron, en la interfase película de pintura/agua de mar, la concentración letal mínima que se requiere para impedir la fijación de organismos incrustantes.

En la segunda observación, luego 17 meses de inmersión (lapso que incluye dos períodos de fijación intensa de incrustaciones de 4 a 5 meses de duración cada uno), las pinturas con ligantes preparados únicamente a base de copolímeros organoestánicos exhibieron valores de fijación 0, 0-1 ó 1. Lo expuesto precedentemente significa que dichas muestras cumplieron con las exigencias del ensayo (fijación 1 ó menor), siendo importante puntualizar además que en ningún caso se ha observado fijación de cirripedios u otros organismos incrustantes de tipo calcáreo; el poco "fouling" presente estuvo limitado a protozoos, diatomeas, algas y briozoos, con muy poco desarrollo.

En el caso de las pinturas cuyos copolímeros fueron

TABLA LVIII

FIJACION DE FOULING EN EL ENSAYO EN BALSA (*)

Pintura	1	2	3	4	5
Muestras con relación TBTM / MMA 1/1 M					
8 meses de inmersión	0	0	0	0	0
17 meses de inmersión	0	0	0-1	1-2	1-2
25 meses de inmersión	0	0-1	1-2	3	3-4
Muestras con relación TBTM / MMA 1/2 M					
8 meses de inmersión	0	0	0	0	0
17 meses de inmersión	0-1	1	1	1-2	1-2
25 meses de inmersión	0-1	1-2	2	3	3-4
Muestras con relación TBTM / MMA 1/3 M					
8 meses de inmersión	0	0-1	0-1	0	0
17 meses de inmersión	1	2	2-3	1	1-2
25 meses de inmersión	2	2-3	3	2	2-3
Muestras con relación TBTM / MMA 1/4 M					
8 meses de inmersión	0	0-1	0-1	0	0
17 meses de inmersión	1	2-3	2-3	1	1-2
25 meses de inmersión	2-3	3-4	3-4	2-3	3

(*) Clave de la tabla: 0, sin fijación (100 % de eficiencia); 1, poco (80 %); 2, escaso (60 %); 3, regular (40 %); 4, mucho (20 %); 5, totalmente incrustado (0 %). Se han considerado valores intermedios, tanto en lo referente a fijación como a eficiencia.

modificados con una resina insoluble como el caucho clorado grado 10, la relación copolimérica mostró fundamental importancia. Mientras las muestras elaboradas con los copolímeros acrílicos con relación TBTM/MMA 1/1 y 1/2 M mostraron valores de fijación inferiores a 1, aquéllas basadas en los copolímeros con relación TBTM/MMA 1/3 y 1/4 M superaron el límite máximo aceptable; estas últimas pinturas están basadas en copolímero con bajo contenido de estaño en su composición (Tabla LIX), lo que explica la reducida bioactividad demostrada.

Respecto de las pinturas con 2 % de resina colofonia en su composición, para el mismo período de inmersión, sólo las muestras basadas en los copolímeros con relación TBTM/MMA 1/3 y 1/4 M presentaron satisfactoria bioactividad (fijación 1). En cambio ninguna de las muestras con ligantes que incluyeron 3 % de resina colofonia cumplió con las exigencia del ensayo (presentaron en todos los casos fijación 1-2).

Finalmente, y luego de 25 meses de ensayo, sólo las pinturas cuyos ligantes fueron formulados con los copolímeros TBTM/MMA 1/1 M modificado con 2 % de caucho clorado presentaron buena bioactividad (fijación 0 ó 0-1). Cabe mencionar que en todos los casos la película tenía buena adhesión y un espesor remanente que permite suponer una vida útil más prolongada.

Consideraciones finales

- A partir de TBTO, MAA y MMA como materias primas y mediante el empleo del método de Monterroso fueron obtenidos ésteres y copolímeros organoestánnicos; estos compuestos permiten solubilizar los ligantes tóxicos en el caso de pinturas antiincrustantes erosionales.

TABLA LIX
 CONTENIDOS DE ESTAÑO REAL EN LA PINTURA
 (g/100 g)

Pinturas	1	2	3	4	5
Copolímero TBTM / MMA 1/1 M	2,70	2,25	2,02	2,25	2,02
Copolímero TBTM / MMA 1/2 M	2,25	1,87	1,68	1,87	1,68
Copolímero TBTM / MMA 1/3 M	1,90	1,58	1,42	1,58	1,42
Copolímero TBTM / MMA 1/4 M	1,70	1,45	1,30	1,45	1,30

- La técnica viscosimétrica, calorimetría diferencial de barrido y espectrometría infrarroja resultaron eficientes para el control de la elaboración y caracterización de los copolímeros.

- Diferentes composiciones del ligante condujeron a pinturas antiincrustantes de diferente poder biocida. Hasta los 8 meses de inmersión los resultados obtenidos fueron satisfactorios para todas las muestras elaboradas; sin embargo al cabo de 25 meses de inmersión, la mayor bioactividad correspondió a las pinturas con ligantes con relación TBTM/MMA 1/1 y 1/2 M, es decir aquéllas con mayor contenido de tóxico organoestánnico en su composición.

El empleo de un coligante con el propósito de reemplazar parte del contenido de copolímero tóxico no produjo aumento de la bioactividad con relación a las pinturas en que se emplearon ligantes copoliméricos puros.

- La combinación adecuada de un ligante copolimérico organoestánnico y una pigmentación con mediano contenido de óxido cuproso permitieron la obtención de pinturas antiincrustantes con eficiente bioactividad en ensayos en balsa experimental, superándose los dos años de inmersión en un medio marino de alta agresividad biológica.

- Finalmente, resulta destacable puntualizar que las muestras experimentales ensayadas poseen un contenido de estaño en la pintura inferior al 3 % en peso (Tabla LIX), respetándose de este modo las reglamentaciones sobre toxicidad y contaminación ambiental vigente en muchos países.

5.2 Influencia de la composición del ligante sobre la bioactividad

Con el fin de obtener productos antiincrustantes aptos para períodos de protección prolongados se han desarrollado pinturas autopulimentables basadas en un ligante macromolecular tóxico [61,62]. La combinación adecuada de este tipo de ligante y una pigmentación con mediano contenido de óxido cuproso permitió la obtención de pinturas antiincrustantes que mostraron eficiente bioactividad durante 2 años en balsa experimental (Cap. 5, punto 5.1).

Por el particular mecanismo de funcionamiento de estas pinturas (combinan la hidrólisis del biocida químicamente ligado al copolímero y su posterior reemplazo por grupos hidroxilo y carboxilo, lo que facilita la erosión de la película por el flujo del agua de mar) es necesario conocer en qué medida su composición afecta las propiedades de la película y su rendimiento antiincrustante. Por tal motivo, en la presente experiencia se estudia la influencia que ejercen diferentes variables involucradas en la constitución del ligante sobre algunas propiedades de la película.

Síntesis y caracterización de los copolímeros

En una primera etapa se elaboró el metacrilato de tributil estaño (TBTM) a partir de óxido de tributil estaño (TBT0) y ácido metacrílico (MMA) según el método de Monterroso [63]. Luego este monómero fue copolimerizado en solución de tolueno con el metacrilato de metilo (MMA) a 80°C y en ausencia de oxígeno, el que fue eliminado por arrastre con nitrógeno puro.

Durante el proceso de copolimerización fueron extraídas pequeñas porciones de la mezcla a través de un septum a intervalos predeterminados para su caracterización [64].

Se realizaron mediciones de viscosidad intrínseca de disoluciones del copolímero en tolueno a 25°C, determinaciones de temperaturas de transición de vidrio (Tg) mediante calorimetría diferencial de barrido y análisis químico de los contenidos de estaño en el copolímero.

Las características fundamentales de las materias primas involucradas en la elaboración de los copolímeros y de los productos intermedios se mencionaron en el Cap. 5, punto 5.1.

VARIABLES CONSIDERADAS EN LA FORMULACIÓN DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

La composición de las muestras experimentales y el contenido de estaño real se indican en las Tablas LX y LXI, respectivamente. Se consideraron las siguientes variables:

Composición del copolímero

Los copolímeros elaborados tienen un contenido decreciente de TBTM; las relaciones molares de TBTM/MMA seleccionadas fueron 1/1, 1/2, 1/3 y 1/4 (copolímeros A, B, C y D, respectivamente).

Relación de plastificación

Los copolímeros citados fueron plastificados incorporando en todos los casos parafina clorada 42 por

TABLA LX
COMPOSICION DE LAS PINTURAS (% EN PESO)

	Pinturas					
	1	2	3	4	5	6
Oxido cuproso rojo	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Oxido de cinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Carbonato de calcio natural	28,7	28,7	21,8	21,8	14,3	14,3
Copolímero acrílico	10,2	11,9	12,0	14,0	15,0	17,5
Parafina clorada 42 %	6,8	5,1	8,0	6,0	10,0	7,5
Agente estabilizante	1,4	1,0	1,6	1,2	2,0	1,5
Aditivo reológico	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Disolventes	24,5	24,9	28,2	28,6	30,3	30,8
Concentración de pigmento en volumen (PVC)						
	45,2	45,2	36,8	37,0	26,7	26,8

TABLA LXI

CONTENIDO DE ESTAÑO REAL EN LA PINTURA (g/100 g)

	Pinturas					
	1	2	3	4	5	6
Copolímero A (relación TBTM/MMA 1/1 M)	2,31	2,70	2,72	3,18	3,40	3,97
Copolímero B (relación TBTM/MMA 1/2 M)	1,93	2,25	2,27	2,65	2,83	3,31
Copolímero C (relación TBTM/MMA 1/3 M)	1,63	1,90	1,92	2,24	2,40	2,80
Copolímero D (relación TBTM/MMA 1/4 M)	1,49	1,73	1,75	2,04	2,19	2,55

ciento. Se ensayaron dos relaciones copolímero acrílico/plastificante: 60/40 en peso en las pinturas n° 1, 3 y 5, y 70/30 en peso de las muestras n° 2, 4 y 6.

Contenido de copolímero plastificado

Se seleccionaron tres contenidos diferentes de copolímero acrílico (en peso): 17,0 % en las pinturas 1 y 2; 20,0 % en las muestras 3 y 4 y 25,0 % en aquéllas identificadas como 5 y 6.

Parte experimental

Preparación de las muestras

En primer lugar se elaboraron los vehículos, solubilizando el copolímero acrílico en la mezcla solvente e incorporando luego el plastificante y el agente estabilizante (aceite de soja epoxidado).

La dispersión de los pigmentos se realizó en un molino de bolas con jarras de porcelana de 3,3 litros de capacidad total, en las condiciones operativas anteriormente descriptas.

El óxido de cinc y la tiza se dispersaron durante 20 horas; el óxido cuproso incorporado posteriormente, sólo durante tres horas.

El aditivo reológico seleccionado (gel de "castor oil") fue agregado empleando un equipo de alta velocidad de rotación, realizando la operación a 40-45°C. Dicho gel fue preparado previamente activando el aditivo en tolueno (15 % en peso) mediante la aplicación de un esfuerzo de corte, trabajando a 40-45°C hasta alcanzar una estructura coloidal estable.

Ensayos mecánicos sobre la película seca

Se realizaron ensayos mecánicos por triplicado con el objeto de determinar las características de flexibilidad, adhesión y resistencia a la abrasión de la película de las diferentes muestras de pintura elaboradas (Tabla LXII).

Flexibilidad. Se prepararon películas de 30-40 μm de espesor, aplicando las pinturas sobre paneles de hojalata de 0,8 mm. Luego de 24 horas de secado, en ambiente acondicionado a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, se procedió a doblar dichos paneles sobre mandril cónico (ASTM D-522-41).

Adhesion. Se emplearon chapas de acero SAE 1010 de 2,0 mm de espesor, arenadas a ASa 2 1/2 (Especificación SIS 05 59 00/67) con una rugosidad máxima (R_m) de 40 μm . Previo a la aplicación de las pinturas antiincrustantes, las probetas fueron protegidas con una pintura de alta resistencia (similar a la empleada en el ensayo en balsa experimental), obteniéndose un espesor de 20-25 μm de película seca. Luego de 24 horas de secado, se aplicaron con pincel las muestras elaboradas, alcanzándose un espesor de 50-60 μm . La adhesión se determinó con un Elcometer Modelo 106, luego de 24 horas de secado a una temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Resistencia a la abrasión. Se utilizaron también chapas SAE 1010 de 2,0 mm de espesor, arenadas en forma similar a las empleadas en el ensayo de adhesión.

Las muestras se aplicaron con pincel directamente sobre el sustrato metálico, alcanzándose 50-60 μm de espesor de película seca. Luego de 24 horas de secado en ambiente de laboratorio ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), se determinó la resistencia a la abrasión mediante el empleo de un Taber

Abraser (ASTM D-1044-78, 500 vueltas, 500 g de carga y CS 10 como abrasivo).

Ensayo en balsa experimental

A fin de establecer el comportamiento tóxico de las pinturas se llevó a cabo un ensayo de inmersión durante 25 meses en el medio natural. Para ello se empleó la balsa experimental fondeada en Puerto Belgrano.

Luego de secado el esquema anticorrosivo se aplicaron con pincel dos capas de las pinturas antiincrustantes experimentales. La tarea fue realizada por un operario entrenado lográndose espesores de 75-80 μm de película seca por capa; se dejó transcurrir 24 horas entre cada aplicación y 48 horas antes de la inmersión en agua de mar.

La eficiencia de las pinturas se determinó mediante inspecciones realizadas a los 8, 17 y 25 meses de inmersión. Como control no tóxico se emplearon paneles de acrílico, sumergidos a la misma profundidad que los pintados.

Resultados y discusión

Ensayos mecánicos

Flexibilidad. Los valores obtenidos en los ensayos de elongación oscilaron entre 18,9 y 32,0 por ciento, lo que indica un comportamiento satisfactorio para este tipo de pinturas.

Resulta importante destacar que las muestras 5 y 6, formuladas con alto contenido de copolímero, exhibieron excelente flexibilidad, con registros superiores a 32,0 por ciento, sin aparición de cuarteado (Tabla LXII).

TABLA LXII
RESULTADOS DE LOS ENSAYOS MECANICOS DE LAS PINTURAS
ANTIINCRUSTANTES AUTOPULIMENTABLES

	Pinturas					
	1	2	3	4	5	6
MUESTRAS CON COPOLIMERO A (relación TBTM/MMA 1/1 M)						
Flexibilidad, mandril cónico, %	25,8	25,0	29,2	28,8	32,0	32,0
Adhesión, resistencia a la tracción, kg.cm ⁻²	7	7	8	8	8	8
Resistencia a la abrasión, pérdida de peso, mg	149,8	148,2	125,4	122,3	----	----
MUESTRAS CON COPOLIMERO B (relación TBTM/MMA 1/2 M)						
Flexibilidad, mandril cónico, %	22,5	24,8	26,4	26,1	32,0	32,0
Adhesión, resistencia a la tracción, kg.cm ⁻²	8	8	10	10	11	11
Resistencia a la abrasión, pérdida de peso, mg	119,2	118,8	82,1	80,2	122,1	120,5
MUESTRAS CON COPOLIMERO C (relación TBTM/MMA 1/3 M)						
Flexibilidad, mandril cónico, %	21,6	21,4	25,5	25,4	32,0	32,0
Adhesión, resistencia a la tracción, kg.cm ⁻²	9	9	12	12	14	14
Resistencia a la abrasión, pérdida de peso, mg	110,2	109,0	58,8	56,6	113,5	113,3
MUESTRAS CON COPOLIMERO D (relación TBTM/MMA 1/4 M)						
Flexibilidad, mandril cónico, %	19,0	18,9	23,9	23,7	32,0	32,0
Adhesión, resistencia a la tracción, kg.cm ⁻²	10	10	14	14	16	16
Resistencia a la abrasión, pérdida de peso, mg	108,8	107,3	51,6	49,3	98,5	98,5

Los resultados del ensayo indicaron también valores comparables de flexibilidad en las películas de las pinturas formuladas con ambas relaciones de plastificación.

Adhesión. De los resultados obtenidos se deduce que la adhesión, medida a través de un ensayo de tracción de la película, tiene estrecha relación con la composición del copolímero. Los valores oscilaron entre 7 y 8 kg.cm^{-2} para las pinturas elaboradas con el copolímero A, entre 8 y 15 kg.cm^{-2} para aquéllas con copolímeros B y C y entre 10 y 16 kg.cm^{-2} para las que incluyeron el copolímero D, lo que indica respectivamente una aceptable, buena y muy buena adhesión.

Resistencia a la abrasión. El ensayo de las muestras con copolímero A y alto contenido de TBTM (pinturas 5 y 6) no pudo realizarse dado que las películas obtenidas no secaron completamente (resultaron algo pegajosas). En cambio las restantes muestras con dicho copolímero (pinturas 1 a 4) mostraron valores satisfactorios de resistencia a la abrasión.

Mejores resultados respecto de los anteriores se obtuvieron con las muestras elaboradas a base del copolímero B. Este comportamiento se repitió en el caso de las pinturas elaboradas con el copolímero C y luego en aquéllas con el copolímero D, observándose que con el incremento del contenido de MMA en el copolímero la resistencia a la abrasión de las muestras aumentó.

También se constató una similar resistencia a la abrasión de las películas de las pinturas elaboradas con las dos relaciones resina/plastificante consideradas.

Ensayos de inmersión

En la observación realizada a los 8 meses de inmersión (un período de "fouling" intenso), las pinturas experimentales mostraron muy buena bioactividad registrándose en todos los casos fijación 0 (Tabla LXIII). Esto indica que independientemente del tipo y contenido de copolímero tuvo una rápida separación mediante un proceso de hidrólisis [65,66] y los pigmentos inorgánicos fueron correctamente lixiviados, ejerciendo en conjunto una efectiva acción antiincrustante.

En la observación llevada a cabo luego de 17 meses de inmersión (lapso que incluyó dos períodos de una intensa actividad biológica), casi todas las pinturas presentaron fijación inferior o igual a 1, con excepción de las n^o 5 y 6 (formuladas con el copolímero A, relación TBTM/MMA 1/1 M), que presentaron fijación 1-2; éstas últimas mostraron además en esta inspección claros indicios de agotamiento, fundamentalmente en las zonas de elevada exigencia hidrodinámica de flujo (bordes de los paneles), lo que se atribuyó al mayor contenido de estaño (Tabla LXI), que confirió elevada solubilidad a la película [67].

Luego de 25 meses de inmersión, período durante el cual los paneles testigos mostraron abundante colonización (Fig. 56), las muestras 1, 2 y 3, elaboradas con el copolímero A presentaron adecuada bioactividad (fijación 0-1, 0 y 0-1, respectivamente), mientras que las pinturas 4, 5 y 6 excedieron el valor 1 (fijación 1-2, 4-5 y 5, respectivamente). La Fig. 57 muestra el aspecto del panel correspondiente a la pintura 2 (formulada con el copolímero A) luego de 25 meses de ensayo.

TABLA LXIII
 FIJACION DE "FOULING" EN EL ENSAYO EN BALSA

	Pinturas					
	1	2	3	4	5	6
MUESTRAS CON COPOLIMERO A (relación TBTM/MMA 1/1 M)						
8 meses de inmersión	0	0	0	0	0	0
17 meses de inmersión	0	0	0	0	1-2	1-2
25 meses de inmersión	0-1	0	0-1	1-2	4-5	5
MUESTRAS CON COPOLIMERO B (relación TBTM/MMA 1/2 M)						
8 meses de inmersión	0	0	0	0	0	0
17 meses de inmersión	0-1	0-1	0-1	0-1	1	1
25 meses de inmersión	1	0-1	0-1	1	2-3	3
MUESTRAS CON COPOLIMERO C (relación TBTM/MMA 1/3 M)						
8 meses de inmersión	0	0	0	0	0	0
17 meses de inmersión	1	1	1	0-1	0-1	0
25 meses de inmersión	2	1-2	1-2	1	1	0-1
MUESTRAS CON COPOLIMERO D (relación TBTM/MMA 1/4 M)						
8 meses de inmersión	0	0	0	0	0	0
17 meses de inmersión	1	1	1	0-1	0-1	0-1
25 meses de inmersión	3	2-3	2	1-2	1-2	1

Debe destacarse el funcionamiento antiincrustante de las pinturas 1 a 4 basadas en el copolímero B (relación TBTM/MMA 1/2 M), que presentaron fijación 1 ó 0-1, mientras que las muestras 5 y 6, que incluyeron el mismo copolímero, excedieron el límite fijado como admisible (fijación 2-3 y 3, respectivamente).

Por su parte, las pinturas 1, 2 y 3 formuladas con el copolímero C (relación TBTM/MMA 1/3 M) mostraron una bioactividad no satisfactoria luego de 25 meses (2, 1-2 y 1-2, respectivamente) mientras que las pinturas 4, 5 y 6 cumplieron con el requerimiento del ensayo (fijación 1, 1 y 0-1, respectivamente). El inadecuado comportamiento biocida de las muestras citadas en primer término estaría fundamentado en que las mismas fueron formuladas con bajo contenido de copolímero acrílico de lenta solubilización, lo que habría impedido que en la interfase película de pintura/agua de mar se alcanzara la concentración de tóxico suficiente como para controlar la fijación de organismos incrustantes.

El citado comportamiento fue aún más acentuado en las muestras basadas en el copolímero D (relación TBTM/MMA 1/4 M), ya que sólo la pintura 6, que contiene 2,55 por ciento en peso de estaño real en la pintura tuvo fijación 1 (Fig. 58) mientras que las restantes excedieron dicho valor.

Como consecuencia de lo expuesto se deduce que, luego de 25 meses de inmersión, las pinturas que incluyen los menores contenidos de copolímero rico en TBTM (relaciones TBTM/MMA 1/1 y 1/2 M) tuvieron mayor bioactividad que aquéllas con alto contenido de copolímero. En cambio las muestras con copolímeros pobres en TBTM (relaciones TBTM/MMA 1/3 y 1/4 M) requirieron para los ensayos de larga duración altos

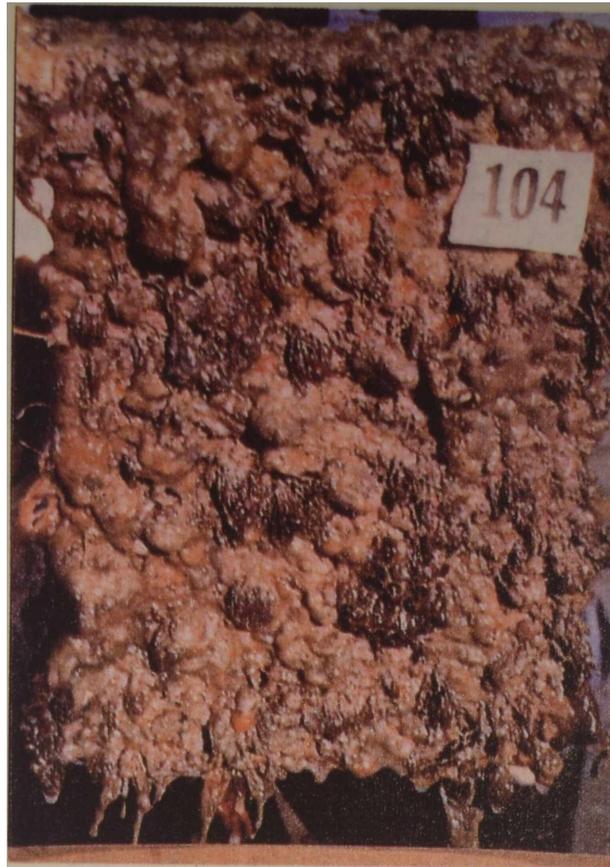


Fig. 56.- Aspecto que presenta el panel testigo (sin protección antiincrustante) luego de 25 meses de inmersión.



Fig. 57.- Panel correspondiente a la pintura 2 (elaborada con el copolímero A), fijación 0 (100 % de eficiencia) luego de 25 meses.

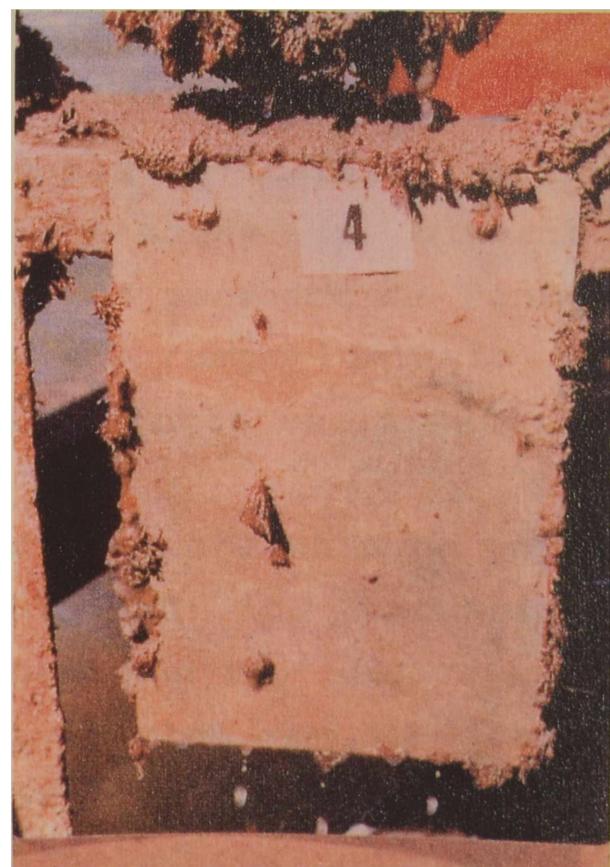


Fig. 58.- Panel correspondiente a la pintura 6 (elaborada con el copolímero D), fijación 1 (80 % de eficiencia) luego de 25 meses.

contenidos de copolímero en el ligante.

Consideraciones generales:

- Se logró obtener pinturas antiincrustantes autopulimentables ("self-polishing") con adecuado poder biocida comprobado en una exposición en balsa de 25 meses en un medio de alta agresividad de organismos incrustantes. El estado de algunas de las pinturas al cabo de dicho lapso permite inferir un mayor tiempo de protección "antifouling".

- Los resultados experimentales pusieron en evidencia que las variables composición del copolímero (expresada por la relación entre los monómeros TBTM y MMA) y contenido de copolímero deben ser consideradas cuidadosamente en la formulación de este tipo de pinturas, debido fundamentalmente a su significativa influencia sobre la bioactividad.

- La variable relación de plastificación, en los dos valores considerados, no incidió sobre la bioactividad de las muestras en ninguno de los períodos de inmersión considerados ni tampoco sobre el comportamiento de la película en los ensayos de laboratorio realizados.

- Las formulaciones estudiadas presentaron un tiempo de secado breve pero compatible con los requerimientos de la aplicación, proporcionaron películas con satisfactorio grado de nivelación y, finalmente, mostraron adecuada estabilidad en el envase durante 6 meses a temperatura de laboratorio (no se observó en ningún caso separación de componentes ni gelificación).

5.3 Pinturas tipo alto espesor ("high-build")

En la presente experiencia se estudió la influencia de la composición y contenido de copolímero organoestánnico sobre las características biocidas de las pinturas antiincrustantes autopulimentables tipo alto espesor formuladas.

VARIABLES CONSIDERADAS EN LA COMPOSICIÓN

La síntesis y caracterización de los copolímeros como así también de las materias primas involucradas en su elaboración se mencionan en Cap. 5, punto 5.1. Se empleó el método de Monterroso para la obtención del metacrilato de tributil estaño (TBTM) [63] y posterior copolimerización de este monómero frente a cantidades variables de metacrilato de metilo (MMA).

Las variables de formulación fueron las siguientes:

- Composición del copolímero: relaciones molares de TBTM/MMA 1/1 y 1/2, copolímero A y B, respectivamente.

- Contenido de copolímero plastificado: en todos los casos los copolímeros elaborados se plastificaron con parafina clorada 42 por ciento, seleccionando tres niveles: 24,3; 28,8 y 36,4 por ciento en peso sobre película seca.

- Contenido de agente gelante: las pinturas basadas en los copolímeros mencionados se formularon con dos porcentajes de aceite de ricino hidrogenado estabilizado ("castor oil"), 0,9 y 2,0 por ciento en peso sobre pintura.

La composición base y la identificación de las

pinturas experimentales se indican en las Tablas LXIV y LXV; el contenido de estaño real se menciona en la Tabla LXVI.

Parte experimental

Preparación de las muestras

En primer lugar se elaboraron los vehículos, solubilizando el copolímero acrílico en una mezcla de disolventes de mediana polaridad e incorporando luego el plastificante, el agente estabilizante y los aditivos que favorecen la humectación de los pigmentos.

La etapa de dispersión se realizó en un molino de bolas con jarras de porcelana de 3,3 litros de capacidad total, cuyas características operativas fueron antes descriptas. El óxido de cinc y la tiza se dispersaron durante 24 horas mientras que el óxido cuproso, incorporado al final del proceso, sólo durante tres horas.

Finalmente, el "castor oil" seleccionado como aditivo reológico fue adicionado en forma de gel empleando un equipo de alta velocidad de rotación, realizando la operación a 40-45 °C. La temperatura citada debe ser cuidadosamente controlada ya que por debajo de dicho rango no se alcanza la completa activación del producto y por encima del mismo se modifican sustancialmente las propiedades del polímero organoestánnico.

Ensayos reológicos

Las pinturas fueron estudiadas empleando un viscosímetro Haake RV2 provisto de un cabezal MK 50/500 y un programdor FG 142, con diferentes sistemas de

TABLA LXIV
COMPOSICION BASE DE LAS PINTURAS^a (% EN PESO
SOBRE PELICULA SECA)

	1	2	3
Oxido cuproso rojo	23,6	24,6	26,8
Oxido de cinc	2,4	2,5	2,7
Carbonato de calcio natural	41,9	35,8	25,0
Copolímero acrílico**	14,6	17,3	21,8
Parafina clorada 42 %	9,7	11,5	14,6
Aditivos	3,5	3,3	2,8
Agente estabilizante	4,3	5,0	6,3

* Los sólidos en volumen oscilaron entre 50 y 55 %

** Cada pintura se elaboró con los copolímeros A (relación molar TBTM/MMA 1/1) y B (relación molar TBTM/MMA) con dos contenidos de agente tixotrópico 0,9 y 2,0 % en peso, sobre la pintura.

TABLA LXV
IDENTIFICACION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES
EXPERIMENTALES DE LA TABLA I

Denominación	Composición base	Composición del copolímero, relación molar TBTM/MMA	Contenido de agente tixotrópico, %
1A1	1	1/1	0,9
1A2	1	1/1	2,0
1B1	1	1/2	0,9
1B2	1	1/2	2,0
2A1	2	1/1	0,9
2A2	2	1/1	2,0
2B1	2	1/2	0,9
2B2	2	1/2	2,0
3A1	3	1/1	0,9
3A2	3	1/1	2,0
3B1	3	1/2	0,9
3B2	3	1/2	2,0

medida y operando a una temperatura de $20 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Las diferentes muestras fueron sometidas a velocidades de corte ($\dot{\gamma}$) comprendidas entre $0,1 \text{ s}^{-1}$ (valor que caracteriza satisfactoriamente el fenómeno de escurrimiento) [101, 109] y 498 s^{-1} , evaluando el esfuerzo de corte (τ) en condiciones de equilibrio.

Se realizaron además ensayos de laboratorio para determinar el espesor crítico (máximo espesor de película húmeda sin que se produzca "sagging"). Estas determinaciones se llevaron a cabo aplicando las pinturas experimentales mediante pulverizado sin presión ("airless spray") sobre una chapa de acero doble decapado SAE 1020 protegida con el esquema anticorrosivo empleado en los paneles de la balsa experimental, colocada en posición vertical, y evaluando mediante observación directa del operador el espesor de película en el que resulta perceptible el escurrimiento.

Ensayo en balsa experimental

La capacidad de las muestras fue evaluada en el medio natural (agua de mar) empleando para tal fin la balsa experimental.

Luego de secado el esquema anticorrosivo se aplicaron mediante "airless spray" las pinturas antiincrustantes formuladas, en un número de capas suficiente como para alcanzar $450 \mu\text{m}$ de espesor de película seca; en el caso de los productos convencionales (0,9 % de agente reológico) el espesor por capa osciló entre 40 y $50 \mu\text{m}$ mientras que para las pinturas tipo alto espesor (2,0 % de "castor oil") el valor obtenido fue de 100-120 μm . En todos los casos se dejó transcurrir 24 horas entre cada aplicación y los

bordes de los paneles se retocaron con pincel; el tiempo de secado, previo a la inmersión, fue de 48 horas.

Resultados y discusión

Ensayos reológicos

Los resultados de los ensayos reológicos obtenidos en condiciones de equilibrio, para las muestras con diferentes contenidos de agente tixotrópico, se graficaron en un sistema de coordenadas esfuerzo τ vs velocidad de corte $\dot{\gamma}$, Fig. 57. Aplicando la ecuación de Casson modificada por Asbeck [10]:

$$\eta^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} \tau_0^{1/2} \dot{\gamma}^{-1/2}$$

donde η es la viscosidad de la muestra correspondiente a una velocidad de corte $\dot{\gamma}$, se evaluaron gráficamente la viscosidad a infinita velocidad de corte η_{∞} (a partir de la ordenada al origen de la recta $\eta^{1/2}$ vs $\dot{\gamma}^{-1/2}$) y el esfuerzo de corte para que la muestra comience a fluir τ_0 (a partir de la pendiente de dicha recta), Tabla LXVII.

En dicha tabla se observa que la resistencia al escurrimiento τ medida a una velocidad de corte $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ aumenta con el contenido de metacrilato de metilo (MMA) en la composición del copolímero. En forma similar τ aumenta con el nivel de copolímero plastificado en su formulación y paralelamente resulta sensiblemente mayor en los casos en las muestras que contienen 2,0 por ciento en peso de "castor oil" respecto de aquéllas que contienen 0,9 por ciento.

Es interesante mencionar que para ambos contenidos de agente reológico η_{∞} presenta valores comparables. Se observa que para altas velocidades de cizallamiento

TABLA LXVI
 CONTENIDO DE Sn REAL EN LAS PINTURAS
 ANTIINCRUSTANTES (g/100g)

	1A1	2A1	3A1	1B1	2B1	3B1
Pinturas	1A2	2A2	3A2	1B2	2B2	3B2
Sn, %	2,28	2,70	3,39	1,88	2,23	2,81

TABLA LXVII
 ESFUERZO DE CORTE Y VISCOSIDAD EN CONDICIONES DE EQUILIBRIO

Pinturas	τ_0 , dinas.cm ^{-2*}	η , poise*	τ , dinas.cm ^{-2**}
1A1	5,63	2,76	6,88
1A2	23,96	2,68	29,67
1B1	7,71	2,75	10,02
1B2	36,98	2,64	43,40
2A1	7,32	2,75	9,05
2A2	26,32	2,67	33,80
2B1	10,73	2,73	14,24
2B2	43,15	2,63	49,65
3A1	8,59	2,74	11,32
3A2	33,08	2,65	39,39
3B1	13,23	2,71	17,15
3B2	52,80	2,61	59,23

* Valores calculados a partir de la ecuación de Casson
 ** Resultados de ensayos reológicos

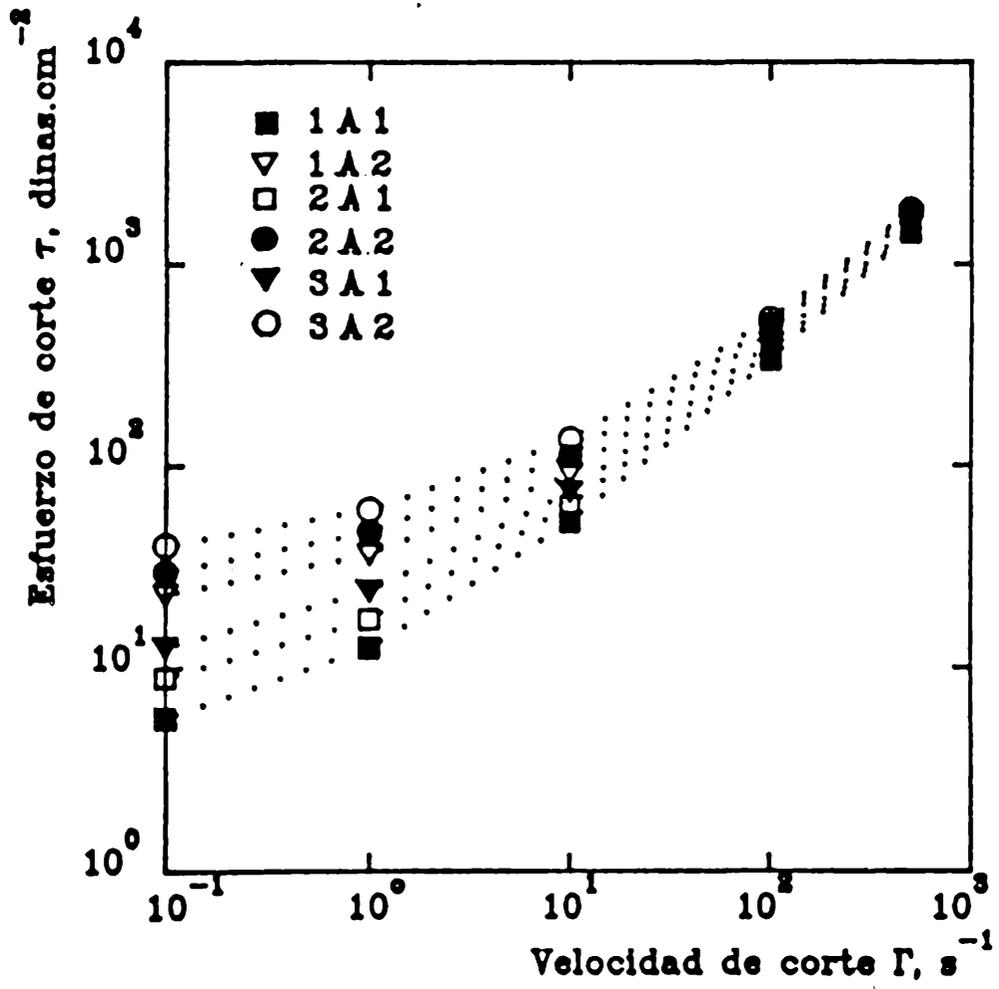
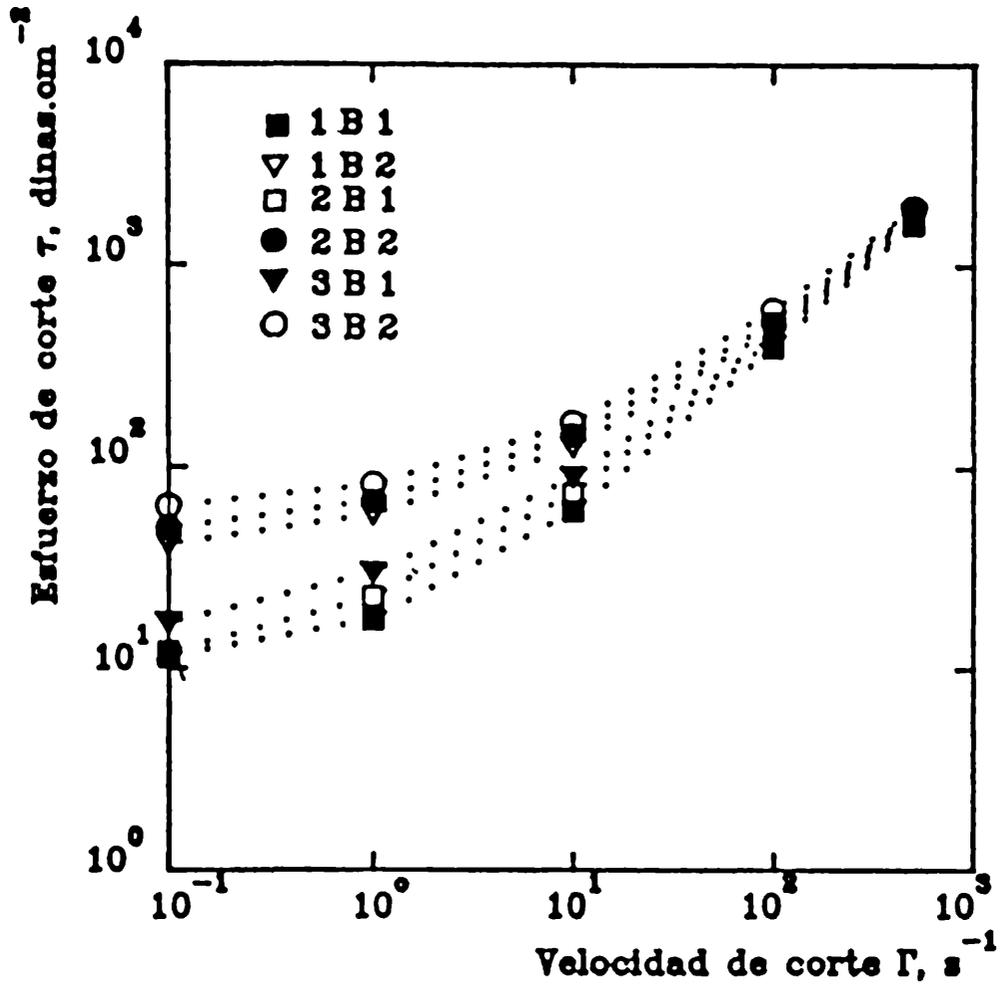


Fig. 59. Esfuerzo de corte (τ) en función de la velocidad ($\dot{\gamma}$), en condiciones de equilibrio.

éstas pinturas muestran comportamiento newtoniano. Es decir a altas velocidades de corte la viscosidad es la intrínseca. Esto último fundamenta que los valores de η_0 resultaron prácticamente independiente del contenido de agente reológico empleado.

Además en el ensayo de laboratorio para evaluar el espesor de película crítico se determinó como aceptable un espesor de película seca de 45 μm para las muestras con 0,9 por ciento de agente tixotrópico y 120 μm para las muestra con 2,0 %, adoptándose por este motivo estos espesores para el pintado de los paneles a ensayar en servicio.

Finalmente debe señalarse que las pinturas formuladas admiten la posibilidad de alcanzar espesores de película por capa significativamente mayores, pero en este caso sólo son recomendables cuando las exigencias de terminación del acabado no son importantes.

Ensayos de inmersión

Luego de 25 meses de inmersión (lapso que incluyó dos períodos de intensa actividad biológica), todas las muestras elaboradas presentaron fijación inferior o igual a 1. Lo expuesto precedentemente significa que dichas pinturas cumplieron con las exigencias del ensayo, para un período de inmersión superior a los dos años.

Luego de 36 meses de inmersión (3 períodos de "fouling" intenso) todas las muestras elaboradas con el copolímero A continuaron funcionando adecuadamente (fijación 1 ó menor); con contenidos en peso de Sn en las pinturas que varía entre 2,28 y 3,39 % y con sólo

17,0 % en peso de óxido cuproso se alcanzó un adecuado "leaching rate". Es importante mencionar que en el caso de las pinturas 3A1 y 3A2, no obstante los altos espesores de película seca aplicados (450 μm aproximadamente) se observaron algunos signos de agotamiento fundamentalmente en los bordes de los paneles (zonas de máxima exigencia hidrodinámica). Esto corrobora lo observado anteriormente (Cap. 5, punto 5.2) donde la película de las pinturas con similares contenidos de copolímero A, resultó ser más blanda que la de las restantes, registrándose por lo tanto inferiores propiedades mecánicas.

En cambio, las pinturas elaboradas con el copolímero B, relación TBTM/MMA 1/2 M, tuvieron desigual comportamiento. Mientras las pinturas 1B1 y 1B2 con sólo 1,88 % en peso de Sn en su composición y 17,0 % en peso de óxido cuproso tuvieron fijación 1-2 y 2, respectivamente, las restantes cumplían los objetivos del ensayo.

Debe destacarse el comportamiento de la muestra 3B1 con contenido en peso de Sn 2,81 % y 17,0 % en peso de óxido cuproso, resulta la pintura con mejores propiedades antiincrustantes: fijación nula al cabo de tres años de inmersión, como producto de un ajustado balance entre características fisicomecánicas de la película y concentración de tóxico tanto orgánico como inorgánico en la interfase película de pintura/agua de mar.

Por lo tanto, puede concluirse que al formular una pintura antiincrustante autopulimentable con un compuesto organoestánnico copolimerizado y con óxido cuproso dispersado se deberá tener en cuenta el tipo de embarcación a pintar. Si navega la mayor parte de su

tiempo o desarrolla elevadas velocidades, se deberán emplear pinturas con alto contenido de copolímero organoestánnico, pero optando por ligantes con menor velocidad de disolución (en nuestro caso 36,4 por ciento en peso de película seca de copolímero B plastificado).

En navíos de guerra, que frecuentemente permanecen fondeados en zonas protegidas, en medios de alta agresividad de organismos incrustantes, en boyas y otras instalaciones costeras, podrían aplicarse altos espesores de película de pintura antiincrustante formuladas con ligantes de menor contenido de copolímero pero con alta velocidad de disolución (en nuestro caso 24,3 por ciento en peso de película seca de copolímero A).-

TABLA LXVIII

FIJACION DE FOULING EN EL ENSAYO EN Balsa

Pinturas	17 meses de inmersión	25 meses de inmersión	36 meses de inmersión
1A1	0	0-1	1
1A2	0	0-1	1
1B1	0-1	1	1-2
1B2	0-1	1	2
2A1	0	0-1	1
2A2	0	0-1	1
2B1	0	0-1	1
2B2	0	1	1
3A1	0	0	1
3A2	0	0	1
3B1	0	0	0
3B1	0	0	0-1

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Los resultados emergentes de las investigaciones realizadas ha permitido disponer del conocimiento de la influencia que ejercen algunas variables de formulación y elaboración sobre la bioactividad de las pinturas antiincrustantes. Muchas de las conclusiones obtenidas no están citadas en la bibliografía especializada.

Los principales variables estudiadas estuvieron relacionadas a los ligantes (tipo de resina, tipo de plastificante, relación resina/plastificante, velocidad de disolución en agua de mar), a los pigmentos (tipo y contenido de tóxico y extendedor, forma y distribución de tamaño de partícula), a los aditivos (reológicos, dispersantes, etc.), a la tecnología de elaboración (condiciones operativas de los equipos, eficiencia de la dispersión, reacciones químicas involucradas), a los ensayos de inmersión (balsa experimental, carena de embarcaciones, espesor de película seca, vida útil, reacciones químicas de neutralización) y finalmente los cambios producidos durante el estacionamiento en el envase (comportamiento reológico, estabilidad de la dispersión, bioactividad, etc.).

2. Se formularon y elaboraron pinturas antiincrustantes matriz soluble eficientes basadas en óxido cuproso rojo como tóxico fundamental y óxido de cinc como tóxico de refuerzo. Los ligantes fueron preparados sobre la base de materiales solubles en agua de mar (resina colofonia natural tipo WW, resina colofonia desproporcionada, resinato de calcio) adecuadamente plastificados para regular su velocidad de disolución (barnices fenólicos, ácido oleico, coal tar/aceite de tung, caucho clorado de diferentes grados, parafinas cloradas, resinas vinílicas, etc.). Todas las pinturas fueron elaboradas en equipos de

diferente capacidad y condiciones operativas, controlando el grado de avance de las reacciones involucradas: se obtuvieron pinturas de similar bioactividad partiendo de la misma formulación y empleando distintos equipos. La tecnología de elaboración alcanza significativa influencia sobre el comportamiento final del producto.

3. Se desarrollaron pinturas autopulimentables ("self-polishing") de alta bioactividad basados en tóxicos organoestánnicos. Para ello se prepararon inicialmente monómeros tóxicos partiendo del ácido metacrílico y óxido de tributil estaño y luego copolímeros seleccionando diversas relaciones de metacrilato de metilo y metacrilato de tributil estaño.

Se estudió la influencia del tipo y contenido de tóxico (óxido de tributil estaño copolimerizado, óxido cuproso dispersado), composición y contenido de copolímero, relación de plastificante y tipo y contenido de agente reológico); se determinó la velocidad de disolución de la película y el espesor adecuado para cada condición de servicio, lo cual condujo al desarrollo de productos tipo "high-build".

4. Algunos productos experimentales formulados y elaborados a nivel de laboratorio y escala planta piloto han exhibido en ensayo de inmersión (balsa experimental y carena de embarcaciones) un excelente comportamiento luego de períodos de hasta 36 meses, resultados alcanzados sólo por muy pocos productos de reconocida eficiencia a nivel internacional.

La transferencia de tecnología parcialmente realizada ha permitido en algunos casos reemplazar productos de importación, lo que implicó una importante economía de divisas para nuestro país (Armada Argentina,

Astillero Ministro Manuel Domecq García, Steelcote Fábrica
Argentina de Pinturas, S.A., etc.).

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Rascio, *Navitecnia*, 22 (1), 33, 1968.
- [2] A.M.. Van Londen, Netherlands Research Centre TNO for Shipbuilding and Navigation. Report N. 54 C, 1963.
- [3] O.C.D.E., *Direction des Affaires Scientifiques*, 84, 1966.
- [4] O.C.D.E., *Catalogue of Main Marine Fouling Organisms*, 1, 1963.
- [5] O.C.D.E., *Catalogue of Main Marine Fouling Organisms*, 2, 1963.
- [6] O.C.D.E., *Catalogue of Main Marine Fouling Organisms*, 3, 1965.
- [7] O.C.D.E., *Catalogue of Main Marine Fouling Organisms*, 4, 1967.
- [8] O.C.D.E., *Catalogue of Main Marine Fouling Organisms*, 5, 1974.
- [9] B. Scheer, *Biology Bulletin*, 89, 103, 1945.
- [10] R. Bastida, *Navitecnia*, 21 (4), 353, 1967.
- [11] R. Bastida, *Navitecnia*, 21 (5), 398, 1967.
- [12] J.R. Partington, *Historia de la Química*, Espasa-Calpe, Argentina, 1945.
- [13] M.H. Gitlitz, *J. Coat. Techn.*, 53 (678), 46, 1981.
- [14] Woods Hole Oceanographic Institution. *Marine Fouling and Its Prevention*, U.S. Naval Inst., Annapolis, Maryland, 1952.
- [15] F.B. Laidlaw, *U.S. Naval Inst.*, III (11), 211-223, 1952.
- [16] E.W. Gudger, *Ann. Mag. Nat. Hist.*, ser. 9, 2, 271-307, 1918.
- [17] J.C. Ayers, H.J. Turner, *U.S. Naval Inst.*, II (9), 118-164, 1952.
- [18] L.W. Hutchins, *U.S. Naval Inst.*, II (10), 165-207, 1952.
- [19] A.C. Redfield, E.S. Deevy (Ir.), *U.S. Naval Inst.*, II (3), 37-41, 1952.

- [20] R. Bastida, Rev. Mus. Arg. Ciencias Nat. B. Rivadavia, Hidrobiol., 3 (2), 203-285, 1971 a.
- [21] M.A. Dolgopol'skaya, Trudy Sevastopol Biol. Stan., 12, 192-208, 1959.
- [22] J.S. Muraoka, TR 428, U.S. Naval Civil Eng. Lab., 1966.
- [23] J.S. Muraoka, TR 525, U.S. Naval Civil Eng. Lab., 1967.
- [24] J.R. De Palma, Compte Rendu 2nd Int. Congr. Mar. Corrosion and Fouling, Athens, Greece, 595-600, 1968.
- [25] J.R. De Palma, Unpubl. manuscript IMR N° O-57-63, U.S. Naval Ocean. Office, 1963.
- [26] R. Bastida, M. Trivi, V. Lichtschein, M. Stupak, CIDEPINT-Anales, 119, 1977. [27] R. Bastida, Navictenia, 21 (3), 302, 1967.
- [28] R. Bastida, H.E. Adabbo, V. Rascio, CIDEPINT-Anales, 1, 1976.
- [29] R. Bastida, H.E. Adabbo, Corrosión y Protección, 8 (5), 11, 1977.
- [30] R. Bastida, Marine Biology, 10 (4), 297, 1971.
- [31] R. Bastida, E. Spivak, S. L'Hoste, H. Adabbo, Corrosión y Protección, 8 (8-9), 11, 1977.
- [32] R. Bastida, V.L. de Bastida, Corrosión y Protección, 10 (3), 7, 1979.
- [33] R. Bastida, Corrosión y Protección, 2 (1), 21, 1971.
- [34] R. Bastida, H. Adabbo, V. Rascio, Corrosion Marine-Fouling, 1, 5, 1976.
- [35] E. Mor, Proc. 2nd. Int. Congr. on Marine Corrosion and Fouling,, Athens, 445, 1968.
- [36] V. Rascio, C.A. Giúdice, J.C. Benítez, M. Presta, CIDEPINT-Anales, 245, 1978.
- [37] V. Rascio, J.J. Caprari, Peintures-Pigments-Vernis, 45 (2), 102, 1969.
- [38] V. Rascio, J.J. Caprari, Corrosión y Protección, 1 (4), 19, 1970.

- [39] V. Rascio, J.J. Caprari, B. del Amo, R.D. Ingeniero, *Corrosion Marine-Fouling*, 2, 21, 1976.
- [40] V. Rascio, J.J. Caprari, B. del Amo, R.D. Ingeniero, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 62 (12), 475, 1979.
- [41] V. Rascio, J.J. Caprari, *Rev. Latinoamericana de Ingeniería Química y Química Aplicada*, 2 (2), 117, 1972.
- [42] V. Rascio, C.A. Giúdice, J.C. Benítez, M. Presta, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 61 (10), 383, 1978.
- [43] V. Rascio, C.A. Giúdice, J.C. Benítez, M. Presta, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 62 (8), 282, 1979.
- [44] V. Rascio, C.A. Giúdice, J.C. Benítez, M. Presta, *Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección*, XI (2), 23, 1980.
- [45] V. Rascio, C.A. Giúdice, J.C. Benítez, M. Presta, *Proc. V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones*, Barcelona, España, II, 321, 1980.
- [46] V. Rascio, C.A. Giúdice, J. C. Benítez, *Proc. 8th International Congress on Metallic Corrosion*, Mainz, Alemania Occidental, II, 1353, 1981.
- [47] C.A. Giúdice, J.C. Benítez, V. Rascio, O. Sindoni, *CIDEPINT-Anales*, 133, 1982.
- [48] N.A. Ghanem, W.W. Messiha, M.M. Ab El Malek, N.E. Ikladious, A.F. Shaaban, *J. Coat. Techn.*, 53 (675), 57, 1981.981.
- [49] A. Partington, P.F. Dunn, *Paint Technology*, 26 (6), 14, 1962.
- [50] A. Freiburger, H. Horbund, *Naval Engineers Journal*, 10, 105, 1967.
- [51] A. Freiburger, *Naval Engineers Journal*, 2, 58, 1970.
- [52] M.M. Willey, U.S. Patent 3898190 assigned to E.I. du Pont de Nemours and Co., 1975.
- [53] J.E. Harris, *J. Iron and Steel Institute*, 154, 297, 1946.
- [54] J.E. Harris, W.A.D. Forbes, *Trans. Inst. Naval Arch.*, 88, 240, 1946.

- [55] J.D. Ferry, B.H. Ketchum, *Ind. Eng. Chemistry*, 38 (8), 806, 1946.
- [56] H.J. Barnes, *Iron and Steel Inst.*, 162, 179, 1949.
- [57] N.I. Hendey, *J. Roy. Nic. Soc.*, 71, 4, 1951.
- [58] J.C. Benítez, C.A. Giúdice, V. Rascio, *J. Chemical Technology and Biotechnology*, 35 A (8), 387, 1985.
- [59] J.C. Benítez, C.A. Giúdice, V. Rascio, *European Coatings Journal*, (11), 618, 1990.
- [60] J.C. Benítez, C.A. Giúdice, *Pitture e Vernici*, 67 (9), 9-20, 1991.
- [61] J.A. Montemarano, E.J. Dyckman, *Journal Paint Technology*, 47 (600), 47, 1975.
- [62] E.J. Dyckman, J.A. Montemarano, E.C. Fischer, *Naval Eng. J.*, 85 (12), 33, 1973.
- [63] J.C. Montermoso, T.M. Andrews, L.F. Marinelli, *J. Polym. Sci.*, 32 (125), 523, 1958.
- [64] D. Ibbitson, A.F. Johnson, N.J. Morley, A.K. Penman, *Proc. of the ACS Div. Pol. Mat. Sci. Eng.*, Chicago, USA, 53, 860, 1985.
- [65] D. Atherton, J. Verborgt, M. Winkelen, *J. Coat. Technology*, 51 (657), 88, 1979.
- [66] M. Warnez, *Proc. 13th AFTPV*, La Baule, France, 313, 1979.
- [67] N.A., Ghanem, N.N. Messiha, N.E. Ikladious, A.F. Shaaban, *Europ. Pol. J.*, 15, 823, 1979.
- [68] R.G. de Lange, F.H. de la Court, *Proc. of the Second International Ship Painting and Corrosion Conference and Exhibition*, Amsterdam, 51, 1976.
- [69] H. Barnes, *J. Iron & Steel Institute*, 175-185, London, June, 1948.
- [70] J. R. Saroyan, *Protection of underwater structures*. West Coast Reserve Seminar, Mare Island Division, San Francisco Bay Naval Shipyard, Vallejo, California, 1966.
- [71] R. Devoluy, L.J. Nowacki, F.W. Fink, *Marine Technology*, 4 (2), 189-195, 1967.

- [72] A.M. Van Londen, *Fairplay International Shipping Journal*, nov. 1971.
- [73] F.H. de la Court, H.J. De Vries, *Progress in Organic Coatings*, 1, 375-404, 1973.
- [74] V. Rascio, J.J. Caprari, *Lat. Am. J. Chem. Eng. & Appl. Chem.* 2 (2), 117-150, 1972.
- [75] R. Bastida, E. Spivak, S. L'Hoste, H.E. Adabbo, *LEMIT-Anales*, 3, 97, 1974.
- [76] R. Bastida, S. L'Hoste, E. Spivak, H.E. Adabbo, *LEMIT-Anales*, 3, 167, 1974.
- [77] F.H. de la Court, H.I. de Vries, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 56 (8), 388, 1973.
- [78] C.A. Giúdice, J. C. Benítez, V. Rascio, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 63 (4), 153, 1980.
- [79] A. Partington, *Paint Technology*, 28 (3), 24, 1964.
- [80] T.C. Patton, *Paint Flow and Pigment Dispersion*, John Wiley & Sons, New York, U.S.A., 1978.
- [81] C.A. Giúdice, J.C. Benítez, V. Rascio, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 67 (11), 283-288, 1984.
- [82] D. Dollimore, P. Spooner, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 24, 35, 1974.
- [83] B.H. Ketchum, J.D. Ferry, A.C. Redfield, A.E. Burns, *Ind. and Eng. Chemistry*, 37, 456, 1945.
- [84] F.D. Snell, C. Snell, *Colorimetric Methods of Analysis*, D. van Nostrand Co. Inc., 3rd ed., vol. 1, New York, U.S.A., 1936.
- [85] G. Browlie, G.C. Furaus, *J. Paint Technol.*, 38 (494), 113-122, 1966.
- [86] A.C.D. Cowley, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 8 (7), 207-213, 1987.
- [87] F.K. Daniel, R. Pineiro, *J. Coatings Technol.*, 49 (631), 74-77, 1977.
- [88] H.D. Jefferies, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 45 (10), 681-700, 1962.
- [89] W.K. Asbeck, *J. Coatings Technol.*, 49 (635), 59-70, 1977.

- [90] C. Giúdice, B. del Amo, V. Rascio, Preprints of American Chemical Society Division of Polymeric Materials, Science and Engineering, Denver, EE.UU, 56, 565-569, 1987. Publicado además en "Adhesives, Sealants and Coatings for Space and Harsh Environments", Ed.Lieng-Huang Lee, Webster Research Center, Xerox Corporation, New York, EE.UU., 371-380, 1968.
- [91] T. Soto, J. Coatings Technol., 51 (657), 79-85, 1979.
- [92] W. Carr, Progress in Organic Coatings, 4 (3), 161-188, 1976.
- [93] M.R. Hornby, R.D. Murley, Progress in Organic Coatings, 3 (3), 261-279, 1975.
- [94] A.M. Van Londen, J. Oil Col. Chem. Assoc., 52 (2), 141, 1969.
- [95] J.C. Benítez, C.A. Giúdice, V. Rascio, J. Chem. Tech. Biotechnology, 35 A, 387-394, 1985.
- [96] J.C.R. Li, Statistical Inference. Edwards Brothers, Michigan, EE.UU., 1964.
- [97] D.V. Martin, Paint Manufacture, 43 (5), 22, 1973.
- [98] S. Pila, J. Oil Col. Chem. Assoc., 56 (5), 195, 1973.
- [99] J.E. Weigel, E.G. Sabino, J. Paint Technology, 41 (529), 81, 1969.
- [100] W.F. Asbeck, M. Van Loo, Ind. Eng. Chem., 41 (7), 1470, 1949.
- [101] T.C. Patton, J. Paint Technology, 40 (522), 301, 1968.
- [102] J. Caprari, O. Slutzky, P. Pessi, V. Rascio, Progress in Organic Coatings, 13 (6), 431, 1986.
- [103] A.Z. Conner, Kappelmeier Ed., Interscience, New York, 37, 1959.
- [104] R.E. Kirk, D.F. Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech. Interscience, New York, vol. 6, 1001, 1951.
- [105] W. Sandermann, Seifensieder Zeitung, (64), 402, 1937.
- [106] C.A. Giúdice, B. del Amo, V. Rascio, Bulletin of Electrochemistry, 4 (3), 225, 1988.

- [107] R. Liepins et al. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,
vol. 20, 1587, 1982.
- [108] J. Brandup, E.H. Immergut, Editor - Polymer Handbook,
Chap. III, 1-193, Wiley-Interscience, New York,
EE.UU., 1975.
- [109] T.C. Patton, J. Paint Tech., 38 (502), 656, 1966.
- [110] W.K. Asbeck, Official Digest, 33 (432), 65, 1961.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized initial 'A' followed by a smaller, more complex set of strokes that likely represent the name 'Asbeck'.

