

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

VII. ESTUDIO PRELIMINAR SOBRE FORMULACIONES A BASE DE
COMPUESTOS ORGANICOS DE ESTAÑO Y DE PLOMO *

Dr. Vicente J. D. Rascio **

Ing. Quím. Juan J. Caprari ***

Lic. Beatriz del Amo

Tco. Quím. Roberto D. Ingeniero

- * Trabajo realizado con subsidios acordados por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y por el Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (Programa E-COMAR I).
- ** Director del CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas); Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET, del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM) y del Comité Argentino de Ingeniería de los Recursos Oceánicos (CAIRO).
- *** Jefe de Sección del LEMIT y Responsable del Area Tecnología de Pinturas del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET.

INTRODUCCION

La búsqueda permanente de pinturas antiincrustantes más eficaces, ha conducido al empleo, en fecha relativamente reciente, de tóxicos a base de estaño y de plomo, en los cuáles estos elementos se encuentran unidos a radicales orgánicos, alquílicos y arfílicos.

Las experiencias realizadas hasta el presente por los autores (1, 2, 3, 4, 5, 6) se han basado en pinturas formuladas con óxido cuproso como tóxico fundamental, reforzado eventualmente con otros compuestos inorgánicos (de cobre, de cinc, de arsénico o de mercurio), y vehículos de tipo resinoso.

Con dichos materiales se lograron productos cuya eficacia fue comprobada en ensayos en balsa de 12, 18 y 24 meses de duración. En estas pinturas, la acción tóxica está asociada fundamentalmente con la disolución del óxido cuproso (como ión Cu^+) en agua de mar, aún cuando hay ciertos factores tales como la solubilidad del vehículo (1), el contenido total de óxido cuproso de la película (2, 3) y el tipo de inerte empleado (4, 5) que influyen también sobre la bioactividad de estos materiales.

La disolución parcial de la matriz y la disolución y difusión del tóxico a través de la misma, son los factores fundamentales que controlan dicha acción tóxica. La erosión mecánica y la degradación bacteriana que sufre dicha matriz son factores secundarios desde el punto de vista de la acción antiincrustante.

El óxido cuproso se caracteriza por su amplio espectro tóxico. Es efectivo sobre la mayor parte de los organismos incrustantes, y sus características y modo de acción han sido ampliamente estudiados por numerosos investigadores (7, 8, 9, 10). Constituye hasta el presente un material irreemplazable por el motivo expuesto y además por su costo, inferior al de otros tóxicos minerales y orgánicos. Su reactividad frente a componentes ácidos del vehículo hace necesario prestar la máxima atención a la operación de molienda de la pintura; además esa reactividad influye sobre la es-

tabilidad de la pintura en el envase. De ahí la permanente búsqueda de productos que puedan ser utilizados en su lugar.

El objetivo principal de este trabajo es el de establecer la eficacia de formulaciones antifouling elaboradas con compuestos organoestánicos y organoplúmbicos, comparativamente con pinturas testigo, de comportamiento conocido, y con los resultados obtenidos por otros autores (11, 12).

PARTE EXPERIMENTAL

Compuestos orgánicos de estaño

En las investigaciones realizadas hasta el presente sobre este tipo de tóxicos, se ha comprobado que la mayor actividad, desde el punto de vista biológico, en lo relativo a su uso en pinturas antiincrustantes, corresponde a compuestos del tipo $(R_3Sn)_nX_m$, donde R es un radical butilo o fenilo, X un halógeno o radical ácido y n es función de X, por lo que toma valor 1 si X es monovalente, 2 si X es bivalente, etc., mientras que m es siempre igual a 1.

Wirth y Friedrich (13) han estudiado estas sustancias desde el punto de vista de su síntesis y propiedades, remarcando la importancia que tiene el carácter básico del grupo triorganometálico. Se ha establecido que la basicidad crece en la serie



donde Ar representa el radical arílico (preferentemente el grupo fenilo) y Alq uno alquílico (preferentemente n-butilo). Estos compuestos son suficientemente estables a la acción del calor y de la luz como para asegurar su uso sin problemas en formulaciones antiincrustantes.

En este trabajo se han empleado muestras de

TBTO tri-butyl-tin oxide (óxido de tributil estaño)

TBTF tri-butyl-tin fluoride (fluoruro de tri-butyl estaño)

TABLA I
PINTURAS DE REFERENCIA, CAUCHO CLORADO Y VINILICAS (g/100 g)

	C-1	C-2	V-1	V-2	V-3	V-4	V-5	V-6
Caucho clorado 20 cP.....	6,5	6,5	-	-	-	-	-	-
Resina vinílica VYHH.....	-	-	6,0	6,0	2,7	2,0	6,0	6,0
Rosin WW.....	5,0	5,0	6,0	6,0	10,5	8,3	6,0	6,0
Fosfato de tricresilo.....	2,0	2,0	1,5	1,5	2,4	2,0	2,0	2,0
Castor oil.....	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-
Disolventes.....	26,0*	26,0*	26,5**	26,5**	14,4**	11,4**	34,2**	31,0**
Oxido cuproso.....	55,0	45,7	60,0	50,0	70,0	28,0	-	-
Arseniato mercurioso.....	-	10,0	-	10,0	-	-	-	-
Oxido de cinc.....	5,2	4,5	-	-	-	-	-	-
TBTO.....	-	-	-	-	-	-	7,4	-
TPLA.....	-	-	-	-	-	7,7	-	14,0
Pigmentos extendedores...	-	-	-	-	-	40,6	44,4	41,0

* Solvesso 100/tolueno, relación 3/1 en peso
** MIBK/tolueno, relación 1/1 en peso

Nota.- C-1 y C-2 Especificación LEMIT, tipos I y II
V-1 MIL-P-15931 A
V-2 Especificación LEMIT, vinílica tipo II
V-3 MIL-P-15931 B
V-4 a V-6 Nowacky y Dick, ILZRO (11)

TPTF	tri-phenyl-tin fluoride (fluoruro de trifenil estaño)
TBTS	tri-butyl-tin sulphide (sulfuro de tri-butyl estaño)

suministradas por diferentes firmas del país y del extranjero.

Los tóxicos mencionados son solubles en los componentes orgánicos de la pintura. Como el "leaching rate", y en consecuencia la acción tóxica, depende en parte de las características del vehículo, en las formulaciones se han utilizado diferentes sustancias formadoras de película, tales como colofonia (Rosin WW), resina víflica VYHH o caucho clorado de viscosidad 20 cP. Miller (14) indica para estos tóxicos valores de solubilidad, para prevenir el fouling, del orden de $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{día}$, muy inferiores por cierto a los correspondientes al óxido cuproso ($10 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{día}$ de cobre) y al óxido o compuestos de mercurio ($2-6 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{día}$ de mercurio). Lo expuesto precedentemente indica la importancia que tiene la composición del vehículo, en el sentido de asegurar valores superiores al mencionado. Esta variable no ha podido ser estudiada con amplitud, dada la cantidad de muestra disponible.

Los tóxicos organoestánnicos han sido usados sólo o asociados con óxido cuproso, y, además, conjuntamente con un compuesto orgánico de plomo, el TPLA.

Compuestos orgánicos de plomo

Responden también a la fórmula general $(R_3\text{Pb})_n\text{X}$ donde R es el radical alquilo o fenilo, y X el halógeno o el radical ácido. Hemos empleado en este trabajo el TPLA ya mencionado, acetato de trifenil plomo, cuyas características de solubilidad en compuestos orgánicos son inferiores a la de los compuestos de estaño considerados anteriormente.

En la bibliografía consultada se remarca que el TPLA es efectivo contra Algas, organismos vegetales muy resistentes a los venenos usuales (15), como ya ha sido comprobado anteriormente en nuestros estudios. El TPLA fué empleado sólo y también asociado a óxido cuproso y a organoestánnicos, con los vehículos ya descriptos.

También en este caso las experiencias realizadas estuvieron limitadas por la cantidad de muestra disponible.

TABLA II

PINTURAS ANTINCORUSTANTES CON VEHICULO A BASE DE CAUCHO CLORADO (g/100 g)

	1	2	3	4	5	6	7	8
1. Bajo contenido colofonia								
Vehiculo: Resinas*.....	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Aditivos**.....	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Disolv.***.....	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0
Tóxicos: TBTO.....	12,0	10,0	-	-	-	-	-	-
TBTF.....	-	-	12,0	10,0	-	-	-	-
TPTF.....	-	-	-	-	12,0	10,0	-	-
TBTS.....	-	-	-	-	-	-	12,0	10,0
TPLA.....	-	5,0	-	5,0	-	5,0	-	5,0
Pigmentos extend.****...	48,2	45,2	48,2	45,2	48,2	45,2	48,2	45,2
2. Alto contenido colofonia								
Vehiculo: Resinas*.....	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5
Aditivos**.....	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3
Disolv.***.....	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0
Tóxicos: TBTO.....	12,0	10,0	-	-	-	-	-	-
TBTF.....	-	-	12,0	10,0	-	-	-	-
TPTF.....	-	-	-	-	12,0	10,0	-	-
TBTS.....	-	-	-	-	-	-	12,0	10,0
TPLA.....	-	5,0	-	5,0	-	5,0	-	5,0
Pigmentos extend.****...	16,2	13,2	16,2	13,2	16,2	13,2	16,2	13,2

(*) Caucho clorado 20 cP y Resin WW; (**) plastificantes y agentes tixotrópicos; (***) Solvesso 100/aguarrás mineral, relación 3/1 en peso; (****) óxido férrico/tiza, relación 1/1 en peso.

Formulaciones estudiadas

Como patrones de referencia (tabla I) se emplearon dos pinturas con vehículo a base de caucho clorado, una de ellas pigmentada con óxido cuproso-óxido de cinc, y la otra conteniendo también arseniato mercurioso, y seis pinturas vinílicas con los tóxicos indicados y con combinaciones de los mismos con TBTO y TPLA.

Dichas pinturas corresponden a especificaciones de nuestro laboratorio, a las normas MIL-P-15931 A y B y a las formulaciones citadas por Nowacky y Dick (11) de ILZRO como de buen comportamiento en Miami y Pearl Harbour.

En las tablas II y III se indica la composición de las pinturas antiincrustantes con vehículo a base de caucho clorado y colofonia. Las muestras 1 a 8 corresponden a los cuatro tóxicos de estaño (TBTO, TBTF, TPTF y TBTS), 10 y 12 por ciento sobre la pintura, con y sin agregado de TPLA. El vehículo de estas muestras posee bajo contenido de colofonia. Las muestras 9 a 16 son similares a las anteriores, pero el vehículo tiene alto contenido de colofonia, lo cual implica, además, una diferente relación pigmento/vehículo. En las pinturas 17 a 21, los compuestos citados están asociados con óxido cuproso.

Las tablas IV y V corresponden a las pinturas vinílicas. Las muestras 101 a 105 son composiciones con óxido cuproso, mientras que las pinturas 106 a 120 están formuladas exclusivamente con organoestánnicos y organoplúmbicos.

Experiencias realizadas

Las pinturas se ensayaron en la balsa experimental de Mar del Plata, a profundidades entre 1 y 2 metros, registrándose paralelamente las condiciones del medio experimental, desde el punto de vista biológico e hidrológico (16).

La inmersión se prolongó durante 18 meses, realizándose observaciones trimestrales de los paneles, los que con esa periodicidad fueron fotografiados en color y en blanco y negro. Los valores de fijación obtenidos, entre 0 (sin fijación) y 5 (panel totalmente incrustado), están registrados en la tabla VI.

TABLA III

PINTURAS ANTIINCORUSTANTES A BASE DE CAUCHO CLORADO, BAJO CONTENIDO DE COLOFONIA (g/100 g)

	17	18	19	20	21
Vehículo: Resinas *	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Aditivos **	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Disolventes ***	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0
Tóxicos: Cu ₂ O	48,2	48,2	48,2	48,2	48,2
TBTO	12,0	-	-	-	-
TBTF	-	12,0	-	-	-
TPTF	-	-	12,0	-	-
TBTS	-	-	-	12,0	-
TPLA	-	-	-	-	12,0

(*) Caucho clorado 20 cP y Rosin WW; (**) plastificantes y agentes tixotrópicos; (***) Solvesso 100/aguarrás, 3/1

TABLA IV

PINTURAS ANTIINCORUSTANTES CON VEHICULO VINILICO (g/100 g)

	101	102	103	104	105
Vehículo: Resinas *	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Aditivos **	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Disolventes ***	26,5	26,5	26,5	26,5	26,5
Tóxicos: Cu ₂ O	50,0	50,0	50,0	50,0	45,0
TBTF	10,0	-	-	-	-
TPTF	-	10,0	-	-	-
TBTS	-	-	10,0	-	-
TPLA	-	-	-	10,0	7,5

(*) Resina vinílica VYHH y Rosin WW; (**) plastificante; (***) MIBK/tolueno, relación 1/1 en peso

TABLA V
PINTURAS ANTIINCORUSTANTES CON VEHICULO VINILICO (g/100 g)

	106	107	108	109	110	111	112	113
Vehículo: Resinas *	11,2	11,6	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8
Aditivos **	1,4	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Disolventes ***	43,8	43,8	41,2	41,2	41,2	41,2	41,2	41,2
Tóxicos: TBT0	11,2	7,1	-	-	-	-	-	-
TBTF	-	-	12,0	9,0	6,0	-	-	-
TPTF	-	-	-	-	-	9,0	6,0	-
TBTS	-	-	-	-	-	-	-	15,0
TPLA	-	-	-	-	-	-	-	-
Pigmentos extendedores	32,4	36,3	54,8	37,8	40,8	37,8	40,8	31,8
	114	115	116	117	118	119	120	
Vehículo: Resinas *	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8
Aditivos **	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Disolventes ***	41,2	41,2	41,2	41,2	41,2	41,2	41,2	41,2
Tóxicos: TBT0	-	-	-	-	-	-	-	-
TBTF	-	-	-	-	-	-	-	-
TPTF	-	-	-	-	-	-	-	-
TBTS	12,0	9,0	6,0	-	-	-	-	-
TPLA	-	-	-	15,0	12,0	9,0	6,0	-
Pigmentos extendedores	34,8	37,8	40,8	31,8	34,8	37,8	40,8	40,8

(*) Resina vinílica VYHH y Rosin WW; (**) plastificante; (***) MIBK/tolueno, relación 1/1 en peso

RESULTADOS OBTENIDOS

Muestras testigo

El puerto de Mar del Plata mostró condiciones de muy alta agresividad a lo largo de todo el período experimental (diciembre de 1973 a junio de 1975).

Desde el punto de vista contaminación, la misma incide fundamentalmente sobre el pH del agua, que acusa valores entre 7,3 y 7,5, muy bajos con respecto al del agua de mar normal. En esas condiciones se ve afectado el funcionamiento de las pinturas antiincrustantes, cuyo vehículo ha sido formulado para solubilizar a pH 8,0-8,2.

A lo indicado precedentemente, y desde el punto de vista biológico, se debe agregar el problema que crea en este puerto la presencia de Polydora, un poliqueto de tubos blandos, muy resistente a los tóxicos de las pinturas antiincrustantes y cuya presencia a lo largo de todo el año fué detectada por primera vez en el área en el ciclo 1969/70 (17). A partir de entonces se ha constituido en una de las especies dominantes de la comunidad incrustante de la zona. En el presente ciclo (16) ha aparecido tanto sobre los paneles testigo como en las placas pintadas con algunas de las pinturas antiincrustantes de eficacia ya comprobada en experiencias anteriores. Se ha registrado en los cuatro niveles de la balsa, es decir desde la superficie hasta 2,10 m de profundidad.

Este poliqueto crea un serio problema en cuanto a la evaluación del comportamiento de las pinturas. En efecto, como se trata de un organismo que no está adherido firmemente, se lo puede eliminar con facilidad haciendo caer agua sobre la superficie pintada. Esto lleva a suponer que una fijación de este tipo, que tiene lugar por las características de ensayo estático como lo es el realizado en la balsa experimental no se produciría sobre la carena de una embarcación o este organismo sería removido fácilmente durante la navegación.

Teniendo en cuenta las condiciones ambientales existentes, puede estimarse como muy bueno el comportamiento

TABLA VI
FIJACION DE FOULING EN LAS PINTURAS ESTUDIADAS
(Mar del Plata, 20-XII-73/20-VI-75)

Pinturas	Grado de fijación *					
	3 meses	6 meses	9 meses	12 meses	15 meses	18 meses
1. Vehículo caucho clorado						
C-1	0	0-1	0-1	0-1	1-2	1-2
C-2	0	0-1	0-1	0-1	1	1
1	2	2-3	2-3	3	4-5	5
2	0	0-1	0-1	0-1	1-2	1-2
3	0	0-1	1	1	3	3
4	0	0-1	1	1	2-3	2-3
5	5	5	5	5	5	5
6	5	5	5	5	5	5
7	2	2	2	2	3-4	3-4
8	1	1	1	1	1-2	1-2
9	1	1	1	1-2	4	4-5
10	3	3	4	4-5	4-5	4-5
11	2	3	4	5	5	5
12	1-2	2	2-3	5	5	5
13	5	5	5	5	5	5
14	5	5	5	5	5	5
15	1	2	2-3	2-3	3	3
16	1-2	2	2-3	3	4	4-5
17	0	0-1	0-1	1-2	2-3	4-5
18	0	0	0	1-2	3	4-5
19	0	0-1	0-1	1	1	1-2
20	0	0-1	0-1	0-1	1	2
21	0-1	0-1	0-1	0-1	2-3	2-3
2. Vehículo vinílico						
V-1	0-1	0-1	0-1	1	2	2
V-2	0-1	0-1	0-1	1	2	2
V-3	0-1	0-1	0-1	1	2	2
V-4	5	5	5	5	5	5
V-5	0	2	2	2-3	3	5
V-6	1-2	2	2	2-3	4	5
101	0	0-1	0-1	0-1	4	4
102	0-1	0-1	0-1	0-1	1	2
103	0-1	0-1	0-1	0-1	2-3	2-3
104	0	0-1	0-1	0-1	2-3	2-3
105	0	0-1	0-1	0-1	1-2	1-2
106	0-1	0-1	0-1	1-2	3-4	4
107	3	3	3	5	5	5
108	2-3	2-3	2-3	3	5	5
109	1-2	2	2	2-3	3-4	5
110	3	3	3	4	4-5	5
111	1	2	3	4	4	4
112	0-1	0-1	0-1	0-1	1	1
113	0	1	1	1	4	4-5
114	2	2-3	2-3	4	5	5
115	2	2-3	2-3	3	5	5
116	2	2-3	2-3	3	5	5
117	5	5	5	5	5	5
118	5	5	5	5	5	5
119	5	5	5	5	5	5
120	5	5	5	5	5	5

Clave de la tabla: 0 (sin fijación de fouling); 1 (muy poco); 2 (poco o raro); 3 (regular o escaso); 4 (mucho o abundante); 5 (panel totalmente incrustado)

de la pintura testigo C-2 (figura 1), que presenta fijación 0-1 a los 12 meses, y 1 a los 15 y 18 meses; en la pintura C-1, en cambio, hay una fijación ligeramente mayor (0-1, 1-2 y 1-2, respectivamente); ambas muestras satisfacen la exigencia mínima de un año de inmersión con fijación inferior a 1. La primera de dichas muestras (C-2) está formulada con óxido cuproso-óxido de cinc-arseniato mercurioso; la segunda (C-1) no contiene mercurio.

Las pinturas vinílicas correspondientes a dichos tóxicos (V-1, V-2 y V-3) resisten un año (fijación 1) pero se incrustan marcadamente luego de dicho lapso, al comenzar el segundo período de alta fijación (verano 1975).

Las muestras V-4, V-5 y V-6, con organoestánnicos y organoplúmbicos, se incrustan en períodos mucho más breves. La pintura V-4 (Cu_2O -TPLA) aparece totalmente recubierta de fouling a los 3 meses de inmersión; V-5 (TBTO) resiste el primer verano, pero tiene fijación 2 a los 6 meses y 5 al final del ensayo; V-6 (TPLA) tiene fijación 1-2 a los 3 meses, 2-3 al año de inmersión y 5 a los 18 meses.

Pinturas de caucho clorado

Las muestras formuladas con bajo contenido de colofonia y usando exclusivamente organometálicos (pinturas 1 a 8) muestran un comportamiento muy variable a lo largo de los 18 meses del ensayo en balsa. La muestra 2 (TBTO 10 %, TPLA 5 %), tiene fijación 0-1 a los 12 meses (figura 2), evitando estos tóxicos inclusive la formación del velo bacteriano o "slime film"; a los 15 meses (fijación 1-2) aparecen ejemplares de *Balanus* adheridos en la parte superior y borde derecho del panel, pero el centro del mismo se presenta sin incrustaciones; esta característica se mantiene a los 18 meses.

De las restantes pinturas de este grupo, las muestras 3 (TBTF 12 %), 4 (TBTF 10 %, TPLA 5 %), 8 (TBTS 10 %, TPLA 5 %), controlan el fouling durante un año (figura 3); las dos primeras sufren una incrustación importante cumplido ese lapso, pero la muestra 8 presenta solo fouling en los bordes del panel (fijación 1-2) luego de 18 meses (figura 4).

Las muestras formuladas con alto contenido de colofonia en el vehículo (pinturas 9 a 16) sufren rápida colonización, posiblemente como consecuencia de una solubilidad muy

elevada de la matriz. Sólo la pintura 9 (TBTO 12 %) presenta poca incrustación (parte superior e inferior del panel) al cabo de un año, pero ya a los 15 meses está totalmente recubierta de organismos incrustantes, principalmente Balanus.

Las pinturas 19 (TPTF), 20 (TBTS) y 21 (TPLA), donde los organometálicos (12 % en peso) complementan al óxido cuproso (48, 2 %) en la formulación, llegan al año de inmersión con fijación 1, 0-1 y 0-1, respectivamente. Las dos primeras presentan fijación 1 a los 15 meses, y 1-2 y 2 a los 18 (figuras 5 y 6).

Las pinturas 17 y 18, con Cu_2O -TBTO y Cu_2O -TBTF, tienen fijación 1-2 luego de 12 meses y están totalmente incrustadas al final de la experiencia.

Resumiendo lo expuesto más arriba, debemos remarcar que dentro de las formulaciones con vehículo a base de caucho clorado-colofonia, sólo la muestra 19 (Cu_2O -TPTF) iguala el comportamiento de la pintura tipo C-2 a los 18 meses (fijación 1).

Pinturas vinílicas

En las muestras con vehículo vinílico ocurre algo similar a lo observado con las de caucho clorado. Las pinturas en las que los organometálicos están asociados con óxido cuproso tienen, en conjunto, una acción antiincrustante satisfactoria. Las formulaciones 101 (TBTF), 102 (TPTF), 103 (TBTS), 104 (TPLA) y 105 (TBTO-TPLA) tienen todas fijación 0-1 a los 12 meses (figura 7), la que es ligeramente inferior a la de los testigos. De ellas, sólo las muestras 102 (figura 8) y 105 mantienen, luego de 15 y 18 meses, valores bajos de fijación.

En las formulaciones en que se emplearon exclusivamente organometálicos, puede observarse que la muestra 112 (figura 9), con 6 % de TPTF, resulta de comportamiento equivalente al de las dos anteriores (fijación 0-1, 1 y 1, respectivamente, a los 12, 15 y 18 meses). La muestra 113, con 15 % de TBTS, que resiste un año (fijación 1), aparece totalmente incrustada en las observaciones posteriores.

CONCLUSIONES

1. El comportamiento en la balsa experimental de las pinturas tipo, preparadas con tóxicos minerales, indica que es perfectamente factible controlar la fijación de fouling en el puerto de Mar del Plata, durante lapsos que oscilan entre 12 y 18 meses como mínimo, pese a la agresividad de la zona. En este puerto están presentes actualmente algunas especies incrustantes de alta agresividad, que se fijan a lo largo de todo el año, y entre las cuáles debe remarcarse la presencia de Polydora, un poliqueto tubícula muy resistente a los tóxicos de las pinturas antiincrustantes.

2. Los compuestos organoestánicos ensayados, con vehículos a base de caucho clorado-colofonia y resina vinílica VYHH-colofonia, muestran bioactividad satisfactoria durante un año, cuando se los emplea como tóxicos de refuerzo del óxido cuproso. Muestras con Cu_2O -TPTF y con Cu_2O -TBTS satisfacen las exigencias de un ensayo de 15 meses de inmersión, con mínima fijación de organismos incrustantes, pero sólo la primera de ellas resiste más de 18 meses.

3. Sólo tres de las pinturas preparadas exclusivamente con TBTF, TPTF ó TBTS se mantienen sin fouling durante 12 meses; las muestras con TPTF y TBTS resisten, además, 15 meses. La mayor parte de las pinturas que contienen únicamente organoestánicos se incrusta totalmente en lapsos muy breves.

4. El TPLA proporciona buena protección antiincrustante combinado con óxido cuproso o con organoestánicos. Cuando se lo usa como único tóxico, las pinturas tienen muy corta vida útil, inferior a 3 meses.

REFERENCIAS

1. Rascio, V. y J. J. Caprari.- Peintures, Pigments, Vernis (Francia), 45 (2), 102, 1969; Industria y Química, 26 (3), 170, 1968.
2. Rascio, V., R. O. Bastida y J. J. Caprari.- Peintures,

- Pigments, Vernis (Francia), 45 (11), 724, 1969; Industria y Química, 27 (4), 155, 1969.
3. Rascio, V. y J. J. Caprari.- Revista de Ingeniería, 18 (70), 19, 1970; Corrosión y Protección (España), 1 (4), 19, 1970.
 4. Rascio, V. y J. J. Caprari.- Corrosión y Protección (España), Núm. Extraord. dedicado al 1er. Congreso Nacional de Corrosión y Protección, Madrid 1972.
 5. Rascio, V. y J. J. Caprari.- Proc. 3rd. Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Washington, 1972; Rev. Lat. Ing. Quím. y Quím. Apl., 2 (2), 117, 1972.
 6. Rascio, V. y J. J. Caprari.- Corrosión y Protección (España), 3 (2), 39, 1972.
 7. Woods Hole Oceanographic Institution.- Marine fouling and its prevention. USA, 1952.
 8. Ketchum, B. H. et al.- Ind. Eng. Chem., 38 (9), 931, 1946; 40 (11), 2124, 1948.
 9. De la Court, F. H., J. H. De Vries.- Progr. in Organic Coat., 1, 375, 1973.
 10. Saroyan, J. R.- West Coast Reserve Seminar, Vallejo, California, 1966.
 11. Nowacky, L. J., R. J. Dick, R. G. Fuller.- ILZRO Project LC-81, Batelle Mem. Inst., 1966.
 12. Guillén, M. A., E. Arias y S. Feliú Mata.- Corrosión y Protección (España), Núm. extraord. 1970, 37.
 13. Wirth, H. O., H. W. Friedrich.- Ciba-Geygy Symposium, Marienberg GMBH, 1973.
 14. Miller, S. M.- Paint Manuf., 34 (12), 46, 1964.
 15. Rascio, V. y R. O. Bastida.- Corrosión y Protección (España), 4 (3), 19, 1973.
 16. Bastida, R. O. et al.- Fijación de fouling en el puerto de Mar del Plata, 1973/74 (inédito).
 17. Bastida, R. O. et al.- LEMIT-ANALES, 3-1975, 1/39.

Agradecimientos

Los autores agradecen a las firmas Laboratorios Vulter, M & T Chemicals, Imperial Chemicals Ltd. y Química Hoechst, las que gentilmente proporcionaron las muestras de organometálicos utilizadas en este trabajo. Agradecen igualmente a los Servicios Marítimos de la Base Naval Mar del Plata y

al Ing. Quím. Humberto E. Adabbo por la colaboración prestada para la realización de los muestreos, y a los señores Angel Mario Zuppa y Angel José Regis por la tarea de preparación de las muestras y pintado de los paneles.



Figura 1.- Pintura testigo C-2, a base de caucho clorado ($\text{Cu}_2\text{O-ZnO-AsO}_4\text{Hg}_3$, luego de 12, 15 y 18 meses de inmersión (fijación 0-1, 1 y 1, respectivamente)

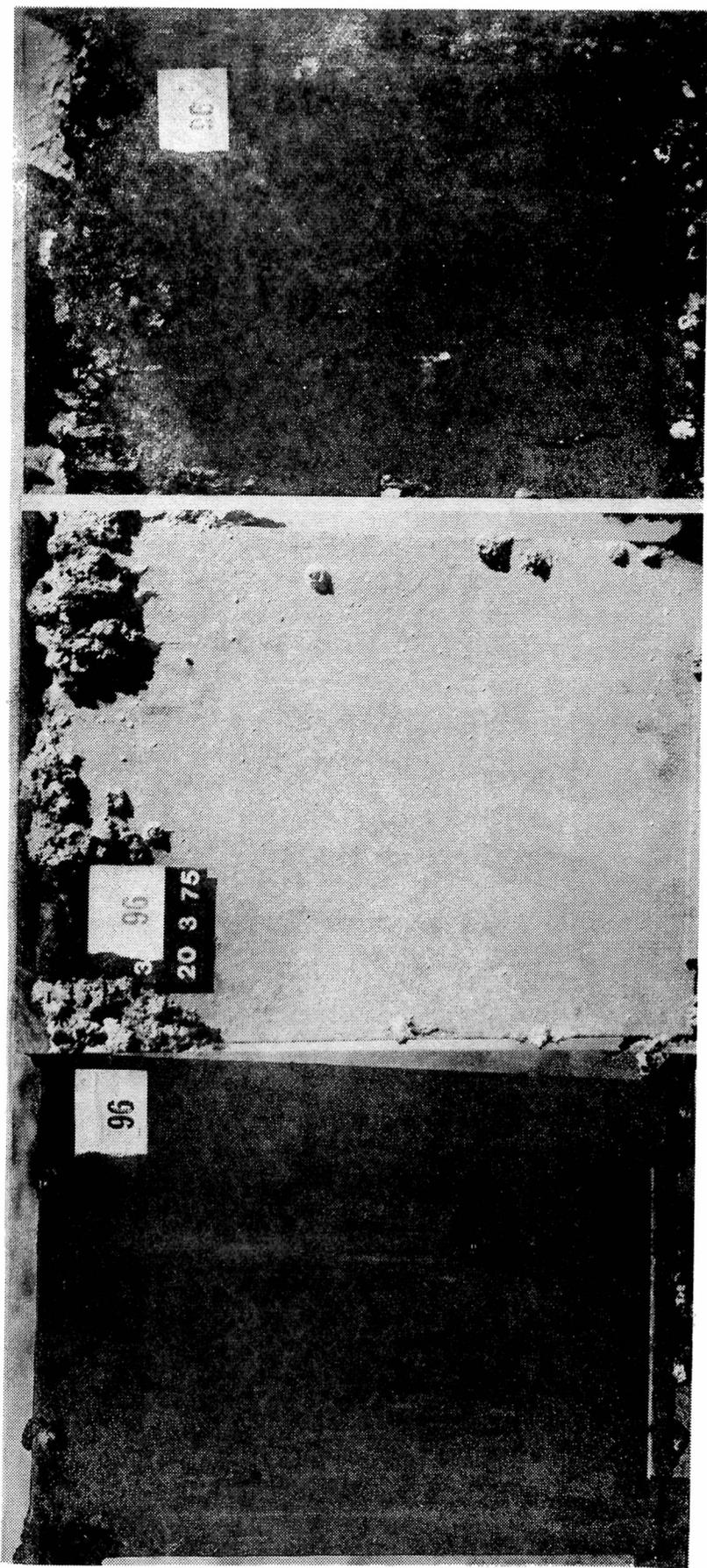


Figura 2.- Muestra 2 (TBT0 10 %, TPLA 5 %), luego de 12, 15 y 18 meses de inmersión
(fijación 0-1, 1-2 y 1-2, respectivamente)

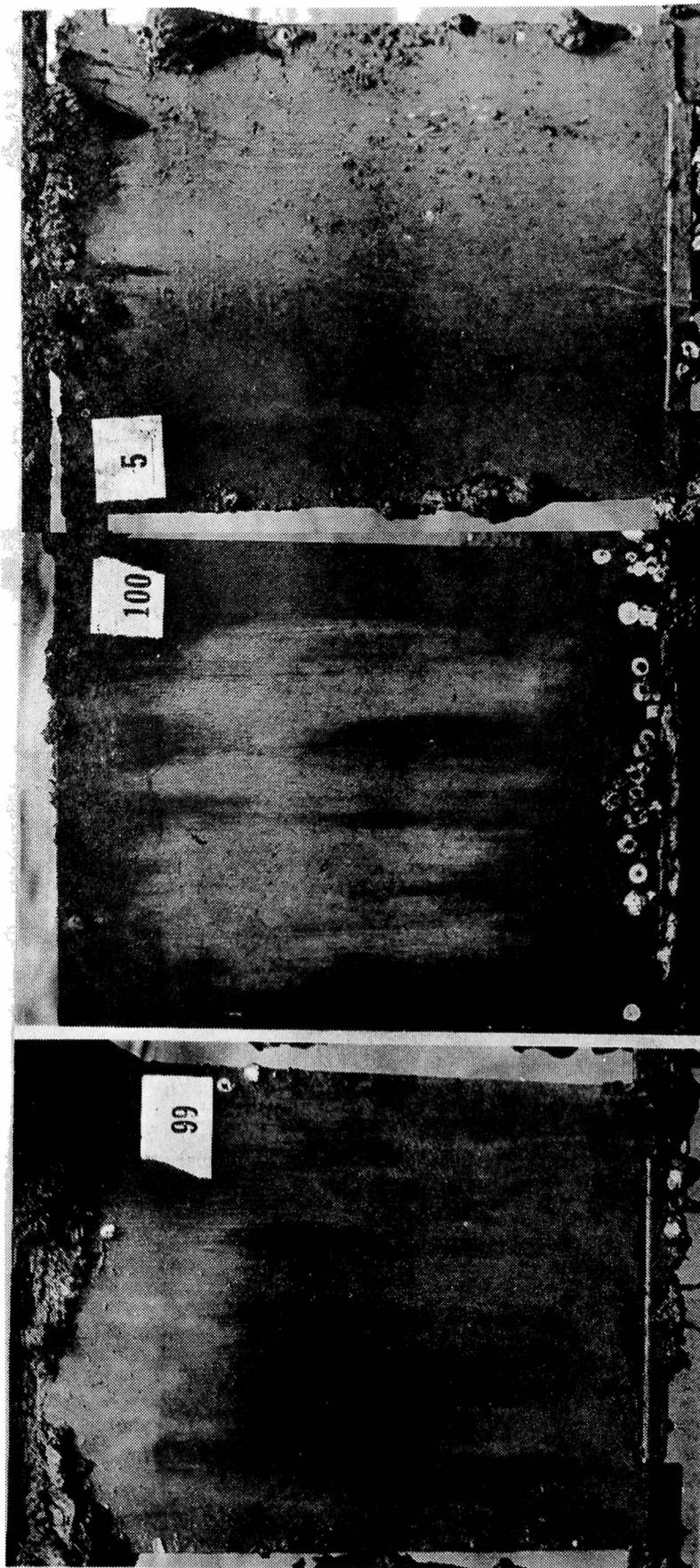


Figura 3.- Paneles correspondientes a las muestras 3 (TBTF 12 %), 4 (TBTF 10 %, TPLA 5 %) y 8 (TBTS 10 %, TPLA 5 %), luego de un año de inmersión (fijación 1 en todos los casos)

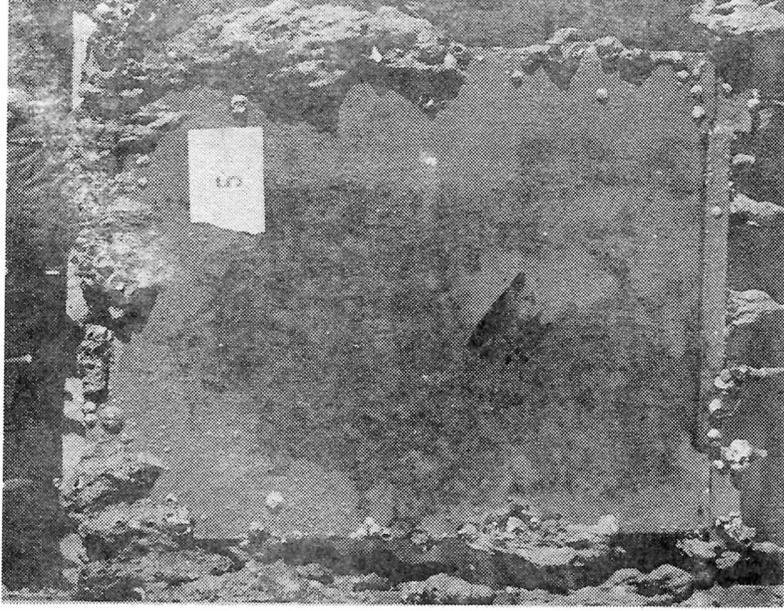
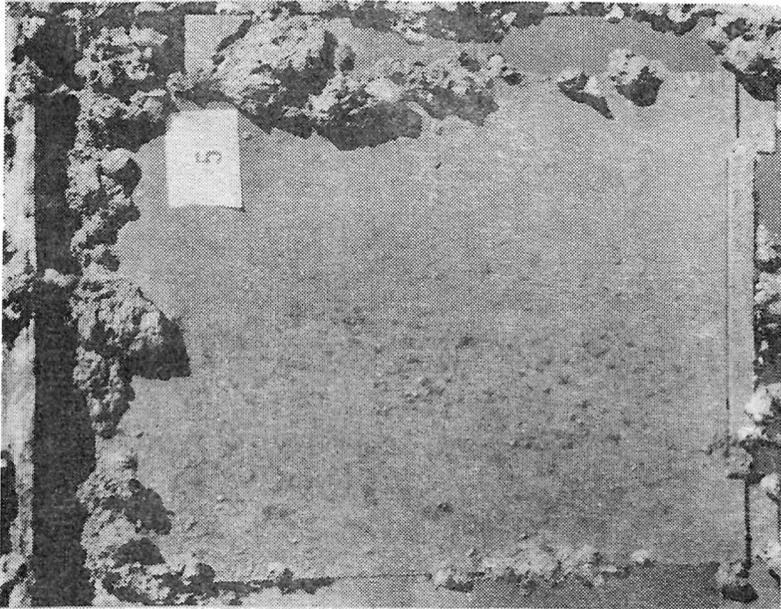


Figura 4.- Muestra 8 (TBTS 10 %, TPLA 5 %) luego de 15 y 18 meses de inmersión (fijación 1-2 en ambos casos)

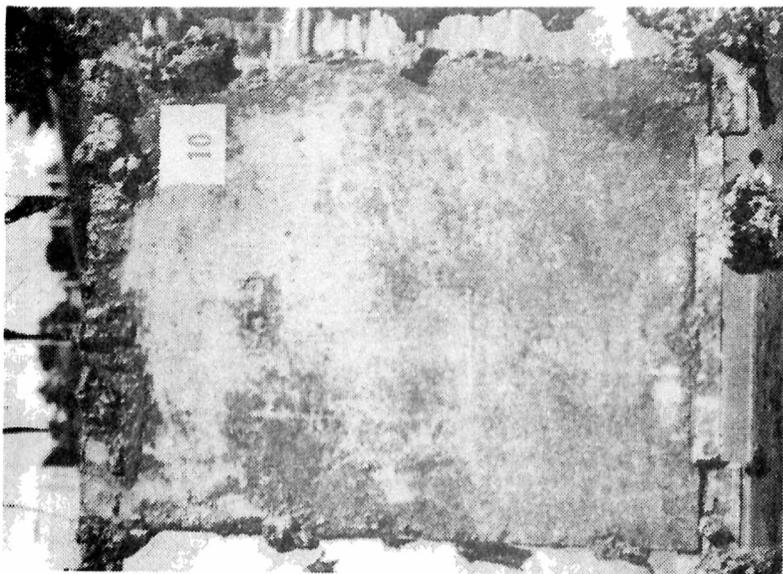
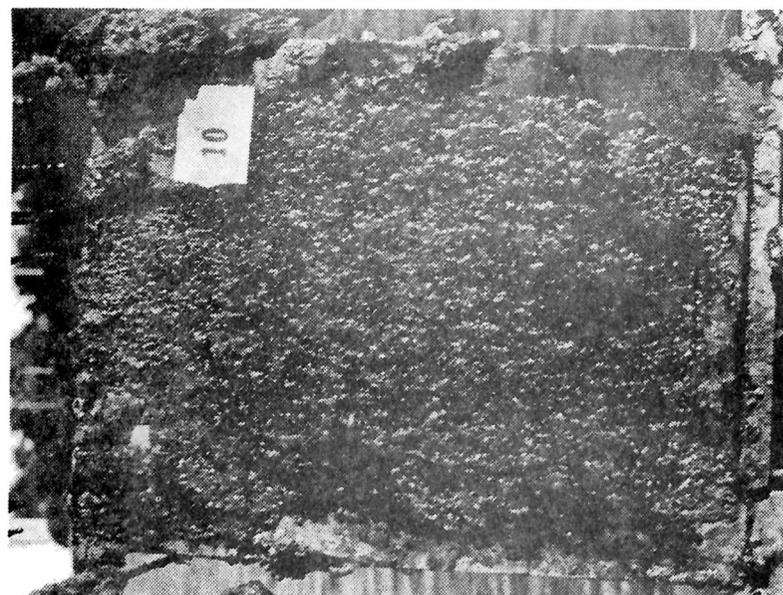


Figura 5.- Muestra 19 (Cu₂O-TPPF) luego de 15 y 18 meses de ensayo en la balsa experimental (fijación 1 y 1-2, respectivamente)

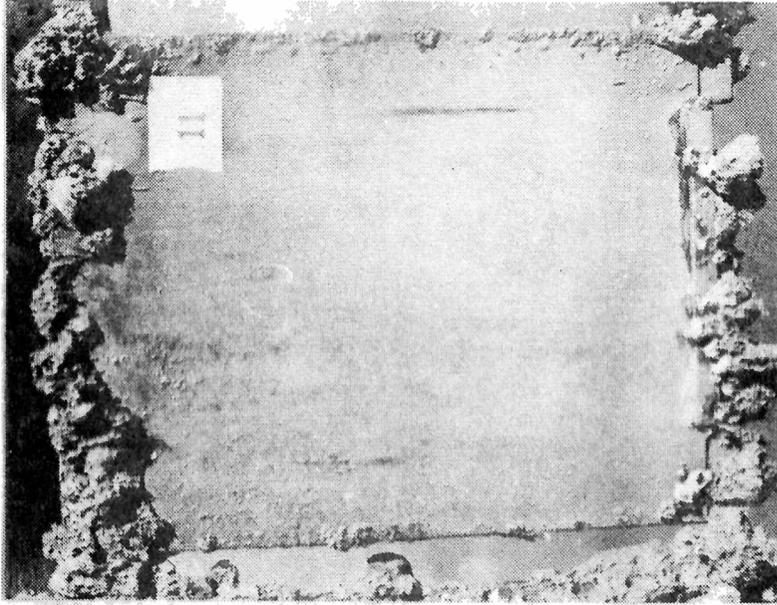
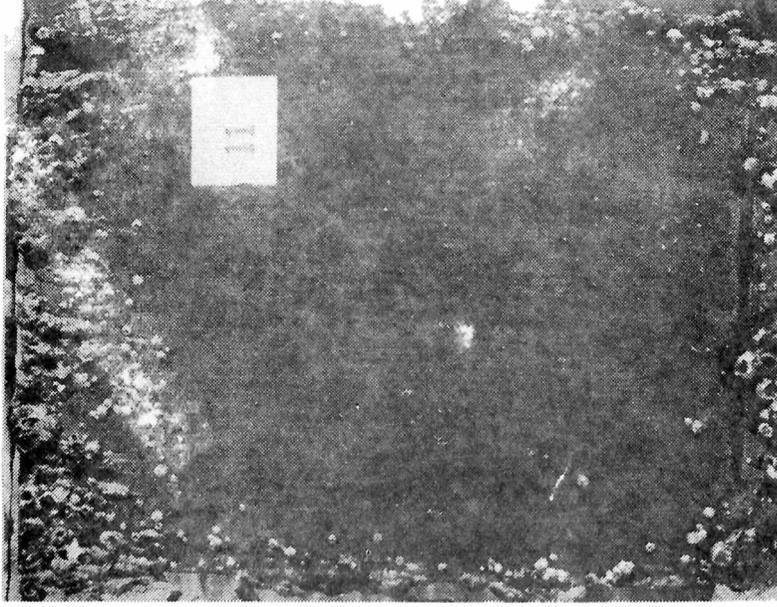


Figura 6.- Muestra 20 (Cu_2O -TBTS), luego de 15 y 18 meses de exposición (fijación 1 y 1-2, respectivamente)

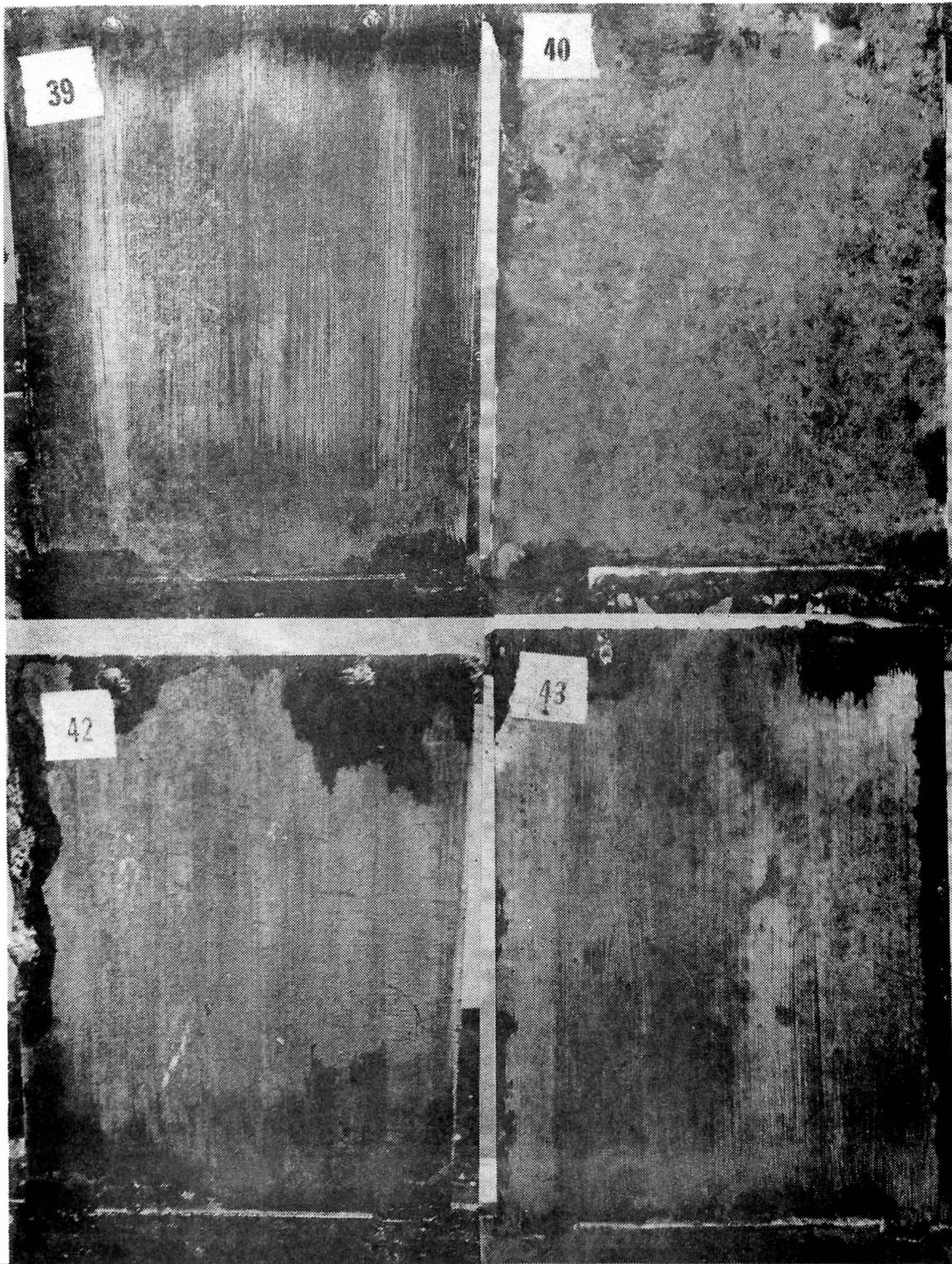


Figura 7.- Pinturas vinílicas 101 ($\text{Cu}_2\text{O-TBTF}$), 102 ($\text{Cu}_2\text{O-TPTF}$), 104 ($\text{Cu}_2\text{O-TPLA}$) y 105 ($\text{Cu}_2\text{O-TBTO-TPLA}$), 12 meses de inmersión (fijación 0-1 en todos los casos)

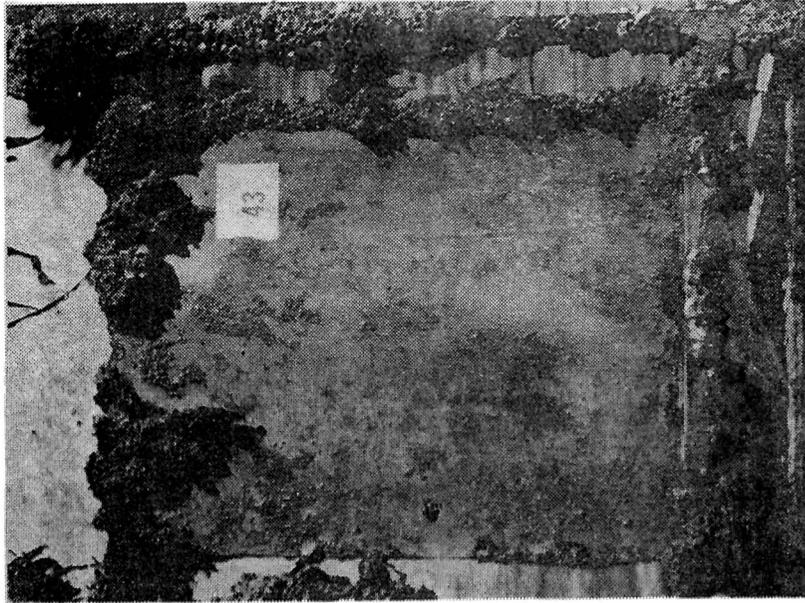


Figura 8.- Pintura vinílica 105 (Cu₂O-TBTO-TPLA), 15 y 18 meses de inmersión (fijación 1-2)



Figura 9.- Pintura vinílica 112 (TPTF 6 %) con 12, 15 y 18 meses de inmersión
(fijación 0-1, 1 y 1, respectivamente)