

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA
INCORPORADA A LA U. N. A. M.
FACULTAD DE QUIMICA

Estudio Sobre el Empleo del Cobre en la Industria de Pinturas y Barnices

Estudio realizado en la empresa

PINTURAS RAPIDOL, S. A.

T E S I S

que para obtener el título de
QUIMICO
presenta

BEATRIZ T. CERVERA CICERO.

México, D. F.
1961



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Director de Tesis,
Ing. Quím. MANUEL PUEBLA.

ESTUDIO SOBRE EL EMPLEO DEL COBRE EN LA INDUSTRIA

DE PINTURAS Y BARNICES

Estudio realizado en la empresa

PINTURAS RAPIDOL, S. A.

I N D I C E

Resumen

- I.—Introducción.
- II.—Generalidades.
- III.—Parte experimental:
 - A.—El cobre como pigmento.
 - 1.—Color verde (arsenito acetato de cobre).
 - 2.—Color rojo (óxido cuproso).
 - 3.—Ensayos para definir la pureza.
 - B.—El cobre como agente antivegetativo (antifouling).
 - 1.—Resinato de cobre.
 - 2.—Linoleato de cobre.
 - 3.—Naftenato de cobre.
 - 4.—Su combinación con otros agentes antivegetativos.
 - 5.—Su empleo en pinturas marítimas.
- IV.—Evaluación de resultados.
- V.—Conclusiones y recomendaciones generales.
- VI.—Bibliografía.
 - Apéndice.

RESUMEN

A pesar de que el cobre es un elemento conocido desde remotos tiempos, su utilidad en la industria de pinturas y barnices apenas data de unos cuantos decenios. En ésta tiene un amplio campo de aplicación y tan variado, que podemos clasificarlo en tres grupos principales:

- Como pigmento propiamente dicho.
- Como pigmento venenoso y
- Como agente antivegetativo (antifouling).

Como pigmento: El cobre en su estado elemental y puro, pero atomizado en polvo o escamas, tiene su aplicación como "bronce de cobre", que mezclado con barniz da un acabado semejante al cobre metálico.

Aún conociendo muchos pigmentos de cobre, fue hasta el año de 1927, en que se descubrió la "ftalocianina", que es un pigmento azul o verde que supera por sus excelentes cualidades a todos los demás pigmentos conocidos en estos tonos. Por lo tanto no se limita su uso a la industria de pinturas y barnices, sino se emplea también para colorear plástico, hule, papel y textiles.

Como pigmento venenoso: En las pinturas marítimas y especialmente para fondos de barcos se aprovecha la toxicidad del cobre y se considera insustituible por su efecto letal contra los organismos submarinos.

Los dos pigmentos venenosos más importantes son: arsenito acetato de cobre verde (verde Schweinfurt) y óxido cuproso rojo. Los trataremos detalladamente en esta tesis.

Como agente antivegetativo: Se entiende por antivegetativo, mejor conocido en inglés como antifouling una pintura, que por su composición venenosa impide la adhesión a los fondos de barcos, sean de madera o de hierro, de la vegetación y demás organismos submarinos. Esta adhesión es sumamente perjudicial, pues no solamente corroe el hierro, sino puede llegar a tal espesor, que la velocidad del barco se reduce a un 50%, ocasionando un aumento considerable en el consumo de combustible, aparte de los enormes gastos de reparaciones.

Como agente antivegetativo se presenta el cobre en tres formas: resinato, linoleato y naftenato de cobre, y generalmente se preparan soluciones de ellos, siendo por lo tanto parte del vehículo de la pintura antivegetativa (antifouling).

En vista de que, además del cobre en sus distintas formas, hay otros agentes antivegetativos, que se emplean en pinturas marítimas, nombraremos en esta tesis también éstos y sus usu combinaciones con el cobre, así como la eficacia demostrada nuestras pruebas desarrolladas en el puerto de Veracruz.

Además sitaremos diferentes ensayos para definir la pu de los compuestos de cobre.

Luego evaluaremos los resultados y haremos las conclusi y recomendaciones generales sobre el empleo del cobre en l: dustria de pinturas y barnices.

INTRODUCCION

Siendo México un país de gran riqueza de cobre, he considerado muy interesante estudiar su empleo en la industria de pinturas y barnices.

El cobre es un metal que ha sido conocido y usado por la raza humana desde muy remotos tiempos. Su aleación con el estaño (bronce) fue la primera composición metálica de uso general y su empleo fue tan extenso y característico en el tiempo prehistórico, que esta época es conocida como la Edad de Bronce.

Según Plinius, los romanos satisfacían sus necesidades de cobre en la isla de Cyprus (hoy Chipre), palabra que se transformó primero en *cypritan* y luego en *cuprum*, en castellano: cobre, inglés: copper, francés: cuivre, alemán: Kupfer.

El cobre es un metal brillante de color rojo peculiar y sus constantes son:

símbolo:	Cu
peso específico:	8.91 a 8.95
punto de fusión:	1000 a 1200°C
número atómico:	29
peso atómico:	63.67

Por ser el cobre el metal que conduce mejor la electricidad, el mayor consumo es desde luego la industria eléctrica.

Para poder emplear el cobre en la industria de pinturas y bar-

nicos, que es el tema de esta tesis, debe de ser sometido antes a distintas transformaciones químicas. Solamente el "bronce de cobre" es una excepción, puesto que se obtiene por atomización del cobre metálico en polvo o escamas.

Pero no se aprovecha únicamente el cobre metálico como base en la fabricación de pigmentos, por ejemplo, para pinturas, sino también sus sales son de mucha importancia.

Yacimientos: El cobre se encuentra muy distribuido en la naturaleza en el subsuelo, rocas y aguas minerales ferruginosas. Frecuentemente se localiza también en la superficie en vertientes, vetas amalgamas. Los depósitos más grandes conocidos están en Lake Superior cerca de Keweenaw Point, Mich E. U. A., pero también en Chile, Canadá, Japón y Africa hay grandes yacimientos de cobre. México funge en 7o. lugar en la producción mundial de cobre metálico, pero no obstante se tiene que importar todavía muchos compuestos de cobre en perjuicio de la economía nacional.

Los principales Estados productores de cobre de la República son: Sonora, Chihuahua, Zacatecas, Durango, San Luis Potosí y Guerrero.

El cuadro siguiente muestra la producción de cobre y su valor en el año de 1954 según los datos de producción que se manifiestan a la Dirección General de Minas y Petróleo, de la Secretaría de Industria y Comercio.

<i>Entidades</i>	<i>Kg. de metal puro</i>	<i>Pesos</i>
Sonora	30 357 073	217 586 628
Chihuahua	12 367 550	88 645 355
Zacatecas	6 192 268	44 383 552
Durango	1 558 385	11 169 843
San Luis Potosí	1 411 117	10 114 288
Guerrero	1 173 715	8 412 691
Baja California T. S.	848 096	6 078 793
Oaxaca	672 014	4 816 711
Jalisco	460 058	3 297 501
Coahuila	358 920	2 572 586
México	290 677	2 083 449
Guanajuato	204 812	1 468 006
Aguascalientes	162 115	1 161 972
Hidalgo	157 524	1 129 065
Sinaloa	107 749	772 299
Nayarit	90 309	647 297
Michoacán	63 286	453 607
Tamaulipas	36 866	264 240
Veracruz	28 596	204 964
Nuevo León	13 400	96 046
Morelos	9 714	69 626
Querétaro	1 394	9 992
Puebla	173	1 240
Chiapas	9	64

GENERALIDADES

En vista de la importancia que tienen las sales de cobre en la industria de pinturas y barnices, mencionaremos primero éstas:

Acetato de cobre o cardenillo	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$
Cloruro de cobre	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Sulfato de cobre	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

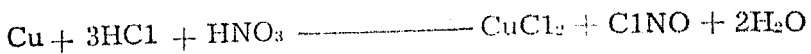
Los antiguos romanos empleaban el cardenillo como pigmento y Theophrastus y Plinius describen su producción en los depósitos de vinos de uva. También ha sido encontrado en las pinturas de Pompeya.

El cardenillo no se puede considerar como un pigmento propiamente dicho, pues no tiene poder cubriente y produce exclusivamente películas transparentes.

La fabricación del cardenillo se practicaba originalmente y casi en exclusiva en Montpellier, Francia y se extendió más tarde a otras regiones, de preferencia a aquellas que se caracterizaban por el cultivo de viñas, aunque no se logró igualar la calidad del producto francés.

El acetato de cobre o cardenillo se emplea como materia prima en la fabricación de los pigmentos de cobre en muy poca escala.

Cloruro de cobre: Esta sal se obtiene disolviendo el óxido de cobre en ácido clorhídrico, o bien disolviendo el cobre metálico en agua regia (tres partes de ácido clorhídrico del 21° Bé y una parte de ácido nítrico concentrado) según las siguientes reacciones:

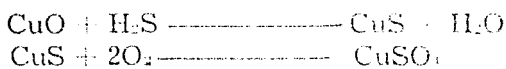


Sirve principalmente como precipitante en algunos colorantes de anilina.

Sulfato de cobre: La sal más importante para obtener pigmentos de cobre es sin duda el sulfato de cobre.

El producto sueco es el que se considera de mejor calidad y se obtiene por el método "Sinding".

Se calcinan las rocas que contienen cobre. El producto calcinado se lava con agua y se precipita con ácido sulfhídrico, formándose sulfuro de cobre. Se filtra, se seca y se lleva a los hornos de oxidación hasta su completa transformación en sulfato de cobre, según las siguientes reacciones:

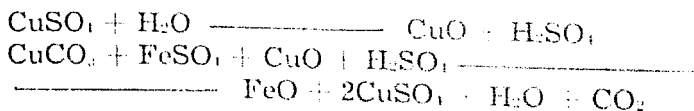


También se fabrican grandes cantidades de sulfato de cobre, oxidando desperdicios de cobre en hornos especiales. Se disuelve después el producto obtenido en ácido sulfúrico, según la reacción:



Además proceden ciertas cantidades de sulfato de cobre como subproducto de la separación de oro y plata.

En vista de que cualquier clase de sulfato de cobre obtenido por alguno de los procedimientos anteriores, contiene todavía sales ferrosas, se disuelve el sulfato en agua, se mezcla con una solución de carbonato de cobre, con lo cual se precipita todo el fierro como óxido, mientras que una cantidad equivalente se disuelve como óxido de cobre, según la siguiente reacción:



Obtención del cobre metálico: Actualmente se obtiene el cobre metálico puro por el método electrolítico.

Se funde el mineral en convertidores, introduciendo aire comprimido en la masa fundida para quemar el azufre y oxidar el hierro y otros elementos. El cobre fundido se moldea en placas que serán los ánodos.

Se colocan estos electrodos de cobre en tanques que contienen como electrolito una solución saturada de sulfato de cobre. Luego se suspenden entre los electrodos placas delgadas de cobre puro, llamadas cátodos. Con el paso de la corriente desde los ánodos a través del electrolito a los cátodos, se disuelve el cobre en los ánodos y se deposita en los cátodos 99.9% puro. Las impurezas, que a veces contienen oro y plata, se asientan en el fondo de los tanques y se recobran. Una vez sacadas las placas catódicas de cobre de los tanques, se funden otra vez y se vacían en moldes para uso industrial.

También hay otros procedimientos para obtener cobre metálico, pero sin alcanzar tan alto grado de pureza.

PARTE EXPERIMENTAL

EL COBRE COMO PIGMENTO

Disponemos de una gran variedad de pigmentos de cobre, no obstante, muchos ya no se utilizan, sea porque han sido desplazados por otros que tengan mejores cualidades, o bien porque su empleo se limita al ramo de pinturas marítimas por su toxicidad.

Sin embargo hacemos resaltar cuatro pigmentos de cobre insustituibles por sus propiedades valiosas. Estos son:

- 1) ftalocianina de cobre azul,
- 2) ftalocianina de cobre verde, ambas son estables al calor, la luz, al agua, sustancias químicas y de alto poder cubriente.
- 3) arsenito acetato de cobre (verde Schweinfurt), venenoso.
- 4) óxido cuproso rojo, muy venenoso.

Ahora describimos los pigmentos de cobre, siguiendo un orden alfabético.

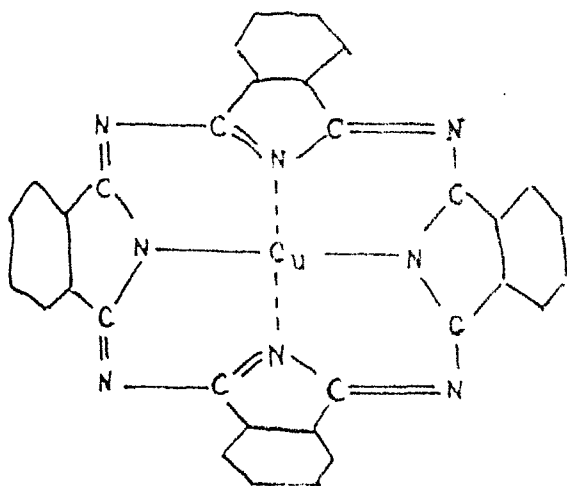
Pigmentos azules de cobre:

El más importante es la ftalocianina de cobre azul, habiendo otros como el azul Bremen y el azul Montaña que ya no tienen gran interés en la industria por haber sido desplazados por el azul ultramar.

Azul Bremen: Se obtiene precipitando primero una solución fría de sulfato de cobre con una solución fría de sosa cáustica de

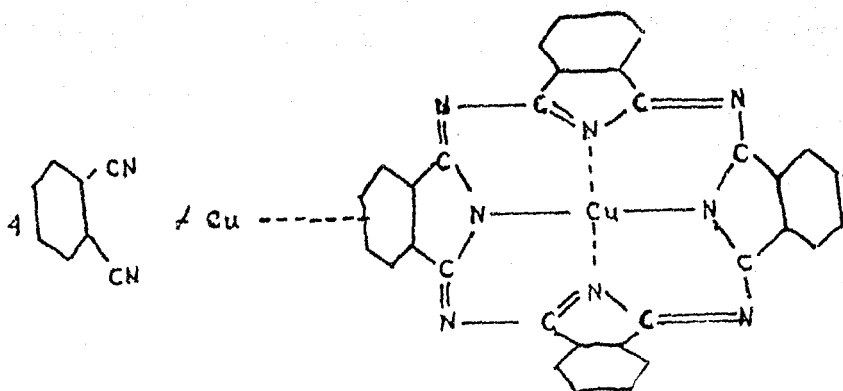
10° Bé, produciéndose un color verde claro de sulfato de cobre básico. Ahora se precipita éste con una solución igualmente fría de sosa cáustica pero de 28 a 32° Bé y trabajando a una temperatura máxima de 15° C. Resulta un color azul claro muy limpio. Deben usarse sustancias Q. P. y agua suave que no contenga impurezas de fierro. El azul Bremen está constituido principalmente por $\text{Cu}(\text{OH})_2$, hidróxido cúprico y se empleaba como pigmento en pinturas decorativas.

Azul ftalocianina de cobre: Fue descubierto por de Diesbach alrededor del año 1927 y manufacturado por primera vez industrialmente poco después en la Gran Bretaña, siguiendo Alemania y los Estados Unidos posteriormente. En el ramo de pigmentos es quizá el descubrimiento más importante hecho recientemente y ha adquirido gran importancia en los últimos años por su gran campo de aplicación. Su composición es:

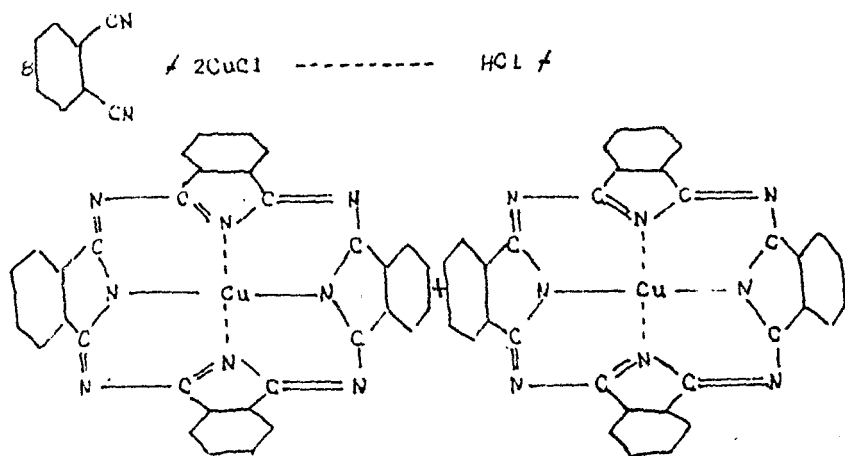


Se puede obtener por tres reacciones:

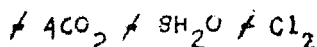
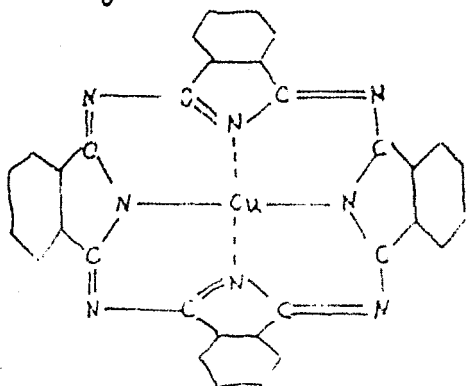
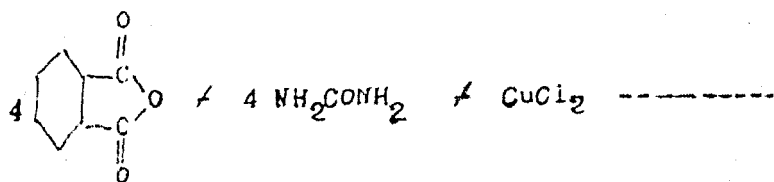
- 1) ftalonitrilo con cobre reaccionando entre 180 y 250°C dándonos ftalocianina de cobre azul.



2) ftalonitrilo con cloruro cuproso, nos da como producto secundario la monocloro ftalocianina de cobre.



3) anhídrido ftálico, urea cloruro cúprico en presencia de ácido bórico como catalizador.



La manufactura del producto implica calentar los componentes de la reacción en proporciones adecuadas. La reacción es sumamente exotérmica.

Para conseguir un pigmento más intensamente coloreado, se disuelve el pigmento obtenido en ácido sulfúrico concentrado, formándose el sulfato verde. Este se diluye con gran cantidad de agua para regenerar por hidrólisis la ftalocianina de cobre azul.

La ftalocianina de cobre azul tiene un alto poder cubriente, es resistente a ácidos y álcalis y en general a los agentes químicos. No se decolora por la acción de los rayos solares y es muy resistente al calor, por lo que se usa en pinturas y esmaltes de horno. También es empleada en lacas, pinturas emulsionadas así como en la industria de plásticos, hule, papel y textiles.

Azul Montaña o azul de cobre: Es un carbonato básico de este metal preparado industrialmente. En la naturaleza se encuentra como mineral constituyendo la azurita $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{CuOH}$. También ha sido empleado ocasionalmente como pigmento a la cal.

Café de cobre: Se obtiene precipitando una mezcla de sulfato de cobre y sulfuro ácido de magnesia con bicarbonato de potasio en

solución. Se lava el precipitado, se filtra y se calcina. Fue utilizado en el siglo pasado como pigmento café muy oscuro en pinturas al óleo y acuarelas.

Pigmentos rojos de cobre:

El más importante es el óxido cuproso de color rojo, por lo cual lo tratamos en esta tesis en un párrafo especial (III A. 2).

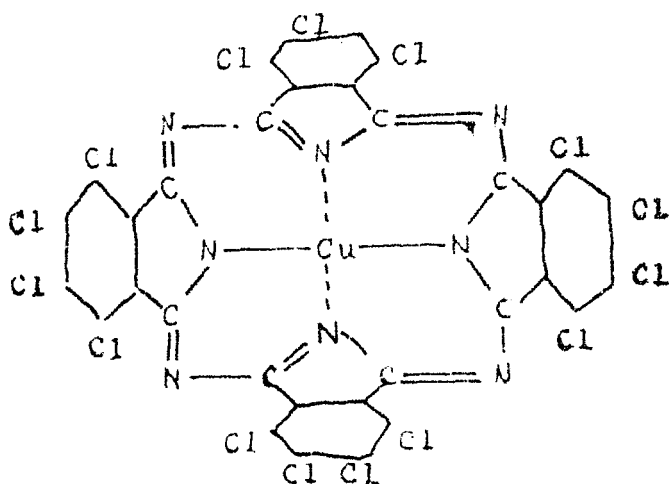
Rojo van Dick: También llamado ferrocianuro de cobre de fórmula $Cu_2Fe(CN)_6$ es un pigmento que casi no se produce industrialmente en vista de que su mismo tono es obtenido fácilmente a base de óxido de hierro y ya no tiene ventajas sobre éstos. No obstante, describiremos su fabricación.

Se precipita una solución acuosa de sulfato de cobre con ferrocianuro de potasio en solución acuosa, y se obtiene un precipitado rojo oscuro violáceo que se lava y se seca. El sulfato de cobre debe ser libre de hierro, porque de otra manera ocasionaría un precipitado azul de ferrocianuro férrico o sea azul de Prusia. Según otro método se obtiene un rojo van Dick limpio, disolviendo en agua caliente 37.5 partes de ferrocianuro de potasio, agregándole con cuidado una solución de 3.75 partes de hidróxido de amonio. Se deja reposar algún tiempo y se precipita con una solución de 23 partes de sulfato de cobre, mezclando intensamente. El precipitado se lava y varias veces, se filtra y se seca.

Pigmentos verdes de cobre:

Considerando al arsenito acetato de cobre (verde Schweinfurt) de mucha importancia para las pinturas marítimas, lo tratamos en esta tesis en un párrafo especial (III, A. 1).

Verde ftalocianina de cobre:



Es muy semejante al azul ftalocianina, la diferencia estriba en que de los 16 átomos de hidrógeno que contiene el azul, 14 ó 15 de estos átomos han sido sustituidos por átomos de cloro. El color verde no aparece hasta haberse sustituido por lo menos 12 átomos de cloro. Todas sus propiedades son iguales a las del azul ftalocianina.

Verde Montaña: En la naturaleza se encuentra un mineral llamado malaquita que tiene un tono verdoso, por lo cual se le llama también verde malaquita o verde Montaña. Está constituido principalmente por carbonato cúprico. Industrialmente se obtiene, tratando una solución de sulfato de cobre con carbonato de sodio en frío, se lava rápidamente el precipitado, separándolo de las aguas madres para evitar que se transforme en azul.

Borato de cobre verde: Es un pigmento que resiste altas temperaturas, por lo cual su uso se extiende principalmente en la cerámica, variando la temperatura de calcinación, se obtienen distintos matices de verde.

Silicato de cobre: Es conocido desde tiempo de los egipcios, por la cual recibió el nombre de verde Egipto. Se obtiene por la precipitación de una solución de cobre con un silicato empleado altas temperaturas para la calcinación.

Pigmento violeta de cobre: (violeta Guyard) se obtiene precipitando a 170°C sulfato cuproamónico con ferrocianuro de potasio, siendo más azuloso con altas temperaturas. Tiene buen poder cubriente, pero ya no se usa como pigmento en pinturas por haber sido desplazado por otros pigmentos mejores.

Para completar mencionaremos todavía un pigmento de cobre que se llama: "*Bronce de cobre*". Se trata de un pigmento metálico que se obtiene por un procedimiento de pulverización y se usa solamente en combinación con barnices, para dorar, es decir para conseguir un acabado parecido al mismo cobre metálico brillante.

En vista de que de todos los pigmentos de cobre, los más importantes en la práctica de pinturas marítimas son el color verde (arsenito acetato de cobre) y el color rojo (óxido cuproso) nos hemos limitado a estos dos en el desarrollo de la tesis.

COLOR VERDE

(Arsenito acetato de cobre). Verde Schweinfurt.

El verde Schweinfurt que tiene la siguiente composición $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ fue obtenido industrialmente por primera vez en 1814, por la Wilhelm Sattlersche Farbenfabrik en la ciudad de Schweinfurt Alemania, por lo cual recibió el nombre de verde Schweinfurt. Según otros historiadores fue el señor barón Mittis de Viena el primero en obtenerlo. El químico Liebig hizo el primer análisis de este pigmento, publicante el procedimiento de obtención.

La enorme demanda ocasionada por la extraordinaria belleza del tono verde, no obtenido hasta entonces, dió lugar a que se extendiera la producción a muchas partes de Europa y a eso se debe la gran variedad de nombres que recibe este pigmento, por ejemplo: verde Viena, Kassel, Bremen, París, Leipzig, etc.

La fabricación del verde Schweinfurt requiere los siguientes compuestos: sulfato de cobre, anhídrido arsenioso, carbonato de so-

dio y ácido acético. Para obtener un tono limpio y un rendimiento máximo, debe empezarse la fabricación en la mañana temprano para terminar el filtrado en la prensa el mismo día.

Cantidades empleadas en la práctica:

Na ₂ CO ₃	12	grs.
H ₂ O caliente	165	grs.
As ₂ O ₃	23.4	grs.
CuSO ₄	28	grs.
H ₂ O caliente	30	grs.
CH ₃ COOH de 7 Bé o p. e. 1053 . . .	214	grs.
H ₂ O	70.5	grs.

En un recipiente, que no sea de fierro, se calienta el agua y se agrega el carbonato de sodio lentamente hasta su completa disolución, es decir, hasta que esté transparente. Luego se agrega poco a poco y siempre calentando el anhídrido arsenioso en polvo, evitando la formación de espuma lo más posible y reponiendo el agua evaporada por la ebullición. Debe mantenerse la temperatura entre 85 y 95 C.

Por otra parte se disuelve completamente el sulfato de cobre también en agua caliente. La solución debe ser transparente y mantenerse a una temperatura aproximada de 90 C para evitar la recristalización por tratarse de una solución sobresaturada.

Las dos soluciones anteriores se filtran para proceder luego a la precipitación. Se agrega poco a poco y con intervalos la solución de sulfato de cobre a la solución de carbonato de sodio y anhídrido arsenioso agitando constantemente y cuidando que la temperatura sea otra vez de 85 a 95 C, la formación de arsenito de cobre produce gas (bióxido de carbono) que proviene del carbonato de sodio y se nota por la formación de espuma. Es por eso que se debe agregar la solución de cobre poco a poco y con intervalos para que el desprendimiento de bióxido de carbono sea lento y la cristalización uniforme. Además el producto saldrá de mejor calidad. Al haber incorporado toda la solución de cobre a la solución de carbonato de sodio y anhídrido arsenioso, se agita todavía un rato y luego se deja reposar de 10 a 20 minutos. El precipitado resultante

es de color verde olivo sucio, que siempre se produce cuando se juntan sales de cobre con arsénico o sus derivados.

Mientras tanto se prepara la solución de ácido acético de 7° Bé o 1053 gramos de peso específico. Se le agrega el doble de su peso en agua fría y la cantidad restante del agua estipulada caliente, de tal manera que la solución quede a una temperatura de 20 a 22°C.

Ahora se agita nuevamente la solución con el precipitado de arsenito de cobre y se eleva su temperatura hasta 90°C. Se agrega entonces la solución de ácido acético poco a poco sin interrupción y sin dejar de agitar hasta su completa incorporación. Durante este proceso no debe formarse bióxido de carbono, pues denotaría que la reacción anterior del sulfato de cobre con el anhídrido arsenioso no fue completa.

A los 10 ó 15 minutos después de agregada toda la solución de ácido acético, se forman en la superficie pequeñas burbujas y ahora se agita lentamente hasta el término del desprendimiento del gas, y hasta que se note que el color verde olivo sucio del precipitado esté transformado en un verde muy vivo y limpio.

Se deja reposar una hora, se agita y se deja reposar de nuevo. Después de otra hora se repite una vez más esta operación y después de otra hora se notará que todo el precipitado tiene un color uniforme, lo cual indica que ya se verificó totalmente la reacción.

No obstante se debe esperar una hora más, hasta poder decantar el líquido, (aguas madres) el cual se guarda para ser aprovechado posteriormente.

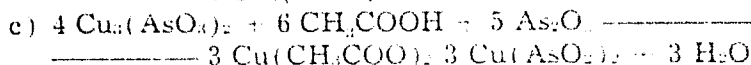
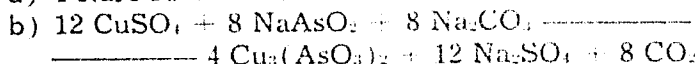
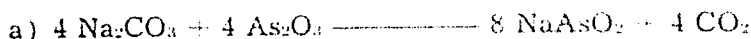
El precipitado se lava varias veces, primero con agua caliente y después con agua fría, hasta que el agua del lavado quede incolora y transparente. Se decanta y se filtra el precipitado. Se seca a 80-90°C y se pulveriza.

Las aguas madres que se guardaron, generalmente tienen todavía arsénico y ácido acético aprovechables, por eso reciben un tratamiento adicional después de haberse reunido una cantidad suficiente para que resulte lucrativa su segunda precipitación. Esta se lleva a cabo en frío agregando a las aguas madres tal cantidad de carbonato de sodio en polvo como sea necesaria para obtener una

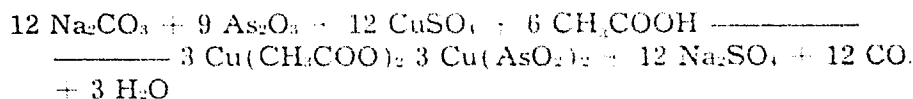
precipitación completa, es decir, hasta que ya no se note la formación de bióxido de carbono. Se filtra se seca y se pulveriza, sin necesidad de lavado.

El producto obtenido es de color más claro, de menos poder cubriente y se vende como "Verde Schweinfurt de segunda" o bien verde de sodio. A veces se mezcla con el verde Schweinfurt puro.

Reacciones:



Reacción total:



Cálculos:

$$\text{CuSO}_4 \text{ peso molecular } 159.63 \times 12 = 1915.56$$

$$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 3 \text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \text{ } 1014.04 \times 3 = 3042.12$$

$$1915.56 : 3042.12 :: 28 : X$$

$$X = 44.467 \text{ (resultado teórico)}$$

Se obtuvieron 26.7 grs. de verde Schweinfurt, lo que representa el 60% del rendimiento teórico.

$$44.467 : 100 :: 26.7 : X$$

$$X = 60.01\%$$

El contenido metálico del verde Schweinfurt es de 25.075%.

$$3042.12 : 100 :: 762 : X$$

$$X = 25.075\% \text{ de cobre.}$$

COLOR ROJO

(Óxido cuproso)

Como ya dijimos en párrafo anterior, entre todos los pigmentos tóxicos de cobre, es el óxido cuproso el de más importancia. Su efecto tóxico es superado solamente por el mercurio, pero el uso de este último pigmento se ha visto restringido más y más por su alto precio, desgraciadamente.

La fabricación de óxido cuproso rojo requiere los siguientes ingredientes: sulfato de cobre, sosa cáustica y miel de abejas. Se da preferencia al tono rojo vivo.

Cantidades empleadas en la práctica.

H ₂ O caliente	120 gramos
CuSO ₄	16 gramos
NaOH	8 gramos
Miel de abeja	6 gramos

Se mezclan en un recipiente grande, que no sea de fierro, el sulfato de cobre con la sosa cáustica y se agrega enseguida toda el agua caliente. Como la reacción empieza inmediatamente, es muy violenta y desprende calor, hay que proceder con sumo cuidado. El precipitado que se forma es óxido de cobre negro y hay que mantener la temperatura a 80 C hasta la total disolución de los ingredientes.

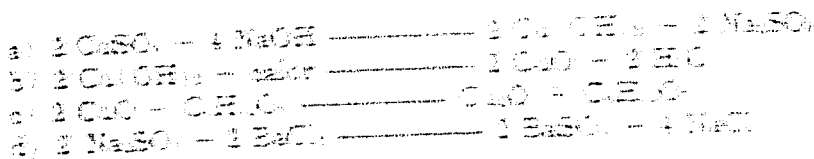
Conseguido ésto, se le agrega la miel de abejas, manteniendo la temperatura aproximadamente a 80°C y agitando constantemente. Debido a la reducción originada por la miel, se va cambiando el tono negro del precipitado de pardo rojizo a café rojizo y finalmente al rojo vivo del óxido cuproso. Según el grado de reducción alcanzado, varía el tono del precipitado. La completa reducción del óxido de cobre negro a su vez depende de la calidad de la miel o azúcar utilizada.

Ahora decantamos la solución. Esta decantación a veces presenta problemas, en vista de que el óxido cuproso se presenta en forma de partículas muy finas que difícilmente se asientan. Enton-

nos compararemos sus resultados al 250% de abstracción de bases y la agregación a la solución agotada. Se forma sulfato de bases que al abstracción aumenta las partículas estructurales de dicho compuesto.

Trasnos el líquido sobrenadante y nosamos el precipitado varias veces con agua fría hasta que este sea blanco. Trasnos la solución y nosamos el precipitado en la estufa. Cuidando de no subir la temperatura a más de 50°C. Una vez seco y frío lo pulverizaremos.

Reacciones:



Cálculos:

$$\text{CuSO}_4 \text{ peso molecular} = 159.16 \quad 1 = 159.16$$

$$\text{CuO peso molecular} = 79.58$$

$$159.16 : 143.14 = 16 : X$$

$$X = 71.73 \text{ resultado teórico}$$

Se obtuvieron 47 grs. de base supuesta, lo que representa el 65.52% del rendimiento teórico.

$$71.73 : 100 = 47 : X$$

$$X = 65.52\%$$

El contenido metálico del base supuesta es 65.52%.

$$143.14 : 100 = 127.14 : X$$

$$X = 88.82\% \text{ de cobre}$$

ENSAYOS PARA DEFINIR LA PUREZA

Empezaremos por definir la pureza de las sales y después de los pigmentos de cobre, tanto por ensayos cualitativos como cuantitativos.

Sulfato de cobre.—*Cualitativo:* Como raras veces se encuentran impurezas de zinc, níquel o arsénico, únicamente determinaremos el fierro, lo cual se logra fácilmente por sobresaturación del sulfato de cobre con hidróxido de amonio. Al principio se produce hidróxido cuproso, que por la sobresaturación (con hidróxido de amonio) se transforma en un líquido intensamente azul. Si hay presencia de fierro, éste precipita en forma de hidróxido de fierro, asentándose después de algún tiempo.

Cuantitativo: a) El contenido de agua se determina por diferencia de peso, calentando el producto comercial por algún tiempo con cuidado.

b) El contenido de fierro se determina por separación del hidróxido de fierro por medio de sobresaturación con hidróxido de amonio.

c) El contenido de ácido sulfúrico (sulfatos) se determina por precipitación con cloruro de bario.

Cloruro de cobre: Se examina casi exclusivamente sobre arsénico, su solubilidad en el agua y su contenido de cobre. Este último se determina simplemente por análisis, separando el cobre por medio de zinc y ácido de clorhídrico, disolviéndolo después en una solución de cloruro de fierro en cantidad y porcentaje conocidos y titulando con solución camaleón, o sea permanganato de potasio, el cloruro de fierro restante.

Los pigmentos de cobre pueden ser adulterados por “cargas” o pigmentos inertes. Generalmente se emplean sulfato de bario (bajo precio) como carga, o colorantes de anilina para darles un tono más vivo.

En el caso de que se trate de sulfato de bario como adulterante, se disuelve el pigmento en un ácido o álcali, pues éstos no lo disuelven, sino lo dejan como residuo.

La presencia de colorantes de anilina se puede determinar por medio de alcohol, agua y benceno.

En el alcohol se disuelven preferentemente los colores básicos o aquellos ácidos que contengan pocos grupos sulfónicos. Si no hay

coloración en el alcohol y el agua, se puede tratar de anilinas insolubles y en este caso se debe hacer la prueba con benceno.

En el verde Schweinfurt podemos determinar las impurezas y adulterantes como sigue:

Se disuelve una cantidad del pigmento en un ácido o en hidróxido de amonio. La disolución debe de ser completa y no dar efervescencia en el primer caso lo que denotaría la presencia de carbonato de cobre. En anhídrido silíceo, el yeso y el sulfato de bario no se disuelven en los ácidos. A la solución ácida agregamos carbonato de amonio, lo que nos da un precipitado en presencia de arcilla, cal y magnesia.

La mezcla con cromato de plomo se reconoce disolviendo el pigmento en ácido clorhídrico. Diluyendo y agregando ácido sulfúrico se producirá un precipitado blanco de plomo. Se filtra, se hierve el filtrado y se le agrega carbonato de amonio y alcohol. Se formará un precipitado de hidrato crómico.

EL COBRE COMO AGENTE ANTIVEGETATIVO (ANTIFOULING)

Se entiende como agente antivegetativo, más conocido en inglés como antifouling, una pintura, que por sus ingredientes tóxicos impide la adhesión a los fondos de los barcos de la vegetación y demás organismos submarinos.

Antes del empleo del fierro en la construcción de barcos, el problema antivegetativo tenía menos importancia, pues los cascos eran de madera y se forraban con placas de cobre metálico que dieron suficiente protección.

Al introducirse el fierro a mediados del siglo pasado, se cambió esta situación, presentándose inminentemente el problema de proteger el fierro no sólo contra la oxidación, sino los fondos de barcos además contra la adhesión de organismos submarinos.

El medio más económico eran las pinturas antivegetativas. Se empezaron a usar pinturas a base de alquitrán, aceite y brea. Pero ni una ni otra dieron resultados satisfactorios. Luego se usaron composiciones de sebo y zinc, que aplicadas en caliente deberían

dar al fondo del barco una capa de protección que era a la vez resbalosa.

Al elegir óxido de zinc, ya se tenía la idea de envenenar las pinturas, pero pronto se vió que existían pigmentos de mayor toxicidad, sobre todo mercurio y el cobre, que actualmente son los pigmentos clásicos para el caso y no han tenido modificaciones notables durante casi un siglo.

Además se vió que los ingredientes venenosos solamente surten efecto como agentes antivegetativos si contienen sales solubles en el agua del mar.

Aún siendo el mercurio un poderoso veneno contra los organismos submarinos, actualmente se emplea mucho más el cobre, porque no solamente es más barato, sino se puede usar tanto como pigmento rojo y verde, como resinato, linolento o naftenato en el vehículo, siendo en todos los casos un excelente agente antivegetativo.

En cambio, los vehículos de las pinturas antivegetativas han sufrido muchas modificaciones y continúan mejorándose constantemente. Es conocido que los vehículos no deben formar una película completamente impermeable, puesto que impedirían la disolución de los pigmentos venenosos en el agua de mar, y por lo tanto el contacto con los organismos submarinos. Mientras que antes se usaba exclusivamente el alquitrán, luego mezclas de linaza con resinato de calcio y posteriormente goma laca, actualmente los vehículos a base de hule clorado, resinas alquídicas, fenólicas y de cumarona o sus mezclas han desplazado las composiciones anteriores.

Pero el paso más notable se dió al agregar a estos vehículos, que por sí solos no son tóxicos, el cobre, y eso en sus formas de resinato, linoleato y desde 1926 también naftenato. Este último producto parece tener mayor poder tóxico que los otros dos. Pasamos ahora a la elaboración de resinato, linoleato y naftenato de cobre, de acuerdo con el desarrollo de esta tesis.

RESINATO DE COBRE

Cantidades empleadas por el método de precipitación:

NaOH	2 gramos.
H ₂ O caliente	38 gramos.
Colofonia	20 gramos.
CuSO ₄	7 gramos.
H ₂ O caliente	33 gramos.
Rendimiento	21 gramos de resinato de cobre.

Se disuelve la NaOH en el H₂O caliente. Luego se agrega la colofonia, previamente pulverizada, poco a poco y con agitación constante, hasta conseguir un jabón neutro. Para comprobar esto se disuelve un poco del jabón obtenido en alcohol y se determina el pH que debe ser 7. La cantidad exacta que se necesita de colofonia varía según su índice de acidez.

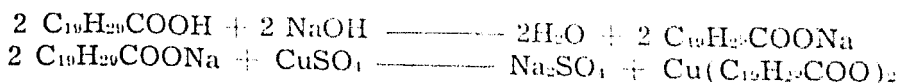
En otro recipiente, que no debe ser de fierro se disuelve el CuSO₄ en la doble cantidad de su peso en agua caliente. Ahora se agrega, moviendo constantemente, esta solución a la solución transparente y neutra del jabón. Se precipita el resinato de cobre de color verde.

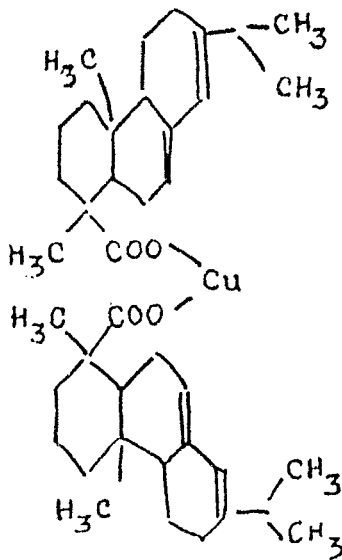
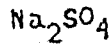
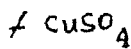
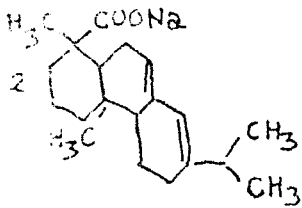
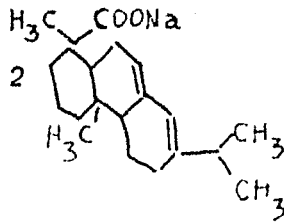
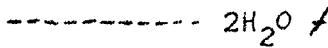
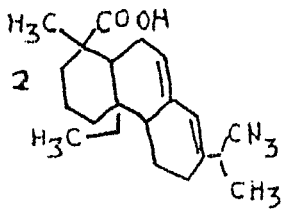
En el caso de no haber precipitación, se deberá a que la solución jabonosa está demasiado concentrada, en cuyo caso se le debe agregar más agua, hasta precipitación completa.

El precipitado se filtra, se seca en la estufa cuidando de no elevar la temperatura a más de 60°C y se pulveriza.

Para poder utilizar el resinato de cobre como agente antivegetativo, se hace de él en frío una solución al 50% tomando como solventes: aguarrás, toluol y gas nafta. La solución sirve como parte del vehículo en pinturas antivegetativas así como también como antifungicida para madera.

Reacciones:





Cálculos:

CuSO_4 peso molecular = 159.63

$\text{Cu}(\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COO})_2$ = 665.52

Se utilizaron 5.25 grs. de CuSO_4

$159.63 : 665.52 :: 5.25 : X$

$X = 21.889$ grs. (resultado teórico)

En la práctica se obtuvieron 20.3 grs. lo que representa el 92.74% del rendimiento teórico.

$21.889 : 100 :: 20.3 : X$

$X = 92.74\%$

El contenido metálico del resinato de cobre es 9.55%.

$665.57 : 63.57 :: 100 : X$

$X = 9.55\%$

LINOLEATO DE COBRE

Cantidades empleadas por el método de precipitación:

Aceite de linaza cocido	14.00 grs.
Agua	42.00 grs.
NaOH	2.00 grs.
Agua	90.00 grs.
CuSO_4	6.00 grs.
Agua	36.00 grs.
Solvente:	
Aguarrás	2.60 grs.
Gasnafta	2.70 grs.
Toluol	2.70 grs.

Rendimiento: 16 gramos de linoleato de cobre puro o 24 gramos de vehículo antifúngida.

Se disuelve la NaOH en H_2O y se agrega el aceite de linaza. Se calientan y mezclan juntos hasta que la saponificación esté

completa y sea transparente, reponiendo el agua que se evapora de vez en cuando. Hay que cuidar que no se tire el jabón caliente por las proyecciones. Luego se agrega de 2 a 3 veces más de H₂O a la solución de jabón.

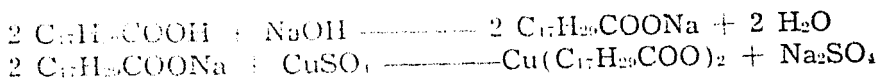
Por otra parte se disuelve en un recipiente no ferroso el CuSO₄ en el H₂O caliente y se deja enfriar.

Se procede a precipitar lentamente el jabón con la solución de CuSO₄ manteniendo la temperatura a 70-80° C. El linoleato de cobre que se forma, flota en la superficie y tiene un color verde obscuro de consistencia chiclosa, mientras que el H₂O debe de ser transparente.

El líquido se tira y se lava el linoleato de cobre tantas veces con agua hasta que ésta sea neutra. Se exprime el linoleato de cobre, se calienta suavemente para evaporar el agua restante con mucho cuidado para no quemarlo. Ya libre del agua y todavía tibio, se disuelve en aguarrás, toluol y gasnafta hasta dar una concentración de 50%.

Esta solución de linoleato de cobre puede emplearse ahora como parte del vehículo en pinturas antivegetativas, así como antifúngica para madera, cables, lonas, redes, etc.

Reacciones:



Cálculos:

Pesos moleculares: C₁₇H₃₃COOH = 278.00

Pesos moleculares: Cu(C₁₇H₃₃COO)₂ = 617.57

Se emplearon 14.00 grs. de aceite de linaza cocido.

278.00 : 617.57 :: 14.00 : X

X = 31.10 grs. (resultado teórico)

En la práctica se obtuvieron 16.00 grs. de linoleato de cobre.

Como el contenido de ácidos grasos en el aceite de linaza suele ser de 92% el resultado debería ser:

$$100 : 31.00 :: 92 : X$$

$$X = 28.52 \text{ grs.}$$

$$28.52 : 100 :: 16 : X$$

$$X = 56.10\%$$

El contenido metálico del linoleato de cobre es: 10.29%.

$$617.57 : 63.57 :: 100 : X$$

$$X = 10.29\%$$

NAFTENATO DE COBRE

Para producir el naftenato de cobre se utiliza el ácido nafténico, que se descubrió en 1874 por los químicos C. Holl y E. Medinger en el aceite mineral de Rumania, conteniéndolo hasta en un 2.5%. Hoy día se dispone de grandes cantidades de este ácido, pero no obstante, apenas satisfacen la demanda.

El químico J. Von Braun y sus colaboradores estudiaron más detenidamente la constitución del ácido nafténico durante los años 1930-1935 y encontraron que son de naturaleza saturada, teniendo en su estructura un anillo de cinco carbonos. Pueden ser monocíclicos y bicíclicos, y se cree que los ácidos nafténicos de siete a doce átomos de carbono son monocíclicos, y los trece y más carbonos bicíclicos. También se determinó que el grupo carboxílico no está unido directamente al anillo, sino separado por una cadena corta o larga de metilos. Esta cadena puede tener arborescencias y es la causa de la buena solubilidad en disolventes.

Los ácidos nafténicos tienen gran estabilidad contra el oxígeno, lo que es de importancia práctica, puesto que los ácidos abiéticos y los ácidos grasos de aceites vegetales no la poseen. Por este motivo se prefiere el ácido nafténico, porque sus soluciones no se descomponen al estar almacenadas largo tiempo.

El naftenato de cobre es resinoso, viscoso y de color verde oscuro, su característica principal es su fuerte efecto tóxico contra hongos, bacterias y otros organismos inferiores.

Es prácticamente insoluble en agua, pero fácilmente soluble en disolventes orgánicos como: gasolina e hidrocarburos alifáticos y aromáticos, aguarrás, petróleo, aceite mineral, pez, creosota y similares.

La solución de naftenato de cobre se emplea principalmente en pinturas antivegetativas, así como para impregnar y proteger tejidos como: velas, redes, cables, lonas, costales, etc. . .

En las soluciones de naftenato de cobre, suele variarse su porcentaje según el uso que se le destine.

En vista de que la fabricación del nafterato de cobre es algo complicada, los usuarios se limitan a comprar el producto directamente de los fabricantes. Generalmente tiene un contenido metálico de 8 a 10% el tipo más usual.

En nuestro caso hemos empleado el naftenato de cobre únicamente en el vehículo y en distintas proporciones con los otros agentes antivegetativos.

SU COMBINACION CON OTROS AGENTES ANTIVEGETATIVOS

Según las publicaciones de la revista alemana "Farbenzeitung" sobre experimentos efectuados durante varios años, 1926-1937, por los mundialmente reconocidos expertos en pinturas anticorrosivas y antivegetativas para fondos de bucos, los señores Manfred Ragg y H. A. Gardner y R. S. Perry se vió que los compuestos más usuales para este tipo de pintura son: óxido cuproso, arsenito acetato de cobre, óxido cúprico, arsenito y sulfocianuro de cobre, además se emplean óxido de mercurio, óxido de zinc, arseniato de mercurio, anhídrido arsenioso, y D.D.T. Como parte del vehículo se ha experimentado también: linoleato, resinato y naftenato de cobre. Últimamente se está empleando en los Estados Unidos polvo de cobre electrolítico en escamas.

La combinación de estos pigmentos y agentes antivegetativos varía según la fauna y la flora de los mares y está en constante evolución.

Se observó por ejemplo que en los viajes largos, y en aquellos

en que se pasaba de mares fríos a mares tropicales, el óxido de mercurio era insustituible. En cambio en mares fríos, el óxido cuproso sólo era suficiente para la protección del fondo del barco.

Por otra parte se vió que, al cambiar el barco de agua salada a agua dulce (ríos, lagos), la mayoría de los organismos submarinos, que se habían adherido al fondo, perecían desprendiéndose. Así mismo se llegó a la conclusión, de que la adhesión es mayor en las costas que en altamar y mayor en aguas tropicales que en aguas frías.

Según las publicaciones del "Navy Department at the Bureau of Fisheries" en la ciudad de Beaufort B. C. se hicieron varios ensayos con pinturas antivegetativas de diferentes colores, sumergiendo placas pintadas durante muchos meses en el mar. Se pudo demostrar que también el color tiene influencia sobre la adhesión de los organismos marinos. Las placas de colores oscuros tenían más cantidad adherida que las de colores claros. La explicación de este fenómeno es que estos organismos en estado de larvas son fototrópicos de carácter negativo, es decir, tratan de evitar las fuentes de luz. Este resultado está de acuerdo con las observaciones hechas en los fondos de barcos que entraron al dique seco. Las partes que reciben más luz, tienen menos adherencia de organismos submarinos.

Reuniendo los resultados de los múltiples ensayos, verificados en fondos de barcos de distintas líneas de navegación por todo el mundo y publicados en diferentes revistas especializadas, se llegó a la conclusión que la pintura más eficaz contra la adherencia de los organismos submarinos es aquella, donde se combinan a partes de los siguientes agentes antivegetativos:

En el pigmento: Óxido de mercurio, óxido cuproso, arsenito acetato de cobre, anhídrido arsenioso y óxido de zinc.

En el vehículo: Naftenato, linoleato y resinato de cobre.

La combinación del cobre en sus distintas formas con otros agentes antivegetativos, así como su uso en pinturas marítimas, supone conocer las características específicas de él y de los otros venenos que se emplean, por lo cual creemos necesario analizar y determinarlos como sigue:

Muestreo: La toma de la muestra ofrece ciertas dificultades,

porque generalmente las pinturas antivegetativas se asientan fuertemente. Lo más práctico es sacar primero el vehículo del bote, remover la parte asentada, agregando luego nuevamente el vehículo poco a poco y siempre moviendo.

Obtenida la muestra, se separa por filtración el vehículo del pigmento. Como en el pigmento que da algo del vehículo, hay que hacer extracciones sucesivas con éter, acetona y benzol.

Análisis Cualitativo del pigmento: El cobre se reconoce en un pigmento por emagrecerse al ser calentado. Además da una coloración azul, al ser diluido con ácido sulfúrico o ácido nítrico, en cambio de un color verde con ácido clorhídrico.

El mercurio se reconoce en un pigmento por sublimarse al ser calentado con carbonato de sodio en un tubo cerrado, dando un espejo gris, formado por gotitas de mercurio.

Los pigmentos verdes que contienen arsénico, como el verde Schweinfurt, al ser calentados en un tubo cerrado en presencia de carbonato de sodio, producen vapores venenosos, que excitan el lagrimeo y tiene un olor característico de cacodilo o alcazina.

Análisis Cuantitativo del pigmento: A) Se disuelve un gramo del pigmento en ácido clorhídrico, se calienta y se agrega hidróxido de potasio en solución. El precipitado se filtra, se lava con agua caliente, se seca a 100-110 C y se calienta. Se deja enfriar en el desecador y se pesa.

El peso del óxido de cobre hallado, multiplicado por 0.7989 nos da el peso del cobre en la muestra:

$$\text{CuO} : \text{Cu} :: 1 : X$$

$$X = \frac{63.51}{79.57} = 0.7989$$

También se puede determinar el cobre por los métodos colorimétrico y iodométrico, pero en estos casos se tiene que partir de las cenizas de la pintura antivegetativa, en vista de que el cobre se encuentra disuelto en la parte orgánica o sea en el vehículo o barniz.

B) Colorimétrico: Se calienta en un crisol dos gramos de la

pintura antivegetativa líquida, se agregan 10 c. c. de ácido nítrico y se calienta suavemente. Después de 1 minutos se agregan 10 c. c. de agua y se calienta otros 15 minutos. Ahora se vierte el contenido del crisol con 50 c. c. de agua en un vaso, dejándolo reposar. Tan pronto se halla asentado se decanta el líquido en un matraz alforado de 250 c. c. el asiento se calienta durante 15 minutos con 5 c. c. de agua. Otros 15 minutos después se agregan 50 c. c. más de agua. Se deja reposar y se decanta nuevamente como antes. Se repite la operación de 2 a 3 veces más. El residuo está formado ahora de compuestos de anhídrido silíceo que contenía el pigmento.

Para analizar restos eventuales de cobre, se mezcla el residuo con agua, se basifica con hidróxido de amonio y se observa la coloración del líquido.

No debe verse coloración azul, puesto que en este caso se debería agregar esta solución a las otras que contienen cobre. Siendo transparente el líquido que queda sobre el asiento, se puede tirar todo.

Se neutralizan las soluciones juntadas en el matraz con hidróxido de amonio y se agrega un exceso de 20 c. c. para basificarla, se afora y se filtra en un segundo matraz de 250 c. c.

Al mismo tiempo se prepara una solución estandar con un contenido conocido de cobre, por ejemplo 0.5 grs. de cobre electrolítico, disuelto en ácido nítrico concentrado, se pone en un matraz de 500 c. c. y se afora.

Se toman de esta solución estandar cada vez de 10 a 30 c. c. se neutralizan con hidróxido de amonio en un matraz de 100 c. c. y se le añade un exceso de 20 c. c. del mismo y se afora a 100 c. c.

Ahora se compara esta solución en el colorímetro con la solución obtenida antes a partir de las cenizas, y se determina su contenido de cobre. Este lo multiplicamos por el factor 1.13 y obtenemos el contenido de óxido cuproso.

C) Iodométrico: El pigmento se obtiene como en el caso anterior, calcinándolo, disolviéndolo con ácido nítrico y juntando los filtrados.

Ahora deben eliminarse por calentamiento todos los óxidos de

nitrógeno. Luego se basifica y se acidula débilmente con ácido acético. Se pone la solución ácida en un matraz de 250 c. c. y se afora con agua.

Se toman 50 c. c. de esta solución y se ponen en un matraz. Se agregan de 2 a 3 gramos de ioduro de potasio sólido, dejándola en reposo en la obscuridad durante media hora. Durante este tiempo ocurre una liberación de iodo, según la reacción $Cu + 2 I \longrightarrow CuI + I$

El iodo libre se titula con 0.1 N de tiosulfato de sodio y engrudo de almidón como indicador.

Se calcula el contenido de cobre en el pigmento conociendo la cantidad gastada en c. c. de la solución de tiosulfato de sodio, según la fórmula:

$$\% Cu = \frac{T. A. 3.18}{B}$$

T = Título de la solución de tiosulfato de sodio.

A = c. c. gastados.

B = El peso de la muestra.

Determinación de mercurio Método Eschka.—Para poder determinar el mercurio, se separa el pigmento de la pintura por centrifugación. Se colocan de dos a tres gramos del pigmento obtenido en un mortero y se agregan de uno a tres gramos de magnesia calcinada y diez a once gramos de *ferrum reductum* (Hierro reducido al hidrógeno). Se tritura la muestra hasta conseguir un color homogéneo que no contenga granos blancos provenientes de la magnesia, ni concentraciones de pigmento o fierro.

Se pesan de cinco a siete gramos de esta mezcla en un crisol de porcelana, que tiene una tapa de oro (tapa Eschka) bien ajustada. Esta tapa tiene una concavidad superior y su peso es conocido.

Se introduce ahora el crisol hasta aproximadamente la mitad en una placa de asbesto que le sirve de soporte, y se pone agua fría en la concavidad superior de la tapa de oro.

Se calienta el crisol ya tapado, y para más seguridad se cubre

todavía todo con un vaso de precipitados de 800 c. c. la extracción del mercurio se consigue, calentando durante media hora con llama mediana del quemador Bunsen. Los vapores de mercurio se transforman en amalgama de oro, condensándose en la tapa de oro, que debe conservarse fría por el agua contenida en la concavidad superior.

Después de media hora se quita la tapa, se lava primero con agua, y después con alcohol. Se seca cuidadosamente durante dos minutos y se enfría quince minutos en el desecador. Luego se pesa y se compara con el peso original de la tapa de oro, determinándose por diferencia la cantidad de mercurio.

Puede haber pinturas con gran cantidad de mercurio, por lo que no se pueden evitar escapes de vapores no condensados. En este caso se repite la operación con una segunda tapa Eschka.

El porcentaje del óxido de mercurio contenido en el pigmento, se calcula ahora según la siguiente fórmula:

$$\% \text{ HgO} = \frac{A - B - 108}{C - D}$$

- A = Cantidad obtenida de mercurio.
- B = El peso de la mezcla de reacción (pigmento, magnesia calcinada y ferrum reductum).
- C = El peso del pigmento en la mezcla de reacción.
- D = La parte utilizada de la mezcla de reacción para el ensayo.

Después de la determinación se trata la tapa de oro con ácido nítrico concentrado, con lo cual se consigue la completa eliminación de la amalgama.

Determinación de arsénico: Hay varios sistemas para determinar el arsénico en pinturas antivegetativas, pero nos limitaremos a describir el más usual y práctico.

El arsénico se encuentra generalmente con valencias 3 y 5 y se determina en el pigmento por medio de destilación con el tricloruro de arsénico seguida por titulación con bromato de potasio o solución de iodo.

El aparato para la destilación debe ser como sigue: Un matraz de destilación, de 250 a 300 c. c., en su parte superior se colocan un termómetro, un embudo de separación y un tubo de entrada de gases, que debe penetrar hasta el fondo del matraz pero sin tocarlo.

El tubo de desprendimiento del matraz se acopla a un refrigerante. Este a su vez está en contacto con un frasco lavador, en el cual se encuentran 100 c. c. de agua destilada. Para evitar que los vapores del ácido clorhídrico salgan a la atmósfera, se conducen al final a un recipiente que contiene sosa cáustica en solución.

Se introducen en el matraz de dos a tres gramos de pigmento, uno y medio a dos gramos de sulfato de hidracina o cloruro cúprico como reductor, cinco gramos de cloruro de sodio y una solución de un gramo de bórax en 25 c. c. de ácido clorhídrico.

En el embudo de separación se encuentran 100 c. c. de ácido clorhídrico concentrado, que se van a agregar en partes.

Ahora se introduce por el tubo de entrada de gases, débilmente el gas carbónico (una o dos burbujas por segundo), y habiéndolo regulado, se calienta el matraz al principio suavemente y después más fuerte. El ácido clorhídrico del embudo de separación se va agregando en partes durante el calentamiento. El arsénico pasará como tricloruro de arsénico al primer recipiente.

El tiempo de destilación se limita a una hora aproximadamente para abarcar todo el arsénico, pero se recomienda una segunda destilación, agregando nuevamente 50 c. c. de ácido clorhídrico en un nuevo recipiente.

Si acaso se hubiera formado en el refrigerante durante la destilación un espejo catódico de brillo metálico, que suele suceder al emplear sulfato de hidracina, se puede eliminar fácilmente.

Hay que destilar a través de refrigerante ácido clorhídrico de concentración elevada tanto tiempo cuanto sea necesario para hacer desaparecer el espejo y haya pasado al recipiente todo el arsénico en forma de tricloruro de arsénico.

El contenido del primer recipiente se pasa a un matraz de 250 c. c. y se afora. Se agita bien y se separan 100 c. c. que se titulan con una solución 0.1 N de bromuro de potasio, agregando, para reconocer el final de la reacción, dos gotas de anaranjado de metilo.

El final de la reacción se reconoce al decolorarse la solución, que hasta entonces fue roja porque el sobrante del bromuro destruye el anaranjado de metilo.

El contenido del segundo recipiente se trata de la misma manera, pero en la titulación no deben gastarse más de 0.5 c. c. de la solución de bromuro de potasio. En caso contrario, debe hacerse una tercera destilación, para tener la seguridad de que todo el arsénico ya reaccionó.

El contenido en por ciento de anhídrido arsenioso se calcula según la fórmula:

$$\% \text{As}_2\text{O}_3 = \frac{A \cdot 0.495}{B}$$

A = Consumo de la solución 0.1 N de bromuro de potasio en c. c.

B = Peso del pigmento empleado en la determinación.

Análisis del vehículo: Para determinar el contenido tóxico del vehículo, se disuelve este en un solvente insoluble en agua.

Se agita la solución varias veces con ácido clorhídrico, por lo cual los metales pasan a la solución acuosa que se separa.

Se eliminan los restos eventuales de solventes por calentamiento moderado, y se procede al análisis según los mismos métodos mencionados para los pigmentos.

Ahora, que hemos analizado y determinado el cobre y otros agentes antivegetativos, así como sus combinaciones, pasamos a su empleo en pinturas marítimas.

SU EMPLEO EN PINTURAS MARITIMAS

Como es un hecho que los pigmentos venenosos de cobre y mercurio empleados en pinturas antivegetativas, originan y favorecen la corrosión del hierro, y la mayoría de los fondos de barcos son de hierro, se debe aplicar antes de esta pintura venenosa un primario o fondo anticorrosivo (la mano).

Según el Departamento de Marina de los Estados Unidos, el primario debe de contener minio de plomo (azarcón) como pigmento y un compuesto de gilsonita, asfalto, alquitrán, brea y disolventes como vehículo.

Basándonos en los resultados publicados de los experimentos antes mencionados, procedimos a la fabricación de nuestras pinturas y la preparación de las placas de fierro de 60 x 30 cm. y tablones de madera de 60 x 15 x 4 cm.

Las placas de fierro se limpiaron con ácido sulfúrico diluido, se lijaron y posteriormente se lavaron con agua caliente, dejando una superficie limpia y seca, libre de oxidación, grasa y polvo. El método más usado en la práctica es la arena a presión (sand blast).

Luego se les dió una mano de primario anticorrosivo de la composición antes mencionada, cuidando de que también los cantos fuesen cubiertos.

Los tablones de madera se lijaron, se desempolvaron y se les aplicó una mano de una solución de nafterato de cobre al 20% en aguarrás como fondo, cuidando de saturar bien toda la superficie de la madera.

Como testigos preparamos dos placas con pintura americana e inglesa.

Al formular nuestras pinturas hemos considerado la toxicidad de los vehículos al mismo tiempo que la de los pigmentos. Para poder observar los distintos efectos de los compuestos de cobre y demás agentes antivegetativa, elaboramos cinco diferentes vehículos que combinamos con los pigmentos principales.

Nuestros ensayos los verificamos en el Golfo de México, más preciso en el Puerto de Veracruz, donde contamos con la ayuda de un varadero particular, barcos de cabotaje y la valiosa experiencia del señor Capitán Celso Acosta.

El tiempo de observación de nuestras pruebas se extendió del 9 de abril hasta el 25 de septiembre, que es la mejor época para la reproducción de los organismos submarinos.

Vehículos que empleamos en la fabricación de las pinturas antivegetativa

Vehículo "A":	
Nafterato de cobre	9.00%
D D T	1.30%

Resinas	33.00%
Aceites	7.00%
Disolventes	49.70%
	<hr/>
	100.00%

Vehículo "B":

Linoleato de cobre	21.00%
Resinato de cobre	19.00%
D D T	6.30%
Resinas	8.50%
Aceites	3.00%
Disolventes	42.20%
	<hr/>
	100.00%

Vehículo "C":

Resinato de cobre	38.00%
Aceites	24.00%
Disolventes	38.00%
	<hr/>
	100.00%

Vehículo "D":

Naftenato de cobre al 10%	48.00%
Aceites	7.00%
D D T	2.00%
Disolventes	43.00%
	<hr/>
	100.00%

Vehículo "E":

Naftenato de cobre	18.00%
D D T	1.50%
Resinas	24.50%
Aceites	6.00%
Disolventes	50.00%
	<hr/>
	100.00%

Nuestras combinaciones de estos vehiculos con los distintos pigmentos y sus observaciones respectivas fueron las siguientes:

PLACA No. 1

Vehículo "A"	48.50%
Oxido cuproso	10.20%
Carga inerte	41.30%
	<hr/>
	100.00%

Tiempo de inmersión: 45 días.

Observaciones: a los treinta días:

Aspecto general muy malo, sumergida nuevamente.

A los 45 días: Aspecto general muy malo.

Poca oxidación, poca adherencia de brocas.

Muchas lombrices blancas largas.

Bastante adherencia de algas (vegetación)

Película en mal estado de conservación.

PLACA No. 2

Vehículo "B"	54.10%
Oxido cuproso	10.20%
Carga inerte	35.70%
	<hr/>
	100.00%

Tiempo de inmersión: 45 días.

Observaciones: a los treinta días:

Aspecto general muy malo

mucha oxidación

Mucha adherencia de brocas

Pocas lombrices blancas largas

Casi nada de algas (vegetación)

Película en mal estado de conservación

PLACA No. 3

Vehículo "A"	48.50%
Oxido cuproso	8.45%
Oxido de mercurio	8.45%
Carga inerte	34.60%
	<hr/>
	100.00%

Tiempo de inmersión: 45 días.

Observaciones: a los treinta días:

Aspecto general aceptable
 Completamente libre de oxidación
 Casi nada de vegetación

A los 45 días: Aspecto general aceptable

Poca oxidación
 Mucha adherencia de brocas
 Muchas lombrices blancas largas
 Nada de vegetación
 Película en buen estado.

PLACA No. 4

Vehículo "E"	61.10%
Oxido cuproso	11.10%
Anh. arsenioso	2.80%
Carga inerte	25.00%
	<hr/>
	100.00%

Tiempo de inmersión: 160 días.

Observaciones: a los treinta días:

Aspecto general muy bueno
 Nada de oxidación
 Poca adherencia de brocas
 Un poco de vegetación (algas)
 Nada de lombrices largas blancas
 Película en buen estado

- A los 90 días: Aspecto general muy bueno
 Nada de oxidación
 Alguna adherencia de brocas
 Alguna adherencia de lombrices
 Casi nada de vegetación (algas)
 Película en buen estado
- A los 130 días: Aspecto general muy bueno
 Nada de oxidación
 Adherencia de brocas sin importancia
 Pocas lombrices blancas largas
 Vegetación sin importancia (algas)
 Película en muy buen estado
- A los 160 días: Aspecto general muy bueno
 Nada de oxidación
 Nada de brocas
 Pocas lombrices adheridas
 Vegetación sin importancia
 Película en muy buen estado

PLACA No. 5

Vehículo "A"	48.50%
Oxido cuproso	21.20%
Oxido de mercurio	17.70%
Verde Schweinfurt	4.20%
Carga inerte	8.40%
	<hr/>
	100.00%

Tiempo de inmersión: 45 días.

Observaciones: a los treinta días:

Aspecto general muy bueno
 Nada de oxidación
 Ninguna adherencia de brocas
 lombrices ni vegetación
 Película en buen estado

A los 45 días: Aspecto general bueno

Poca oxidación
 Poca adherencia de brocas

Pocas lombrices blancas largas
 Vegetación sin importancia (algas)
 Película en buen estado

PLACA No. 6

Vehículo "A"	48.50%
Oxido cuproso	9.90%
Oxido de mercurio	12.30%
D. D. T.	2.80%
Carga inerte	26.50%
	<hr/>
	100.00%

Tiempo de inmersión: 45 días.

Observaciones: a los treinta días:

Aspecto general regular
 Muchísima oxidación
 Muy pocas brocas
 Regular adherencia de lombrices
 Nada de vegetación
 Película en mal estado

A los 45 días: Aspecto general regular

Muchísima oxidación
 Poca adherencia de brocas
 Muchísimas lombrices
 Pocas algas (vegetación)
 Película en mal estado

PLACA No. 7

Vehículo "A"	48.50%
Oxido de mercurio	24.70%
Carga inerte	26.80%
	<hr/>
	100.00%

Tiempo de inmersión: 45 días.

Observaciones: a los treinta días:

Aspecto general regular
 Alguna oxidación
 Casi nada de brocas y lombrices
 Nada de vegetación
 Película en buen estado
 A los 45 días: Aspecto general regular
 Mucha oxidación
 Poca adherencia de brocas y lombrices
 Nada de vegetación
 Película en regular estado de conservación.

PLACA No. 8

Vehículo "B"	54.10%
Oxido de mercurio	24.70%
Carga inerte	21.20%
	<hr/>
	100.00%

Tiempo de inmersión: 45 días.

Observaciones: a los treinta días:

Aspecto general muy bueno
 Nada de oxidación
 Alguna adherencia de brocas y lombrices
 Nada de vegetación (algas)
 Película en buen estado

A los 45 días: Aspecto general aceptable

Oxidación regular
 Poca adherencia de brocas y lombrices
 Nada de vegetación (algas)
 Película en buen estado

PLACA No. 9

Vehículo "D"	55.55%
Oxido de mercurio	22.20%
Anh. arsenioso	9.80%
Oxido cuproso	6.90%
Carga inerte	5.55%
	<hr/>
	100.00%

Tiempo de inmersión: 160 días.

Observaciones: Estas se hicieron a los 30, 90, 120 y 160 días, notándose todas ellas de un aspecto general muy bueno.

Oxidación sin importancia

Ninguna adhesión de brocas, lombrices y vegetación

Película en muy buen estado

PLACA No. 10

Vehículo "A"	48.50%
Oxido de mercurio	4.20%
Verde Schweinfurt	14.20%
Carga inerte	33.10%
	<hr/>
	100.00%

Tiempo de inmersión: 160 días.

Observaciones: a los treinta días:

Aspecto general regular

Nada de oxidación

Poca adherencia de brocas

Nada de lombrices

Mucha vegetación (algas)

Película en regular estado

A los 90 días: Aspecto general regular

Algo de oxidación

Poca adherencia de brocas y de lombrices

Mucha vegetación (algas)

Película mal conservada

A los 120 días: Aspecto general regular

Algo de oxidación

Pocas brocas y lombrices

Mucha vegetación (algas)

Película mal conservada

A los 160 días: Aspecto general malo

Poca oxidación

Bastante adherencia de brocas

Pocas lombrices
 Muchísima vegetación (algas)
 Película en mal estado

PLACA No. 11

Vehículo "A"	48.50%
Oxido de mercurio	14.10%
Anh. arsenioso	24.70%
Carga inerte	12.70%
	<hr/>
	100.00%

Tiempo de inmersión: 111 días.

Observaciones: a los treinta días:

Aspecto general bueno
 Nada de oxidación
 Casi nada de brocas y lombrices
 Algo de vegetación
 Película en buen estado

A los 90 días: Aspecto general regular
 Nada de oxidación
 Poca adherencia de brocas
 Algunas lombrices blancas largas
 Muchas algas (vegetación)
 Película regular

A los 111 días: Aspecto general malo
 Oxidación sin importancia
 Bastantes brocas adheridas
 Pocas lombrices blancas largas
 Muchísima vegetación (algas)
 Película en mal estado
 Todas las adherencias eran fáciles de quitar,
 quedando la película fija.

PLACA No. 12

Vehículo "C"	50.00%
Oxido de mercurio	20.00%

Anh. arsenioso	25.00%
Carga inerte	5.00%
	<hr/>
	100.00%

Tiempo de inmersión: 55 días.

Observaciones: a los cuarenta días.

- Buen aspecto general
- Ninguna oxidación
- Alguna adherencia de brocas y lombrices
- Poca vegetación
- Película regular

A los 55 días: Aspecto general regular

- Algo de oxidación
- Bastantes brocas y lombrices adheridas
- Vegetación regular
- Película en mal estado

PLACA No. 13

Vehículo "A"	48.50%
Oxido de mercurio	19.80%
D. D. T.	5.60%
Carga inerte	26.10%
	<hr/>
	100.00%

Tiempo de inmersión: 45 días

Observaciones: a los treinta días:

- Aspecto general regular
- Poca oxidación
- Muy pocas brocas
- Algunas lombrices
- Nada de vegetación
- Película casi intacta

A los 45 días: Aspecto general regular

- Poca oxidación
- Bastantes brocas
- Bastante adherencia de lombrices

Nada de vegetación (algas)
Película mala

PLACA No. 14 (madera)

Vehículo "A"	48.50%
Oxido cuproso	3.50%
Verde Schweinfurt	10.60%
Carga inerte	37.40%
	<hr/>
	100.00%

Tiempo de inmersión: 130 días.

Observaciones: a los treinta días:

Aspecto bastante malo, mucho adherencia superficial

A los 130 días: Aspecto general muy malo

Aún teniendo mucha adherencia, esta se pudo quitar fácilmente, encontrándose la película todavía en buen estado y fija, la madera no había sido atacada por la broca y no absorbió agua. Habían pocas lombrices.

PLACA No. 15 (madera)

Vehículo "B"	54.10%
Oxido de mercurio	24.70%
Carga inerte	21.20%
	<hr/>
	100.00%

Tiempo de inmersión: 130 días.

Observaciones: a los treinta días:

Aspecto magnífico

Sin ninguna adherencia

Ni destrucción de la película

A los 130 días: Cubierta de adherencias que se pudieron quitar fácilmente, dejando visibles miles de pequeños orificios, ocasionados por la broca, al cortar la

madera se descubrió que la broca había penetrado atravesando la película, sobre toda la superficie, hasta 2 cm. de profundidad.

PLACA TESTIGO CON PINTURA AMERICANA

Tiempo de inmersión: 30 días.

Observaciones: Poca adherencia de organismos submarinos.

Mucha oxidación

Pocas brocas y lombrices blancas

Nada de vegetación

Película todavía bastante dura y fija

PLACA TESTIGO CON PINTURA INGLESA

Tiempo de inmersión: 30 días.

Observaciones: Poca adherencia.

Muchísima oxidación

Pocas brocas y lombrices blancas

Nada de vegetación

Película bastante floja

Al raspar la película que estaba floja, quedó la lámina con un aspecto blanquecino pero sin oxidación.

IV EVALUACION DE RESULTADOS

Placa	Tiempo	Vehic.	Asp. Gral.	Oxidación	Brechas	Lombrices	Veg.	Pelic.
1	45 días	A	muy malo	poca	pocas	muchas	bastante	mala
2	45 días	B	muy malo	mucha	muchas	pocas	con nada	mala
3	45 días	A	aceptable	poca	muchas	muchas	nada	buena
4	160 días	E	muy bueno	nada	nada	pocas	sin imp.	muy buena
5	45 días	A	bueno	poca	pocas	pocas	sin imp.	buena
6	45 días	A	regular	muchísima	pocas	muchísimas	poca	regular
7	45 días	A	regular	mucha	pocas	pocas	nada	buena
8	45 días	B	aceptable	regular	pocas	pocas	nada	muy buena
9	160 días	D	muy bueno	sin imp.	nada	nada	nada	mala
10	160 días	A	malo	poca	bastante	pocas	muchísimo	mala
11	111 días	A	malo	sin imp.	bastante	pocas	muchísima	mala
12	55 días	C	regular	algo	bastante	bastante	regular	mala
13	45 días	A	regular	poca	bastante	bastante	nada	regular
14	130 días	A	muy malo	nada	pocas	mucha	regular
15	130 días	B	medio	muchísima	mucha	mucha	regular

Como se ve en la tabla de evaluación de resultados, las pinturas que dieron mejor resultado a nuestro parecer, fueron las que aplicamos en las placas No. 9, 4, 5, 8, 3, eliminamos las restantes.

Composiciones de las pinturas empleadas en estas placas:

PLACA No. 9

Vehículo "D":	55.55%	Naftenato de cobre 10%	26.70
		D. D. T.	1.10
Pigmentos:	44.45%	Aceites	3.80
		Disolventes	23.95
		Oxido de mercurio	22.20
		Anh. arsenioso	9.80
		Oxido cuproso	6.90
		Carga inerte	5.55
	<hr/>		
	100.00%		100.00

Contenido tóxico: 42.67% (3.77% en el vehículo)
(38.90% en el pigmento)

PLACA No. 4

Vehículo "E":	61.10%	Naftenato de cobre 10%	11.00
		D. D. T.	0.90
Pigmentos:	38.90%	Resinas	15.00
		Aceites	3.50
		Disolventes	30.70
		Oxido cuproso	11.10
		Anh. arsenioso	2.80
		Carga inerte	25.00
	<hr/>		
	100.00%		100.00

Contenido tóxico: 15.9 % (2.0% en el vehículo)
(13.9% en el pigmento)

PLACA No. 5

Vehículo "A":	48.50%	Naftenato de cobre 10%	4.40
---------------	--------	------------------------	------

	D. D. T.	0.65
	Resinas	16.00
	Aceites	3.40
	Disolventes	24.05
Pigmentos:	51.50% Oxido cuproso	21.20
	Oxido de mercurio	17.70
	Verde Schweinfurt	4.20
	Carga inerte	8.40
	<hr/>	
	100.00%	100.00

Contenido tóxico: 44.2 % (1.10% en el vehículo)
(43.10% en el pigmento)

PLACA No. 8

Vehículo "B":	54.10%	Linoleato de Cu 66.6%	11.40
		Resinato de Cu 33.33%	10.20
		D. D. T.	3.40
		Resinas	4.60
		Disolventes	22.90
Pigmentos:	45.90%	Oxido de mercurio	24.70
		Carga inerte	21.20
		<hr/>	
	100.00%		100.00

Contenido tóxico: 39.10% (14.40% en el vehículo)
(24.70% en el pigmento)

PLACA No. 3

Vehículo "A":	48.50%	Naftenato de cobre 10%	4.40
		D. D. T.	0.65
		Resinas	16.00
		Aceites	3.40
		Disolvente	24.05
Pigmentos:	51.50%	Oxido cuproso	8.45
		Oxido de mercurio	8.45
		Carga inerte	34.60
		<hr/>	
	100.00%		100.00

Contenido tóxico: 18 % (1.10% en el vehículo)
(16.90% en el pigmento)

Queremos hacer notar aquí que todas las placas fueron fijadas a unos soportes especiales de tal manera, que no sobresalieran de la superficie del agua, ni se enterraran en el fondo. Las observaciones temporales las hicimos a nuestro mejor saber y de acuerdo con las costumbres y normas internacionales, pero no obstante, nos sorprendió la enorme cantidad de organismos diversos que hay en el agua del Golfo de México, más preciso, en el Puerto de Veracruz, para nombrar los cuales no tuvimos ni los nombres adecuados. También nos llamó la atención, que muchos de los organismos vivos en el mar, quedaron inmóviles décimas de minutos después de haber sacado las placas del agua, motivo por el cual tuvimos que hacer nuestros apuntes bastante aprisa y sacando placa por placa.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES GENERALES

Según los resultados obtenidos en las placas de las pinturas antivegetativas aplicadas, llegamos a las siguientes conclusiones:

- Hg Favorece grandemente la oxidación. Combinado con Cu_2O , As_2O_3 , y D. D. T. aparentemente disminuye ésta. El HgO impide la adhesión de los organismos submarinos, pero al combinarse con As_2O_3 y verde Schweinfurt va aumentando ésta con el aumento de estos pigmentos. Usándolo solo, no impide la penetración de la broca a la madera.
- Cu Impide la penetración de la broca en la madera y en general es eficaz contra todos los organismos submarinos. Combinado con HgO en la proporción 3×1 da una protección superior.
- As Aparentemente favorece el desarrollo de la flora submarina en las aguas del Golfo de México. Tanto como As_2O_3 , como en forma de verde Schweinfurt.
- D.D.T. El efecto del D. D. T. no se pudo definir con exactitud por el porcentaje tan pequeño empleado.

Entre las recomendaciones que creemos sean de mayor importancia tenemos:

- 1.—Al mezclar pigmentos de cobre con otros pigmentos en general, hay que tener la precaución de evitar aquellos que contengan azufre en su molécula, por ejemplo azul ultramar, amarillo cadmio, litopón y sulfuro de zinc, etc., porque hay peligro de que se forme sulfuro de cobre, que decolora completamente la pintura.

- 2.—Ninguna pintura antivegetativa debe aplicarse directamente sobre la superficie del fierro en vista de que los óxidos de cobre y mercurio, por ser metales pesados, originan y favorecen la corrosión del fierro.
Debe de hacerse una diferencia terminante entre pintura anticorrosiva (como primario) y pintura antivegetativa (como acabado).
- 3.—Además es recomendable para mayor eficacia, combinar en las pinturas antivegetativas los pigmentos venenosos con vehículos igualmente venenosos, de preferencia conteniendo nafenatos de cobre y resínatos, puesto que el linoleato de cobre es demasiado soluble en agua salada.
- 4.—La composición del vehículo, su elasticidad y dureza deben permitir la solubilidad continua de los pigmentos venenosos, en el agua de mar, es decir para que lleguen a tener el efecto descado: Impedir la adherencia de los organismos submarinos a' fondo del barco.

APENDICE

Al aceite de linaza y a la colofonia utilizados respectivamente para la obtención del linoleato de cobre y del resinato hay que hacerles diversas determinaciones como son:

- 1) Indice de acidez.
- 2) Indice de saponificación.
- 3) Indice de iodo que se puede determinar por tres métodos diferentes que son: Hübl, Vijs y Hanus.

Indice de acidez: Es el número de miligramos de potasa KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en un gramo de la sustancia.

Procedimiento: En un matraz de fondo plano, se pesan exactamente de 4 a 5 grs. de la muestra, se le agregan 50-60 c. c. de alcohol de 95% previamente neutralizado con una solución de potasa 0.1 N en presencia de fenoftaleína. Se le agregan 7 a 8 gotas de solución alcohólica de fenoftaleína y se valora con solución 0.1 N de potasa KOH agregándole gota a gota mientras se agita sin cesar el matraz, hasta desaparición del color rojo persistente. El índice de acidez se calcula de acuerdo con la fórmula:

$$I_a = \frac{\text{c.c. NaOH} \cdot N \cdot 56.104}{\text{peso de la muestra}}$$

Indice de saponificación: Es el número de miligramos de po-

tasa KOH necesarios para saponificar los ésteres y neutralizar los ácidos libres de un gramo de la sustancia.

Reactivos: Solución alcohólica de potasa KOH 0.5 N aproximadamente. Prepárese disolviendo en un poco de agua 32 grs. de potasa Q P y diluyendo hasta un litro con alcohol de 95° puro.

Solución 0.5 N de ácido clorhídrico HCl.

Solución alcohólica de fenoftaleína (1%) en alcohol de 95°.

En un matraz chico se pesan de 1 a 2 grs. de la muestra, se le agregan 25 c. c. de la solución alcohólica de potasa, se cierra el matraz por un tapón atravesado por un tubo de vidrio de 1 metro de longitud aproximada que sirve de refrigerante a reflujo, se pone el matraz en baño de maría en ebullición y se agita de vez en cuando durante media hora.

Sepárese el matraz del baño y se le agregan 8 a 10 gotas de la solución alcohólica de fenoftaleína valorándose el exceso de potasa que queda libre mediante el ácido clorhídrico HCl 0.5 N.

Simultáneamente con esta determinación se lleva a cabo otra como testigo, es decir con 25 c. c. de la solución de potasa alcohólica sin adición de sustancia grasa operando en las mismas condiciones. El índice de saponificación se obtiene por la fórmula que sigue:

$$I. = \frac{(T - M) N 56.104}{\text{peso de la muestra}}$$

I. = Índice de saponificación.

T = c. c. gastados en el testigo.

M = c. c. gastados en la muestra.

N = normalidad de ácido.

Índice de iodo: Se entiende por índice de iodo la cantidad de gramos de iodo que puede ser fijada por 100 grs. de una sustancia grasa, en determinadas condiciones.

Método de Hübl: Reactivos. a) Solución de iodo. Se disuelven 25 grs. de iodo en 500 c. c. de alcohol de 95° purísimo. En otros 500 c. c. de alcohol de la misma graduación se disuelven 30 grs. de cloruro mercuríco y se filtra si es necesario. Los dos líquidos se

conservan separados en botellas bien cerradas, en sitio fresco y oscuro y se mezclan luego en volúmenes iguales 48 horas antes de emplearlos.

b) Solución de ioduro de potasio. Disuélvense 10 grs. de ioduro de potasio purísimo completamente exento de iodatos en 100 c. c. de agua.

- c) Solución de almidón como indicador.
- d) Solución de tiosulfato de sodio 0.1 N.
- e) Cloroformo.

En un frasco de vidrio de 0.5 litros de tapón esmerilado se pesan exactamente de 0.1 a 0.2 grs. de la sustancia grasa previamente deshidratada y filtrada, se le agregan 15 c. c. de cloroformo para disolverla y 25 c. c. de la mezcla de volúmenes iguales de las soluciones de iodo y cloruro mercuríco. Se agita con cuidado se cierra el frasco y se guarda en un sitio oscuro y fresco (15-18°C) de 18 a 24 horas en el caso de aceites secantes.

Después de este tiempo se introducen en el frasco 15 a 20 c. c. de la solución de ioduro de potasio, lavando con ella el tapón, cuello y paredes del frasco y después 200 c. c. de agua destilada con los que se termina el lavado.

Luego se valora el exceso de iodo con la solución de tiosulfato de sodio 0.1 N agitando constantemente hasta que el líquido acuoso y el cloroformo subyacente aparezcan sólo levemente coloreados por el iodo. En este momento debe agregarse 5 c. c. de la solución de almidón y se prosigue la valoración, la cual se da por terminada cuando una gota de tiosulfato determina la desaparición del último vestigio del color azul.

Se deben hacer dos titulaciones en blanco o sea dos testigos. El índice de iodo se determina por esta fórmula:

$$I_1 = \frac{(T - M) N \cdot 126.9}{\text{peso de la muestra}}$$

Método de Vijs: Reactivos. a) Solución acética de monocloruro de iodo, se prepara diluyendo separadamente en ácido acé-

tico glacial (99%) 7.8 grs. de tricoloruro de iodo y 8.3 grs. de iodo calentando a baño de maría en recipientes bien secos y cerrados para evitar toda absorción de humedad. Se dejan enfriar y se pasan las dos soluciones a un matraz único de un litro y se afora con ácido acético glacial.

Hay que asegurarse de que el ácido acético es de al menos 99% y puro (calentándolo con bicromato de potasio y ácido sulfúrico concentrado, no ha de tenerse de verde ni al cabo de mucho tiempo).

Se usan también las soluciones de ioduro de potasio, almidón y tiosulfato de sodio.

El método es igual al anterior con la sola diferencia de que la duración del contacto entre la sustancia grasa y la solución iódica se reduce a dos horas aproximadamente.

Los índices de iodo obtenidos por este método resultan un poco más altos que los obtenidos por el método de Hübl.

Como en el caso anterior se hacen dos titulaciones en blanco y se utiliza la misma fórmula.

Método de Hanus: Reactivos. Solución acética de monobromuro de iodo. Se prepara disolviendo 10 grs. de monobromuro de iodo en 500 c. c. de ácido acético cristalizado y puro exento de alcohol, en una botella ámbar de tapón esmerilado.

Solución de ioduro de potasio al 10% puro y exento de iodo libre.

Cloroformo o tetracoloruro de carbono como disolvente.

Solución de tiosulfato de sodio 0.1 N.

Solución de almidón como indicador.

En un matraz de boca ancha y tapón esmerilado previamente lavado y seco se introduce la cantidad pesada de la muestra, se disuelve en 10 c. c. de cloroformo o tetracoloruro de carbono, después se añaden 25 c. c. exactos del reactivo preparado. Se agita y se deja una hora en la oscuridad. Después se añaden 20 c. c. de la solución al 10% de ioduro de potasio y 50 c. c. de agua destilada.

El iodo libre se titula como en los casos anteriores con la solución de tiosulfato de sodio 0.1 N corriendo como de costumbre dos testigos.

BIBLIOGRAFIA

Varnish constituents.

H. W. Chatfield.

Interscience Publishers Inc.

New York, 1944.

Taschenbuch für die Farben-und Lackindustrie.

Erich Stock.

Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M. B. H.

Stuttgart, 1954.

Laboratoriumsbuch für die Lack-und Anstrichmittel Industrie.

Dr. Ing. Gerhard Zeidler.

Wilhelm Knapp Verlag-Düsseldorf.

Handbuch der Farbenfabrikation.

Georg Zerr und Dr. R. Rübenkamp.

Union Deutsche Verlagsgesellschaft.

Zweigniederlassung Berlin 1922.

Química Analítica Aplicada II.

Prof. Victor Villavecchia.

Editorial Gustavo Gili, S. A.

Enrique Granados No. 45, Barcelona, 1944.

Fachkunde für Lacklaboranten.

Otto Merz.

Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M. B. H.

Stuttgart, 1950.

Soligen Trockenstoffe.
Farwerke Hoechst A. C.
Frankfurt (M) Hoechst Chem.
Chemikalien Abteilung, 1960.

Tratado de Química Analítica.
Dr. F. P. Treadwell.
Manuel Marin Editor.
Barcelona, 1940.

Physical and Chemical Examination Paints Varnishes
Lacquers Colors.
Henry A. Cardner D. Sc. and G. G. Sward M. S.
Henry A Gardner Laboratory Inc.
Bethesda, Maryland. 1946.

American Paint Journal.
Vol. 42 No. 14.

Tratado de Química Orgánica.
Prof. Dr. Pablo Karr.
Editora Nacional, S. A.
México, D. F., 1946.

Schiffsbodenfarben und Seniffs-Anstrichmittel.
Dipl. Ing. Dr. Manfred Ragg.
Editorial Wilhelm Pansegrau.
Abt. der Westlichen Berliner Verlagsgesellschaft.
Heenemann K. G.
Berlin-Wilmersdorf, 1954.

Deutsche Farben-Zeitschrift.
Editorial Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M. B. H.
Stuttgart, 1958-1961.

Deutsche Farbenzeitung.
Stuttgart, 1926-1935.

Enciclopedia de Química Industrial.
Dr. Fritz Ullmann.
Gustavo Gili Editor.
Barcelona, 1931.

Enciclopedia de Química Industrial.
Sir Edward Thorpe.
Editorial Labor, S. A.
Barcelona.

Tecnología Química de los barnices y pinturas.
Antonio Campins de Codina.
Editorial Reverté, S. A.
Barcelona, 1951.