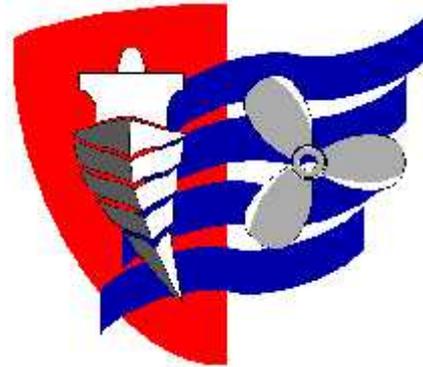




ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE NÁUTICA

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**Evolución en el empleo de las Pinturas
Antiincrustantes en Acero de Construcción
Naval**

Evolution of Antifouling paints in Ship Steel

Para acceder al Título de Grado en

INGENIERÍA MARÍTIMA

Autor: Pablo Ruiz Nogués

Director: Dra. María Victoria Biezma Moraleda

09/2017



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE NÁUTICA

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Trabajo Fin de Grado

**Evolución en el empleo de Pinturas
Antiincrustantes en Acero de Construcción
Naval**

(Evolution of Antifouling paints in Ship Steel)

Para acceder al Título de Grado en

INGENIERÍA MARÍTIMA

09 – 2017



INDICE

1	Objetivos	6
1.1	Objetivos Generales	6
1.2	Objetivos Específicos	7
2	La corrosión en buques	12
2.1	Pila de corrosión galvánica.....	14
2.2	Composición del agua de mar	15
2.2.1	Factores que afectan de la actividad Corrosiva del Mar	16
2.2.2	El oxígeno y la oxidación.....	23
2.2.3	El azufre y sus efectos.....	27
2.2.4	Los cloruros y sus efectos	28
2.3	Tipos de corrosión en buques	29
2.3.1	Corrosión Galvánica.....	30
2.3.2	Corrosión Uniforme	33
2.3.3	Corrosión Localizada o Corrosión por Picadura	34
2.3.4	Corrosión fatiga.....	34
2.3.5	Fricción	35
2.3.6	Erosión	37
2.3.7	Cavitación	38
2.3.8	Corrosión Intergranular.....	40
2.3.9	Corrosión Selectiva	41
2.3.10	Otros Factores	42
3	Pinturas de aplicación Naval.....	43
3.1	Clasificación por tipo de capa	45



3.1.1	Capa de Imprimación	45
3.1.2	Capas Intermedias	45
3.1.3	Capas de Acabado	46
3.2	Tipos de pinturas	46
3.2.1	Pintura monocomponente y Pintura bicomponentes.....	46
3.2.2	Clasificación de la pintura según su resina	47
4	Pinturas Antiincrustante en un Buque de Acero.....	48
4.1	Qué son y para que se emplean las pinturas	49
4.1.1	Antiincrustante Autopulimentables	50
4.1.2	Antiincrustante de Matriz Dura	51
4.1.3	Antiincrustante Convencional.....	51
4.2	Compuestos organoestánnicos en las pinturas	52
4.2.1	Tributilestaño y sus compuestos	56
4.2.2	Estaño en forma inorgánica.....	58
4.3	Compuestos base cobre en las pinturas	64
4.4	Otros tipos de pinturas Antiincrustantes	65
5	Normativa.....	69
6	Procesos de pintado del buque	77
6.1	La Pintura	78
6.2	Seguridad.....	78
6.3	Preparación de la Superficie	79
6.3.1	Desengrase	81
6.3.2	Limpieza Manual y Mecánica.....	81
6.3.3	Limpieza mecánica o chorreado.....	82



6.4	Aplicación de la Pintura	83
6.5	Control de la Aplicación de la Pintura.....	86
6.5.1	Carta RAL	86
6.5.2	Medidor de Espesor.....	87
7	Conclusiones	89
8	Bibliografía	91



1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVOS GENERALES

El objetivo del presente Trabajo Fin de Grado es exponer y dar a conocer el efecto negativo, perjudicial y destructivo que provoca la corrosividad del agua de mar sobre las superficies metálicas con las que está en contacto, como el casco del buque, así como las fuerzas que puede sufrir un sistema metálico en el mar, mientras está navegando o bien, mientras está en puerto realizando cargas y descargas o labores de mantenimiento. Para ello se hace obligado conocer la eficacia y rendimiento de los recubrimientos orgánicos, debido al potente efecto barrera. Estas pinturas, que son tan efectivas e imprescindibles a la hora de proteger contra cualquiera de estos efectos negativos, perjudiciales y destructivos, principalmente las pinturas que en sus compuestos tienen una base de estaño (Sn), así como preservar la estabilidad estructural de los barcos, son indispensables; en el caso concreto de dicho sector, aparece, con auténtico protagonismo las denominadas pinturas antiincrustantes (*antifouling*); se presentará por qué se han modificado continuamente, desde el punto de vista físico-químico, a lo largo de los años, al poseer algunos compuestos/elementos en su composición química, contaminantes, para la vida marina, el medio ambiente, etc., en especial el Trabajo Final de Grado se centra en las pinturas con base estaño por ser las más agresivas en todos los aspectos.

Un buque o estructura marina está diseñada para desempeñar su vida útil en el mar que a su vez está destinada a su desaparición a causa de la corrosión y todos los efectos dinámicos que el mar provoca en la estructura del barco, por ello, se recurre a una serie de tratamientos y pinturas sobre la obra viva para mantener unas condiciones óptimas de trabajo y seguridad de la estructura durante el periodo más largo de tiempo posible. Actualmente un buque mercante medio necesita tratamiento de obra viva cada 5 años aproximadamente.



No hay un sistema de recubrimientos apropiado para todas las situaciones. Sin embargo, hoy en día la tecnología en protección anticorrosiva se centra en la protección contra la corrosión, la protección de la salud humana, la seguridad individual y el cuidado del medio ambiente.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Los objetivos específicos a tratar en el Trabajo Fin de Grado son los siguientes:

-) Estudio de los factores y causas que provocan la destrucción del metal en el casco del buque, especialmente sobre la parte sumergida del buque u obra viva.
-) Estudio de las pinturas navales, composición, tipos, especialmente en las basadas en estaño (Sn) por ser las más dañinas con el medio ambiente, etc.
-) Estudio de las pinturas antiincrustantes, en especial las pinturas base estaño (Sn), de por qué son tan contaminantes con el medio ambiente, el cambio normativo que han sufrido a lo largo de los años por su gran impacto medioambiental y la extinción de numerosas especies y de los distintos tipos de pinturas antiincrustantes.
-) Estudio de los modos de aplicación y preparación del metal para aplicar la pintura antiincrustante, así como sus distintos acabados superficiales, en especial en los aceros.
-) Estudio histórico y actual de la norma sobre contaminación marina por componentes de las pinturas, en especial las que son de base estaño (Sn)
-) Dar a conocer, el como con unas simples pinturas, compuestas con determinados componentes, son capaces de prevenir, ralentizar y hasta casi pausar el avance o progreso corrosivo producido por el agua de mar, puesto que por medio de reacciones no muy complejas consiguen que las condiciones de los sistemas metálicos se mantengan durante el mayor tiempo posible en las mejores condiciones de funcionamiento.



Todo ello queda recopilado en la Figura 1.

Palabras clave: pintura antiincrustante, compuesto organoestánnico, TBT (*tributilestaño*), reglamento CE nº 782/2003.

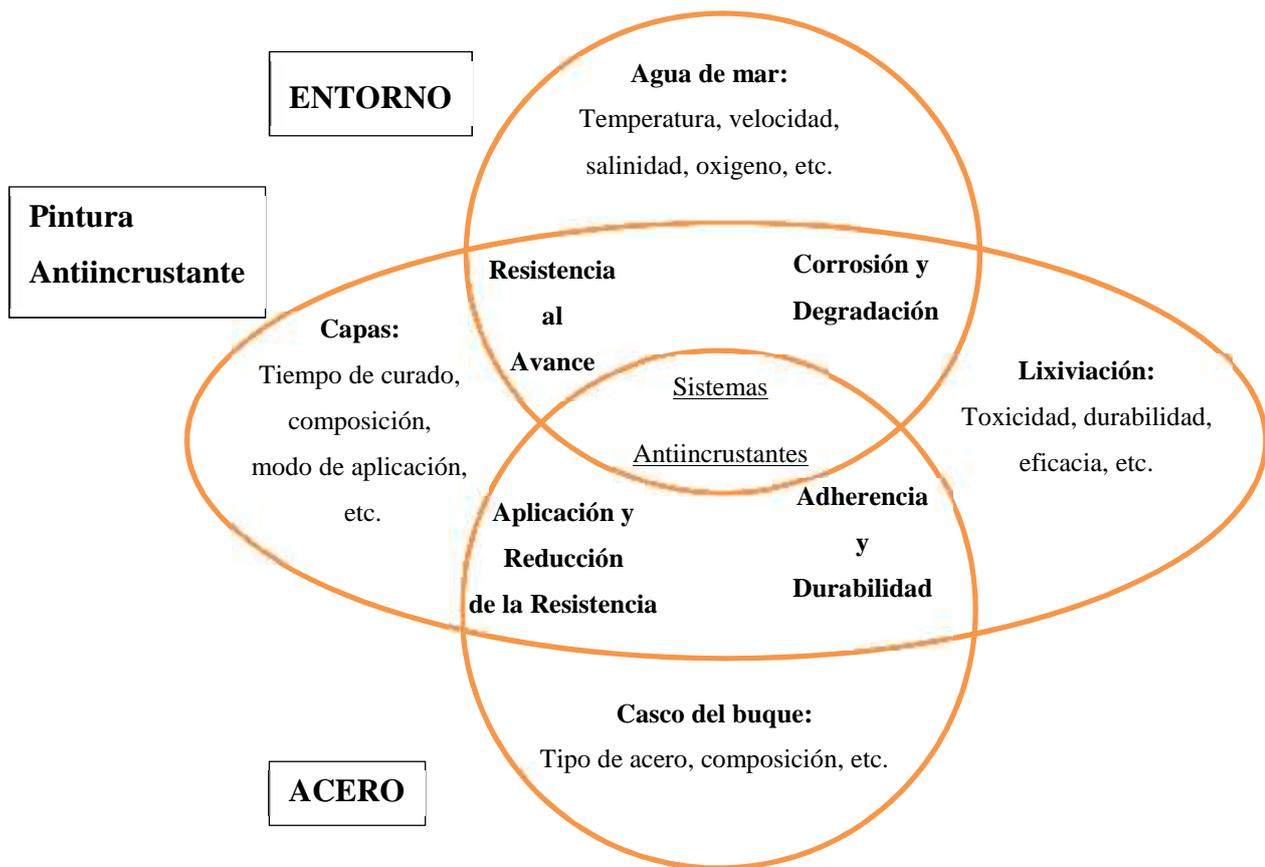


Figura 1 - Estudio básico de la interacción del entorno con la pintura según el acero
Fuente: (elaboración propia)



Abstracts

Main objectives

The aim of this Final Grade Work is to expose and disclose the negative, harmful and destructive effect of the corrosivity of seawater on the metallic surfaces where in contact, such as the hull of the ship. Moreover, it will be considered the stress that can suffer while it is sailing or, while it is in port realizing loads and discharges or maintenance works. For this, it is necessary to know the efficiency and performance of the organic coatings, due to the powerful barrier effect. The effectiveness of these coating systems, are indispensable to protect against any of these negative, harmful and destructive effects, mainly the paintings that in their compounds have a base of tin (Sn), to preserve the structural stability of the ships. Antifouling paints applied in the naval sector, are a particular type of paint, with proper chemical compositions; we will also know why they were modified continuously over the years by use of pollutants in its composition for marine life, the environment, etc., especially the Final Grade Work focuses on tin based paints for being the most aggressive in all respects.

A ship or structure designed to perform its life at sea is destined to disappear, therefore, a series of treatments and paintings are used on the live work to maintain optimum conditions of work and safety of the structure during the most period as long as possible. Currently a medium merchant vessel needs to be treated live every 5 years.

There is no coating system appropriate for all situations. However, today the technology in anticorrosive protection focuses on the protection against corrosion, protection of human health, individual safety and the care of the environment.



Specific Objectives

The specific objectives to be addressed in the End of Grade Work are the following:

-) Study of the factors and causes causing the destruction of the metal in the hull of the ship, especially on the submerged part of the ship or live work.
-) Study of naval paintings, composition, types, especially in those based on tin (Sn) as being the most harmful with the environment, etc.
-) Study of antifouling paints, especially tin base paints (Sn), why they are so polluting with the environment, the regulatory change they have suffered over the years due to their great environmental impact and the extinction of numerous species and the different types of antifouling paints.
-) Study of the methods of application and preparation of the metal to apply the antifouling paint, as well as its different surface finishes, especially in steels.
-) Historical and current study of the standard on marine pollution by components of the paintings, especially those based on tin (Sn)
-) To make known, that with simple paintings, composed of certain components, are capable of preventing, slowing and even pausing the progress or corrosive progress produced by sea water, since by means of reactions not very complex they achieve that the conditions of metal systems are maintained for the longest possible time under the best operating conditions.

All this is compiled in Figure 2.

Key words: antifouling, organostannic compounds, TBT (tributyltin), regulation EC No 782/2003

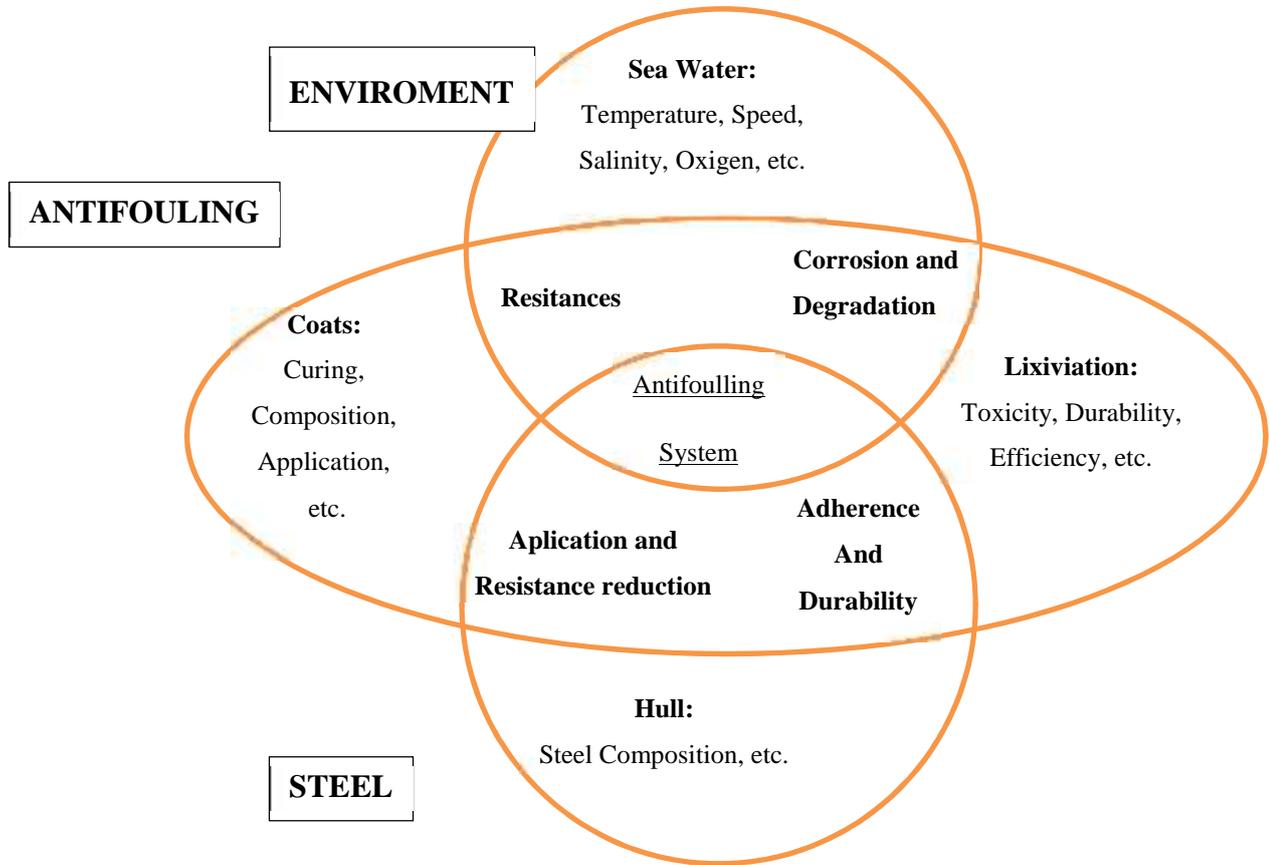


Figure 2 - Basic study of the interaction of the environment with the painting according to the steel
Source: (self-made)



2 LA CORROSIÓN EN BUQUES

La corrosión ha causado fallos catastróficos dando lugar a la pérdida de vidas humanas, pérdidas financieras y serios daños al medio ambiente. El conocimiento, la buena selección de un sistema de protección anticorrosivo, una planificación apropiada y las buenas prácticas de pintado pueden evitar que estos problemas de corrosión aparezcan o incluso se reproduzcan.

La mayoría de buques de la flota mercante mundial están contruidos de aceros y operan en un medio corrosivo como es el agua del mar. Esto provoca corrosión, pues el agua de mar es el electrolito corrosivo por excelencia en la naturaleza. Esto se debe al alto contenido de elementos disueltos en el agua de mar, que la convierten en un electrolito perfecto para la pila de corrosión.

La corrosión es el deterioro de un material metálico a consecuencia de un ataque químico del entorno, es decir, es una oxidación acelerada y continua que desgasta, deteriora e incluso puede afectar a la integridad física de los objetos o estructuras.

La industria de la corrosión, si por ello entendemos todos los recursos destinados a estudiar y prevenir la corrosión, mueve anualmente miles de millones de euros. Este fenómeno tiene implicaciones industriales muy importantes; la degradación de los materiales provoca interrupciones en actividades fabriles, pérdida de productos, contaminación ambiental, reducción en la eficiencia de los procesos, mantenimientos y sobre todo diseños costosos [1].

En la Tabla 1, se muestra las distintas categorías o grados de corrosión en los que el acero se puede ver afectado.



Tabla 1 - Categorías de corrosión según norma ISO 12944

Categoría de corrosión	Ejemplo de ambiente	
	Exterior	Interior
<i>C1 (muy baja)</i>	N/A	Oficinas con calefacción
<i>C2 (baja)</i>	Regiones rurales	Edificios con condensación
<i>C3 (media)</i>	Ambientes con dióxido de azufre, áreas industriales y costeros de baja salinidad	Espacios con gran producción de humedad
<i>C4 (alta)</i>	Zonas industriales y costeras de salinidad media	Plantas químicas, astilleros, etc.
<i>C5-I (muy alta industrial)</i>	Áreas industriales de alta humedad y ambiente agresivo	Edificios con condensación constante y alta contaminación
<i>C5-M (muy alta marina)</i>	Zonas de alta salinidad	N/A

Fuente: (elaboración propia)

En nuestro caso de estudio, en la Tabla 1, son quedaríamos con los datos de C4 (corrosión alta) o C5-I (corrosión muy alta), que se produciría en puertos y astilleros y para los buques que están navegando hablaríamos de una corrosión C5-M (corrosión muy alta marina), estas son las principales divisiones que emplearemos en el sector naval.



2.1 PILA DE CORROSIÓN GALVÁNICA

El fenómeno consiste en la diferencia de potencial que existe entre dos metales cuando están unidos entre sí de cualquier tipo de forma e inmersos en un electrolito como se observa en la Figura 3, en nuestro Estudio Final de Grado hemos empleado agua de mar puesto que es el medio en donde se desarrolla toda la actividad marítima y provoca que exista una corriente circulando continuamente desde el metal de menor potencial (ánodo) al metal de mayor potencial (cátodo).

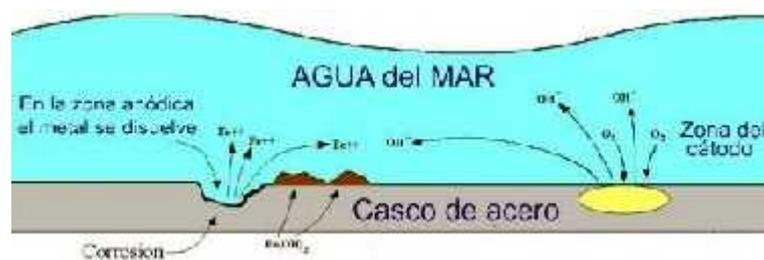


Figura 3 - Reducción: $Fe - H_2O$

Fuente: (http://www.fondear.org/infonautic/Barco/Diseno_Construccion/Corrosion.htm)

Como se observa en la Figura 3, parte de ese material se transmite desde el metal de menor potencial (ánodo) que se degrada y pierde masa a través de los iones del electrolito (agua de mar) beneficiando en su aporte de masa al metal de mayor potencial (cátodo) que lo capta. Al perder masa, deja espacios propensos a que cuando se introduzca un buque en el mar no tardan en recubrirse de microorganismos que retienen partículas minerales y orgánicas en suspensión existentes en el agua de mar. Su formación facilita la posterior fijación de organismos vegetales y animales, que constituyen las incrustaciones biológicas.

La combinación de estos aspectos hace que la pintura desempeñe un papel importantísimo como tratamiento contra la corrosión, fundamentalmente la que se origina por el contacto con el agua de mar. Además, la pintura ofrece finalidades como son: antiabrasivas, antideslizantes, antiincrustantes, pulimentantes y estéticas [2].



2.2 COMPOSICIÓN DEL AGUA DE MAR

El agua de mar es un medio con una gran cantidad de elementos disueltos y que pueden provocar daños a las estructuras que se encuentren inmersos en el agua de mar, a continuación, un breve esquema de la composición del agua de mar y una breve descripción de sus elementos más dañinos como podremos observar en la Figura 4, pero también contiene otras sales disueltas que están compuestas por estos elementos disueltos en el agua como podremos observar en la Tabla 2.

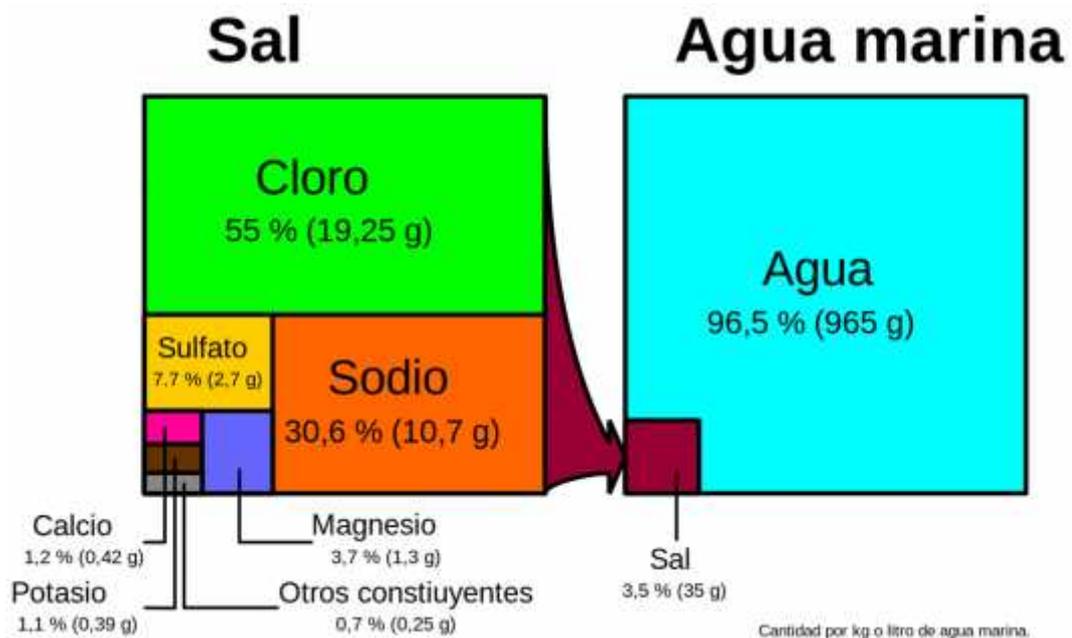


Figura 4 - Composición del agua del mar por litro
Fuente: (http://www7.uc.cl/sw_educ/geo_mar/html/h32.html)

La Figura 4, es una ilustración de la composición media de agua de mar, al igual que la Tabla 2 son valores medios de las sales disueltas en el agua de mar, aunque dependiendo de en qué mar nos encontremos variaran estos valores al igual que muchos otros, esto implica que la velocidad el grado de corrosión varían de un mar a otro, pero estos son los estándares más comunes y los empleados para el desarrollo del Trabajo Final de Grado [3].



Tabla 2- Sales disueltas en el agua de mar

Sales disueltas	Peso cada 100ml	% Total
Cloruro de sodio	27,213	77,8
Cloruro de magnesio	3,807	10,9
Sulfato de magnesio	1,658	4,7
Sulfato de calcio	1,26	3,6
Sulfato de sodio	0,863	2,5
Carbonato de calcio	0,123	0,45
Bromuro de magnesio	0,076	0,05

Fuente: (elaboración propia)

2.2.1 Factores que afectan de la actividad Corrosiva del Mar

Al ser el medio salino la fuente principal de la corrosión de los buques y al estar ligado directamente a este Trabajo Fin de Grado, es necesario un estudio de los factores principales que inciden en la actividad corrosiva del medio marino que son los siguientes:

2.2.1.1 Salinidad

En el agua de mar, que tiene una conductividad alta, cualquier proceso corrosivo se verá incrementado en todos sus aspectos y de unos mares a otros y no hay una gran variación en la salinidad entre mares.

La salinidad del mar está comprendida entre 33 - 37 %, dependiendo del lugar geográfico y de las condiciones climatológicas presentes en ese momento como se muestra en la Figura 5.

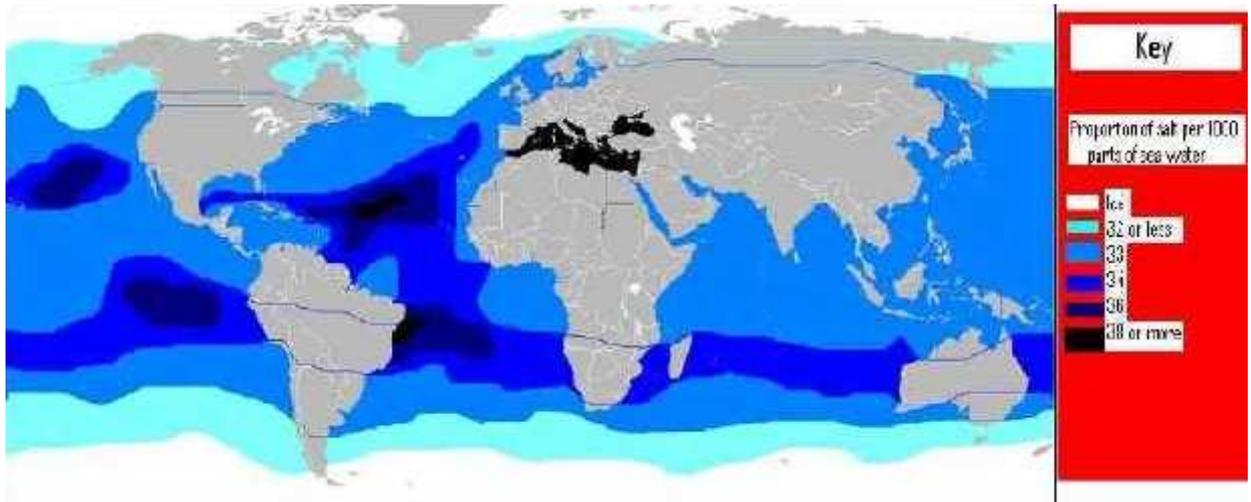


Figura 5 – Porcentaje de Salinidad global por cada 1000 litros de agua

Fuente: (<https://www.vistaalmar.es/ciencia-tecnologia/historia/4952-la-compleja-composicion-quimica-del-agua-de-mar.html>)

En la Figura 5 y junto a la Figura 6 se muestran las variaciones, por muy débiles que sean, se producen en la salinidad del agua de mar no parecen producir cambios apreciables en la corrosión del acero sumergido en este medio, pero si hay una variación apreciable en ese cambio de salinidad sobre todo en la zona del Mar Mediterráneo, del Mar Negro y del Mar Caspio y en la Figura 6 se observa gráficamente la cantidad de sal necesaria para producir la corrosión al acero naval, se aprecia como los puntos negros (distintos valores de salinidad de los distintos mares y océanos), están ubicados en valores de corrosión prácticamente nulos [4].

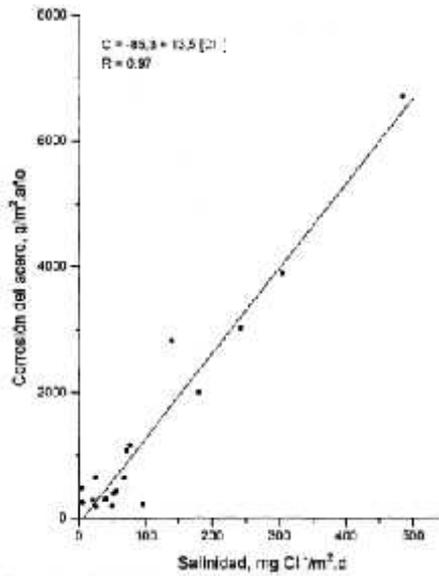


Figura 6 - Influencia de la salinidad en la corrosión

Fuente: (<https://www.vistaalmar.es/ciencia-tecnologia/historia/4952-la-compleja-composicion-quimica-del-agua-de-mar.html>)

2.2.1.2 Exposición Atmosférica

La atmósfera es la que produce mayor cantidad de daños en el material porque son atacados por oxígeno y agua. La severidad de esta clase de corrosión se incrementa cuando la sal, los compuestos de sulfuro y otros contaminantes atmosféricos junto con la temperatura están presentes [4].

2.2.1.3 Velocidad del Flujo

El movimiento del agua de mar producido por la hélice y por ende del avance del barco, afecta directamente al transporte de oxígeno a las zonas catódicas, y con esto la eliminación de los productos anticorrosión por lo que puede incrementarse la corrosión.



Conforme aumenta la velocidad, aumenta la probabilidad de que aparezcan fenómenos de la corrosión-erosión por turbulencias que aceleran notablemente el proceso corrosivo. Un efecto notable de esto lo vemos en las hélices [4].

2.2.1.4 *Temperatura*

A diferencia de la salinidad, la temperatura del agua de mar sí varía bastante en función de la estación del año y de la posición geográfica del lugar. Los valores oscilan entre -2°C y 35°C como observamos en la Figura 7.

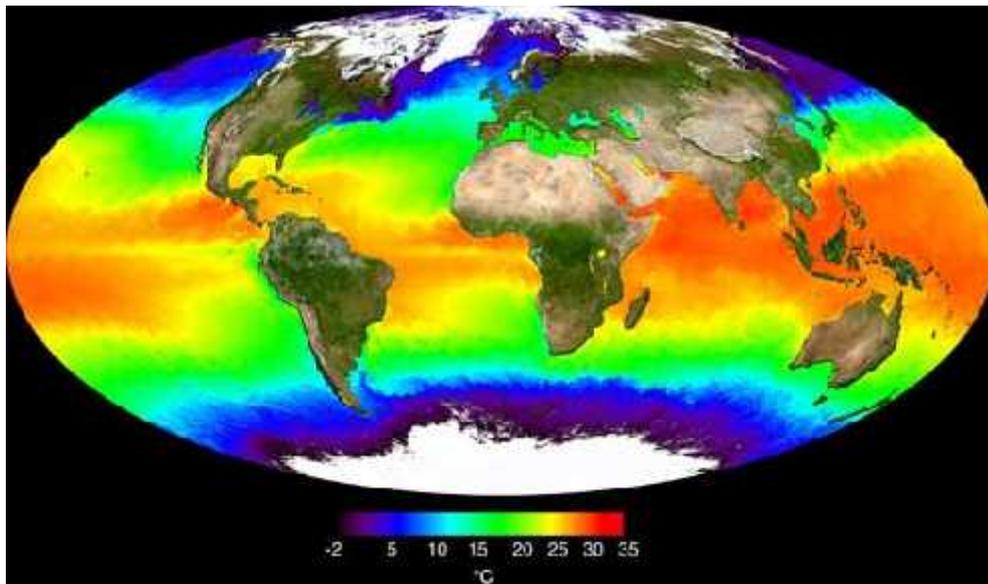


Figura 7 - Temperatura del agua del mar en °C

Fuente: (<https://www.vistaalmar.es/medio-ambiente/fenomenos-naturales/1104-oceanos-menos-agua-y-mas-caliente.html>)

Como podemos observar en la Figura 8, con el aumento de temperatura aumenta la difusión del O₂ en el agua que como consecuencia aumenta considerablemente la proliferación de microorganismos, es decir, la velocidad de corrosión, es considerablemente más elevadas en aguas calientes tropicales, ya que en este tipo de



aguas de abundante crecimiento de organismos marinos lleva consigo una reducción del oxígeno en la superficie metálica [5].

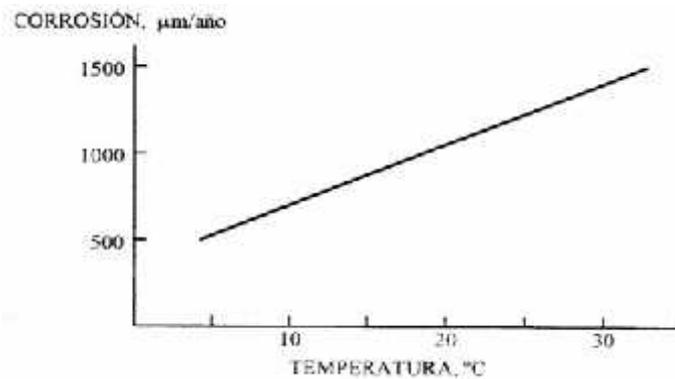


Figura 8 - Influencia de la temperatura en la corrosión

Fuente: (<http://ingenieromarino.com/corrosion-y-tratamiento-de-superficies-tratamiento-de-la-obra-viva-del-buque/>)

2.2.1.5 Profundidad y distancia de la costa

La velocidad máxima de corrosión del casco del buque se presenta en la zona de salpicaduras. Esto es debido a que el metal en esta zona, está continuamente mojado por una delgada capa de agua de mar.

Las burbujas de aire disuelto en el agua de mar tienden a hacerla más destructiva, al eliminar las películas de protección y recubrimientos.

La relación entre corrosión-salinidad/distancia a la costa, se muestra en la Figura 9, sigue un trazado hiperbólico en el que, después de un decrecimiento exponencial pronunciado, a medida que aumenta la distancia al mar, se alcanza un valor asintótico que podría corresponder al valor de corrosión de la atmósfera de la región [6].

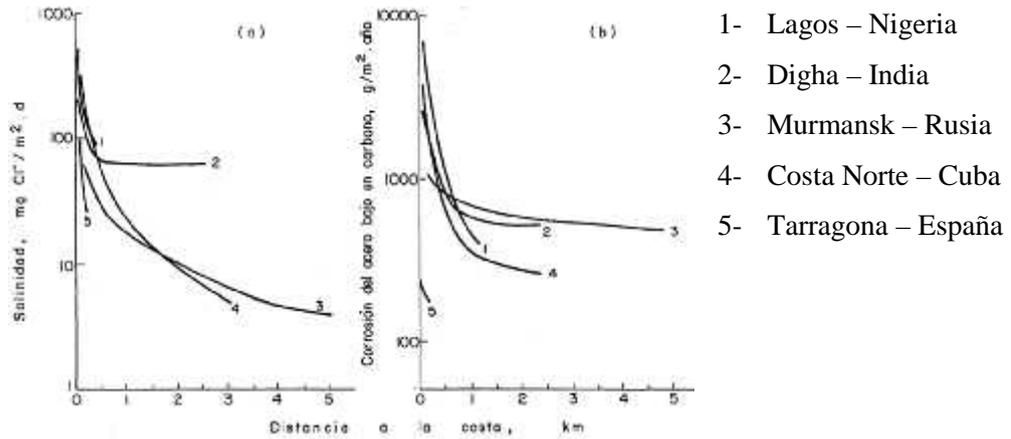


Figura 9 - Relación entre la corrosión y la distancia de la costa

Fuente: (<http://ingenieromarinero.com/corrosion-y-tratamiento-de-superficies-tratamiento-de-la-obra-viva-del-buque/>)

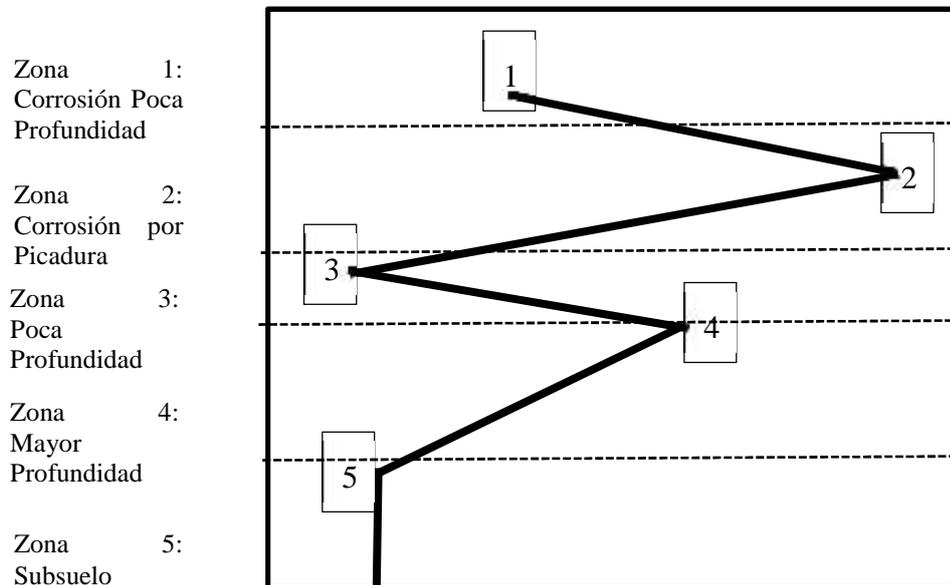


Figura 10 - Pérdida relativa del acero a medida que aumenta la profundidad

Fuente: (elaboración propia/)

Como podemos observar en la Figura 10, el punto de mayor corrosión es la “Región de salpicadura” (zona 2), se localiza por encima de la línea de flotación. A partir de la “Región de salpicadura” (zona 2), a medida que aumentamos la profundidad, la cantidad de O_2 disminuye hasta alcanzar un mínimo entre los 200m y los 1000m de profundidad. A mayor profundidad se produce un máximo en la pérdida relativa de metal debido a las corrientes galvánicas y a la presencia de bacterias sulfato-reductoras



y ferrobacterias anaeróbicas que oxidan los compuestos de azufre, originando ácido sulfúrico. Una vez superado la “Zona de mayor profundidad” (zona 4), el fenómeno de polarización catódica aumenta y la corrosión disminuye hasta los 1500m de profundidad. A partir de esta profundidad la pérdida de material por corrosión es constante ya que la presencia de O₂ es prácticamente nula [6].

El valor medio de velocidad de corrosión de acero sumergido en agua de mar es de 0.12 – 0.15 mm/año.

2.2.1.6 Organismos Microbiológicos o Incrustaciones

El factor biológico puede tener y tienen una influencia muy importante en el fenómeno de la corrosión marina, siendo uno de los factores más importantes en el casco de los buques, en donde, además de originar corrosiones en el casco, ofrece impedimentos a su movimiento.

A continuación, se muestra en la Figura 11 con la distribución de los microorganismos o incrustaciones que mayor afección provocan en el casco del buque [7].



Figura 11 - Porcentaje de distribución de la actividad microbiológica que afecta al acero
Fuente: (https://www.researchgate.net/publication/222682729_Modern_approaches_to_marine_antifouling_coatings)



En la Figura 12, se muestra la existencia del incrustante, que a primeras parece beneficioso en el casco de un buque, es perjudicial; no solo para la integridad del acero, pues una vez que los organismos incrustados se desprenden, se llevan con ellos las capas de pintura dejando el metal al descubierto, provocado por el desplazamiento del barco, por el aumento del coeficiente de fricción respecto al agua de mar, etc [7].

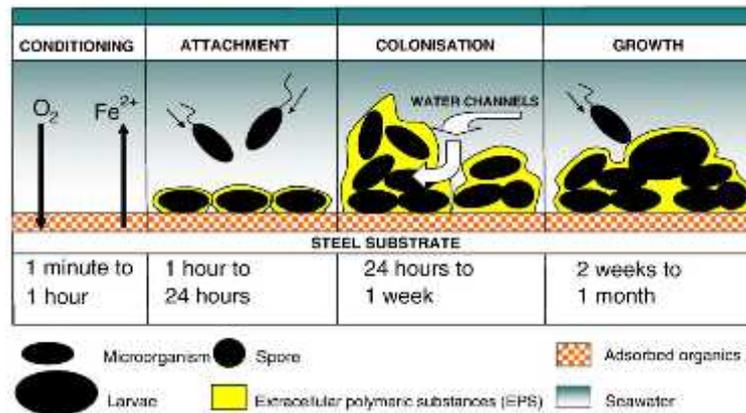


Figura 12 – Evolución en el tiempo de microorganismos adheridos al casco de un buque
 Fuente: (https://www.researchgate.net/publication/222682729_Modern_approaches_to_marine_antifouling_coatings)

2.2.2 El oxígeno y la oxidación

En la Tabla 3, se muestra un resumen de las velocidades de corrosión en los metales más influyentes empleados en la construcción naval para producir y propagar la corrosión [3].

Tabla 3 - Oxidación de metales en contacto con el agua de mar para 0.1 mm de profundidad a $0.7 * T_f$.

METAL	TIEMPO (horas)	T° de Fusión {Tf} (°K)
Oro (Au)	Infinito	1336
Plata (Ag)	Muy largo	1234
Aluminio (Al)	Muy largo	933
Estaño (Sn)	Muy largo	505
Silicio (Si)	$2 * 10^6$	1683
Berilio (Be)	10^6	1557
Platino (Pt)	$1,8 * 10^5$	2042
Magnesio (Mg)	$> 10^5$	923
Zinc (Zn)	$> 10^4$	693
Cromo (Cr)	1600	2148
Sodio (Na)	> 1000	371
Potasio (K)	> 1000	337
Niquel (Ni)	600	1726
Cobre (Cu)	25	1356
Hierro (Fe)	24	1809
Cobalto (Co)	7	1765
Titanio (Ti)	< 6	1943
Bario (Ba)	$< 0,5$	983
Circonio (Zr)	0,2	2125
Talio (Ta)	Muy corto	3250
Niobio (Nb)	Muy corto	2740
Uranio (U)	Muy corto	1405
Molibdeno (Mo)	Muy corto	2880
Wolframio (W)	Muy corto	3680

Fuente: (elaboración propia)



Como se observa en la Tabla 3, hay un estudio de la corrosión de distintos metales sumergidos 0.1mm en agua de mar a 0.7*Temperatura de fusión, lo que nos da un valor aproximado de su durabilidad en este medio tan agresivo como es el agua de mar y observamos que el hierro (Fe) no tiene una gran durabilidad por lo que el empleo de medidas anticorrosivas es básico y necesario [8].

Debido al pH elevado valor del agua de mar, que oscila entre 7,5 y 8,4, es muy alcalino y el agente oxidante por excelencia es el oxígeno disuelto. La pregunta sería, ¿por qué se corroen los sistemas metálicos? La pregunta es harto sencilla y, a la vez compleja búsqueda de un equilibrio termodinámico, mínimo energético, atendiendo a la Segunda Ley de Gibbs, puesto que, en estado metálico, se encuentran en estado de metaestabilidad, a excepción de los denominados “metales nobles” [9].

La oxidación es una reacción química donde un metal o un no metal cede electrones, y por tanto aumenta su estado de oxidación. La reacción química opuesta a la oxidación se conoce como reducción, es decir cuando una especie química acepta electrones. Estas dos reacciones siempre se dan juntas, es decir, cuando una sustancia se oxida, siempre es por la acción de otra que se reduce. Una cede electrones y la otra los acepta como se observa en la Tabla 4.

En el caso que nos concierne, el hierro sufre en combinación con el oxígeno la siguiente reacción química de reducción como observamos en la Tabla 4:

Tabla 4 - Reacción de oxidación del hierro con el oxígeno

(1) $2\text{Fe} + \text{O}_2$	2FeO (Oxidación Lenta)
(2) $\text{Fe} + \text{O}_2$	Óxido de hierro II
(3) $\text{Fe}^0 + \text{O}_2$	$\text{Fe}^{+2}\text{O}^{-2}$

Fuente: (elaboración propia)



Por lo tanto, como se observa en la Tabla 4, el hierro (Fe) en combinación con el O₂ forma una capa de óxido de hierro II que tiende a desprenderse y a dejar nuevas capas de hierro (Fe) al descubierto y provocando que se produzca la reacción de nuevo hasta la completa desaparición del metal.

En la reacción de oxidación, influye enormemente la velocidad con la que el producto de corrosión avanza por la estructura metálica, en nuestro caso, la obra viva del barco, pudiendo ser extremadamente lentas, con cambio de brillo y apariencia, entre otros atributos estéticos, y extremadamente rápidas, como puede ser en aquellos casos que no se haya aplicado correctamente los sistemas anticorrosivos, como son los métodos de aplicación correcta del sistema de pintado y protección catódica [10].

La reducción del oxígeno disuelto está directamente relacionada con el proceso de oxidación del metal y, por lo tanto, todos los factores que influyen en la relación de oxígeno con la superficie del metal, influirán en el comportamiento de la corrosión, y se puede describir en los siguientes tipos de oxidación [11]:

-) **Oxidación Ligera:** Superficie que a simple vista presenta pequeñas cantidades de una capa de óxido de color amarillo o marrón en la que el sustrato de acero queda a la intemperie.
Puede estar distribuido de forma uniforme o disperso en parches, pero firmemente adherido y no se eliminará fácilmente.
-) **Oxidación Media:** Superficie que a simple vista presenta una capa de óxido de color amarillo o marrón que oculta la superficie original de acero.
Puede estar distribuido de forma uniforme o disperso en parches, que estará bien adherido, pero comenzará a desprenderse.
-) **Oxidación Fuerte:** Superficie que a simple vista presenta una capa de óxido color amarillo o marrón que oscurece completamente la superficie original del acero.
Puede estar distribuido de forma uniforme o disperso en parches, que serán muy poco adherentes y se desprenderá con gran facilidad

Las velocidades de corrosión para los aceros de los buques son más severas cuanto más oxígeno disuelto se encuentre en el agua, pero el O₂ en sí, es un agente poco



oxidante, el problema se plantea cuando se manipulan las condiciones del medio, por lo que el carácter oxidativo del O₂ se potencia cuando [12]:

-) Se eleva la temperatura (tiene lugar ataque químico o corrosión seca).
-) Aumenta la humedad (la presencia de partículas acuosas provoca un ataque químico o corrosión húmeda).
-) Productos químicos diluidos en el agua.
-) Actividad microbiológica [] (entre otras, papel relevante de las bacterias sulfuro reductoras)

2.2.3 El azufre y sus efectos

Para una aleación férrea y en una zona donde actúe una colonia bacteria, como es el casco de un buque, la picadura que está formándose se cubre con sulfuro de hierro (FeS) como producto residual de la corrosión, además causa fragilización del acero por la parte afectada, impidiendo la cohesión de los granos del metal y favoreciendo el desarrollo de grietas.

En la zona de la picadura, la reacción anódica genera iones ferrosos:



Y estos iones reaccionan después con iones de sulfuro de hidrogeno:



El resultado es que se forma más sulfuro de hierro (FeS), junto con cationes de hidrogeno (H⁺), que hace descender el pH. Todo esto hace que la picadura siga creciendo.

Se ha estudiado que la presencia de sulfuro de hidrógeno (H₂S), en el electrolito, promueve el crecimiento de grietas en los cascos debido a la aparición de picaduras [4], [12].



2.2.4 Los cloruros y sus efectos

Los cloruros en reacción con el O_2 des aire y en contacto con un metal provocan un ataque por picadura como se muestra en la Figura 13.

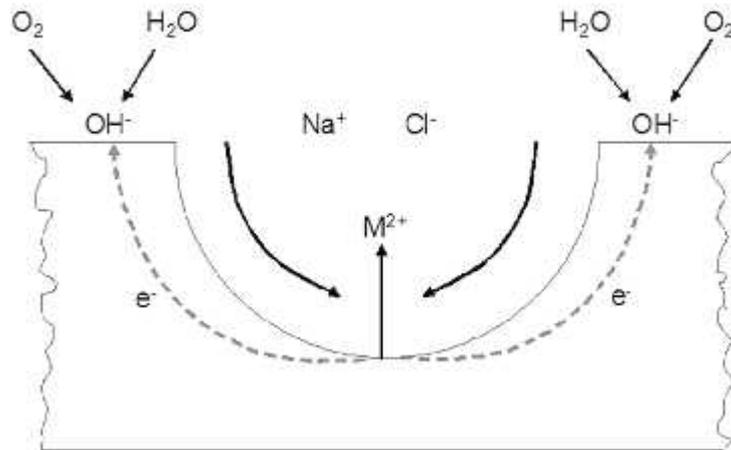


Figura 13 - Corrosión por picadura producida por cloruros
Fuente: (elaboración propia)

Como se observa en Figura 13 y siguiendo las reacciones químicas que se observan en la Tabla 5, se produce una descomposición del hierro (Fe) cuando este se combina con cloruros (Cl^-) por lo que provoca un ataque localizado y un desprendimiento de parte del metal, a este ataque se le llama corrosión por picadura y es muy difícil de detectar a la vez que muy dañino con las estructuras donde aparece, además, un alto contenido de cloruros puede bajar el potencial del metal y, de este modo, incrementar la posible reacción de corrosión [12].

Para el caso de aleaciones férreas, el mecanismo de disolución del hierro en soluciones concentradas de iones cloruro, obedece a la siguiente secuencia de ecuaciones:



Tabla 5 - Reacción del hierro con el cloro o los cloruros

(1) $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{OH}) + \text{H}^+ + \text{e}^-$
(2) $\text{Fe}(\text{OH}) + \text{Cl}^-$	$\text{FeCl} + \text{OH}^-$
(3) FeCl	$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{e}^-$

Fuente: (elaboración propia)

2.3 TIPOS DE CORROSIÓN EN BUQUES

En este apartado, se hará un breve estudio de los tipos de corrosión que podrían llegar a afectar a los buques con cascos de metálico que se encuentran inmersos en agua de mar.

A continuación, en la Figura 14 se muestra una breve descripción gráfica de todos los efectos corrosivos o destructivos que pueden producirse en el buque cuando está inmerso en agua de mar [13]:

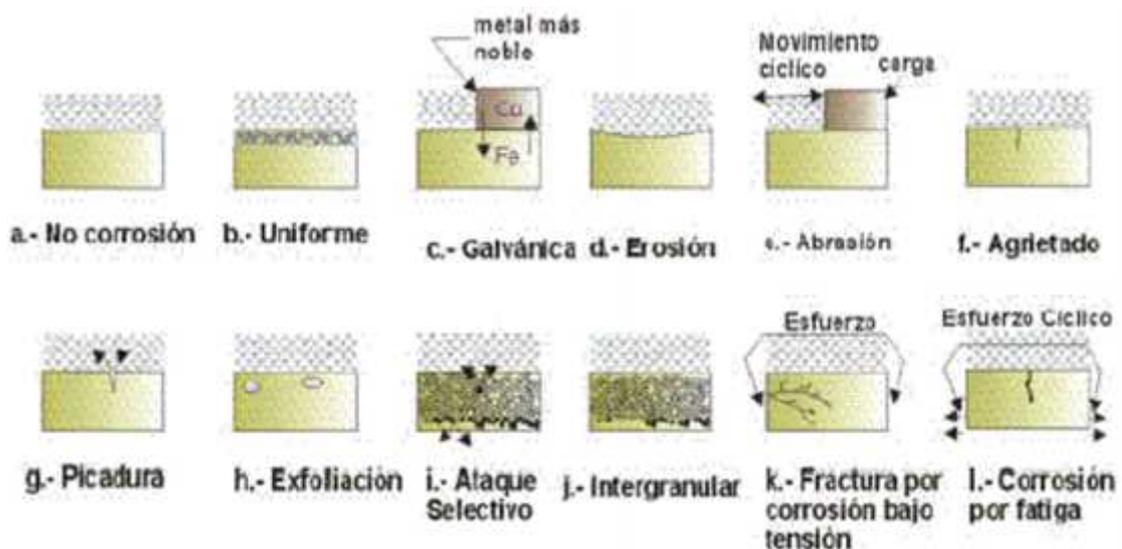


Figura 14 - Resumen de los tipos de corrosión
 Fuente: (<http://slideplayer.es/slide/144731/>)



Siguiendo la Figura 14 como ejemplo ilustrativo, se puede observar los tipos más comunes de corrosión que pueden aparecer en buques o estructuras sumergidas en agua de mar y a continuación se desarrollan:

2.3.1 Corrosión Galvánica

Cuando dos o más diferentes tipos de metal entran en contacto en presencia de un electrolito, se forma una pila de corrosión galvánica porque metales diferentes tienen diferentes potenciales de electrodo o de reducción. El electrolito suministra el medio que hace posible la migración de iones por lo cual los iones metálicos en disolución pueden moverse desde el ánodo hasta el cátodo. Esto conlleva la corrosión del metal anódico (el que tienen menor potencial de reducción) más rápidamente que de otro modo, a la vez, la corrosión del metal catódico (el que tiene mayor potencial de reducción) se retrasa hasta el punto de detenerse, es decir, la presencia de electrolitos y un camino conductor entre los dos metales puede causar una corrosión en un metal que, de forma aislada, no se habría oxidado [13].



Tabla 6 - Serie galvánica genérica

ELEMENTO	POTENCIAL
Magnesio (Mg)	-2,38
Aluminio (Al)	-1,68
Manganeso (Mn)	-1,18
Zinc (Zn)	-1,76
Cromo (Cr)	-0,74
Hierro (Fe)	-0,44
Cobalto (Co)	-0,28
Niquel (Ni)	-0,23
Plomo (Pb)	-0,12
Hidrogeno (H)	0
Cobre (Cu)	0,34
Plata (Ag)	0,8
Oro (Au)	1,5

Fuente: (elaboración propia)

La Tabla 6, nos muestra la serie galvanica generiaca o estandar de elementos mas empleados en la industria naval y su potencial, en el caso que nos concierne, el hierro (Fe) tiene un potencial de -0.44v por lo que es necesario emplear un elemento o metal con un potencial menos para que sea el otro elemento o metal el que se descomponga el lugar del hierro (Fe) de la estructura y en la Figura 15, se observa los mismos valores pero estudiados para una situación determinada que seria de entre 1 metro por segundo y 4 metros por segundo de velocidad de flujo del agua de mar y una temperatura comprendida entre los 10 grados centigrados y los 27 grados centigrados.

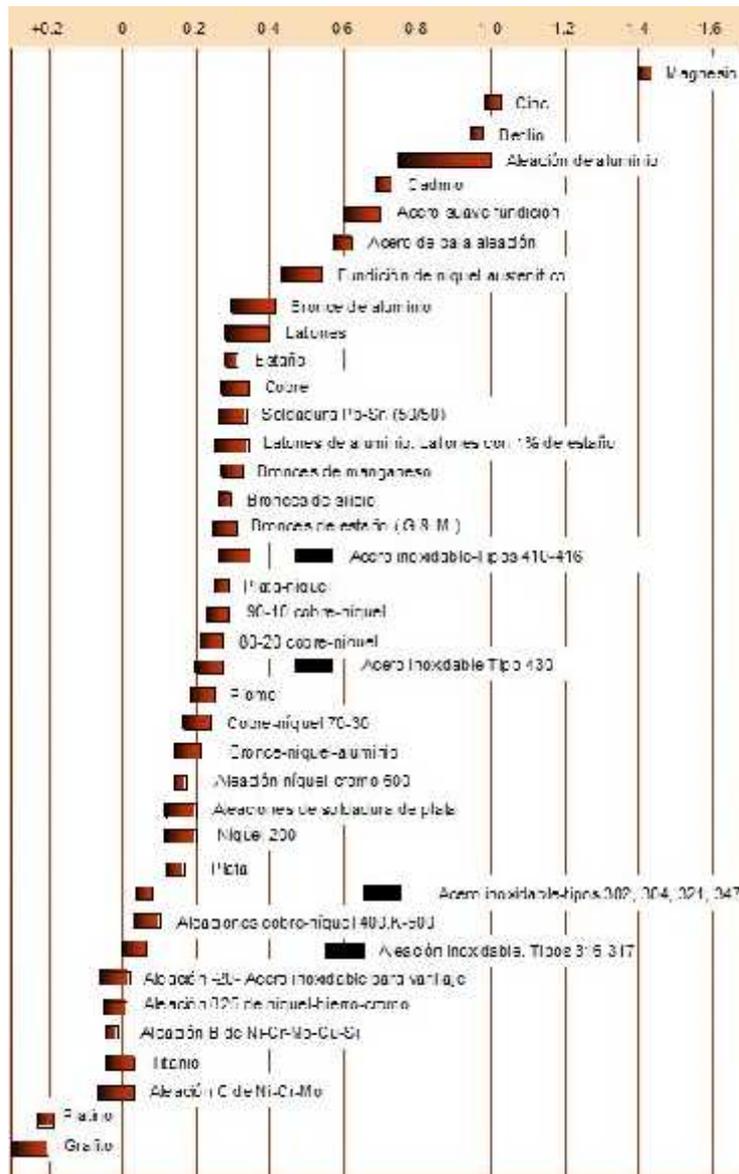


Figura 15 - Serie galvánica para velocidad del mar de 1 a 4m/s y una temperatura de 10°C a 27°C
Fuente: (https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm12/pfcm12_2_3.html)



2.3.2 Corrosión Uniforme

Se da fundamentalmente cuando el ataque se extiende casi por igual por toda la superficie metálica, siendo de carácter superficial, es decir, la corrosión avanza de forma apreciable y a velocidad constante como se observa en la Figura 16. Esto puede conducir a la rotura catastrófica del material, como podría observarse en la corrosión que se produce en un acero sin proteger. También puede suceder que el proceso de corrosión se detenga debido a la capa de óxido formada.

El remedio más recurrido para éste tipo de corrosión es mediante un recubrimiento apropiado o bien mediante la protección catódica [9], [13].



*Figura 16 - Corrosión uniforme
Fuente: M.V. Biezma Moraleda*



2.3.3 Corrosión Localizada o Corrosión por Picadura

Consiste en un ataque muy localizado y profundo, respecto a la superficie total afectada, frecuentemente es difícil de descubrir dado el pequeño diámetro de las perforaciones y porque las bocas de estas perforaciones están recubiertas con productos de corrosión [13].

Se puede observar como por la diferencia de potencial y por la diferencia de valores en el pH se produce la corrosión por picadura en elementos metálicos sumergidos en agua de mar, es decir, cuando el agua entra en los pequeños agujeros, esa agua estancada provoca que el potencial del metal entre las capas cambie y se desprendan pequeñas capas del metal provocando la aparición de los agujeros.

Se requieren meses e incluso años para que los agujeros lleguen a perforar el metal.

2.3.4 Corrosión fatiga

Es la degradación mecánica de un material bajo la acción conjunta de la corrosión y la carga cíclica, es decir, la fatiga por corrosión se dice que se producen cuando un metal se degrada mecánicamente más rápido de lo esperado bajo la acción combinada del ciclismo de carga y la corrosión como podemos observar en la Figura 17.

En un ambiente corrosivo el nivel de tensión al que se podría suponer un material tiene vida infinita, se reduce o se elimina por completo, como es el agua de mar por donde desempeñan su función los buques.

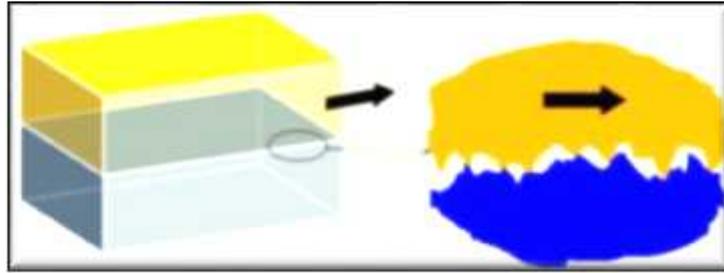


Figura 17 – Corrosión fatiga con rotura frágil
Fuente: (<http://mecmex.com/la-fatiga-por-corrosion-de-las-superficies/>)

Se cree que el proceso de fatiga a causar la ruptura de la película pasiva protectora, sobre la cual se acelera la corrosión. Si el metal se expone simultáneamente a un ambiente corrosivo, el fracaso puede tener lugar a cargas aún más bajas y después de plazos más cortos. Porque de la acción conjunta de la corrosión y tensión cíclica, el metal se quiebra, que causa la fatiga por corrosión como se observa en la Figura 17 [14].

2.3.5 Fricción

La fricción es el deterioro producido en la intercara entre dos superficies en contacto, una de ellas metálica en contacto con aire con cierto grado de humedad o con el agua de mar, cuando tiene lugar un desplazamiento relativo, aunque sea mínimo de una respecto a la otra, se produce este tipo de corrosión como se observa en la Figura 18 [13].



*Figura 18 - Corrosión por fricción
Fuente: (Elaboración propia)*

Si ampliamos la escala como observamos en la parte derecha de la Figura 18 observaríamos que la corrosión por fricción no se realiza de forma uniforme, sino que solo se produce en determinados puntos (un cierto porcentaje de la superficie).

El proceso de corrosión se produce de la siguiente manera [13]:

-) En la unión de dos chapas del casco que por vibración se produce un movimiento relativo entre ellas, en ese momento se produce un desprendimiento de partículas de productos sólidos provenientes de productos oxidados.
-) En zonas limpias de la capa protectora, se favorece la corrosión electroquímica por despolarización anódica y catódica, esto genera de nuevo partículas sólidas de óxido en la zona que finalmente se desprende de nuevo por fricción.

La corrosión por fricción, inicialmente origina picaduras que pueden acabar generando grietas en el material por el sumatorio de corrosión y fatiga.

Factores que influyen en la corrosión por fricción:

-) Agresividad del medio
-) Carácter abrasivo de las partículas desprendidas
-) Frecuencia de la vibración
-) Número de ciclos
-) Longitud del desplazamiento
-) Carga aplicada



Como métodos de prevención de la corrosión por fricción podemos seguir las siguientes recomendaciones:

-) Evitar los posibles desplazamientos de una superficie respecto la otra, esto se consigue aumentando la carga o la rugosidad (mayor coeficiente de rozamiento de las intercaras).
-) En caso de no poder reducir el desplazamiento, se debe intentar reducir la carga.
-) Tratar de que la zona de contacto sea entre un metal duro y otro blanco para evitar la entrada de aire en la intercara y que este acelere el proceso de corrosión. Como punto negativo mencionar que se puede producir deformación por cizalladura (no es recomendable poner en contacto superficies de acero inoxidable)
-) Emplear lubricantes. Esta medida es la más empleada, en las zonas de contacto se tratan generalmente con un fosfatado y sobre él un aceite de muy baja viscosidad. (Este método es efectivo cuando las cargas no son muy elevadas)
-) Aplicar un polímero en las intercaras (teflón, por ejemplo), esto evita el contacto directo entre superficies y reduce el desplazamiento
-) Inyectar un metal de bajo punto de fusión. Este sistema como el punto anterior es recomendable para superficies sometidas a cargas reducidas.

2.3.6 Erosión

La erosión es el arrastre de material producido por el movimiento del barco por el fluido como muestra la Figura 19.

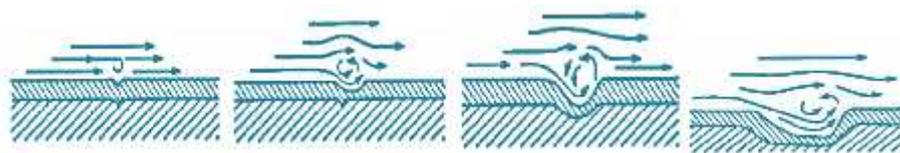


Figura 19 - Corrosión por erosión

Fuente: (<http://blog.utp.edu.co/metalografia/12-corrosion-y-procesos-de-corrosion/>)



La erosión quizá sea la corrosión que más afecta al casco del barco ya que se define como el deterioro causado por fluidos con o sin sólidos en suspensión que se desplazan por encima de un cierto valor umbral de velocidad sobre una superficie metálica como se observa en la Figura 19.

Cuanto mayor es la velocidad del fluido, mayor es el ataque de la corrosión sobre el material, ya que produce el levantamiento de capas protectoras por erosión e incluso de material metálico [13].

2.3.7 Cavitación

La corrosión por cavitación se produce cuando un elemento metálico en contacto con líquidos está sometido a vibración, alta presión, o bien, el líquido circula a muy alta velocidad, por lo que debe considerarse un caso extremo de corrosión como se aprecia en las Figura 20 y 21.

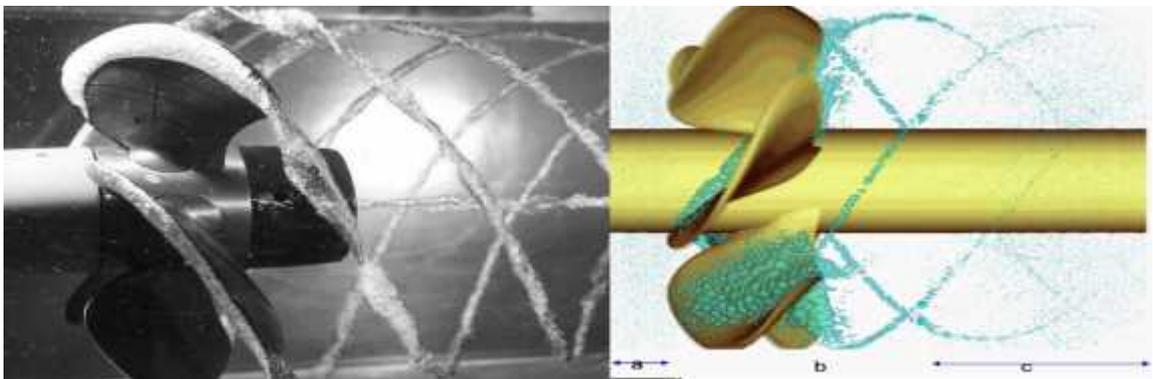


Figura 20 - Ejemplo real (derecha) ejemplo simulado (izquierda) de cavitación
Fuente: (<http://ingenieromarino.com/corrosion-y-tratamiento-de-superficies-tratamiento-de-la-obra-viva-del-buque/>)

Este tipo de corrosión en buques se puede producir en turbinas, camisas de refrigeración o en la zona de la hélice y superficies colindantes principalmente, ya que, por vibraciones de la hélice, la alta presión generada o por la alta velocidad del líquido



en régimen turbulento se genera que una pequeña porción de líquido pase a estado vapor debido a una caída de presión inferior a su tensión de vapor como podemos observar en la Figura 20 y 21 [15].

Un daño por cavitación tiene un aspecto semejante a picaduras por corrosión, pero las zonas dañadas son más compactas y la superficie es más irregular en el caso de la cavitación. El daño por cavitación se atribuye parcialmente a efectos de desgaste mecánico. La corrosión interviene cuando el colapso de la burbuja destruye la película protectora con los pasos siguientes [15]:

- J) Primero: se forma una burbuja de cavitación sobre la película protectora
- J) Segundo: el colapso de la burbuja causa la destrucción local de la película protectora
- J) Tercero: la superficie no protegida del metal está expuesta al medio corrosivo y se forma una nueva película por medio de una reacción de corrosión
- J) Cuarto: se forma una nueva burbuja en el mismo lugar, debido al aumento de poder nucleante de la superficie irregular
- J) Quinto: el colapso de la nueva burbuja destruye otra vez la película
- J) Sexto: la película se forma de nuevo y el proceso se repite indefinidamente hasta formar huecos bastante profundos.

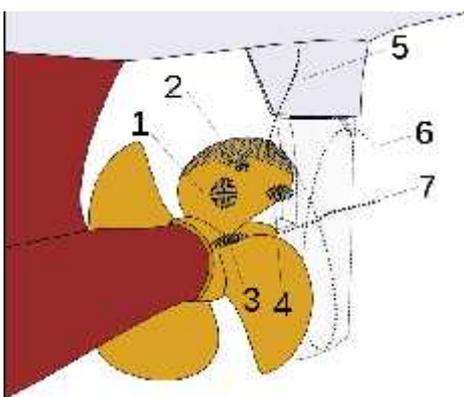


Figura 21 - Puntos críticos de la cavitación en la popa del barco y la hélice
Fuente: (<http://blog.utp.edu.co/metalografia/>)



2.3.8 Corrosión Intergranular.

Vista al microscopio de corrosión intergranular en aceros navales como se observa en la Figura 22 [16].

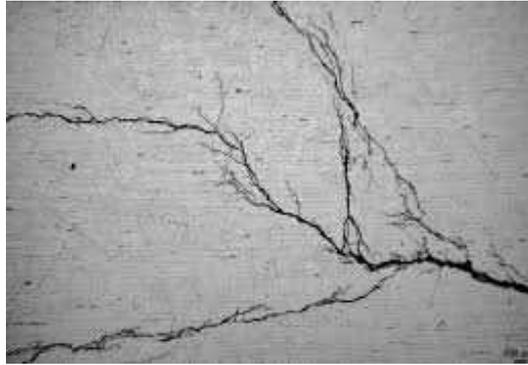


Figura 22 - Corrosión intergranular

Fuente: (<http://blog.utp.edu.co/metalografia/9-principios-de-corrosion/>)

Se suele presentar en aleaciones y se caracteriza por la disolución de uno de los metales en las zonas próximas a los bordes, ya que los bordes del grano son más propensos al ataque electroquímico, no solo porque en ellos los átomos metálicos están más débilmente empaquetados en la red cristalina, sino también por las impurezas y residuos que allí se acumulan como se observa la Figura 22.

Las áreas inmediatamente contiguas a la soldadura quedan empobrecidas en elementos aleantes por lo que se vuelven activas frente al resto del metal.

En las soldaduras se da en paralelo el fenómeno de unión bimetálica, ya que el electrodo de soldadura introduce un compuesto de distintas características electroquímicas [2].



2.3.9 Corrosión Selectiva

La corrosión selectiva se presenta en aleaciones en los que los aleantes difieren bastante entre sí por sus potenciales electroquímicos (serie galvánica). El elemento más electronegativo (activo) se disuelve, quedando una estructura esponjosa de malas propiedades metálicas, es decir, es la eliminación preferencial de un elemento de una aleación sólida por procesos corrosivos. El ejemplo más común de este tipo de corrosión es la descincado que tiene lugar en los latones, consistente en la eliminación selectiva del cinc que está aleado con cobre. Procesos similares también ocurren en otras aleaciones, como la pérdida observable de níquel, estaño y cromo de las aleaciones de cobre; de hierro en hierro fundido, de níquel en aceros y de cobalto en las estelite, como se observa en la Figura 23 [17].

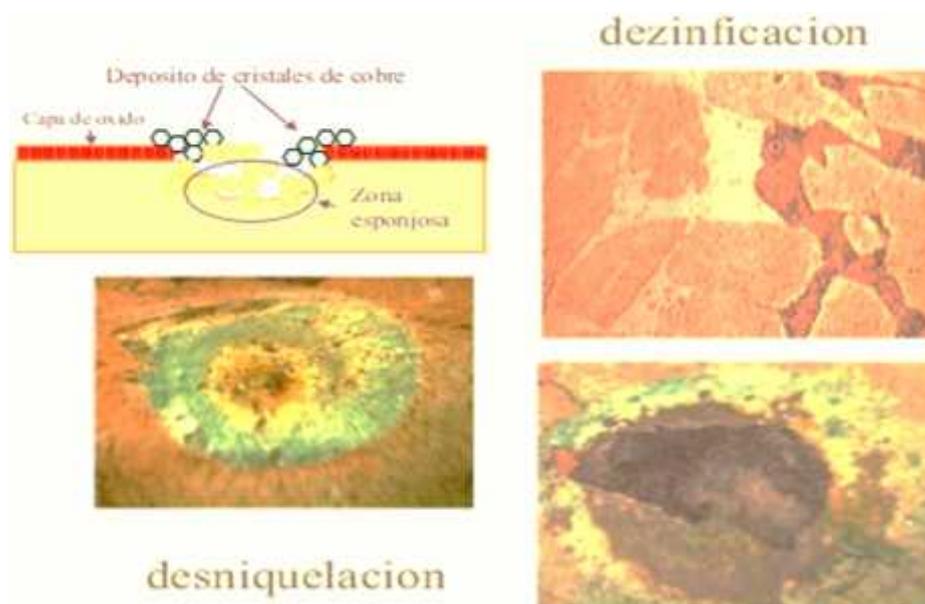


Figura 23 - Corrosión selectiva

Fuente: (<http://blog.utp.edu.co/metalografia/9-principios-de-corrosion/>)



2.3.10 Otros Factores

En el casco de acero se encuentran multitud de irregularidades y defectos, pudiéndose citar entre otros, los siguientes [2]:

-) Las capas de pinturas no son totalmente impermeables y presentan poros y defectos.
-) Las uniones soldadas que presentan un índice de mayor corrosión.
-) Zonas de codaste y timón (par galvánico hélice-casco).
-) Fenómenos de cavitación producidos por la hélice.
-) Roces de cadenas producidos por el ancla en el casco.
-) Roces del costado del buque con los muelles, quedando sin pintura.
-) Zonas sin pintar por su inaccesibilidad en la etapa de pintado.
-) Baja calidad de las capas de pintura o deficiente aplicación.



3 PINTURAS DE APLICACIÓN NAVAL

Como hemos visto en los apartados previos, la pintura es desde un punto de vista técnico-económico el método más adecuado para la protección de los materiales empleados en la construcción y en la industria, no sólo naval, sino en general.

Pintura es un concepto con varios usos y significados. El término puede utilizarse para nombrar al material que permite recubrir una superficie con una capa fina, también es un fluido que se aplica sobre una superficie en capas delgadas. Cuando se seca, la pintura se convierte en una película sólida que recubre dicha superficie, es decir, la pintura se define como el producto en forma líquida o espesa, aplicada por el procedimiento adecuado sobre una superficie y se transforma por un proceso de curado en una película sólida, plástica y adherente que protege y/o decora.

Básicamente, se compone de los siguiente, todo ello se puede observar en la Figura 24:

-) Pigmentos: Su función consiste en dar color y opacidad a la capa de pintura.
-) Ligantes: Es el componente básico que le da la posibilidad de formar la película protectora una vez curada por el procedimiento específico según el tipo de pintura empleado.
De él dependen las propiedades mecánicas y químicas de la pintura, y por tanto su capacidad protectora.
-) Disolventes: Su función es permitir la aplicación de la pintura por el procedimiento específico según la pintura seleccionada, confiriéndole la consistencia apropiada ya que en general una pintura sin disolvente, sólo con una base de pigmento y ligante, tendría una viscosidad muy elevada.
Otra de sus funciones es facilitar la fabricación de la pintura y mantener su estabilidad en el envase.
-) Aditivos: Son productos químicos de acción específica que se añaden a los componentes principales de la pintura en pequeñas proporciones para conseguir una mejor calidad, evita defectos, producir efectos, acelerar el endurecimiento, matizar, etc.



Figura 24 - Esquema representativo de las capas de pintura sobre el casco del buque
Fuente: (elaboración propia)

Por otra parte, hay que tener en cuenta los diversos compuestos que suelen contener las pinturas. Algunos de ellos pueden ser nocivos. Por ello, se aconseja consultar la ficha técnica y de seguridad para realizar una manipulación y aplicación sin riesgos para la salud. También hay que tener en cuenta el mecanismo de secado-curado por el que una pintura pasa de estado líquido a sólido.

El secado es un proceso exclusivamente físico de evaporación del disolvente. En cambio, el curado añade al proceso físico otras reacciones químicas complejas.

Las pinturas, en nuestro caso las navales, pueden agruparse de diversas maneras en función de muchos factores tales como; la aplicación de destino, el tipo de ligante o resina (como pinturas al aceite, poliésteres, acrílicas, epoxi, de poliuretano, de silicona, etc.), según el número de componentes, etc [18].

Aunque existan tantas clasificaciones, la más usual se rige por el nivel de capa específica de la propia pintura y también podremos ver los tipos de pinturas habituales empleados en el sector naval.



3.1 CLASIFICACIÓN POR TIPO DE CAPA

3.1.1 Capa de Imprimación

Son las primeras capas de pintura en contacto directo con el casco del barco con relación pigmentación-ligante muy alto en pigmentación, ya que su misión es servir de anclaje para las siguientes manos y evitar la oxidación en superficies metálicas por medio de los pigmentos anticorrosivos.

Se dan imprimaciones de uno o dos componentes, según convenga, a pesar de que la imprimación de dos componentes, es mucho más usual, es una imprimación de epoxi altamente impermeable sin disolventes para la prevención y el tratamiento del ósmosis. Se usa para la protección de la obra viva en embarcaciones de fibra de vidrio y poliéster o acero. La única diferencia entre uno o dos componentes, como veremos más adelante, es que las de un componente será más dura y con menos propiedades anticorrosivas, aunque también más efectiva, sin la necesidad de tener que usar un endurecedor o catalizador para su aplicación [18].

3.1.2 Capas Intermedias

Se aplican sobre la imprimación, generalmente con la misión de aumentar el espesor del proceso de pintura, para evitar dar varias capas de acabado. La relación pigmento-ligante es menor a la de las imprimaciones, más o menos la mitad de cada una y actualmente son muy utilizadas las capas intermedias de alto espesor con las que se consiguen películas de hasta 200 micras por mano.

También se aplican las denominadas masillas con el fin de rellenar juntas, cráteres o fisuras, o para perfilar el casco disimulando irregularidades que luego se acentuarán con la aplicación de esmaltes brillantes [18].



3.1.3 Capas de Acabado

Se dan como última capa del sistema, bien sobre la imprimación o sobre la capa intermedia. Formuladas con relación pigmento-ligante alta en ligante para conseguir las mejores propiedades de permeabilidad y resistencia. Son normalmente brillantes, aunque cada vez hay mayor demanda de satinados y mates como es el acabado final de la capa de pintura.

Las pinturas de acabado hacen referencia a todo el conjunto de pinturas que se utilizan para dar color a la pieza, son pinturas que han de ser resistentes a la abrasión, la luz ultravioleta, agentes químicos, la humedad, etc., dado a que es las pinturas que se encuentran en contacto directo con el agua de mar [18].

3.2 TIPOS DE PINTURAS

En el mercado en la actualidad se pueden encontrar una gran variedad de pinturas antiincrustantes, pero la división más común es la siguiente:

3.2.1 Pintura monocomponente y Pintura bicomponentes

Como hemos comentado en el apartado anterior, existen pinturas de uno o dos componentes. La primera gran diferencia que los esmaltes de un componente vienen listos para ser usados y los esmaltes de dos componentes tienen un componente A que es la pintura, llamada base, y un componente B que es el catalizador o endurecedor, que no es más que un aditivo que hace más dura la pintura.

Estos dos componentes A y B, se tienen que mezclar en la proporción correcta, según especificaciones del fabricante. Una vez realizada la mezcla tenemos un tiempo de



vida útil de la mezcla que debemos tener en cuenta, puesto que pasado este tiempo la pintura empieza a endurecer y no podríamos aplicar la pintura sobre el casco del barco. Normalmente la vida útil de la mezcla suele ser de unas horas (entre 2 y 4 horas).

Los esmaltes de dos componentes son mucho más duros que los esmaltes de un componente dado al aditivo endurecedor. Esto les hace mucho más resistentes en condiciones de intemperie ya que soportan mejor las inclemencias del tiempo. A su vez resisten mejor los rayos UV y son más flexibles que los monocomponentes. Como consecuencia los bicomponentes son mucho más caros.

Es recomendable una previa aplicación en la pintura de un componente cuando se efectúa mantenimiento de acero, se aplicará primero una capa de minio. El minio son componentes químicos básicos como el silicato de sodio, que inhibe la corrosión, y el ácido etilendiamino tetraacético o EDTA, que es un agente secuestrante activo de iones metálicos, por la cantidad de electrones libres que tiene esta estructura y funciona como una pinza molecular para atrapar los iones metálicos, cuya función es la de proteger el acero [19].

3.2.2 Clasificación de la pintura según su resina

Existe diversidad de pinturas en el sector naval cuya finalidad es diferente según su componente principal o polímero base.

Hay, entre muchas, pinturas epoxis, pinturas de poliuretano, pinturas acrílicas, pinturas de poliéster, pinturas vinílicas, pinturas de caucho, pinturas de silicatos, pinturas de siliconas, etc.

Debido a la química de la resina base o polímero base, cada tipo de pintura ofrece unas características y cualidades propias las cuales pueden mejorarse mediante la adición de los aditivos, por ejemplo, las pinturas en base silicona son pinturas que repelen el agua o las pinturas en base silicatos que son altamente resistentes a la temperatura, por ello son resinas utilizadas en estructuras con riesgo alto de incendio[8], [19].



4 PINTURAS ANTIINCRUSTANTE EN UN BUQUE DE ACERO

A todas las embarcaciones que permanecen inmóviles en el agua, se les forman incrustaciones en los fondos, si no han sido previamente tratadas con un recubrimiento antiincrustante. Las incrustaciones se producen porque pequeños organismos marinos se fijan a la embarcación, y en pocas semanas limo, algas, túbulas, balanos, etc. se adhieren firmemente a los fondos.

La finalidad de los antiincrustantes es liberar sustancias que impidan que los pequeños organismos se adhieran a la embarcación. Las sustancias se liberan de tal forma que, en una capa de aproximadamente un milímetro de espesor alrededor de la embarcación, hay constantemente el suficiente material bioactivo que evita que los organismos se fijen y desarrollen.

Las pinturas antiincrustantes corrientes contienen activos biocidas solubles en el agua que son liberados lentamente para reducir el crecimiento de los microorganismos. Las patentes de este tipo están reguladas como pesticidas y la tendencia es para que la regulación sea cada vez más estricta ya que representan una amenaza al medio ambiente. Los puntos clave a valorar en estas patentes incluyen los efectos indeseados sobre otros organismos marinos, la acumulación en la cadena alimentaria y la seguridad durante la aplicación.

Mi Trabajo Fin de Grado se centra en el estudio de las pinturas anticorrosivas, pintura antiincrustante, principalmente en las de base estaño (Sn) por ser las más empleadas y las más dañinas y destructivas con el medio ambiente y los seres vivos que viven en el mar, pero también de las nuevas alternativas que han surgido a lo largo de los años tras darse cuenta del poder destructivo de las pinturas antiincrustantes de base estaño (Sn).



4.1 QUÉ SON Y PARA QUE SE EMPLEAN LAS PINTURAS

Existe un gran número de patentes *antifouling* en el mercado, todas ellas formuladas para adaptarse a distintos tipos de barco, usos, zona de navegación y presupuestos así que es importante informarnos de lo que necesitamos o aconsejarnos bien para no malgastar tiempo y dinero.

Las pinturas antiincrustantes, comúnmente llamadas *Antifouling* o patentes, son un producto que contiene biocidas y productos organoestánnicos para prevenir la adherencia y el crecimiento de organismos, microorganismos, flora y fauna marina en general. Se aplica sobre la obra viva de las embarcaciones para evitar dicha adherencia.

Los compuestos organoestánnicos suponen un peligro real para la fauna y la flora acuáticas debido a que son unas sustancias tóxicas que provocan la muerte de los elementos que se adhieren al casco e incluso provocan deformaciones en los moluscos (ver apartado 5) [26], [27].

Las incrustaciones se producen más rápidamente a la luz del sol, y por lo tanto serán más pronunciadas en la zona de salpicadura, la línea de flotación y en el timón. La suciedad y la polución en la superficie del agua pueden bloquear el material bioactivo en la pintura e impedir su liberación. Por tanto, se debería aplicar una capa de antiincrustante adicional en la línea de flotación y en el timón, pues estas áreas sufren una agresión más severa [20].

Elegir el *antifouling* correcto es muy importante. Se deben tomar en cuenta factores como el tipo de embarcación, la frecuencia de navegación, la velocidad media, el lugar donde está amarrado, el tipo de agua y las mareas.

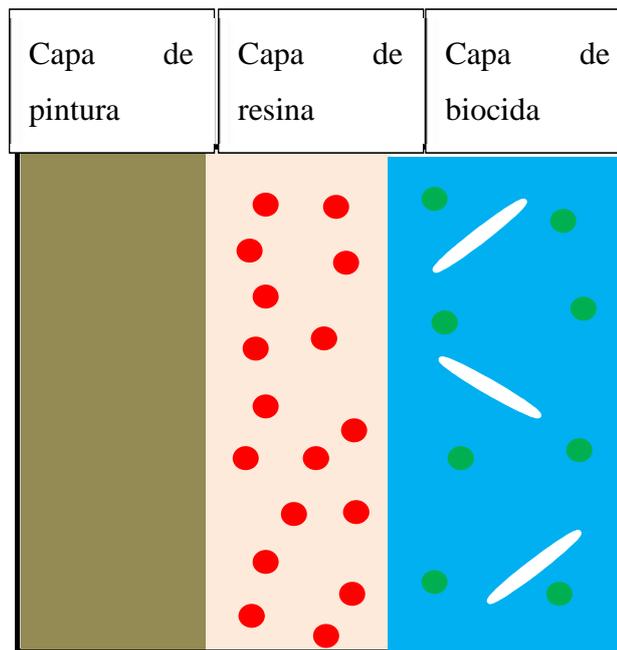
Hay una amplia gama de antiincrustante podrían clasificarse en tres grupos [2]:

-) Antiincrustante autopulimentables
-) Antiincrustante de matriz dura
-) Antiincrustante convencionales



4.1.1 Antiincrustante Autopulimentables

Son pinturas con tecnología moderna ya que están constituidos por resinas especiales que se disuelven paulatinamente en el agua a una velocidad auto controlada químicamente, es decir, se van desgastando con el roce del agua como observamos en la Figura 25.



*Figura 15 - Pintura antiincrustante autopulimentables, resina y biocidas se disuelven auto-programadamente
Fuente: (elaboración propia)*

Sus propiedades hidrodinámicas y su acabado extremadamente liso ayudan a evitar rozamientos y maximiza la velocidad que se puede obtener con la embarcación como se puede observar una muestra al microscopio en la Figura 25.

Con ellos tenemos la seguridad de que mientras haya pintura, habrá biocida y son de máxima eficacia, lo cual va unido naturalmente a un coste superior.



Por sus características, evita la acumulación de viejas capas, facilitando la limpieza al máximo y válidos para cualquier tipo de embarcación. Pueden permanecer hasta 3 meses a la intemperie antes de la botadura sin perder sus propiedades [20].

4.1.2 Antiincrustante de Matriz Dura

Estos antiincrustantes absorben el agua mientras que la parte soluble de la resina se va desintegrando, dejando una estructura insoluble por la que circula el agua y se van disolviendo las sustancias activas o biocidas que evita las incrustaciones. Con este tipo de pintura que se disuelve en el agua, pero sin cambios apreciables en la capa de pintura, nos resultará más difícil determinar si el biocida sigue o no siendo eficaz.

Suele aconsejarse para la aplicación en las zonas de mayor desgaste, en las que el autopulimentables se desgastaría demasiado pronto como puede ser la Hélice o Ejes de Cola.

Para el repintado de un antiincrustante de matriz dura es necesario lijar las viejas capas para eliminar la esponja rígida que de otra manera absorbería parte de la nueva capa, o bien, se puede sellar con una capa fina [20].

4.1.3 Antiincrustante Convencional

Estos *Antifouling* son algo así como una mezcla de los anteriores. En ellos, la pintura se va disolviendo, pero tienen el inconveniente de que sólo pueden estar expuestos a la intemperie durante una semana al contrario de los de matriz dura que son capaces de aguantar hasta 3 semanas sin el contacto del agua.

En relación a los colores, los colores clásicos son el rojo óxido (90%), marrón claro o rosa pálido. Siendo menos habituales los verdes, grises y también azules, negros y blancos; todas estas pinturas son totalmente mates.



El armador raramente elige el color del antiincrustante ya que al estar debajo del agua no tiene influencia estética, aunque, como en todo, existen casos atípicos como el de algunos patrones de pesca que evitan determinados colores porque dicen que ahuyentan la pesca [20].

4.2 COMPUESTOS ORGANOESTÁNNICOS EN LAS PINTURAS

Mi Trabajo Final de Grado se centra en las pinturas antiincrustantes de base estaño (Sn) por ser el tipo de pintura más empleado a pesar de ser conscientes del grave daño que provocan al medio ambiente marino y en especial a los seres invertebrados marinos puesto que son los que se ven más afectados por este tipo de compuesto y a pesar de ser conscientes del grave daño que se provoca con el empleo de estas pinturas antiincrustantes de base estaño (Sn) solo se han puesto limitaciones hasta hace realmente poco, 2008, no se había impuesto una prohibición y para poder estudiar alternativas hay que saber por qué son tan dañinas:

Son compuestos orgánicos que contienen al menos un enlace carbono-estaño como se puede observar en la Figura 26. El más conocido es, con mucho, el *tributilestaño* (TBT) que, como resultado de su uso generalizado en pinturas antiincrustantes para barcos, ha generado de forma generalizada, variaciones en el desarrollo sexual de diversas especies marinas (OMI) [25]. Sin embargo, hay otros compuestos organoestánnicos que son de uso común, en particular, monobutilestaño y dibutilestaño (MBT, DBT), octilestaño (MOT, DOT) y trifenilestaño (TPT).

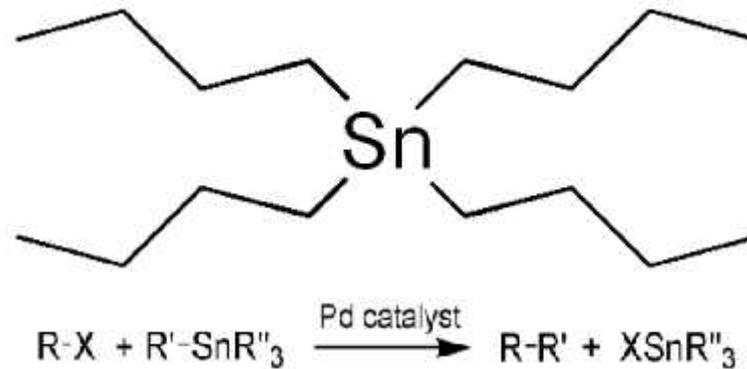


Figura 26 - Estructura de los elementos Organoestánicos
Fuente: <http://www.esacademic.com/dic.nsf/eswiki/1279963>

El uso global de pinturas antiincrustantes con TBT, ha provocado una contaminación a escala global. La persistencia relativa de compuestos de butilestaño junto a su afinidad por tejidos biológicos ha desencadenado la presencia generalizada en peces, focas, ballenas y delfines en las zonas marinas más importantes [21].

Se sabe que los compuestos organoestánicos son tóxicos a niveles relativamente bajos de exposición, no solo en los invertebrados marinos sino también en los mamíferos. En los invertebrados marinos, el TBT es normalmente más tóxico que el DBT, que a su vez es más tóxico que el MBT. Sin embargo, esto no es siempre así, ya que el DBT es más tóxico que el TBT para algunos sistemas enzimáticos. En peces, el DBT es frecuentemente un tóxico más potente que el TBT con el sistema inmunitario como diana biológica. (Tabla 7) [21], [22].

Las pinturas con este tipo de compuesto se empezaron a utilizarse en la década de los sesenta con unos compuestos químicos que contenían la sustancia tóxica el TBT (tributiltina) o TPT (trifeniltina), dos compuestos organoestánicos.

Hoy en día, y gracias al avance de la ciencia y de la responsabilidad medioambiental, ya no se pueden utilizar pinturas antiincrustantes con estos componentes TBT y TPT, debido a las normas de la Organización Marítima Internacional (OMI). Dicha norma, salió gracias al estudio de pinturas sobre el daño que hacía al medio marino y se fue minimizando el uso de esta pintura.



El TBT se usó durante muchos años como un agente antiincrustante en barcos. Su uso en pequeñas embarcaciones está prohibido en muchos países desde hace más de 10 años, a raíz del impacto devastador en población de especies marinas. Su uso está todavía permitido en embarcaciones mayores, aunque está sujeto a una eliminación progresiva [22].

Una prohibición del uso de ciertos compuestos químicos en los buques y redes puede ayudar a proteger el medio ambiente marino y la salud humana (Tabla 8) [22], [27]:

) **Propiedades físicas (relacionadas con el estaño)**

Fórmula química: Sn

Masa atómica: 118,710 g/mol.

Estado de oxidación: +4.

Densidad: 7,30 g/ml

Punto de ebullición: 2270° C

Punto de fusión: 231, 9° C

) **Fuentes de emisión y aplicaciones de los compuestos organoestánnicos.**

Las fuentes de emisión y aplicaciones de estas sustancias son muy diversas, en función del tipo de compuesto del que estemos hablando, así, por ejemplo:

- Óxido estañoso (SnO), se emplea en los procesos de fabricación de sales estañosas en galvanoplastia y en la manufactura de vidrio.
- Óxido estánnico (SnO₂), es un excelente componente de colorantes cerámicos rosas, amarillos y marrones, y de cuerpos refractarios y dieléctricos. También se emplea como agente pulidor del mármol y de piedras decorativas.
- Cloruro estánnico (SnCl₄), se utiliza en la preparación de compuestos químicos y para estabilizar perfumes y jabones de colores, y el fluoruro estañoso (SnF₂), es un aditivo muy habitual de pastas dentales.



) Efectos sobre la salud humana y el medio ambiente

Los efectos de las sustancias orgánicas de estaño pueden variar, dependiendo del tipo de compuesto y del organismo que esté expuesto a él. El estaño trietílico es la sustancia orgánica del estaño más peligrosa ya que se puede absorber a través de la respiración y la piel.

A los seres vivos a largo plazo les puede causar:

- Daños hepáticos.
- Disfunción del sistema inmunitario.
- Daños cromosómicos.

En cuanto a su afección al medio ambiente, son compuestos muy persistentes y poco biodegradables, pudiendo mantenerse en el medio durante largos periodos de tiempo.

Al dispersarse a través de los sistemas acuáticos, son absorbidos por partículas residuales, causando mucho daño en los ecosistemas acuáticos, ya que presentan una elevada toxicidad para los hongos, las algas y el fitoplancton, que es un eslabón muy importante, ya que proporciona oxígeno y alimento al resto de los organismos acuáticos.

) Umbrales de información pública establecido por el RD 508/2007 (kg/año).

Umbral de información pública a la atmósfera: -

Umbral de información pública al agua: 50 kg/año.

Umbral de información pública al suelo: 50 kg/año.



4.2.1 Tributilestaño y sus compuestos

) ¿Qué es?

El *tributilestaño* y sus diferentes compuestos son sustancias manufacturadas usadas como pesticidas y biocidas, en pinturas antiincrustantes aplicadas en cascos de buques, puertos, etc. y como conservantes de la madera. Algunos de los compuestos pueden ser tóxicos para el medio ambiente, especialmente para peces y moluscos (Tabla 8)[22], [27].

) **Propiedades físicas.**

Peso molecular o masa molecular: 596.07 kg/kg mol

Densidad: 1,170 – 20,000 kg/m³

Punto de inflamación: 1.6894 °C

Punto de fusión: 0.8322 °C

Punto de ebullición: 1.6274 °C

Presión de vapor: 0.001 Pa a 20 °C

Solubilidad: muy baja

Coeficiente de reparto octanol-agua: 3.19

Por lo general son líquidos incoloros o con un leve color amarillento que poseen un suave olor desagradable. Son poco solubles en agua, aunque pueden serlo en agua caliente.

Entre los distintos compuestos están: el óxido de tributilestaño, benzoato de tributilestaño, cloruro de tributilestaño, fluoruro de tributilestaño, linoleato de tributilestaño, metacrilato de tributilestaño, naftenato de tributilestaño [22], [27].



) Fuentes de emisión y aplicaciones del tributilestaño y sus compuestos.

La principal liberación al medio ambiente de estos compuestos es a partir de su uso como pinturas antiincrustantes al medio marino. En los procesos de fabricación, transporte y almacenamiento el riesgo es menor. Se desconocen fuentes naturales de emisión de estos compuestos.

Estos compuestos tienen distintas aplicaciones. Su uso más común es en pinturas antiincrustantes en cascos de buques, como biocida para prevenir incrustaciones en artefactos y equipos sumergidos en medios acuáticos costeros y marinos.

) Efectos sobre el medio ambiente.

El *tributilestaño* y sus compuestos son tóxicos en el medio marino, tanto para los peces como para otros organismos marinos, en los cuales tiende a acumularse.

) Riesgos y consejos de prudencia en su manipulación.

Según la Directiva 2004/76/CE de la Comisión, de 29 de abril de 2004, la clasificación de los compuestos del *tributilestaño* es la siguiente:

- o Frases de Riesgo

R21: Nocivo en contacto con la piel.

R25: Tóxico por ingestión.

R36/38: Irrita los ojos y la piel.

R48/23/25: Tóxico: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por inhalación e ingestión.

R50/53: Muy tóxico para organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos para el medio acuático.



o Consejos de prudencia.

S1/2: Consérvese bajo llave y manténgase fuera del alcance de los niños.

S35: Elimínense los residuos del producto y sus recipientes con todas las precauciones posibles.

S36/37/39: Úsense indumentaria y guantes adecuados y protección para los ojos/la cara.

S45: En caso de accidente o malestar, acúdase inmediatamente al médico (si es posible, muéstresele la etiqueta).

S60: Elimínese el producto y su recipiente como residuos peligrosos.

S61: Evítese su liberación al medio ambiente. Recábense instrucciones específicas de la ficha de datos de seguridad.

) Umbrales de información pública establecidos por el RD 508/2007 (kg/año).

Umbral de información pública a la atmósfera: -

Umbral de información pública al agua: 1 kg/año.

Umbral de información pública al suelo: 1 kg/año.

4.2.2 Estaño en forma inorgánica

Inocuo para la flora y fauna. La presencia de sustituyentes orgánicos le confiere de un carácter lipofílico del que deriva su toxicidad. Los efectos biológicos de estas sustancias dependen de la naturaleza y número de sustituyentes, y es independiente del contraión (X) que les acompañe. Así, la actividad biológica sigue el siguiente orden: $R_3SnX > R_2SnX_2 > RSnX_3$. Para los derivados trisustitutivos, la toxicidad depende de la longitud de la cadena hidrocarbonada, un incremento de la misma produce un descenso de la actividad biocida. Así los sustituyentes octilo son



inocuos para todos los organismos, mientras que los derivados tributilados y etilados los más tóxicos para todos los organismos, incluso para mamíferos [22], [27].

4.2.2.1 Tributilestaño (TBT)

Son conocidos diversos episodios de contaminación relacionados con su uso del TBT cuya composición se muestra en la Figura 27, ha llevado a la extinción de especies de gasterópodos en determinadas zonas costeras del Mar del Norte en Bélgica, y a la reducción de la población de ostras en la Bahía de Arcachon en Francia [22].

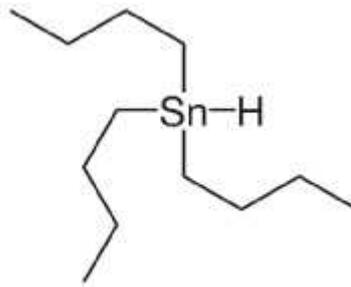


Figura 27 - Propiedades y composición del TBT
Fuente: (<http://www.esacademic.com/dic.nsf/eswiki/1279963>)

El efecto del TBT, cuya composición se observa en la Figura 27, sobre los organismos acuáticos tiene lugar incluso a muy bajo nivel de concentración, concentraciones de 1-2 ng/L producen un efecto nocivo crónico en aquellos organismos más sensibles, como algunas especies de algas, zooplancton, moluscos y larvas de algunos peces, e incluso niveles entre 0.04 y 16 µg/L son considerados letales para algunos organismos acuáticos. Además del TBT, sus productos de degradación DBT y MBT poseen también efectos adversos derivados de su mayor solubilidad en agua [22],[27].



Datos más significativos del TBT:

-) Fórmula: $(n-C_4H_9)_3 Sn-X$
-) Densidad líquido: $1.17 - 1.18 \text{ kg/m}^3$
-) Densidad gas: 11.2 kg/m^3
-) Coef. de Difusión: $110 - 55.000 \text{ ppm}$.

4.2.2.2 *Trifenilestaño (TPhT)*

Este compuesto presenta una elevada toxicidad en los primeros estadios de vida de determinados peces posee una concentración letal entre $0.15-3.9 \mu\text{g/L}$ para el 50% de la población de larvas de determinadas especies. Tanto el TPhT como el TBT son disruptores endocrinos capaces de producir transformaciones morfológicas en determinados organismos entre las que destacan las modificaciones en los órganos reproductores producidas en algunas especies de gasterópodos, engrosamiento de la concha e inhibición de la liberación de larvas en ostras, retrasos en el crecimiento de mejillón, cambios histológicos en larvas de peces, etc. [22],[27].

4.2.2.3 *Butilados y fenilados*

Los niveles de toxicidad de los derivados butilados y fenilados de estaño acumulados por ingestión presenta mayores niveles de concentración de estos compuestos derivados del estaño en las especies más próximas a la que aquellas que habitan mar adentro.

En cuanto a la distribución entre mamíferos acuáticos, el TBT es el compuesto predominante en la mayoría de los organismos que habitan en las profundidades. Este hecho sugiere una baja capacidad de descomposición del TBT para estas especies en



estos sistemas o hábitats, que se encuentra en mayores niveles de concentración debido a la baja temperatura y luz.

En cetáceos, los derivados butilados tienden a acumularse en el hígado, riñón, y en menor extensión, a pesar de su naturaleza lipofílica, en el tejido adiposo. Esta distribución es análoga a la del mercurio. En peces, también se encuentran niveles significativos en sangre. Los valores de concentración hallados siguen el siguiente orden [22], [27]:

TBT > DBT > MBT, aunque en hígado se encuentran mayores niveles de DBT y MBT debido a la actividad metabólica de este órgano.

A continuación, en la tabla 7 se muestra un resumen general de las fuentes empleadas [23] para realizar el apartado 4.1 del Trabajo Final de Grado:



Tabla 7 - Tabla resumen de las normativas más empleadas y usadas en el Trabajo Fin de Grado y en especial el apartado 4.1.

Autor	Título	Tema	Año	Referencia CE
Centro oceanográfico CEE 1091/1952	Contaminación marina y su prevención	Catálogo de organismos contaminantes y tecnología antiincrustante histórica	1952	1091
Fischer, E. C. CEE 347/1984	Tecnología para controlar la contaminación marina	Sistemas antiincrustantes probados y testados	1984	347
Wahl, M. CE 172/1989	Epibiosis marina .Enmascaramiento y antiincrustantes: aspectos básico	Revisión de los sistemas antiincrustantes biológicos	1989	172
Abarzua, D & Jakubowski, S. CE 128/1995	Investigación de biotecnología para prevenir incrustaciones. Biología y bioquímica.	Agentes biológicos para prevenir incrustaciones	1995	128
Clare, A. S. CE 105/1996	Antiincrustantes de origen natural. Estado y potencial de aplicación	Estructuras, químicas, fuentes y mecanismos de su eficacia	1996	105
Swain, G. CE 61/1999	Redefiniendo las capas antiincrustantes	Nuevos métodos	1999	61



<p>Champ, M. A. CE 311/2000</p>	<p>Revisión de las estrategias reguladoras de compuestos organoestánicos.</p>	<p>Centrado en compuestos organoestánicos y su prohibición en 2003</p>	<p>2000</p>	<p>311</p>
<p>Terlizzi, A. CE 69/2001</p>	<p>Impacto medioambiental de tecnología antiincrustante, estado del arte y perspectivas</p>	<p>Influencia del TBT en las pinturas antiincrustantes</p>	<p>2001</p>	<p>69</p>
<p>Lewis ,J. CE 573/2002</p>	<p>El casco transmisor de organismos marinos</p>	<p>Revisión del TBT y sus alternativas centrado en el problema de traslado de organismos marinos</p>	<p>2002</p>	<p>573</p>
<p>Omae, I. CE 165/2003</p>	<p>Aspectos generales de las pinturas sin estaño</p>	<p>Propiedades químicas, estructura y funciones de las pinturas sin estaño</p>	<p>2003</p>	<p>165</p>
<p>Yebra, D. M. CE 201/2004</p>	<p>Tecnología antiincrustante: Pasado, presente y futuro</p>	<p>Revisión de los sistemas antiincrustantes</p>	<p>2004</p>	<p>201</p>
<p>Railkin, A. I. CE 959/2004</p>	<p>Proceso de colonización y protección contra incrustaciones</p>	<p>Estudio de la actividad biológica marina y métodos de protección.</p>	<p>2004</p>	<p>959</p>

Fuente: (elaboración propia)



4.3 COMPUESTOS BASE COBRE EN LAS PINTURAS

El cobre ha sido utilizado desde hace siglos para prevenir las incrustaciones en los barcos. En sus orígenes las embarcaciones Fenicias (1200 A.C.)

En Inglaterra hacia 1708, Charles Perry propuso utilizar planchas de cobre sobre el casco de los buques para prevenir las incrustaciones, pero la Armada Británica rechazó la propuesta por el elevado precio del cobre y por grandes dificultades en el mantenimiento de las planchas de cobre.

Sin embargo, en 1761 la fragata de 36 cañones “HMS Alarm” fue el primer barco en tener su casco recubierto de cobre, la idea surgió debido a las terribles incrustaciones que trajo consigo cuando volvió de su viaje a las Indias. La ubicación estratégica de placas de cobre protegiendo el casco de las embarcaciones fue el método más empleado hasta la llegada de los barcos de acero y con ellos las pinturas antiincrustaciones.

Durante años se utilizaron pinturas con base de cobre, aceites y alquitrán [24], [27].

Las pinturas tradicionales que contenían óxido cuproso presentan una muy buena cualidad antiincrustaciones en el mar. Sin embargo, la liberación de metales pesados en el mar es una tendencia creciente que impulsa la búsqueda de nuevos compuestos menos contaminantes e igualmente efectivas.

El contenido de cobre en pinturas antiincrustantes de base cobre, emplean tiocianato cuproso sobre un núcleo central de distintos materiales inertes: carbonato de calcio, cuarzo micronizado, óxido férrico y óxido de cinc, son los más comunes. Las pinturas elaboradas con estos pigmentos resultaron efectivas conteniendo una cantidad de tóxico 35 veces menor que en las formulaciones convencionales de TBT. Por otro lado, se sintetizó un pigmento a base de tanato cúprico y se comprobó que presenta una actividad antiincrustante en el mar con una reducción del contenido de cobre del orden de 40 veces respecto de una pintura convencional a base de óxido cuproso. También se ha logrado una muy buena actividad antiincrustante en servicio utilizando dodecanoato de cobre como pigmento antiincrustante, en este caso la reducción del



contenido de cobre fue mayor, el proceso industrial para preparar estos pigmentos antiincrustantes implica una gran inversión [24], [27].

4.4 OTROS TIPOS DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

A continuación, una muestra de distintos tipos de bases de pinturas como observamos en la Tabla 8 [18], [20], [21], [23], [24], [25].



Tabla 8 - Sustitutos más comunes para el TBT (se incluye TBT como referencia) en las pinturas antiincrustantes[23]

Sistemas Antiincrustantes	Lixiviación	Vida útil	Ratio de descomposición	Precio	Problemas
TBT	Reacción química por hidrolisis de estaño	4 - 5 años	<3 µm/mes	\$ 680.000	Prohibido desde 2008
Co-Polímeros (sin estaño)	Reacción química por hidrolisis de Cobre, Zinc y silicatos	5 años	<1 µm/mes	\$ 1400000	Tiempo de Vida Útil similar al TBT pero con la necesidad de un mayor mantenimiento incrementando costes
Pinturas convencionales	10 µg/cm ² *día	12 - 18 meses	N/A	N/A	Recubrimiento duro para entornos de baja incrustación
Pinturas de cobre (CDP)	Disolución física	3 años	Erosión de la matriz por disolución del recubrimiento	\$ 1350000	Liberación del biocida irregular y poco constante durante la inactividad

Fuente: (elaboración propia)



La Tabla 8 hace referencia a los *antifouling* modernos, su componente activo es el óxido de cobre (CuO_2), de lejos el biocida más común. El óxido de cobre es más soluble en el agua que el cobre y es bastante efectivo contra las incrustaciones animales. Algunos productos tienen tiocianato de cobre (CuSCN), que permite obtener colores más brillantes, pero es menos eficaz contra el caracolillo si se usa solo.

En comparación con las aleaciones de bronce, las aleaciones de aluminio, zinc o cobre (Al-Zn-Cu) se caracterizan por una menor densidad. Las propiedades mejoradas de las aleaciones de Zn-Al pueden obtenerse por adición de cobre y silicio, para aumentar la resistencia a la corrosión de la aleación $\text{ZnAl}_{22}\text{Cu}_3$. La aleación no modificada que contiene 22% de masa de Al. y 3%. Cu (Zn - % variable).

Las aleaciones ensayadas se sometieron a las siguientes operaciones: remojo a la temperatura de 185°C durante 10 horas con enfriamiento en agua, remojo a la temperatura de 380°C durante 10 horas con enfriamiento en agua y remojo a la temperatura de 380°C durante 10 horas con posterior remojo a la temperatura de 170°C con enfriamiento en agua. Se realizaron exámenes potenciodinámicos y potencioestáticos en una solución de lluvia ácida con $\text{pH} = 3,5$.

A continuación, las pruebas fueron seguidas por el examen de la superficie de la muestra corroída. Los exámenes llevados a cabo mostraron una disminución en la resistencia a la corrosión después del tratamiento térmico a la temperatura de 380°C y un ligero aumento después del tratamiento térmico a la temperatura de 185°C , por lo que dependiendo del tratamiento superficial podría ser viable el uso de aleaciones de zinc (Zn) y aluminio (Al), en especial la aleación $\text{ZnAl}_{22}\text{Cu}_3$.

Algunos productos utilizan biocidas orgánicos para prevenir el limo, algo que el óxido de cobre no hace tan bien. Cuando el limo se empieza a incrustar, hospeda otros organismos que pueden llenar el casco. Los fabricantes se esfuerzan por dar con la proporción exacta de biocidas orgánicos utilizados en sus fórmulas ya que esto puede tener mucha influencia su eficacia [26], [27].



Su durabilidad dependerá del espesor de la capa aplicada; a lo que se unen otros factores que se relacionan directamente con el agua, como su riqueza, su temperatura y el nivel de polución como observamos en la Figura 28.

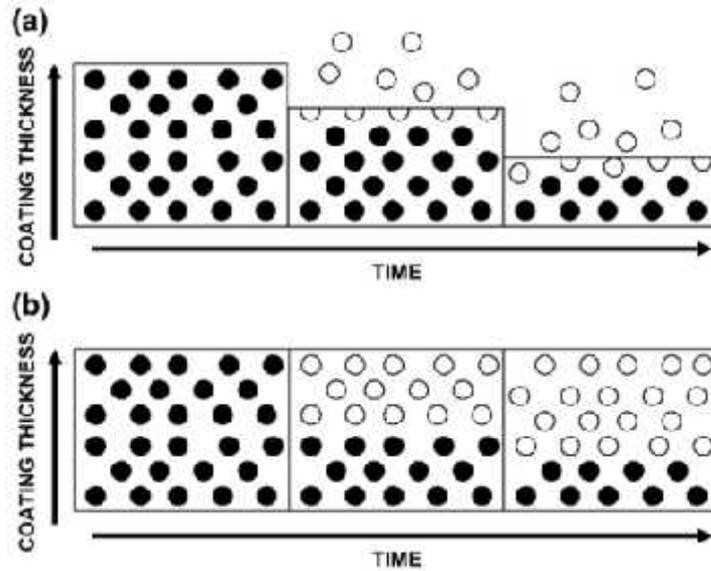


Figura 28 - Ejemplo de disolución de las pinturas

Fuente: (https://www.researchgate.net/publication/222682729_Modern_approaches_to_marine_antifouling_coatings)



5 NORMATIVA

Como parte de mi Trabajo Fin de Grado he realizado una búsqueda histórica sobre los compuestos organoestánicos que han sido prohibidos a lo largo de la historia por su contaminación del medio marino o por su riesgo sobre la salud humana como observamos en la Figura 29 [28].

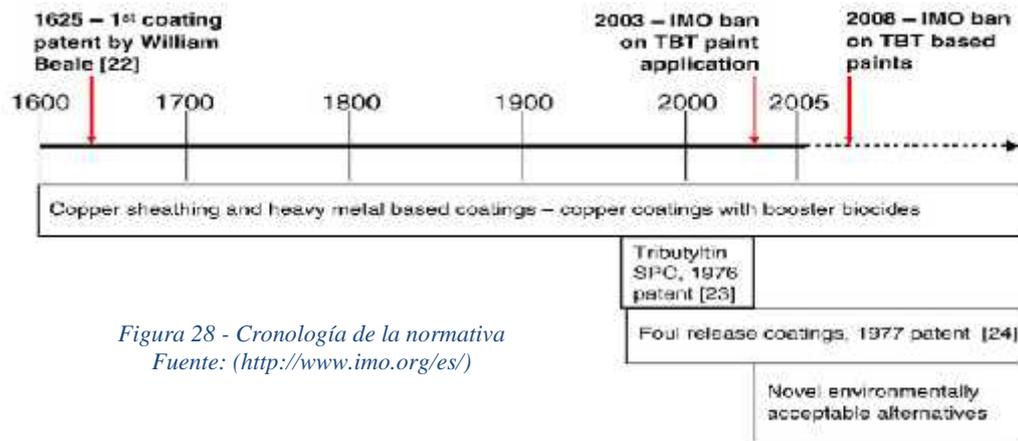


Figura 28 - Cronología de la normativa
Fuente: (<http://www.imo.org/es/>)

Hasta ahora como se observa en la Figura 29, los controles legislativos sobre los compuestos organoestánicos se han centrado especialmente en el TBT presente en pinturas antiincrustantes. A una serie de prohibiciones nacionales sobre su uso en embarcaciones pequeñas que empezaron en Francia y el Reino Unido, le siguió una prohibición a nivel europeo en embarcaciones de menos de 25 metros de eslora, en 1991 [28]. Recientemente, la Organización Marítima Internacional (OMI) ha acordado la retirada global progresiva de todas las aplicaciones de TBT (a partir de enero de 2003) y la presencia de TBT en barcos (a partir de 2008) bajo su Convenio sobre sistemas antiincrustantes dañinos. La primera de estas fechas límite ha sido traspuesta recientemente a la ley de la UE (UE 2002a).

En 1998, la Reunión Ministerial de OSPAR marco el objetivo de cese de los vertidos, emisiones y liberaciones de todas aquellas sustancias peligrosas para el medio ambiente marino para el año 2020 (el objetivo de cese en "una generación") e incluyó los compuestos organoestánicos en la lista prioritaria de sustancias químicas para su



eliminación a fin de alcanzar tal objetivo (OSPAR 1998). En un principio, la medida que adoptó OSPAR se centró en la consecución del Convenio de la OMI sobre Sistemas Antiincrustantes Dañinos (OSPAR 2000). En 2001, OSPAR empezó a considerar la posibilidad de tomar medidas considerando otros usos y otros compuestos organoestánicos, incluido el uso generalizado de los estabilizantes de butilestaño, aunque, hasta el momento, no se han propuesto más medidas como podemos observar en la Figura 29 y en la Tabla 9.

A continuación, se incluye una interpretación y resumen de la norma vigente actual [29]:

Acto

Reglamento (CE) nº 782/2003 [29] del Parlamento Europeo y del Consejo, de 14 de abril de 2003, relativo a la prohibición de los compuestos organoestánicos en los buques.

Síntesis

Una prohibición del uso de ciertos compuestos químicos en los buques y redes puede ayudar a proteger el medio ambiente marino y la salud humana.

¿Qué hace este reglamento?

El presente Reglamento incorpora las normas del Convenio de la Organización Marítima Internacional (OMI) sobre el control de los sistemas antiincrustantes (Convenio AFS) al Derecho de la Unión Europea (UE). Su objetivo es prohibir los compuestos organoestánicos en todos los buques que entren en un puerto de la UE a fin de reducir o eliminar los efectos nefastos de estos productos.

Puntos clave

¿Qué son los compuestos organoestánicos?

Los compuestos organoestánicos son sustancias químicas contenidas en las pinturas antiincrustantes utilizadas en los cascos de los buques y en las redes. Estos



revestimientos actúan como biocidas y sirven para impedir la adhesión de algas, moluscos y otros organismos que entorpezcan el avance rápido de las embarcaciones.

¿Cuáles son sus efectos?

Estos productos químicos son muy tóxicos a nivel endocrino para los organismos marinos (larvas, mejillones, ostras y peces), razón por la cual han sido prohibidos en muchos países de la UE.

El Reglamento se aplica a:

-) los buques que enarboleden pabellón de un país de la UE;
-) los buques que, sin enarbolar pabellón de un país de la UE, operen bajo la autoridad de un país de la UE;
-) los buques que entren en un puerto de un país de la UE, pero no estén incluidos en los dos puntos anteriores.
-) El Reglamento no se aplica a los buques de guerra, ni a unidades navales auxiliares u otros buques propiedad de un Estado, forme parte de la UE o no, que presten servicios gubernamentales.

El Reglamento impone las siguientes restricciones:

-) A partir del 1 de julio de 2003, no se aplicarán compuestos organoestánicos que actúen como biocidas en antiincrustantes en buques que enarboleden pabellón de un país de la UE;
-) a partir del 1 de enero de 2008, ningún buque que entre en un puerto de un país de la UE podrá llevar un revestimiento de compuestos organoestánicos que actúan como biocidas o llevarán una segunda capa que forme una barrera contra la lixiviación de estos compuestos presentes en los sistemas antiincrustantes no autorizados.

Reconocimiento y certificación

El Reglamento introduce un régimen de reconocimiento y certificación aplicable a los buques que enarboleden pabellón de un país de la UE. Se dispone que:



-) los buques de arqueo bruto igual o superior a 400 ton. se someterán a reconocimientos y prescripciones de certificación, independientemente del carácter del viaje;
-) los buques de eslora igual o superior a 24 metros y de arqueo bruto inferior a 400 ton. deberán llevar simplemente una declaración de conformidad con el Reglamento o con el Convenio AFS;
-) tratándose de buques de menos de 24 metros de eslora, fundamentalmente embarcaciones recreativas o de pesca, no se ha previsto ningún reconocimiento ni certificación.

El Reglamento (CE) nº536/2008 de la Comisión, que modifica el Reglamento original 76/769/CEE, establece cómo deben cumplir las restricciones los buques que enarboles pabellón de un país de fuera de la UE. Se dispone que:

-) los buques que enarboles pabellón de un Estado que es parte del Convenio AFS demuestren su conformidad mediante un certificado internacional de sistemas antiincrustantes;
-) los buques que enarboles pabellón de un Estado que no es parte del Convenio AFS posean una declaración de conformidad expedida por el Estado de pabellón de conformidad con el Convenio AFS y con el Comité para la protección del medio ambiente marino (CPMM) de la OMI.



Tabla 9 - Normativa vigente empleada en la elaboración del apartado 4.3

Acto	Entrada en Vigor	Diario Oficial UE
Reglamento (CE) nº: 782/2003	10/05/2003	DO L 115 de 9.5.2003, pp 1-11
Actos modificados		
Reglamento (CE) nº: 536/2008	04/07/2008	DO L 156 de 25.6.2008, pp. 10-11
Reglamento (CE) nº: 219/2009	20/04/2009	DO L 87 de 31.3.2009, pp. 109-154

Fuente: (elaboración propia)

A continuación, en la Tabla 10, se muestra un histórico de las prohibiciones sobre compuestos organoestánicos en España, incluyendo el último y en vigor, también es la bibliografía empleada y anexionada junto un pequeño resumen sobre lo que dice o decía la norma [23], [28], [29].



Tabla 10 - Normativa histórica, vigente y actualizada española empleada

Título	Asunto	URL	Fecha
Reglamento CE 536/2008	Cumplimiento y modificación de artículo 6 apartado 3 y artículo 7 del Reglamento CE 782/2003 relativo a la prohibición de compuestos organoestánicos en buques	http://www.boe.es/aeboe/consultas/basesdatos/doc.php?coleccion=iberlex&id=2008/81081	13 de Junio del 2008
Reglamento CE 93/2007	Modifica el Reglamento 2099/2002 creación de un Comité de Seguridad Marítima y Prevención de la Contaminación (COSS)	http://www.boe.es/g/es/basesdatos/doc.php?coleccion=iberlex&id=2007/80049	30 de Enero del 2007
Reglamento CE 1891/2006	Financiación actuaciones de la Agencia Europea de Seguridad Marítima en la lucha contra la contaminación y modificación Reglamento CE 1406/2002	http://www.boe.es/g/es/basesdatos/doc.php?coleccion=iberlex&id=2006/82746	18 de Diciembre de 2006
Reglamento CE 782/2003	Prohibición de compuestos organoestánicos en buques	http://www.boe.es/g/es/basesdatos/doc.php?coleccion=iberlex&id=2003/80672	14 de Abril de 2003
Reglamento CE 2099/2002	Creación del Comité de Seguridad Marítima y Prevención de la Contaminación (COSS) y se modifican los reglamentos relativos a la seguridad marítima y prevención de la contaminación	http://www.boe.es/g/es/basesdatos/doc.php?coleccion=iberlex&id=2002/82128	5 de Noviembre de 2002



	Aplicación de enmiendas al Convenio		
Reglamento CEE 2158/1993	Internacional para la Seguridad de la Vida Humana en el Mar y el Convenio Internacional para la Prevención de la Contaminación de 1973 y aplicar el Reglamento CEE 613/1991	http://www.boe.es/g/es/basesdatos/doc.php?coleccion=iberlex&id=1993/81300	28 de Julio de 1993
Reglamento CEE 3908/1991	(NORSPA) Acción comunitaria para proteger el medio ambiente en aguas costeras de: Mar de Irlanda, Mar del Norte, Canal de la Mancha, Mar del Báltico y parte nordeste del Océano Atlántico	http://www.boe.es/g/es/basesdatos/doc.php?coleccion=iberlex&id=1991/82040	19 de Diciembre de 1991

Fuente: (elaboración propia)

También se adjunta el certificado, como se puede observar en la Figura 30, que es necesario para poder navegar por aguas que estén sujetas a cualquier Reglamento o Normativa referente a estos compuestos y en especial a las pinturas antiincrustantes



ESPAÑA
Spain



Ministerio de Fomento
Dirección General de la Marina Mercante

CERTIFICADO INTERNACIONAL RELATIVO AL SISTEMA ANTIINCRUSTANTE
INTERNATIONAL ANTI-FOULING SYSTEM CERTIFICATE

(El presente certificado llevará como suplemento un registro de sistemas antiincrustantes)
(This certificate shall be supplemented by a record of anti-fouling systems)

Expedido en virtud del [Convenio internacional sobre el control de los sistemas antiincrustantes perjudiciales en los buques y del] ¹ Reglamento (CE) n° 782/2003 del Parlamento Europeo y del Consejo de 14 de abril de 2003 relativo a la prohibición de los compuestos organoestánicos en los buques

Issued under the provisions of [the International Convention on the control of harmful anti-fouling systems on ships and] ⁽¹⁾ Regulation (EC) No 782/2003 of the European Parliament and of the Council of 14 April 2003 on the prohibition of organotin compounds on ships

con la autoridad conferida por el Gobierno de ESPAÑA por
under the authority of the Government of SPAIN by

DIRECCIÓN GENERAL DE LA MARINA MERCANTE

Cuando se haya expedido un certificado previamente el presente certificado sustituye al certificado de fecha.
When a certificate has been previously issued, this certificate replaces the certificate dated

Datos relativos al buque:
Particulars of ship:

Nombre del buque <i>Name of ship</i>	Distintivo <i>Distinctive letters</i>	Puerto de matrícula <i>Port of registry</i>	Arqueo bruto <i>Gross tonnage</i>	Número IMO <i>IMO Number</i>

En este buque no se ha aplicado un sistema antiincrustante sujeto a medidas de control en virtud de lo dispuesto en el [anexo 1 del Convenio y en el] (1) Reglamento (CE) n° 782/2003 ni durante la fase de construcción ni posteriormente.

An anti-fouling system controlled under [Annex 1 to the Convention and] ⁽¹⁾ Regulation (EC) No 782/2003 has not been applied during or after construction of this ship

En este buque se ha aplicado un sistema antiincrustante sujeto a medidas de control en virtud de lo dispuesto en el [anexo 1 del Convenio y en el] (1) Reglamento (CE) n° 782/2003, pero dicho sistema fue retirado por el .

An anti-fouling system controlled under [Annex 1 to the Convention and] ⁽¹⁾ Regulation (EC) No 782/2003 has been applied on this ship previously, but has been removed by (insert name of the facility) on (date)

En este buque se ha aplicado un sistema antiincrustante sujeto a medidas de control en virtud de lo dispuesto en el [anexo 1 del Convenio y en el] (1) Reglamento (CE) n° 782/2003, pero dicho sistema ha sido recubierto con un revestimiento aislante aplicado por el

An anti-fouling system controlled under [Annex 1 to the Convention and] ⁽¹⁾ Regulation (EC) No 782/2003 has been applied on this ship previously, but has been covered with a sealer coat applied by (insert name of the facility) on (date)

¹ Podrá suprimirse para buques no sujetos a los reconocimientos y prescripciones de certificación previstos en la Regla 1 del Anexo 4 del Convenio AFS.

May be deleted for ships that are not submitted to the surveys and certification requirements of regulation 1 of Annex 4 to the AFS-Convention.

Figura 30 - Pág., 1 del Certificado Internacional de conformidad para la utilización de Pinturas Antiincrustante
Fuente: (https://www.fomento.gob.es/MFOM/LANG_CASTELLANO/DIRECCIONES_GENERALES/MARINA_MERCANTE/)



6 PROCESOS DE PINTADO DEL BUQUE

El proceso de pintura contiene el pretratamiento general de la superficie a pintar y los esquemas de pintura aplicados al buque. El esquema de pintura está compuesto por los tratamientos concretos para un área determinada del buque.

El proceso de pintura firmado por el armador y el astillero para la construcción y suministro de un buque de acero; dentro del apartado “Especificaciones Técnicas”, debe incluir la descripción de un “Sistema de lucha anticorrosión” que, a su vez, contemplará medidas encaminadas a conseguir los objetivos de reducción de niveles de corrosión, ralentización en la reposición de materiales, alargamiento de la vida útil del buque, mantenimiento de las condiciones operativas y de seguridad y, por último, reducción de los costes de mantenimiento, pero además debemos añadir las fases del que éste se compone.

La materialización de un sistema de protección contra la corrosión y los diferentes esquemas de pintado que lo conforman deben contemplarse en todos los buques existentes y los de nueva construcción.

El proceso de materialización consta de las siguientes fases para garantizar la calidad del sistema [30];

-) Preparación de superficies en la construcción de módulos, ensamblaje, varada y/o mantenimiento.
-) Pretratamiento de superficies metálicas.
-) Aplicación del resto del esquema según la tabla de datos.
-) Control de ejecución en cada fase.
-) Pruebas finales de verificación de cumplimiento.



6.1 LA PINTURA

La aplicación de la pintura muchos factores que influyen, como hemos visto a lo largo del Trabajo Fin de Grado, tienen que ver principalmente con el tipo de pintura. En el ámbito de aplicación en la estructura de acero de un buque, la metodología será igual en casi todos los casos.

La elección de producto suele hacerse en base a la funcionalidad, naturaleza, color, brillo, monocomponente, bicomponente, resistencia a la abrasión, forma de aplicación, etc.

Es importante la selección de la pintura para su óptima aplicación. Para ello antes de usar cualquier tipo de pintura deberíamos leer la ficha técnica de aplicación en la que se nos mostrará información como protección de partes no pintables, mezclado y disolución, homogeneización, filtrado, personal auxiliar y medios de sujeción o anclaje del operario aplicador, método de aplicación (brocha, rodillo, pistola con o sin aire) y secado- curado [30].

6.2 SEGURIDAD

Antes de comenzar, debemos saber de qué material disponemos en el barco en cuanto a seguridad se refiere. Es muy importante saber tratar la pintura, con el equipamiento adecuado con el fin de evitar lesiones o intoxicaciones, como figura en la ficha de seguridad, donde se expone los peligros que acarrea el contacto por cualquier vía de la pintura y que hacer en cada caso.

A su vez, en dicha ficha, se expone las medidas a tomar en caso de vertido accidental, así como las precauciones para una manipulación y almacenamiento correcto y seguro de la pintura.



En el barco nos encontraremos los denominados EPI's (Equipos de Protección Individual), que son aquellos útiles de trabajo destinados a formar parte del equipo del operario con la finalidad de garantizar su protección frente a cualquier riesgo para su integridad física que puedan aparecer en el desarrollo de su actividad conforme al Real Decreto 773/1997 relativo al uso de los equipos de protección individual tales como arnés anticaída de doble anclaje, casco, guantes de seguridad, botas, mascarilla, etc. [30].

6.3 PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE

La primera fase es el tratamiento de superficies, siendo un factor primordial previo a las operaciones de pintado.

A continuación, en la Tabla 11, un breve cuadro resumiendo los principales tipos de óxido que nos podemos encontrar en la superficie del barco a la hora de realizar nuestras labores de mantenimiento:



Tabla 11 - Etapas de evolución del óxido

	<p>Superficie de acero cubierto por un capa de óxido</p>
	<p>Superficie de acero que la capa de óxido ha comenzado a descomponerse y se a desprenderse (estado tras 2 ó 3 meses en servicio)</p>
	<p>Superficie de acero que la capa de óxido se ha desprendido completamente pero no presenta corrosión por picadura a simple vista (estado tras 1 año en servicio)</p>
	<p>Superficie de acero que la capa de óxido se ha desprendido completamente y se puede apreciar corrosión por picadura a simple vista (estado tras 3 año en servicio)</p>

Fuente: (elaboración propia)

Una deficiente preparación superficial como se observa en la Tabla 11, seguida de un buen proceso de pintura normalmente acarrea peores resultados que el empleo de productos de baja calidad sobre una superficie bien preparada. La naturaleza del material, su estado superficial, la existencia de óxido o capas de pintura viejas, su tamaño y el costo de la operación, determinarán el procedimiento de preparación a seguir, entre los que destacan los siguientes puntos a seguir [30], [31].



6.3.1 Desengrase

La presencia de grasas y aceites es común en los materiales estructurales y debe ser eliminada por completo antes de comenzar las operaciones de pintado.

Los procedimientos más usuales son la limpieza con desengrasantes al disolvente o incluso acuosos.

La limpieza con disolvente puede realizarse mediante trapos empapados, es el método más habitual. También se puede realizar esta limpieza por pulverización, aspersion e incluso inmersión en vapor. El disolvente utilizado deberá poseer un buen poder repelente de grasas, ser suficientemente volátil y de baja toxicidad. Los trapos con los que se realiza la operación deben renovarse a menudo para evitar el engrasado, rociando finalmente con disolvente limpio [31].

6.3.2 Limpieza Manual y Mecánica

Procedimiento de preparación de superficies mediante el cepillado, rascado, picado o lijado del metal para eliminar el óxido, cascarilla de laminación poco adherida o pinturas viejas.

Método lento y laborioso con el que no se eliminan totalmente las incrustaciones, se emplea por dificultades de acceso, configuración o costes.

Los cepillos utilizados son de alambre o púas de acero, esta limpieza se hará limpiando la superficie con picareta y cepillo de alambre de acero, a ser posible con radial para su óptima aplicación [29].

Debemos exponer que existen grados de preparación por rascado y cepillado normalizados para la preparación superficial primarias UNE EN ISO 12944/4:

-) Chorroado ligero. (St 2) Se eliminan la cascarilla de laminación, la herrumbre y los recubrimientos de pintura y la materia extraña débilmente adheridos.



-) Chorroado cuidadoso. (St 3) Se eliminan la cascarilla de laminación, la herrumbre y los recubrimientos de pintura y la materia extraña. Cualquier contaminación residual debe estar fuertemente adherida. La superficie debe de quedar de color grisáceo.

6.3.3 Limpieza mecánica o chorroado

La superficie es bombardeada por pequeñas partículas de materiales abrasivos lanzadas a gran velocidad por medio de aire comprimido a través de una manguera flexible dotada de la boquilla. El material abrasivo puede ser granalla de acero, abrasivos sintéticos, etc.

Es el procedimiento más eficaz de limpieza puesto que se elimina la herrumbre, cascarilla, restos de soldadura, aceites, etc., consiguiendo al mismo tiempo una rugosidad que favorece la adherencia de las capas de pintura.

El metal sometido a esta operación presenta una superficie muy activa y se oxida fácilmente por la humedad ambiental o contaminantes atmosféricos, por lo cual deberá recubrirse inmediatamente con pintura [31].

Las especificaciones SIS-055900 y de la norma UNE EN ISO 12944/4 describen los diferentes grados de preparación obtenibles por chorroado:

-) Chorroado muy cuidadoso. (Sa 2) Se eliminan la cascarilla de laminación, la herrumbre y los recubrimientos de pintura y la materia extraña. Cualquier muestra de contaminación se presenta como manchas con forma de pequeños círculos o franjas. La superficie debe de quedar a metal casi blanco.
-) Chorroado exigente. (Sa 3) Se eliminan la cascarilla de laminación, la herrumbre y los recubrimientos de pintura y la materia extraña. La superficie debe de quedar a metal blanco uniforme.



6.4 APLICACIÓN DE LA PINTURA

Una vez vista la ficha técnica de aplicación y seguridad de la pintura a aplicar y tener todos los medios de seguridad y aplicación preparados como hemos visto en los apartados anteriores, prepararemos la pintura.

La aplicación de pintura se puede realizar de las siguientes maneras, pero con distintos acabados superficiales Tabla 12 [31]:

) Brocha:

Es apropiada para que la pintura penetre bien en el sustrato, y con una utilización correcta se puede obtener un perfecto acabado. Es importante utilizar una brocha del tamaño adecuado habiendo de diversos tamaños para trazos más finos o gruesos.

Cuando utilicemos una brocha debe mantenerse en un ángulo de 45° al sustrato para minimizar marcas.

) Rodillo:

Se puede trabajar rápidamente, pero algunos rodillos (lana, hilo) pueden causar el efecto “piel de naranja” que dejan rugosidad en la superficie a causa de que los pelos del rodillo, sobre todo si es nuevo. Para evitar esto, se recomienda sumergirlos en agua caliente antes de usarlo.

Decir que no todos los rodillos aceptan bien las pinturas y los disolventes y para un acabado más estético se obtiene por medio de un rodillo de pelo corto, de espuma y aplicando cada capa cruzada con la anterior. A menudo se aplican las capas de pintura con un rodillo y luego se emplea una brocha ejerciendo poca presión para alisar el acabado dando excelentes resultados.

Las ventajas del uso de una brocha o un rodillo es que no tendrá que proteger otras zonas del barco contra la pintura pulverizada. Además, para zonas pequeñas, no se justifican las pérdidas que se producen con aplicaciones a pistola.



) Pistola o Airless:

La aplicación a pistola puede proporcionar un acabado perfecto con una gran rapidez comparado con el rodillo y/o la brocha, pero requiere habilidad y práctica, protección eficaz contra los disolventes, y protección adecuada de las superficies que no deben ser pintadas a pistola.

Se deben seguir unas medidas adicionales si la aplicación se va a dar con pistola por la emisión de partículas. Cuanto más largo sea el tiempo de aplicación, mayores los riesgos de contacto con vapores producidos por los disolventes y/o las pinturas y con esto, los filtros usados en un equipo de protección respiratorio, los guantes y monos de trabajo, permitirán eventualmente trabajar junto con los vapores de las pinturas y los disolventes [30], [31].

A continuación, en la Tabla 12 podemos observar un cuadro-resumen de lo mencionado anteriormente en el apartado 5.4 [31].



Tabla 12 - Resumen métodos de aplicación de la pintura antiincrustante

Método de aplicación	Imprimación	Capa Intermedia	Capa de Acabado	Pintura de Gran Viscosidad
<i>Espátula</i>	NO	NO	NO	SI
<i>Brocha</i>	SI	SI	SI	NO
<i>Rodillo</i>	NO	SI	SI	NO
<i>Pistola atomizadora por aire</i>	NO	SI	SI	NO
<i>Pistola Airless (sin aire)</i>	NO	SI	SI	NO
<i>Pistola en caliente</i>	NO	SI	SI	SI
<i>Pistola de alta presión</i>	NO	NO	NO	SI

Fuente: (elaboración propia)



6.5 CONTROL DE LA APLICACIÓN DE LA PINTURA

Tras la aplicación de la pintura, existen diversas maneras para saber si su aplicación ha sido óptima. El control de calidad de las pinturas se realiza a través de la supervisión del trabajo, con el objetivo de conseguir un trabajo de campo de calidad.

6.5.1 Carta RAL

La carta de colores RAL es una guía de colores con una numeración de cuatro dígitos, que es utilizada en diversas ramas de trabajo como puede ser la distribución de pinturas o la fabricación de éstas Figura 31 [30], [31].



Figura 31 - Carta de colores RAL

Fuente: (http://montopinturas.com/carta_colores/ver/10/ral.html/)



6.5.2 Medidor de Espesor

Los medidores de espesores determinan el espesor de las capas de pintura húmeda como se observa el instrumento de medición en la Figura 32.



Figura 32 - Medidor de espesor de capa seca

Fuente: (<http://www.pce-iberica.es/medidor-detalles-tecnicos/>)

Los principios de medición son el de la inducción magnética o el de la corriente parásita. Los medidores de espesores de capas y de pintura pueden emplearse en superficies de todo tipo de materiales metálicos como se observa en la Figura 31.

Hay que diferenciar los electrónicos para pintura de capa seca como el que observaremos en Figura 31 y los manuales para pintura de capa húmeda como el que observaremos en la Figura 32 [30], [31].

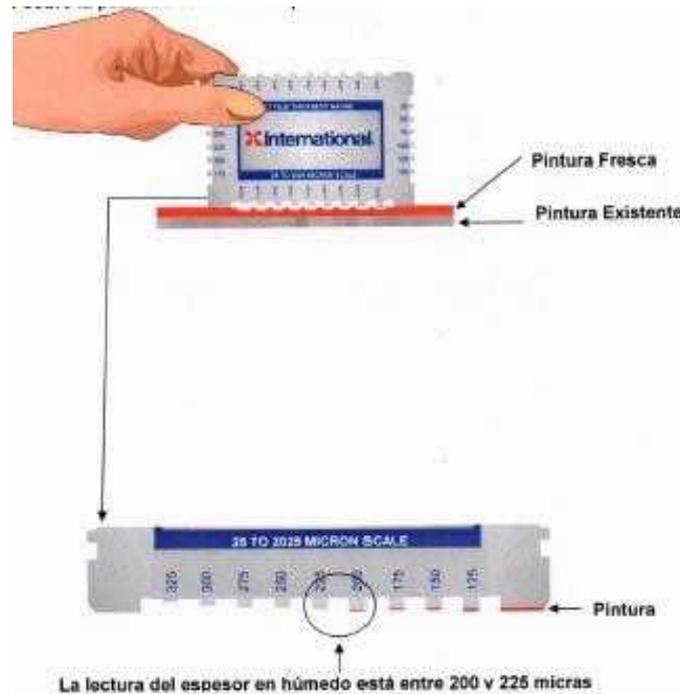


Figura 32 - Medidor de espesor de capa líquida

Fuente: (<http://tpmequijos.com/Medidor-de-espesores-humedo.html>)

También encontraremos medidores simples como la Figura 32, que solemos tener en el barco como peines de dientes de referencia, los extremos del peine definen una línea base a lo largo del cual se encuentra los dientes interiores para mostrar una serie graduada de aberturas. Cada diente está marcado con el valor asignado de la distancia existente hasta la línea base.

Normalmente en los medidores de espesor de capa líquida que se encuentran en el mercado o a bordo de un barco poseen unos dientes ranurados, como se observa en la Figura 32, con una gran variedad en el tamaño de los dientes que van desde el espesor máximo que se puede medir es 2000 μm y el incremento más pequeño es 5 μm .

El procedimiento es sencillo; hay que comprobar primero que los dientes estén limpios, no estén dañados o desgastados para evitar un fallo de medición. Se coloca sobre la superficie plana a medir y se espera un poco para que se marque bien en el peine. Y finalmente se toma la medición de la zona impregnada en el peine y se valora su acabado. Por lógica, nunca debemos esperar a que la masa se seque [30], [31].



7 CONCLUSIONES

A lo largo del Trabajo Final de Grado se ha expuesto el motivo principal de porqué se debe aplicar la pintura antiincrustante en buques metálicos, en especial los buques con casco de acero, y cuál sería el proceso conveniente a seguir según el estado en el que se encuentra el buque, así como los diferentes tipos de pinturas existentes que se pueden aplicar según el mar por el que naveguen, etc. Puesto que la corrosión ha causado fallos catastróficos dando lugar a la pérdida de vidas humanas, pérdidas financieras y serios daños al medio ambiente, el conocimiento, la buena selección de un sistema de protección anticorrosivo, una planificación apropiada y las buenas prácticas de pintado pueden evitar que estos problemas de corrosión aparezcan o, incluso, se reproduzcan.

Las principales conclusiones del Trabajo Fin de Grado se exponen a continuación:

1. La mayoría de buques de la flota mercante mundial están contruidos de aceros y operan en un medio corrosivo como es el agua del mar. Esto provoca corrosión con distintas cinéticas, pues el agua de mar es el electrolito corrosivo por excelencia en la naturaleza. Esto se debe al alto contenido de elementos disueltos en el agua de mar, que la convierten en un electrolito perfecto para la pila de corrosión.
2. En este punto, nos damos cuenta de que el medio dónde se desarrolla la actividad de los buques mercantes, es el mar, altamente corrosiva y destructivos para la estructura del buque, sobre todo en la obra viva, carena o casco del buque, que puede provocar nefastas consecuencias, tales como pérdida de velocidad por acumulación de microorganismos y la degradación de los materiales con todas las consecuencias de estabilidad y seguridad que esto conlleva.
3. Para combatir todos los tipos de corrosión la tecnología ha creado sistemas como las instalaciones de corrientes impresas que, junto a las pinturas antiincrustantes, como hemos visto en el desarrollo del Trabajo Final de Grado



anteriormente explicado, hacen que la corrosión aparezca en un período de tiempo mucho más largo, lo que confiere al buque beneficios directos como la prolongación de su vida útil, y, sobre todo, un ahorro notorio en combustible y poder navegar a una mayor velocidad y sin riesgos ni para las personas, ni para la carga ni para el medio ambiente.

4. Las pinturas antiincrustantes pueden ser muy destructivas con el medio ambiente, principalmente para medio marino en especial las pinturas con base de estaño (Sn) y principalmente el compuesto *tributilestaño* (TBT), provocando la desaparición de numerosas especies de invertebrados así como de seres vegetales, por lo que la concienciación en el empleo o la investigación de nuevas pinturas que no sean contaminantes es vital y una prioridad en la actualidad, como las pinturas con base de Cobre (Cu), que también perjudiciales, no son la solución. Por lo que debe seguirse investigando hasta encontrar una alternativa que no sea en absoluto perjudicial para el medio ambiente ni para los seres vivos.
5. La gran importancia que tiene la pintura en los buques y su concienciación en su selección, así como en el protocolo de pintado y la preparación superficial del sustrato, es fundamental para alargar la vida útil del barco y tener sorpresas inesperadas. No olvidemos que los buques es el principal medio de transporte de mercancías a nivel mundial, y debe ser eficiente y eficaz y debe llevar una garantía de contar con sistemas anticorrosivos no tóxicos.
6. También hay que destacar la gran importancia que todos los que nos dediquemos a este mundo, debemos conocer perfectamente el porqué de la importancia de la pintura en nuestro barco y qué pintura debemos aplicar, así como el cómo, siendo nuestra responsabilidad que el buque esté en un estado de navegabilidad y seguridad óptimo, así como de preservar el medio en el que discurre nuestra labor como se ha mencionado anteriormente hay que promover el estudio de nuevas bases para las pinturas como el Cobre (Cu) o el Timol y prohibir el empleo de bases de estaño (Sn) por su toxicidad..



8 BIBLIOGRAFÍA

- [1] BERMEJO, P. “Tratamiento anticorrosivo del acero en ambientes marinos mediante pinturas”, ETSNM de A Coruña. 2008.
- [2] BILURBINA, L.; LIESA, F.; IRIBARREN, J.I. “Corrosión y protección”. Ediciones UPC, 2003. p. 23-28. Barcelona. ISBN: B-40124-2003. URL: <http://books.google.es/books?id=ES8rx5womEMC&pg=PA52#v=onepage&q&f=23>
- [3] Fondear, S.L., Artículo: “La corrosión”, 2017. URL: http://www.fondear.org/infonautic/Barco/Diseno_Construccion/Corrosion_Maldita/Corrosion_maldita.htm
- [4] GARCÍA, R.E. “Corrosión de metales, un proceso espontáneo”. 2017. URL: <http://prepa8.unam.mx/academia/colegios/quimica/infocab/unidad124.html>
- [5] PIAZZO, A. “Efecto de la temperatura sobre la corrosión en materiales metálicos”. Noviembre 2012. Documento en línea. URL: <http://prezi.com/orqi8caecnye/efecto-de-la-temperatura-sobre-la-corrosion-en-materiales-metalicos/>
- [6] CHICO, B., OTERO, E., MARIACA, L. y MORCILLO, M. “La corrosión en atmósferas marinas. Efecto de la distancia a la costa”. 2017. <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es>. P 71-74
- [7] A.I. RAILKIN, “Marine Biofouling Colonization Processes and Defenses, CRC Press LLC, 2004. p 320
- [8] H. GARCIA, M.V. BIEZMA, J. CUADRADO and M. ZUBIZARRETA. “Dual-steel Portal Frame Design to Withstand a Fire Exposure of 45 Minutes”. 2016. International journal of STEEL STRUCTURES. Vol 16(3), p 1-13.
- [9] RODRIGUEZ, C., BIEZMA, M.V. “Detección de la corrosión por picadura en aceros inoxidables”. 2004. Revista de Metalurgia. Vol: 50(1). URL:



<http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/view/Article/1310/1329>

- [10] AGUDO SAIZ, D. “La importancia del diseño en la corrosión de los metales...”. E.T.S. de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación. 2017. p. 245.
- [11] SÁNCHEZ, N. “La corrosión en los buques y cómo combatirla”. 2010. Técnicos en Construcción Naval. Zeniti.
- [12] CORTÉS M./ ORTIZ. P. “Corrosión”. Apuntes Científicos Uniandinos. Hipotesis, Vol: 4, 2004, p. 12 – 19.
- [13] GARCÍA, R. “Tipos de Corrosión”. Mundo Marino; Documento en línea. 2017. URL:<https://ingenieromarino.com/29o-corrosion-y-proteccion-catodica/>
- [14] CALDERON-URISZAR-ADECA, M.V. BIEZMA. “A plain linear rule for fatigue analysis under natural loading considering the sequence effect”. 2017. International Journal of Fatigue. Vol. 103, p. 386-394.
- [15] RUBÉN HERAS, “El sistema propulsivo del buque: Las hélices marinas y el efecto de la cavitación”, FN de Barcelona. 2013
- [16] BIEZMA, M.V., “The role of hydrogen in microbiologically influenced corrosion and stress corrosion cracking”. 2001. International Journal of Hydrogen Energy. Vol: 26, p 525-520.
- [17] GUTIERRES-SOLANA, F., GOLZALEZ, J. VARONA, J.M. y BIEZMA, M.V. “Modeling the stress corrosion cracking of low alloy steels”. 1993. Corrosion Science. Vol: 35 (1-4), p. 499-505.
- [18] MILSS, D., MABBUT, S., BIERWAGER, G. “Investigation into mechanism of protection of pigmented alkyd coating and other methods”. 2003. Progress in Organic Coating. Vol: 46, p. 176-181
- [19] C.G. MUNGER, “Corrosion Prevention by Protective Coatings, National Association of Corrosion Engineers”, Houston, Texas, 1984



- [20] L.D. CHAMBERS, K.R. STOKES, F.C. WALSH & R.J.K. WOOD, “Modern approaches to marine antifouling coating”. Science Direct. Vol: 201, 2006, p 3642 – 3652.
- [21] BLASQUES, J Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR); 2017.
URL:<http://www.prtres.es/Compuestos-Organoestannicos-total-708112007.html>
- [22] EUROPIA. “Seguridad Marítima: Prohibición de los compuestos organoestánnicos en los buques”. 2017.
URL:http://europa.eu/legislation_summaries/environment/water_protection_management/124256_es.htm
- [23] EUR-Lex, “Reglamentos y Normativas Europeos”. 2017.
URL: <http://eur-lex.europa.eu/oj/direct-access.html>
- [24] JAMARILLO, F., CASTAÑO, J.G., ECHEVARRIA, F. “Field study of experimental antifouling Paint formulations”. 2011. Dyna. Vol: 170, p. 135-143.
- [25] BIEZMA, M. V.; SAN CRISTÓBAL, J. R. “Is the Cost of Corrosion Really Quantifiable?” Corrosion, 62 (12), 2006, pp. 1051-1055. ISSN 0010-9312.
- [26] GROSVENOR, A.P., MATIN, R.R.H., GIULIACCI, M., BIESINGER, M.C. “Evaluation of multiple analytical techniques in the study of leaching from brass fixture”. Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy. 2005. p. 98-107
- [27] ECHA (European CHemical Agency), Artículo: “Substance information”; 2017.
URL: <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.240.865>
- [28] International Maritime Organization (IMO). “Antifouling systems”. 2017.
URL:
<http://www.imo.org/OurWork/Environment/AntifoulingSystems/Pages/Default.aspx>
- [29] EUR-Lex. “Reglamento CE nº 782/2003”. 2017.
URL: www.eurlex.europa.eu/legalcontent/ES/TXT/?uri=CELEX:32003R0782



[30] SERVANDO R. LUIS LUIS LEÓN, PADRÓN MARTÍN, JOSÉ A. RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ. “La pintura como técnica aplicada al sector”. 2017. El Capitán

[31] ACOSTADO, B. “Procesos de pintura en los buques mercantes”. Universidad de La Laguna. 2016.

AVISO DE RESPONSABILIDAD:

Este documento es el resultado del Trabajo Fin de Grado de un alumno, siendo su autor responsable de su contenido.

Se trata por tanto de un trabajo académico que puede contener errores detectados por el tribunal y que pueden no haber sido corregidos por el autor en la presente edición.

Debido a dicha orientación académica no debe hacerse un uso profesional de su contenido.

Este tipo de trabajos, junto con su defensa, pueden haber obtenido una nota que oscila entre 5 y 10 puntos, por lo que la calidad y el número de errores que puedan contener difieren en gran medida entre unos trabajos y otros.

La Universidad de Cantabria, la Escuela Técnica Superior de Náutica, los miembros del Tribunal de Trabajos Fin de Grado, así como el profesor/a director no son responsables del contenido último de este Trabajo.