



PATENTES ANTIINCRUSTANTES DE BASE VINÍLICA Y DE CLOROCAUCHO APLICADAS SOBRE ESTRUCTURAS ARTIFICIALES EN LA BAHÍA DE SANTANDER

Emilio Eguía López

Catedrático de Universidad.

Departamento de Ciencias y Técnicas de la Navegación y de la Construcción Naval.
Universidad de Cantabria.

Director del Proyecto de Investigación “Biofouling sobre Estructuras Artificiales en la Bahía de Santander”.

RESUMEN

El objeto de este estudio es formular un tratamiento antifouling químico, que sea efectivo y que no produzca efectos nocivos en el ecosistema marino y, por lo tanto, sirva como alternativa a las resinas de lixiviación autocontrolada, constituidas por acrilato y metacrilato de tributilestaño y por tóxicos como el TBTO (óxido de tributilestaño), TBTF (fluoruro de tributilestaño) y otros compuestos orgánicos de estaño, cuya utilización está prohibida por la legislación vigente en embarcaciones menores de 25 metros de eslora.

El estudio se compone de dos fases: a) Formulación de distintas pinturas antifouling de base vinílica o clorocaucho con diferentes concentraciones de biocida (oxinato de cobre o tetracloroisoftalonitrilo) ensayadas sobre probetas; b) Reformulación, en base a los resultados anteriores, de una pintura vinílica y otra clorocaucho para aplicar a embarcaciones en la Bahía de Santander.

INTRODUCCIÓN

Los problemas ocasionados por las comunidades de organismos incrustantes en los objetos sumergidos en el mar son numerosos. La eliminación y prevención de estos problemas supone una pérdida de tiempo y dinero. Por ello, desde hace muchos años, se ha venido prestando particular atención, por parte de numerosos investigadores, a la formulación de pinturas antiincrustantes o *antifouling*, que conjuntamente con los recubrimientos anticorrosivos y la protección catódica, constituyen un sistema de aplicación para la protección de los cascos de las embarcaciones.(1,2,3,4)



El *biofouling*, desde el punto de vista de esta investigación, puede definirse como “El fenómeno indeseable de adherencia y acumulación de depósitos bióticos sobre una superficie artificial sumergida o en contacto con agua de mar. Esta acumulación o incrustación consiste en una película orgánica compuesta por microorganismos empujados en una matriz polimérica creada por ellos mismos (biopelícula), a donde pueden llegar y quedar retenidas partículas inorgánicas (sales y/o productos de corrosión) consecuencia de otros tipos de *fouling* desarrollados en el proceso. Esta biopelícula compuesta por microorganismos, *biofouling* microbiano o *microfouling*, puede dar lugar a la acumulación de macroorganismos, *biofouling* macrobiano o *macrofouling*.”(5)

Las pinturas *antifouling* están especialmente formuladas para aplicar sobre las superficies sumergidas o en contacto con el agua de mar, impidiendo la fijación de los organismos marinos. Su modo de actuación se basa en la liberación de sustancias bioactivas que envuelven la superficie tratada en un manto biocida que impide la fijación de los organismos, por lo que la concentración de toxinas en la capa de agua laminar es la que determina el poder *antifouling* de la pintura.

Dentro de los distintos grupos de la tecnología de pinturas, las composiciones *antifouling* son consideradas como un tipo de recubrimiento bien definido, caracterizado por secar rápidamente, por tener una buena adherencia y una dureza media-alta, propiedades físicas estas, imprescindibles para una buena aplicación y posterior funcionamiento.(6,7)

Debido al uso indiscriminado de sustancias de gran toxicidad y las consecuencias negativas que ello acarrea para el ecosistema marino, progresivamente se ha ido legislando para, actualmente, prohibir la utilización de pinturas que contengan derivados orgánicos de estaño en embarcaciones de eslora inferior a 25 metros y su venta directa al público en general.(8) Por ello, se hace necesario formular pinturas con componentes que no produzcan efectos nocivos en el ecosistema marino, como alternativa para las embarcaciones menores.

PLAN EXPERIMENTAL, MATERIALES Y MÉTODOS

El período experimental de este estudio se divide en dos fases de ocho meses de duración cada una (de marzo a octubre). En la primera fase de experimentación se formularon un total de dieciocho pinturas ensayadas sobre probetas de policloruro de vinilo y acero, sumergidas a veinte centímetros de profundidad en una batea flotante fondeada en el antedique de Gamazo. En la segunda fase de experimentación, después de analizar los resultados de la primera fase, se formularon dos pinturas que fueron ensayadas en pequeñas embarcaciones de recreo. Ambas fases tuvieron lugar en aguas de la Bahía de Santander (figura 1).

Las propiedades de las pinturas *vinílicas* y *clorocaucho* que fueron empleadas en esta investigación, son las de sus resinas, pues aunque en el proceso de fabricación éstas se mez-



clan con disolventes, éstos se volatilizan y no modifican sus características. Estas resinas son productos químicos sintéticos que permanecen inalterados durante el proceso de endurecimiento. El secado de estas pinturas se produce por evaporación o secado físico. Son fácilmente atacables por los disolventes y productos orgánicos, lo cual caracteriza las excelentes propiedades de adherencia entre capas y una buena adherencia al sustrato, siendo posible aplicarlas en capas gruesas. Además, son pinturas utilizables en inmersión, con un alto grado de impermeabilidad y de resistencia media-alta al agua, muy resistentes a los productos inorgánicos y de buena resistencia a la intemperie y a la abrasión. No son degradables por las sales y tienen un acabado liso, siendo compatibles con la protección catódica. Ofrecen gran facilidad de repintado con el tiempo.



Fig. 1. -Estación de muestreo.

Como biocidas se utilizan el oxinato de cobre y el tetracloroisoftalonitrilo en diferentes concentraciones, con el fin de comparar resultados. Se caracterizan por su carácter de baja toxicidad. A estos biocidas se añade la acción antioxidante del óxido de hierro rojo y la capacidad como alguicidas del óxido de cobre y el óxido de zinc.

A la composición de las pinturas también se las añade la acción de plastificantes y extendedores.

El comportamiento de las pinturas antifouling formuladas se estudió comparando el grado de fijación en las diferentes superficies pintadas y sobre probetas atóxicas.

PRIMERA FASE DE LA EXPERIMENTACIÓN

Se formularon un total de dieciocho pinturas cuya composición queda reflejada en la tabla 1.

Antes de aplicar las pinturas sobre las probetas, éstas recibieron un tratamiento de limpieza con abrasivo. Como tal, se empleó la arena de sílice, aplicando un chorreado comercial SSPC-SP-6-63.

Se aplicaron dos capas de pintura en un intervalo de tiempo de veinticuatro horas, utilizando la brocha como método de aplicación.



Pintura nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Disolvente	23	23	23	23	25	25	25	25	25
Aglutinante									
Base vinílica	28	28	28	28	30	30	30	30	30
Base Clorocaucho	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Óxido de hierro rojo	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Óxido de cobre	27	25	23	21	27	27	27	27	27
Pigmentos									
Óxido de zinc	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oxinato de cobre	-	-	-	-	0.04	0.08	0.12	0.16	-
Tetracloroisofalónitrilo	4	6	8	10	-	-	-	-	-
Plastificantes y extendedores	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Pintura nº	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Disolvente	22	22	22	22	24	24	24	24	24
Aglutinante									
Base vinílica	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Base Clorocaucho	14	14	14	14	16	16	16	16	16
Pigmentos									
Óxido de hierro rojo	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Óxido de cobre	40	38	36	34	40	40	40	40	40
Óxido de zinc	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Oxinato de cobre	-	-	-	-	0.04	0.08	0.12	0.16	-
Tetracloroisofalónitrilo	4	6	8	10	-	-	-	-	-
Plastificantes y extendedores	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Tabla 1: Composición en peso (g) de las pinturas de la 1ª fase de la experimentación

Mensualmente se realiza un análisis físico y biológico de las probetas, registrando el % de superficie colonizada y/o el número de individuos de cada especie adherida, así como la aparición de fenómenos de deterioro de la pintura, ampollamiento, agrietamientos, etc. Con el fin de tener constancia gráfica de su estado a lo largo del ciclo estudiado, cada probeta también es fotografiada.

SEGUNDA FASE DE LA EXPERIMENTACIÓN

Analizados los resultados obtenidos con las pinturas de la primera fase, se reformula una pintura vinílica y una clorocaucho con tetracloroisofalónitrilo, siendo su composición la mostrada en la tabla 2.

Además de preparar la superficie, en muchos casos se tiene pintura en buen estado que debe de ser considerada. Este es el caso de las embarcaciones utilizadas en la *segunda fase de la*

Pintura nº	19	20
Disolvente	18	20
Aglutinante		
Base vinílica	20	-
Base Clorocaucho	-	14
Óxido de hierro rojo	6	3
Óxido de cobre	38	38
Pigmentos		
Óxido de zinc	-	7
Oxinato de cobre	-	-
Tetracloroisofalónitrilo	8	8
Plastificantes y extendedores	10	10

Tabla 2: Composición en peso (g) de las pinturas de la 2ª fase de la experimentación



experimentación, las cuales presentan esquemas de pintado antiguos de los que se desconoce su naturaleza. Por ello se realizó una limpieza con disolventes SSPC-SP-1-63 y a continuación una limpieza manual SSPC-SP-2-63 combinada con una limpieza mecánica SSPC-SP-3-63, lo que permitió partir de una superficie limpia sin restos de esquemas de pintado antiguos que pudieran resultar ser incompatibles con el esquema de pintado aplicado.

Utilizando la brocha como método, se aplicaron dos capas de pintura. Para comparar los resultados de las pinturas en la misma embarcación, el costado de estribor se pinta con la vinílica y el de babor con la clorocaucho.

Como en la primera fase, mensualmente se realiza un análisis físico y biológico de la pintura en cada embarcación. Así mismo, cada embarcación también es fotografiada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

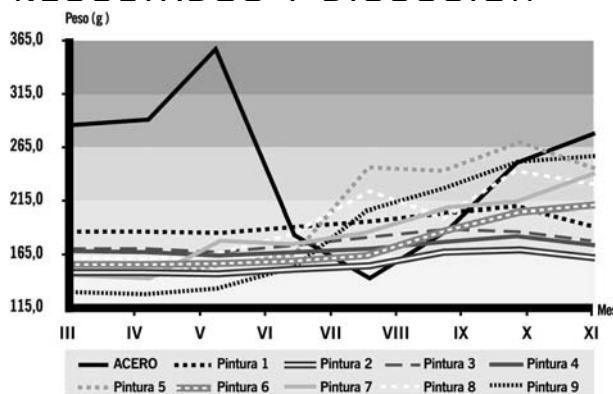


Fig. 2. -Evolución mensual de las pinturas 1-2-3-4-5-6-7-8-9 aplicadas en acero

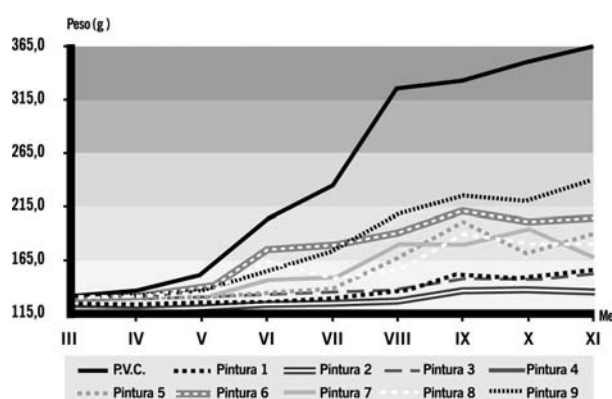


Fig. 3. -Evolución mensual de las pinturas 1-2-3-4-5-6-7-8-9 aplicadas en P.V.C.

PRIMERA FASE DE LA EXPERIMENTACIÓN

Está demostrada la estrategia de las diferentes familias para la obtención de los recursos que brinda el ecosistema, evitando la competencia entre ellas mediante la diferenciación de los periodos de colonización. La incrustación se inicia durante el periodo primaveral con el asentamiento de las algas, para dar paso en el mes de junio a la etapa colonizante de los *mytilidos*, posteriormente durante los meses de verano nos encontramos otros asentamientos animales como son los *cirrípedos* y los *serpúlidos*.

Respecto a la evolución anual de los diferentes organismos, cabe resaltar la condición de los organismos fitobentónicos como estacionales, por lo que al finalizar el verano desaparecen gran parte de ellos. No ocurre lo mismo con las

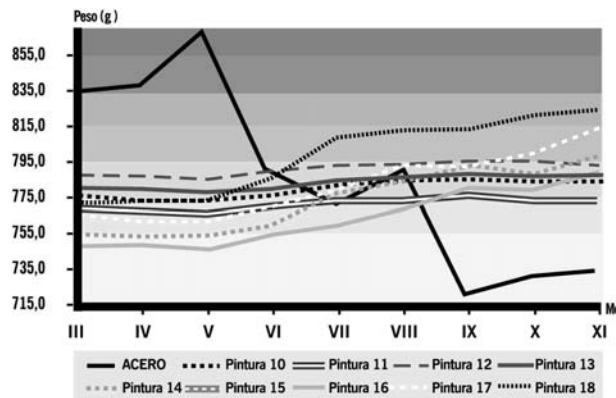


Fig. 4 -Evolución mensual de las pinturas 10-11-12-13-14-15-16-17-18 aplicadas en acero

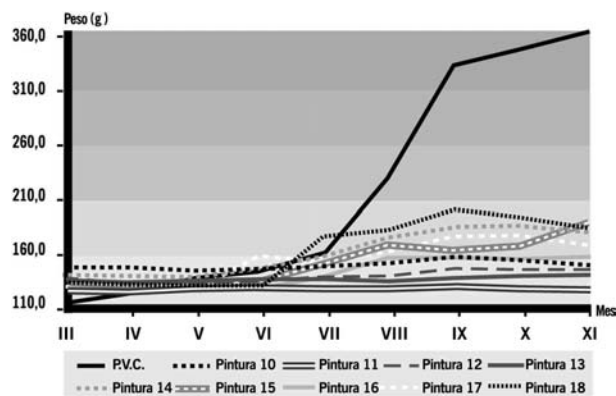


Fig. 5 -Evolución mensual de las pinturas 10-11-12-13-14-15-16-17-18 aplicadas en P.V.C.

especies zoobentónicas que prolongan su incrustación en el tiempo, desarrollando una gran biomasa durante su crecimiento.

En las figuras 2 y 3 podemos ver la evolución mensual de las pinturas 1-2-3-4-5-6-7-8-9 frente a una probeta sin tratar, aplicadas sobre acero y P.V.C. respectivamente.

Las probetas tratadas con las pinturas 1-2-3-4 se encuentran cubiertas al 100% de vida vegetal (enteromorfa y chaetomorfa), no encontrándose vida animal, resultando una curva con poca pendiente debido a que la biomasa acumulada es pequeña. Las tratadas con las pinturas 5-6-7-8-9 se encuentran cubiertas al 100% de vida vegetal, con presencia de vida animal (serpúlidos, cirrípedos y mytilus edulis). La presencia de vida animal explica la mayor pendiente de las curvas de estas pinturas y la mayor biomasa acumulada.

Del mismo modo, en las figuras 4 y 5 podemos ver la evolución mensual de las pinturas 10-11-12-13-14-15-16-17-18.

Las probetas tratadas con las pinturas 10-11-12-13 se encuentran prácticamente libres de biofouling, apareciendo manchas de enteromorfa en la 10 y 11, mientras que en la 12 (figura 6) y 13 (figura 7) aparece, mínimamente, enteromorfa en los bordes. Las tratadas con las pinturas 14-15-16-17-18 se encuentran cubiertas al 30% de vida vegetal, con presencia de vida animal (serpúlidos, cirrípedos y mytilus edulis).



Fig. 6. -Probeta de acero tratada con la pintura 12.



Fig. 7. -Probeta de acero tratada con la pintura 13.

SEGUNDA FASE DE LA EXPERIMENTACIÓN

En las figuras 8 y 9 podemos observar el estado de las superficies de las embarcaciones tratadas, transcurrido el período experimental.



Fig. 8. -Estado final de la superficie tratada con la pintura 19.



Fig. 9. -Estado final de la superficie tratada con la pintura 20.

En ninguna de las tres embarcaciones tratadas ha aparecido *biofouling*, estando las superficies cubiertas, únicamente, de la suciedad propia de las zonas portuarias.

Por lo tanto, puede decirse que el resultado de las pinturas aplicadas a pequeñas embarcaciones que permanecen activas principalmente entre los meses de marzo y octubre es muy satisfactorio.

CONCLUSIONES

1. PRIMERA FASE

- 1.1. El comportamiento de las pinturas es idéntico aplicadas en acero o en P.V.C.
- 1.2. El resultado de las pinturas vinílicas ha sido peor que el de las clorocauchos, debido a que en su composición tienen menor % de óxido de cobre.
- 1.3. Las pinturas que contienen tetracloroisoflato de nitrilo tienen un mayor control sobre las especies animales que las formuladas con oxinato de cobre.



2. SEGUNDA FASE

2.1. Los resultados obtenidos no están tan influenciados por el tipo de resina utilizada, cómo por la composición y concentración de los tóxicos empleados.

AGRADECIMIENTOS

A D. Alfredo Trueba Ruiz, Doctorando del Programa del Departamento de Ciencias y Técnicas de la Navegación y de la Construcción Naval. (Universidad de Cantabria) que ha realizado el Plan Experimental..

A la fábrica de pinturas Ferroluz S.A. y a la Autoridad Portuaria de Santander, por poner todos sus medios técnicos y humanos a disposición del proyecto.

BIBLIOGRAFÍA

García Pastor, B.J.; (1996); Estudio del Crecimiento del Biofouling sobre Estructuras Artificiales en la Bahía de Santander. Tesis Doctoral. Dpto. Ciencias y Técnicas de la Navegación y de la Construcción Naval. Universidad de Cantabria.

Arias, E.; Suau, P.; Liesa, F.; (1992); Compuestos Orgánicos de Cinc y su Aplicación en la Formulación de Pinturas Antiincrustantes. Pinturas y Acabados, nº 17, 41-47.

Dempsey, M. J.; (1981); Colonisation of Antifouling Paints by Marine Bacteria. Departament of Biological Sciences. Marine Botany, vol. 24, 185-191.

Morales, E.; Vives, F.; Suau, P.; Sousa, L.; Arias, E.; (1986); Estudio Ecológico de una Estación de Ensayos de Pinturas Antiincrustantes. III Parte: Fouling. Instituto de Investigaciones Pesqueras, vol. 17, 133-140.

Eguía, E. et al.; (1996); Biofouling Marino: Fenómeno Biológico Estrechamente Relacionado con el Buque y el puerto. II Jornadas de Estudios Portuarios y Marítimos. Bilbao. Asociación de Estudios Portuarios y Marítimos.

Arias, S.; (1994); Pinturas Antiincrustantes. Master en Tecnología de Pinturas.

Valero, M; (1985); Estructura y Permeabilidad de las Pinturas Anticorrosivas y Resistentes a los Productos Químicos. Química e Industria, vol. 31, nº 5, 351-354.

Casas, J.; (1995); La Incidencia de la Nueva Normativa Medioambiental sobre los Actuales Procesos de Tratamiento de Superficies Empleadas en Reparaciones Navales. Ingeniería Naval, nº 720, 634-638.