

**PROTECCION DE CARENAS DE EMBARCACIONES
POR MEDIO DE PINTURAS ***

Dr. Vicente J. D. Rascio **

SERIE II, N° 366

- * Trabajo presentado a la Reunión sobre "Ciencia y Tecnología del Mar" organizada por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (Mar del Plata, noviembre de 1977).
- ** Director del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM).

INTRODUCCION

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

En particular, el mantener limpia y sin deterioro la superficie de la carena, tiene una influencia decisiva sobre las condiciones operativas de la embarcación. Un aumento de la rugosidad superficial provoca pérdida de velocidad o incremento de consumo de combustible para mantener una determinada velocidad de desplazamiento. La fijación de organismos incrustantes acelera además el deterioro por corrosión y provoca la frecuente entrada a dique para reparación y pintado.

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

Considerando la parte exterior de la embarcación, se pueden diferenciar cuatro zonas fundamentales: la superestructura, la parte emergida del casco, la zona de línea de flotación o franja variable y la carena (fig. 1).

En todos los casos el esquema de pintado, como se indicará después, incluye diferentes tipos de pinturas. Estas pinturas son aplicadas en manos sucesivas y cada capa tiene una función predeterminada.

Por lo pronto, diferenciaremos las pinturas de terminación en cuanto a sus características. En superestructura (donde se utiliza el color blanco o gris), el producto empleado debe reunir propiedades de alta resistencia a la humedad y a la luz ultravioleta. Esta última constituye la fracción de la luz solar que mayor efecto de deterioro produce sobre una película orgánica. Afecta el color de los pigmentos, lo que se traduce en decoloración; actúa sobre el ligante (es decir sobre los componentes resinosos u oleorresinosos que forman la película orgánica) provocando su alteración si los mismos no

han sido adecuadamente seleccionados.

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

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

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

Lo expuesto precedentemente se refiere exclusivamente a la capa final del esquema de pintado. La protección de las estructuras en medio marino requiere sistemas multicapa, que tienen en conjunto acción pasivante y acción de barrera.

El primer aspecto, es decir la pasivación del acero, se logra mediante productos de pretratamiento. Se trata de pinturas (denominadas "wash-primers") con pigmentos inhibidores, cuyo rol es no sólo la formación de una película (de espesor muy pequeño, aproximadamente 10 micrones en este caso) sino que dichas sustancias, en cuya composición interviene el ácido fosfórico y el cromato de cinc, reaccionan químicamente con el metal formando fosfatos y cromatos complejos. Como efecto suplementario, esta capa facilita la adhesión del resto del esquema protector. El vehículo de estos "wash-primers" está formado por una resina vinílica altamente polar, para permitir su mejor aplicación y fijación al sustrato. Su uso requiere una adecuada preparación de la superficie metálica.

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

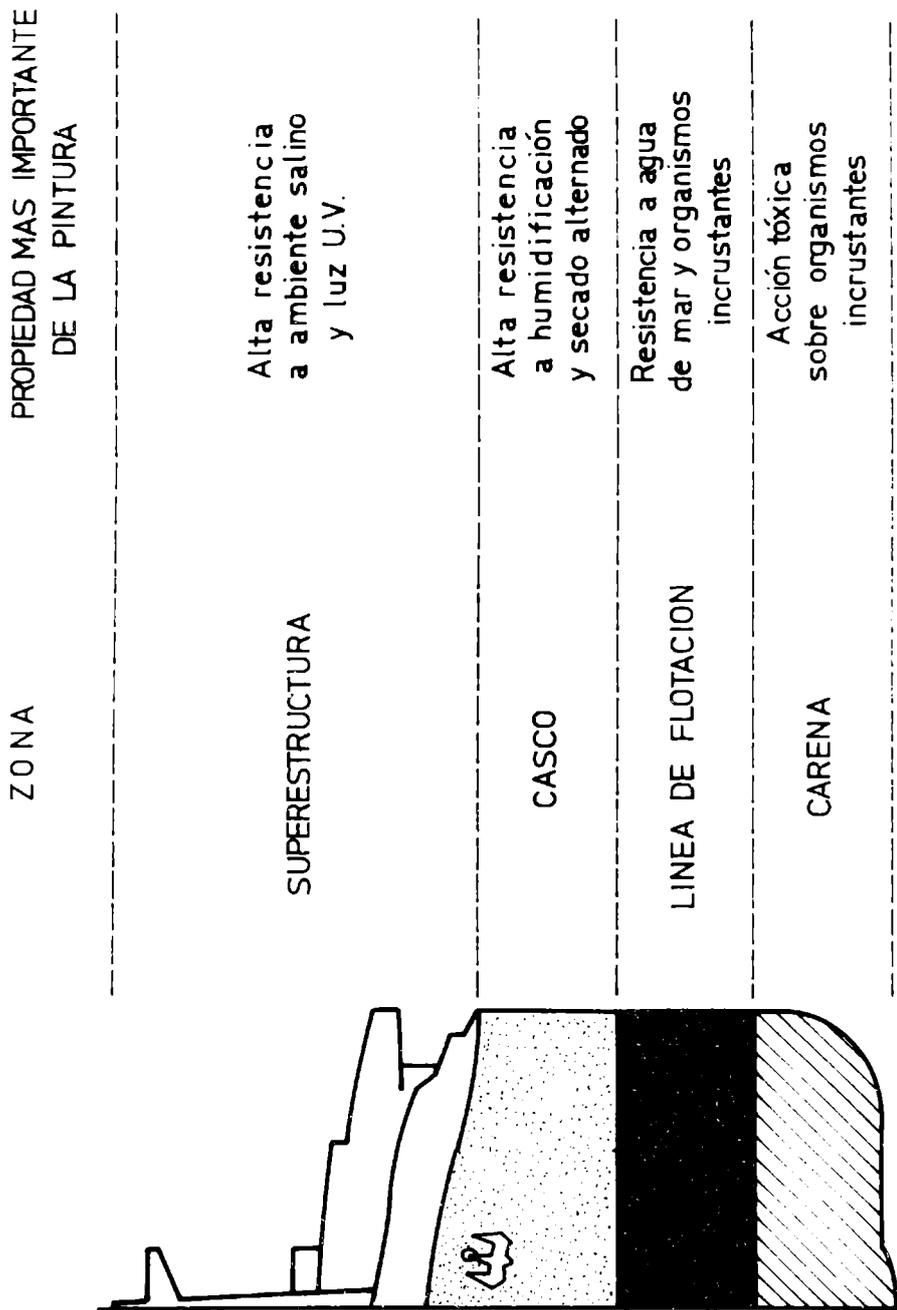
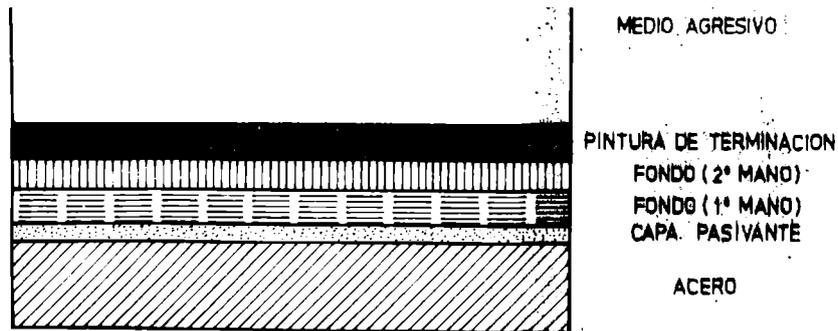


FIGURA 1



ACCION PASIVANTE Y DE BARRERA DEL SISTEMA ANTICORROSIVO

FIGURA 2

sistencia al agua de mar en una pintura anticorrosiva de carena que en una para superestructura. Esta pintura actúa hacia el sustrato metálico complementando el efecto pasivante del pretratamiento.

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

En la fig. 2 se esquematizan las capas de un sistema de pintado para uso marino.

Para finalizar con esta introducción mencionaremos que el comportamiento de un esquema protector está condicionado además por el estado de la superficie metálica, por la calidad de la aplicación y por las condiciones ambientales en que la misma tiene lugar.

Debe hacerse resaltar también que no es lo mismo prote-

ger superficies nuevas que embarcaciones con muchos años de servicio. En el primer caso los logros pueden ser muy superiores y el desarrollo tecnológico actual apunta a obtener resultados satisfactorios por lapsos no inferiores a diez años. En embarcaciones viejas, en cambio, los avances de la investigación en pinturas y la obtención de productos cada vez más resistentes se ve contrarrestada en gran parte por el mal estado de los cascos o por la defectuosa aplicación de las pinturas.

PROBLEMAS DE DISEÑO Y DE PINTADO PREPARACION DE SUPERFICIES

El factor fundamental de decisión en cuanto a establecer el momento en que corresponde el repintado, es el estado general del casco y el grado de oxidación del mismo.

Los diseños modernos de las estructuras navales facilitan su mantenimiento. La eliminación de chapas superpuestas y de remaches y su reemplazo por cordones de soldadura proporciona superficies continuas y dicha continuidad aparece también en la película protectora.

Algunas zonas del casco presentan problemas particulares. En la proa hay una mayor tendencia al deterioro por el golpe continuo del agua durante la navegación. En la zona de deslizamiento del ancla y de su cadena hay también un efecto abrasivo imposible de evitar, que deteriora el revestimiento orgánico, cuya dureza es limitada.

En la popa hay acciones galvánicas particulares por la presencia de metales diferentes (por ejemplo acero en el casco y bronce en las hélices). La reacción electroquímica que se produce, y en la que interviene el agua de mar, genera álcali en la zona catódica y éste ataca las capas de pintura. En consecuencia, no pueden emplearse para la fabricación de dichas pinturas materiales saponificables (tales como barnices oleorresinosos) sino productos químicamente resistentes a las sustancias alcalinas (caucho clorado, resinas

epoxídicas, resinas vinílicas, etc.). Reacciones del mismo tipo pueden también tener lugar como consecuencia del uso de protección catódica por ánodos de sacrificio o por corriente impresa. Las pinturas que se emplean deberán ser de probada compatibilidad con dichos sistemas.

Una correcta limpieza y preparación de la superficie metálica es fundamental para lograr un adecuado comportamiento del esquema protector.

Es un hecho comprobado experimentalmente que se obtienen mejores resultados con una pintura de calidad moderada aplicada sobre una superficie bien preparada, que cuando se utiliza una excelente pintura sobre chapas con defectos graves de limpieza o con óxido. En particular los esquemas vinílicos, que se caracterizan por su gran resistencia al agua de mar, requieren una cuidadosa preparación del metal, pues en caso contrario fracasan totalmente.

En los astilleros, y como tarea previa a la utilización de la chapa de acero naval, es necesario eliminar de la misma el óxido que la recubre. Ello se hace empleando equipos arenadores o granalladores que, por acción mecánica (choque de la partícula de arena o granalla metálica contra la superficie) separa la capa de óxido de laminación o "calamina" dejando el acero limpio y con una rugosidad adecuada para el pintado posterior.

Tareas como la enunciada han obligado a la preparación de patrones de referencia para control de la limpieza de dichas superficies. Debe mencionarse el uso de las especificaciones del Steel Structures Painting Council (1952, revisadas en 1963 y 1975), la Escala Sueca (1962, 1967), las normas de la British Standards Institution (1967), las normas japonesas (1969) y las del Dutch Corrosion Centre (1973) y de la German Standards Organization (1975) de Alemania Occidental. A ellas hay que agregar las elaboradas por la National Association of Corrosion Engineers (1963) de los Estados Unidos de Norteamérica.

La Escala Sueca Svensk Standard SIS 05 59 00 incluye patrones fotográficos. La misma considera cuatro tipos de superficies oxidadas, que denomina A, B, C y D, y las define de la siguiente manera:

- (A) Superficie completamente cubierta con la escama de laminación, de color azulado; dicha escama es prácticamente continua, con poco o nada de óxido.
- (B) Superficie que ha comenzado a oxidarse, con parcial desprendimiento de la escama.
- (C) La escama ha oxidado total o parcialmente y se desprende por rasquetado; poco picado ("pitting") de la superficie, pero observable a simple vista.
- (D) La escama se ha desprendido totalmente por oxidación y la chapa presenta un apreciable picado.

Para cada tipo de superficie se dan cuatro grados de pieza, por arenado o por granallado, denominados Sa 1, Sa 2.5 y Sa 3:

- (Sa 1) Limpieza liviana, en la que se eliminan las escamas y el óxido sueltos, y también las impurezas.
- (Sa 2) Limpieza cuidadosa, con eliminación de la mayor parte de las escamas, óxidos, etc.
- (Sa 2.5) Limpieza muy cuidadosa, luego de la cual sólo quedan trazas de impurezas.
- (Sa 3) Limpieza total a metal puro o a metal "blanco", con remoción completa de las impurezas.

En cada caso, el color y la textura de la superficie obtenida deberá corresponderse con la del respectivo patrón forfórico.

Como en algunos casos, por carencia de otros equipos, sólo puede hacerse limpieza por rasquetado o por cepillado, la norma sueca proporciona también las referencias correspondientes a tales superficies.

El establecimiento de controles como el citado ha significado un gran avance en lo relativo a cuantificar el grado de pieza o el estado de una superficie, pero no elimina totalmente las posibilidades de controversia por cuanto la comparación se realiza en forma visual, lo que exige personal adecuadamente capacitado.

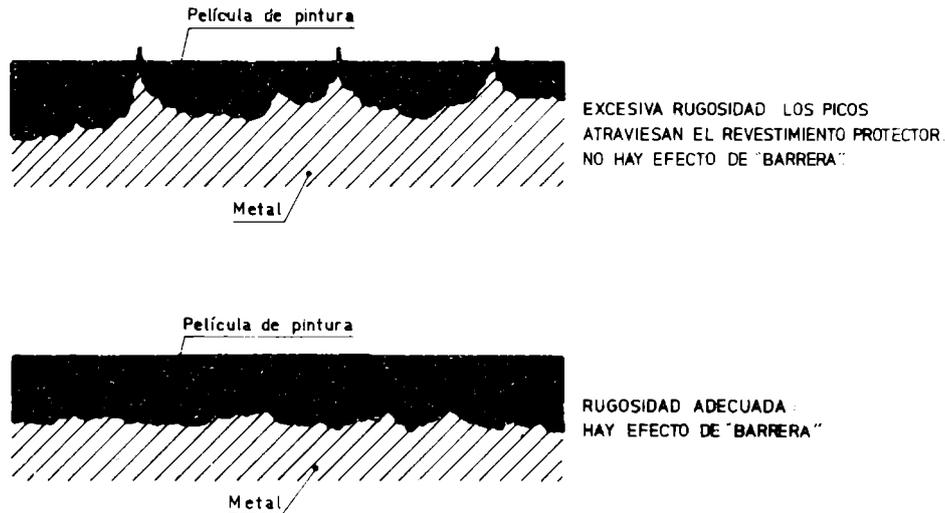


FIGURA 3

Un parámetro que debería ser mejor definido en las especificaciones es el perfil de la superficie. En dicho perfil influye el tipo de abrasivo, su granulometría, la dureza y la forma de la partícula, el estado de la superficie a limpiar, la presión de trabajo, la distancia del soplete a la superficie, etc.

Es importante que la rugosidad no sea excesiva (fig. 3) a fin de evitar que los picos atraviesen el recubrimiento protector y anulen así el efecto de barrera, permitiendo al ataque del metal de base.

Lo aconsejable en la práctica es que el espesor mínimo del recubrimiento sea tres veces la distancia existente entre picos y valles. Estos perfiles pueden establecerse mediante el empleo de rugosímetros especialmente diseñados.

Un aspecto que tampoco puede dejar de mencionarse en este capítulo es el relacionado con el uso de "shop-primers" durante la etapa constructiva.

Estos "shop-primers" tienen por objeto proteger en forma temporaria la superficie metálica durante un período predeterminado (por ejemplo un año), y deben cumplir tal exigencia con espesores de película del orden de los 25 micrones. Se aplican a soplete sobre las chapas, en forma automática, inme-

diatamente después de realizado el granallado o el arenado.

Los problemas involucrados con el uso de estos productos se han hecho cada vez más complejos por la multiplicidad de esquemas de pintado y de tipos de pintura empleados en la actualidad. El minio, los cromatos de cinc de baja solubilidad y algunos compuestos básicos de plomo son los pigmentos corrientemente utilizados en su fabricación. Ciertas formulaciones contienen solamente inertes y otras están pigmentadas con polvo de cinc ("zinc rich primers").

Las chapas pintadas con "shop-primers" deben admitir el corte a soplete, deben poder ser soldadas sin que se produzcan humos o gases tóxicos y la presencia de la pintura no debe afectar la calidad de la soldadura. Durante esta última operación, la pintura se quema y el metal queda expuesto a la acción del medio ambiente. Es un grave error no realizar en forma inmediata y permanente la limpieza y el repintado de dichas zonas, a fin de mantener la superficie sin oxidación. Es frecuente que en nuestros astilleros se llegue al final de proceso constructivo con el casco totalmente atacado y que las pinturas destinadas a protegerlo se apliquen sin la correspondiente eliminación del óxido.

PROTECCION ANTICORROSIVA

La corrosión marina es un proceso constante y continuo. Todas las estructuras ubicadas en zonas próximas al mar o en el mar mismo se atacan. En consecuencia, se las debe proteger contra la desintegración por corrosión no sólo por el alto costo que significa su reparación o reemplazo, sino para mantenerlas en condiciones operativas.

Un barco es la estructura típica sometida a la acción de la corrosión marina ya que se encuentra en inmersión permanente (la carena) o expuesto a la atmósfera salina (resto del casco, superestructura, etc.).

La acción del electrolito (agua de mar) o del aire (saturado de humedad), en presencia de abundante oxígeno en ambos

casos, constituye una condición de exigencia tal que sólo puede ser superada eligiendo los mejores revestimientos protectores.

En la construcción de un casco se emplea el acero naval, que reúne los requisitos de resistencia requeridos por la estructura final y que es de menor costo que otros metales y aleaciones. Se trata sin embargo de un material fácilmente atacable, que se encuentra a su vez en un medio altamente agresivo conteniendo cloruros, sulfatos, carbonatos, como así también ácidos o álcalis, según el grado de contaminación del agua de mar.

La pintura, en forma de una película o "film" de no muy alto espesor (máximo 350 a 400 micrones) debe actuar separando este material del medio. Para que pueda cumplir con eficiencia esa función debe tener continuidad y uniformidad, no agrietarse o cuartearse por los movimientos o deformaciones de la estructura y presentar un mínimo de ataque por acción de agentes químicos.

En síntesis, las condiciones fundamentales de un revestimiento anticorrosivo son las siguientes:

a) Buena resistencia al agua y baja absorción, ya que se encontrará muchas veces en contacto continuo con la misma y en esas condiciones no deberá manifestar pérdida de adhesión, ampollado, ablandamiento o hinchamiento. Este fenómeno está relacionado con la cantidad de agua que penetra en la película y que es retenida en los espacios intermoleculares del polímero. Depende fundamentalmente de la resina empleada.

b) Resistencia a la transferencia de vapor de agua. Es un fenómeno muy importante en relación con la protección del acero y se refiere al pasaje de agua vapor en forma molecular a través de la película orgánica. Es una propiedad característica del material formador del "film" y cuanto menor sea la transferencia de vapor de agua mayor será la capacidad protectora de la pintura.

c) Resistencia al pasaje de iones. La membrana deberá actuar como barrera para impedir la penetración de cloruros, sulfatos, carbonatos, etc., iones éstos que iniciarían o acelerarían los procesos de corrosión en caso de ponerse en contacto con el metal.

d) Resistencia a los fenómenos osmóticos. Osmosis es el pasaje de agua a través de una membrana semipermeable, de una solución más diluida a otra más concentrada. Todas las membranas orgánicas se comportan como semipermeables, y los fenómenos osmóticos tienen lugar principalmente cuando se pinta sobre superficies contaminadas con sales, lo que es frecuente en ambiente marino.

e) Resistencia a la intemperie, especialmente en superestructura y en línea de flotación. Esta resistencia se manifiesta por una buena retención de brillo o de color, poco tizado, ausencia de cuarteado, adecuada dureza, etc.

f) Resistencia a los agentes químicos, en especial a los álcalis.

g) Buena adhesión, a fin de reducir al mínimo el deterioro por desprendimiento en caso de rozaduras, choques, etc.

En las pinturas anticorrosivas para uso marino deben seleccionarse muy adecuadamente los pigmentos y los componentes del vehículo o ligante y además la relación volumétrica entre ambos.

Los pigmentos empleados pueden ser básicos (minio, óxido de cinc, sulfato dibásico de plomo, sílicocromato básico de plomo), solubles (cromato de cinc, tetroxicromato de cinc) o metálicos (polvo de cinc, aluminio) y cada uno tiene una función o comportamiento particular.

El vehículo, por su parte, debe poseer la máxima inercia química posible, aconsejándose por ese motivo el empleo de resinas vinílicas, epoxídicas o caucho clorado. En ciertos casos pueden ser empleados barnices fenólicos modificados por el agregado de la última de las resinas mencionadas.

Pero lo importante en una pintura anticorrosiva marina, como ya se expresó más arriba, es lograr la concentración de pigmento en volumen que proporcione una película con las propiedades deseadas. Para este tipo de pinturas existe un valor CPVC (concentración crítica de pigmento en volumen) de 45 por ciento, para el cual la película reúne simultáneamente las condiciones de alta resistencia al ampollado, poco brillo (lo que facilita la adhesión de las otras capas), baja permeabilidad y buena resistencia a la oxidación. En el gráfico de la figura 4 las curvas muestran como evolucionan dichas propieda-

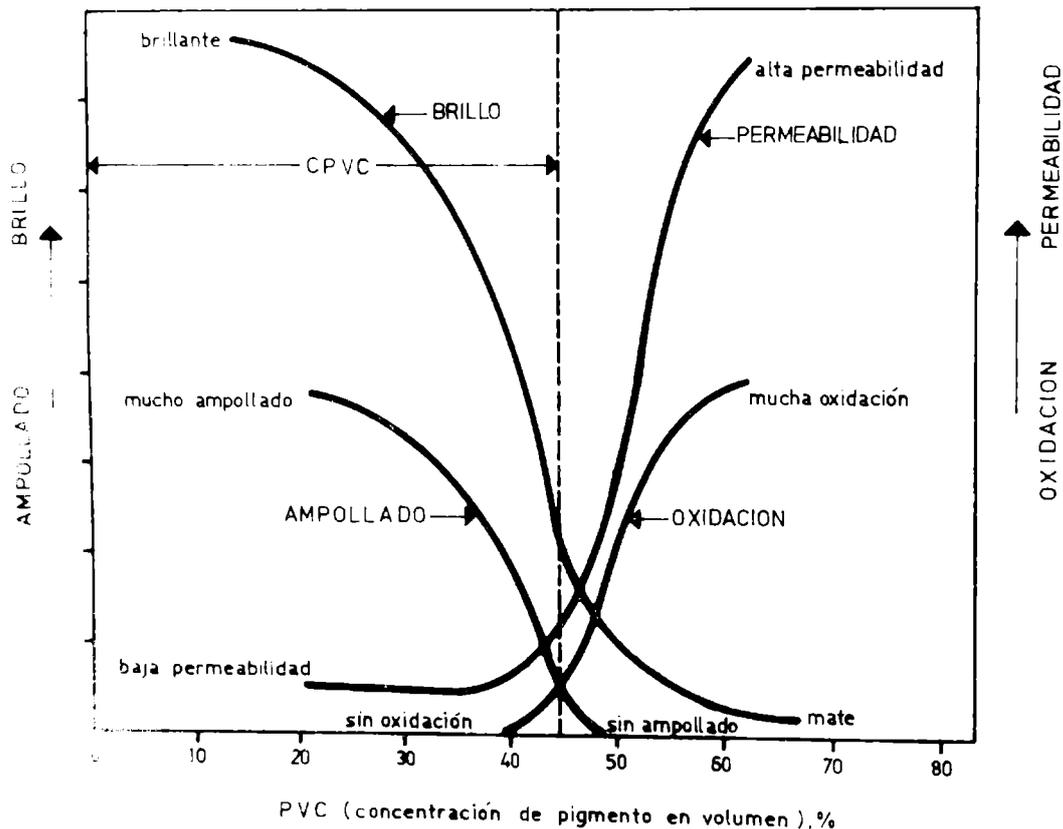


FIGURA 4

des cuando se modifica el volumen de pigmento.

La mejor protección del casco se logra con cubiertas muy impermeables al agua, al aire, al oxígeno y a los iones y con alta inercia química. Como esas condiciones no se cumplen nunca en forma total, lo que ha quedado demostrado por experiencias realizadas por numerosos investigadores, parte de la efectividad del sistema protector está basada en que las diferentes capas se complementen entre sí. De esa manera, el líquido que eventualmente pueda atravesar la cubierta modifica sus propiedades, reduciéndose así su acción sobre el sustrato.

Dichas modificaciones ocurren cuando en la formulación del fondo anticorrosivo se emplean pigmentos inhibidores, los que son disueltos ligeramente. En el caso de los cromatos la solución forma una delgada capa monomolecular y crea una con-

TABLA I

CLASIFICACION DE LAS CUBIERTAS PROTECTORAS SEGUN EL TIPO DE SECADO

Tipo de secado	Naturaleza del material formador de la película
<p>Oxidación, por acción del oxígeno del aire, y posterior polimerización</p> <p>Evaporación de disolventes</p> <p>Reacción química, con intervención de catalizadores o agentes de curado</p>	<p>Productos oleoresinosos tales como barnices alquídicos, fenólicos, etc.</p> <p>Caucho clorado, copolímeros de cloruro-acetato de polivinilo</p> <p>Resinas epoxídicas, productos epoxi-bituminosos o "coal-tar" epoxy, poliuretanos, etc.</p>

dición de pasividad en el metal. Si se usan pigmentos como el minio, el ión responsable del efecto inhibitor es el anión plumbato, el cual produce un medio alcalino que contribuye a reducir las posibilidades de corrosión.

El polvo de cinc actúa como metal de sacrificio, ya que es anódico con respecto al acero. El aluminio laminar, en cambio, sólo tiene acción física, mejorando la impermeabilidad de la película al disponerse las partículas en forma paralela a la superficie que recubren.

Un aspecto importante que también debe ser tenido en cuenta es la forma de secado de los componentes del vehículo, ya que éste condiciona el tiempo que deberá transcurrir antes de enviar el navío al agua.

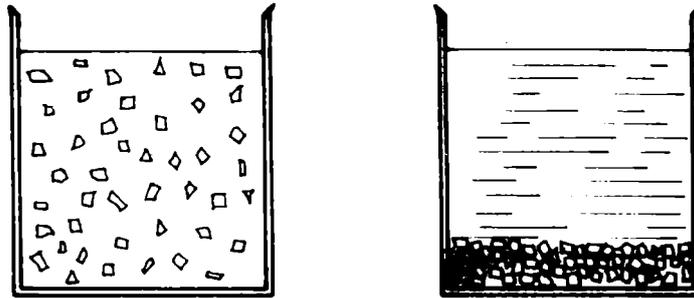
Desde este punto de vista se debe distinguir entre las sustancias que secan y polimerizan por oxidación al aire (el secado es en este caso una transformación de tipo físico-químico) de aquellas en las cuales el pasaje de líquido a sólido se produce por simple evaporación de los disolventes, sin modificaciones de orden químico. Un tercer caso está dado por los productos que secan por la adición de un catalizador o agente de curado. Esta sustancia es la que encadena las moléculas de menor magnitud (tabla I).

El tiempo de secado es mayor en los productos del primer grupo por lo que no es conveniente su empleo en el pintado de carenas, ya que éstas entran en contacto con el agua muy poco tiempo después de pintadas y sin haber adquirido la película el máximo de dureza y de resistencia. Estos materiales polimerizan lentamente después de aplicados. La película en su estado final es insoluble en los disolventes de la pintura.

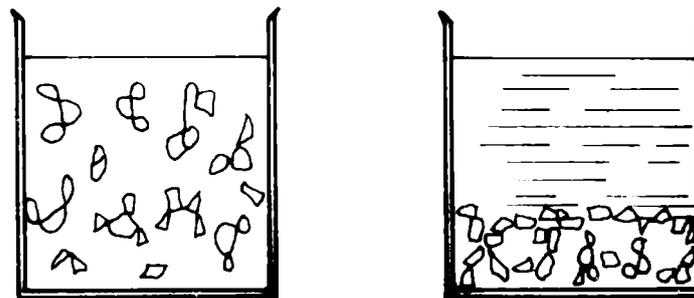
Cuando el secado tiene lugar por simple evaporación de los disolventes, el mismo transcurre rápidamente, pero la película puede redisolverse en los disolventes empleados en la fabricación.

En las pinturas epoxídicas, donde la transformación se produce con intervención de un agente de curado, la película final no es atacada por los disolventes de aquéllas.

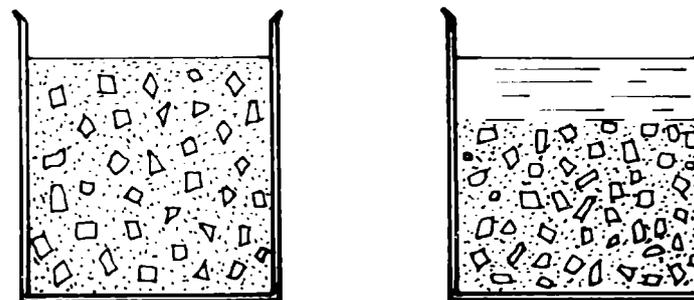
Para finalizar con este punto mencionaremos rápidamente la importancia de la incorporación de algunos aditivos a las formulaciones.



Sedimentación hasta empaquetamiento, duro y resistente a redispersión.



Sedimentación que produce un depósito fácilmente redispersable (pigmento floculado).



Incorporación de agentes tixotrópicos que reducen significativamente la sedimentación de los pigmentos.

FIGURA 5

Tres tipos de aditivos tienen particular significación sobre algunas propiedades de los fondos anticorrosivos. Durante el proceso de fabricación se recurre a la utilización de agentes humectantes, cuya función es recubrir la partícula de pigmento, reemplazar el aire y la humedad de su superficie, reducir la tensión superficial y permitir el íntimo contacto de pigmento y vehículo. De esta manera se facilita la dispersión de aquél.

La utilización de agentes antisedimentantes evita la formación de depósitos y masas duras y resistentes a la redispersión, fenómeno que podría tener lugar si el estacionamiento de las pinturas se prolonga excesivamente, especialmente cuando se emplean en las formulaciones pigmentos de alto peso específico.

En la formulación de pinturas marinas, donde interesa obtener el máximo espesor de pintura por mano, se agregan también sustancias tixotrópicas. El producto tiene una alta viscosidad aparente, la que se reduce por agitación y se recupera por reposo. Sustancias inorgánicas (arcillas tratadas con aminas) y orgánicas ("castor oil") cumplen esta función, para lo cual deben incorporarse en forma de gel. Pinturas de estas características pueden ser aplicadas en capas gruesas ("high build systems") sin que se produzcan corrimientos antes del secado de la película.

En la figura 5 se esquematizan algunos de los efectos citados.

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

A la inversa de lo que ocurre con el fondo anticorrosivo, que debe tener la máxima resistencia, en las pinturas antiincrustantes la película se degrada y se disuelve lentamente, lo que permite la puesta en libertad del tóxico. Su acción se dirige, en consecuencia, hacia el medio que rodea la carena.

El objetivo fundamental de la pintura antiincrustante

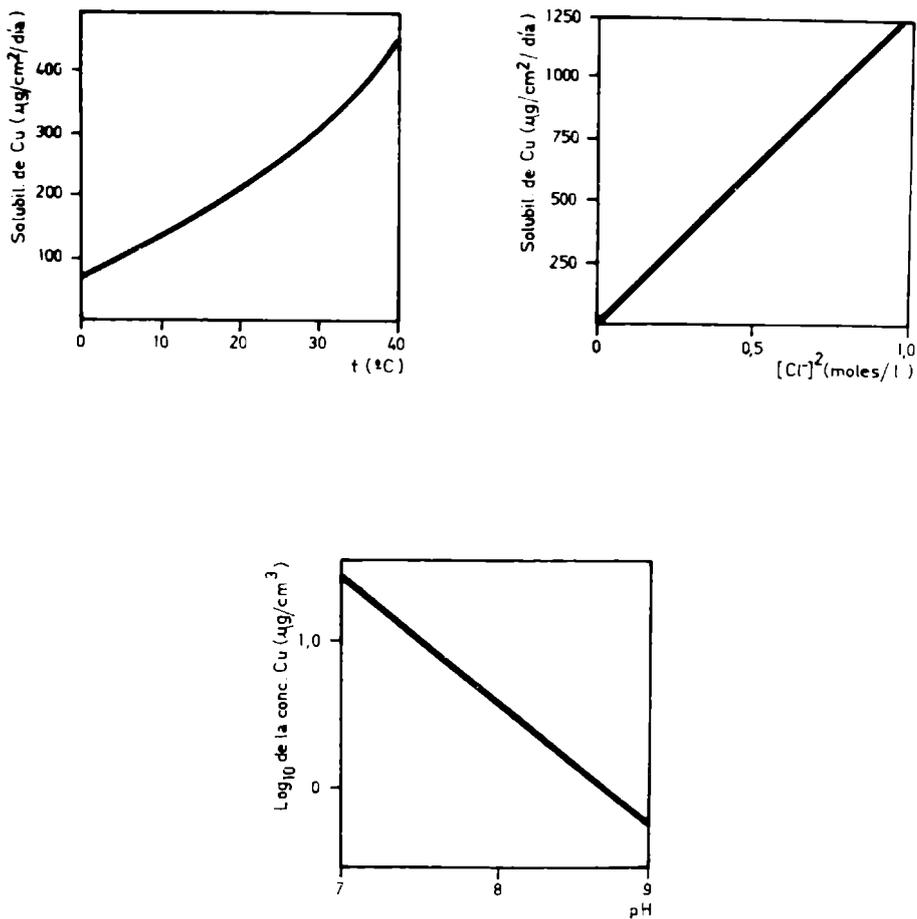
es mantener la parte sumergida del casco libre de incrustaciones de tipo biológico. Al lograrse esto no sólo disminuye la fricción del casco contra el agua, sino que se mantiene la continuidad de la película y en consecuencia la eficacia del esquema protector.

La acción de los tóxicos puede ser de repelencia hacia los organismos mencionados, pueden producir la muerte de los mismos antes de su fijación definitiva o pueden actuar luego de la fijación, alterando sus procesos metabólicos y produciendo finalmente su muerte. Es importante cuando se selecciona un tóxico que su acción esté encuadrada dentro de los dos primeros mecanismos, ya que si el organismo muere después de haberse fijado en forma definitiva se manifestarán los problemas de fricción que habíamos puntualizado anteriormente.

En la formulación de pinturas antiincrustantes se prefiere el empleo de tóxicos de amplio espectro, como el óxido cuproso. Estos tóxicos actúan sobre la mayor parte de los organismos animales y vegetales. Cuando se encuentran presentes en el medio especies altamente resistentes, tales como las algas Enteromorpha intestinalis o Ectocarpus, los cirripedios Balanus amphitrite y Balanus trigonus o algunos Serpúlidos, es conveniente el empleo de sustancias de refuerzo, de acción altamente específica, tales como algunos óxidos o sales de mercurio, compuestos organoestánnicos u organoplúmbicos, etc. El tóxico empleado debe ser accesible económicamente.

Al disolverse el tóxico en el agua de mar se forma una capa laminar, con alta concentración, en contacto con la superficie a proteger. Si la misma se encuentra en una situación estática (caso de los barcos anclados en puertos) el desgaste del "film" tóxico es menor que en una condición dinámica (barco en navegación). De ahí que sea tan complejo el estudio de este tipo de pinturas, por la gran cantidad de parámetros involucrados.

El ajuste se efectúa mediante investigaciones que requieren el empleo de balsas experimentales y paneles colocados a diferente profundidad. En estos paneles se aplican los esquemas de pintado cuyas propiedades se desea establecer.



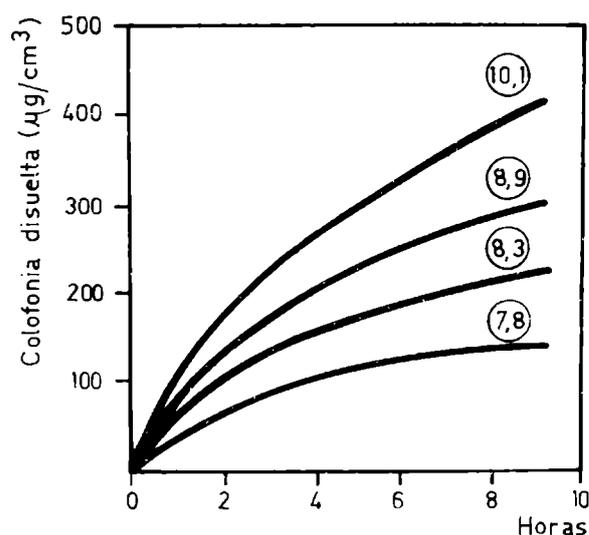
SOLUBILIDAD DEL OXIDO CUPROSO EN FUNCION DE DIFERENTES VARIABLES

FIGURA 6

En nuestro país, en el Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), dependiente del LEMIT, del CONICET y de la CIC, se han realizado numerosas experiencias de este tipo durante un lapso de ocho años, lo que ha permitido lograr formulaciones antiincrustantes cuya acción letal se mantiene durante períodos variables entre 12 y 36 meses. Tales pinturas poseen vehículos de naturaleza olerorresinosa o contienen resinas vinílicas o caucho clorado. El material resinoso del vehículo debe tener afinidad con la sustancia formadora de película de los otros componentes del esquema anticorrosivo.

La materia prima fundamental que determina las propiedades de estas pinturas es la resina colofonia (Rosin WW), que se caracteriza por poseer una alta acidez libre, lo que le permite reaccionar químicamente con el agua de mar ligeramente alcalina (pH 8,2) formando resinatos solubles.

Como la otra resina que compone el vehículo es insoluble, se está en presencia de un proceso de solubilización controlada. Se debe poner en libertad la mínima cantidad de tóxico necesaria para evitar la fijación. De esta manera la eficacia de la pintura se mantiene durante un lapso más pro-



DISOLUCION DE COLOFONIA (ROSIN WW) DE PANELES PINTADOS POR INMERSION EN SOLUCIONES "BUFFER" ALCALINAS, DE DIFERENTE pH.

FIGURA 7

longado. El objetivo fundamental de estas investigaciones es lograr formulaciones de buena bioactividad y de larga vida útil.

En la figura 6 se muestra el comportamiento de uno de los componentes solubles de las pinturas antiincrustantes, el óxido cuproso. En los gráficos se observa cómo la solubilidad del tóxico aumenta con la temperatura y con la concentración de ión cloruro del agua de mar y disminuye con el incremento del pH.

En la figura 7 se ha representado el comportamiento del otro componente, la colofonia, indicándose su solubilidad en soluciones "buffer" de alcalinidad creciente. Puede verse que la solubilidad aumenta al aumentar el pH del medio. En consecuencia la contaminación que se observa en muchos puertos, con el consiguiente descenso del pH, es un factor que puede llegar a bloquear la acción de una pintura antiincrustante.

Con el objeto de trasladar estas investigaciones a escala real se ha instrumentado un convenio con el SENID (Servicio Naval de Investigación y Desarrollo de la Armada Argentina) el que ha permitido, en una primera etapa, experimentar diversas formulaciones antiincrustantes sobre carenas de embarcaciones de la Marina de Guerra de diferentes características operativas. Actualmente se encuentran en marcha experiencias en el Portaviones ARA 25 de Mayo, en el crucero ARA General Belgrano, en varios destructores, avisos y remolcadores.

Los primeros resultados obtenidos son francamente alentadores, habiéndose logrado formulaciones de alta eficacia con muy bajo contenido de tóxico. El ajuste de otras variables, como el pH de la interfase película de pintura/agua de mar, ha contribuido a estos logros.

Paralelamente estas investigaciones obligaron a crear la infraestructura, el equipamiento y los recursos humanos necesarios. Se construyó y equipó una planta piloto, la cual está en proceso de expansión permanente. El plan de investigaciones en desarrollo contempla también el estudio simultáneo de las variables comprendidas en el cambio de escala y la influencia de los diferentes componentes de las formulaciones. Algunos de los equipos incorporados han sido diseñados por los investigadores del grupo, los cuales a su vez supervisaron la construcción.

En la figura 8 se aprecia el aspecto del costado babor de una embarcación de la Armada. Las diferentes formulaciones antiincrustantes experimentadas han satisfecho las exigencias de un lapso de quince meses de inmersión, que incluye dos períodos de "fouling" intenso. La prueba se desarrolló entre diciembre de 1975 y marzo de 1977.

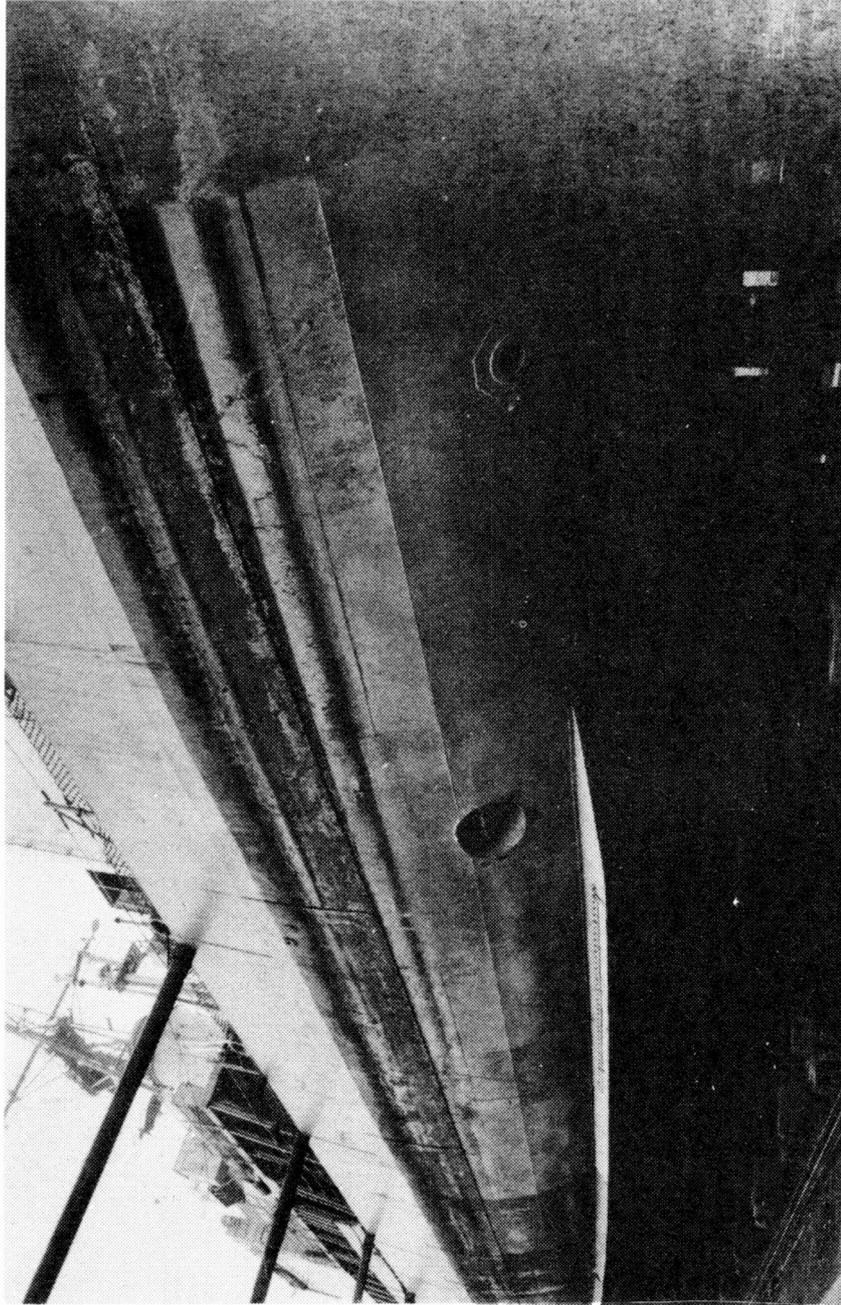


Figura 8.- Vista panorámica del costado babor de una embarcación, donde puede observarse la efectividad de diferentes pinturas antiincrustantes después de quince meses de inmersión

LIMPIEZA Y CARENADO BAJO AGUA

El permanente incremento de tonelaje de las flotas de muchos países y el mayor desplazamiento de algunas embarcaciones, tales como los grandes petroleros (250.000 a 500.000 toneladas) han agravado los problemas de mantenimiento por no haberse adecuado paralelamente la infraestructura de diques secos.

El prolongar los períodos entre carenados sin tener la certeza de un adecuado comportamiento del esquema protector resulta inconveniente, desde el punto de vista económico, pues luego se encarecerán las operaciones de reparación y de pintado.

Es por ello que en forma relativamente reciente se ha comenzado a utilizar la observación submarina para establecer el estado del casco, en muchos casos mediante el empleo de cámaras de televisión y a utilizar métodos de limpieza ("underwater cleaning methods") que no requieren la entrada a dique.

El sistema de limpieza más corriente es el que emplea cepillos rotatorios, metálicos o de plástico según el grado de limpieza que se desee realizar. Estos cepillos son manejados por hombres rana adecuadamente entrenados. Este tipo de operación es corriente en el caso de los grandes petroleros citados, en los cuales ordinariamente no se emplea pintura antiincrustante en la protección de la carena, primero por razones económicas, por la gran superficie a recubrir, y segundo debido al hecho de que al encontrarse casi permanentemente en navegación, la fijación de "fouling" sobre la parte sumergida del casco es mínima. Normalmente los organismos incrustantes se fijan durante la estadía en puerto. Estas embarcaciones son generalmente protegidas con sistemas anticorrosivos de alto espesor (500 micrones) cuyo poder protector se estima del orden de 5 a 10 años si se emplean las pinturas adecuadas y se realiza una correcta preparación de la superficie metálica.

Cuando la pintura antiincrustante está presente también

se puede realizar una limpieza periódica de este tipo (en este caso se emplean cepillos de plástico) para eliminar la capa de limo, blanda y débilmente adherida, la película de compuestos cúpricos (formada por oxidación del óxido cuproso) y la de productos de reacción entre la pintura y el agua de mar. Todas esas sustancias residuales podrían reducir la efectividad de la pintura antiincrustante al dificultar la puesta en libertad del tóxico. De esta manera se restauraría la condición original. Este tipo de trabajo se puede realizar siempre que el espesor de antifouling aplicado no sea inferior a 200 micrones, ya que la limpieza también elimina pintura y podrían quedar zonas con el revestimiento anticorrosivo al descubierto. En este caso es obligatoria la entrada a dique a fin de aplicar una nueva capa de dicha pintura. De todas maneras la operación es efectiva pues reduce el período de carenado al mínimo.

Si el deterioro alcanza las otras capas del revestimiento protector, se emplean para la limpieza cepillos de acero, también de tipo rotatorio, pero en la posterior entrada a dique se deberá restaurar tanto la capa anticorrosiva como la antiincrustante.

Resumiendo, los objetivos de la limpieza bajo agua en la actualidad, consisten en mantener al máximo las condiciones operativas de la embarcación, extender el tiempo de efectividad de las pinturas y ampliar los lapsos entre carenados.

En forma complementaria, el poder examinar los cascos sin que las embarcaciones deban entrar a dique permite determinar adecuadamente las prioridades y establecer programas de carenado adecuados a la realidad.

En cuanto a los desarrollos futuros en el tema, los mismos tienden a establecer el comportamiento de las superficies antiincrustantes luego de la limpieza y verificar si su bioactividad es similar a la de la película recién pintada. Como objetivo a más largo plazo se deberán estudiar los métodos de aplicación de las pinturas debajo de la superficie del agua y las características de las formulaciones para dicha finalidad.

REFERENCIAS

- Bastida R. O., Adabbo H. E. & Rascio V.- Corrosion Marine-Fouling, 1 (1), 5, 1976.
- Bishop J. H. & Silva S. R.- Applied Polymer Symposium, 16, 195, 1971.
- British Standards BS 4232.- Surface finish for blast cleaned steel for painting, 1967.
- Bruzzoni W. O., Laurenzano A. y Rivas J.- Corrosión y Protección, 1 (1), 27, 1970.
- Bruzzoni W. O.- Corrosión y Protección, 2 (6), 29, 1971.
- Caprari J. J.- Corrosión y Protección, 4 (4), 25, 1973.
- Caprari J. J.- Corrosión y Protección, 6 (3), 153, 1975.
- Cologer C. P., Bohlander G. S. & Preiser H. S.- J. Paint Technology, 49 (628), 51, 1977.
- De la Court F. H. & De Vries H. J.- Progress in Organic Coatings, 1, 375, 1973.
- De la Court F. H. & De Vries H. J.- J. Oil Col. Chem. Ass., 56, 369, 1973.
- DIN 55928.- Korrosionsschutz von Stahlbauwerken durch Beschichtungen und Überzüge Teil 1 und Teil 4, 1975.
- Ferry J. D. & Ketchum B. H.- Ind. Eng. Chem., 38, 806, 1946.
- Japanese Standards SD PS.- Standard for derusting of shop primed steel surfaces, 1969.
- Lorenz J. J. Oil Col. Chem. Ass., 56, 369, 1973.
- Nowacki L. J. & Dick R. J.- ILZRO Project LC-81, Batelle Memorial Institute, 1966.
- Partington A. & Dunn P. F.- Paint Technol., 26 (6), 14, 1962.
- Partington A.- Paint Technology, 28 (3), 23, 1964.
- Rascio V. y Caprari J. J.- Industria y Química, 26 (3), 1968.
- Rascio V. et Caprari J. J.- Peintures, Pigments, Vernis, 45 (2), 182, 1969.
- Rascio V., Caprari J. J. et Bastida R.- Peintures, Pigments, Vernis, 45 (11), 724, 1969.
- Rascio V. y Caprari J. J.- Corrosión y Protección, 1 (4), 19, 1970.
- Rascio V. y Caprari J. J.- Revista de Ingeniería, 18, 70, 1970.

- Rascio V. y Caprari J. J.- 1er. Congreso Nacional de Corrosión y Protección, España, 1970.
- Rascio V. y Caprari J. J.- Corrosión y Protección, Número extraordinario, 1971.
- Rascio V. y Caprari J. J.- Rev. Lat. Ing. Qca. y Quím. Apl., 2, 117, 1972.
- Rascio V.- Corrosión y Protección, 3 (2), 39, 1972.
- Rascio V. & Caprari J. J.- J. Oil Col. Chem. Ass., 57, 407, 1974.
- Rascio V. y Caprari J. J.- Corrosión y Protección, 5 (3), 145, 1974.
- Rascio V. y Caprari J. J.- Corrosión y Protección, 5 (4), 221, 1974.
- Rascio V. y Caprari J. J.- Corrosión y Protección, 6 (1), 23, 1975.
- Rascio V. y Caprari J. J.- Corrosión y Protección, 6 (2), 73, 1975.
- Rascio V. & Caprari J. J.- J. Oil Col. Chem. Ass., 60, 161, 1977.
- Rascio V., Caprari J. J., del Amo B. et Ingeniero R. D.- Corrosion Marine-Fouling, 1 (2), 21, 1976.
- Rascio V., Caprari J. J., Chiesa M. et Ingeniero R. D.- Corrosion Marine-Fouling, 1 (2), 15, 1976.
- Rascio V., Bruzzoni W. O., Bastida R. y Rozados E.- Protección de superficies Metálicas; serie III, Manuales Científicos, nº 1, LEMIT, 1977.
- Rathsack H. A.- Schiffsanstriche, Akademie-Verlag, Berlin, 1967.
- Saroyan J. R.- Ocean Eng., 1, 435, 1969.
- Saroyan J. R.- J. Paint Technol., 41 (531), 285, 1969.
- Steel Structures Painting Council.- Surface preparation specifications, 1975.
- Svensk Standard SIS 05 59 00.- Pictorial surface preparation standards for painting steel surfaces, 1967.
- van Londen A. M.- TNO Report 54 C, 1963.
- van Londen A. M.- Antifouling Symposium, Marienberg, 1971.
- Vetere V. y Rozados E.- Corrosión y Protección, 7 (5), 275, 1976.
- Woods Hole Oceanographic Institution.- Marine Fouling and its prevention. US Naval Institute, Maryland, 1952.