

CAPÍTULO 12

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

JUAN JOSÉ CAPRARI¹

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se analiza el empleo de pinturas como factor de control en la prevención de la fijación de incrustaciones biológicas en general y de *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) en particular. Se hará referencia a la generalidad de las pinturas antiincrustantes, los principios, mecanismos básicos de acción y materias primas utilizadas en la elaboración de las pinturas que se emplean indistintamente en el control de organismos incrustantes fluviales o marítimos.

Las modificaciones que se realizan en la formulación de pinturas están destinadas a adaptar cada producto a las características del medio de inmersión para que el mecanismo de protección mantenga su eficiencia durante el mayor tiempo posible.

Aún cuando no se han realizado estudios científicos comparativos, es conocido el hecho práctico de que embarcaciones deportivas habitualmente estacionadas en medio fluvial, y cuya carena ha sido protegida por pinturas antiincrustantes bien formuladas y de buen comportamiento en ese medio, continúan siendo efectivas cuando las embarcaciones se trasladan a medio marino, y siguen funcionando correctamente cuando vuelven a su apostadero original. Por lo tanto, es posible el desarrollo de un producto que se adapte a variaciones extremas del medio ambiente natural, manteniendo su efectividad a pesar de estas alteraciones.

Por su modo de acción, una pintura antiincrustante es un producto muy especial, ya que, mientras la mayor parte de los revestimientos son formulados para conseguir máxima resistencia una vez formada la película, las pinturas *antifouling* modifican constantemente sus características frente al medio de inmersión en el cual deben disolverse algunos o todos sus componentes.

En su composición se emplean sustancias solubles presentes dentro del ligante (componente resinoso de la pintura) y también dentro de las mezclas de pigmentos utilizadas, ya que muchos de estos pigmentos son relativamente solubles en el medio acuoso, variando su solubilidad en función de condiciones ambientales tales como pH, temperatura, contenido salino, cantidad de oxígeno, turbulencia, etc. Estos mismos factores también influyen sobre el desarrollo y fijación de los organismos incrustantes marinos (balanus, algas verdes, algas rojas, etc.), como sobre aquellos que se desarrollan en medio fluvial: algas verdes, mejillón dorado o *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857), mejillón cebra o *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771), etc.

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT) CONICET – CIC
52 entre 121 y 122 – 1900 La Plata. Provincia de Buenos Aires – ARGENTINA
FAX 54 (221) 427-1537. pintecol@cidepint.gov.ar

PRINCIPALES COMPONENTES DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

En la formulación de pinturas antiincrustantes se emplean **biocidas o repelentes** de origen **mineral, orgánicos** (de bajo impacto ambiental) y **naturales** (provenientes de vegetales), que deben ser puestos en libertad por la película. La moderna tecnología incorpora en la actualidad los fluopolímeros y las pinturas siliconadas, que actúan alterando las condiciones superficiales del sustrato disminuyendo al mínimo la fijación.

Las pinturas que emplean biocidas o repelentes deben ser formuladas de manera tal que alcancen un cierto **valor crítico mínimo**, que depende del producto usado y del tipo de ligante con que se haya formulado la pintura. Si la película aplicada no alcanza inicialmente ese valor, no tiene acción efectiva sobre las incrustaciones. El caso contrario estaría dado por una pérdida muy superior al valor crítico, lo que inicialmente daría una protección efectiva pero que llevaría a un rápido agotamiento de la sustancia activa y una protección de corto tiempo. Lo ideal sería lograr una formulación cuyo grado de lixiviación alcance un valor **ligeramente superior al crítico**, lo que asegurará una protección inicial efectiva y una mayor duración en servicio.

Modo de acción de los productos que liberan biocidas o repelentes frente a las larvas de los organismos que se aproximan a la superficie protegida

En general, se sugiere que podría ocurrir alguna (o una combinación de todas) de las tres situaciones siguientes:

- El organismo podría ser repelido.
- Podría sufrir alteraciones orgánicas importantes que determinen su muerte antes de fijarse.
- Podría fijarse, comenzar su metamorfosis en adulto y morir en alguna etapa de este proceso.

Estos tres efectos han sido denominados con los términos de **repelencia, mortalidad prefijación y mortalidad post-fijación**.

A esta clasificación debe agregarse un mecanismo adicional, que surge como consecuencia de los conceptos modernos de protección antiincrustante ecológicamente aceptable: las pinturas que **actúan sobre los mecanismos de fijación de los organismos incrustantes**, las que basan fundamentalmente su acción en disminuir la energía superficial del sustrato en un nivel tal que haga imposible la adhesión de cualquiera de las sustancias adhesivas segregadas por los organismos incrustantes con este fin. En este caso, las propiedades antiincrustantes son aportadas por el ligante y no por los pigmentos biocidas.

PROPIEDADES DE LOS PRINCIPALES COMPONENTES DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

Componentes del pigmento

Pigmentos activos inorgánicos

Dentro de este grupo, los más utilizados son: el óxido cuproso, sulfocianuro cuproso, naftenato de cobre, resinato de cobre (denominación industrial del producto de la reacción entre el carbonato básico de cobre y la resina colofonia), sulfuro de cobre, cobre metálico laminar, polvo de bronce, polvo de cinc esférico y laminar y óxido de cinc.

Los derivados del cobre están ampliamente difundidos y aprobados para la formulación de pinturas antiincrustantes, con la sola excepción de la piritiona de cobre (*copper pyrithione*) que, a pesar de sus excelentes propiedades biocidas, no ha aprobado exámenes ecológicos exigidos por la *Environmental Protection Agency* (EPA) de los Estados Unidos.

La gran aceptación del cobre se debe al hecho de que es un material muy difundido en la naturaleza, y esencial en el desarrollo y crecimiento normal de la mayor parte de las especies animales y vegetales. Se lo encuentra como un constituyente normal del ecosistema, tanto en tierra como en medio acuoso. La química de este elemento cambia con el medio que lo rodea. Así, por ejemplo, en el medio terrestre, la mayor bioactividad la ejerce en forma de ión cúprico, mientras que en medio acuoso lo hace como ión cuproso o iones complejos. En esta última forma se ha comprobado que disminuye su bioactividad.

El óxido cuproso. De fórmula Cu_2O , es el biocida de uso más corriente en protección antiincrustante. Tiene baja solubilidad en agua dulce y mayor en agua de mar. En el primer caso no hay estudios de solubilidad, ya que su empleo se restringe al novedoso problema económico ambiental del *macrofouling* de agua dulce en América del Sur, debido a los bivalvos invasores. En agua de mar ha demostrado su eficacia sobre todos los organismos incrustantes, con la sola excepción de las algas. Diversos investigadores han determinado sus valores de solubilidad en ese medio, obteniéndose una gran variación de valores de acuerdo a la forma

de determinación de los mismos: 0,18 mg.l⁻¹; 0,3 a 0,7 mg.l⁻¹; 0,15 a 0,25 mg.l⁻¹. Estas diferencias se explican por la influencia que tienen sobre la solubilidad del óxido cuproso los factores del medio como la temperatura, la concentración de ión cloruro presente en el medio, el pH, etc. Como puede observarse en la Figura 1, la solubilidad del óxido cuproso aumenta ocho veces, cuando la temperatura se incrementa desde 0° a 40° C. La Figura 2 indica el aumento de solubilidad del mismo biocida con el aumento de la concentración de ión cloruro en el medio.

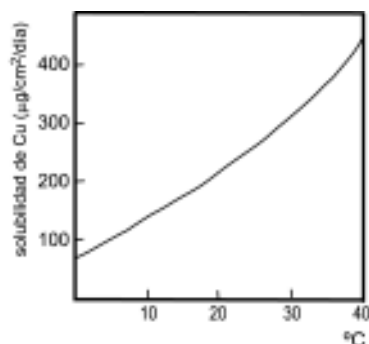


Figura 1. Efecto de la temperatura sobre la solubilidad del óxido cuproso.

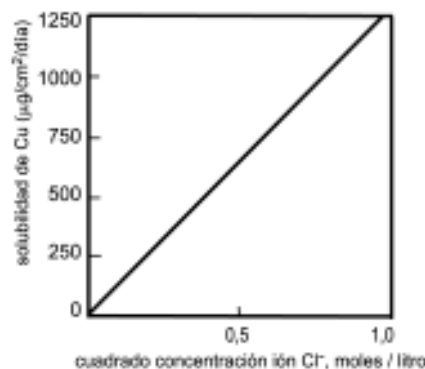


Figura 2. Solubilidad del óxido cuproso en función del incremento en la concentración de ión cloruro.

La variación de temperatura, tanto en medio fluvial como marítimo, está acotada a límites perfectamente definidos y casi invariables a través de los años. Algo similar puede considerarse para el contenido de cloruro si ambos medios están libres de un alto grado de contaminación. Pero, considerando ambos medios y la posible presencia de contaminantes (en especial en zonas portuarias), un factor que adquiere singular relevancia es la variación de la solubilidad de la película en función del valor de pH, como puede observarse en la Figura 3.

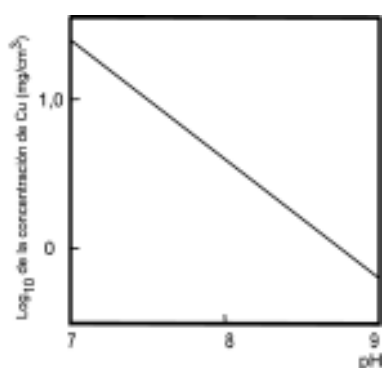
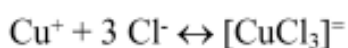
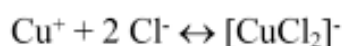
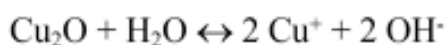


Figura 3. Solubilidad del óxido cuproso (en gráfica logarítmica) en función del pH a 25° C.

Todos estos son factores que deben tenerse en cuenta al momento de formular pinturas a base de este biocida para que la elección de las materias primas que la componen, tanto en tipo como en cantidad, sea la más acertada. En función de estas consideraciones, estos tres parámetros y otro mecanismo adicional que se incorpora al ligante, como la resina colofonia (cuyas propiedades serán definidas más adelante), regulan la velocidad de disolución del óxido cuproso.

El cobre cuproso existirá en el agua de mar en forma de iones complejos [CuCl₂]⁻ y [CuCl₃]⁼, ya que se producen las siguientes reacciones:



El color rojo inicial de la superficie, característico del óxido cuproso, cambia paulatinamente a verdoso a medida que aumenta el tiempo de inmersión. Ello se debe a la formación y precipitación sobre dicha superficie de los compuestos de cobre formados en la interfase película/agua de mar. Este depósito está constituido fundamentalmente por carbonato básico y por oxiclورو de cobre, y su formación podría llegar a interferir el proceso de lixiviación del biocida restante. El ácido sulfhídrico disuelto en el agua de mar, que proviene de la descomposición del material orgánico, forma sulfuro de cobre (de muy baja solubilidad), que obtura los microcanales existentes en la matriz lixiviada y retarda el proceso difusional.

El óxido cuproso es el pigmento más adecuado por su solubilidad. El óxido cúprico tiene una solubilidad muy baja y con él no se alcanzaría la concentración mínima necesaria para lograr el control de las larvas. Otros compuestos de cobre, como son los cloruros y sulfatos, tienen una solubilidad muy elevada y se agotarían rápidamente.

El óxido de cinc. De fórmula **ZnO**, es un compuesto con 99% de pureza, muy poco soluble en agua, que contiene, como impurezas, muy pequeñas cantidades de plomo, hierro, azufre y cadmio. Una vez obtenido, cristaliza en el sistema hexagonal en forma de un polvo de apariencia blanca, aunque su color depende del tamaño de las partículas que lo forman. De acuerdo con el proceso de elaboración se obtiene un producto de partículas aciculares (forma de agujas) o nodular (forma esférica), que aumenta la dureza de la película y la resistencia a la descomposición del ligante debido a que tiene una cierta acción fungicida y bactericida. En pinturas, se lo coloca solo o en compañía de óxido cuproso, con el cual tiene efecto sinérgico.

El sulfocianuro cuproso. De fórmula **SCNCu**, es un compuesto con 99 % de pureza, blanco, que se utiliza cuando es necesario obtener una película blanca o de color claro, ya que normalmente las pinturas a base de óxido cuproso son rojas o ligeramente amarronadas. Tiene las mismas propiedades que el óxido cuproso pero su costo es sustancialmente superior.

Los pigmentos metálicos. Los más utilizados son los polvos de **cobre, cinc y aluminio** de diferente tipo y tamaño de partícula; se utilizan solos o mezclados entre ellos. Los **bronces son aleaciones de cobre y estaño** que pueden o no estar adicionadas de **cinc y aluminio**. Los sistemas que se formulan con estos biocidas tienen un excelente comportamiento en aguas dulces donde se los utiliza en pinturas con un elevado contenido de pigmento y larga vida útil. Esta se aumenta si se añaden a la formulación pequeñas cantidades de óxido de cinc o de un biocida orgánico que tiene el efecto sinérgico ya mencionado.

Frente a estas ventajas, algunos pigmentos metálicos presentan el inconveniente de su alta reactividad frente a algunos componentes oleorresinosos del ligante, por lo que suele encontrárselo comercialmente como un producto de doble envase, en el cual el pigmento es incorporado en el momento en que va a ser empleado y se debe usar dentro de determinado período de tiempo indicado por el fabricante, pasado el cual gelifica y pierde toda efectividad. Los productos de un solo envase se formulan con resinas no reactivas con el pigmento, tales como caucho clorado, caucho acrílico, resinas vinílicas y resinas epoxídicas.

En aquellos casos que se empleen sobre superficies de acero, siempre deberán ser aplicados sobre un fondo compatible, ya que, si toman contacto directo con el sustrato, producirán un par galvánico y la corrosión acelerada del acero.

Uso de extendedores en pinturas antiincrustantes. Algunos extendedores influyen sobre las propiedades de la pintura en el estado líquido, ya que incrementan el contenido de sólidos y, por lo tanto, el espesor de película aplicada por capa como en el caso del talco (silicato de magnesio). Otros actúan sobre las propiedades mecánicas de la película, como el óxido férrico sintético (ferrite rojo), o complementan la acción del óxido cuproso, como el carbonato de calcio natural (tiza). Este último mineral fue exhaustivamente estudiado en trabajos realizados en el CIDEPINT por Rascio y Caprari, en donde se establece que, cuando este pigmento tiene en su composición bajo contenido de carbonato y alto contenido de sílice, se obtienen películas de pinturas antiincrustantes de matriz soluble de mejor comportamiento que aquellas que no contienen extendedores (solo pigmentos bioactivos) o las formuladas con otros extendedores, tales como talco u óxido de hierro artificial (ferrite rojo). Un aumento en la pureza del carbonato de calcio que se use (como, por ejemplo, carbonato de calcio precipitado) disminuye el poder protector de la película formada.

Pigmentos activos orgánicos

En la década de 1960 fueron introducidos compuestos órgano-estánnicos tales como el óxido de tributil estaño (TBTO) y el fluoruro de tributil estaño (TBTF) para cubrir el espectro de algunas especies sobre las cuales no tenía efecto el biocida principal (óxido cuproso), en especial las algas. Estos se agregaban simplemente como un biocida más a la pintura, y se disolvía conjuntamente con los tóxicos inorgánicos hasta que se desa-

rollaron las pinturas autopulimentables (SPC; *shelf polishing copolymers*), cuyo modo de acción se detallará más adelante. Pero luego de diez años de uso se detectó una elevada concentración de TBT en las marinas (puertos para embarcaciones de recreo y deportivas), puertos y lugares adyacentes, atacando especialmente a las ostras, otros moluscos y algunos crustáceos, produciendo en algunas especies cambios de sexo y, en casos extremos, inhibiendo la capacidad de reproducción. Esto llevó, en la década de 1980, a limitar el uso en embarcaciones deportivas de hasta 25 metros como máximo, para establecer su prohibición definitiva, en forma de agregado directo, a principios de la década de 1990, pero continuando el uso en pinturas autopulimentables, por entender que su lixiviación era menor y mejor controlada.

La piritona de cinc se empleó, con buenos resultados, en el control del mejillón zebra en los grandes lagos, pero fue desechada por no contar con la conformidad de la EPA estadounidense.

En la actualidad hay pocos compuestos orgánicos ecológicamente aceptables. Los más difundidos son las isotiazolonas (4,5-dicloro-2-octil-4-isotiazolin-3-1). Son compuestos que se agregan en baja cantidad (máximo 3% sobre el total de pintura) a las pinturas de óxido cuproso, para ampliar su espectro bioactivo.

Componentes del ligante

Ligante soluble y ligante fijo

Como se ha mencionado, una película de pintura antiincrustante modifica permanentemente sus propiedades por efecto del medio de inmersión. En parte lo hace por la disolución del pigmento y en parte porque el ligante contiene una o más sustancias que se disuelven en dicho medio en forma controlada, o porque, como se explicará cuando se estudien los mecanismos de disolución, toda la película se disuelve en la misma forma.

En las pinturas de primera generación (se llaman así a los productos empleados en los primeros momentos de la protección por este medio) la película está formada por resinas solubles en el medio que se colocan para controlar la velocidad de disolución del biocida, lo que permite mantener una concentración adecuada del mismo en la interfase medio / película de pintura durante un tiempo prolongado. Dicha resina es la que constituye el **ligante soluble**.

La materia prima que se emplea es la resina colofonia o resina de pino. Comercialmente, la resina se clasifica por un código de letras que indica su color y, paralelamente, el grado de pureza que tiene la misma. Así se tienen variedades que van de la resina tipo B a la N y, las de mayor pureza, las calidades WG y WW. Químicamente, los últimos dos tipos mencionados contienen un 85 por ciento de ácidos resínicos y un 15 por ciento de materia neutra. Los ácidos resínicos, presentes en proporciones variables entre ellos, son estructuralmente similares, ya que todos contienen un grupo fenantreno con enlaces dobles. Sin embargo, el isómero más importante es el ácido abiético, que se encuentra en equilibrio variable con el ácido levopimárico, ya que isomerizan constantemente por lo que no es posible dar una composición bien definida. La estructura de ambos ácidos se muestra en la Figura 4.

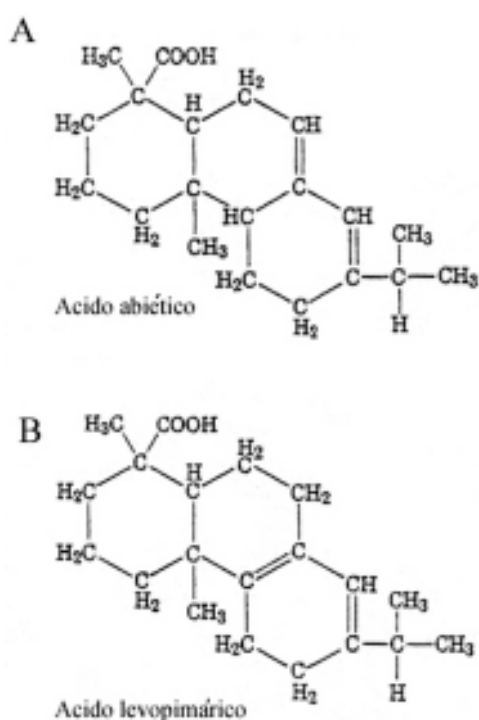


Figura 4. Estructura química de los ácidos resínicos: (a) ácido abiético. (b) ácido levopimárico.

La resina usada es, preferentemente, la de grado WW; tiene un índice de acidez de 165 mg de hidróxido de potasio por gramo de resina y es muy soluble en agua a distintos pH, en especial en presencia de cloruros. Esto se puede observar en las curvas de solubilidad en función del pH (Figura 5) y en la que indica este mismo parámetro a pH constante, pero en presencia de cantidades variables de ión cloruro (Figura 6).

Esta resina es muy reactiva con los pigmentos básicos. Por ello se debe estudiar detenidamente la tecnología de elaboración para disminuir al mínimo las reacciones que se puedan producir durante este proceso, en especial con el óxido cuproso. De otra forma se producen combinaciones entre los componentes de la mezcla de pigmentos y la resina que pueden resultar en la aparición de compuestos muy solubles o extremadamente insolubles, los que alteran el comportamiento de la pintura en servicio.

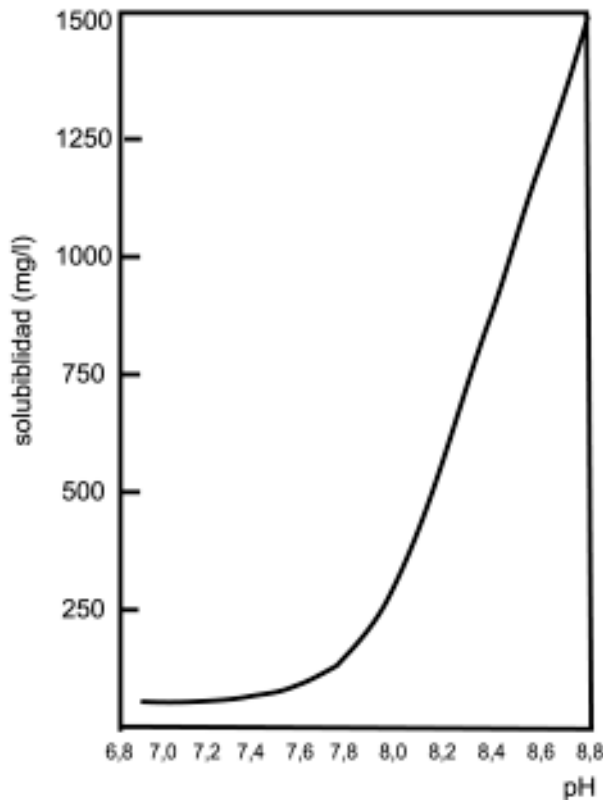


Figura 5. Solubilidad de la resina colofonia WW en función del pH.

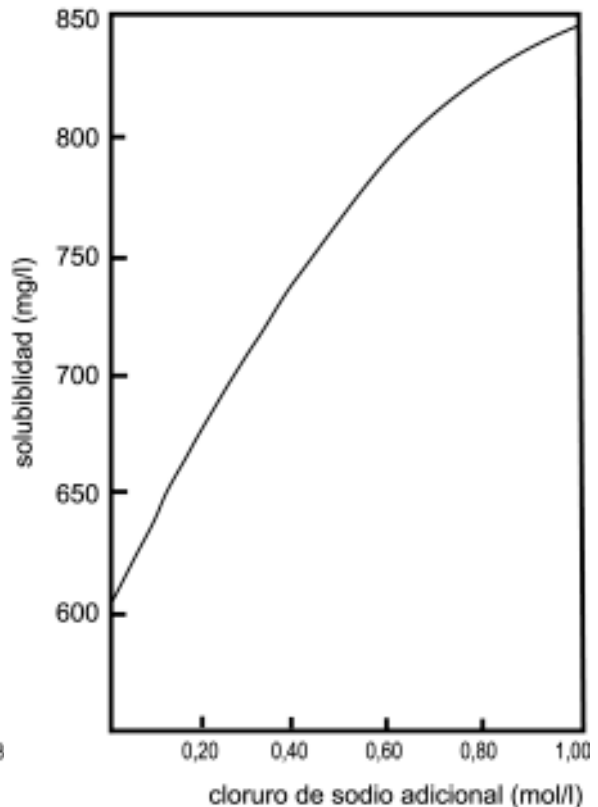


Figura 6. Solubilidad de la resina colofonia WW a pH constante en función de la concentración de cloruros.

Estas resinas también pueden influir sobre la estabilidad de la pintura en el envase. Es una resina que, en forma de trozos o polvo y expuesta al aire, se oxida rápidamente, lo que se puede apreciar porque ésta se oscurece; la oxidación le hace perder solubilidad y puede ocurrir tanto sobre la colofonia como materia prima, o como en aquella que forma parte de una película aplicada, es decir, que la velocidad de disolución de la película se ve afectada por el tiempo de secado. En la Figura 7 se representa el tiempo de disolución de la resina colofonia WW a pH constante desde una película de pintura antiincrustante, luego de transcurridos 2, 3 y 75 días de secado al aire antes de la inmersión. Es por ello que se debe ser muy estricto con el tiempo de secado, tanto cuando la película se emplee para proteger una estructura en servicio como cuando lo sea para realizar ensayos de comportamiento. También se produce un incremento de solubilidad de la colofonia en función del envejecimiento por inmersión de la película (Figura 8). Esto ocurre, fundamentalmente, porque algunas de las bacterias presentes en los medios de inmersión, formando parte del limo que se deposita tanto en agua de mar como de río sobre los lugares de baja velocidad de circulación del agua, actúan degradando la colofonia y acelerando la disolución de los biocidas.

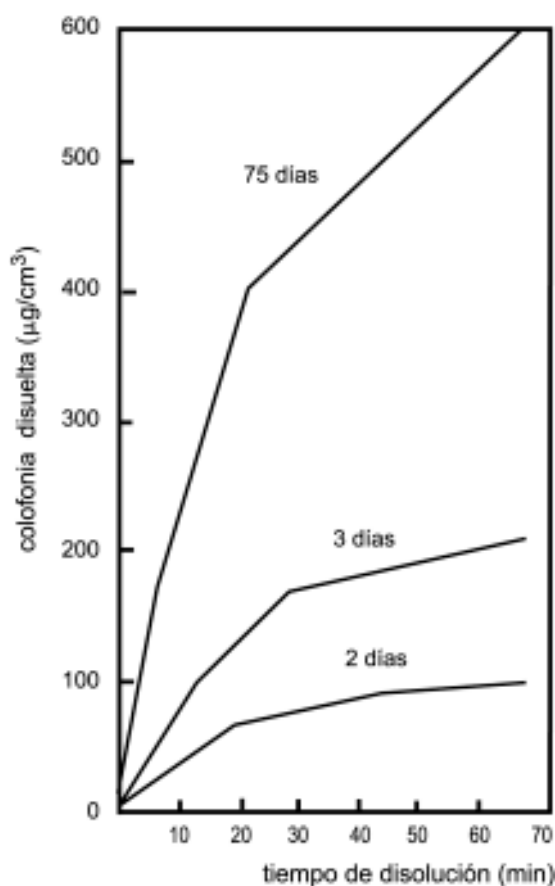


Figura 7. Disolución de colofonia WW desde paneles sumergidos en solución buffer de pH = 9 y períodos crecientes de secado al aire de la película.

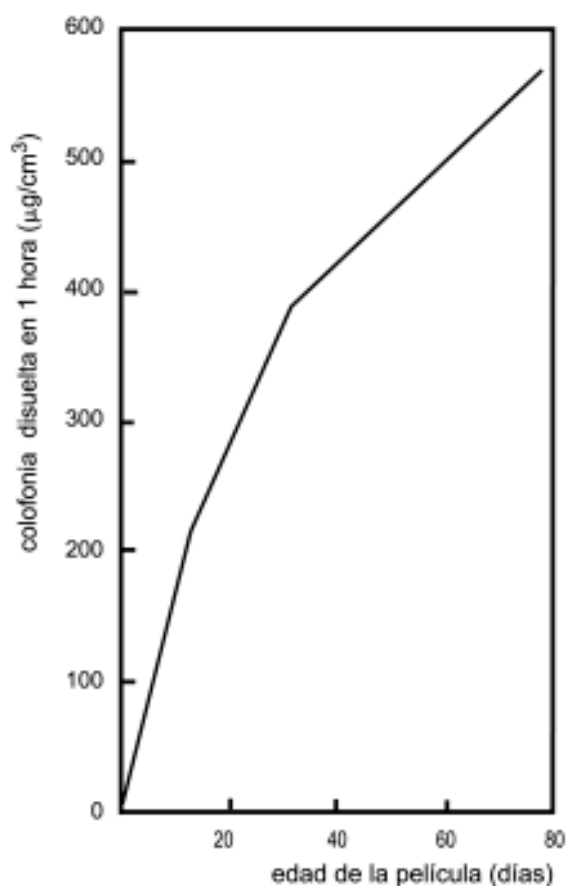


Figura 8. Influencia del tiempo de inmersión de la película de pintura sobre la solubilidad de la resina colofonia WW.

Para evitar la degradación de la colofonia se ha obtenido una resina colofonia desproporcionada, con la que elaboraron pinturas antiincrustantes que han demostrado, para una misma composición, un comportamiento superior a las que contenían resina colofonia WW natural. En las pinturas de tipo oleorresinoso hay, además, otros compuestos solubles, como los aceites vegetales que forman parte de los barnices, los aceites espesados y algunos ácidos grasos que se emplean como plastificantes de la resina colofonia.

Es evidente que, si la pintura se va disolviendo en forma controlada por la acción del medio sobre los componentes solubles, debe también contener otros que no se disuelvan en el medio para mantener la coherencia de la película durante toda su vida útil. Estos son los denominados **ligantes fijos**, que permanecen en la película aún cuando ésta se agote. Estos ligantes, que pueden ser resinas vinílicas, de caucho clorado, caucho estirenado, etc., van formando, con el paso del tiempo y a medida que se disuelven los componentes solubles, un esqueleto de matriz a través de los cuales deben difundir los principios activos (en especial el biocida) para mantener la eficiencia en la protección.

Como consecuencia de la disolución se forma, en la interfase película / medio de inmersión, una zona de alta concentración en la mezcla de biocidas presentes en la película, que es letal o repelente para las larvas que entran en contacto con la misma, y cuyo espesor variará con las condiciones de pH, temperatura y movimiento del agua del medio de inmersión.

En consecuencia, la acción de estas pinturas se explicaría por la existencia de una **concentración de biocida que es alta en la zona laminar próxima a la película**, pero que decrece rápidamente al alejarse de la misma. Los biocidas se separan de la capa laminar por difusión, ingresando a la zona de turbulencia. El mecanismo continúa su acción por cuanto el biocida de reserva existente en el interior de la película se disuelve y difunde a través del esqueleto de la matriz hacia la superficie (como se verá más adelante), manteniendo la concentración de cobre en la capa laminar.

La cantidad de biocida que disuelve una pintura antiincrustante en un determinado tiempo se denomina **grado de lixiviación**. El valor inicial, que generalmente es elevado, corresponde a la disolución del exceso de

biocida acumulado en la superficie de la película de pintura, lo que le permite comenzar a actuar inmediatamente después de la inmersión. El grado de lixiviación inicial depende de la solubilidad del biocida, de la composición del ligante, del área expuesta y de las condiciones de temperatura, salinidad y pH del agua. El valor inicial puede ser anormalmente alto por excesiva acumulación de partículas en la superficie, o muy bajo por excesiva acumulación de ligante sobre las partículas de biocida; pero siempre deberá alcanzar el **estado de lixiviación constante** y en una concentración que le permita mantener la efectividad por largo tiempo (Figura 9).

Como esta distribución puede modificarse durante la inmersión, el valor inicial no puede ser considerado como definitivo para juzgar la posible aptitud en servicio de una pintura, ya que la disolución del biocida puede ser inicialmente muy alta y luego caer bruscamente, sin poder mantener un grado de lixiviación adecuado para dar protección (Figura 10).

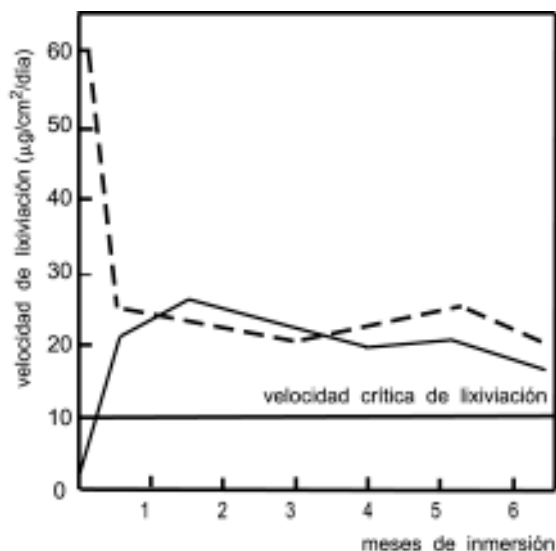


Figura 9. Pinturas con alto y bajo grado de lixiviación inicial y luego constante.

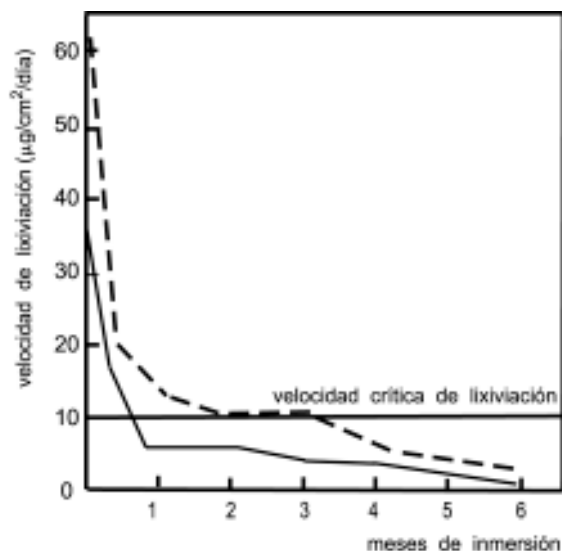


Figura 10. Pinturas con grado de lixiviación inicial alto y luego constante pero insuficiente.

CLASIFICACIÓN DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES SOBRE LA BASE DE SU MODO DE ACCIÓN.

La principales propiedades que debe cumplir una pintura antiincrustante son la de tener un rápido secado, facilidad en la aplicación, que proporcione una película homogénea, con buena adherencia y que, por la adecuada disolución de sus componentes, mantenga la superficie libre de incrustaciones. Estas propiedades pueden obtenerse con pinturas que actúen por diferentes mecanismos. Independientemente del modo de acción de las pinturas antiincrustantes, una formulación exitosa es el resultado del buen funcionamiento de los siguientes mecanismos:

- (a) Disolución del biocida.
- (b) Disolución total o parcial del ligante.
- (c) Difusión del biocida a través del esqueleto residual de la matriz o de los productos de reacción acumulados en la superficie de la película en aquellas pinturas de ligante insoluble o parcialmente soluble.

Se debe tener en cuenta que, así como hay factores internos y externos que favorecen el mecanismo de disolución, hay otros que pueden llegar a acelerar la disolución del biocida disminuyendo el tiempo de vida útil en servicio o inhibir el correcto funcionamiento de una película de pintura antiincrustante como son:

- **Productos de reacción formados durante la fabricación:** por exceso de dispersión del óxido cuproso, se forma resinato de cobre. Este es mucho más soluble que el conjunto óxido cuproso / colofonia, acelerando el desgaste de la película.

- **Depósitos de productos de reacción:** formados entre el biocida o el ligante ácido y las sales disueltas en el medio. Se forman resinosos básicos poco solubles, en especial de calcio y magnesio, que bloquean los poros de la película interfiriendo en el mecanismo de solubilización.

- **Desarrollo de velo bacteriano:** formado sobre la superficie, de composición, espesor y pH variables. Puede ejercer un control sobre la disolución de la película y afectar la eficacia antiincrustante. Además, las bacterias que contiene pueden actuar degradando la colofonia y otros componentes del ligante y acelerar la disolución del cobre. Este velo es muy normal en agua de mar cuando la superficie protegida tiene circulación de agua a baja velocidad, y ha sido detectado, aunque con distinta composición, también en agua dulce, produciendo los mismos efectos.

- **Erosión:** Afecta sólo a las películas sometidas a la acción de agua circulante, acelerando la disolución y disminuyendo la vida útil de la película en las pinturas convencionales o favoreciendo la disolución controlada del ligante en las pinturas autopulimentables.

Una primera clasificación de las pinturas puede hacerse en base a la acción del ligante en pinturas que se disuelven **con disminución** del espesor de película y pinturas que se disuelven **sin disminución** del espesor de película.

Pinturas que se disuelven con disminución del espesor de película

Incluyen aquellas que **solubilizan tanto biocida como ligante**, produciéndose una disminución del espesor de película (Figura 11). Varios autores coinciden en afirmar que hay al menos tres mecanismos de disolución del ligante, a saber:

- Disolución de componentes solubles de carácter ácido contenidos en el ligante.
- Acción bacteriana que se manifiesta sobre componentes del ligante menos solubles, degradándolos y contribuyendo a facilitar su disolución.
- Eliminación del ligante por acción del agua circulante, denominado disolución por erosión.

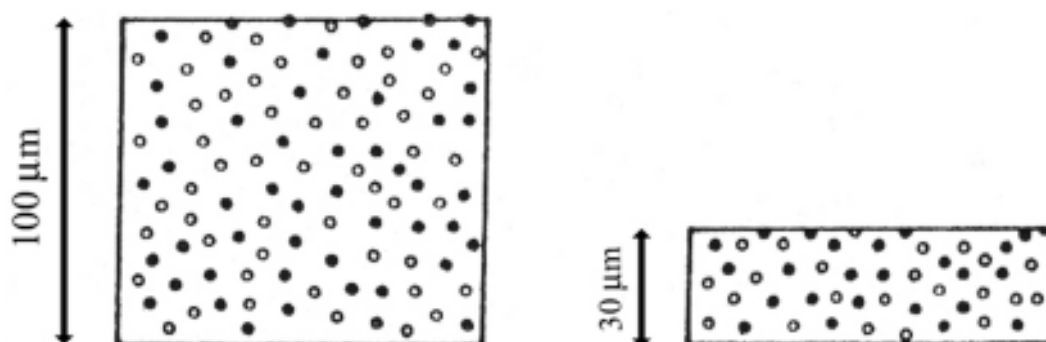


Figura 11. Disminución del espesor en función del grado de lixiviación.

Pinturas oleorresinosas convencionales

Son pinturas cuyo ligante es de naturaleza ácida, ya que están compuestas por un barniz oleorresinoso, resina colofonia WW y un aceite polimerizado como plastificante. La colofonia no puede utilizarse sola, pues la película sería excesivamente soluble, además de muy quebradiza y poco adherente. El agregado de estas sustancias debe ser bien estudiado, tanto en lo referente a la proporción como a sus propiedades. En determinadas condiciones podría llegar a obtenerse una película muy dura o poco soluble, en la cual quedaría bloqueado el biocida, u otra muy blanda y muy soluble, que llevaría al rápido agotamiento del biocida contenido en ella.

En este tipo de pinturas, inicialmente se disuelve el biocida de la superficie de la película; las restantes partículas lo hacen luego de comenzada la disolución de la colofonia en el agua, mientras que el resto de los componentes ácidos se eliminan por la circulación del medio de inmersión sobre la película. Para aumentar el espectro de acción de estas pinturas contra los organismos, se agregaron, en la década de 1970, biocidas orgánicos como el óxido de tributil estaño (TBT). Estas constituyeron las pinturas de TBT de primera generación.

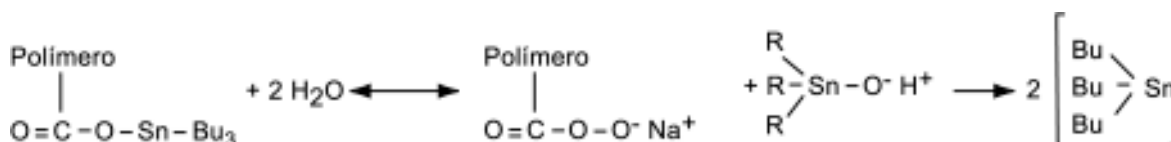
Pinturas de ligante hidrolizable

Denominadas también pinturas antiincrustantes copoliméricas autopulimentables a base de TBT (SPC-TBT, por sus siglas en idioma inglés), constituyendo las pinturas a base de TBT de segunda generación. El polímero hidroliza en agua liberando un biocida y un polímero soluble de manera controlada. Tanto el polímero soluble como los insolubles son eliminados por el flujo del agua, y su velocidad de disolución puede modificarse variando la composición de la pintura o la de los monómeros que constituyen el polímero.

En las pinturas de segunda generación, dicho polímero se liga químicamente a un grupo organoestánnico (TBTO, óxido de tributil estaño) mediante una unión ester, constituyendo esta resina el ligante de la pintura. Este grupo ester hidroliza en el medio, lixiviando la mitad del grupo activo TBT. Esta reacción de hidrólisis provee de una lixiviación constante y más o menos lenta del biocida, mientras que el polímero residual, que ahora contiene grupos carboxilos libres, convierten a la superficie en hidrofílica.

Cuando la primera capa ha sido lixiviada por erosión, la capa subyacente queda expuesta para renovar el proceso y continuar la protección antiincrustante. Se ha determinado que esta zona activa, o zona de erosión, tiene un espesor muy bajo (10 a 90 nm), pero su formación es muy importante, ya que en ella se produce la hidrólisis controlada de las capas del polímero y el desarrollo de las propiedades autopulimentables. Sólo una película fina de agua circulante actúa sobre la zona de erosión hidrofílica, lo que se traduce en una larga vida útil del revestimiento.

La reacción de disolución fundamental tomando el polímero de segunda generación es:



El tiempo de vida útil de los polímeros de TBT es función de la formulación del polímero y del espesor de película aplicado. En lo referente al polímero, se presentan tres tipos de variantes: bajo índice de erosión para agua circulante continua a alta velocidad, índice de erosión medio para agua circulante a velocidad intermedia y alto índice de erosión para lugares donde el agua circula a muy baja velocidad o está detenida. Considerando el espesor de película, la vida media de estos sistemas esta estimada en unos tres años para un esquema de 2 capas y 300 μm de espesor, y en unos cinco años para uno de 4 capas y 600 μm de espesor. En ambos casos se trata de espesores de película seca. Se obtiene una protección constante hasta el agotamiento total de la película (Figura 12).

El Comité Internacional de Protección del medio ambiente marino (MEPC) de la Organización Marítima Internacional (IMO), intenta prohibir en el largo plazo todos aquellos sistemas antiincrustantes que tengan efectos adversos sobre el medio ambiente marino (IMO/MEPC 40:1977). Se ha establecido que estas pinturas dejarían de aplicarse a partir de enero de 2003, y estarán prohibidas en las carenas de los barcos a partir de enero de 2008. Por tanto, tampoco se podrán ofrecer como pinturas aptas para agua de río.

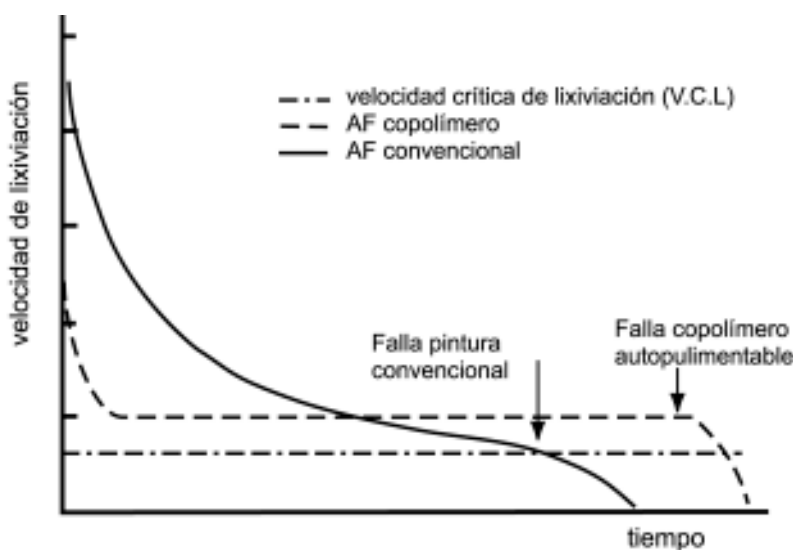
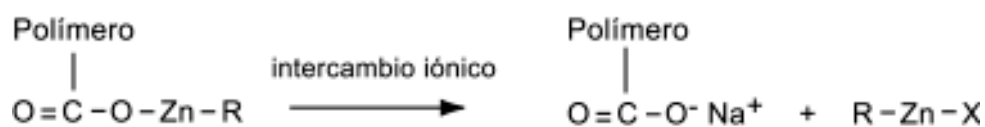


Figura 12. Curva de lixiviación del copolímero TBT.

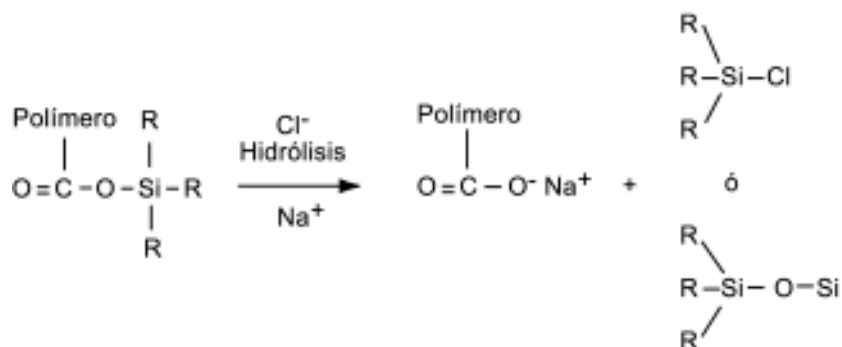
La meta es, ahora, lograr el desarrollo de sistemas poliméricos que permitan la lixiviación controlada de los biocidas sin que se produzcan efectos adversos colaterales sobre el medio o sobre organismos que no es de interés que sean atacados. Se han desarrollado así las pinturas TBT de tercera generación. Estas formulaciones tienen, como agente copolimérico, acrilatos de cobre, que al reaccionar con el ión sodio presente, tanto en agua de río como de mar, produce la hidrólisis del polímero y la disolución del cobre.



También se usan copolímeros basados en cinc como agentes de entrecruzamiento, acrilatos o carboxilatos de cinc, cuyo modo de acción en agua de mar se produce por intercambio iónico, tal como se puede apreciar en la siguiente representación:



Por último, otro desarrollo son los metacrilatos funcionalizados con silanos. En éstos, el átomo de estaño es sustituido por una silicona, dando un compuesto similar a los que tienen los productos TBT. En este tipo de productos, el radical puede ser alquilo, arilo, propilo o butilo, de acuerdo a las propiedades que se desean obtener. Para regular la disolución y obtener la velocidad de hidrólisis adecuada en estos sistemas, el polímero debe ser plastificado interna o externamente.



Dado que se reemplaza una unión estaño-carbono por otra silicio-carbono (la que tiene una mayor fuerza de enlace en su ligadura), se puede esperar que esta última tenga más resistencia a la degradación por los factores del ambiente natural y, por lo tanto, algún efecto acumulativo sobre el ecosistema.

La concentración de cobre y otros biocidas que se produce por este mecanismo de lixiviación es insuficiente para obtener una acción antiincrustante eficaz. Por lo tanto, a la formulación se debe agregar óxido cuproso y compuestos activos orgánicos para ampliar el espectro de acción de la película y llegar a los años de vida útil especificados. Los extendedores y cargas son similares a los descriptos para las pinturas antiincrustantes.

Estos sistemas son útiles mientras no se haya desgastado por completo el principio activo y su cualidad principal es la de formar películas mecánicamente muy resistentes. También son muy estables a la exposición de radiación UV y, por lo tanto, ideales para ser utilizados en zonas protegidas que están expuestas mucho tiempo a la intemperie y que, en inmersión, tienen agua circulando.

Pinturas que se disuelven sin disminución del espesor de película

Dentro de éstas se encuentran las pinturas de **matriz insoluble y de matriz parcialmente soluble**. En las primeras, el biocida se solubiliza dejando un esqueleto de matriz insoluble a través del cual difunde el biocida interno hacia la superficie. Actúa por contacto continuo entre partículas de pigmento. En las de matriz parcialmente soluble, el ligante se disuelve parcialmente y contribuye a producir una matriz esponjosa que facilita la difusión del biocida interior hacia la superficie. En ambos casos no hay disminución del espesor de película. En estas pinturas tiene mucha importancia la fracción y el tipo de empaque de las partículas de pigmento (Figura 13). Suponiendo que las partículas de óxido cuproso sean esféricas y de tamaño aproximadamente uniforme, su empaquetamiento podría ser cúbico o hexagonal, y el volumen de tóxico requerido oscilaría, en consecuencia, entre 52,4 y 74%, respectivamente. Por debajo de 52,4% habría que suponer que el número de partículas resultaría insuficiente para asegurar el contacto continuo. Estas estarían recubiertas por el exceso de matriz y no se disolverían, o lo harían muy ligeramente.

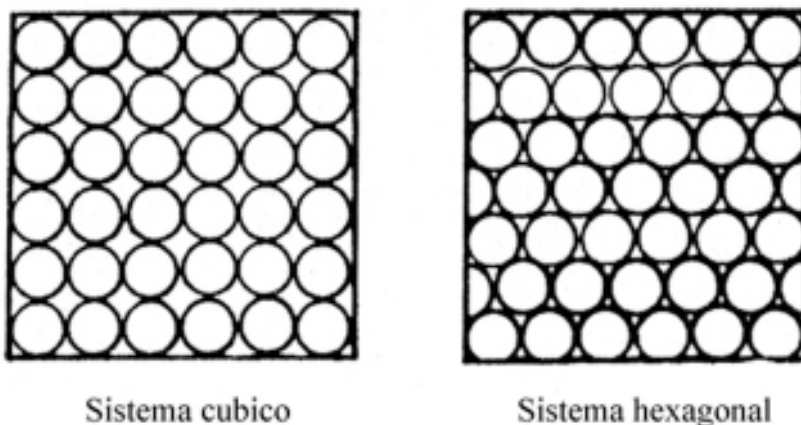


Figura. 13. Tipo de empaque del biocida contenido en pinturas de matriz insoluble.

Para facilitar la disolución del biocida, estas pinturas se modifican transformándolas en **matriz parcialmente soluble**. En este caso, el ligante contiene un polímero insoluble (resina vinílica, caucho clorado, etc.) y una resina soluble en agua de mar (colofonia WW) que facilita la disolución del biocida y produce canales más amplios para favorecer su difusión a través del esqueleto de la matriz. Tienen menor tendencia a la inactivación al mejorar la difusión. Ambos tipos de pintura se caracterizan por emplear una alta concentración de biocida en película seca, y no se usan extendedores o cargas, ya que estos interferirían con el contacto continuo entre partículas de tóxico y modificarían el factor de empaque.

La lixiviación del óxido cuproso en pinturas antiincrustantes de matriz insoluble

La disolución del óxido cuproso es el factor determinante del poder protector de una pintura antiincrustante a base de ese biocida. El proceso se realiza, inicialmente, desde las capas más externas de la película hacia la interfase película /medio de inmersión; una vez agotado el biocida existente en dichas capas, el contenido en el interior de la película deberá difundir a través del esqueleto residual de la matriz hasta alcanzar la interfase. Esta etapa constituye un fenómeno complejo en el que intervienen diversas variables, tales como la solubilidad del pigmento, la concentración de pigmento en volumen (PVC), el tipo y composición del ligante y las condiciones del medio ambiente: temperatura, salinidad, pH, turbulencia, contenido de oxígeno y contaminación del agua, sea de río o de mar.

Como ya se ha mencionado para pinturas con alto contenido de óxido cuproso, el fenómeno se explica considerando el contacto continuo de las partículas de pigmento entre sí, dentro de la estructura de la matriz. Esto equivale a suponer que, al ponerse en contacto con el agua de mar, cuando se disuelve completamente una partícula, el electrolito comienza a actuar sobre la siguiente (Figura 14).

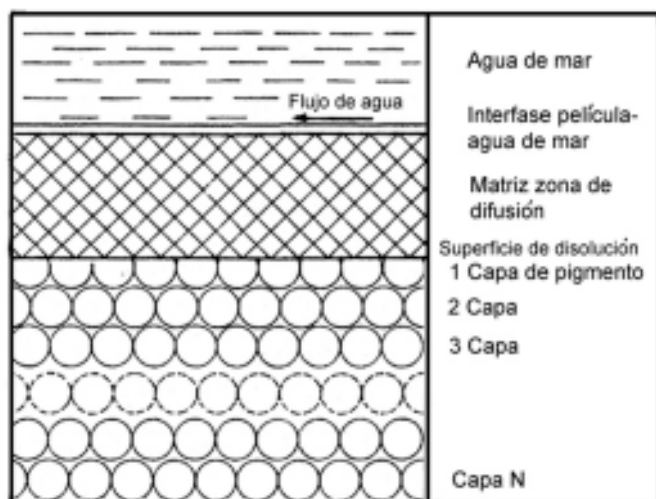


Figura 14. Disolución de óxido cuproso de una película de pintura antiincrustante.

Se considera que la superficie de una película de pintura antiincrustante presenta irregularidades y que éstas corresponden a partículas de tóxico que sobresalen de la matriz; para el caso del óxido cuproso, la disolución comienza a los pocos minutos de su inmersión en agua de mar. Estudios realizados proponen mecanismos basados en la disposición del pigmento dentro de la película de pintura, habiéndose limitado su estudio a aquellos casos en que la velocidad de disolución del pigmento es mayor que su velocidad de difusión en el sistema, siendo, por lo tanto, esta última etapa, determinante de la velocidad de lixiviación.

De acuerdo con lo expuesto, se propone un tratamiento matemático basado en la ecuación de difusión de Stokes-Einstein. Luego de una serie de consideraciones respecto a la superficie de la película, la distancia difusional y otras variables enumeradas previamente, se llega a la fórmula:

$$F = \frac{B' x V}{1 + \frac{C x D}{P}}$$

La ecuación indicada es una expresión derivada y modificada de la de Stokes-Einstein, donde **F** es la velocidad de lixiviación (medida en $\mu\text{g cm}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$); **B'** y **C** son constantes experimentales; **D** es el espesor de la matriz lixiviada; **P** es el factor de empaque (parámetro que define el número de vacíos que interconectan las partículas de pigmento) y **V** es la fracción de volumen del pigmento en la película (por ciento de pigmento en volumen). Si las condiciones de ensayo, la temperatura y el factor de empaque se consideran constantes, quedarán como únicas variables la fracción en volumen de pigmento en la película y el espesor de matriz lixiviada. El tratamiento matemático produjo resultados concordantes con las experiencias realizadas por Marson en laboratorio.

La disolución y lixiviación del óxido cuproso se realiza en agua de mar con un pH normal de 8,1. En estas condiciones se llega al equilibrio cuando se disuelven $8,6 \cdot 10^{-5}$ moles. $\cdot\text{l}^{-1}$ ($5,4 \mu\text{g cm}^{-3}$) de cobre. Estos valores están de acuerdo con los calculados para el agua de mar libre de oxígeno y son confirmados por Ferry, utilizando su fórmula de solubilidad:

$$\log S = 4,03 - pH$$

donde **S** está expresado en moles de $\text{Cu} \cdot 10^{-4}$ litros.

Para obtener una acción eficiente de este tipo de pinturas es necesario conocer la diferencia existente entre las velocidades de lixiviación para una pintura de matriz soluble y otra de matriz insoluble y, paralelamente, determinar cuál es la mecánica de disolución, lixiviación, difusión e inhibición involucrados en la acción de una pintura antiincrustante basada en óxido cuproso.

El grupo de trabajo del CIDEPINT programó una serie de experiencias en las cuales se prepararon tres muestras de pintura a base de un copolímero de cloruro de vinilo (86 %) -acetato de vinilo (14 %), empleándose como plastificante fosfato de tricresilo (Tabla 1). De esta manera se formó la matriz insoluble (muestras V-2 y V-3). Copolímero y plastificante se disolvieron en una mezcla de metil isobutil cetona- tolueno ((2:1). Dicha solución se mezcló con resina colofonia grado WW; de esa manera se originó un ligante de matriz parcialmente soluble (muestra V-1). En las formulaciones no se utilizaron extendedores. La concentración de sólidos en la película osciló entre 82,6 y 91,2 % en peso.

Con cada pintura se recubrieron ocho placas de acrílico, de 100 x 70 x 4 mm. Se aplicaron cinco capas de pintura antiincrustante, de manera de tener un espesor total entre 450 y 500 μm . En cada una de las placas así preparadas se midió la superficie total y se determinó el peso final de pintura y el espesor de película seca. Las probetas se sujetaron por medio de tornillos de plástico sobre otras placas de mayor tamaño (Lámina 1). Estas quedaron sumergidas a 1,20 m de profundidad y se mantuvieron en esas condiciones durante 15 meses, período que incluye dos ciclos de *fouling* intenso (verano). Para su estudio y análisis se extrajeron probetas a los 6, 9, 12 y 15 meses; las muestras se transportaron al laboratorio en envases conteniendo agua de mar a baja temperatura (0-5° C), y se las conservó en ese medio hasta su lavado final con agua corriente y agua destilada. Las placas fueron luego secadas 48 horas a 25° C y 65 % de humedad relativa, y luego durante 24 horas a 40° C y una presión de 3 a 5 Torr. Por último se pesaron y se midió el espesor de película.

Mediante un procedimiento especial de corte, encapsulado de la película y pulido, se prepararon probetas para observación microscópica del corte transversal de las capas de la pintura original y luego de lixiviada. La observación se realizó con un microscopio Dialux 20 EB, objetivo NPL Fluotar (10 y 20 X) y ocular Periplan (10 X), lo que hace un total de 100 y 200 X, respectivamente. Se empleó lámpara halógena incandescente de 12 V/ 100 W, ángulo de reflexión 45°, para una temperatura de color de 3250° K; el haz de luz se polarizó linealmente con material dicróico. Para la fotografía se utilizó película reversible color para luz artificial, sensibilizada para una temperatura de color de 3200° K.

Tabla 1. Composición de las pinturas antiincrustantes, g .100 g⁻¹.

Tipo de matriz	Soluble		Insoluble	
Muestra	V-1	V-2	V-3	
Pigmento:				
Óxido cuproso	59,64	59,29		65,80
Ligante:				
Resina vinílica VYHH	5,96	11,86		5,98
Resina colofonia WW	5,96	—		—
Fosfato de tricresilo	0,60	1,19		0,30
Disolventes y diluyentes:				
Metil Isobutil cetona	18,49	18,38		18,54
Tolueno	9,34	9,29		9,37
PVC, %	48,58	50,20		69,90
Sólidos en volumen, %	37,32	36,51		31,24
Densidad, g.cm ⁻³	1,85	1,88		2,02

Las mismas probetas se recubrieron luego por vaporización con una fina capa de oro, observándolas y fotografiándolas, posteriormente, con un microscopio electrónico de barrido SEM en combinación con un analizador de energía dispersiva EDAX, con el cual se realizaron los ensayos por Rayos X de los elementos de interés en cada una de las observaciones. La medición de las capas lixiviadas, en las fotografías obtenidas en ambos microscopios, permitió determinar su espesor.

La observación microscópica de las probetas ensayadas demuestra que la lixiviación en agua de mar está determinada por el tipo de matriz (soluble o insoluble) y por el contenido de óxido cuproso de la película seca.

La pintura V-3, de contacto continuo de partículas y sólo ligante fijo en su composición, tiene un mecanismo de acción completamente diferente al determinado para las otras dos muestras. En este caso, la película se disgrega en agua de mar, dejando siempre nuevas capas al descubierto y observándose sólo zonas muy peque-

ñas de matriz lixiviada (Lámina 2A). Dado que la resina colofonia ha sido reemplazada completamente por óxido cuproso, disminuye el contenido de sólidos en volumen al aumentar la densidad, sufriendo un incremento paralelo la concentración de pigmento en volumen a 69,9 %.

En estas condiciones se dificulta la humectación de la partícula, ya que la cantidad de ligante disponible disminuye sensiblemente, determinando que el material resinoso que mantiene unidas las partículas resulte insuficiente, produciéndose entonces la disgregación. La aparición de pequeñas zonas lixiviadas corresponde a pigmento bien humectado, generándose así lugares donde la disolución se conduce normalmente.

Por lo mencionado, la muestra V-3 fue desechada luego de las primeras observaciones, centrándose el estudio en las dos restantes. En las probetas correspondientes a las pinturas V-1 y V-2 (matriz soluble e insoluble, respectivamente), la lixiviación del biocida en agua de mar se produce en un frente nítido paralelo a la superficie de base. Esta observación concuerda con las realizadas por otros autores. Dicho frente presenta un aspecto esponjoso, con múltiples microcanales por los cuales se produce la migración hacia la superficie del cobre disuelto, proveniente del óxido cuproso existente en las capas interiores (Lámina 2B).

La lixiviación de biocida puede determinarse el análisis del peso de las probetas hasta el momento en que comienza la acumulación de incrustaciones en las mismas, observándose que, a lo largo del ensayo, la pérdida de peso es prácticamente lineal y que las rectas determinadas para cada una de las pinturas en estudio son paralelas (Figura 15).

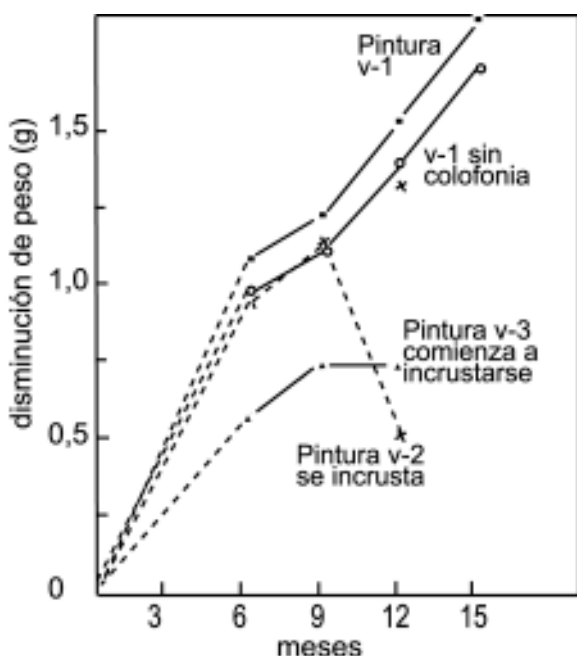


Figura 15. Pérdida de peso de las probetas luego de diferentes períodos de inmersión.

Cuando a la variación de peso registrada en las placas de la pintura V-1 se le sustrae la parte proporcional de colofonia que se debe disolver en agua de mar para una cantidad dada de pigmento, la curva de pérdida de peso se acerca notablemente a la de la muestra V-2 (Figura 15). Debido a que esta última comienza a incrustarse, resulta evidente la influencia que tiene la resina colofonia en el mecanismo de disolución de las pinturas en las cuales existe contacto continuo entre las partículas de biocida.

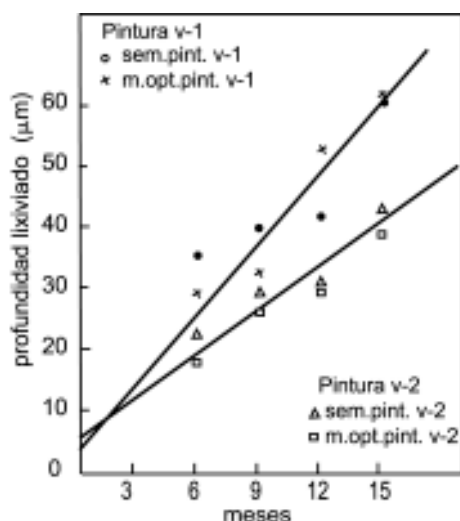
Los estudios realizados sobre las fotografías obtenidas en el microscopio óptico (Lámina 2B) y en el electrónico, permitieron determinar, en cada caso, la profundidad de lixiviado y el espesor de la capa pigmentada aún no alterada (Tabla 2).

Se determinó así que dicha profundidad varía en forma lineal cuando se la grafica en función del tiempo de inmersión (Figura 16). El valor de las pendientes de las rectas es 3,80 y 2,25 para las muestras V-1 y V-2, respectivamente. Esta notable diferencia puede atribuirse a la mayor dimensión de los microcanales formados al disolverse la colofonia que contiene la pintura de vehículo soluble, lo que permite una lixiviación más rápida del biocida.

Tabla 2. Lixiviación de biocida y profundidad de lixiviado calculados para las Pinturas V-1 y V-2.

Pintura	Meses de inmersión	Profundidad de lixiviado, μm	Lixiviación de biocida, $\mu\text{g Cm. cm}^{-2} \text{ día}^{-1}$
V-1	6	33,2	47,25
	9	36,6	35,69
	12	46,3	33,40
V-2	15	61,1	35,36
	6	20,4	30,89
	9	28,1	28,36
	12	30,4	22,70
	15	41,8	25,04

Con los valores promedio de profundidad de capa lixiviada obtenidos con microscopio óptico y electrónico, y utilizando la concentración de sólidos en volumen de la película seca (Tabla 1), se calcularon las velocidades de lixiviación para cada uno de los períodos de inmersión estudiados. Es posible determinar así que la velocidad de lixiviación es, en promedio, 1,43 veces mayor en la película de pintura formulada con matriz soluble, lo que indica claramente la gran importancia que tiene el contenido de colofonia sobre la velocidad de disolución del óxido cuproso.


Figura 16. Profundidad de lixiviado en función del tiempo.

Los valores de profundidad de capa lixiviada permitieron aplicar la fórmula de Marson para condiciones reales de inmersión en agua de mar, mientras que dicho autor compiló estos valores para ensayos de laboratorio, empleando glicinato de sodio. Si los valores de las constantes B' y C/P se calculan por medio de la fórmula mencionada anteriormente, utilizando los valores empleados con glicinato de sodio, y se aplican para obtener la lixiviación teórica en agua de mar, los resultados que se obtienen no concuerdan con los observados en la práctica, siendo estos últimos valores (que configuran una nueva constante k) 13,7 veces más altos para la pintura V-1 y 28,6 que para la V-2.

La constante K se puede hacer intervenir en la fórmula de Marson como un nuevo factor:

$$\frac{B' x K}{1 + \frac{C}{P} x D} = \frac{B''}{1 + \frac{C}{P} x D}$$

Los valores que se obtienen reemplazando en la fórmula de Marson B' por B'' (ya que $B'' = B' \times k$) son concordantes dentro de límites aceptables con los indicados en la Tabla 2. La relación existente entre los resultados hallados mediante la fórmula original y los calculados utilizando la expresión de Marson modificada con B'', configuran rectas que expresan la transformación de los resultados obtenidos en laboratorio con glicinato de sodio y un ensayo de larga duración realizado sobre pinturas de matriz soluble e insoluble en agua de mar. Las rectas de transformación referidas son expresadas por la fórmula:

$$L_1 = 42,00 + 12,81 L_m$$

para la pintura V-1 y :

$$L_1 = 0,22 + 28,60 L_m$$

para la pintura V-2, siendo L_1 la lixiviación en laboratorio y L_m la lixiviación en el medio natural. En la Figura 17 se expresa la variación de la velocidad de lixiviación en función del espesor de la matriz lixiviada, mientras que en la Figura 18 se indica la misma velocidad en función del tiempo de inmersión.

Durante el transcurso del ensayo se observó la variación del color inicial de la película, rojo a verdoso, por precipitación de sales de cobre sobre su superficie. Una observación microscópica realizada sobre la probeta, comenzando desde la superficie y hasta la base, permitió establecer la existencia de tres zonas bien definidas: una de gran espesor, correspondiente a la pintura sin lixiviar (la más profunda), una de matriz lixiviada (intermedia) y, en la superficie, una fina línea negra, correspondiente a la parte en contacto directo con el agua de mar.

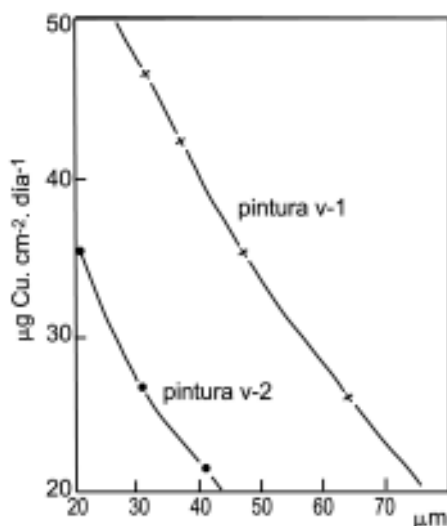


Figura 17. Variación de la velocidad de lixiviación en función del espesor de matriz agotada.

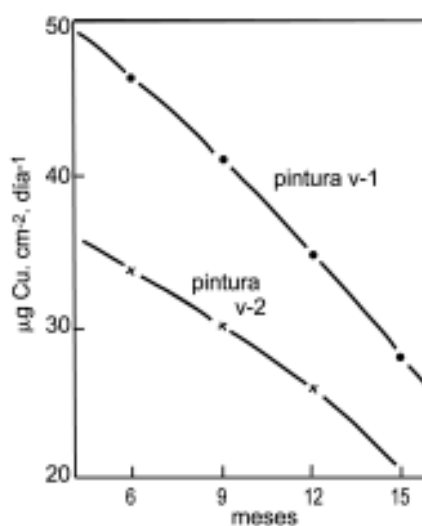
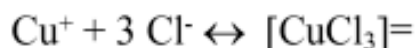
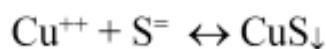


Figura 18. Velocidad de la velocidad de lixiviación en función del tiempo de inmersión.

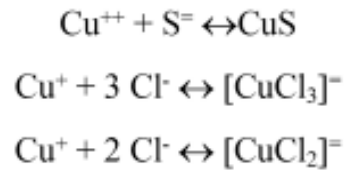
Analizada cada una de ellas con microsonda EDAX, se encontró cobre y algo de cloro en la primera, cobre, cloro y calcio en la intermedia y estos tres elementos, acompañados de azufre, en la línea negra mencionada.

La pintura V-2, formulada con matriz insoluble, alcanzó un máximo de bioactividad de 12 meses, obteniéndose, en el análisis con microsonda (Lámina 2C), una proporción de elementos que explican la formación de una capa «impermeable», la cual impide la lixiviación del biocida remanente en el interior de la película.

Las siguientes ecuaciones explican las reacciones que tienen lugar:



La muestra de matriz soluble (V-1), que mantenía su poder biocida a los 15 meses de inmersión, fue analizada por el mismo procedimiento (Lámina 2 D y E), y las proporciones de los elementos encontrados sugieren las reacciones siguientes:



encontrándose presente una cierta cantidad de óxido cuproso, y mostrando actividad la película antiincrustante.

Del análisis realizado hasta aquí se han extraído conclusiones que permiten ayudar al formulador en el diseño de una pintura antiincrustante de este tipo. Estas son económicamente atractivas y, bien formuladas, tienen un largo tiempo en servicio, con niveles de biocida aceptables.

La lixiviación del biocida en pinturas antiincrustantes a base de óxido cuproso con matriz soluble e insoluble se realiza en un frente paralelo a la superficie de la película (Lámina 3), habiéndose determinado una profundidad máxima de lixiviado de 61 μm ; alcanzado ese nivel, queda anulado el poder biocida de la pintura. Ello significa que no es necesario aplicar capas de espesor muy elevado para lograr efectos satisfactorios, ya que sólo se consigue incrementar el costo.

Los resultados expuestos son válidos para experiencias en medios estáticos y podrán verse modificados en servicio. Esto se debe a la remoción de los productos de reacción por efecto de la velocidad de circulación del agua.

La acción biocida más prolongada se obtuvo con formulaciones vinílicas tipo matriz soluble (es decir, las que tienen resina colofonia incorporada) debido a que los canales que se forman son de mayor diámetro, posibilitando así el acceso del agua de mar, su acción de disolución sobre las capas de biocida subyacente y su posterior difusión desde las capas interiores luego de un lapso prolongado de inmersión.

Tanto los valores de disminución de peso como los de espesor de capa lixiviada son lineales hasta el comienzo de la incrustación, con pendientes diferentes para ambas rectas. Dichas pendientes llegan a igualarse cuando a la disminución de peso de la pintura de vehículo soluble se le resta la cantidad de resina colofonia disuelta en cada caso.

La velocidad de lixiviación del biocida, en la pintura de matriz soluble, es 1,43 veces mayor que en la de matriz insoluble. De esa manera se logra una adecuada concentración de biocida en la interfase, pero no se asegura una bioactividad más prolongada.

Se ha determinado la validez de la fórmula de Marson (desarrollada para experiencias de laboratorio) para establecer la velocidad de lixiviación de biocida en el ambiente natural. Se logra una correlación entre ambos valores afectando la ecuación lineal involucrada por una constante, que es función del mecanismo de disolución de la matriz, para cada pintura ensayada. Asimismo, a través de determinaciones con microsonda se estableció la validez de las teorías de Ferry y Gitlitz sobre el mecanismo químico de la disolución del cobre y la posibilidad de bloqueo de las pinturas por la formación superficial de sulfuro de cobre insoluble.

SISTEMAS ECOLÓGICOS

Los desarrollos explicados hasta aquí utilizan diversas toxinas, muchas de las cuales se han mostrado resistentes a su biodegradación y contaminantes del medio de inmersión. A excepción de metales como cobre o cinc, que está científicamente demostrado que resultan útiles para el metabolismo de algunas especies marinas vegetales, todos los otros compuestos son incompatibles con la concepción que regirá en adelante: empleo de una tecnología «verde» para el control de las incrustaciones, con eliminación de toxinas y de todo tipo de sustancia sintética cuya acción biocida se produzca por disolución de alguno de sus componentes en el medio ambiente.

Si se tienen en cuenta la diversidad de organismos con distintos medios de fijación que deben ser controlados, tanto en agua dulce como en agua de mar, y la importancia relativa que tiene cada uno de ellos respecto a los efectos que producen, el desafío científico es muy grande. Hay, al menos, dos enemigos potenciales que deben ser controlados:

- Los organismos calcáreos: Como el barnacle (*Balanus* sp.) o los mejillones (*Mytilus edulis* Linne, 1758) en agua de mar y los bivalvos invasores en agua de río (*Limnoperna fortunei*, *Dreissena polymorpha*), aquellos

que una vez fijados producen efectos variados sobre el sustrato (deterioro del sistema protector, aumento de costo / hora de navegación por exceso de roce en las embarcaciones, lucro cesante por paradas de planta para limpiar los sistemas de refrigeración en fábricas).

- Los organismos no calcáreos: Como las algas, que se mantienen fijas en las estructuras sumergidas en el ambiente, sólo contribuyen a aumentar el roce con el agua de mar durante la navegación. Esto incrementa el costo / hora por exceso de consumo de combustible. Asimismo, si se desarrollan dentro de los sistemas de refrigeración que emplean agua dulce, producen además serios inconvenientes.

Teniendo en cuenta la mayor o menor sensibilidad a biocidas y repelentes demostrada por los organismos en los ensayos realizados hasta el presente, hay al menos dos corrientes que realizan investigaciones sobre el tema y que toman dos caminos diferentes:

- Productos antiincrustantes naturales. Actúan como repelentes y se obtienen de vegetales terrestres.

- Productos que, al estado de película, disminuyen al mínimo la fuerza de adhesión de las incrustaciones.

Estos actúan interfiriendo el sistema de adhesión natural de los organismos que, aunque lleguen a fijarse, no desarrollan colonias y son fácilmente eliminados por la fuerza del agua circulante.

Desarrollo de productos antiincrustantes naturales

Hay ciertos compuestos contenidos en la savia, hojas y tallos de los vegetales que les confieren propiedades defensivas, por lo que no son atacados por insectos. Entre ellos se encuentran algunas plantas con alto contenido de tanino como el quebracho colorado (*Schiropsis* sp.), la mimosa (*Mimosa* sp.) y el castaño (*Castanea sativa*, *Aesculus* sp.) u otras de contenido medio, como la planta de tara (*Caesalpinia tintoria*). Estas se emplean en forma natural o en forma de sales metálicas. Se ensayan, además, otros productos vegetales que contienen ciertas cetonas tóxicas (*Ruta* sp. o ruda), frutos con acción biológica sobre insectos como ácaros, isocas o gusanos [frutos del árbol paraíso (*Melia azedarach* L.)], extractos de hojas de plantas con acción reconocidamente toxica para el ser humano (*Dieffenbachia* sp., hongos silvestres etc). También se emplean ciertas sustancias que se usan en muchos países como adobos en comidas, como ajíes. Se informan como más exitosos aquellos que tienen mayor capacidad «picante». Todos los productos biocidas o repelentes naturales terrestres deben demostrar, además, que, en medio acuoso, conservan su condición de biodegradables, lo que lleva a estudios de largo plazo y alto costo.

Se han propuesto otras técnicas tales como ondas de ultrasonido, corrientes eléctricas o protección catódica. Esto ha conducido al desarrollo de técnicas efectivas para determinado tipos de bivalvos, ya que, como es sabido, hay mucha variación en la naturaleza de las incrustaciones, lo que establece también variaciones en los grados de tolerancia que tiene cada especie. Por tanto, en estos sistemas todavía falta un buen trecho por recorrer. En este aspecto, el CIDEPINT ha realizado, y continúa haciéndolo, investigaciones que involucran benzoatos, undecilenatos, sales derivadas del ácido tánico, etc.

Recubrimientos de baja energía superficial

Estos son productos que, al estado de película, disminuyen al mínimo la fuerza de adhesión de las incrustaciones cuya fijación pueda ser impedida por la fuerza del agua cuando circula por la superficie del casco durante la navegación o la velocidad de circulación del agua de refrigeración dentro de las cañerías.

Dado que actúa directamente afectando la acción del adhesivo sobre la superficie, es importante definir y explicar algunas de los conceptos y mecanismos de acción básicos de los adhesivos sintéticos desarrollados por el hombre.

Adhesión y uniones adhesivas

Un **adhesivo** es una sustancia que, aplicada a la superficie de los materiales, permite una unión resistente a la separación. Para que dicha unión tenga lugar, es necesaria la presencia de un material sobre el que se quiera realizar la unión, llamado **adherente**, que está constituido, en este caso, por el sustrato sobre el cuál se fijarán las incrustaciones.

La adhesión se produce por el desarrollo de interacciones físicas y químicas que son creadas en la **interfase**. Dado que la adhesión es un fenómeno de superficie, es decir, que implica la unión relativamente permanente de dos superficies, es necesario conocer muy bien las propiedades superficiales del adhesivo y del adherente. La interfase es una zona de características diferenciadas entre el adhesivo y el adherente, lo que determina que de sus características físicas (color, rugosidad, etc.) y químicas (reactividad, características eléctricas) depende que se produzca una unión adecuada.

Debido a estos múltiples factores, la interfase constituye una zona de alta complejidad. Se pueden distinguir tres regiones diferentes en la interfase en la que se diferencian, al actuar sobre, ellas tres procesos:

(a) *Región comprendida desde la superficie del adherente hasta 1 nm*: Se caracteriza porque se producen enlaces químicos entre átomos del adhesivo y del adherente. En ella se trata que la cantidad de uniones sea el mayor número posible para facilitar una unión adhesiva fuerte y durable.

(b) *Región comprendida entre 1 y 10^3 nm*: Se producen cambios morfológicos en la estructura de las cadenas poliméricas, verificándose cambios entrópicos. Se produce así la reticulación, cristalización o curado del adhesivo con la aparición de un mayor número de puntos de contacto entre el adhesivo y el adherente.

(c) *Región por encima de los 10^3 nm*: Esta es la zona en la cual se producen todos los esfuerzos mecánicos que actúan contra la unión adhesiva formada.

Las uniones se realizan entre materiales cuyas superficies tienen mayor o menor afinidad. La unión se ve favorecida si se consigue un adecuado contacto interfacial entre el adhesivo y el sustrato. Esta afinidad, para mantener la unión entre sustancias, se cuantifica en términos de energía superficial (g_{sv}) midiendo el ángulo de contacto (θ). En términos generales, un líquido (adhesivo segregado por la incrustación) mojará a un sólido (sustrato a ser colonizado) si se verifica que la energía superficial del sólido es mayor que la del líquido. Es necesario recordar que una superficie con alta energía superficial (valores comprendidos entre 60 y 300 mJ/m²) es polar y fácilmente colonizada, salvo en el caso que la misma contenga algún tipo de biocida o repelente. Aquellas de baja energía superficial (máximo 30 mJ/m²) son apolares e impiden la fijación o producen una unión de tan bajo poder adherente que hace fácilmente desprendible la incrustación por cualquier esfuerzo externo (por ejemplo la fuerza del agua circulante).

Mecanismo de adhesión de especies incrustantes

Son cada vez mayores los estudios que se realizan con el objeto de establecer el mecanismo de adhesión de los organismos incrustantes, y la naturaleza y composición química del adhesivo segregado. Este gran avance es impulsado por dos propiedades importantes que tienen y desarrollan estas sustancias: en primer lugar, la sustancia segregada se adhiere en un medio acuoso constante; en segundo lugar, a pesar de la presencia de agua, se producen uniones de gran resistencia. La finalidad de estos estudios es desarrollar adhesivos similares que podrían ser usados con muchas ventajas en medicina, odontología y otras actividades.

En protección antiincrustante, el conocimiento del mecanismo de fijación y de la naturaleza de las sustancias que componen el adhesivo pueden contribuir eficazmente al desarrollo de sistemas protectores ecológicos. Se podría actuar:

- Formulando pinturas con sustancias que reaccionen con el adhesivo y le hagan perder sus propiedades, o con otras cuya energía superficial tenga un valor muy pequeño respecto del adhesivo.
- Determinando la existencia de factores de polaridad eléctrica que favorecen la fijación, se actuaría también sobre ellos, de tal forma que los mecanismos de detección de superficies aptas para la fijación de los organismos se altere e impidan ese proceso.

El mecanismo de fijación de incrustaciones calcáreas

Uno de los primeros organismos sobre el que se estudiaron fueron los balanus. Estos son crustáceos marinos, especializados en llevar una vida sedentaria. Tienen una primera fase larval dispersa (nauplius) que forma parte del plancton marino, que es uno de los 6 estadios anteriores a su metamorfosis en larva (cypris) cuando se produce la fijación final. La cypris tiene un papel importante en la búsqueda de un sustrato adecuado que permita la fijación permanente, tarea que realiza mediante el empleo de antenas sensoras.

El comportamiento exploratorio de la larva está científicamente demostrado, como así también su capacidad para detectar y responder a distintos factores físicos (rugosidad, color) y químicos (biocidas, repelentes) del sustrato. Durante esta fase exploratoria, la cypris se mueve usando el par de antenas continuamente.

Una vez encontrado el sustrato adecuado, la larva se adhiere en forma temporaria por medio de una microvellosidad cuticular y genera un cemento (cemento cypris) que es transportado por un conducto simple (Figura 19) hacia el sustrato sobre el que se fija en forma permanente. El desarrollo continúa hasta alcanzar el estadio juvenil, en el cuál el barnacle de vida libre va tomando la forma de un cono truncado invertido, construido con material calcáreo, cuya base o disco de adhesión está fuertemente fijado al sustrato y continúa generando un cemento, llamado cemento adulto, que asegura su fijación. Se ha transformado en un barnacle sesil.

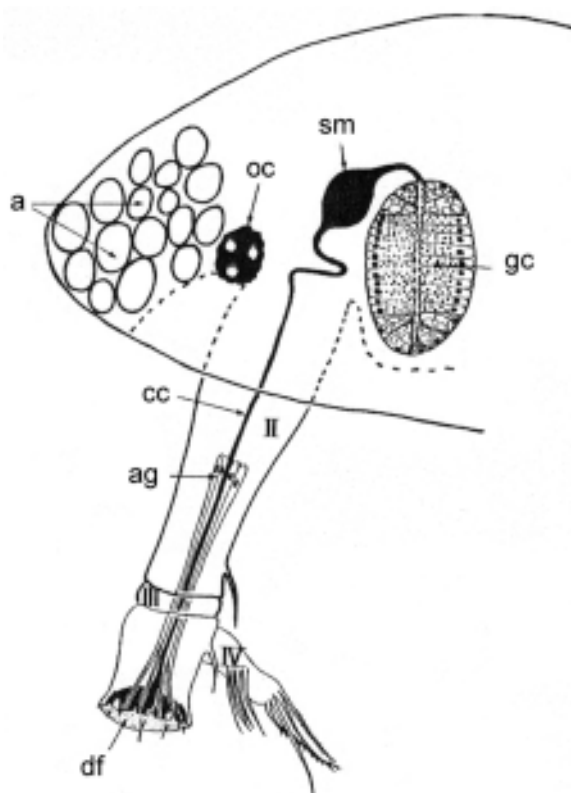


Figura 19. Diagrama de la región anterior mostrando el aparato secretor cypris, de cemento: df (disco de adhesión); ag (glándula antenularia); cc (conducto de cemento); oc (ojo de composición); gc (glándula de cemento); sm (saco muscular); a (gotas de aceite); II. III. IV (segmento de la anténula).

Este tipo de mecanismos debe ser estudiado desde el punto de vista de los siguientes criterios de evaluación de estos adhesivos:

- **Sus propiedades humectantes:** Que son función de la tensión superficial.
- **Los parámetros de viscosidad:** Dentro de los que pueden considerarse la densidad, el espesor de la capa de cemento y el área involucrada.
- **El proceso de endurecimiento o curado:** Considerado como un proceso producido a través de la polimerización de bloques heterogéneos y/o del entrecruzamiento de compuestos.
- **La influencia del medio ambiente:** Debida a la posible interacción entre el agua de mar y el adhesivo, y la restricción impuesta al proceso luego de los primeros instantes, ya que a que el mismo necesita del oxígeno disuelto.

Todas estas propiedades son válidas para los adhesivos generados por bivalvos.

El mecanismo de adhesión de los bivalvos

Los bivalvos, tanto de mar como de río, se fijan a las superficies durante toda su existencia juvenil y adulta, desarrollando un manojito de filamentos conocidos con el nombre de biso. Estos filamentos son sostenes permanentes compuestos por materiales biomoleculares de gran fortaleza, muy durables, y cuyo material es capaz de adherirse a las superficies más variadas, como metales, huesos, vidrios, plásticos, madera, concreto, teflón, etc. El biso de un bivalvo invasor es marrón, filamentosos y elástico, con gran tensión de adhesión, mientras que el disco adhesivo de otros bivalvos es de color claro y blando. Cada una de estas variantes sirve para satisfacer ciertos requerimientos específicos.

Los exámenes morfológicos realizados hasta el presente para el *Mytilus edulis* revelan que el biso es un material compuesto por cuatro sustancias: fibras de alta resistencia que tienen una piel muy fuerte e insoluble, sólidos microcelulares, selladores y promotores de adhesión. El filamento bisal está compuesto por una piel de colágeno y oxidasa de catechol, cuyo tramo superior contiene proteína denominada Mefp-1 (*Mytilus edulis* protein-1) y, en su base o placa bisal, Mefp-2 (en su parte superior) y Mefp-3 en contacto directo con la base

(Figura 20). Además de estas tres, se han identificado, hasta el momento, al menos otras siete proteínas diferentes que intervienen en la formación del biso, aún cuando no se conoce exactamente el mecanismo por el cuál se produce la adhesión. El equipo de trabajo del INEEL (Idaho National Engineering Laboratory) ha aislado los componentes individuales de las proteínas y aminoácidos que forman la estructura bisal, e informan que la única característica notable es que, hasta este momento, las mismas no han sido encontradas en otros sistemas biológicos.

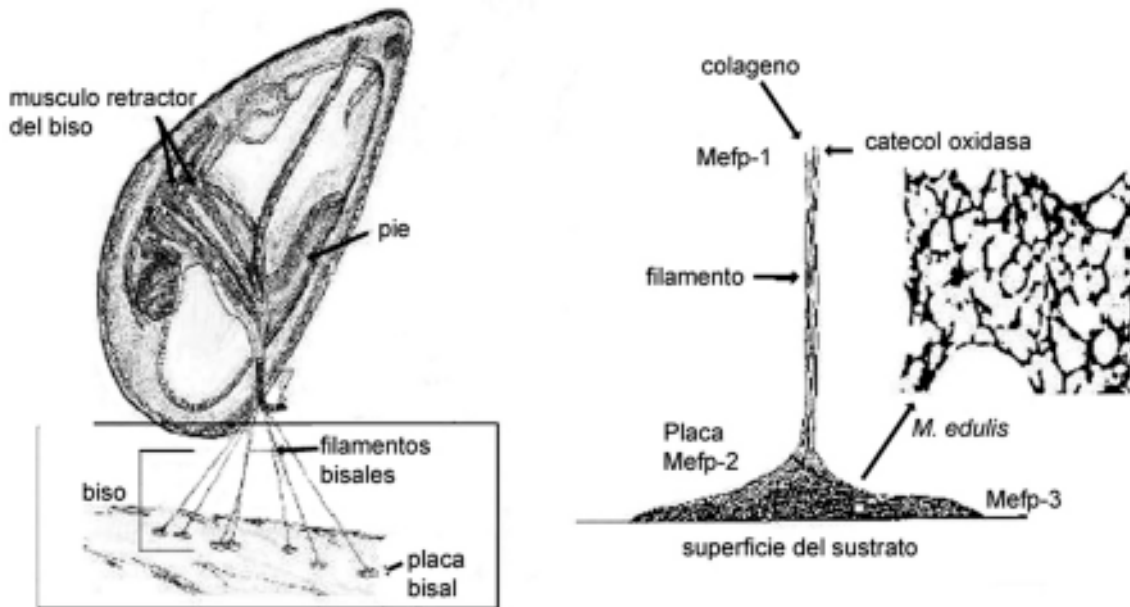


Figura 20. Diagrama del filamento bisal.

Uno de los mecanismos propuestos indica que la impermeabilidad al agua del adhesivo puede estar relacionada con la presencia de aminoácidos y de aminoácidos hidroxilados en la proteína.

Se ha tomado como ejemplo el *Mytilus edulis*, pues según toda la bibliografía consultada, el mecanismo de adhesión de los otros bivalvos no difiere sustancialmente del estudiado para éste.

Pinturas de baja energía superficial

Dentro de estos sistemas se pueden distinguir las composiciones basándose en fluopolímeros, las siliconas, las resinas sintéticas aditivadas con estos dos compuestos y lo que se ha denominado sistema dúplex, que es un sistema anticorrosivo convencional basado en resina epoxídica o de cualquier otro tipo, seguido de la aplicación de un barniz siliconado que exuda una sustancia que actúa evitando la fijación. El sistema se denomina dúplex, debido a la presencia de ambas resinas en la composición del barniz.

Se ha determinado recientemente que lo fundamental para lograr un excelente producto es asegurar una superficie muy empaquetada, lisa y no porosa, propiedades que se deben lograr a escala molecular. La película formada provee de una superficie bien definida que establece una incompatibilidad efectiva con el material adhesivo generado por los organismos al evitar la presencia de heterogeneidades, sustancias iónicas y dipolos. De esta forma se genera una superficie resistente a la fijación de organismos. En la Tabla III se incluyen valores de fuerza de despegue media (N) y de energía de despegue media (mJ), según Matsui y otros (2001), los que han medido ambos parámetros sobre diversos tipos de materiales. Debido a que la cantidad de materiales ensayados es muy grande, se ha optado por colocar valores máximos y mínimos para todos aquellos del mismo tipo, y sólo el máximo (que representa el valor obtenido) para aquellos ensayados individualmente.

Las estructuras de energía extremadamente baja, como las de tipo CF_3 y los aditivos siliconados de superficie, deben ser incluidos en las formulaciones para que migren hacia la superficie de la película, mientras que los componentes más hidrofílicos, que son necesarios colocar para lograr otras propiedades, son desplazados hacia el interior. Esta combinación de materias primas la que, actuando en forma conjunta, confiere a la película las propiedades antiincrustantes, y deben conservarse por el mayor tiempo que sea posible bajo cual-

quier condición de servicio. Para que una pintura a base de polímeros como los nombrados pueda funcionar con éxito previniendo las incrustaciones, debe reunir las siguientes condiciones:

- Tener muy baja energía superficial para minimizar las interacciones de tipo químico.
- Poseer baja temperatura de transición vítrea (T_g) para minimizar una interacción mecánica superficie/adhesivo.
- Ser permanente y muy estable en largos períodos de inmersión en agua, ya sea de río o de mar. Es decir que las dos condiciones anteriores no sufran variaciones con el tiempo.

Fluopolímeros funcionales

Una ventaja de estos polímeros es que se pueden combinar o mezclar con otras resinas, tales como las epoxídicas, poliuretánicas y uretánicas, para dar compuestos conocidos como de tipo teflón. Estas resinas pueden ser adicionadas de siliconas sólidas, en proporciones hasta de un 24 %, las que han sido ensayadas con éxito en servicio de corta duración debido a que, de no limpiarse en forma periódica, al cabo de un tiempo las incrustaciones se hacen muy adherentes porque la película se vuelve porosa.

Este comportamiento mejora al producirse una resina por reacción entre un surfactante polimérico de tipo Perfluoroalkyl con Poli[isoprofenil-2- (oxazolina)], con lo que se obtiene una película polimérica rica superficialmente en grupos trifluorometilos densamente empaquetados. En esta propiedad, y en la ausencia de grupos iónicos o dipolares, reside la resistencia a la fijación que tienen respecto del producto anterior.

Tabla 3. Algunos valores de fuerza (N) y energía de despegue (mJ) para diferentes materiales.

Tipo de material	Fuerza de despegue media (N)		Energía de despegue media, mJ	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Vidrio común.	—	1,49	—	9,24
Vidrio Pirex.	—	0,67	—	0,50
Vidrio modificados con silanos adherentes.	0,41	1,84	3,00	12,50
Pinturas a base de siliconas	0,00	0,11	0,00	0,34
Pinturas de poliuretanos	0,17	1,17	0,85	7,04
Pinturas Epoxídicas	0,84	2,56	5,35	14,03
Pinturas de polivinilo	—	0,52	—	1,83
Pinturas fluoroplásticas	0,58	0,84	2,33	5,49
Acero inoxidable	—	0,88	—	2,78
Cobre	—	0,30	—	1,14
Aluminio	—	1,20	—	6,25
Polisopreno	—	0,07	—	0,61
Nylon 6	—	0,63	—	3,34
Polietileno	—	0,33	—	1,57
Polipropileno	—	0,26	—	1,64
Policarbonato	—	0,69	—	5,67

Pinturas siliconadas

El desarrollo de estas pinturas ha surgido por la observación empírica realizada con formulaciones hechas sobre la base de siliconas, y del hecho de que los organismos calcáreos como el barnacle, *Mytilus* sp., *Limnoperna* sp., *Dreissena* sp. y otros de gran adherencia, exhibían un pobre desempeño cuando se depositaban sobre estas películas. Sin embargo, no ha sido posible explicar en términos estructurales el por qué de este comportamiento y qué tipo de siliconas son útiles para estos fines.

Dado que los productos de uso posible en pinturas suelen conferir propiedades mecánicas algo menores que las que no lo contienen, el hecho de que la mayoría de ellas necesite de temperatura para alcanzar su máxima dureza puso en duda, por un momento, su utilidad en este campo. El argumento utilizado es que la

película no soportaría las demandas mecánicas a las que estaría sometida, dado que se habían realizado ensayos en pequeñas embarcaciones, al cabo de los cuales la película se exfoliaba y desprendía con facilidad. Las modificaciones que tendieran a aumentar la dureza de la película daban solución al problema mecánico pero disminuía la acción antiincrustante.

Por esta causa se desarrolló el sistema dúplex (Figura 21), donde el agregado de un copolímero de butyl acrilato estirenado a una resina de silicona generaba una película que, usada como capa intermedia entre el fondo epoxi anticorrosivo y la pintura antiincrustante basada en siliconas, le confería una pseudo dureza al sistema completo, ya que entonces la capa superior sólo podía ser removida por acción destructiva.

Aditivos para polímeros convencionales y siliconados

Se pueden agregar varios aditivos a las pinturas convencionales y siliconadas con el objeto de aumentar las propiedades antiadhesivas o impartir capacidad antiincrustante a la capa superior del sistema. El agregado de un aceite de siliconas que exude lentamente desde el interior hacia la superficie provee de una fina capa de material antiadherente, que se renueva paulatinamente, e interfiere con los mecanismos de adhesión al sustrato de los organismos. Dado que, en la fase inicial de la acción, es necesario tener una cierta protección hasta que comience a aflorar el aceite a la superficie, estas pinturas pueden contener algunos repelentes naturales biodegradables, tales como extracto de pimientos picantes, toxinas provenientes de hongos, etc.

También hay aditivos derivados de las siliconas que se pueden agregar a pinturas convencionales, como las epoxidicas o los cauchos acrílicos, los que migran durante el secado y quedan formando una fina capa superficial que impide la adhesión al sustrato de ciertas especies y hace que otras sean fácilmente removibles.

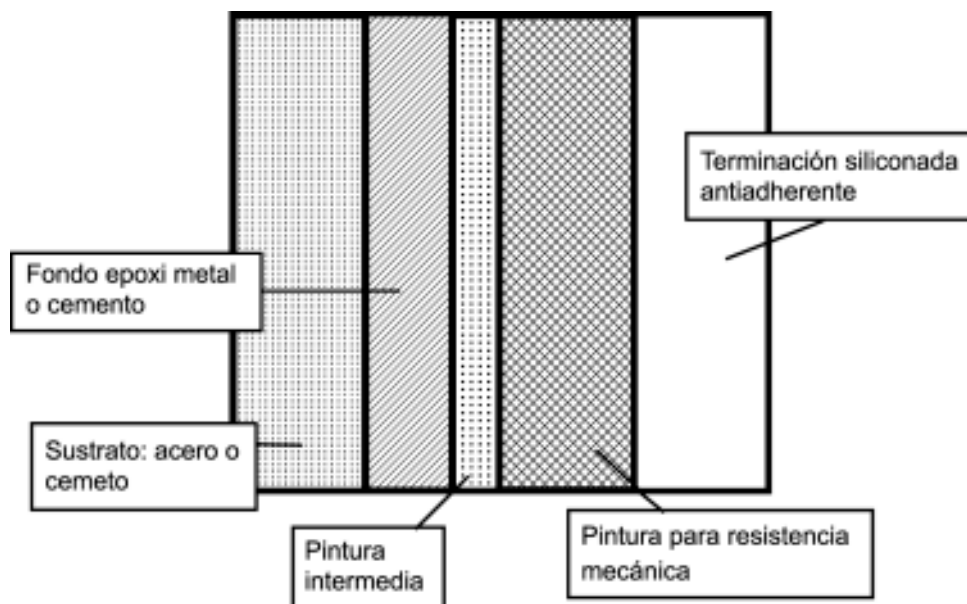


Figura 21. Esquema de pinturas empleado en el sistema duplex.

MÉTODOS DE EVALUACIÓN DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

El CIDEPINT ha participado, a través de un convenio con la Facultad de Ciencias Naturales y Museo (UNLP), en el estudio de incrustaciones en la Central Hidroeléctrica de Yacyretá, complejo Binacional Argentino-Paraguay ubicado sobre el río Paraná, y cuya estructura une las ciudades de Ituzaingó (Argentina) y de Ayolas (Paraguay). Desde el año 1998, aproximadamente, el río Paraná fue invadido por una especie de bivalvo proveniente del Asia, *Limnoperna fortunei* o mejillón dorado, que rápidamente, y ayudado por el hombre, se extendió aguas arriba.

Dado que esta especie no existía en Sudamérica, las consecuencias económicas de la invasión fueron casi catastróficas: se obturaron los sistemas de refrigeración de las centrales e industrias, causando paros de planta y otros daños en diferentes partes del complejo. En función de esto, se establecieron varias estrategias para el control/prevención:

- Sustitución de materiales: En aquellos casos en que sea posible porque así lo permite el diseño del sistema.
- Aplicación de pinturas: En aquellos sectores de fácil acceso y gran desarrollo superficial.

La sustitución de materiales exige estudios en planta de cada caso particular con el objeto de realizar un diseño de ingeniería para que la solución sea aplicable, efectiva y económica. La protección por aplicación de pinturas puede proveer de una protección efectiva y de larga duración.

Metodología

La elección del método y del modo de observación depende del tipo de ensayo a realizar. En el caso de la pintura puede llevarse a cabo aplicando directamente los productos sobre las paredes de los vanos y otras zonas del sistema que estén afectadas, lo que puede considerarse un ensayo en servicio, ya que se efectúa en las condiciones hidrodinámicas de cada lugar o aplicándolos sobre paneles de fibrocemento y de acero que luego son sumergidos en el medio agresivo suspendidos en bastidores (Figura 22).

Realizando la acción indicada anteriormente es posible establecer las condiciones de adhesión de la pintura al sustrato. La misma puede ser aplicada directamente sobre él o una capa previa de una imprimación adherente, lo que tiene por objeto suministrar una base adecuada para la pintura y aislarla de la acción de la alcalinidad residual que pueda tener la pared de cemento.

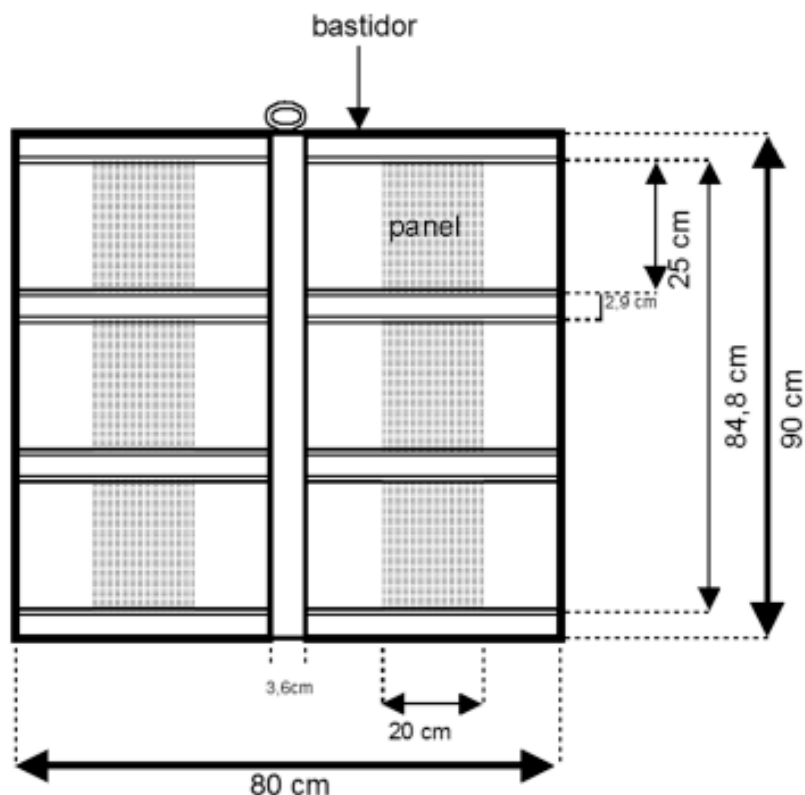


Figura 22. Bastidores para ensayos de pinturas y otros materiales.

Dado que se busca obtener un producto efectivo y de larga duración, cuyo mantenimiento exija sólo repintados periódicos luego de un tiempo largo en servicio, es necesario seleccionar acertadamente las materias primas con que se las elaborará. Esto se logra con los ensayos en paneles de plástico, ya que se independiza el resultado obtenido de las condiciones superficiales de la base: alta alcalinidad en el caso de los paneles de cemento y problemas de corrosión en los de acero. Una vez conocido el resultado antiincrustante, se trabaja, entonces, en el desarrollo de recubrimientos multicapas de buen desempeño.

El ensayo de pinturas debe realizarse en forma paralela en campo y en laboratorio para tratar de establecer la correlación existente entre el nivel de disolución de biocida y la efectividad lograda, con el objeto de obtener el valor de la concentración mínima letal que debe tener una pintura efectiva.

Ensayos de laboratorio

El principal inconveniente que se presenta para realizar ensayos de laboratorio radica en la dificultad que hay en correlacionar los resultados de disolución de biocida y ligante obtenidos en él, con el grado de incrustación que esa misma muestra de pintura presenta en ensayos en bastidores que se colocan en lugares de circulación lenta del agua.

Las condiciones dinámicas que se establecen en los lugares a proteger han demostrado que puede haber muestras de baja solubilidad que no cumplen el ensayo estático, que sí lo hacen en condiciones de agua circulante por efecto de la erosión que se produce y que facilita la disolución. El caso contrario ocurre en aquellas que cumplen el ensayo estático pero que, aplicadas en lugares de agua circulante a velocidad moderada o alta, se agotan rápidamente también por efecto de la erosión. Es deseable, entonces, reproducir esas condiciones en laboratorio mediante un dispositivo adecuado.

El grupo de trabajo del Área Pinturas Ecológicas y Medio Ambiente del CIDEPINT ha desarrollado un equipo para el estudio en laboratorio del comportamiento de películas de pinturas antiincrustantes, sometidas a un flujo regulable de agua para producir un envejecimiento artificial acelerado, comparable con el que produce el agua en movimiento. El equipo debe reunir las siguientes condiciones:

- Ser compacto y de fácil instalación.
- El fluido debe circular sobre la probeta.
- Su velocidad deberá ser regulable.
- Debe tener los instrumentos necesarios para controlar todas las variables que puedan afectar al ensayo (Figura 23).

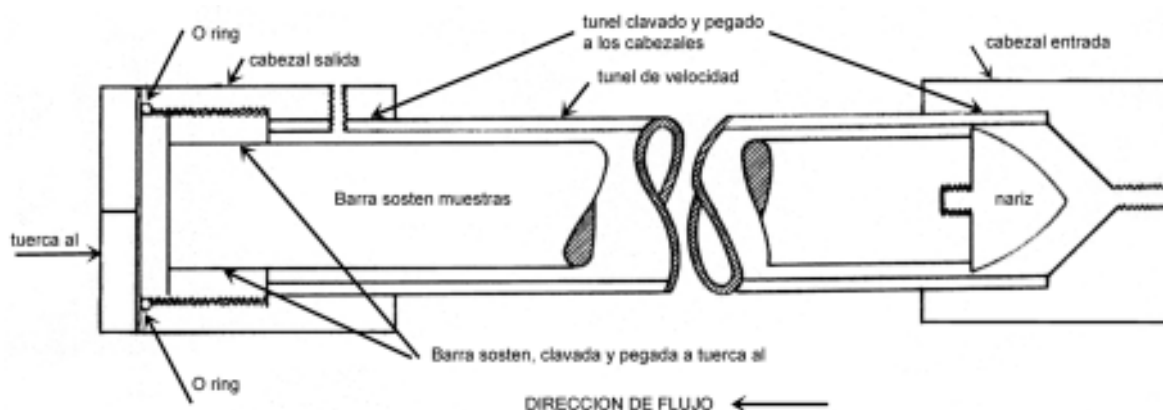


Figura 23. Diagrama del equipo de lixiviación dinámica.

Este equipo consta de un circuito hidráulico por el cual circula agua a una velocidad medida y, por lo tanto, conocida durante un cierto tiempo, y se calibra correlacionando el desgaste en función de los resultados obtenidos en el ambiente natural. El corazón del mismo es el portamuestras.

Dentro del portamuestras se colocan un máximo de 10 probetas cilíndricas de 100 mm de largo, pintadas con las pinturas en ensayo, y se hace circular por ellas agua a una velocidad constante y en una cantidad medida. Por diferencia entre el peso inicial y el obtenido después de un tiempo estipulado dentro del aparato, se mide el grado de lixiviación por erosión que se produce en el recubrimiento.

CONSIDERACIONES FINALES

Como se ha manifestado al comienzo de este capítulo, muchos de los principios básicos empleados para la protección antiincrustante en agua de mar son aplicables al desarrollo de pinturas aptas para el control en agua dulce; pero cada caso se constituye en un problema particular que debe ser estudiado y evaluado. Para ello se debe contar con un trabajo mancomunado entre ingenieros y biólogos, cada uno aportando los conocimientos de su esfera de acción que permitan aplicar las soluciones más adecuadas desde el punto de vista técnico y económico.

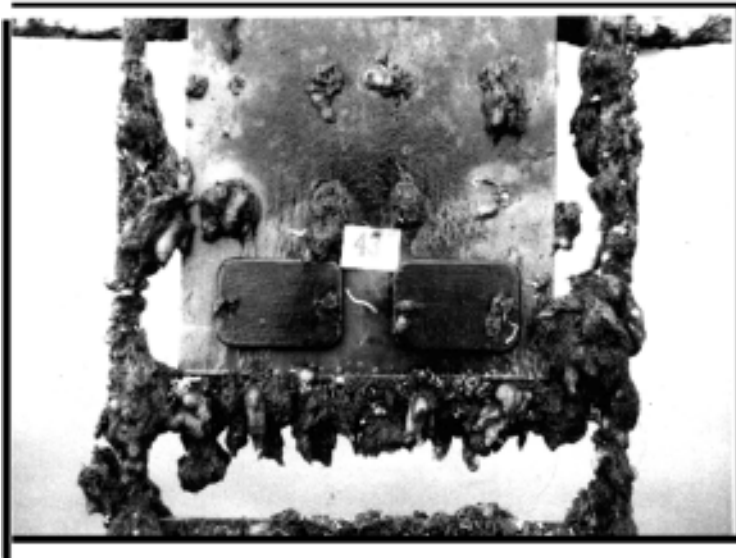
AGRADECIMIENTOS

El autor de este capítulo agradece al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Comisión de Investigaciones de la Provincia de Buenos Aires (CIC) la contribución económica realizada desde el año 1964 a la fecha, que le ha permitido adquirir el conocimiento básico y el desarrollo tecnológico sobre pinturas antiincrustantes, el que ha sido volcado a estas páginas para que puedan ser utilizados como guía para todos aquellos sectores afectados por este grave problema. Al convenio Facultad de Ciencias Naturales y Museo – Ente Binacional Yacretá, sin cuyo apoyo hubiera sido imposible lograr los avances en el conocimiento sobre el tema. Al Sr. Pedro Luis Pessi, cuyo conocimiento e inventiva permitió desarrollar en el CIDEPINT la técnica de obtención del material fotográfico que se incluye en el capítulo

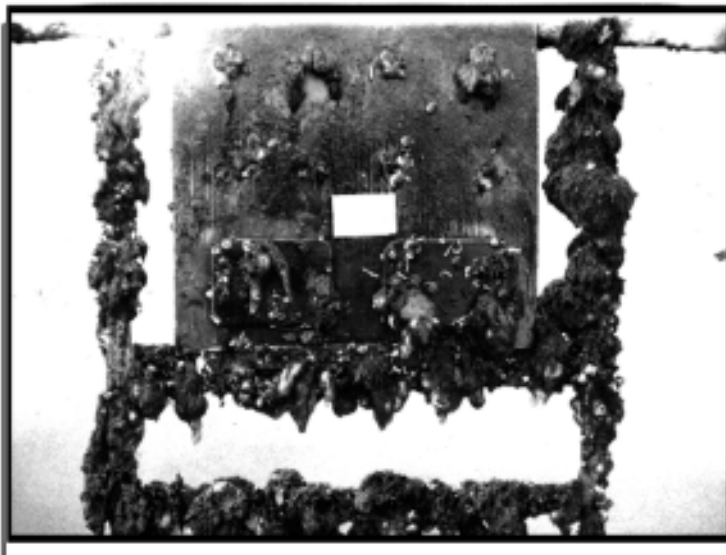
REFERENCIAS

- BISHOP, S. H. & S.R. SILVA. 1969. The examination of structure of antifouling coatings by scanning electron microscope. *Jor. Oil and Color Assoc.* 52 (3): 201.
- BISHOP, S. H. & S.R. SILVA. 1971. Antifouling paint film structure with particular reference to cross sections. *Appl. Polym. Simp.* 16: 195.
- BLAIR, W. R. 1986. An international butyltin measurement methods intercomparison. NBSIN 86-3321. Office of Naval Research, Arlington, USA.
- BRESSAN, B., M. L. GOMARCH, G. DE INCOLA & L. RENNI. 1984. Sur l'activité biocide de quelques peintures antisalissures. *Bulletin de Liaison COIPM*, n° 1, 17.
- CAPRARI J. J. 2003. Pinturas, Vol. 1. Red Temática CYTED VIII.D. Sobre adhesión y unión de materiales con adhesivos. Laboratorio de Adhesión y Adhesivos. Universidad de Alicante, 35.
- CAPRARI, J. J., R. C. CASTELLS, J. F. MEDA, & M. DAMIA. 1986. Packing model of pigment particles in paint films. *Journ. Coat. Tech.* 55 (12), 53.
- CAPRARI, J.J., O. SLUTZKY, P. L. PESSI & V. RASCIO. 1986. A study of the leaching of cuprous oxide from vinyl antifouling paints. *Prog. Org. Coatings.* 13: 431.
- CAPRARI, J. J. & O. SLUTZKY. 1993. Soluble matrix antifouling paints containing rosin and modified rosin, esterified with tributyltin oxide. *CIDEPINT. ANALES* 1993, 49.
- CAPRARI, J. J. & C. J. LECOT. 2001. El control de bivalvos invasores *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) en la Central Hidroeléctrica Yacretá. *Procc. Seminario Internacional Gestión Ambiental e Hidroelectricidad. Un Camino hacia la Sustentabilidad.* 27. Complejo Hidroeléctrico Salto Grande, Argentina. Setiembre.
- CEPE ANTIFOULING WORKING GROUP. 1999. Utilisation of more 'environmentally friendly' antifouling products. EC project N° 96/559/3040/DEB/E2. Phase 1 – Final Report, 5.
- CHERNOV, B. B. & G. L. SHCHERBININA. 1984. Leaching of biocides from antifouling coatings of the diffusion type. Far-Eastern Station, Inst. of Physical Chemistry, Acad. of Sciences, URSS.
- CINTI, G. & G. TORRIANO. 1983. Nuovi pitture antivegetative per carena a basi di ligante polimerici biologicamente attivi. *Pitture e Vernice* 59: 26.
- DE LA COURT, F. H. & H. J. DE VRIES. 1973. Leaching mechanism of cuprous oxide from antifouling paints. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 56: 388.
- DE LA COURT, F. H. 1986. A classification system for antifouling paints based on dynamic flow test. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 69: 241.
- GIUDICE, C. & J. C. BENITEZ. 1992. Prevention by coatings from metallic corrosion of substrates submerged in sea water. *Corrosion Reviews* 13 (2-4): 1-90.
- KETCHUM, B. & J. C. AYERS. 1948. Action of antifouling paints; effect of non-toxic pigments on the performance. *Ind. Eng. Chem.* 40: 1140.
- KETCHUM, B. H. 1946. Action of antifouling paints. *Ind. Eng. Chem.*, 38 (7) 699.
- LORENZ, J. 1973. Developments in antifouling paints. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 56: 369.

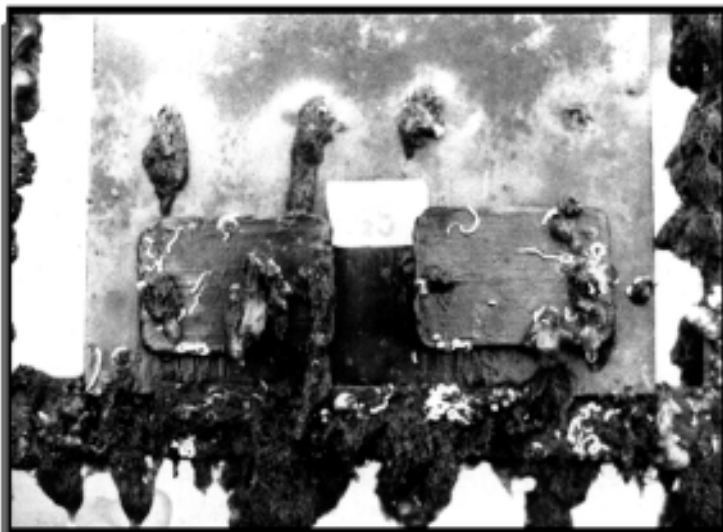
- MARSON, F. 1969. Antifouling paints; theoretical approach to leaching of soluble pigments from insoluble paint vehicles. *J. Appl. Chem.* 19: 287.
- MARTIN MARTINEZ, J. M. 1998. Adhesión y uniones adhesivas. Red Temática CYTED VIII. D. sobre adhesión y unión de materiales con adhesivos. Laboratorio de Adhesión y Adhesivos. Universidad de Alicante, 109.
- MARTIN MARTINEZ, J. M. 2001. Adhesivos, Volumen 1. Red Temática CYTED VIII. D. sobre adhesión y unión de materiales con adhesivos. Laboratorio de Adhesión y Adhesivos. Universidad de Alicante, 16.
- MATSUI, Y., K. NAGAYA, A. YUASA, H. NARUTO, H. YAMAMOTO, K. OHKAWA, & Y. MAGARA. 2001. Attachment Strength of *Limnoperna fortunei* on Substrates, and their Surface Properties. *Biofouling* 17 (1):29-39
- MATSUI, Y., K. NAGAYA, G. FUNAHASHI, Y. GOTO, A. YUASA, H. YAMAMOTO, K. OHKAWA, & Y. MAGARA. 2002. Effectiveness of Antifouling Coatings and water flow in controlling attachment of the nuisance mussel *Limnoperna fortunei*. *Biofouling* 18 (2): 137-148
- MEARRIS, R. D. 1973. Vinyl weed-resistant antifouling; a practical approach to laboratory formulations. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 56: 353.
- NAGOYA, K., Y. MATSUI, H. OHIRA, A. YUASA, H. YAMAMOTO, K. OHKAWA, & Y. MAGARA. 2001. Attachment strength of an adhesive nuisance mussel, *Limnoperna fortunei*, against water flow. *Biofouling* 17: 263-274
- OHKAWA, K., A. NISHIDA, R. HONMA, Y. MATSUI, K. NAGAYA, A. YUASA & H. YAMAMOTO. 1999a. Studies on fouling by the freshwater mussel *Limnoperna fortunei* and the antifouling effects of low energy surface. *Biofouling* 13 (4):337-350.
- OHKAWA, K., A. NISHIDA, K. ICHIMIYA, Y. MATSUI, K. NAGAYA, A. YUASA & H. YAMAMOTO. 1999b. Purification and Characterization of a Dopa-Containing Protein from the Foot of the Asian freshwater mussel *Limnoperna fortunei*. *Biofouling* 14 (3):181-188.
- OHKAWA, K., K. ICHIMIYA, A. NISHIDA & H. YAMAMOTO. 2001. Synthesis and Surface Chemical Properties of Adhesive protein of the Asian freshwater mussel, *Limnoperna fortunei* Macromol. *Bioscience* 1 (9): 376-386.
- RASCIO, V. & J. J. CAPRARI. 1973. Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes; influencia del tipo de inerte. Corrosión y Protección, Número Especial dedicado al 1er. Congreso Nacional de Corrosión y Protección, Madrid, España, 415.
- RASCIO, V. & J. J. CAPRARI. 1972. Study of some variables affecting antifouling paints performance. *Latin Am. J. of Chem. Engin. and Applied Chemistry* 2: 117.
- RASCIO, V. & J. J. CAPRARI. 1974. Influence of whitening as extender in soluble antifouling paints based on cuprous oxide. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 5: 407.
- RASCIO, V. & J. J. CAPRARI. 1978. A new approach to the use of extenders in toxin leachable antifouling paints. *J. Coat. Technol.* 50: 65.
- RASCIO, V., J. J. CAPRARI, B. DEL AMO & R. D. INGENIERO. 1976. Peintures antisalissures á base de composés organiques de etain et de plomb. *Corrosion Marine-Fouling* 1: 21.
- RASCIO, V., J. J. CAPRARI, M. J. CHIESA, & R. D. INGENIERO. 1976. Peintures antisalissures au caoutchouc chioré type "high-build". *Corrosion Marine-Fouling* 1:15.
- ROBINSON, M. G., B. D. HALL & D. VITTOLINA. 1985. Slime films on AF paints. *J. Coat. Technology* 57:35.
- ROBINSON, M. G. & L. N. BROWN. 1986. Slime films on antifouling paints, control using germanium dioxide. *J. Coat. Technol.* 58: 55.
- SAROYAN, J. R. 1968. Countdown for antifouling paints. *Proc. 2nd Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling*, Athens, Greece, 469.
- SAROYAN, J. R. 1969. Coatings and encapsulants, preservers in the sea. *Ocean Engineering* 1: 435.
- UNITED STATES NAVAL INSTITUTE, WOODS HOLE OCEANOGRAPHIC INSTITUTION. 1952. Marine Fouling and its Prevention. Annapolis, Maryland, EE.UU.
- WAITE J. H. 1986. Mussel glue from *Mytilus californianus* Conrad: a comparative study. *J Comp. Physiol. [B]*.156 (4): 491-6.
- WARNEZ, M. 1979. Application des méthodes microscopiques l' étude des peintures antisalissures modernes. Proc. 13th Congress AFTPV, La Baule, France, 313.
- Young, G. & D. Crisp. 1982. Marine animals and adhesion; Adhesion 6 (Ed. K.W. Allen). *Applied Sci. Publ. London*: 1939.



Pintura V-1

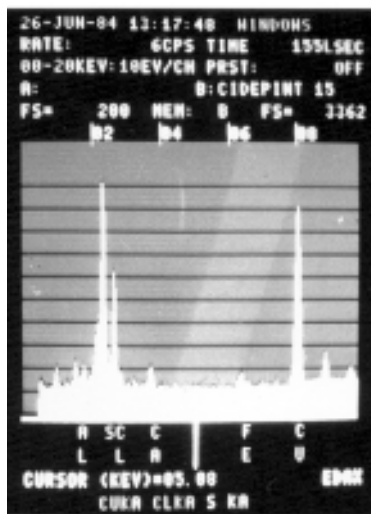
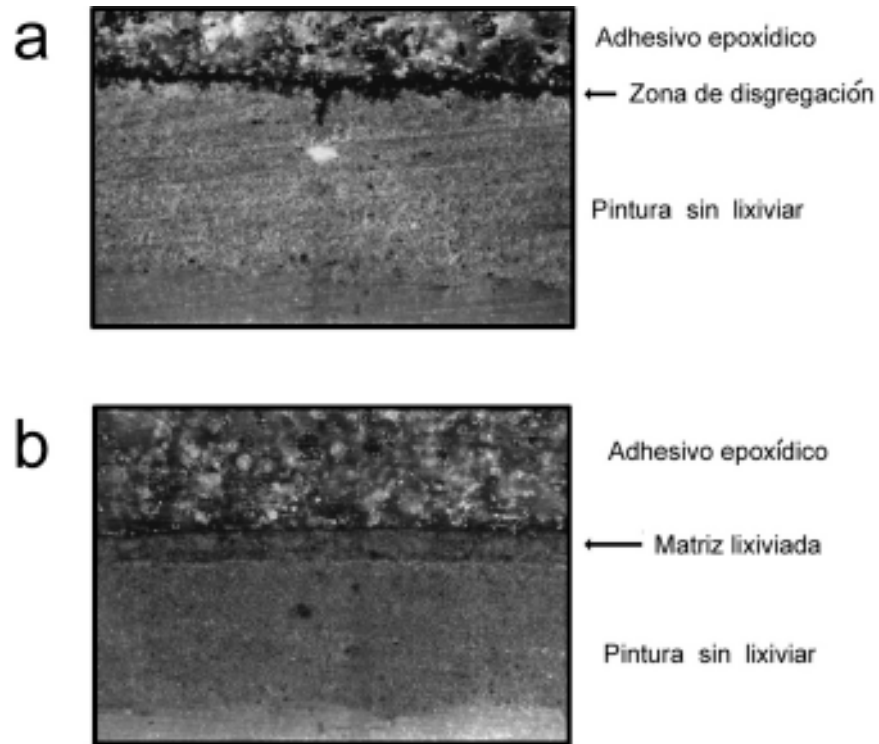


Pintura V-2

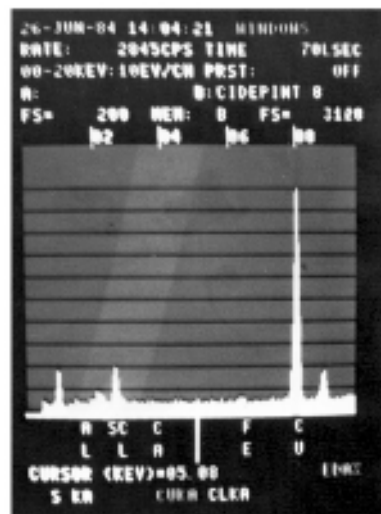


Pintura V-3

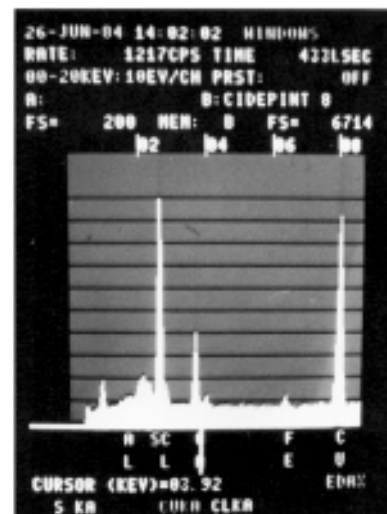
Lámina 1. Bastidores con placas de acrílico de las diferentes pinturas, luego de 12 meses de inmersión.



c

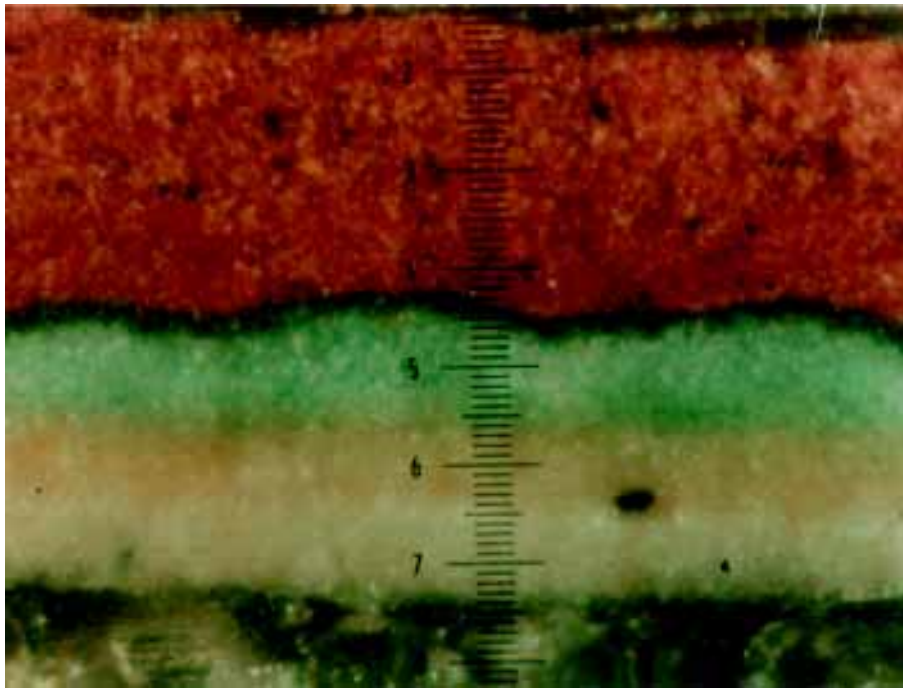


d



e

Lámina 2. a: Pintura vinílica V-3, 12 meses de inmersión (100X); **b:** Pintura vinílica V-1, 12 meses de inmersión. Microscopio óptico, 100X; **c-e:** Análisis con microsonda; **c:** Línea negra existente en la superficie de la pintura V-2, luego de 12 meses de inmersión; **d:** Zona sin disolver, pintura V-1, 15 meses de inmersión; **e:** Capa lixiviada, pintura V-1, 15 meses de inmersión.



Película sin lixiviar

Frente de lixiviación

Frente difuncional

Matriz agotada

Adhesivo epoxídico

Lámina 3. Corte microscópico (320X) de una película de pintura antiincrustante tipo matriz insoluble (Foto Pedro L. Pessi, CIDEPINT).