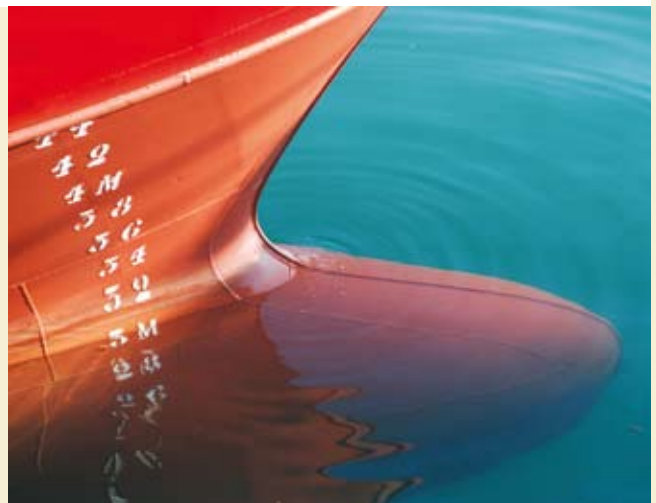


Pinturas antiincrustantes, un desafío constante

En la historia reciente esta clase de pinturas han sufrido cambios significativos para mejorar sus prestaciones. Conozcamos más sobre el proceso evolutivo de este tipo de recubrimientos.



L

as pinturas antiincrustantes (AI) son recubrimientos que se aplican sobre la carena de los barcos o cualquier otra estructura sumergida, para prevenir la colonización de los mismos por micro y macroorganismos marinos (bacterias, hongos, crustáceos, moluscos, algas, etc.) también llamados incrustantes o “*biofouling*”.

En el caso de las embarcaciones, la existencia de incrustaciones en la carena provoca un incremento en la fricción con respecto al

agua, dando como resultado la pérdida de velocidad y maniobrabilidad. Se estima que, en promedio, el consumo de combustible se ve incrementado en un 6% por cada 100 metros en el incremento de la rugosidad del casco del barco. Las incrustaciones biológicas también pueden causar daño de la película de pintura, desencadenando problemas de corrosión de los sustratos metálicos.

Los inconvenientes ocasionados por las incrustaciones biológicas han sido conocidos y combatidos desde tiempos remotos. Existen registros de que los fenicios protegían sus barcos de madera con cubiertas metálicas 700a.c. El primer revestimiento, registrado explícitamente como protector contra las incrustaciones, parece ser una formulación patentada por William Beale en 1625, el cual era

un mezcla de cemento, polvo de hierro y probablemente un compuesto de cobre.

Los barcos de madera estaban limitados en tamaño y resistencia, por eso no podían competir económicamente con los barcos de hierro, los cuales aparecieron hacia el final del siglo XVIII. A partir de este momento se renovó el interés en el uso de formulaciones AI, debido a los problemas de corrosión que se sumaron a los de las incrustaciones biológicas.

La industria de las pinturas AI fue fuertemente afectada por los cambios provocados por la Segunda Guerra Mundial. Entre éstos se cuentan la aparición de resinas sintéticas derivadas del petróleo y la preocupación creciente por la seguridad y la salud, lo cual causó el abandono de sustancias que contenían mercurio y/o arsénico.

También en este período aparecen los compuestos organoestánicos que parecieron resolver definitivamente el problema del "biofouling" por su elevada eficiencia AI. Los derivados organoestánicos comúnmente agregados a dichas pinturas fueron el óxido de tributil estaño (TBTO) y el floruro de tributil estaño (TBTF).

Más adelante, el tributil estaño (TBT) pasó a formar parte de la matriz polimérica y de esa manera surgieron las pinturas llamadas autopulimentables (en inglés TBT-SPC). Estas pinturas son copolímeros formados por unidades de metacrilato de TBT y metilmetacrilato. Esta tecnología, patentada en 1974 por Mine y Hails, revolucionó la industria de pinturas AI por su elevada eficiencia, los cuales llegaron a permanecer en servicio por períodos mayores a cinco años.

El mecanismo de funcionamiento de este tipo de pinturas ha sido modelado por Kiil et al. Luego de la inmersión, las partículas de pigmento comienzan a solubilizarse en el agua de mar. El copolímero es hidrofóbico, lo cual previene la penetración del agua en la película de pintura. La unión del TBT al polímero por medio de un grupo carboxilo es inestable en condiciones alcalinas, por lo tanto se produce la hidrólisis del mismo en el agua de mar cuyo pH es 8,2 y el reemplazo por alguno de los iones presentes (mayormente Na+).

Desafortunadamente este sistema protector afecta en forma negativa al medio ambiente debido a que el TBT es altamente tóxico siendo capaz de provocar efectos dañinos aún en concentraciones extremadamente bajas. Algunos ejemplos de esto lo constituyen el crecimiento anormal del ostión del Pacífico, el desarrollo de características del sexo opuesto en los genitales de ciertas especies, la acumulación del tóxico en mamíferos y el debilitamiento del sistema inmunológico en peces. Esto ha generado la aparición de regulaciones en varios países desde comienzo de los '80.

Los controles sobre los sistemas AI por parte de estados



Foto 1. Muestra de pintura con un derivado de tanino de tara expuesto por ocho meses en el mar.

individuales no son lo suficientemente efectivos para prevenir la polución, aún en sus propias áreas marítimas. Por lo tanto, el problema fue abordado por la Organización Marítima Internacional (IMO), una agencia especializada de las Naciones Unidas. El 5 de octubre de 2001 la IMO adoptó la denominada convención internacional sobre el control de sistemas AI en barcos. El artículo 4 requiere de participantes que prohíban y/o restrinjan el uso de sistemas AI perjudiciales en barcos que operen bajo su autoridad. En el Anexo 1, adjunto a la Convención, quedó establecido que las embarcaciones no deberían aplicar o re aplicar compuestos organoestánicos en sistemas AI en forma efectiva a partir del 1° de enero del 2003 y para el 1° de enero de 2008 se deberían eliminar completamente de los barcos tales compuestos. Esta última regulación se hizo efectiva en septiembre de 2008.

Con el fin de reemplazar las pinturas que en su composición contenían TBT, por otras alternativas con menor toxicidad, se han generado nuevos productos que han alcanzado el mercado. Estos pueden ser clasificados en cuatro grupos mayoritarios:

- **Sistemas poliméricos de desgaste controlado** (en inglés CDPs): se basan en el mejoramiento de la tecnología tradicional de las pinturas AI de matriz soluble a base de resina colofonia modificada junto con un coligante de refuerzo.

- **Pinturas autopulimentables libres de estaño** (en inglés tin-free SPCs): el biocida está integrado en la matriz acrílica como un grupo funcional el cual, en contacto con el agua de mar, es liberado como ocurría con las pinturas autopulimentables que contenían estaño. Generalmente se basan en acrilatos de cobre, cinc o silanos. La eficiencia



Foto 2. Panel de control con un derivado de tanino de tara expuesto por ocho meses en el mar.

de estas pinturas no ha llegado a ser la misma que las que contenían TBT.

- **Sistemas híbridos:** están basados en el uso tecnologías conocidas en un mismo producto y a la vez incorporan nuevos desarrollos como es el caso de las microfibras.

- **Sistemas poliméricos de polisiloxano:** presentan los más bajos niveles de adhesión y tensión superficial; lo cual hace posible prevenir la fijación de organismos incrustantes sin la incorporación de biocidas a la pintura. Esta tecnología es particularmente eficiente para embarcaciones muy activas y que desarrollan altas velocidades.

A excepción de este último caso, muchas veces las pinturas comerciales contienen en su formulación algún compuesto con cobre como el óxido cuproso o el tiocianato cuproso en reemplazo del TBT.

El cobre se comenzó a utilizar, como se dijo, desde la antigüedad. A partir del reemplazo del TBT por compuestos con cobre, existe preocupación por el aumento en la concentración de este metal en zonas costeras y el potencial daño que pueda causar en organismos marinos. Según datos de la EPA, es la etapa larval de todos los organismos testeados la de mayor sensibilidad en especial las larvas de mejillones, ostras y erizos de mar.

Además en este tipo de pinturas muchas veces se adicionan biocidas secundarios o de refuerzo ("booster"), los cuales son generalmente orgánicos y el objetivo es complementar la acción biocida principal. Estas sustancias se clasifican comúnmente en dos tipos, según contengan en su estructura una especie metálica o no. Dentro del primer tipo se pueden citar:

cinc complejo con 1-oxo-2-mercaptopiridina y cinc dimetil ditiocarbamato.

Los ejemplos más destacados del segundo tipo son 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolina-3-ona (Sea-nine211N), 2-metil-4-terbutil-amino-6-ciclopropil amina-s-triazina (Irgarol 1051),; 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetil-urea (Diu-ron), entre otros.

Por otro lado cabe destacar que en los últimos años han ido apareciendo algunas publicaciones relacionadas con la toxicidad y el impacto negativo que tendrían en el ecosistema marino estos biocidas secundarios.

Materiales eficientes

Todos estos hechos han impulsado la investigación y el desarrollo en el campo de las pinturas AI con el fin de encontrar materiales alternativos que sean eficientes y con bajo impacto ambiental. Estos esfuerzos han sido orientados, por un lado, en la búsqueda de nuevas sustancias con actividad antiincrustante producidas naturalmente por bacterias, hongos, algas, corales, esponjas marinas y ciertos vegetales. Por otro lado, en el desarrollo de nuevas películas con propiedades físico-químicas tendientes a impedir la fijación de organismos marinos. También cabe destacar el esfuerzo europeo a través del proyecto de desarrollo de superficies nanoestructuradas para el control de las incrustaciones biológicas cuya sigla en inglés es "AMBIO" y que comenzó en el año 2005. El objetivo fundamental de este es desarrollar una pintura antiincrustante basada en sus propiedades superficiales a nanoescala y que, por lo tanto, no requiera de la liberación de ninguna clase de componente al medio ambiente.

En los últimos años nuestra línea de investigación se ha concentrado en el reemplazo de los biocidas tradicionales por otros de origen natural. En este sentido se han estudiado y evaluado taninos de distinto origen (quebracho colorado y tara) y sus derivados, coagulados con catión cinc a distinta temperatura y pH. En general, las pinturas elaboradas a partir del tanino de tara, fueron más eficientes (foto 1 y foto 2).

Por otro lado, cabe destacar que el uso de tanino de tara tiene la ventaja, en relación al derivado de quebracho, y es que es obtenido a partir de las vainas del árbol con lo cual no es necesario cortar los árboles, como en el caso del quebracho, para obtener el producto. 🌱

* Natalia Bellotti es profesional CONICET, Beatriz del Amo es investigadora CONICET y Roberto Romagnoli es profesor UNLP e investigador CONICET. CIDEPINT - Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIC-CONICET). Más información en el correo electrónico estelectro@cidepint.gov.ar

Nota: este artículo contiene referencias bibliográficas que puede consultar en su versión web en www.inpralatina.com