

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

En la actualidad, el conjunto de organismos animales y vegetales que colonizan sustratos artificiales se conoce con el nombre de “biofouling” o incrustaciones biológicas y su estudio tiene gran importancia a nivel mundial. La fijación de micro y macroorganismos puede definirse como el fenómeno de adherencia y acumulación de depósitos bióticos, sobre una superficie artificial o natural, sumergida o en contacto con el agua del mar.

Esta acumulación o incrustación consiste en una película orgánica compuesta por microorganismos empotrados en una matriz polimérica creada por ellos mismos (biopelícula), a la cual pueden llegar y quedar retenidas partículas inorgánicas (sales y/o productos de corrosión), consecuencia de otros tipos de ensuciamientos desarrollados en el proceso.

Esta biopelícula compuesta por microorganismos (fijación microbiana o “microfouling”) puede dar lugar a la acumulación de macroorganismos por epibiosis (fijación macrobiana o “macrofouling”).

Principales organismos del “biofouling” marino

Todas las embarcaciones que permanecen inmóviles en el agua resultan colonizadas por los organismos bentónicos reduciendo notablemente sus prestaciones. La intensidad de la incrustación biológica y la velocidad de su desarrollo dependen de factores diversos, entre los que pueden citarse la temperatura, la luz y la salinidad del agua. La incrustación biológica está conformada por:

Microorganismos. Se desarrollan tanto en el mar como en agua de ríos, en la tierra o en el aire, resistiendo condiciones extremas que producirían la muerte de cualquier otro organismo superior.

Son los primeros organismos que colonizan cualquier objeto sumergido, formando una delgada película en su superficie (“slime film”), la que a su vez puede contribuir a la fijación de otras especies (epibiosis). En general, presentan alta resistencia a los tóxicos usuales empleados en la elaboración de pinturas antiincrustantes.

Se pueden mencionar fundamentalmente bacterias, hongos, diatomeas, algas, protozoos, poríferos (esponjas), celenterados y briozoos.

Macroorganismos. Los macroorganismos son aquellos que pueden ser observados a simple vista; necesitan adherirse a una superficie dura para poder sobrevivir

durante alguna fase de su desarrollo biológico. Se pueden citar moluscos, anélidos, crustáceos, tunicados y peces.

Factores físicos de la incrustación biológica

Entre los factores más importantes que condicionan el desarrollo biológico se encuentran los que se enumeran a continuación.

Temperatura. La fijación es más significativa en zonas tropicales a lo largo de todo el año; aparecen solo pequeñas diferencias entre las distintas especies con los cambios estacionales. En las zonas templadas, en cambio, se identifican periodos de gran fijación (meses cálidos) y otro en los que la fijación es mínima o nula (meses fríos).

Temperaturas muy altas producen la muerte de los organismos; en cambio, las temperaturas bajas disminuyen las funciones vitales e influyen sobre el desarrollo larval.

Salinidad. Es un factor importante pero no tan significativo como la temperatura. El agua de mar posee una concentración de sales que varía entre 33 y 35 gramos por cada 1000 gramos de agua; resulta oportuno mencionar que estos valores pueden ser menores en la desembocadura de ríos o bien mayor en zonas estancas donde se produce una evaporación conducente al citado incremento de la salinidad.

Oxígeno disuelto. Tiene elevada importancia en el desarrollo de los micro-organismos marinos y de algunos organismos superiores, excepto las bacterias anaeróbicas las cuales no requieren oxígeno para el desarrollo de su ciclo biológico.

Luz. Constituye otro parámetro relevante para el desarrollo de los organismos marinos; las algas verdes (clorófitas) son especies que al requerir mayor cantidad de luz se desarrollan en zonas cercanas a la superficie marina, mientras que las algas rojas o marrones, por necesitar menor cantidad de energía, se fijan a mayores profundidades.

pH del agua. El valor normal resulta ligeramente alcalino, oscilando en general, entre 8,0 y 8,2. La resistencia de los organismos a los cambios de pH es variable. Ciertas algas verdes resisten un pH de hasta 9,4 pero en esas condiciones no sobreviven las algas rojas. Sin embargo, ambas especies pueden soportar descensos importantes de pH hasta 5 ó 6.

Cabe mencionar que paralelamente, el pH es una variable de mucha importancia en el funcionamiento

de las pinturas antiincrustantes, especialmente las del tipo matriz soluble, ya que afecta la velocidad de disolución de los diversos componentes de la misma.

Tipo y textura del sustrato. Los sustratos blandos, formados por fango y arena de granulometría diversa, generan un sustrato de características adecuadas para la fijación de algunos organismos; sin embargo, la mayoría de ellos requiere sustratos duros (por ejemplo, rocas) para desarrollar su ciclo biológico. En general, la intensidad de la adhesión y la cantidad de la fijación se incrementa con el aumento de la rugosidad superficial.

Mareas. Las estructuras fijas registran la influencia de las mareas; por lo tanto, se observan sobre ellas diferencias en el desarrollo y la fijación de las especies. Por otro lado, las estructuras flotantes dado que presentan permanentemente la misma zona sumergida (sin modificación de la carga) no muestran una estratificación de la fijación por esta variable.

Problemas generados por las incrustaciones biológicas

En primer lugar, cabe analizar la causa rápida de colonización de cualquier sustrato que se introduce en el mar. Como se mencionara, en el ambiente marino existen fondos blandos (arenas, fangos, etc.) y duros (rocas, toscas, etc.). El primer tipo predomina ampliamente sobre el segundo, por lo cual los organismos adaptados a vivir en fondos duros deben competir fuertemente entre sí para obtener un sustrato sobre el cual fijarse y desarrollarse. Es por esta razón, que cualquier superficie artificial expuesta en el medio marino resulta una interesante alternativa ante la escasez de fondos naturales adecuados.

Los problemas creados por organismos incrustantes pueden ser agrupados en dos tipos:

- (i) aquellos que resultan de la fijación de organismos marinos en el exterior de las estructuras y
- (ii) los que resultan de la fijación de organismos en el interior de tuberías o sectores igualmente inaccesibles de plantas industriales o de energía.

Los primeros están íntimamente relacionados con la industria naviera.

Los organismos ocasionan problemas de corrosión (básicamente por aireación diferencial y en menor medida por la liberación de ácidos orgánicos e inorgánicos como productos de su metabolismo).

En zonas de mar abierto la densidad de larvas de organismos de fondos duros es significativamente menor que en zonas costeras.

La fijación de organismos marinos en el exterior de las estructuras se controla aplicando pinturas antiincrustantes eficientes. En cuanto a la fijación de organismos en el interior de tuberías, el problema del "fouling" adquiere especial importancia en el caso de centrales de energía o plantas industriales de otro tipo que utilizan agua de mar en sus sistemas de refrigeración.

Protección antiincrustante

Las pinturas antiincrustantes, estas pinturas se aplican sobre una capa anticorrosiva protectora del metal. El mecanismo de acción de las pinturas antiincrustantes consiste en la liberación de sustancias bioactivas, que se solubilizan en una capa laminar adyacente a la superficie tratada, controlando así la fijación de los organismos.

La pintura antiincrustante debe proporcionar:

- (i) resistencia al contacto permanente con el agua de mar y además a la exposición alternada con incidencia de la luz solar y
- (ii) acción tóxica para controlar la fijación de organismos en la obra viva y según criterio.

Mecanismo de acción de las pinturas antiincrustantes.

La acción protectora se debe a la repelencia a los organismos y/o por alteración orgánica que provoca la mortalidad pre-fijación o mortalidad post-fijación.

Propiedades. Ellas modifican permanentemente sus características cuando están sumergidas. A lo largo de su vida útil van perdiendo permanentemente tóxico; su eficiencia en servicio está dada por la cantidad de tóxico presente en la película y por su capacidad de lixiviación. Trascurrido un cierto lapso, la película se agota y pierde capacidad biocida.

Las principales variables a la que están expuestas las películas de pintura son la salinidad, el pH, el contenido de O₂, la temperatura, la profundidad (incidencia de la luz), la cantidad de tóxico disuelto en la interfase, los tipos de contaminantes, el movimiento relativo de la estructura o del agua, etc.

En la formulación de estas pinturas se utilizan tóxicos inorgánicos u orgánicos; la pérdida de este a lo largo del tiempo es lo que marca la eficiencia en el control de la fijación.

La velocidad de lixiviación del tóxico se define como la cantidad de tóxico liberado por unidad de área y de tiempo, $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ y por velocidad crítica de lixiviación del tóxico que precisa la mínima velocidad de lixiviación para controlar o evitar la fijación; ambas variables dependen exclusivamente del tipo de tóxico. También se pueden enumerar otras importantes propiedades de las pinturas antiincrustantes, tales como buena estabilidad en el envase, facilidad de aplicación, adecuado tiempo de secado/curado, alta resistencia a golpes e impactos, elevada tensión de adhesión, mínima rugosidad superficial, prolongada vida útil, bajo costo, reducido o nulo impacto ambiental, etc.

Tipos de pinturas antiincrustantes.

Difieren entre sí en la forma en la que liberan las sustancias biocidas. Se clasifican en:

Matriz insoluble. Estos productos antiincrustantes en la primera etapa de inmersión se saturan de agua en la que se disuelve el o los biocidas, los cuales están en una concentración cercana a la CPVC ("Critical Pigment Volume Concentration") con el fin de asegurar el íntimo contacto entre las partículas del tóxico. Por su parte, el material formador de película insoluble genera una estructura porosa por cuyo interior difunde el biocida hacia la interfase. El camino difusional se incrementa con el tiempo de inmersión llegando en algún momento a liberar tóxico en un nivel inferior al crítico: a partir de ese momento, la película agotada resulta incrustada por los organismos bentónicos.

Se concluye que el espesor de película no disminuye durante la inmersión, permaneciendo la matriz polimérica porosa antes mencionada. No son muy confiables ya que usualmente se bloquean luego de un limitado tiempo de inmersión; por este motivo, no son empleadas en la actualidad.

Matriz soluble. El tóxico y el material formador de película se disuelven simultáneamente. El espesor de película disminuye en servicio.

El ligante está formado por una resina soluble (colofonia, resinatos alcalinos, etc.) y un coligante para regular la velocidad de disolución (barniz fenólico, caucho clorado, resina vinílica, etc.).

El espesor de película es una variable muy importante; pinturas tipo **high build** son frecuentemente formuladas.

El óxido cuproso rojo es frecuentemente el tóxico fundamental. El leaching rate crítico del óxido cuproso es de 9 y 13 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ para balanus y algas, respectivamente.

Autopulimentables. Reciben este nombre porque el polímero que tiene en su estructura el biocida se va hidrolizando en contacto con agua, liberando en la interfase el principio activo que controla la fijación de los organismos bentónicos mientras esté en una concentración superior al valor crítico.

El agente biocida es generalmente un producto:

- **organoestánico:** un monómero tóxico usual es el metacrilato de tributil estaño; su copolimerización con metacrilato de metilo genera productos resinosos de diferente concentración de estaño y velocidad de disolución.

La composición química del copolímero formador de película influye sobre el toxicant leaching rate.

El espesor de película disminuye durante la vida útil.

Estos sistemas requieren la aplicación de altos espesores de película seca (700-800 micrones) sobre superficies nuevas o de muy baja rugosidad. Evitan la acumulación de películas agotadas (sin biocidas lixiviables), lo cual facilita la limpieza con agua a presión). Se pueden emplear sobre cualquier tipo de estructura en contacto con agua

En servicio, por el proceso abrasivo del flujo de agua y la mencionada hidrólisis, se genera una superficie muy lisa, conducente a excelentes características hidrodinámicas (reducido coeficiente de fricción dinámico).

Resulta importante mencionar que en los últimos años en muchos países se limitó el contenido de estaño por razones ecológicas mientras que en otros directamente se prohibió ya que no resultan biodegradables en el medio marino como se aseveraba en los primeros años del desarrollo de esas tecnologías.