



RECUBRIMIENTOS DE BAJA INCIDENCIA ECOLOGICA APLICABLES EN LA PROTECCION MARINA

Andreu Trave

SUMMARY

On this paper we will explain the recent developments on new paints with low incidence on the Nature from the point of view of application and the manufacture of the paint itself.

The reduction on volatile organic compounds of the paints that could be prepared paints with low amount of solvents, also solvents free products, that could be applied above and below the water line.

The general maintenance of the vessels could be done also with paints water borne, this paints are non-inflammable. As a result of this transportation and storage cost are often reduced.

The antifouling are other of the paints in evolution to a paint free of biocides in the near future, the actual reduction is based on antifouling tin free.

The carriage of products for human consume also has obliged to the paint manufacturers to find new paints free of products that could contaminate the water, oil, wine, etc., this products are epoxy solvent free paints.

En los últimos años la innovación tecnológica no ha sido una de las características distintivas del sector de las pinturas. Existen razones para ello, por una parte el potencial económico de la pintura no es de los más importantes en el contexto mundial.

Asimismo los avances que pueden producirse en este campo son dependientes de las innovaciones que pueden producirse en la química de los polímeros.

No obstante nos encontramos en un momento

apasionante respecto a los posibles cambios que se producirán en el sector de la pintura puesto que deberán encontrarse, y a corto plazo, substitutos eficaces de productos comúnmente utilizados en la fabricación de pinturas.

La conciencia ecológica que se está despertando en nuestro mundo y que está obligando a modificar algunos de nuestros hábitos cotidianos, como hemos podido comprobar en la eliminación de compuestos C.F.C. en los aerosoles, la evolución mundial hacia la utilización de gasolinas exentas de plomo, y otros que podríamos mencionar, nos indican que la preocupación por el medio natural que nos rodea es cada vez más importante y como consecuencia de esta conciencia están apareciendo nuevas legislaciones más exigentes y se está procediendo a su cumplimiento a nivel mundial.

Se está produciendo una aceleración en este proceso puesto que la conciencia de limitación en la capacidad de absorción de los cambios generados por el hombre en la Naturaleza, es cada vez más evidente que es necesaria nuestra colaboración con la Naturaleza para evitar la degradación total de nuestro planeta.

Hemos de reconocer que algunos de los compuestos empleados en la fabricación de pinturas pueden ser tóxicos, o como mínimo pueden tener efectos secundarios no deseados, por ello no es de extrañar que cada día vayan proliferando leyes o directivas que limiten o incluso prohíban la utilización, transporte de dichos compuestos, bien en sentido amplio con total limitación, o bien en sentido más restringido prohibiendo su utilización en sectores concretos.

Los grupos de compuestos que están siendo

sometidos a consideración para su sustitución son los siguientes:

- DISOLVENTES
- PIGMENTOS
- RESINAS
- BIOCIDAS

Vamos a tratar cada uno de estos grupos con las consideraciones de los mismos por separado posteriormente.

La preocupación por el medio ambiente, está provocando cambios de hábitos en el mercado y en el sector de las pinturas. Debemos tener en cuenta que este proceso es importante en varias etapas tanto durante el propio proceso productivo de la pintura, incluiremos en el mismo al proceso de obtención de las materias primas, como durante el transporte y todos los procesos relacionados con la aplicación, lo cual conlleva una adecuada preparación de superficies (lavado, eliminación de pinturas anteriores) y por supuesto un adecuado tratamiento de los residuos producidos en cualquier momento de la fabricación y/o utilización.

La existencia de estos problemas o dificultades, si los sabemos enfocar de modo adecuado, conlleva la aparición de nuevas oportunidades, una empresa que sea capaz de satisfacer las necesidades del mercado utilizando productos inocuos para el medio ambiente, también producirá desperdicios inocuos, lo cual le permitirá reducir sus costes de seguridad, de eliminación de residuos, problemas laborales, a la vez que le permitirá facilitar sus relaciones con los potenciales clientes.

Esta concepción de fabricación les permitirá aparecer en el mercado con productos "sin" sustancias peligrosas, lo cual le permitirá ofrecer productos inocuos y ello, además de favorecer su imagen corporativa, cada vez más es un elemento motivador de compra por parte del consumidor.

Este efecto multiplicador es el que está acelerando la introducción de nuevas técnicas que tienen en consideración el medio ambiente como uno de los atributos principales de las pinturas, uno de los mecanismos que permite acelerar este proceso ha sido la aparición de "ETIQUETAS ECOLOGICAS".

LOS DISOLVENTES

Los disolventes en una pintura se utilizan como diluyentes de las resinas y como elementos que forman parte del vehículo, facilitando la aplicación de las mismas.

Una vez aplicada la pintura los disolventes se evaporan en su practica totalidad, éste es el motivo por el cual se les considera como "Vertidos deliberados" al medio, puesto que su fin último es evaporarse a la atmosfera una vez aplicada la pintura.

Vamos a tratar de describir el proceso que siguen estos disolventes tras su emisión.

Los disolventes, por su naturaleza líquida pueden ir a parar, en primera instancia, muy probablemente al medio líquido: el agua.

Los derivados de hidrocarburos presentan las siguientes características:

Su solubilidad en agua es muy baja, o incluso despreciable, excepto en el caso de los disolventes oxigenados, por tanto no aparecerán en el seno del medio acuoso.

Tienen una densidad inferior a la del agua, por tanto sobrenadarán en su superficie.

Tienen una presión de vapor relativamente alta, por lo cual tendrán una acusada tendencia a evaporarse rápidamente a formar parte del medio gaseoso: el aire. Los cálculos promedios de persistencia en fase líquida de los disolventes orgánicos antes de pasar a la fase vapor son inferiores a 24 horas.

El Aire será el medio en el cual nos encontraremos los disolventes emitidos bien por evaporación directa, o bien por evaporación a partir de vertidos al medio acuoso.

Los estudios realizados sobre la presencia de hidrocarburos en el aire nos indican que tienen una rápida tendencia a la fotodegradación, tanto cuanto mayor sea el peso molecular de la sustancia concreta.

**TABLA 1:
TABLA DE VIDA MEDIA
DE HIDROCARBUROS POR
FOTODEGRADACION CON RADICALES
HIDROXILO:**

COMPUESTO	VIDA MEDIA (días)
ALIFATICOS	
Metano	1000
Etano	30
Propano	7.3
Isobutano	3.6
n-Butano	3
n-Hexano	1.4
Heptano	1
Octano	0.9
NAFTENICOS	
Ciclohexano	1.1
Metilciclohexano	1.1
AROMATICOS	
Benceno	5.7
Tolueno	1.3
Xileno (1,2)	0.6
(1,3)	0.4
(1.4)	0.8

El resultado de la fotodegradación de estos compuestos es dióxido de carbono y agua.

Una vez que hemos visto la posible duración en la atmósfera y su resultado final podemos considerar su posible efecto en los puntos principales de degradación atmosférica:

- Debilitamiento de la capa de ozono.
- Efecto invernadero.
- Lluvia ácida.
- Neblina fotoquímica.

Debilitamiento de la capa de Ozono.

El debilitamiento de la capa de ozono se produce en la estratosfera, sobre los polos, en una zona entre 18 y 40 Km por encima del nivel del mar. Este debilitamiento está causado por la descomposición de compuestos clorados y fluorados por los rayos ultravioletas provenientes del sol. Estos radicales halogenados que se forman catalizan la reacción que transforma el ozono en oxígeno.

Como resultado de la vida media corta de los disolventes en la atmósfera, inferior a 24 horas, implica que estos disolventes se degradarán antes de alcanzar las capas altas de la atmósfera, así como que la probabilidad de reaccionar con los componentes del aire es muy baja. Por este motivo no se podrá atribuir a los hidrocarburos ninguna incidencia sobre la capa de ozono.

El término "vida media" se refiere al período de tiempo requerido para que el 50% de la cantidad inicial de un producto químico sea destruido en la atmósfera.

Efecto invernadero

El efecto invernadero se considera mayoritariamente producido por la presencia de gases de elevado peso molecular en la atmósfera, los cuales atrapan la radiación infrarroja reflejada en la superficie terrestre y que normalmente alcanzaría el espacio exterior.

Como consecuencia se supone que la temperatura media de la atmósfera aumentará a medida que aumente la concentración de estos gases. Este fenómeno podría crear cambios climáticos significativos con las consecuencias en la creación de problemas humanos, económicos y políticos.

Los compuestos que se consideran actualmente responsables de este fenómeno, tras el control de la emisión de productos clorofluorocarbonados, son el anhídrido carbónico y el metano.

Los disolventes de hidrocarburo no producen metano, pero sí producen anhídrido carbónico en

su descomposición. No obstante, si consideramos las posibles cantidades de anhídrido carbónico provenientes de los disolventes utilizados en pinturas, comparados con las cantidades provenientes por la combustión de combustibles sólidos, así como la quema de bosques tropicales son mínimas por lo cual la reglamentación del contenido en disolventes de las pinturas por sí sola no resolverá esta problemática.

Lluvia ácida.

La lluvia ácida es causada por la emisión de anhídrido sulfuroso y óxidos de nitrógeno en la atmósfera. Las principales fuentes de estos contaminantes son:

La combustión de carburantes fósiles con alto contenido en azufre.

La quema de bosques y sabanas con finalidades agrícolas, especialmente si se utilizan conjuntamente con fertilizantes que contengan nitratos.

Evidentemente la contribución de los disolventes utilizados en las pinturas es prácticamente nula en este fenómeno.

Neblina fotoquímica.

La neblina fotoquímica tiene lugar en las capas inferiores de la atmósfera sobre amplias zonas metropolitanas e industriales en las cuales están presentes óxidos de nitrógeno los cuales reaccionan con la radiación ultravioleta para formar ozono.

La presencia de hidrocarburos contribuye a agravar el problema puesto que pueden reaccionar con los óxidos de nitrógeno produciendo más ozono, (no debe confundirse la presencia de este ozono en las capas inferiores de la atmósfera, con la merma del mismo en las capas superiores, que ya hemos comentado anteriormente).

La neblina fotoquímica produce irritación tanto en los ojos como el aparato respiratorio.

De los procesos que hemos comentado éste es el único en el cual pueden tener influencia los disolventes emitidos por la industria de pinturas.

Este problema es más grave en climas cálidos en los cuales las temperaturas más elevadas, así como la mayor insolación aceleran estas reacciones. Las zonas metropolitanas situadas en depresiones geográficas presentan riesgos importantes sobre todo cuando no hay viento que disperse los contaminantes.

Este fenómeno está limitado tanto en el tiempo como en el espacio. Los períodos críticos son relativamente cortos y los niveles aceptables de contaminantes pueden establecerse en cortos períodos de tiempo.

Reglamentaciones.

Para combatir este problema se han dictado diversas reglamentaciones dependiendo de los países. Las más conocidas son VOC en Estados Unidos, la regla 66 en San Francisco y Los Angeles, TA-Luft en Alemania.

Todas ellas restringen el contenido en materia orgánica volátil que contenga una pintura limitándola en su cantidad, la norma alemana considera la posible toxicidad diferencial de los disolventes a la hora de limitarlos.

Soluciones.

La industria de las pinturas ha respondido ante este problema con tres posibles alternativas:

- Utilización de disolventes menos contaminantes.
- Utilización del agua como diluyente.
- Reducción del contenido en disolventes de las pinturas.

Utilización de disolventes menos contaminantes.

Una de las posibles vías de acción por parte de la industria de pinturas consiste en la utilización de disolventes menos contaminantes que los utilizados hasta el momento como son los hidrocarburos isoparafínicos los cuales tienen un efecto contaminante inferior al de los hidrocarburos aromáticos.

Para la utilización de estos disolventes ha sido necesaria la modificación de las resinas base de dichas pinturas, de modo que sin perder propiedades finales de utilización consigan solubilizarse en disolventes menos enérgicos.

Utilización de pinturas solubles en agua.

Otra de las posibles alternativas consiste en utilizar agua como disolvente mayoritario en las pinturas, de modo que al evaporarse el mismo éste evidentemente no contaminará el medio ambiente.

Para poder utilizar esta vía ha sido necesario el esfuerzo de conseguir dispersar las resinas orgánicas en medio acuoso ello se consigue mediante la utilización de los adecuados emulsionantes.

La formación de película de estas pinturas tiene dos fases diferenciadas, una primera en la que se evapora toda el agua presente en la misma y una segunda fase que se denomina coalescencia, en la cual se produce la unión física entre las distintas moléculas de resina.

Para una adecuada realización de esta coa-

lescencia es necesaria una pequeña cantidad de disolventes orgánicos, es decir las pinturas acuosas no están totalmente exentas de disolventes, pero sí se ha conseguido una considerable reducción en el contenido total de los mismos, lo cual permite el cumplimiento de la legislación sobre el contenido total en materia orgánica volátil, así como reducir considerablemente el riesgo de incendio de las pinturas.

Utilización de pinturas con bajo contenido en disolvente.

En este caso se ha elegido como vía de acción la reducción en la cantidad de disolventes presentes en las pinturas, no su sustitución por agua, ello ha implicado el desarrollo de polímeros con capacidad de humectar a los pigmentos por sí mismos, ha favorecido esta alternativa la aparición de los denominados hiperhumectantes, productos con una capacidad de humectación muy superior a los existentes.

Se han desarrollado nuevas resinas con pesos moleculares promedio más bajos lo cual permite fabricar pinturas con un contenido en sólidos mucho más elevados, siendo aplicables con los equipos convencionales, o en su defecto con otros equipos algo más sofisticados.

Al fabricar las pinturas con estas premisas, permite conseguir espesores superiores a los habituales en cada una de las capas aplicadas, con lo cual se obtiene como ventaja adicional una reducción en el coste de aplicación del sistema de pintado, al reducir el número de capas a aplicar.

Los últimos adelantos en pinturas a utilizar están llegando a permitir aplicar capas de pintura de hasta 2 ó 3 mm, con tiempos de secados similares a los habituales.

Como ventaja adicional este tipo de pinturas suelen tener gran dureza y tenacidad, lo cual permite utilizarla en condiciones de trabajo francamente adversas, como pueden ser los fondos de buques con navegación entre hielos, zonas de abarloado entre buques, cubiertas de arrastre de redes, rampas de rolones, etc.

Mención especial merecen los productos epoxy, exentos de disolventes, diseñados para proteger el interior de los depósitos que contendrán productos alimenticios como agua, vino, aceite, etc., o bien los depósitos o balsas utilizadas de las denominadas "granjas marinas".

Estas pinturas deben fabricarse de modo que una vez curadas no puedan quedar monómeros libres con posibilidad de ser extraídos por el producto a almacenar y que lo contaminen. En su formulación se utilizan productos que están incluidos en las "listas positivas", materias primas aptas para proteger envases que contengan materias para el consumo humano.

LOS PIGMENTOS

Los pigmentos son otro de los componentes esenciales de una pintura. Algunos de ellos contienen metales pesados que pueden considerarse nocivos para el medio ambiente. Actualmente el reto se encuentra en la sustitución adecuada de pigmentos a base de plomo y los basados en cromatos de las imprimaciones anticorrosivas.

Estos pigmentos no son biodegradables y en cambio está demostrada su toxicidad tanto para los animales como incluso para el hombre.

La toxicidad de estos pigmentos es reconocida, motivo por el cual no entraremos en una descripción de la misma y simplemente indicaremos el método empleado para su sustitución.

Se está trabajando en la localización de nuevos pigmentos anticorrosivos, combinados con extendedores, que permitan la obtención de formulaciones con el mismo poder anticorrosivo que los pigmentos que sustituyen.

No se puede simplemente sustituir en la relación uno a uno el antiguo pigmentado por el nuevo, al ser potencialmente menos tóxicos de formulaciones con el mismo poder anticorrosivo que los pigmentos que sustituyen.

No se puede simplemente sustituir en la relación uno a uno el antiguo pigmento por el nuevo, al ser potencialmente menos tóxicos tienen como contrapartida una menor actividad frente a la corrosión.

La industria de las pinturas está trabajando activamente en la sustitución de estos pigmentos por otros que sean inocuos para el medio ambiente, o por lo menos sin actividad tóxica conocida, asimismo se están realizando estudios sobre la posible toxicidad de los pigmentos previamente a su introducción masiva en las pinturas antioxidantes.

Los pigmentos con los cuales se está trabajando en este momento son combinaciones a base de Fosfato de cinc, Metaborato de bario, así como la optimización de imprimaciones que utilizan el denominado efecto barrera, con lo cual permite la utilización de micas, óxido de hierro, óxido de hierro micáceo, aluminio laminar al objetivo en las mismas es la obtención de un empaquetamiento lo más compacto posible que evite la llegada al sustrato de los agentes oxidantes.

Hemos de tener en cuenta que al eliminar pinturas presentes en una superficie si contienen en su formulación estos pigmentos mencionados habremos de adoptar las medidas de precaución adecuadas para evitar tanto la contaminación de los operarios que trabajen en su eliminación como en el tratamiento adecuado de los residuos producidos, para eliminar la agresión al medio.

LOS ANTIINCRUSTANTES

Los antiincrustantes son pinturas como las demás pero debido a la gran importancia que tienen en el mercado marino merecen que las tratemos por separado.

El objetivo de las mismas es el mantenimiento de los cascos de las embarcaciones libres de incrustación y para ello todos, sin excepción, se basa en la liberación de tóxicos alrededor del casco de modo que produzcan un ambiente no deseable a las especies que se fijarían en el casco.

Esta liberación de tóxico es continua e incluso es mayor cuando el buque menos lo necesita, es decir cuando se encuentra en movimiento. Debemos reconocer sin ambages que no hemos conseguido imitar a la madre naturaleza en cuanto a la dosificación de venenos, ya que en la misma nos encontramos con especies que poseen venenos altamente potentes, de efectos inmediatos, pero que sólo se utilizan en ocasiones puntuales, es decir cuando se siente agredidas.

Las pinturas antiincrustantes han evolucionado desde su origen, cuando se preparaban las patentes a pie de buque, en el momento de realizar el carenado, muchas de ellas contenían venenos potentísimos como arsénico, derivados de mercurio, etc.

Actualmente los biocidas utilizados son muy pocos y siempre una combinación de los mismos para obtener el efecto deseado.

Puesto que los tóxicos a utilizar son conocidos, la investigación se ha orientado hacia la obtención de resinas las cuales permitan obtener unos esquemas más duraderos. Un avance importante se dio a mediados de los años setenta con la introducción de los antiincrustantes autopulimentantes (basados en resinas que contienen estaño). El concepto de disolución controlada de los mismos es el que permite una uniformidad en la liberación de tóxicos a lo largo de toda la vida del esquema, además este tipo de resina permite la aplicación de altos espesores de pintura, lo cual nos ha permitido llegar a intervalos entre varadas de hasta 60 meses.

Otra ventaja adicional es que permite la preparación de esquemas individualizados según el tipo de buque, actividad, aguas de navegación e intervalos entre varadas deseados.

No obstante estas resinas están fabricadas con derivados de estaño trisustituido el cual se ha detectado tóxico para algunas especies marinas. De hecho se detectaron malformaciones en algunas ostras en la costa francesa, sobre todo en zonas en las cuales la renovación de las aguas era escasa y había una gran cantidad de embarcaciones deportivas en las mismas.

Al estudiar este fenómeno se encontró una dosis anormal de estaño en estas ostras, de aquí

ha partido la limitación en el uso de estaño en los antiincrustantes.

Véase en la tabla 2 la situación actual con respecto a la posibilidad de utilización de tóxicos en los antiincrustantes.

Ello ha obligado a los fabricantes de pinturas a sustituir los derivados de estaño, por otras sustancias que permitiesen obtener productos pulimentantes conservando al máximo los atributos positivos de este tipo de antiincrustantes.

Estas resinas no se fabrican ya en Japón, así como la limitación en el uso de pinturas que las contengan en USA y la Comunidad Europea ha redoblado los esfuerzos que se realizaban preparando la siguiente generación de antiincrustantes.

El caso japonés es especial puesto que se ha llegado a un acuerdo voluntario entre el gobierno y los sectores interesados, de forma que en los astilleros japoneses sólo se utilizan las pinturas que se encuentran en las listas aprobadas, ello incluye un máximo de 15% en peso, sobre sólidos, de derivados de estaño en todo tipo de embarcaciones.

En Estados Unidos existe un límite máximo de liberación de tóxico de $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ día en las superficies pintadas. Los productos deben estar registrados en la Environment Protection Agency (EPA).

Algunos estados además obligan a los aplicadores a realizar unos cursos de homologaciones y en otros, hay restricciones en la eliminación de los residuos con el fin de proteger las aguas circundantes

a los astilleros, estas restricciones incluyen el tratamiento de las aguas utilizadas en el baldeo del casco, residuos del chorreado, así como los envases vacíos.

Afortunadamente nuestros científicos han logrado encontrar unos sustitutivos que prometen mantener el nivel de eficacia demostrado por las pinturas con estaño, para ello se utilizan unas resinas lentamente solubles en agua, con propiedades mecánicas similares, y que permiten además la reducción en el contenido en materia volátil orgánica de las mismas. (Véase tabla 2).

No podemos perder de vista que el objetivo final de la industria de la pintura es la eliminación total de aquellos componentes que puedan considerarse tóxicos, a ello está ayudando la aparición de legislación en todos los procesos relacionados tanto con la fabricación de pinturas, almacenamiento, transporte, preparación de superficie, aplicación de la pintura, como con el tratamiento de los residuos producidos en cada uno de los pasos mencionados.

Estas regulaciones van a provocar el encarecimiento de la utilización de pinturas con componentes tóxicos o peligrosos y su manipulación se verá restringida a profesionales cualificados, por tanto será necesaria una adecuada evolución en nuestra industria para poder seguir satisfaciendo adecuadamente las necesidades de nuestros clientes.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE INGENIERÍA NAVAL
TABLA 2:
LEGISLACION MUNDIAL DE ANTIINCRUSTANTES

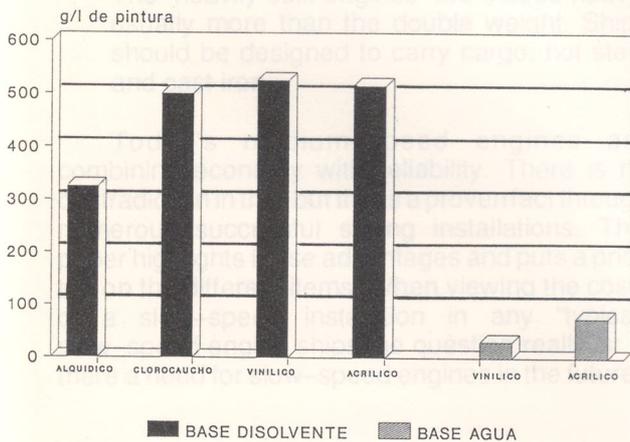
PAIS	BUQUES PEQUEÑOS (Eslora < 25m.)	BUQUES GRANDES (Eslora ≥ 25m.)	REGISTRO DE LOS PRODUCTOS
Gran Bretaña	Prohibido	Autorizado	Si
Irlanda	Prohibido	Autorizado	Si
Francia	Prohibido*	Autorizado	Si
Holanda	Prohibido	Autorizado	Si
EEC	Prohibido	Autorizado	No
Suecia	Prohibido*	Autorizado	Si
Noruega	Prohibido*	Autorizado	
Suiza	Prohibido	***	No
USA	Prohibido*	Autorizado	Si
Canadá	Prohibido*	Autorizado	Si
Australia	Prohibido*	Autorizado	Si
Nueva Zelanda	Prohibido*	Autorizado	Si
Japón	**	**	No

- * A excepción de buques de aluminio.
- ** Restricciones por acuerdos voluntarios.
- *** Prohibido el uso en los lagos independientemente de la eslora.

BIGLIOGRAFIA

- "Las pinturas industriales al agua. Estudio actual y proyectos futuros". Llorenç Ginestà. Ingeniería Química.
- "Technical notes on Hemucryl". Peter Kronborg, Hempel Denmark (Septiembre 1989).
- "Hacia un medio ambiente más limpio: Desarrollos Técnicos en el avance ecológico de las pinturas". ASEFAPI (Noviembre 1990).
- "La innovación en la tecnología de las pinturas". Llorenç Ginestà, Química 2000, nº 36.
- "Technical directive for the prevention of air pollution". Werner Zöllner, PPCJ (Julio 1991).
- "Health considerations of biocide use in water borne paints". Stuart Winc, PPCJ (Junio 1991).
- "New developments on antifouling". Miche Warnez, Hempel Denmark.

VOC EN DIFERENTES TIPOS DE PINTURA



Prevision de Antiincrustante

