



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Los recubrimientos antivegetativos y su estudio en los ecosistemas, en la
industria marina y las nuevas tecnologías.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JOHANN JOVANNI SALAZAR AGUIRRE

ASESORA: DRA. FRANCISCA ALICIA RODRIGUEZ PÉREZ

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2022.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: DRA. MARÍA DEL CARMEN VALDERRAMA BRAVO
Jefa del Departamento de Titulación
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el trabajo de: Tesis

Los recubrimientos antivegetativos y su estudio en los ecosistemas, en la industria marina y las nuevas tecnologías.

Que presenta el pasante: **Johann Jovanni Salazar Aguirre**.
Con número de cuenta: **310600084** para obtener el Título de: **Ingeniero Químico**.

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 19 de octubre de 2022.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Q. Celestino Silva Escalona	
VOCAL	M.C. Ana María Soto Bautista	
SECRETARIO	Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez	
1er. SUPLENTE	M.C. Ana María Sixto Berrocal	
2do. SUPLENTE	Dr. Julio César Morales Mejía	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional.

Agradecimientos

El mayor agradecimiento que puedo dar es mi madre por todo su amor, sus años de esfuerzo y sacrificios que me han dado la posibilidad de estudiar esta hermosa carrera y que me abrió las puertas hacia mi futuro.

Agradezco a mis hermanos con los que he aprendido grandes lecciones en la vida, además cada día me llenan de orgullo y se vuelven un ejemplo a seguir.

Esta universidad y esta carrera no solo me permitieron aprender y expandir mi conocimiento del mundo que me rodea, me entregó otro gran regalo que llevaré toda la vida, el haber conocido a personas extraordinarias con las que pude compartir grandes momentos.

A todos mis amigos que hoy por hoy están cambiando al país y gracias a su compañía el camino universitario fue una gran experiencia

Índice

<u>Contenido</u>	<u>Página</u>
Introducción	5
Objetivos	6
Capítulo 1. La incrustación marina y su efecto en la vida diaria	7
1.1 Antecedentes	7
1.2 Factores que crean el fenómeno de la incrustación	9
1.3 ¿Cómo afecta este fenómeno a la industria y al ambiente?	11
1.4 Efecto económico causado por la incrustación marina	14
Capítulo 2. Los sistemas antivegetativos	18
2.1 Primeros métodos antivegetativos	18
2.2 Aforro de cobre en la obra viva de los barcos como sistema antivegetativo	20
2.3 Primeras pruebas para recubrimientos antivegetativos	21
2.4 Comienzo de los sistemas de recubrimientos antivegetativos	23
2.5 Uso y caída de los recubrimientos a base de tributilestano	28
2.6 Surgimientos de nuevos recubrimientos antivegetativos a base de CuO	33
Capítulo 3. Nuevos estudios para mejorar los recubrimientos antivegetativos	39
3.1 Organismos marinos con efectos antivegetativos	39
3.2 El futuro para los sistemas antivegetativos	41
Conclusiones	45
Referencias	47

Introducción

El fenómeno de incrustación marina comenzó a ser relevante para el ser humano desde el comienzo de la navegación, ya que desde los primeros registros se describieron los problemas que genera tanto en términos de velocidad como en la vida útil de las embarcaciones. Debido a esto se han buscado múltiples sistemas que ayuden a contrarrestar el efecto que la incrustación genera sobre el casco de un barco, ya sea comercial, de recreación o embarcaciones de mayor tamaño como un buque petrolero o un portaviones; además, de que la incrustación afecta a cualquier estructura que sea introducida en el lecho marino, estática o en movimiento (Alvarez, Cobo, Sonnenholzner, & Samuel, 2007).

La lucha por la disminución, control o eliminación de este fenómeno marino, ha generado una larga lista de sistemas antivegetativos, algunos tan primitivos como fue en el caso de los antiguos griegos y romanos que a sus embarcaciones las impregnaban con alquitrán y posteriormente las forraban con placas de plomo (Borrillo, 2005), hasta la generación de pinturas especializadas y con un biocida activo de nanopartículas de cobre que es desprendido por autopulido de la embarcación (Durán, 2019); pasando por los recubrimientos a base de tributilestano que generaron una alta contaminación de los ecosistemas marinos, lo que llevó a la regulación mundial para el uso de este tipo de pinturas. La primera surgió en el año de 1989 por la International Maritime Organization y para el año 2001 se adoptó la Convención Internacional Sobre el Control de los Sistemas Antivegetativos Nocivos en los Buques que eliminó el uso de estos recubrimientos para cualquier embarcación (International Maritime Organization, 2019).

En esta tesis se explicarán los efectos de la incrustación marina, los problemas causados por los recubrimientos antivegetativos en los ecosistemas marinos; sin dejar de resaltar la necesidad de este tipo de pinturas como un medio de control para este fenómeno natural que genera grandes consumos de recursos como pueden ser: materiales, tiempo, mano de obra, energéticos; etc. y que pueden reflejarse en altos costos económicos. También se expondrá el daño a los ecosistemas marinos generado por la migración de especies animales y de plantas marinas de diferentes partes del mundo a través de las rutas marítimas, debido a las embarcaciones que han sido afectas por la incrustación y que ha generado un importante impacto ambiental para las especies nativas.

Objetivos

Objetivo general

Establecer el estudio del arte sobre los recubrimientos antivegetativos para conocer el origen de estos sistemas de protección, los problemas que genera la incrustación marina y también conocer las nuevas tecnologías que están surgiendo para disminuir el impacto ambiental de este tipo de pinturas.

Objetivos particulares

Describir el efecto que tienen los recubrimientos antivegetativos en el lecho marino y cuáles son las nuevas alternativas de recubrimientos de bajo impacto ambiental que existen en la actualidad; mediante la revisión bibliográfica de los estudios que se han realizados.

Conocer los primeros sistemas antivegetativos, así como sus efectos y por qué son necesarios en las embarcaciones tanto comerciales como turísticas.

Explicar los estudios que existen sobre el impacto económico que genera la incrustación en la industria marítima, para conocer las ventajas de investigar nuevas tecnologías que controlen este fenómeno.

Exponer el impacto ambiental que generan los sistemas antivegetativos mediante la revisión bibliográfica de estudios de investigación y cómo se han cambiado las leyes marítimas globales.

Identificar los cambios que se han generado en las formulaciones de recubrimientos antivegetativos para evitar el daño ecológico y conocer las mejoras que estas nuevas pinturas brindan a las embarcaciones.

Capítulo 1. La incrustación marina y su efecto en la vida diaria

1.1 Antecedentes

El fenómeno de la incrustación biológica marina conocido ampliamente como “fouling” (incrustación) ya se había descrito desde hace muchos años. Consta de una colonización desde microorganismos que moldean el sustrato hasta una adición de macroorganismos.

Se sabe que el rápido crecimiento de estos organismos sobre estructuras que se encuentran sumergidas en el fondo marino es debido a la alta competencia que existe por las especies marinas que únicamente son capaces de habitar lo que se conoce como “fondos duros”, por lo que, una estructura artificial sumergida, debido a su poca oferta y su alta demanda, se vuelve un espacio altamente codiciado por estos seres vivos que buscan su proliferación (Arvía, Podestá, & Galvele, 1981).

Todo material sólido no tóxico que sea inmerso en cualquier mar u océano ya sea de origen natural o artificial presenta un patrón de colonización muy similar. Una vez inmerso el material sólido en agua marina, se desencadena el fenómeno de “fouling”. Que inicia con la adsorción de nutrientes orgánicos disueltos en el agua, posteriormente una formación de biopelículas de microorganismos, bacterias y microalgas dando así con la colonización de macroorganismos que van desde diferentes especies de invertebrados y macroalgas generando un ecosistema complejo (Bastida, Elkin, & Grosso, 2016).

Si bien este fenómeno natural afecta a cualquier estructura sólida que se encuentre sumergida en el mar, el ser humano se ha podido aprovechar de este fenómeno creando zonas de cultivo para moluscos comestibles, esta actividad es llamada acuicultura y consta de creación de estructuras y sustratos favorables para el desarrollo de diferentes especies que son consumidas día a día (Alvarez, Cobo, Sonnenholzner, & Samuel, 2007).

Los primeros datos que se tienen de las incrustaciones son por los problemas que ocasionan en los cascos de los barcos, así como efectos negativos en la navegación. En la Grecia Antigua y en Roma, se tienen algunas menciones acerca de problemas con algunas especies que retrasaban el movimiento de los barcos de la época; Aristóteles mencionó dicho efecto y fue adjudicado a las rémoras.

Para evitar estos problemas se empleó un sistema de protección que funcionaba tanto estructuralmente y también evitar el daño por las incrustaciones marinas que creaban orificios en sus embarcaciones de madera. Esta mejora consistió en la introducción de algunos metales; era necesario la colocación de telas empapadas en alquitrán por debajo de la línea de flotación de la embarcación que posteriormente se le adhieren planchas de plomo que sujetaban con clavos de cobre (Borrallo, 2005).

Se sabe que el “fouling” ha provocado también la inserción de fauna no nativa debido al transporte de especies incrustadas en embarcaciones, lo que ha generado problemas ambientales a las especies nativas (Darrigran, 2002).

Otro daño de gran envergadura de la incrustación marina a las embarcaciones debido al efecto mecánico que algunos organismos tienen sobre la parte viva del barco provocando corrosión, por tanto, se debe realizar periódicamente el retiro de servicio de las naves; esto lleva a tener que instalarlas en un dique seco para su mantenimiento el cual consiste en retirar la fauna incrustada, que puede generar daños tan grandes que es necesario hacer recambios en las chapas de acero de la estructura. Toda esta serie de trabajos en conjunto crean grandes costos de mantenimiento y si el caso es severo, estos gastos se ven aumentados por la inactividad del navío (Arvía, Podestá, & Galvele, 1981).

Con el fin de evitar las pérdidas económicas y de tiempos de reparación o mantenimiento ocasionadas por la incrustación marina, se buscaron alternativas que ayudaran a disminuir este fenómeno natural. Las principales y con mejores resultados fueron introducidas por la armada inglesa en el último tercio del Siglo XVIII, quienes para proteger los cascos de madera generaron un forro de cobre que ayudó significativamente contra los organismos marinos, además de una mejor maniobrabilidad y una mayor velocidad (Álvarez, Schweickardt, Ciarlo, & Cantargi, 2018). La evolución de los materiales de construcción de las naves cambió a un acero estructural y con ello vinieron los primeros recubrimientos que protegían a la embarcación de la incrustación y también de la corrosión. Las primeras formulaciones consistieron en resinas o breas combinando cobre, mercurio o en algunos casos arsénicos; hasta la obtención de una pintura más eficaz y económica que utilizaba un biocida orgánico de estaño llamado tributilestaño (TBT).

Para los años 1970's la mayoría de embarcaciones utilizaban recubrimientos con el compuesto TBT para protección antivegetativa, sin conocer más allá los efectos que ocasionaría al ecosistema marítimo, ya que debido a las grandes cantidades liberadas de los compuestos orgánicos de estaño tuvieron efectos dañinos sobre especies que no están dentro de las generadoras de “fouling” (Primost, 2014), lo que provocó una nueva búsqueda por recubrimientos que ayudasen a proteger a los navíos y a su vez generen un mínimo impacto ambiental.

1.2 Factores que crean el fenómeno de la incrustación

Se conoce que cerca de 6000 especies acuáticas tanto de animales como vegetales necesitan para su desarrollo el estar asentados sobre un sustrato, destacando las limitadas zonas de estos sustratos denominados “fondos duros” (rocosos) contra la gran abundancia de los “fondos blandos”(arenosos) que existen en el ecosistema marinos.

Cuando se tiene esta necesidad biológica de desarrollo y supervivencia que sumado a limitados hábitats de ocupación de estas especies acuáticas, cualquier superficie artificial introducida en el mar y océanos genera una alta competencia y es altamente codiciada para aprovechar hasta el mínimo rincón posible (Arvía, Podestá, & Galvele, 1981).

Existen dos factores importantes a destacar para el crecimiento de los organismos incrustantes, los cuales se dividen en biológicos y físicos.

Para los factores biológicos es necesario describir todo el proceso de crecimiento de los organismos que intervienen para la preparación de superficie también llamada “Película bacteriana o biopelícula” y consiste en tres partes que podemos observar en la figura 1 y que se describen a detalle a continuación:

- ***Condiciones bioquímicas.*** Aquí se da la adsorción de compuestos químicos (macromoléculas) disueltas en el ambiente marino por parte de las estructuras introducidas. Dicha adsorción se da desde el primer segundo de inmersión del sustrato y alcanza el equilibrio dinámico en cuestión de algunas horas.
- ***Colonización Bacteriana.*** Esta fase consta de dos partes, una reversible o absorción llevada a cabo por fuerzas físicas y otra no reversible de adhesión. Esta colonización comienza aproximadamente una hora después de la inmersión del sustrato y es

esencial para la fijación de organismos planctónicos que utilizarán a las bacterias como alimento.

- **Instalación de organismos unicelulares.** En este punto se tiene la llegada de levaduras, protozoos y una dominante presencia de diatomeas. Para que esta fase comience ya habrán pasado varios días de inmersión del sustrato. Las diatomeas bentónicas se adhieren mediante una secreción mucosa que es capaz de cubrir amplias áreas del sustrato, esta mucosa contribuirá significativamente para la evolución química y biológica del sustrato.

Con la superficie del sustrato en condiciones se tiene otro aspecto del factor biológico y este es el grado de selectividad que tendrá una larva para la colonización del hábitat. Una vez que la larva está en contacto con el plancton inicia una exploración de la zona adecuada para su fijación y una vez encontrada la zona, ésta iniciará el proceso para su fijación en el sustrato, la cual consta de una metamorfosis que podrá durar días o incluso semanas en concluir, para pasar a alojarse de manera definitiva a ese lugar (Costelló, 1993).

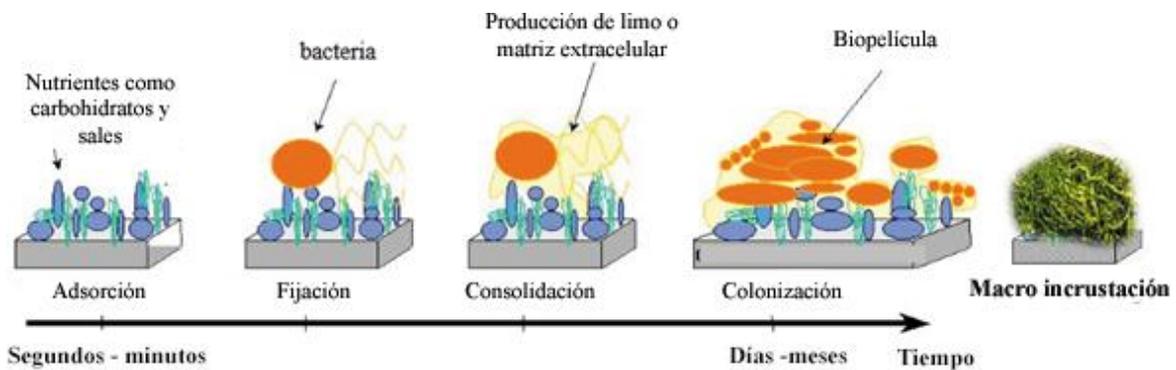


Fig. 1 . Formación de la biopelícula (Oluniyi & Olawale, 2016).

Para la formación de la incrustación marina otro factor que influye en su desarrollo son los aspectos físicos, estos son numerosos pero podemos rescatar los más importantes destacando los siguientes:

- **Estación del año.** La época del año genera condiciones dependiendo de la época en la que se sumerja el sustrato, la sucesión de colonizadores a obtener se verá afectada por la temporada de reproducción de los organismos que se depositarán.
- **Luz.** Un aspecto importante tanto para el desarrollo de la película bacteriana es la exposición a la luz, la cual puede afectar tanto positiva como negativamente para algunas bacterias, y al mismo tiempo, incita a algunas larvas de organismos colonizadores a buscar zonas poco iluminadas para su fijación al sustrato.
- **Temperatura.** Este aspecto va relacionado con el primer punto y es debido a que para el desarrollo de organismos acuáticos de acuerdo a la calidez del agua pueden crecer o estar en temporada de apareamiento.
- **Sustrato.** Para la fijación de estos organismos en el sustrato dependerá de la rugosidad del mismo, el material del que este hecho, el grado de hidrofobicidad del material además si cuenta con algún recubrimiento antivegetativo (Alvarez, Cobo, Sonnenholzner, & Samuel, 2007).

Los factores biológicos y físicos no son ajenos uno al otro, sino son altamente complementarios para el fenómeno natural de la incrustación por lo que para poder comprender este proceso es necesario tener las bases de cada uno.

1.3 Afectaciones a la industria

A pesar de que la incrustación marina es un fenómeno natural y de importancia para los ecosistemas marinos, es un hecho que bajo ciertas condiciones es un problema para el desarrollo del ser humano en sus actividades industriales ya sea reduciendo la vida útil de algún material, maquinaria o equipo así como en pérdidas económicas.

Dichos problemas derivados de la incrustación marina podemos agruparlos de la siguiente manera:

1. **Incrustaciones en intercambiadores de calor.** La acumulación de incrustaciones en los equipos que utilizan agua marina para sus procesos como es el caso de algunas

centrales nucleares, produce diferentes problemas y uno de los principales es disminuir el rendimiento térmico, así como aumentar la resistencia del flujo en las tuberías debido a las incrustaciones como se puede notar en la figura 2.

Para valorar este problema es necesario considerar las pérdidas económicas y energéticas ocasionadas por las incrustaciones teniendo a las principales (Calonge, 1999):

- a) Pérdidas de energía.
- b) Incremento en el costo inicial.
- c) Incremento en costo final.
- d) Paradas imprevistas o tiempos muertos.
- e) Problemas de control de calidad.
- f) Problemas medioambientales.



Fig. 2. Incrustaciones en un sistema de enfriamiento que reducen el flujo del agua de servicio. (Merus, 2019).

2. **Introducción de especies marinas invasoras.** Las invasiones de especies no nativas son de los principales cambios ambientales globales que existen en la actualidad, este problema genera pérdidas de especies y reducción de ecosistemas. A pesar de que las invasiones de especies han ocurrido por mucho tiempo, con el crecimiento de una economía globalizada esto se ha incrementado de manera exponencial.

La introducción de especies en México por parte de incrustaciones marinas no está completamente medida pero se estima que cerca de 240 especies marinas no nativas han llegado de manera no intencional incrustadas en las embarcaciones, un ejemplo fácilmente visible se nota en la figura 3. Esto de acuerdo a estudios donde se refleja que 25% de las especies marinas introducidas provienen de las incrustaciones en los cascos de los barcos (Mendoza, Ramírez-Martínez, Carlos, & Meave del Castillo, 2014).



Fig. 3 Incrustaciones marinas en el fondo de una lancha (Diego, 2019).

3. **Problemas sobre los cascos de embarcaciones.** Estas incrustaciones generan un efecto colateral inmediato en diferentes puntos de la embarcación, que generalmente se ve reflejado en un incremento significativo de la resistencia al desplazamiento del barco, lo que deriva en un consumo mayor de combustible para poder mantener el ritmo de la velocidad.

Otro efecto propio es el que tienen los organismos para provocar corrosión en los cascos, ya sea por el desgaste del recubrimiento de protección, o bien, por la perforación de dichas placas de la estructura por algunos moluscos, llegando a generar agujeros (Costelló, 1993). Si el material de la embarcación es de madera, el ataque de los organismos puede ser mucho mayor, ya que la perforación es muy común, como ejemplo está el caso de los problemas que produce el molusco comúnmente llamado “la broma” (*teredo navalis*) y que ha generado hundimientos por muchos años, en la figura 4 podemos notar el aspecto de dicho molusco y su galería de túneles generados. (González García de Velasco & González, 2009).



Fig. 4 La broma (*teredo navalis*) y los canales que crea en la madera. (González García de Velasco & González, 2009).

1.4 Efecto económico causado por la incrustación marina

Si bien, los tres grupos anteriormente descritos donde la incrustación marina tiene efectos, todos comparten una característica en común que es la más importante y por la cual se destaca la lucha constante contra este fenómeno y es la del impacto económico que genera.

Para poder visualizar este factor de impacto, tenemos el ejemplo del costo por mantenimiento y pérdidas energéticas debido a la fricción de la incrustación marina para las embarcaciones Arleigh Burke DDG-51 de la figura 5, que son navíos destructores lanza misiles guiados de la armada naval estadounidense, dichos costos fueron expuestos en 2009 por el estudio “*Economic impact of biofouling on a naval surface ship*” del Dr. Michael P. Schultz de la Escuela Naval de los Estados Unidos.



Fig. 5 Destructor Arleigh Burke DDG-51 de la Marina de los Estados Unidos (Navy, 2020).

En este estudio se generaron 4 casos de proyección de costos para conocer la afectación de la incrustación marina sobre los navíos DDG-51, estos casos están condicionados por un nivel o calificación de incrustación (CI) de acuerdo a un estudio previo del Dr. Schultz y establecidas en el “*Naval Ships’ Technical Manual*” que podemos ver en la tabla 1 (NSTM, 2006).

Tabla 1. Calificación de la incrustación marina de acuerdo al Manual Naval Ships' Technical I (NSTM, 2006).

Descripción de la condición del casco	Calificación de la Incrustación (CI)
Superficie hidráulicamente lisa	0
Recubrimiento antivegetativo típico aplicado	0
Recubrimiento deteriorado o limo ligero	10 - 20
Limo pesado	30
Pequeñas incrustaciones calcáreas o maleza	40 - 60
Incrustación calcárea media	70 - 80
Incrustación calcárea pesadas.	90 - 100

Con dicha calificación de incrustación, se generaron 4 casos con los siguientes valores: caso 1, presenta una aplicación ideal de un recubrimiento que mantenga la $CI = 0$; caso 2, en dónde se tiene un recubrimiento antivegetativo aceptado por la Marina recién aplicado y sin incrustaciones en una superficie lisa, por lo que su $CI=0$ pero no constante; caso 3, el casco presenta una rugosidad típica así como recubrimientos antivegetativos y se realizan limpiezas y mantenimientos regulares de la embarcación, lo que nos da un $CI = 30$ (el caso más real); caso 4, un casco arriba de los límites de incrustación permitidos, por lo que su $CI = 60$. Estos casos se proyectaron en una ventana de tiempo significativa establecida por los autores en 15 años de servicio de la embarcación DDG-51 y en diferentes zonas geográficas (Schultz, Bendick, & Holm, 2010).

Con estos datos se realizaron las proyecciones en cuanto al costo de combustibles anuales (para los precios del 2009) para cada embarcación usando como referencia el caso 1, el cual presentaba un comportamiento ideal, respecto a mantener constante el $CI=0$. Los costos para este primer caso fueron los siguientes: \$ 11.1 millones de dólares por combustible propulsivo por año sin presentar costo adicional de combustibles, debido a que no hay suciedad o incrustación en la superficie del barco y un costo acumulativo de \$ 0.45 millones de dólares referente meramente a la preparación de superficie y aplicación del recubrimiento ideal (Schultz, Bendick, & Holm, 2010).

Para el caso 2, El costo acumulativo que genera en 15 años es de aproximadamente de \$ 3.33 millones de dólares, debido a que las condiciones de la superficie genera un aumento anual

de 1.4% de combustible equivalente a \$0.15 millones de dólares anuales por barco (Schultz, Bendick, & Holm, 2010). En el caso 3, se encuentra un mayor efecto causado por la incrustación, en este caso un limo ligero. El costo acumulado en 15 años (sobre la línea base generada por el caso 1) para las operaciones especificadas en este caso es de \$ 22.7 millones de dólares. Según el análisis un barco con una calificación de incrustación de CI = 30 tiene un aumento anual de 10.3% en el gasto de combustible, lo que equivale aproximadamente en \$1.2 millones de dólares anuales por barco.

Por último tenemos la peor situación, el caso 4, que representa a un barco operando con un CI=60, equivalente a navegar con incrustaciones de algunos moluscos y algas, esto genera el mayor costo por acumulación durante 15 años debido a la rugosidad y la alta incrustación presente del casco y es aproximadamente de \$43.8 millones de dólares por barco, este aumento es debido mayoritariamente al aumento en el consumo de combustible, una calificación de incrustación de 60 causa un aumento de 20.4 % en el consumo anual de combustibles, esto equivale a un costo anual por combustibles de \$2.3 millones de dólares sobre la línea base establecida del caso 1 (Schultz, Bendick, & Holm, 2010).

Para poder visualizar mejor estos resultados, se tiene la gráfica de la figura 6, en la cual podemos ver una comparativa del costo acumulado en 15 años del gasto de combustible y mantenimiento de la embarcación para cada caso de estudio.

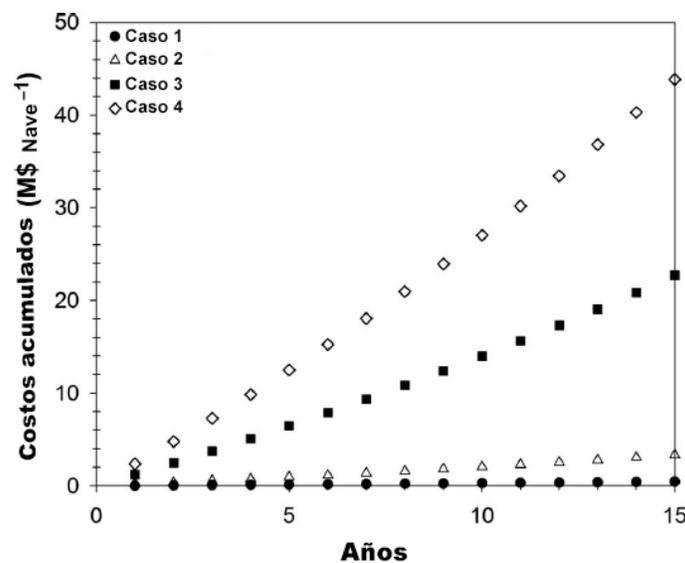


Fig. 6. Costos acumulados por barco en un periodo de 15 años, para cada caso de estudio (Schultz, Bendick, & Holm, 2010).

Con los datos obtenidos de las proyecciones para estos diferentes casos de incrustación marina, podemos apreciar en las gráficas que si bien, los casos 1 y 2 presentan un costo acumulado significativamente bajo, estos están alejados de la realidad a la que están expuestas las embarcaciones DDG-51, el caso 3 es el más aproximado al problema de incrustaciones que tienen estos barcos, es decir, una calificación de incrustación de entre 25 a 30; la Marina de los Estados Unidos tendría un aproximado de gasto anual para toda la flota de DDG-51 cercana a los \$ 51 millones de dólares y en el periodo de 15 años sería alrededor de \$ 1000 millones de dólares. Sí se presenta el supuesto de que toda la flota de DDG-51 estuviese navegando bajo las condiciones presentadas en el caso 4, los costos anuales por flota serían aproximados a \$ 119 millones de dólares o de \$ 2200 millones de dólares en 15 años (Schultz, Bendick, & Holm, 2010).

Esta investigación y proyección de costos plantea que es mucho más rentable invertir los \$51 millones de costos anuales acumulados por la flota de DDG-51 en investigación de nuevas tecnologías capaces de controlar la incrustación marina, ya sea desarrollando mejores recubrimientos o dispositivos que ayuden a combatirla, además, de lograrse disminuir el CI de 30 unidades a 20 unidades, el ahorro que generaría en el periodo de 15 años haría totalmente rentable la inversión de los 56 millones en investigación (Schultz, Bendick, & Holm, 2010).

Capítulo 2. Los sistemas antivegetativos

2.1 Primeros métodos antivegetativos

Se conoce que las primeras menciones de organismos que son parte del proceso de la incrustación marina fueron descritas por Aristóteles en el siglo IV a.C. donde se refiere a la rémora como un “frenador de barcos”, debido a que estos peces se adherían a los barcos en grandes cantidades que ejercían alta resistencia al desplazamiento de los navíos (Bastida, 1977).

Con el paso de los siglos, siguió el avance en los conocimientos de zoología y botánica donde llegando ya a finales del siglo XIX se inicia un estudio enfocado de los grupos de organismos que conforman la incrustación marina, lo cual se ha llevado año con año y ha arrojado más de 3000 especies catalogadas dentro de los organismos que conforman este proceso natural que afecta a las estructuras artificiales introducidas en el mar (Bastida, 1977).

Conocido el efecto de la resistencia que generaba en los barcos de la antigüedad además de los daños ocasionados por la broma (*teredo navalis*) en las estructuras, se buscaron alternativas que ayudaran a reducir estos procesos, aquí podríamos decir que surgen unos primitivos sistemas antivegetativos, ya que los navegantes griegos y latinos protegieron la obra viva de sus barcos con chapas de plomo que pudieron descubrirse en los estudios de naufragios de esa época.

Con el pasar de los siglos la práctica de colocar las placas de plomo en los barcos quedó casi en desuso, y aunque la armada española del siglo XV mantenía este sistema, el resto de naves de otros países europeos seguían un proceso de carenado de cascos que rendían buenos resultados siempre que no fueran afectadas las estructuras por organismos perforadores, podemos ver un ejemplo de un carenado en la figura 7 (Ciarlo, 2017).



Fig. 7. Ilustración que muestra un ejemplo de carenado de un barco de madera en un astillero (Atlántico, 2020).

El carenado de los cascos entro en declive debido al crecimiento de las actividades navales, que a su vez, derivó de un aumento en la extensión de los viajes, por lo que esto dio como resultado la búsqueda de nuevos sistemas de protección para los navíos. Se tuvo un período de experimentación del cual resaltó el uso de un forro de sacrificio y nuevamente el uso de placa de plomo.

El forro de sacrificio fue el primer sistema altamente utilizado por la mayoría de las armadas europeas por casi dos siglos; éste consistía en utilizar delgadas planchas de madera que se armaban como una copia del contorno del caso, la cuál era adherida a la estructura con alquitrán y pelo en la cara interna, y por la externa se fijaba con tachuelas de hierro. En estos mismos años se experimentó con otros sistemas que ayudaran a prevenir la incrustación marina donde las planchas de plomo son descartadas por el alto costo en su implementación y comenzaría el uso del aforro de cobre como el segundo gran sistema de prevención (Ciarlo, 2017).

2.2 Aforro de cobre en la obra viva de los barcos como sistema antivegetativo

Desde comienzos del siglo XVIII se realizaban estudios para la implementación de un sistema que recubriera la parte viva de los cascos de los barcos con planchas de cobre pero no prosperó esta idea principalmente por el alto costo que tenía el sistema de protección en el importe total de un navío ya sea mercante o de guerra. Por lo que casi medio siglo después y la necesidad de una mejor estabilidad dentro de las aguas tropicales, así como la creciente extensión de los viajes en barco justificó el uso de las aforro de cobre.

Dentro de los primeros experimentos llevados por la armada británica que presentó resultados muy satisfactorios fue el de HMS Alarm (Her Majesty's Ship o el significado en español "Buque de su Majestad") donde en el año 1761 fue forrada toda la obra viva de la embarcación con planchas de cobre como se muestra en la figura 8 y al cabo de dos años de servicio en las Indias Occidentales se tuvo como resultado experimental que en las zonas donde aún había planchas de cobre, estas no presentaban organismos vivos nocivos para la estructura; además de grandes ventajas: mayores velocidades, mejor maniobrabilidad, extendía la vida útil del navío y requería menos mantenimientos. Podemos notar en la figura 9 un navío similar al HMS Alarm con el sistema implementado de planchas de cobre debajo de la línea de flotación.

Esto sentó las bases para adoptar el sistema de aforro de cobre en los barcos de guerra, y al paso de unos años, en los navíos mercantes. No obstante, aunque tenía una gran efectividad como repelente de la incrustación marina, aplicar este sistema atraía nuevos problemas en su implementación, los principales son (Ciarlo, 2017):

- Corrosión en las tachuelas de hierro para sujetar las planchas metálicas.
- Debido a la alta demanda de planchas de cobre y alto número requerido para forrar la obra viva de un navío, era común tener diferentes contratistas que surtieran el material, esto generaba recurrentes revisiones y mantenimientos por las diferentes aleaciones.

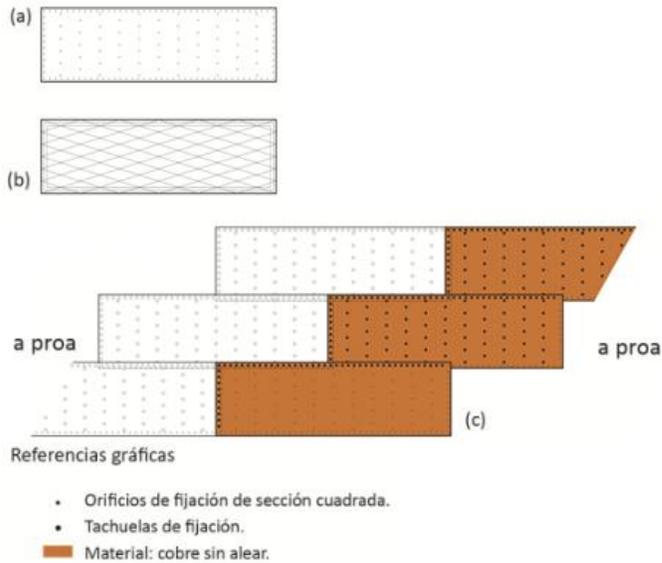


Fig. 8 Diseño de planchas de cobre, fragata La Vénus: a) Distribución orificios de fijación; b) patrón de clavado; c) colocación de las plachas de aforro. Dimensiones 50 cm x 160 cm (Ciarlo, 2017).



Fig. 9. Modelo a escala del casco del navío de 74 cañones HMS Bellona, revestido con cobre por debajo de la línea de flotación (Ciarlo, 2017).

El desuso de este sistema de protección fue a mediados del siglo XIX debido en primer lugar, a que la industria marítima tuvo grandes cambios en estos años, desde la aparición de las máquinas de vapor y la revolución industrial que dio nuevas tecnologías desplazando así los barcos de velas, seguido de una escases de madera para la construcción de barcos; abrió el panorama para la construcción de barcos de hierro con mejores propiedades que sus antecesores y en un periodo aproximado de 40 ó 50 años los materiales además de las estructuras de los grandes navíos de guerra y mercantes cambiaron por completo (Sanz, 2005).

2.3 Primeras pruebas para recubrimientos antivegetativos

Con el surgimiento de las nuevas embarcaciones a base de hierro en los cascos nuevamente continuaba el problema de la incrustación marina, lo que obligaba a realizar mantenimiento y carenado de la obra viva de dos a tres veces al año, porque con una incrustación moderada la embarcación pierde aproximadamente 2 nudos de velocidad; también se notó que la incrustación se generaba más rápidamente en aguas cálidas.

Las primeras medidas de prevención para evitar la incrustación fue recurrir a los que ya se conocían, se experimentó tanto con aforro de cobre y en menor medida con forro de sacrificio de madera. Es en este período es cuando se experimenta con una gran variedad de recubrimientos que son aplicados en la parte viva del casco y contienen diferentes sustancias químicas pero que no tenía mucho efecto antivegetativo, de los cuales destacamos los de la tabla 2 (Sanz, 2005).

Tabla 2. Tabla comparativa de lo primeros experimentos con recubrimientos con compuestos químicos (Sanz, 2005).

Año	Embarcación	Compuestos	Descripción	Resultado
1845	Buque Rocket	CuO (Óxido de cobre), Pb ₃ O ₄ (Plomo rojo).	Se pintó el fondo del buque y se cubre a tiras alternadas con los dos compuestos.	Se obtuvo menos incrustación con CuO.
1845	Buque Fary	Arsénico, Nafta y CuO	Se pinta el fondo en tiras alternadas con los tres compuestos.	Se obtiene que el CuO da mejores resultados.
1847	Buque Undine	Pb ₃ O ₄ y CuO	Se pinta babor con Rojo plomo y Estribor con Óxido de Cobre.	Óxido de cobre tiene mejor resultado.

Si bien, se conoce actualmente que el CuO es un compuesto eficaz para el control de la incrustación y es ampliamente utilizado en los recubrimientos, el bajo desempeño de este compuesto a mediados del siglo XIX fue debido a que el ligante (componente resinoso de una pintura) que se utilizó fue aceite. En los recubrimientos de hoy, el ligante que manejan son resinas de alto desempeño que permiten llevar al máximo el efecto antivegetativo del óxido de cobre.

2.4 Comienzo de los sistemas de recubrimientos antivegetativos

Con las bases sentadas y la continua experimentación que se llevó a principios del siglo XX, está claro que el mejor método para evitar la incrustación marina es a través de recubrimientos que nos ayuden a controlar este problema; debido a esto se tiene que conocer la manera en que funcionan estas pinturas sobre las estructuras sumergidas en el mar y que están expuestas a la incrustación.

En la formulación de las pinturas antivegetativas o “antifouling”, se usa un agente que evite este problema, ya sea un biocida o repelente de origen mineral orgánico, de bajo impacto ambiental y/o naturales provenientes de algún vegetal u organismo marino. El agente repelente o biocida es liberado por la película del recubrimiento por diferentes circunstancias ya sean químicas, físicas o ambas.

El efecto causado por estas sustancias biocidas es para repeler a los organismos incrustantes que se aproximan a las superficies protegidas en inmersión, puede ocurrir una o la combinación de todas las situaciones descritas a continuación (Caprari, 2006):

- a) El organismo es repelido.
- b) Podría sufrir alguna alteración orgánica que produzca su muerte y evite la fijación.
- c) El organismo podría adherirse en una etapa larvaria pero el biocida afectaría en su etapa adulta lo que provocaría su muerte en el proceso de crecimiento.

Los tres factores anteriores se conocen como: repelencia (a), mortalidad por fijación (b) y mortalidad post-fijación (c).

En recientes años se puede agregar otro factor que evita la fijación de los organismos como una protección ecológica que no es a través de un biocida sino en un mecanismo que afecta sobre la fijación directa de los organismos incrustantes, la que se basa en disminuir la energía superficial del sustrato a un nivel tal que a los organismos les sea imposible adherirse o que las sustancias segregadas para su fijación no puedan quedar en la superficie de la estructura como se ve en la figura 10. Esta propiedad está dada por el ligante del recubrimiento (Caprari, 2006).



Fig. 10. Producto Interseleek 900 que es un recubrimiento sin biocidas con baja energía superficial que evita la fijación de organismos. (Rodríguez, 2019).

Estos recubrimientos, también llamado pinturas antivegetativas, son productos líquidos de uno o dos componentes, que son aplicados sobre una superficie que requiere una preparación adecuada previa; dependiendo del tipo de recubrimiento una vez aplicada llevará un proceso de secado o un curado químico que al finalizar, generará una película consistente que servirá como barrera de protección de la estructura.

La base que constituye un recubrimiento antivegetativo es muy similar a otras pinturas, lo que los diferencia es la utilización de pigmentos activos tóxicos o funcionales que dan el efecto de antivegetativo a los recubrimientos, por lo que en la figura 11 se esquematiza la estructura de componentes de este tipo de pintura (Arias, Suau, & Liesa, 1991).

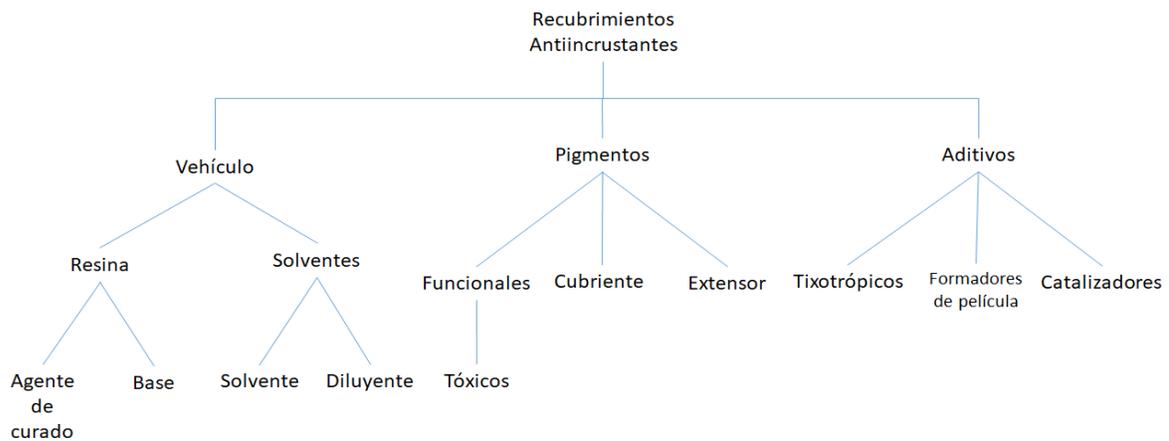


Fig. 11. Composición de un recubrimiento antivegetativo (Hare, 1994).

Dentro de esta base de componentes de un recubrimiento antivegetativo la parte importante del funcionamiento es la del pigmento activo o funcional, se clasifican en dos tipos: *activos orgánicos* y *activos inorgánicos*.

Para los activos inorgánicos los más utilizados son: óxido cuproso, sulfocianuro cuproso, neftanato de cobre, sulfuro de cobre, cobre metálico laminar, polvo de bronce, polvo de cinc y óxido de cinc.

Se sabe que los derivados de cobre son los más difundidos en la actualidad para la formulación de recubrimientos antivegetativos, exceptuando a la piritiona de cobre que a pesar de tener una gran eficiencia biocida, no ha pasado los exámenes de impacto ambiental realizados por la Environmental Protection Agency (EPA) de los Estados Unidos.

En el grupo de los activos orgánicos fueron introducidos en la década de los 60's con los compuestos órgano-estánicos, como lo son el óxido de tributil estaño (TBTO) y el fluoruro de tributil estaño (TBTF) para cubrir el efecto del óxido cuproso sobre algunas especies de algas las cuales éste no afectaba. El uso en esa época de TBT para la formulación de los recubrimientos era tan simple que se agregaba como un biocida y era dispersado con el resto de pigmentos tóxicos. Como se detallará en el capítulo siguiente, este compuesto fue ampliamente utilizado hasta que se realizaron estudios que mostraban su alto impacto en los organismos y su daño ecológico principalmente en los puertos que presentaban altas concentraciones de este compuesto, lo que derivó en la prohibición de su uso (Caprari, 2006).

Para que los pigmentos activos puedan generar su efecto es importante hablar de la importancia del vehículo del recubrimiento, el cual brinda parte importante de las propiedades y efectos finales que tendrá la pintura antivegetativo. Una película antivegetativa tendrá una modificación de sus características por el efecto de la inmersión. Esto sucede en parte a que se disuelve el pigmento en el agua y en parte a que el ligante contiene sustancias que también se disuelven en dicho medio de una forma controlada.

Esta propiedad de controlar la disolución de la resina nos permite modificar, a su vez, la velocidad de disolución del biocida o repelente generando concentraciones adecuadas en la interfase del recubrimiento y el medio, prolongando así su efectividad para control de la incrustación. A este tipo de ligantes los denominamos *ligantes solubles*.

La interfase entre el recubrimiento y el medio es una zona con alta concentración del biocida, que será letal o repelerá a las larvas que entrarán en contacto evitando así su incrustación. Esta zona activa estará sujeta a condiciones de pH, temperatura, salinidad y movimiento que exista en el lugar de la inmersión, siendo el mayor porcentaje de concentración cercano a la película del recubrimiento y decrecerá significativamente al alejarse.

De manera lógica debemos considerar que si el recubrimiento tiene un ligante soluble que va disminuyendo de manera controlada para liberar el biocida, se debe contar con un ligante fijo que nos permita controlar el espesor de la capa de recubrimiento para que continúe con la protección a la estructura, así se haya agotado el ligante soluble. Alguno de estos ligantes pueden ser: resinas vinílicas, caucho clorado, caucho estirenado, entre otras.

La cantidad de biocida disuelto por la pintura antivegetativa en determinado tiempo es conocida como el *grado de lixiviación*. Un valor inicial alto del grado de lixiviación corresponde a un exceso de biocida en la superficie del recubrimiento, el cual inicia su proceso de protección recién es sumergida la estructura. Los factores de los que depende el grado de lixiviación del recubrimiento son: solubilidad del biocida, pH del agua de inmersión, salinidad, temperatura y área de contacto. Las mediciones iniciales pueden arrojar un grado de lixiviación alto debido a la acumulación de biocida en la superficie o valores bajos, debido a la acumulación de resina en la superficie; sin importar el valor inicial, con el paso del tiempo se deberá obtener el grado de lixiviación constante y en una concentración que permita mantener la efectividad antivegetativa en un largo periodo de tiempo, ver la figura 12 (Caprari, 2006).

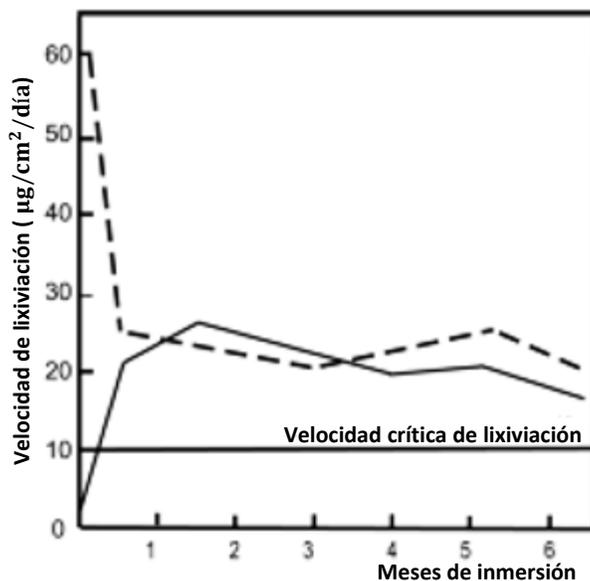


Fig. 12. Grafica de Velocidad de lixiviación contra el tiempo (meses) de inmersión.

En la gráfica de la figura 12 se muestran dos recubrimientos, la línea punteada con alto grado de lixiviación y el de la línea sólida con un bajo grado de lixiviación, ambos alcanzando un grado de lixiviación constante similar, quedando por encima de la velocidad crítica de lixiviación el cual es el valor máximo para tener eficiencia para el tratamiento antivegetativo (Caprari, 2006).

Entre las principales propiedades que deben cumplir los recubrimientos antivegetativos podemos mencionar que son: un secado rápido, facilidad en su aplicación, película homogénea y un buen periodo de protección de la superficie. Para una formulación eficiente de un recubrimiento, esta debe contener las siguientes propiedades:

- Disolución de un agente activo.
- Disolución parcial o total del ligante.
- Difusión constante del biocida en una ventana amplia de tiempo.

También debemos tener en cuenta que hay otros factores que pueden llevar a reducir los tiempos de eficiencia de un recubrimiento en su proceso de protección de una estructura en inmersión, lo que da un mal desempeño de la pintura antivegetativa. Podemos mencionar los principales factores como:

- **Productos de reacción formados durante la fabricación.** Un exceso de dispersión de óxido cuproso puede formar resinato de cobre el cual es más soluble, lo que genera un desgaste a mayor velocidad del recubrimiento.
- **Desarrollo de un velo bacteriano.** Es normal ver este efecto en agua de mar a baja velocidad y se forma sobre la superficie del recubrimiento ejerciendo un control sobre ésta por lo que termina modificando así su eficiencia.
- **Erosión.** Este efecto puede ser beneficioso para los recubrimientos que su principio activo de funcionamiento es el autopulido con el que sueltan el biocida que ayuda a su protección, pero en los recubrimientos donde el ligante es soluble este efecto puede acelerar los tiempos de lixiviación generando una caída de protección a corto plazo (Caprari, 2006).

2.5 Uso y caída de los recubrimientos a base de tributilestaño

En el año de 1960 comienza el uso de recubrimientos con base en los biocida de compuestos organometálicos de estaño, como lo es el óxido de tributilestaño (TBTO) y fluoruro de tributilestaño (TBTF), los cuales van como pigmentos tóxicos en un vehículo de resinas blandas naturales (Arias, Sousa, Morales, & Vives, 1986). Las nuevas investigaciones en la década de los 60's dio avances en la formulación de pinturas y se llegó al uso más difundido de los recubrimientos con estaño a base de lixiviación controlada, en donde se usan polímeros tóxicos solubles como el acrilato y metacrilato de tributilestaño (TBT), siendo el año de 1974 cuando Milne and Hails patentan el primero copolímero autopulible con metacrilato de tributil estaño el cual tenía un excelente efecto antivegetativo que pudo revolucionar a la industria marítima de la época (Shan, JiaDao, & HaoSheng, 2011).

La obtención del metacrilato de estaño fue descrita por Montermoso en el año de 1958 donde se obtuvo el polímero de la reacción de ácido acrílico con TBTO correspondiente a la figura 13 (Montermoso & T. M, 1958).

Al agotarse la capa y al ser liberado el TBT en la interfase, quedan expuestos grupos carboxílicos que poseen una fuerza de unión baja que son eliminados por medio de la erosión o pulido ocasionado por el movimiento del agua, dejando lugar a una nueva capa de polímero y biocida que pasará nuevamente por el proceso de hidrólisis figura 15.

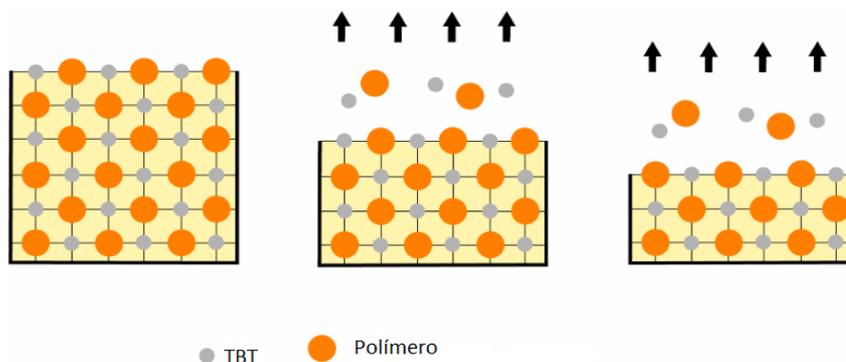


Fig. 15. Sistema de autopulido con metacrilato de tributilestaño, donde una vez hidrolizada la capa externa esta libera el biocida TBT junto con restos de la película para dar lugar a una nueva capa con biocida (Shan, JiaDao, & HaoSheng, 2011).

Las grandes ventajas que trajeron estos recubrimientos fue el control del tiempo de efectividad y la constancia en la lixiviación del biocida, lo que derivó en mayores tiempos de protección contra los organismos incrustantes, controlando la química del polímero se pudieron realizar diseños especializados para las diferentes condiciones a la que serían expuestas estructuras marinas y sumado al bajo costo de elaboración del recubrimiento, altas resistencias mecánicas, corto periodo de secado y estabilidad ante la corrosión, se tuvo un recubrimiento altamente explotado en las décadas de los 70's y 80's llegando a tener el 90% de uso como sistema antivegetativo por las embarcaciones.

Otro aspecto importante a destacar es el efecto que tiene el TBT directo a los organismos que participan en la incrustación y la vulnerabilidad a la que están expuestos principalmente debido a que el TBT es poco soluble en agua, lo que lo lleva a alojarse en sedimentos donde la vida media del compuesto puede variar por factores como: luz solar (fotólisis), degradación química, degradación biológica dando una debutilación del TBT conduciendo a la formación de DBT (dibutilestaño) y MBT (monobutilestaño). La vida media puede estar definida de acuerdo a las condiciones a unos cuantos días o semanas, este retraso se ha observado cuando queda en sedimentos; se ha encontrado que si se juntan un alto grado de sedimentos y

condiciones anaeróbicas, como es el caso de los puertos, existe un riesgo de que la degradación del TBT tarde años (Martínez, 2017).

Los animales que se encuentran expuestos al TBT se ven afectados debido a la baja capacidad de metabolizar el compuesto seguido a una baja tasa de excreción. En la tabla 3, se notan algunos de los efectos que tiene TBT a diferentes organismos.

Tabla 3. Efecto del TBT a organismos incrustantes o no incrustantes (Martínez, 2017).

Organismos	Efecto
Bacterias	Alteración del crecimiento, metabolismo, respiración, inhibición de transporte de solutos y biosíntesis de moléculas.
Plantas	Reduce la germinación de semillas
Crustáceos	Disminuye el éxito reproductivo, crecimiento y supervivencia.
Moluscos	Reduce el crecimiento de la concha, causa imposex, daños en el ADN, esterilidad.
Peces	Inhibe el crecimiento, masculinización de hembras, reducción de fecundación, neurotoxicidad.
Mamíferos	En ratones se ha observado una disminución de espermatogénesis, malformaciones embrionarias, obesidad, inhibición linfocitaria.

Desde la implementación de este biocida en los recubrimientos antivegetativos, se notaron grandes afectaciones a los organismos marinos y se realizaron los primeros estudios del efecto colateral que causaban el TBT. La producción de ostras en Arcachon Bay en Francia en los años 70's fue mermada, debido a una calcificación irregular y adelgazamiento de la concha de estos animales, lo que dio lugar a los primeros estudios concluyentes que el TBT era el causante.

Otro gran problema descubierto que causa el TBT sobre caracoles gasterópodos es el de “imposex”, que es un efecto de este compuesto al ser un disruptor endocrino. Esta problemática es la imposición de caracteres sexuales masculinos sobre el sistema reproductor femenino (Chumbimune, 2015). Esto se descubrió en un marcado aumento de ejemplares masculinos para los gasterópodos *Nucella lapillus* de la figura 16, en las costas de Reino Unido, con los estudios realizados descubrieron que muchos de los “machos” registrados en realidad eran hembras que habían desarrollado un pene rudimentario y que tuvieron una oclusión del oviducto, con este hecho se nombró al fenómeno como “imposex”.



Fig. 16. Gasterópodo, *Nucella Lapillus* (Nozères, 2019).

Debido a los problemas ambientales causados por el TBT, en 1982 Francia implementó la primera restricción para la formulación de recubrimientos antivegetativos evitando que tuvieran más de un 3% de este compuesto.

Los siguientes países en generar restricciones similares fueron Reino Unido en 1987, Estados Unidos en 1988, Canadá en 1989 y Japón en 1990 por nombrar algunos. En 1989 la International Maritime Organization (IMO por sus siglas en inglés) reconoció los efectos nocivos para la fauna marina por primera vez y en 1990 el comité de Protección del Medio Marino de la IMO recomendó a los gobiernos adoptar medidas que eliminaran el uso de recubrimientos a base de TBT para embarcaciones con una longitud menor a 25 metros y pinturas con tasa de lixiviación de 4 microgramos de TBT al día (IMO, 2019). El 5 de octubre de 2001 se adoptó la convención internacional sobre el control de los sistemas antivegetativos nocivos en los buques, que prohibió el uso de compuestos organoestánicos nocivos en las pinturas antivegetativas la cuál entró en vigor el 17 de Septiembre de 2008 (IMO, 2019).

En México quedó prohibido el uso de TBT como biocida en el año de 1998 con la suscripción al Convenio de Róterdam sobre *Consentimiento Fundamento Previo Aplicable a Ciertos Plaguicidas y Productos Químicos Peligrosos Objeto de Comercio Internacional*, el cual entró en vigor el 24 de febrero de 2004 y México depositó el instrumento de adhesión el 4 de mayo de 2005 ante la Secretaría General de la ONU (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2015).

2.6 Surgimientos de nuevos recubrimientos antivegetativos a base de CuO

Con el control y la preocupación mundial por la amenaza ambiental provocada por los orgánicos de estaño, se buscó que los nuevos recubrimientos antivegetativos afectaran de manera mínima a los organismos marinos, por lo que, el óxido de cobre como principio activo de estas pinturas mejoró notablemente la prevención de incrustaciones y redujo significativamente la contaminación del medio marino, aunque no erradicó todos los problemas (Pérez, 2015).

A lo largo de estos capítulos hemos comentado que el uso de cobre como antivegetativo marino ha sido usado a lo largo de bastantes años de la historia marítima humana, a partir de estos últimos 50 años su uso en recubrimientos antivegetativos ha tenido grandes cambios y efectos convenientes para evitar este problema.

Para entender porque es tan eficaz como biocida el óxido cuproso, es necesario conocer los efectos que genera. Se sabe que el cobre en bajas concentraciones es un micronutriente celular pero en elevadas concentraciones presenta actividad citotóxica que básicamente es la destrucción celular de bacterias y algas (Olea, 2016). En la figura 17 se puede notar un ejemplo de un tejido dañado debido al efecto citotóxico (destrucción celular) del veneno causado la serpiente *Agkistrodon piscivorus* (figura 18).



Fig. 17. Efecto hemotóxico-citotóxico por mordida de *Agkistrodon piscivorus* (Mocasín de agua figura 18), (Arnold, 2019) .

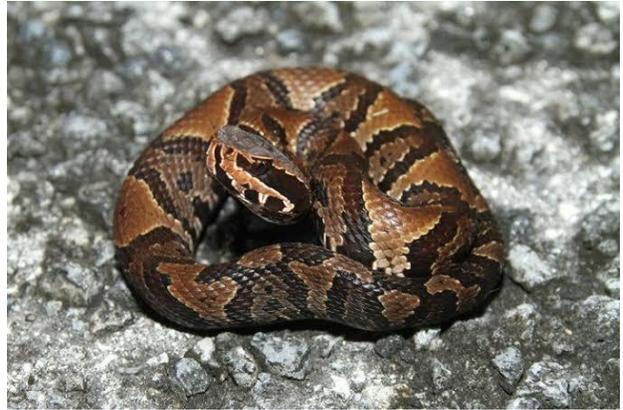


Fig. 18. Serpiente *Agkistrodon piscivorus* (Mocasín de agua), (Infoserpientes, 2019).

El efecto causado por el óxido de cobre en animales marinos es debatido, en primer lugar estos metales son necesarios para la vida marina ya que forma parte de su hepatopáncreas y en la sangre como parte del pigmento respiratorio llamado hemocianina (figura 19), además los macroorganismos marinos han desarrollado diferentes estrategias adaptativas a la presencia de metales en el agua y que se conocen generalmente como “metabolismo de los metales” lo que abarca regulación de la absorción, distribución metabólica y excreción.

Se tienen dos teorías del efecto que causado por el óxido de cobre en estos organismos, la primera relaciona los iones libres del cobre sin importar la concentración de este o, que los organismos les afecta una combinación de concentraciones de diferentes metales.



Fig. 19. Coloración azul de la sangre del Cangrejo Herradura debido al contacto de la hemocianina con el oxígeno (Joaquim, 2019).

En los años recientes se está estudiando los problemas que genera la liberación de cobre como biocida en el ambiente marino, que van desde acumulaciones altas en el sedimento que a su vez, puede provocar alteraciones o incluso la muerte de muchas larvas de invertebrados como es el caso del camarón comercial *Artemesia Longinaris Bate* (fig.20) (A. Scelzo, 1997) o posiblemente daños en las poblaciones de algas marinas (Peña, Palacios, & Ospina-Álvarez, 2005).



Fig. 20 *Artemesia longinaris* - Gamba Argentina (Bromatológico, 2019).

En la actualidad se busca de evitar generar mayor contaminación y cada vez se están investiendo tecnologías con bajo impacto ambiental que eviten daños irreversibles al medio ambiente y este no es el caso de los recubrimientos antivegetativos. Las fórmulas de estos recubrimientos que han dominado el mercado basadas en óxido de cobre como principio activo varían considerable, tanto en tamaño de los compuestos de cobre, así como el porcentaje en peso que contienen que pueden ir desde un 47.57% hasta un 70%, por lo que la evolución de estos recubrimientos fue la implementación de nanopartículas de cobre (Durán, 2019).

En las nanopartículas de cobre se han encontrado gran actividad antibacteriana así como inhibidores de crecimiento de algas; aunque no se conoce el mecanismo de acción que genera estos efectos, se ha propuesto que las nanopartículas son capaces de penetrar a la célula a través de los transportadores de metales dañando compuestos que contienen azufre o fósforo, como podría ser el ADN o incluso unirse a la membrana celular provocando alteraciones a la permeabilidad y respiración (Durán, 2019).

Se sabe que el uso de nanopartículas de distintos materiales en el ramo de los recubrimientos va a la alza, ya que está permitiendo grandes ventajas y que en conjunto genera una multifuncionalidad a los recubrimientos no sólo aplicables a la protección antivegetativa, sino también en otras actividades referentes al desarrollo humano; en la tabla 4 se muestra las ventajas del aprovechamiento y las propiedades de las nanopartículas de algunos metales.

Tabla 4. Uso de nanopartículas en recubrimientos con algunas ventajas y su sector de aplicación (Bolívar, 2015).

Características	Ventajas	Aplicación
Superficies autolimpiables/ fáciles de limpiar	<ul style="list-style-type: none"> • Ahorro en tareas de mantenimiento. • Ahorro en uso de agua. • Ahorro de productos químicos de limpieza (mejora ambiental). • Ahorro en costos de aplicación. 	<ul style="list-style-type: none"> • Construcción / Decoración. • Automoción. • Protección. • Naval. • Industria general • Pinturas polvo.
Superficies antibacteriales	<ul style="list-style-type: none"> • Eliminación de uso de biocidas perjudiciales para el medio ambiente. • Disminución de riesgo de infecciones disminuyendo costos en medicina. 	<ul style="list-style-type: none"> • Construcción / Decoración. • Protección • Naval. • Madera. • Metalgráfica. • Pinturas polvo. • Industria general.
Superficies antiestáticas	<ul style="list-style-type: none"> • Ahorro en costos de limpieza. • Ahorros en uso de detergentes. 	<ul style="list-style-type: none"> • Automoción. • Construcción / Decoración. • Pinturas polvo. • Madera.
Superficies resistentes a las rallones	<ul style="list-style-type: none"> • Mayor duración de las pinturas con lo que se ahorra en costos de 	<ul style="list-style-type: none"> • Automoción. • Construcción / Decoración.

	<p>pinturas y uso de productos reparadores.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ahorro en costos de aplicación. 	<ul style="list-style-type: none"> • Madera. • Pinturas en polvo.
<p>Superficies protectoras radiación UV</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Ahorros en costos de aplicación. • Ahorros en costos de pinturas. • Ahorro en gastos de reparaciones. 	<ul style="list-style-type: none"> • Automoción. • Madera. • Protección. • Construcción / Decoración. • Naval.
<p>Superficies conductoras de la electricidad</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Mejora en los procesos de aplicación mediante spray. • Ahorro en costos de aplicación. 	<ul style="list-style-type: none"> • Construcción. • Automoción. • Industria general. • Pintura en polvo.
<p>Superficies protectoras contra la corrosión</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Ahorro en mantenimiento. • Ahorro en costos de aplicación. • Eliminación de cromatos en su fabricación que son tóxicos para medioambiente. 	<ul style="list-style-type: none"> • Protección. • Construcción decoración. • Pinturas en polvo.
<p>Superficies antihuella</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Mayor duración de la pintura. • Ahorro costos de mantenimiento. • Ahorro en costos de aplicación. 	<ul style="list-style-type: none"> • Automoción. • Pinturas en polvo. • Metalgráfica. • Madera.
<p>Superficies antivegetativas</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Ahorros de mantenimiento 	<ul style="list-style-type: none"> • Naval.

	<ul style="list-style-type: none">• Ahorros de gastos de limpieza.• Ahorro energético• Eliminación de biocidas perjudiciales medioambiente.	<ul style="list-style-type: none">• Industria general.• Protección.
--	---	--

A pesar de que el uso de estos nanomateriales en los recubrimientos son de gran utilidad y han llevado a grandes avances tecnológicos en las pinturas convencionales, es importante comentar que en el caso de los antivegetativos aún se desconoce el daño biológico que pudiesen causar a todo el ambiente marino; es por ello que en los años presentes se están buscando alternativas con un mínimo efecto de daño ambiental.

Capítulo 3. Nuevos estudios para mejorar los recubrimientos antivegetativos

3.1 Organismos marinos con efectos antivegetativos

En la actualidad, el seguimiento de la contaminación y la búsqueda de las potencias mundiales por reducir el impacto de las actividades del ser humano en el ambiente han llevado a la investigación de nuevas tecnologías capaces de reducir y en muchos casos revertir la contaminación provocada.

Se han realizado estudios que arrojan que los mismos organismos marinos generan sustancias químicas activas con las que cubren la superficie de sus cuerpos generando un efecto antivegetativo, como es el caso de algunos corales, plantas marinas, esponjas, entre otros; un buen ejemplo de esto, está dado por la *Ulva lactuca* (fig.21) que es una planta marina que genera un biofilm benéfico que le ayuda a incrementar su actividad antivegetativa (Martínez D. Y., 2010), otro caso similar es el de la esponja marina *Cliona delitrix* (fig.22) que genera un grupo de lípidos pertenecientes a esteroides, esfingolípidos, glicerolípidos y ácidos grasos que tienen una gran actividad antivegetativa capaz de evitar la colonización o generar una destrucción de organismos en el sustrato en el que habita (Castellanos H, Mayorga W, & Duque B, 2010).



Fig. 21. *Ulva Lactuca* (Guiry, 2020).



Fig. 22. *Esponja Cliona delitrix* (Pang, 2020)

La importancia de estos estudios es que se ha demostrado que son agentes novedosos para el tratamiento antivegetativo y son amigables con el medio ambiente, además de que son altamente repelentes y no generan un ataque biocida sobre los organismos; las principales

familias estudiadas que generan estos compuestos son *Cnidaria*, *Porifera*, *Bryozoa*, *Chordata*. Teniendo actividades antivegetativas, citotóxicas, antivirales, antibacteriales y en algunos casos efectos contra organismos multicelulares como algunas especies de algas, diatomeas y mejillones (Martínez, 2010). En la tabla 5 se describen algunos organismos marinos así como su efecto antivegetativo encontrado y el compuesto que lo provoca.

Tabla. 5. Especies marinas con su diferente actividad antivegetativo (Martínez, 2010).

Organismo	Compuesto Antivegetativo	Actividad
<i>Leptogorgiavirgulata</i> , <i>L. setacea</i>	Homarine	Inhibición del crecimiento de diatomeas
<i>Pseudopterogorgia americana</i>	Furano germacreno	Antibacterial
<i>Renilla reniformes</i>	Renillafoulins	Inhibición del asentamiento de cirrípedos
<i>Leptogorgia virgulata</i>	Pukalide; Epoxypukalide	Inhibición del asentamiento de cirrípedos
<i>Lobophitum pauciflorum</i>	14-hydroxycembra-1,3,7,11-tetraeno	Inhibición del crecimiento de diatomeas
<i>Muricea fruticosa</i>	Muricinas	Inhibición del crecimiento de diatomeas
<i>Sinularia sp</i>	(-)-β-bisabolene	Repelente
<i>Sinularia sp</i>	13α-acetoxypukalide; (9E)-4-(6,10-dimethylocta-9-11; dienylfurano-2-acido carboxílico	Inhibición del asentamiento de mejillones y cirrípedos
<i>Aplysina fistularis</i>	Aerothionina	Inhibe la metamorfosis de larvas de abulón. Inhibe el asentamiento de briozoos y poliquetos

<i>Aplysina glaciales</i>	1-methyladenina	Antibacterial.
<i>Phyllospongia papirácea</i>	Furospongolide	Inhibe el asentamiento briozoos
<i>Dysidea herbacea</i>	Herbacin	Inhibición el asentamiento
<i>Crella incrustans</i>	Lyso-factor de agregación plaquetario Bryozoa	Inhibe el asentamiento poliquetos
<i>Zoobotryon pellucidum</i>	1-methyl-2,5,6-tribromogramina Chordata	Inhibe el asentamiento cirripidos
<i>Eudistoma olivaceum</i>	Eudistomins G	Inhibe el asentamiento de Briosuarios
<i>Halocynthia roretzi</i>	Lysophospha tidylinositol Thallopyta	Antifúngico
<i>Delisea pulcra</i>	Furanonas halogenadas	Inhibición de cirrúpedos, asentamiento de algas, crecimiento y desarrollo bacteriano.
<i>Zostera marina</i>	p-(sulfooxy) ácido cinámico	Inhibición del asentamiento briosos

Aunque no todos los compuestos de la tabla 5 son capaces de alcanzar los efectos que el óxido de cobre o nanopartículas de cobre, no se han realizado grandes estudios utilizando estas sustancias en recubrimientos antivegetativos, por lo que, son área de oportunidad muy propensas a cambiar las formulaciones a unas más amigables con el ambiente. En el año 2003, Omae reportó de manera exitosa el uso de compuestos octocorales con la característica antivegetativas y compuestos de silicona sobre botes expuestos en el océano (Martínez D. Y., 2010).

3.2 El futuro para los sistemas antivegetativos

Otras de las tecnologías que actualmente se están empleando en los nuevos recubrimientos es la que se basa en una baja energía superficial, que disminuye la fuerza de adherencia de los organismos a las estructuras, facilitando su desprendimiento hidrodinámico provocado

por altas velocidades. Algunas pruebas de formulación de estos nuevos recubrimientos se basan en la utilización de nanopartículas de SiO_2 y una resina acrílica modificada dando buenos resultados en las pruebas marinas realizadas (Chen, 2008).

Elek Lindner reportó en el año 1992, que recubrimientos con una energía libre de superficie menor a 12 dinas cm^{-1} evitan la unión de organismos, además, en su experimentación se modificaron monocapas de tensoactivos perfluorados que tienen energías libres de superficie bajas, con una matriz de recubrimiento epoxídico lo que lo llevó a sintetizar polímeros de acrilato, metacrilato y siloxanos con cadenas perfluoradas largas, estas modificaciones mostraron energías libres de superficie aún más bajas que los polímeros de tipo Teflón y mostraron tener excelentes respuestas antivegetativas (Lindner, 1992).

Con esta base de estudios se tiene la nueva generación de recubrimientos antivegetativos que emplean esta tecnología libre de biocidas y que, dan mayores beneficios; no solo sirven como recubrimientos antivegetativos sino también disminuyen la resistencia generada por el agua en una embarcación lo que mejora la velocidad y hace un ahorro de combustible.

El recubrimiento más conocido con estas características pertenece a AkzoNobel, con su producto Intersleek 900, el cual es un fluorpolímero antivegetativo libre de biocidas que se ha demostrado la reducción de emisiones de CO_2 en 31,000 toneladas para un buque petrolero VLCC (figura 23) (portador de crudo muy grande) lo que se traduce en un ahorro de 9,000 toneladas de combustible que es alrededor de 3.6 millones de dólares en un tiempo de 5 años (AkzoNobel, 2017).



Fig. 23 VLCC Maersk Nautilus con una longitud de 470 m (Maritime Connector, 2020).

Otro de los sistemas antivegetativos que se están estudiando actualmente es el uso de ultrasonidos con una ecografía de baja o alta intensidad que puede complementar un recubrimiento de autopulido con partículas de cobre o los que son libres de biocidas como los que se comentaron anteriormente. Ya se tiene registrado que éste método es eficiente contra lapas y percebes que acaban de hacer su metamorfosis con hasta dos días de edad, esto debido a que los percebes tratados con ultrasonido disminuyen la segregación de adhesivos proteicos cuando exploran un superficie para su asentamiento (Guo, y otros, 2013).

El método de aplicación de este sistema para un barco de 96,000 m³ es aplicar a través de cubierta de estribor seis proyectores distribuidos uniformemente que generan un impulso senoidal de 23 KHz de manera intermitente que da un sonido de alta intensidad de 214 dB, provocando una cavitación en el agua adyacente que disuade a los organismos marinos para el asentamiento sobre la estructura (Lee, 2017). En ejemplo de estos sistemas que actualmente se venden es el Ultracrab de la marca KeelCrab de las figuras 24 y 25, que es un sistema antivegetativo que usa impulsos ultrasónicos como método de protección.

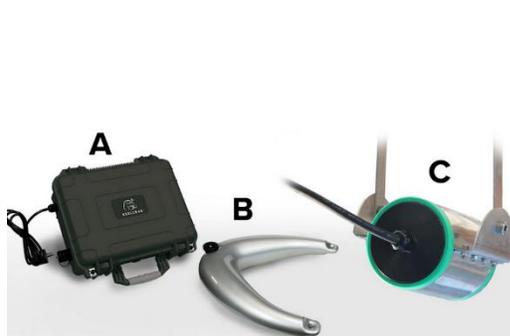


Fig.24. Sistema Antivegetativo Ultrasónico Ultracrab. A) Caja electrónica que genera las frecuencias, B) Sistema de flotación, C) Emisor (KeelCrab, 2020).

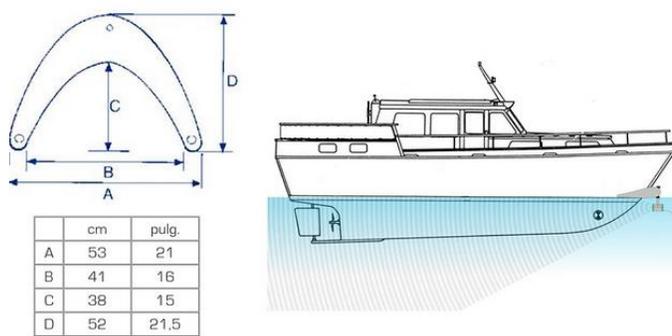


Fig. 25. Protección del sistema Ultracrab (KeelCrab, 2020).

El uso de esta tecnología puede ser una gran alternativa para evitar la contaminación de mares y océanos, pero no es eficaz completamente para todos los organismos involucrados en la incrustación marina; es altamente funcional para algunas especies de percebes, pero con otros organismos como gusanos de tubo, briozoos o algas parece tener poco o nulo efecto este sistema (C.H. Choi, 2013).

De las últimas investigaciones en cuanto a recubrimientos antivegetativos que buscan estar libres de biocidas se encuentran los que son autopulibles pero utilizan como principio activo una proteína que es capaz de eliminar el oxígeno en la superficie del barco.

Estos nuevos recubrimientos se basan en que los organismos incrustantes no se adhieren en superficies que contengan una baja concentración de oxígeno, por lo que la marca Ekomarine AB ha generado un recubrimiento (figura 26) diseñado a base de harina de soya y una proteína vegetal que se encuentra en el recubrimiento autopulible con un porcentaje de un 10 a un 30% y se encuentra registrado bajo la patente europea WO 2004/022656 (J. Fredrik Lindgren, 2009).



Fig. 26. Recubrimiento Neptune Formula de Ekomarine (Ekomarine, 2020).

Los estudios realizados a este recubrimiento indican que la superficie porosa del recubrimiento externo atrapa moléculas de O_2 que son consumidas por la descomposición de la harina de soya y la proteína vegetal lo que genera una zona aproximada de 0.2 mm con una baja concentración de oxígeno que puede reducir la fijación de percebes en un 80% y de briozoos en un 100% por un tiempo aproximado de 16 semanas (J. Fredrik Lindgren, 2009).

Aunque este recubrimiento es altamente eficaz contra moluscos, la descomposición de esta materia orgánica, no genera sólo el efecto de reducir oxígeno disuelto, sino también, esta descomposición crea un ambiente altamente fértil para la fijación de algas, por lo que se usa un aditivo con bajo impacto ambiental que evita la fotosíntesis y así reducir considerablemente la aparición de estas (AB, 2020).

Este nuevo recubrimiento ha sido utilizado principalmente en embarcaciones de recreo y no en grandes embarcaciones por lo que no se tiene registro de eficacia para largos periodos de tiempo.

Conclusiones

A lo largo de este trabajo se han descrito el fenómeno natural de la incrustación o fouling y lo intensamente relacionado que está con nuestra industria marítima, así como los grandes problemas que trae consigo. Es por ello que son altamente requeridos los recubrimientos que protejan a las estructuras en inmersión ya sean estáticas o en movimiento.

“La sustitución de los recubrimientos actuales a base de cobre no será sino hasta que las nuevas tecnologías sean capaces de alcanzar los altos rendimientos que tienen las pinturas que se aplican hoy en día, aunque existen áreas de investigación prometedoras en las que se utilice como agente repelente sustancias producidas por los mismos organismos involucrados en la incrustación marina, ya que como hemos mencionado, los pocos sustratos duros ha generado que los mismos organismos creen sistemas que inhiban el crecimiento de otras especies y así ellos poder ocupar la mayor cantidad de espacio. Este tipo de recubrimientos ha dado buenos resultados pero su investigación es muy escasa por lo que aún no se tienen los suficientes resultados para poder concluir su positiva o nula viabilidad como sistema de protección en embarcaciones de grandes recorridos.”

“Existen también otros ejemplos muy prometedores como lo es el producto de AzkoNobel Intersleek 900 libre de biocidas que funciona con una baja energía de superficie, ha demostrado ser capaz de mejorar el rendimiento de combustible de los buques petroleros de gran tamaño y eso a su vez disminuye el impacto de gases generados por la combustión que son emitidos a la atmósfera.”

“Es importante resaltar la ventajas que puede generar un recubrimiento como el Intersleek 900, ya que de acuerdo a los estudios generados por el Dr. Michael P. Schultz y comentados en el capítulo 1 de este trabajo, los gastos generados por mantenimiento y combustible extra de una flota de barcos militares puede alcanzar los \$ 1000 millones de dólares en un periodo de 15 años; que si bien el mismo Dr. Michael demostró la rentabilidad y reducción de gastos que puede generar la inversión de capital al área de investigación y desarrollo de nuevos recubrimientos que estarán alineados a las nuevas normas de impacto ambiental planteadas por la ONU.”

“No podemos dejar de mencionar que toda actividad humana genera un impacto ambiental, por lo que es nuestra responsabilidad disminuir en lo mínimo el posible el daño. La incrustación marina si bien, es un fenómeno natural, ha creado grandes problemas ambientales, ya sea indirectamente por la lucha de contrarrestarla con recubrimientos altamente contaminantes o directamente por la migración de especies que dañan los ecosistemas marinos locales, que tan sólo en México se cree que son alrededor de 240 especies las que se han introducido en los mares de nuestro país debido a la incrustación en embarcaciones y que al día de hoy no se tiene estimado el daño que han causado o podrían causar en nuestros ecosistemas, sobretodo en la fauna que vive en los puertos.”

“Es por los motivos antes señalados que el explorar en las nuevas tecnologías presentadas en el último capítulo de este trabajo, tiene tanta importancia en la industria marina y son una gran ventana de oportunidad para encontrar nuevas aplicaciones para productos de origen natural como es el caso de sustancias segregadas por moluscos o diseño de nuevas resinas que reduzcan la capacidad de fijación de algas. Creando nuevos recubrimientos que ayuden a combatir el impacto ambiental, ya que disminuir la incrustación marina en una embarcación hace que se disminuyan en igual medida los niveles de gases contaminantes emitidos por dicha embarcación, además de reducir tiempos de traslados y gastos en mantenimientos.”

Referencias

- A. Scelzo, M. (1997). Toxicidad del cobre en larvas nauplii del camarón comercial. *Investigaciones Marinas*, 25, 177-185.
- AB, E. (2020). *European Patent Office*. Obtenido de European Patent Office: <https://data.epo.org/publication-server/rest/v1.0/publication-dates/20110126/patents/EP1543079NWB1/document.html>
- AkzoNobel. (2017). *AkzoNobel*. Obtenido de AkzoNobel: <http://www.international-marine.com/Literature/CaseStudy-LNGVessels.pdf>
- Álvarez, N., Schweickardt, J., Ciarlo, N., & Cantargi, F. (2018). Contribución al estudio del aforo de cobre en naufragios del siglo XIX mediante análisis por activación neutrónica (AAN). *VII CONGRESO NACIONAL DE ARQUEOMETRÍA*, 136-137.
- Alvarez, R. A., Cobo, L., Sonnenholzner, S., & Samuel, S. (2007). Estado actual de la acuicultura de moluscos bivalvos en Ecuador. *FAO Actas de Pesca y Acuicultura*, 12, 129-133.
- Arias, E., Sousa, J. M., Morales, E., & Vives, F. y. (1986). Incrustaciones biológicas en el puerto de Villanueva y Geltrú (E de España): Ensayos para su prevención con pinturas antifouling. *Informes técnicos del instituto de investigaciones pesqueras*, 3 - 22.
- Arias, E., Suau, P., & Liesa, F. (1991). Pinturas bactericidas y antiincrustantes: Preparación de ensayos de calidad de algunas formulaciones. *Informes técnicos de scientia marina*, 3-19.
- Arnold, M. T. (2019). *Manual MSD*. Obtenido de Manual MSD: <https://www.msdmanuals.com/es-mx/hogar/traumatismos-y-envenenamientos/mordeduras-y-picaduras/mordeduras-de-serpiente>
- Arví, A. J., Podestá, J. J., & Galvele, J. R. (1981). *Manual Ecomar de corrosión y protección*. Buenos Aires, Argentina: Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID). Obtenido de Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID)
- Atlántico, P. e. (2020). *Piratas en el Atlántico*. Obtenido de Piratas en el Atlántico: <https://piratasenelatlantico.wordpress.com/2016/12/20/carenado-mantenimiento-del-casco-parte-2/>
- Bastida, R. (1977). Las incrustaciones biológicas (fouling) y su acción de deterioro sobre las estructuras sumergidas. *Reunión sobre Ciencia y Tecnología del Mar*, 63-74.
- Bastida, R., Elkin, D., & Grosso, M. (2016). La corbeta de guerra inglesa HMS Swift (1770) un caso de estudio sobre los efectos del biodeterioro en el patrimonio cultural subacuático de la Patagonia. *PH(89)*, 78-93.
- Bolívar, E. S. (2015). Innovación nanotecnológica sostenible en el sector de fabricación de pinturas. Barcelona: Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona - Enginyeria en Organització Industrial.

- Borrallo, J. M. (2005). Evolución histórica del uso de elementos metálicos en la construcción con madera. *Actas del Cuarto Congreso Nacional de Historia de la Construcción*, 155-164.
- Bromatológico, E. M. (2019). *Especies Marinas de interés bromatológico*. Obtenido de Especies Marinas de interés bromatológico: <http://especiesmarinasdeinteresbromatologic.blogspot.com/2012/11/artemesia-longinaris-gamba-argentina.html>
- C.H. Choi, A. S. (2013). The effect of vibration frequency and amplitude on biofouling deterrence. *Biofouling*, 195-202.
- Calonge, R. B. (1999). *Eliminación del biofouling en intercambiadores de calor-condensadores que minimicen el impacto ambiental en el medio marino*. (Tesis doctoral). Universidad de Cantabria: Santander.
- Caprari, J. J. (2006). Pinturas antiincrustantes. *Bio-invasión del mejillón dorado en el continente americano.*, 183-223.
- Castellanos H, L., Mayorga W, H., & Duque B, C. (2010). Estudio de la composición química y actividad antifouling del extracto de la esponja marina Cliona Delitrix. *Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal*, 209-224.
- Chumbimune, I. L. (2015). Monitoreo de contaminación por tributilestaño (TBT) en puertos de Paracas, Ica (Perú), mediante el fenómeno de imposex en Stramonita chocolata. 222-230.
- Ciarlo, N. C. (2017). Experimentación, transferencia tecnológica y conservadurismo: notas sobre la introducción del aforro de cobre en los barcos de madera del siglo XVIII. *Tereoría y práctica de la arqueología histórica latinoamericana*, 9-27.
- Costelló, O. F. (1993). *Acuicultura marina: Fundamentos biológicos y tecnología de la producción*. Barcelona : Publicacions Univesitat de Barcelona.
- Darrigran, G. (2002). Potential impact of filter-feeding invaders on temperate inland freshwater environments. *Biological Invasions*, 4, 145-156.
- Diego, J. P. (2019). *Navegar.com*. Obtenido de Navegar.com: <http://www.navegar.com/tipos-de-antifouling-e-incrustaciones-que-combaten/>
- Durán, A. A. (2019). Validación de la capacidad bactericida de aditivos basados en nanopartículas de cobre y plata para pinturas antivegetativas. Sanluis Potosí.
- Ekomarine. (2020). <http://www.ekomarine.se/>. Obtenido de <http://www.ekomarine.se/>: <http://www.ekomarine.se/>
- González García de Velasco, C., & González, V. M. (2009). La problemática de la construcción y conservación de los embarcaderos de madera en el siglo XIX. *Actas del Sexto Congreso Nacional de Historia de la Construcción*, 675-682.
- Guiry, M. (2020). *The Seaweed Site: information on marine algae*. Obtenido de The Seaweed Site: information on marine algae: http://www.seaweed.ie/descriptions/Ulva_lactuca.php

- Guo, S., Khoo, C. B., Lay Ming Teoc, S., Zhonge, S., Teck Lim, C., & Pueh Lee, H. (2013). Effect of ultrasound on cyprid footprint and juvenile barnacle. *ELSEVIER*, 118-124.
- Hare, C. H. (1994). *Protective Coatings. Fundamentals of Chemistry and Composition*. Pittsburgh: The Society for protective coatings.
- IMO. (2019). *International Maritime Organization*. Obtenido de International Maritime Organization: <http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Anti-foulingSystems/Pages/Default.aspx>
- Infoserpientes. (2019). *Infoserpientes*. Obtenido de Infoserpientes: <https://www.infoserpientes.com/imagenes-mocasin-de-agua-joven-jpg>
- International Maritime Organization. (2019). *International Maritime Organization*. Obtenido de International Maritime Organization: <http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Anti-foulingSystems/Pages/Default.aspx>
- J. Fredrik Lindgren, M. H. (2009). Oxygen-depleted surfaces: a new antifouling technology. *Biofouling*, 455-641.
- Joaquim, E. (2019). *La vanguardia*. Obtenido de La vanguardia: <https://www.lavanguardia.com/natural/20160223/302373984843/cangrejo-herradura-peligro-extincion-sangre-azul-farmaceuticas.html>
- KeelCrab. (2020). *KeelCrab*. Obtenido de Ultracrab: <http://www.keelcrab.com/en/ultracrab/>
- Lee, J.-S. P.-H. (2017). Sea-trial verification of ultrasonic antifouling control. *Biofouling*, 98-110.
- Lindner, E. (1992). A low surface free energy approach in the control of marine biofouling. *The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research* , 193-205.
- Maritime Connector. (2020). *Maritime Connector*. Obtenido de Maritime Connector: <https://maritime-connector.com/wiki/vlcc/>
- Martínez, D. Y. (2010). *Evaluación de un bioensayo para medir la inhibición de biopelículas bacterianas*. (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia: Bogotá.
- Martínez, M. L. (2017). *Estudios de efectos de la exposición a Tributilestaño (TBT) en invertebrados dulceacuícolas*. (Tesis doctoral). Universidad de Buenos Aires: Buenos Aires.
- MeiLing Chen, Y. Q. (2008). Structures and antifouling properties of low surface energy non-toxic antifouling coatings modified by nano-SiO₂ powder. *Science in China Series B: Chemistry*, 848-852.
- Mendoza, A. R., Ramírez-Martínez, C., Carlos, A. G., & Meave del Castillo, M. E. (2014). Principales vías de introducción de las especies exóticas. *Especies acuáticas invasoras en México*, 43-73.
- Merus. (2019). *Merus*. Obtenido de Merus: https://www.merus.es/biofouling_biopelicula/
- Monterroso, J. C., & T. M, A. y. (1958). Polymers of tributyltin acrylate esters. *J. Polymer Science*, 523-525.

- Navy, U. (2020). *Navy Recognition*. Obtenido de Navy Recognition: <https://www.navyrecognition.com/index.php/north-american-navies-vessels-ships-equipment/usa/cruisersdestroyers/2873-arleigh-burke-class-guided-missile-destroyer-united-states-us-navy-ddg-51-destroyer-barry-stout-laboon-russel-carney-benfold-gonzalez-miliu>
- Nozères, C. (2019). *Marine Species*. Obtenido de Marine Species: <http://www.marinespecies.org/aphia.php?p=image&pic=29955>
- NSTM. (2006). *Naval Ships' Technical Manual*. Washington DC: Naval Sea Systems Command.
- Olea, F. C. (2016). Efecto Biocida del Cobre Frente a *Escherichiacoliy Staphylococcus aureus*. (Tesis ingeniería). Universidad de Chile: Santiago de Chile.
- Oluniyi, S. O., & Olawale, A. O. (2016). Anti-Biofouling Defence Mechanism of Basibionts (A Chemical Warfare). *Environmental & Analytical Toxicology*, 380.
- Pang. (2020). *The University of Warwick*. Obtenido de Coralpedia: https://coralpedia.bio.warwick.ac.uk/sp/sponges/cliona_delitrix
- Peña, S. E., Palacios, P. M., & Ospina-Álvarez, N. (2005). *Algas como indicadores de contaminación*. Cali, Colombia: Programa Editorial Universidad del Valle.
- Pérez, B. R. (2015). Calidad y responsabilidad social en la formación del ingeniero. *VIII Congreso de Ingeniería Industrial COINI*, 7-8.
- Primost, M. A. (2014). *Ecotoxicología y alteraciones morfo-funcionales en gasterópodos marinos expuestos a contaminación por Tributilestaño (TBT) y metales*. (Tesis doctoral). Universidad Nacional La Plata: Buenos Aires.
- Rodriguez, A. (2019). *International*. Obtenido de International: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjLzL6EkbHIAhVK-6wKHxhFDWUQFjAAegQIAhAC&url=http%3A%2F%2Fwww.obrasvivas.com%2Fcat%2Fimagenes%2Fpdf%2FAntifouling.pdf&usg=AOvVaw0VaDdzC6XFXVrx9wm16kV>
- Sanz, C. C. (2005). Tecnología constructiva de los buques de pasaje de mediados del siglo XIX.
- Schultz, p. M., Bendick, A. J., & Holm, R. E. (2010). Economic impact of biofouling on a naval surface. *Biofouling*, 87-98.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2015). *Gobierno de México*. Obtenido de Gobierno de México: <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/convenio-de-rotterdam>
- Shan, C., JiaDao, W., & HaoSheng, C. y. (2011). Progress of marine biofouling and antifouling technologies. *Chinese Science Bulletin Vol. 26*, 603-604.