“PROTECCIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE MUELLES UTILIZANDO REVESTIMIENTO EN FIBRA DE VIDRIO MEZCLADO CON PROPIEDADES ANTIFOULING DE ORIGEN NATURAL”

GERMAN BARRIOS GÓMEZ
ILMER ANTONIO REGINO MARTÍNEZ

UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA CIVIL
CARTAGENA DE INDIAS D. T. Y C.
2016

“PROTECCIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE MUELLES UTILIZANDO REVESTIMIENTO EN FIBRA DE VIDRIO MEZCLADO CON PROPIEDADES ANTIFOULING DE ORIGEN NATURAL”

GERMAN BARRIOS GÓMEZ
ILMER ANTONIO REGINO MARTÍNEZ

Trabajo De Grado Realizado Para Optar a El Título De Ingeniero Civil

ING. JOSÉ FAUSTINO ESPAÑA MORATTO
DIRECTOR

UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA CIVIL
CARTAGENA DE INDIAS D. T. Y C.
2016

NOTA DE ACEPTACION

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

Firma del director
JOSÉ FAUSTINO ESPAÑA MORATTO

_____

Firma del jurado
JAIRO JOSÉ ALVIS ALY

_____

Firma del jurado
WALBERTO RIVERA MARTÍNEZ

DEDICATORIA

Este trabajo de grado lo dedico con todo mi cariño, aprecio y de todo corazón:

A Dios, por permitirme estar aquí y brindarme siempre la salud, fortaleza y el entendimiento para seguir el camino, el camino de esta bella carrera de la que me enorgullezco y me enamoro cada día más.

Agradecer a mi familia, a mis padres Vilma y Gilberto, a mi novia Eliana Jiménez, a mis hermanos José y Dina, que me han apoyado en este proyecto de vida como es encontrar en la Ingeniería Civil, mi futuro y mi pasión, además de entregarme los valores que han sido mi base para afrontar la vida con dignidad. ¡Gracias Familia Querida!

A mis maestros que en este andar por la vida, influyeron con sus lecciones y experiencias en formarme como una persona de bien y preparada para los retos que pone la vida, a todos y cada uno de ellos les dedico cada una de estas páginas de mi tesis.

German Barrios Gómez

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de grado, culminado con gran esfuerzo, dedicación y mucho amor

A Dios, por haberme concedido la oportunidad de vivir, por darme la sabiduría necesaria para afrontar este reto, por todas las bendiciones que ha derramado sobre mi vida para cumplir las metas que me propongo y por ayudarme a conseguir el sueño de ser un profesional en ingeniería civil.

A mis padres Ramón Antonio Regino Acosta y Delia Martínez Padilla por su buena crianza y sus inmejorables concejos y por sacarme siempre adelante ofreciéndome las mejores cosas a pesar de las dificultades, para poder explotar mi potencial y así dar lo mejor de mí a ellos y a la sociedad para que se sienta más orgullosos cada día y retribuir su valioso esfuerzo por hacer de mí una gran persona.

A mis hermanas Ivis Patricia Regino Martínez y Lina Teresa Regino Martínez, por su apoyo incondicional, y estar ahí siempre para mí y ayudarme a seguir adelante y por brindarme los mejores momentos de mi vida.

A todas las demás personas que de alguna u otra forma contribuyeron conmigo, recíbanlo como suyo y sépanse acreedores de mi especial agradecimiento: Dios los bendiga.

Ilmer Antonio Regino Martínez

AGRADECIEMIENTOS

A la Universidad de Cartagena por darnos la oportunidad de estudiar y ser profesionales.

A nuestro director de tesis, Ingeniero civil José Faustino España Moratto, quien con sus conocimientos, experiencia y motivación hizo que lográramos terminar con éxito nuestra investigación.

Agradecemos a los profesores durante toda nuestra carrera profesional, los cuales han preparado nuestra formación.

A el Ingeniero Químico Pedro Meza por su acompañamiento y sus conocimientos durante nuestra investigación

A nuestros compañeros de clases quienes nos acompañaron en esta carrera de aprendizaje y conocimientos.

Al señor Plinio, por su conocimiento en la elaboración de la fibra de vidrio, nos ayudó a realizar las muestras

En general agradecemos a todas las personas que han confiado, apoyado, colaborado y brindado cariño y amistad para la realización de este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN 12

1. INTRODUCCIÓN 14

2. OBJETIVO GENERAL 17

2.1. OBJETIVOS ESPECIFICOS 17

3. ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN 18

4. MARCO REFERENCIAL 19

4.1. MARCO TEORICO 19

4.1.1. Muelles 19

4.1.2. Corrosión. 19

4.1.3. Biofouling 19

4.1.4. Biocidas 21

4.1.5. Neem (Azadirachta Indica) 21

4.1.6. Ají (Capsicum annuum) 22

4.1.7. Diseño Factorial Experimental 23

4.1.8. Fibra de vidrio 23

4.2. ANTECEDENTES 24

4.3. ESTADO DEL ARTE 25

5. METODOLOGIA 28

5.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN. 28

5.2. RECOLECCIÓN DE DATOS 28

5.3. MUESTRA 29

5.4. VARIABLES 29

5.5. DISEÑO EXPERIMENTAL. 30

5.6. PRUEBAS PRELIMINARES 33

5.7. PROCEDIMIENTO 34

5.7.1. Obtención de los aditivos Antifouling. 34

5.7.2. Formulación de los recubrimientos 34

5.7.3. Determinación de la capacidad Antifouling 35

6. RESULTADOS 38

6.1. DATOS. 38

6.2. COMPARACIÓN DE RECUBRIMIENTOS FORMULADOS - RECUBRIMIENTOS DE CONTROL 42

7. CONCLUSIONES 47

8. RECOMENDACIONES 49

9. BIBLIOGRAFÍA 50

ANEXOS 53

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Variable Dependiente. 29
Tabla 2. Variables Independientes. 29
Tabla 3. Variables Intervinientes 30
Tabla 4. Diseño Experimental 30
Tabla 5. Experimentos A Realizar 31
Tabla 6. Materiales y Equipos 32
Tabla 7. Formulación de los Recubrimientos 34
Tabla 8. Registro Fotográfico. 38
Tabla 9. Análisis De Las Capacidades Antifouling 41
Tabla 10. Concentración del aditivo en el Geal Coat 43
Tabla 11.Concentración del aditivo en la resina. 44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Biofouling En La Superficie De Los Cascos De Embarcaciones. 20
Figura 2. Biofouling Acumulado En Muelles 20
Figura 3. Neem (Azadirachta Indica)..... 21
Figura 4. Ají (Capsicum annuum) 23
Figura 5. Estructura final del soporte de las placas 35
Figura 6. Esquema de medición de la capacidad Antifouling. 36
Figura 7. Esquema del proceso..... 37
Figura 8. Análisis de las capacidades Antifouling..... 41
Figura 9. Concentración del aditivo en el Geal Coat vs capacidad Antifouling. 43
Figura 10. Concentración del aditivo en la resina vs capacidad Antifouling. 45

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A. PROCESO DE ELABORACIÓN DE LAS MUESTRAS 53
ANEXO B. NORMA ASTM D6690-05 56

RESUMEN

La corrosión por fouling se puede definir como la colonización indeseable en las estructuras sumergidas en agua de mar, de microorganismos, plantas y animales. Para inhibir la aglomeración de estos organismos en las estructuras marinas, se han utilizado una serie de compuestos como aditivos en los recubrimientos implementados. Estos compuestos han resultado ser muy tóxicos para el medio ambiente. Por tal razón se adelantan estudios en el uso de aditivos Antifouling de origen natural para ser implementados en cualquier estructura sumergida en medio marino y que, además, ayuden a reducir el impacto ambiental generado por los compuestos actualmente utilizados.

En esta investigación se estudió la capacidad Antifouling de recubrimientos formulados con extractos pulverizado de la hoja del árbol Neem (*Azadirachta Indica*) y el Ají (*Capsicum annuum*), aplicadas sobre placas de fibra de vidrio. Los extractos sólidos para las formulaciones fueron adicionados en concentraciones de 5 g, 10 g, 20 g, con respecto a la mezcla de la fibra. Para este estudio se llevó a cabo la inmersión de las muestras en medio marino y por medio de la norma ASTM D6990-05 se determinó el área cubierta por fouling de acuerdo al diseño experimental y los resultados obtenidos, además de las placas recubiertas con las formulaciones se sumergieron muestras de referencia para contrastar los resultados.

Las pruebas de campo fueron llevadas a cabo en el muelle ubicado en las instalaciones de la planta Chevron en Mamonal Km 9, Cartagena Bolívar. Se realiza una inspección semanal de las placas durante un periodo de tiempo de dos meses aproximadamente. La mejor formulación obtenida fue aquella con concentraciones de 10 g y 20 g en Geal Coat y Resina respectivamente, otorgándole una capacidad Antifouling a las placas por encima del 9% de recubrimiento con respecto a la muestra en blanco. Se concluyó que la adición de los extractos de la hoja del árbol Neem y el Ají, es una opción para el control de esta problemática, además del bajo impacto ambiental causado.

Palabras claves: Neem (*Azadirachta Indica*), Biofouling, Ají (*Capsicum annuum)*, recubrimientos, fibra de vidrio.

ABSTRACT

Fouling corrosion can be defined as the undesirable colonization of submerged structures in seawater, of microorganisms, plants and animals. To inhibit the agglomeration of these organisms in marine structures, a variety of compounds used as additives in coatings implemented, these compounds have proven to be highly toxic to the environment. For this reason, studies related with the use of antifouling additives with natural origin, are being made in order to implement them on any submerged structure in marine environment and that also these researches help reduce the environmental impact caused by the compounds used nowadays.

In this research the capacity Antifouling coatings formulated with extracts pulverized tree leaf Neem (*Azadirachta Indica*) and Ají (*Capsicum annuum),* applied on glass fiber plates was studied. Solid formulations extracts were added in concentrations of 5 g, 10 g, 20 g, with respect to the fiber mix. For this study it was conducted the samples dipping in marine environment by the use of the D6990-05 ASTM standard, it was determined the covered area with fouling according to the experimental design and the obtained results; in addition to the formulations coated plates, there were immersed reference samples for testing the results.

Field tests were carried out on the dock located on the premises of the Chevron plant in Mamonal Km 9, Cartagena Bolívar. A weekly inspection of the plates is performed for a period of approximately two months. The best formulation was that obtained with concentrations of 10 g and 20 g in the resin and in the Geal Coat respectively. It was concluded that the addition of extracts of Neem tree leaf and Chili Pepper, is an option to control this problem, in addition to the low environmental impact caused.

Keywords: Neem (*Azadirachta Indica*), Biofouling, Chili Pepper (*Capsicum annuum),* Coatings, Fiberglass.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión por fouling es el fenómeno por el cual diversos microorganismos, algas y macro-invertebrados que se encuentran en el medio marino, se adhieren a las superficies sumergidas provocando el deterioro principalmente de las estructuras marinas construidas en acero al carbono (Kiil, Weinell, Yebra, & Dam-Johansen, 2007). La corrosión por fouling afecta más que todo a la industria naval tanto muelles como embarcaciones causando grandes pérdidas económicas (Chambers, Stokes, WalshyWood, 2006). Por estas razones, es necesaria una solución para el control de esta problemática, que sea viable científica, económica y ambientalmente.

Para inhibir el crecimiento no deseado del fouling en las estructuras de acero se han implementado una serie de compuestos, como aditivos en los recubrimientos. Este tipo de tratamientos protegen las estructuras de las incrustaciones de algas, bacterias y la acumulación de costras de carbonato cálcico y evitan la corrosión. Las pinturas Antifouling tienen composiciones muy variadas, pero su principal problema radica en algunos agentes tóxicos presentes en ellas, los cuales acaban en el ambiente marino por desprendimiento de la pintura (Seoanez, 2000). Se ha demostrado que estos compuestos son altamente tóxicos y persistentes en el medio ambiente marino y tienen efectos adversos sobre los organismos no objetivos afectando muchos ecosistemas (Santos et al., 2013).

La prohibición de estos productos Antifouling ha motivado a la industria a encontrar sustitutos para prevenir el desarrollo de incrustaciones (Silkinaa et al., 2009), que no afecten la integridad del material y que sea amigable con el medio ambiente y no perturbe el equilibrio del ecosistema marino. Los recubrimientos a base de productos naturales han surgido como una solución a este problema y han demostrado efectividad para inhibir la formación de fouling, los extractos obtenidos de plantas como la *Syringodiumisoetifolium* (Iyapparaj et al., 2013) y de esponjas marinas (*Agelastubul*, *e*ntre otras) (Acevedo et al., 2013) demostraron tener el potencial de ser utilizado como un sustituto a los productos a base de tributilestaño y biocidas comerciales utilizados en las pinturas anti incrustantes. La ciudad de Cartagena está ubicada en una zona costera por lo que la corrosión por fouling se presenta con mayor facilidad, además la ciudad está experimentando un crecimiento en

actividades portuarias y a nivel industrial, para lo cual el uso de acero al carbón es necesario. Por la proximidad de nuestras industrias a zonas marítimas y la elevada actividad portuaria es necesario encontrar una solución que además de controlar la formación de fouling no genere un impacto negativo en el medio marino.

Una alternativa que se plantea en esta investigación para el control y prevención de fouling, es el uso de aditivos amigables con el medio ambiente. Estos aditivos de origen natural son sustancias que al adicionarse en un medio, aumentan la capacidad Antifouling mediante la formación de una capa protectora entre el metal y el ambiente marino, sin afectar negativamente el medio y la fauna en el cual se encuentra. La adición de sustancias de carácter orgánico e inorgánico como aditivo a recubrimientos ha sido muy utilizada para el control de la formación de fouling en las últimas décadas. En búsqueda de nuevas sustancias Antifouling no tóxicas, se tomaron extractos acuosos, etanólicos y de diclorometano, de diferentes algas marinas de la costa británica (Francia), en donde se encontró que cierto porcentaje de los extractos eran ideales para las pruebas y se halló altos niveles de inhibición contra las bacterias registradas y baja toxicidad.(Hellio, De La Broise, Duffosé, Le Gal, & Bourgougnon, 2001).

En este trabajo de investigación se planteó como solución un sistema construido con fibra de vidrio integrado con las sustancias de origen natural, que dé como resultado un sistema con capacidad inhibidora de organismos marinos en la zona de splash de los muelles, sin que afecte negativamente el medio ambiente, para ellos investigamos sustancias naturales como la hoja del árbol de Neem (*Azadirachta Indica*) y el Ají (*Capsicum annuum)*, realizando pruebas cualitativas de muestras sumergidas en pilotes de muelles ubicados en las instalaciones de la planta Chevron en Mamonal Km 9, Cartagena Bolívar, a la que va dirigida esta investigación y dar solución a este problema que afecta la vida útil de este tipo de estructuras sumergidas y los resultados fueron comparados con los estándares de la norma ASTM D-6990-5, para diferentes formulaciones de los aditivos ecológicos en las placas.

Al obtener los componentes inhibidores de los extractos vegetales se está garantizando la reducción sustancial del impacto ambiental causado por los componentes químicos encontrados en los recubrimientos Antifouling que se usan actualmente. Además de

garantizar el aprovechamiento sostenible de una materia prima biodegradable encontrada abundantemente en nuestra región. La hoja del árbol Neem (*Azadirachta Indica*) y el Ají (*Capsicum annuum)* es un recurso de fácil acceso. Por lo tanto, su implementación como aditivo en la formulación de recubrimientos para estructuras marinas en acero al carbón se hace viable.

Existen plantas biocidas que tienen características de ser amargas, repugnantes y picantes que le ayudan a controlarlas plagas. El ají actúa por ingestión e inhibiendo el apetito de los insectos. Ejerce una acción insecticida, repelente y antiviral. Sus principios activos se presentan mayormente en la cáscara y en las semillas.

La hoja del árbol de Neem posee propiedades biocidas. Los compuestos del Neem son únicos ya que no mata de inmediato las plagas, pero altera sus procesos metabólicos de manera sutil pero efectiva y por supuesto sin dañar al medio ambiente. El Neem es capaz de proteger contra un gran número de plagas a través de una gran cantidad de compuestos bioactivos. Se ha evidenciado que los ácidos tánicos actúan como repelente de bacterias en superficies sumergidas por lo tanto inhibe el crecimiento de especies incrustantes, el ácido tánico elimina los iones de hierro en solución, que son esenciales para el crecimiento de algunos microorganismos aerobios (Peres et al., 2014).

La línea de investigación optimización estructural, hace parte del grupo de investigación ESCONPAT del programa de Ingeniería Civil de la Universidad de Cartagena, por lo tanto ésta investigación está encaminada al fortalecimiento de la línea y permitirá el desarrollo de otros proyectos para la obtención u optimización de sustancias Antifouling ambientalmente amigables.

2. OBJETIVO GENERAL

Estudiar un sistema de protección a base de fibra de vidrio integrado con sustancia de origen natural que posea capacidad de disminuir considerablemente la adherencia de los microorganismos marinos causantes del Biofouling.

2.1.OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Definir las distintas formulaciones de las proporciones mediante la adición de los extractos pulverizados para la producción de elementos Antifouling.

- Evaluar la capacidad Antifouling de un revestimiento de fibra de vidrio mezclado con el Neem (*Azadirachta indica)* y el Ají (*Capsicum annuum)* para su aplicación en estructuras de los muelles mediante pruebas de inmersión en medio marino.

3. ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

El presente trabajo de investigación se delimitó a la obtención de los extractos del material pulverizado de la hoja del árbol de Neem *(Azadirachta Indica)* y el Ají (*Capsicum annuum),* para ser utilizados como aditivos en la formulación de recubrimientos que fueron aplicados a una serie laminas en fibra de vidrio sumergidas en medio marino.

Mediante de comparación cualitativa, teniendo en cuenta ciertos factores experimentales como lugar de ubicación de las láminas, porcentaje del aditivo en el recubrimiento, se evaluaron las muestras para determinar la capacidad Antifouling en cada condición y escoger la óptima. Mediante una descripción comparativa de costo-beneficio entre el producto comercial utilizado como Antifouling y la fibra de vidrio mezclada con los aditivos de nuestra investigación, se determinó si es factible realizar una inversión en esta investigación como solución para la problemática que azota las estructuras metálicas sumergidas en medio marino. No hace parte de esta investigación caracterizar los distintos tipos de organismos marinos que conforman el fouling que atacó los recubrimientos.

4. MARCO REFERENCIAL

4.1.MARCO TEORICO

4.1.1. Muelles

En las construcciones civiles existen diversas aplicaciones estructurales para el desarrollo de las poblaciones. En las localidades costeras es muy común encontrar muelles, estos permiten a las embarcaciones realizar las tareas de carga y descarga de pasajeros o mercancías. Estas son estructuras fijas y conforman una línea de atraque continua, que en general rebasa en longitud de la embarcación amarrada, y que están conectadas con tierra total o parcialmente mediante rellenos a lo largo de la parte posterior de las mismas, dando lugar a la creación de explanadas traseras adosadas. (AGUIRRE, 2005).

4.1.2. Corrosión.

La corrosión es la destrucción que sufren los metales a causa de una reacción química o electroquímica con el ambiente al que se encuentra expuesto. Este es un fenómeno espontáneo, pues todos los metales presentan una tendencia a perder electrones (oxidarse), regresando a su estado estable termodinámico. La corrosión con problemas relacionados con corrosión son considerados como los factores más importantes de desgaste en estructuras de acero aportando una perjudicial consecuencia desde el punto de vista de seguridad y aportando desgaste del espesor de las estructuras, grietas por fatiga y fallas, dentro de estas fallas se implica las pérdidas de vida humana y contaminación del ambiente (GuedesSoares, Garbatov, Zayed, & Wang, 2009)

4.1.3. Biofouling

El Biofouling o bioincrustación marina, consiste más que todo en la acumulación de microorganismos, algas marinas, percebes y macro-invertebrados marinos que se unen firmemente a las estructuras sumergidas en el medio marino (Kiil, Weinell, Yebra, &Dam-Johansen, 2007) (Ma, Yang, Zhou, Wu, & Zhang, 2012)

Biofouling tiene una serie compleja de acontecimientos influenciados por varios procesos químicos, físicos y biológicos. Una superficie que se sumerge en el medio marino será

cubierta inmediatamente por compuestos químicos disueltos, que se adsorben sobre la superficie y hace evolucionar a una película macromolecular. Esto es seguido por un proceso de contaminación biológica, donde la película macromolecular en la superficie está colonizada por microorganismos, esporas de algas y larvas de invertebrados. (Pérez, Blustein, García, Del Amo, &Stupak, 2006).

Este factor biológico tiene una influencia importante en el fenómeno de la corrosión marina, siendo decisivo en el casco de los barcos, en donde la existencia del Biofouling es perjudicial, no solo para la integridad del acero, debido a que los organismos incrustados se desprenden llevando con ellos las capas de pintura dejando el metal al descubierto. Para el desplazamiento de la estructura en el medio marino, pues esta capa aumenta la resistencia hidrodinámica, el cual afecta significativamente el coeficiente de ficción respecto al agua de mar, disminuyendo la velocidad de este, aumentando el consumo de combustible lo cual genera pérdidas económicas muy grandes (Yebra et al. 2004; Dafforn et al. 2011; Chunfeng et al. 2012).

Figura 1. ***Biofouling En La Superficie De Los Cascos De Embarcaciones.***

Figura 2. ***Biofouling Acumulado En Muelles***

4.1.4. Biocidas

Los biocidas son sustancias químicas o de origen natural que contrarrestan, neutralizan e impiden la acción perjudicial de organismos nocivos para el hombre y elementos. Estas sustancias mayormente actúan a nivel de la celular del microorganismo, devastando los medios que permiten coexistir.

Los biocidas se presentan de tres formas; Físico, Biológicos y Químicos. Dentro de las características que debe tener un buen biocida están la baja toxicidad humana, ser efectivo durante un largo periodo, su rango de ataque sea amplio para diferentes tipos de microorganismos, efectivo en bajas proporciones y amigable con el medio ambiente.

4.1.5. Neem (Azadirachta Indica)

Azadirachta indica o más conocida como Neem es un árbol originario de la india que sea ha utilizado durante siglos como planta medicinal, planta sombreadora, para materiales repelentes de insectos, combustible, fertilizante y pesticida. Neem puede ser considerado como una fuente valiosa para su uso en la medicina tradicional y el desarrollo de fármacos. En general, los efectos beneficiosos de este producto natural, se puede asignar a uno o más compuestos fitoquímicos, incluyendo antioxidantes, flavonoides y otras sustancias que están contenidas en esta planta. (Mossini & Kemmelmeier, 2004).

Figura 3. ***Neem (Azadirachta Indica)***

Neem es capaz de proteger contra un gran número de plagas a través de una gran cantidad de compuestos bioactivos. Estos compuestos pertenecen a la clase de productos naturales

conocidos como triterpenos, más específicamente limonoides (Mossini et al. 2005). Entre otros múltiples de compuestos de esta planta se encuentra, la azadiractina, azadirone, gedunin, nimbina, nimbandiol, nimbinene, nimbolide, nimbolin, salanina, margolone, melianol, vilasanin, flavonoides, 3-tigloylazadirachto (azadirachtin B), 1-tigloyl-3-acetyl-11-hydroxymeliacarpin (azadirachtin D). (Melwita & Ju, 2010)

Muchos de estos compuestos tienen una complicada estructura molecular, gran peso molecular y un número significante de átomos de oxigeno incorporados en su estructura generalmente estos compuestos contienen oxígeno, nitrógeno o azufre, y estos tienen la tendencia a actuar como buen inhibidor. La azadiractina, limonoides o tetranortriterpenoide es el más estudiado y más potente. Aunque los compuestos bioactivos presentes en Neem se encuentran en toda la planta, principalmente a los presentes en las semillas y las hojas son compuestos que tienen la más concentrada y accesibles, fáciles de obtener por medio de procesos de extracción en agua y disolventes orgánicos (Melwita & Ju, 2010)

4.1.6. Ají (Capsicum annuum)

Pertenece a la familia Solanáceae (Solanácea), el nombre del genero Capsicum significa caja, en alusión a que las semillas están encerradas en una especie de caja (el fruto). La taxonomía de este género es muy compleja; algunos autores consideran que solo existe la especie *Capsicum annuum* con gran variedad genética, pero otros consideran que este nombre científico corresponde al pimentón o ají dulce y que en realidad los demás son varias especies afines. El género *Capsicum* presenta dos grupos; los ajíes dulces que son utilizados como condimento suave; y los ajíes picantes usados para dar el toque picante a los alimentos, salsas y aderezo, este último grupo es considerado como medicinal.

Todas las variedades son originarias de regiones tropicales y subtropicales de América, los indígenas las utilizaban desde hace 7000 años. Cristóbal Colon la introdujo a Europa a finales del siglo XV y su cultivo se extendió rápidamente a países de Asia y África.

Contiene una serie de amidas denominadas capsaicinoides (0,3 a 1%) entre las cuales se destaca la capsaicina (amida vanifilica del ácido isodecenico). Los capsaicinoides están

formados, además, de capsaicina (63 a 77%), por 6.7 dihidrocapsaicina (20 a 32%), nor-dihidrocapsaicina (7%), homodihidrocapsaicina (1%) y homocapsaicina (2%).

Figura 4. ***Ají (Capsicum annuum)***

Algunas propiedades del ají, o de algunos de sus compuestos químicos, comprobadas científicamente; alivia el dolor causado por *Herpes zoster*y la migraña. La capsaicina aplicada externamente es rubefaciente y revulsiva en soriasis y reumatismo.(Fonnegra G & Jimenez R, 2007)

4.1.7. Diseño Factorial Experimental

La importancia de diseñar la experimentación de modo que proporcione la información usada con el menor número de experimentos se realiza utilizando el diseño factorial experimental que tiene como objetivo medir cómo influyen k factores en un proceso y descubrir si interactúan entre ellos, el diseño factorial completo 2^k es la estrategia experimental óptima, este diseño permite explorar una zona escogida del dominio experimental y encontrar una dirección prometedora para la optimización posterior.

4.1.8. Fibra de vidrio

La fibra de vidrio es un material estructural de ingeniería considerada como compuesto. Estos materiales incluyen alguna combinación de dos o más componentes de los tipos de materiales

"fundamentales". La combinación de estos dos componentes proporciona un producto superior a cualquiera de los componentes solos. Otros, como el concreto, incluyen diferentes componentes de un solo tipo de material.

Las fibras de vidrio son incombustibles no absorbentes y químicamente estables. Resisten el ataque de insectos, roedores y hongos. Las fibras de vidrio para aislamientos térmicos. Se han hecho fibras de vidrio con resistencias a la ruptura hasta de 500 000lb/pulg2 (3447.5 MN/m2).

4.2.ANTECEDENTES

La incorporación de sustancias de carácter orgánico e inorgánico como aditivo a recubrimientos ha sido muy utilizada para el control de la formación de fouling en las últimas décadas.

Wang, Li, Zhang, Sun, Yu, Jing, Wang, Sunb y Yeb (1999) sintetizaron polianilinas conductoras o con alta conductividad eléctrica. Luego el recubrimiento constaba de estas polianilinas y unos substratos, los cuales fueron aplicados a acero suave o de bajo contenido de carbono. Entonces se sumergieron en medio marino para poder determinar el efecto antifouling. Las pruebas fueron hechas en el mar del sur de China durante 2 meses. Se consideró que el 10% del área cubierta por fouling era un ensuciamiento severo del recubrimiento.

En búsqueda de nuevas sustancias antifouling no toxicas, Hellio et al. (2001), tomaron extractos acuosos, etanólicos y de diclorometano, de 30 diferentes algas marinas de la costa británica (Francia), evaluando su capacidad frente a 35 bacterias marinas aisladas in vitro. En donde se encontró que el 20% de los extractos eran ideales para las pruebas y se encontraron altos niveles de inhibición contra las bacterias registradas y baja toxicidad en el desarrollo de algunas especies marinas como ostras y erizos, lo que hace que estos extractos pueden ser potencialmente un aditivo para pinturas antifouling.

Yonehara, Yamashita, Kawamura e Itoh (2001). Sintetizaron un copolimero de acrilato de zinc para formular una pintura antifouling, mezclándolo con oxido cuproso, el cual es el

biocida en esta formulación. Luego esta solución fue aplicada a placas de vidrio, con un aplicador de película, también se le aplicó pintura Antifouling poliamidica, tales placas se sometieron a inmersión dinámica en medio marino. Se midieron la razón de erosión y la razón de desprendimiento de cobre.

Científicos de USA, (Melander et al, 2009), obtuvieron, aislaron y evaluaron la capacidad antifouling, de una pequeño compuesto *Dihydrooroidin* sintetizado a partir de un compuesto orgánico, *Orodin*, obtenido de una esponja de mar, y bromoageliferin (producto natural marino), para impedir la formación de biopeliculas de la *α-proteobacteriaRhodospirillumsalexigens*, dicho compuesto fue aditivo para pinturas marinas; el compuesto sintetizado es buen candidato aditivo antifouling no tóxico.

Silkina, Bazes, Vouvé, Le Tilly, Douzenel, Mouget y Bourgougnon (2009), obtuvieron extractos de las macroalgas*SargassummuticumandCeramiumbotryocarpum*, utilizando como solvente agua-etanol y etanol-diclorometano respectivamente, con el fin de inhibir la bacteria *Fragilariapinnata*causante del fouling. Estos extractos fueron comparados con un biocida muy ampliamente usado en pinturas antifouling, el *Diuron*, el cual resultó más eficiente que los extractos, sin embargo la bacteria expuesta a estos murió lo que demuestra la capacidad natural antifouling de estas algas marinas.

4.3.ESTADO DEL ARTE

Anualmente billones de dólares se genera en pérdidas económicas en diversas actividades marinas del mundo causadas en parte por la proliferación de microorganismos causantes del biofouling, no hay una solución definitiva para este problema sin afectar negativamente el medio marino. Actualmente las investigaciones son dirigidas a pinturas con propiedades Antifouling sean nocivas o no. Esta investigación propone una alternativa antifouling en los muelles utilizando un sistema compuesto de fibra de vidrio con características repelentes al biofouling.

Xu, He,Schulz, Liu, Fusetani, Xiong, Xiao y Qian (2010) prepararon compuestos a partir de los extractos crudos de la cepa marina *Streptomyces* encontrada en los sedimentos del fondo del mar. A partir de estos compuestos se sintetizaron otros compuestos basados en la relación

estructura-actividad, este compuesto fue incorporado en pinturas modificadas la cual contenía 0.4 g del compuesto sintetizado, 1.5 g de un copolimero (butil metacrilato, ácido metacrilico y metil metacrilato), 2 g decolofonia como resina, 1 g de CaCO3, 2 gde dióxido de titanio, 0.2 g de bentonita y 10 ml de xileno como solvente. Esta fue muy bien mezclada y aplicada a paneles de PVC, estos paneles junto a otros paneles sin recubrimiento fueron expuestos a un ambiente marino durante 3 meses resultando que este compuesto tiene una buena actividad anti incrustante.

Del reino unido, Chambers, Hellio, Stokes y colaboradores tomaron la alga *Chondruscrispus*para el estudio de un nuevo agente antifouling, debido a que los extractos de esta pueden aportar una adecuada mezcla de componentes con potente propiedades antifouling, los metabolitos de defensa de esta alga para evitar rivalidad entre varias especies diferentes por adherirse a la superficie es lo que le atribuye estas potentes propiedades. La extracción se llevó a cabo con etanol como solvente, estos extracto fueron evaluados con bioensayos basados en cinco bacterias marinas *Pseudoalteromonaselyakovii, Vibrio aestuarianus, Polaribacterirgensii, Halomonas marina, Shewanellaputrefaciens,* cinco especies de fitoplancton *Chlorarachnionreptans, Cylindrothecacloisterium, Exanthemachrysisgayraliae, Naviculajeffreyi, Chlorarachnionglobosum* y dos macro algas, *Undariapinnatifida y Suringar*, para evaluar la eficacia antifouling. Los extractos fueron aplicados a cupones de acero e inmersos 1m bajo el mar durante 13 semanas. (Chambers et al., 2011).

El desarrollo de alternativas para recubrimientos antifouling con nuevos productos naturales como inhibidores, como factor clave para evitar el daño al ambiente y a especies marinas, Bellotti y colaboradores propusieron el tara (*Caesalpiniaspinosa)* tannin como una posible solución. Se obtuvieron derivados de esta especie a diferentes temperaturas y se caracterizaron para ser empleados como compuesto bioactivo en recubrimientos antifouling, los derivados “tannate” fueron preparados con 150 g de tara tannin en 3 L de agua destilada y 750 mL de nitrato de zinc 1 M a diferentes temperaturas para obtener TZn20 y TZn60 (a 20 ºC y 60 ºC respectivamente). Dos recubrimientos fueron preparados con cada derivado. WW colofonia fue la resina usada para formular el recubrimiento. Los recubrimientos fueron

aplicados a paneles de acrílico los cuales se colocaron a 60 cm de profundidad en el mar. Los paneles fueron evaluados mensualmente conforme la norma ASTM D6990. (Bellotti et al., 2012a y 2012b).

Faÿ y colaboradores combinaron 3 moléculas que en acción conjunta adquiriera una actividad antifouling teniendo en cuenta la repulsión química y repulsión física del fouling. Los compuestos fueron escogidos de acuerdo sus propiedades específicas, la clorhexidina: antiséptico de acción bactericida y fungicida, peróxido de zinc (ZnO_2): es un precursor inorgánico que reaccionan conagua de mar para crear peróxido de hidrógeno (H_2O_2), Tween 85: es un tensoactivo que crea perturbaciones entre los organismos colonizadores y la superficie. Se formuló dos pinturas una con 40% de xileno como solvente, 10.3 % poli metilmetacrilato-co-butilmetacrilato, 6% de colofonia (resina), 3.7% de óxido de zinc, 6% de tween 85, 2.5% de clorhexidina, 6% de peróxido de zinc y 25.5% de óxido de titanio y la otra con iguales porcentajes pero con 12% de óxido de titanio. Se aplicaron a paneles los cuales fueron inmersos a 50 cm de profundidad durante 5 meses y la capacidad antifouling fue evaluada mediante la norma ASTM D3623. (Faÿ et al., 2013).

5. METODOLOGIA

5.1.TIPO DE INVESTIGACIÓN.

El tipo de investigación que se llevó a cabo es mixta ya que para este caso se tuvo en cuenta la naturaleza investigativa experimental y documental; Se recolectaron y analizaron datos de manera cualitativa y cuantitativa tratando de integrar ambos métodos, cuya finalidad fue tratar de realizar inferencias de un producto de toda la información que se recolectó para tener mayor información de la evaluación de la capacidad Antifouling del árbol de Neem (*Azadirachta indica*) y el Ají (*Capsicum annuum*) sobre fibra de vidrio en medio marino, se ejecutó mediante una de las placas con el fin de seleccionar la formulación con mayor eficiencia Antifouling.

Para evaluar la capacidad Antifouling de los recubrimientos formulados, se realizaron pruebas de inmersión en medio marino, se determinó el porcentaje de área cubierta de cada una de las placas con el fin de seleccionar la formulación con mayor eficiencia Antifouling.

5.2.RECOLECCIÓN DE DATOS

Las fuentes de información primaria para el presente proyecto son los datos de superficie cubierta por fouling en las placas sumergidas para las diferentes formulaciones de los recubrimientos preparados. Las obtenciones de los aditivos a partir de las hojas de Neem y Ají, así como la formulación de los recubrimientos se realizaron en los laboratorios de Ingeniería Civil en la Universidad de Cartagena. Las pruebas en campo se realizaron en los muelles ubicados en las instalaciones de la planta Texaco en Mamonal Km 9, Cartagena Bolívar.

Artículos científicos, tesis y patentes de las bases de datos Science Direct, Google Académico, fueron las fuentes de información secundarias; un análisis y revisión bibliográfica permitió establecer la metodología que se utilizó para la obtención de los aditivos Antifouling, la formulación de los recubrimientos y el análisis de los resultados en las placas fibra de vidrio, así como para la determinación de la capacidad Antifouling de los recubrimientos.

5.3.MUESTRA

Las hojas del árbol de Neem (*Azadirachta indica*) así como el Ají (*Capsicum annuum*), requeridos para la obtención de los aditivos Antifouling, provienen de la región de los Montes de María del departamento de Bolívar; se seleccionaron aquellas hojas y Ajíes que estuvieron en el mejor estado posible, sin ningún signo de deterioro, decoloración. Las hojas y Ajíes fueron sometidos a un proceso de secado en horno. Se utilizaron láminas de fibra de vidrio de 15 x 15 x 0.3 cm.

5.4.VARIABLES

Es importante y esencial, conocer las variables dependientes, independientes e intervinientes que participaron en el desarrollo de la investigación; en las siguientes tablas se describen cada una de ellas.

Tabla 1. ***Variable Dependiente.***

VARIABLE DEPENDIENTE	DEFINCIÓN	UNIDAD
CAPACIDAD ANTIFOULING	Propiedad que tienen ciertos recubrimientos de no permitir la adherencia sobre su superficie de organismos y microorganismos marinos.	% De Área Cubierta

Tabla 2. ***Variables Independientes.***

VARIABLE INDEPENDIENTE	DEFINCION	UNIDAD
Ubicación de las placas	Lugar en el cual se llevarán a cabo la inmersión de las muestras	
Tipo de sustancias (Plantas)	Las hojas del árbol de Neem (*Azadirachta indica*) así como el Ají (*Capsicum annuum*)	
Concentración de aditivo	Cantidad de aditivo adicionado a los recubrimientos formulados por unidad de masa	
Cantidad de capas	Capas de resinas que serán incluidas en la fibra de vidrio.	Geal Coat, Resina

Tabla 3. ***Variables Intervinientes***

VARIABLE INTERVINIENTE	DEFINICIÓN	UNIDAD
Tiempo	Tiempo de duración de las pruebas.	Meses

5.5.DISEÑO EXPERIMENTAL.

Diseño factorial, teniendo 4 factores y dos niveles en cada uno para un total de 2^4=16 experimentos; como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 4. ***Diseño Experimental***

FACTOR	NOMBRE DEL FACTOR	NIVELES	SIMBOLOGIA
A	Ubicación de las placas	zona 1	+
		zona 2	-
B	Tipos de Sustancias (Plantas)	Ají	+
		Neem	-
C	Concentración del aditivo	10 g	+
		30 g	-
D	Cantidad de capas	Geal Coat	+
		Geal Coat - Resina	-

Las concentraciones de los aditivos Antifouling que se fijaron, se decidieron con base a la revisión bibliográfica de los artículos relacionados con el tema; de igual manera los recubrimientos se seleccionaron teniendo en cuenta su amplio uso en la industria marina.

La capacidad Antifouling de los recubrimientos es la variable respuesta medida de acuerdo al porcentaje de superficie cubierta de las placas (Norma ASTM D6990).

Tabla 5. ***Experimentos A Realizar***

Corrida experimental	Factores				Variable De Respuesta Capacidad Antifouling
	A	B	C	D	
1	+	+	+	+	
2	+	+	+	-	
3	+	+	-	+	
4	+	+	-	-	
5	+	-	+	+	
6	+	-	+	-	
7	+	-	-	+	
8	+	-	-	-	
9	-	+	+	+	
10	-	+	+	-	
11	-	+	-	+	
12	-	+	-	-	
13	-	-	+	+	
14	-	-	+	-	
15	-	-	-	+	
16	-	-	-	-	

Tabla 6. ***Materiales y Equipos***

INSTRUMENTO	MARCA	USO	IMAGEN
Molino	Corona	Proceso de trituración y molienda de las hojas del árbol de Neem (*Azadirachta indica*) así como el Ají (*Capsicum annuum*)	
Horno	Escoisotherm (ISOCIDE)	Proceso de secado de las hojas del árbol *de Neem (Azadirachta indica*) así como el Ají (*Capsicum annuum*)	
Balanza Electrónica	KERN	Medición de la masa de los extractos sólidos para las formulaciones	
Tamiz	Edibon orto alresaMod. Vibro	Selección de tamaño de las partículas óptimo para las formulaciones	
Hojas del árbol de Neem (*Azadirachta indica*)		Biomasa para la obtención de los aditivos Antifouling	

Ají (*Capsicum annuum*)		Biomasa para la obtención de los aditivos Antifouling	
Laminas en Fibra de vidrio		Láminas de fibra de vidrio de 15 x 10 x 0,3 cm	
Montaje Final		Dar soporte a las placas para mantenerlas en las mismas condiciones	

5.6.PRUEBAS PRELIMINARES

Mediante pruebas preliminares se determinaron factores importantes como el tamaño de partícula del aditivo, la concentración del aditivo y la superficie de contacto de la placa. Se estableció que el tamaño de partícula recomendable para el extracto sólido en esta experimentación fue de 0,150 mm ya que las partículas de mayor tamaño generaban grumos en esta formulación final los cuales causaban desprendimientos del recubrimiento aplicado a las placas de fibra de vidrio. Por otra parte se realizaron pruebas a diferentes concentraciones de aditivos (5, 10, 20 y 50 gramos) encontrando que las concentraciones ideales para el desarrollo de nuestro trabajo eran entre el 5 y 30 gramos del extracto en relación al peso de la placa.

5.7.PROCEDIMIENTO

Los experimentos se llevan a cabo a temperatura ambiente y a la intemperie sumergiendo las láminas de muestras, a las cuales se les aplicaron los recubrimientos, en un ambiente marino; durante el tiempo que las placas permanezcan en el campo, se hace un muestreo semanal del porcentaje de área cubierta el cual se compara con la norma ASTM D6990.

5.7.1. Obtención de los aditivos Antifouling.

Los aditivos Antifouling se obtuvieron en presentaciones sólidas. La presentación sólida se preparó a partir de 200 gramos de hojas pulverizadas de Neem y 200 gramos pulverizados de Ají previamente secados, las cuales fueron sometidas a un proceso de tamizado para seleccionar los sólidos de tamaño utilizando una luz de malla de 0,150 mm.

5.7.2. Formulación de los recubrimientos

Las formulaciones se hicieron mezclando la resina que se incorporó en la fibra de vidrio con los aditivos en presentaciones sólida (10g al 20g) y en el Geal Coat (5g al 10g) acordes con el diseño experimental, para un total de 16 formulaciones. 2 láminas de fibra de vidrio sin ninguna tipo de aditivo Antifouling fueron utilizadas como muestra inalterada para la comparación.

Tabla 7. ***Formulación de los Recubrimientos***

CAPAS	GRAMOS				
Geal Coat	10	10	5	5	AJÍ Zona 1
Resina	0	20	0	10	
Geal Coat	10	10	5	5	NEEM Zona 1
Resina	0	20	0	10	
Geal Coat	10	10	5	5	AJÍ Zona 2
Resina	0	20	0	10	
Geal Coat	10	10	5	5	NEEM Zona 2
Resina	0	20	0	10	

5.7.3. Determinación de la capacidad Antifouling

La capacidad Antifouling se determina mediante inspección visual de las láminas semanalmente y su comparación con la norma ASTM D6990-5. Los resultados obtenidos se sometieron a un análisis de varianza que muestre a través del diagrama de Pareto que factores tienen mayor influencia sobre la variable respuesta.

Esta norma establece una práctica para la evaluación del grado de asentamiento y bioincrustaciones sobre el rendimiento físico de los sistemas de recubrimiento que se aplican en las placas que luego se someten a condiciones de inmersión en un entorno marino.

Esta práctica y metodología de exposición están diseñadas como herramientas para la evaluación relativa de rendimiento del revestimiento. No puede haber una gran variabilidad entre y dentro de los sitios de exposición respecto a la calidad del agua y de la población o especie de organismos incrustantes, ya que el rendimiento del recubrimiento puede variar con estas y otras propiedades. Se utilizó una estructura diseñada para darle soporte a las placas y mantener constantes las condiciones a las cuales estaban sometidas, garantizando que siempre se mantendría la misma posición y la misma orientación.

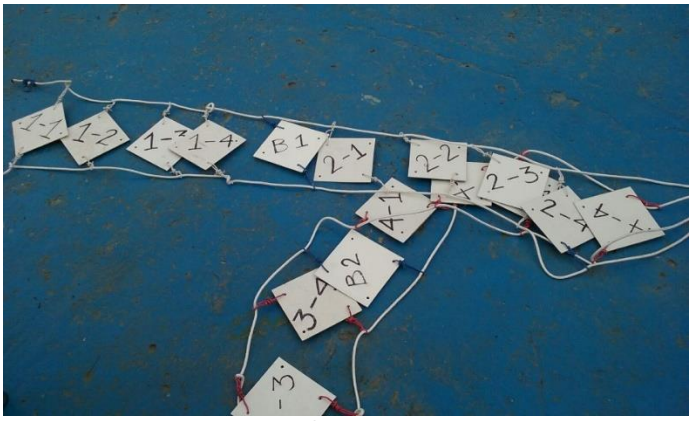


Figura 5. ***Estructura final del soporte de las placas***

Los sistemas de recubrimiento se evalúan en términos de ensuciamiento es decir, la capacidad Antifouling corresponde al porcentaje de área libre de incrustaciones. A continuación se explica paso a paso el procedimiento para determinar la capacidad Antifouling:

1. Las placas fueron sumergidas al mismo tiempo y evaluadas semanalmente con registro fotográfico.

2. Las placas son enjuagadas semanalmente para eliminar el fouling que no estaba adherido a la superficie.

3. Las placas duraban máximo 20 minutos fuera del sitio de inmersión.

4. Se evaluó la capacidad Antifouling de cada una de las formulaciones en cada visita,

5. La capacidad Antifouling era medida en porcentaje, por lo que se analizó cuantas cuadriculas estaban libres de fouling y su relación con respecto a la totalidad de cuadriculas corresponde a el porcentaje de capacidad Antifouling

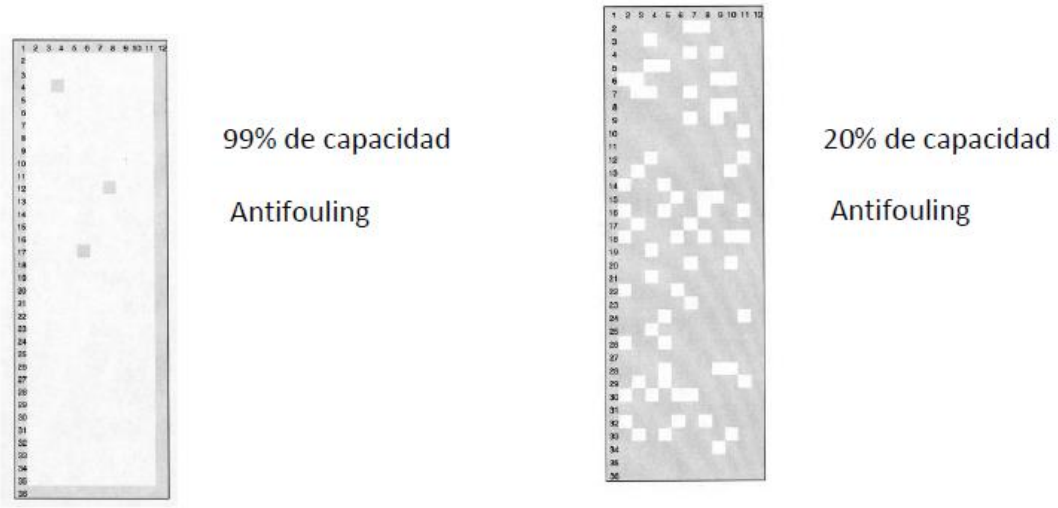


Figura 6. ***Esquema de medición de la capacidad Antifouling.***

La capacidad Antifouling también se determinó para un recubrimiento comercial Antifouling en base de cobre, así como para los recubrimientos de láminas sin ningún tipo de aditivo, contrastando estos resultados con los obtenidos en las 16 formulaciones realizadas con el fin de obtener criterios de comparación que permitan evaluar la eficiencia de las 16 formulaciones.

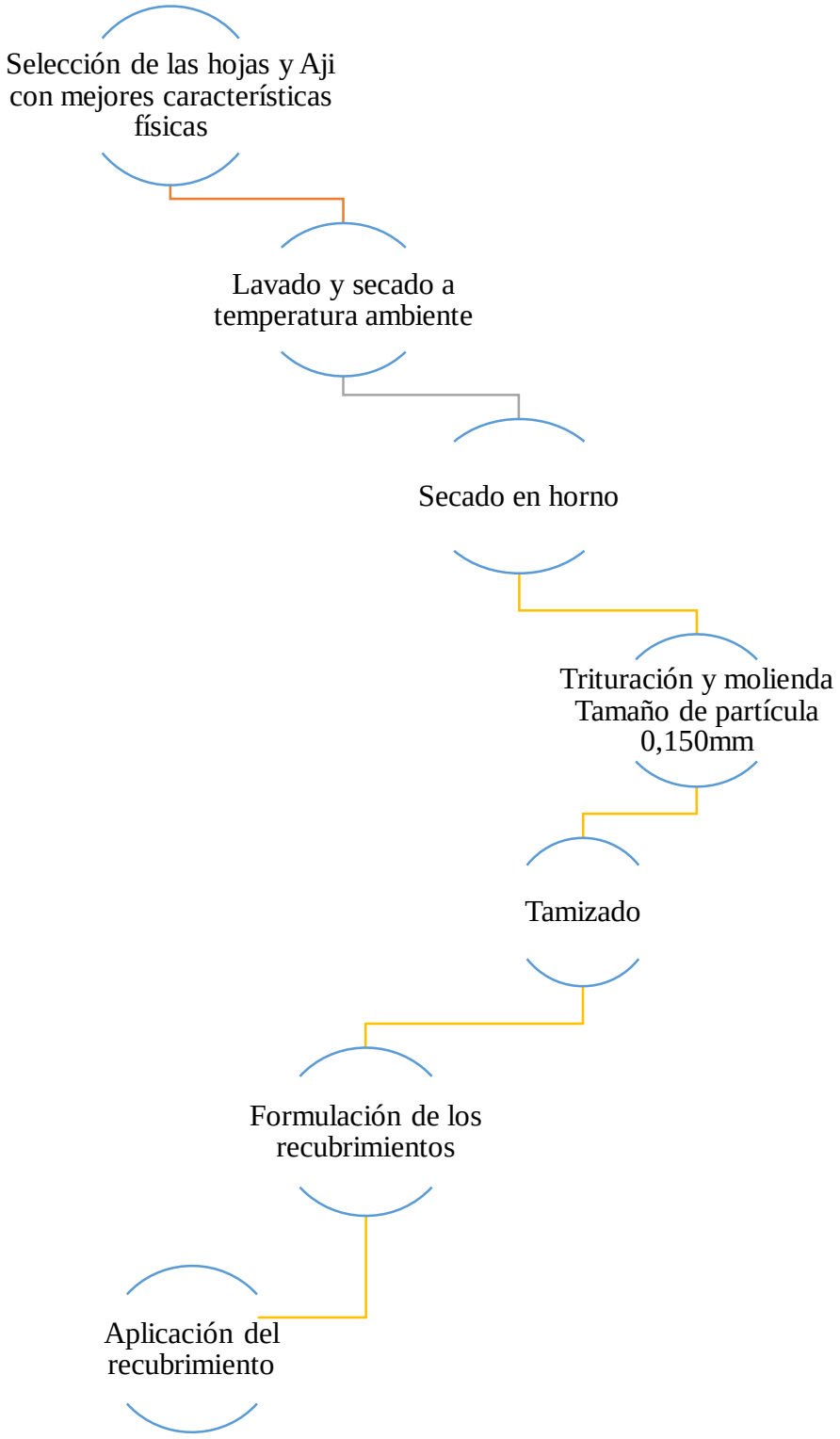


Figura 7. ***Esquema del proceso***

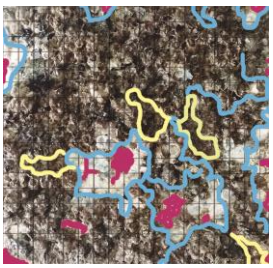
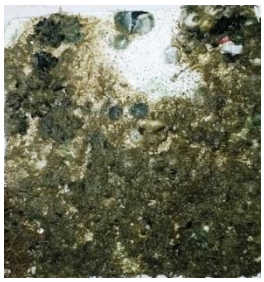
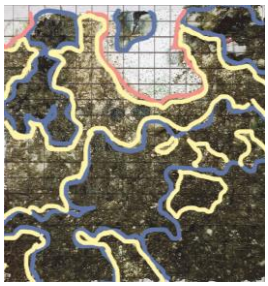
6. RESULTADOS

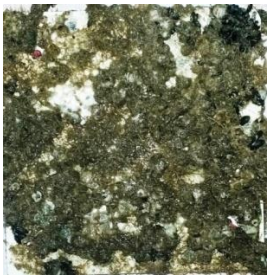
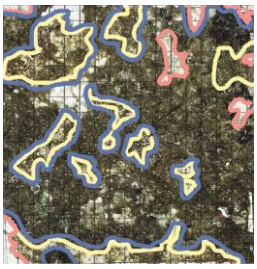
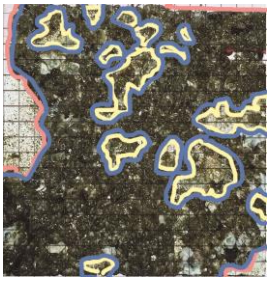
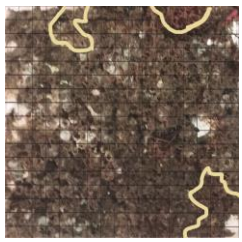
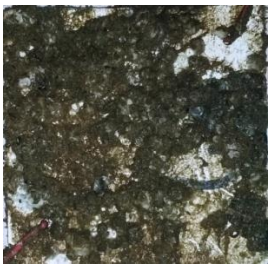
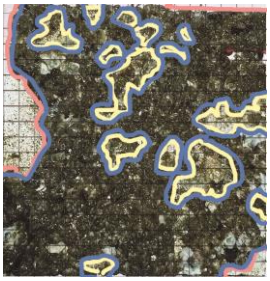
6.1.DATOS.

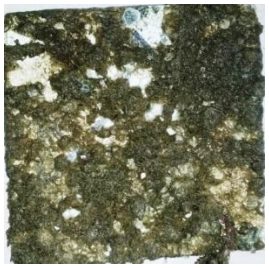
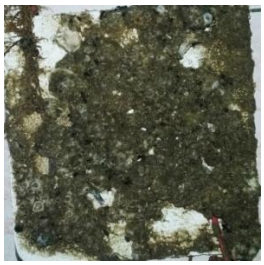
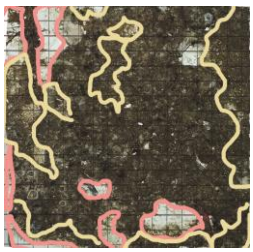
Las placas tienen un área de contacto con el medio de $225cm^2$ porque sus dimensiones son de 15cm X 15cm. Para efecto de calcular la capacidad antifouling de cada placa, se dividió la placa en 225 cuadros y se contabilizó de manera más fácil el área cubierta por microorganismos y el área libre.

Según la definición de Biofouling también considera la vegetación como Biofouling. En las placas se observaron organismos adheridos, tales como algas, mejillones, y percebes. Para efectos de identificar el Biofouling en las placas, se resaltó en amarillo la vegetación, en rojo los espacios libres y en azul los mejillones y los percebes.

Tabla 8. ***Registro Fotográfico.***

REGISTRO FOTOGRAFICO PARA EL ANALISIS DE LAS CAPACIDADES ANTIFOULING OCTAVA SEMANA		
|3.1. (Geal Coat 10 - Resina 0g) AJÍ		
3.2. (Geal Coat 10g - Resina 20g). AJÍ		

3.3. (Geal Coat 5g-Resina 0g). AJÍ		
3.4. (Geal Coat 5g - Resina 10g). AJÍ		
4.1. (Geal Coat 10g - Resina 0g). NEEM		
4.2. (Geal Coat 10g - Resina 20g). NEEM		

4.3. (Geal Coat 5g - Resina 0g). NEEM		
4.4. (Geal Coat 5g - Resina 10g). NEEM		
B2. Muestra en blanco.		

Para hallar los porcentajes se utilizó esta operación matemática

$$\frac{Area\ Libre}{225\ cm^2} \text{x } 100 = \%\ \text{capacidad Antifouling}$$

Tabla 9. ***Análisis De Las Capacidades Antifouling***

Aditivo	Número de la Placa	Capacidad. Antifouling (%)	Vegetación. Biofouling (%)	Percebes y Mejillones.Biofouling (%)
Ají	3. 1	4,5	4,9	90,6
Ají	3. 2	9,8	33,4	56,8
Ají	3. 3	2,7	27,7	69,6
Ají	3. 4	7,6	16,8	75,6
Neem	4. 1	3,4	9,8	86,8
Neem	4. 2	9,4	29,7	60,9
Neem	4. 3	2,3	24,3	73,4
Neem	4. 4	8,7	27,4	63,9
Sin Aditivos	BLANCA	0,6	24,8	74,6

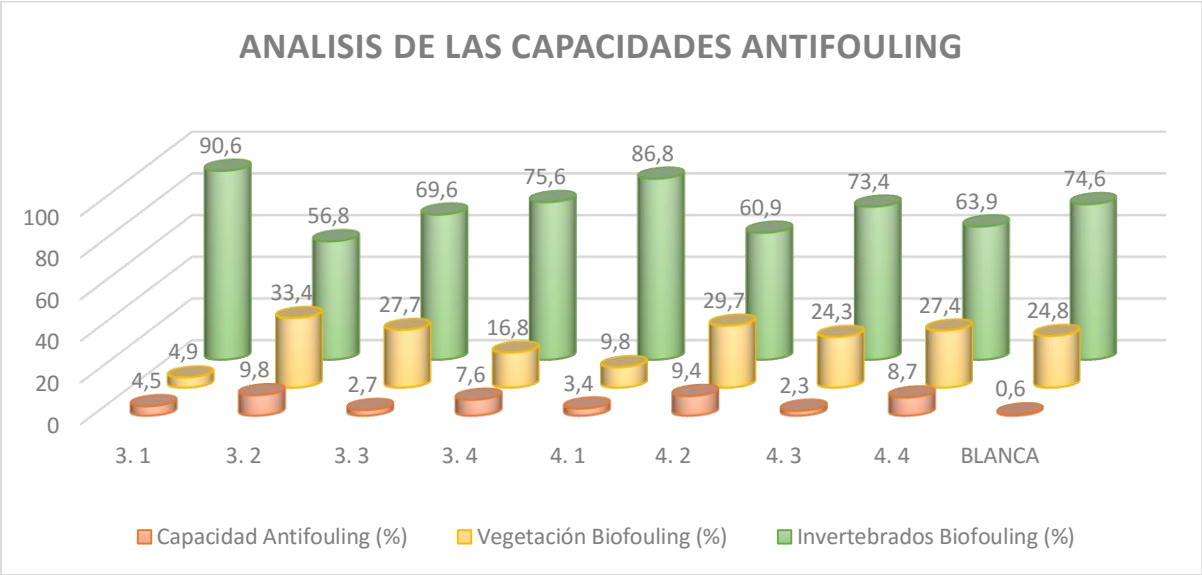


Figura 8. ***Análisis de las capacidades Antifouling***

Los datos obtenidos mediante la inspección visual y su posterior comparación con la norma ASTM D6990-05, mostraron la capacidad Antifouling de cada una de las muestras recubiertas con las diferentes formulaciones elaboradas. Además se midió la capacidad Antifouling de las placas con respecto a la muestra sin ningún tipo de aditivo.

Se graficaron los resultados de la capacidad Antifouling obtenidos en la última semana para obtener una comparación más significativa sobre los factores y así realizar un mejor análisis.

Analizando la gráfica se determina que los aditivos tienen una influencia en la capacidad Antifouling en donde los resultados de las placas 3.2 y 4.2 que tienen las mismas proporciones de mezcla, tienen un valor más representativo que el de las demás.

6.2.COMPARACIÓN DE RECUBRIMIENTOS FORMULADOS - RECUBRIMIENTOS DE CONTROL.

Mediante una comparación entre los datos obtenidos en los recubrimientos formulados y la placa sin ningún tipo de aditivo en las semana 8 se puede deducir que la incorporación de extracto de Ají *(Capsicum annuum)* y Neem *(Azadirachta Indica)* en las placas de fibra de vidrio, les concede propiedades Antifouling, ya que aumenta la superficie libre de microorganismos en las placas, lo cual se evidencia al observar que la mayoría de las formulaciones con el aditivo presentan mayor capacidad Antifouling que la que no contienen ningún aditivo como las formulaciones, en la figura 8.,donde se observan resultados de capacidad Antifouling de 4.5%, 9.8%, 2.7%, 7.6% para las formulaciones de Ají (*Capsicum annuum*) y 3.4%, 9.4%, 2.3% y 8.7% para las formulaciones de Neem (*Azadirachta Indica*) respectivamente, contrastando estos resultados con los obtenidos en la muestra sin ningún tipo de aditivo que solo posee el 0.6% de capacidad Antifouling.

Para obtener la mejor formulación en la concentración de los aditivos, graficamos la concentración del aditivo en el Geal Coat y la resina, de este modo por medio de una línea de tendencia lineal evaluaremos que tan viable es aumentar la concentración de estos aditivos, solo si se usan métodos más especializados para la elaboración de las placas, puesto que por limitaciones de equipos especializados para la extracción de los aditivos y mano de

obra calificada para la elaboración de la fibra de vidrio, pudiere ser que afectara en la homogeneidad de las mezclas y su capacidad Antifouling.

Tabla 10. ***Concentración del aditivo en el Geal Coat***

Número de la Placa	Capacidad Antifouling (%)	Ají Geal Coat (gramos)	Ají Resina (gramos)	Neem Geal Coat (gramos)	Neem Resina (gramos)
3. 3	2,7	5	0	0	0
3. 4	7,6	5	10	0	0
3. 1	4,5	10	0	0	0
3. 2	9,8	10	20	0	0
4. 3	2,3	0	0	5	0
4. 4	8,7	0	0	5	10
4. 1	3,4	0	0	10	0
4. 2	9,4	0	0	10	20

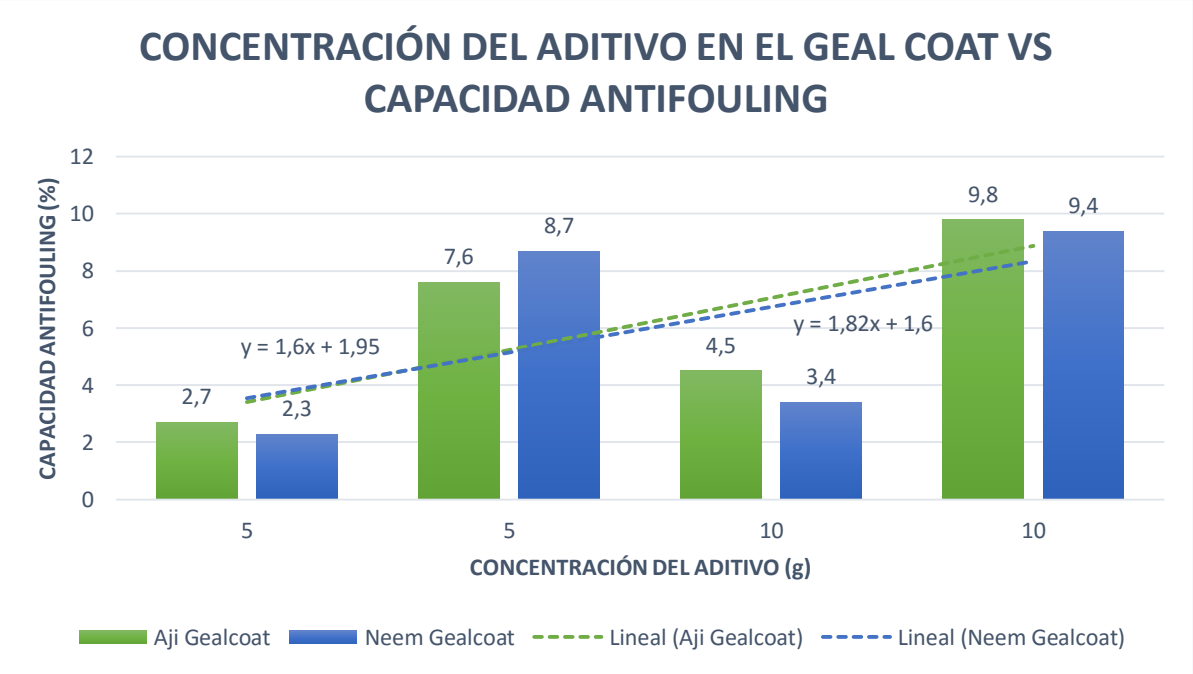


Figura 9. Concentración del aditivo en el Geal Coat vs capacidad Antifouling.

Para valores de 5 g en el Geal Coat tenemos valores de la capacidad Antifouling afectados por la adición de los aditivos en la resina, ya que en las formulaciones que tenían 5 g en el Geal Coat y 0 g en la resina se tienen porcentajes de resistencia de aproximadamente 2%,sin embargo en las muestras que contenían una concentración de 5 g en el Geal Coat y 10 g en

la resina la capacidad aumentó considerablemente en un 6% respecto a las que contienen 5g para obtener una capacidad de aproximadamente el 8%, lo que indica que al aumentar la cantidad de ambos extractos en la elaboración de las placas mejora la capacidad de inhibir los microorganismos causantes del Biofouling. Análogamente estos cambios se tienen en las concentraciones de 10 g en el Geal Coat y 0 g en la resina, contrastada con las que tienen10 g en el Geal Coat y 20 g en la resina.

Teniendo en cuenta lo anteriormente planteado se utiliza la línea de tendencia lineal en donde:

Y = Concentración del aditivo en el Geal Coat en gramos
X= Capacidad Antifouling en porcentaje

Para alcanzar el 30% de capacidad Antifouling de los recubrimientos comerciales a las 8 semanas teniendo en cuanta la línea de tendencia desde la figura 9., tenemos que:

$$30\% \text{ Capacidad Antifouling} = \frac{56g}{1.82} - 1.6 \ \ (para\ Aji\ en\ el\ Gealcoat)$$

$$30\% \text{ Capacidad Antifouling} = \frac{50}{1.6} - 1.95\ (para\ Neem\ en\ \ el\ Gealcoat)$$

Tabla 11.*Concentración del aditivo en la resina.*

Número de la Placa	Capacidad Antifouling (%)	Ají Geal Coat (gramos)	Ají Resina (gramos)	Neem Geal Coat (gramos)	Neem Resina (gramos)
3. 3	2,7	5	0	0	0
3. 1	4,5	10	0	0	0
3. 4	7,6	5	10	0	0
3. 2	9,8	10	20	0	0
4. 3	2,3	0	0	5	0
4. 1	3,4	0	0	10	0
4. 4	8,7	0	0	5	10
4. 2	9,4	0	0	10	20

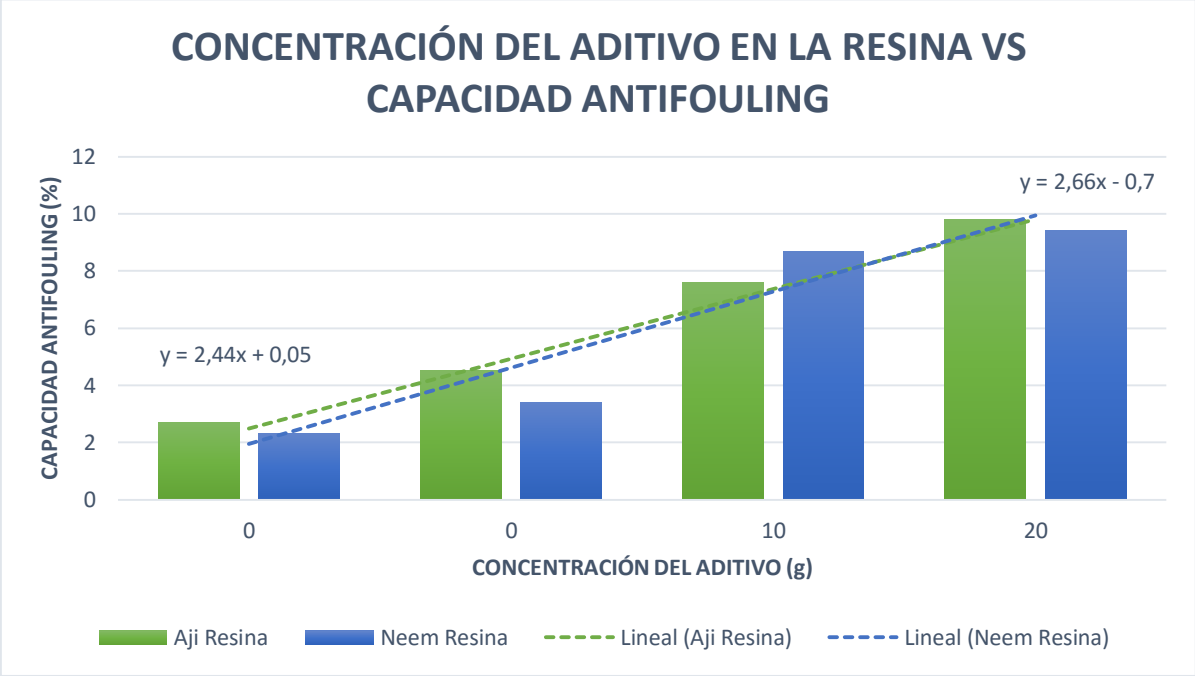


Figura 10. ***Concentración del aditivo en la resina vs capacidad Antifouling.***

Para valores de 0 gramos en la resina obtuvimos valores de capacidad Antifouling en las muestras que pueden ser atribuidas a las concentraciones de los aditivos en la resina y la misma propiedad Antifouling de la fibra de vidrio, sin embargo en las muestras que contenían una concentración de 10 g la capacidad aumento considerablemente, lo que nos indica que al aumentar la cantidad de ambos extractos en la elaboración de las placas mejora la capacidad de inhibir los microorganismos causantes del Biofouling.

Teniendo en cuenta lo anteriormente planteado utilizaremos la línea de tendencia lineal en donde

Y = Concentración del aditivo en la resina en gramos
X= Capacidad Antifouling en porcentaje

Para alcanzar el 30% de capacidad Antifouling de los recubrimientos comerciales a las 8 semanas teniendo en cuanta la línea de tendencia desde la figura 10., tenemos que:

$$30\% \text{ Capacidad Antifouling} = \frac{73g}{2.44} - 0.05 \ (para\ Aji\ en\ la\ resina)$$

$$30\% \text{ Capacidad Antifouling} = \frac{79g}{2.6} + 0.7 \ (para\ Neem\ en\ la\ resina)$$

La tesis de grado "Evaluación De La Capacidad Antifouling De La Planta Gliricidia Sepium Como Aditivo En Recubrimientos Aplicados En Acero Al Carbono En Medio Marino" realizada en la universidad de Cartagena por el programa de ingeniería química bajo la dirección del Ingeniero Químico Pedro Javier Meza, en donde adicionaron un extracto solido de la planta Gliricidia Sepium en proporciones de 20% y 30% con relación a la cantidad de pintura poliamídica y poliuretánica que se empleó en las muestras de acero al carbono. En este estudio realizado de ocho semanas se obtuvieron estos resultados: 2% de capacidad Antifouling para la muestra de 20% del extracto en la pintura poliamídica y 6% de capacidad Antifouling para la muestra de 20% del extracto en la pintura poliuretánica. Análogamente para las proporciones de 30% del extracto en estas pinturas se obtuvieron resultados de 0% y 8%.

Con lo anteriormente planteado y la experiencia obtenida en el campo se propone que la formulación teórica para aumentar las capacidades Antifouling de las placas sean mezclas de 20 gramos en el Geal Coat puesto que en mayores concentraciones podría afectar las propiedades físicas y químicas de la película del Geal Coat y su secado no sería óptimo y para la cantidad de aditivo aplicado en la mezcla de la resina sería de 40 gramos. Esto solo si se usan métodos más especializados para la elaboración del material y la obtención de los extractos naturales si se desea realizar por métodos artesanales, los aportes de los aditivos ecológicos en el Geal Coat no deben ser mayores a 15 g en la solución del etileno para la lámina porque resultaría una mezcla espesa en especial en los extractos de ají, que tienden a absorber el etileno y formarían grumos indeseables en la pasta; en la mezcla de la resina se podría aumentar la concentración hasta en un 100% más de los extractos, con la condición de que se agregue al menos una lámina más de fibra de vidrio; en estas laminas que fueron ensayadas se adicionaron solo 2 láminas de fibra.

De esta forma se puede concluir que la adición de los extractos de Ají y Neem a los recubrimientos le confiere mejor capacidad Antifouling lo cual coincide con la literatura revisada y permite presentarlo como una solución prometedora para esta problemática que afecta a todas las estructuras inmersas en especial a todos los muelles que sufren con el paso del tiempo del este cáncer que es el Biofouling.

7. CONCLUSIONES

Las pruebas preliminares, permitieron encontrar parámetros adecuados para la realización del proyecto, se determinaron factores importantes como: el tamaño de partícula, la concentración y la superficie de contacto de las placas, lo que permitió realizar los experimentos de forma rápida y eficaz. Estas pruebas permitieron concluir que el tamaño de partícula recomendable es 0,150 mm para los aditivo ya que este permitía una fácil aplicación, cubriendo la placa de manera uniforme, perfecta adherencia y no se generó desprendimiento ni agrietamiento, así como establecer que las concentraciones para las formulaciones de mezclas eran 5 g y 10 g para el Geal Coat, como para la fibra serian 10 g y 20 g, al comprobar que al aplicarlas en las placas resultaba una superficie uniforme y plana.

Al comparar los resultados obtenidos en muestras sin ningún tipo de aditivo y los recubrimientos formulados, se puede observar que estos últimos presentaron mejor capacidad Antifouling y entre las mismas muestras formuladas, notamos que a mayor concentración de los aditivos ecológicos, mayor es la capacidad Antifouling de ellas evidenciando que la adición de los extractos de las hojas del árbol de Neem y el Ají en los recubrimientos añade propiedades Antifouling. Lo anterior permite plantear las formulaciones elaboradas en nuestro proyecto como una alternativa a los productos Antifouling para la protección de los muelles.

Las pruebas realizadas permitieron demostrar que la mejor formulación obtenida fue aquella con recubrimiento de Ají, con una concentración de 10 g en la capa de Geal Coat y 20 g entre las capas de la fibra de vidrio, correspondiente a las muestra número 3.2 y arrojando una capacidad Antifouling de 9.8%, sin embargo la formulación con Neem de la muestra 4.2 con las mismas concentraciones no estuvo tan alejado de este resultado; la capacidad de inhibición fue del 9.4%. Contrastando los resultados de esta investigación con la tesis "Evaluación De La Capacidad Antifouling De La Planta Gliricidia Sepium Como Aditivo En Recubrimientos Aplicados En Acero Al Carbono En Medio Marino" concluimos que aun siendo estudios diferentes, nuestra investigación arrojo mejores resultados, ya que su tiempo de estudio fue de seis semanas y en nuestro es de ocho, aun así la capacidad Antifouling de las placas de nuestra investigación tienen mayor capacidad Antifouling.

Los extractos obtenidos de la hoja del árbol de Neem y el Ají debido a su composición fitoquímica son efectivos para minimizar el crecimiento del fouling, asociado principalmente a la presencia de taninos al cual se le atribuyen la capacidad de inhibición concordando esto con investigaciones previas realizadas (Evaluación De La Capacidad Antifouling De La Planta Gliricidia Sepium Como Aditivo En Recubrimientos Aplicados En Acero Al Carbono En Medio Marino) , a diferencia de los componentes nocivos para el medio ambiente presentes en los recubrimientos Antifouling utilizados en la actualidad.

Las formulaciones a las que se le adicionaron los extractos no se pudieron comparar con el recubrimiento comercial Antifouling a base de cobre, utilizado mayormente para las embarcaciones, ya que la empresa Chevron quien nos brindó un espacio para realizar nuestros estudios, no permite la utilización de este tipo de contaminantes al medio, sin embargo, consultando en las referencias bibliográficas se encontró que estos productos pueden alcanzar hasta un 30% de capacidad Antifouling, lo que hace que los resultados obtenidos sirvan como punto de partida para futuras investigaciones encaminadas al perfeccionamiento de las formulaciones y así aumentar su capacidad Antifouling. Estas formulaciones tienen como ventaja el estar elaboradas a base de productos naturales que disminuirían la contaminación producida por los demás biocidas que contienen cobre (oxido de cobre, piritiona de cobre) o tributilestaño (TBT), siendo este un producto amigable con el medio ambiente, que no causa problemas de salud en los seres humanos y no traería afecciones al ecosistema, demostrando de esta manera la importancia y significancia del presente estudio.

8. RECOMENDACIONES

Para las futuras investigaciones se invita a incorporar un proceso más adecuado para la obtención de aditivo sólido, donde el proceso de trituración y molienda sea más eficiente, y se logre mayor cantidad aprovechable de material pulverizado para las formulaciones esto debido a que en los extractos del Ají las semillas representaban mayor trabajo y poca obtención de extractos finos.

Las semillas del Ají y Neem poseen características Antifouling mayores que las del mismo fruto, por lo cual se recomienda realizar formulaciones con porcentajes mayores de estos, para obtener unos resultados más completos.

Realizar una caracterización a las placas durante el tiempo de inmersión con el fin de identificar los distintos tipos de microorganismos marinos que conforman el fouling presente en los recubrimientos para conocer su susceptibilidad a los aditivos ecológicos incorporados. Tener en cuente el tamaño de los micro organismos ya que en varios casos estos llegan a un tamaño que representan áreas considerables de la superficie de la placa.

Es apropiado realizar estudios más profundos con la mejor formulación en condiciones extremas, como salinidad, amplitud y velocidad de las mareas, temperatura, accesibilidad a nutrientes, pH, exposición a luz solar y la radiación ultravioleta (RUV) para determinar la durabilidad y la vida útil que esta tiene.

La época de recolección de la biomasa es muy importante en la selección de las hojas óptimas, debido a que en verano presentan una tonalidad amarillenta, con ausencia de vitalidad, resecas por las pocas precipitaciones o agrietamiento, pudiendo deteriorar o desmejorar las propiedades de los compuestos anticorrosivos, además el follaje de los arboles es menor así que la cantidad de biomasa apta sería mucho menor.

Se considera fundamental para futuros trabajos la utilización de software especializado en el análisis de imágenes para determinar la capacidad Antifouling y así evitar la evaluación subjetiva.

9. BIBLIOGRAFÍA

Abdel-Gaber, A., Abd-El Nabey, B., Khamis, E., Abdelattef, O., Aglan, H., & Ludwick, A. (2010). Influence of natural inhibitor, pigment and extender on corrosion of polymer. *Progress in Organic Coatings*, 8.

Bellotti, N., del Amo, B., & Romagnoli, R. (2012). Caesalpinia Spinosa Tannin Derivatives for Antifouling Formulations. *Procedia Materials Science*, 259–265.

Chambers, L., Hellio, C., Stokes, K., Dennington, S., Goodes, L., Wood, R., & Walsh, F. (2011). Investigation of Chondrus crispus as a potential source of new antifouling agents. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 8.

Chambers, L., Stokes, K., Walsh, F., & Wood a, R. (2006). Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface & Coatings Technology 201*, 3642–3652.

Dafforn, K., Lewis, J., & Johnston, E. (2011). Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation. *Marine Pollution Bulletin*, 13.

Darrigran , G., Damborenea, C., & Caprari, J. (2006). Pinturas Antiincrustante. En J. J. Caprari, *Bio-invasiòn del mejillòn dorado en el continente americano* (pág. 180). Buenos Aires - Argentina: Editorial de la Universidad Nacional de La Plata.

Diego , M., & Dam-Johansen, K. (2003). Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*, 30.

Faÿ, F., Carteau, D., Linossier, I., Delbury, M., & Vallée-Réhel, K. (2013). Joint-action of antifouling substances in copper-free paints. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 569–577.

Fonnegra G, R., & Jimenez R, S. L. (2007). Plantas medicinales aprobadas en Colombia. En R. Fonnegra G, & S. L. Jimenez R, *Plantas medicinales aprobadas en Colombia* (págs. 27-30). Medellin: Editorial Universidad De Antioquia.

Guedes Soares, C., Garbatov, Y., Zayed, A., & Wang, G. (2009). Influence of environmental factors on corrosion of ship structures in marine. *Corrosion Science*, 13.

Gutierrez Pulido, H., & De La Vara Salazar, R. (2004). Analisis y Diseño de Experimentos. En H. Gutierrez Pulido, *Analisis y Diseño de Experimentos* (pág. 564). Mexico: Editorial McGrawHill.

Hellio, C., De La Broise, D., Duffosé, L., Le Gal, Y., & Bourgougnon, N. (2001). Inhibition of marine bacteria by extracs of macroalgae potential use for environmentally friendly antifouling paints. *Marine Environmental Research*, 17.

Iyapparaj, P., Revathi, P., Ramasubburayan, R., Prakash, S., Anantharaman, P., Immanuel, G., & Palavesam, A. (2013). Antifouling activity of the methanolic extract of Syringodium isoetifolium, and its toxicity relative to tributyltin on the ovarian development of brown mussel Perna indica. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 231–238.

Kiil, S., Weinell, C., Yebra, D., & Dam-Johansen, K. (2007). Marine biofouling protection: design of controlled release antifouling paints. *Computer Aided Chemical Engineering*.

Ma, C., Yang, H., Zhou, X., Wu, B., & Zhang, G. (2012). Polymeric material for anti-biofouling. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 5.

Melander, C., Moeller, P., Ballard, T., Richards, J., Huigens III, R., & Cavanagh, J. (2009). Evaluation of dihydrooroidin as an antifouling additive in marine paint. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 529–532.

Melwita, E., & Ju, Y.-H. (2010). Separation of azadirachtin and other limonoids from crude neem oil via solvent. *Separation and Purification Technology*, 219-224.

Moraga Alcaíno, N. A. (2012). *Preparación In-Situ De Materiales Compuestos De Polipropileno Con Partículas De Cobre Y Estudio De Su Lixiviación Y Propiedades Antifouling.* Chile.

Mossini, S. A., & Kemmelmeier, C. (2004). A árvore Nim (Azadirachta indica A. Juss):. *Acta Farm. Bonaerense*, 139-148.

Pérez, M., Blustein, G., García, M., Del Amo, B., & Stupak, M. (2006). Cupric tannate: A low copper content antifouling pigment. *Progress in Organic Coatings*, 311–315.

Puentes, C., Carreño, K., Santos Acevedo, M., Gómez León, J., García, M., Pérez, M., . . . Blustein, G. (2013). Anti-fouling Paints Based on Extracts of Marine. *International Biodeterioration& Biodegradation*, 97-104.

Seoanez, M. (2000). *Manual de contaminación marina y restauración del litoral.* editorial Mundi-Prensa Libros.

Silkina, A., Bazes, A., Vouvé, F., Le Tilly, V., Douzenel, P., Mougete, J.-L., & Bourgougnon, N. (2009). Antifouling activity of macroalgal extracts on Fragilaria pinnata (Bacillariophyceae): A comparison with Diuron. *Aquatic Toxicology*, 245–254.

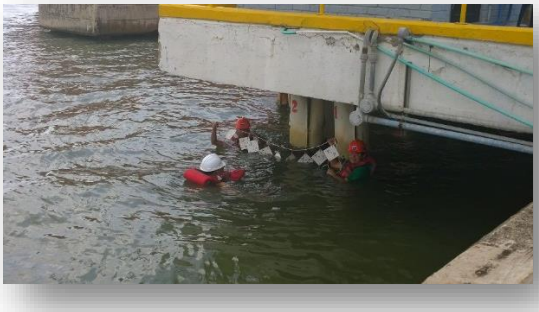
Wang, X.-H., Li, J., Zhang, J.-Y., Sun, Z.-C., Yu, L., Jing, X.-B., . . . Ye, Z.-J. (2000). Polyaniline as marine antifouling and corrosion-prevention agent. *Synthetic Metals*, 1-4.

Xu, Y., He, H., Schulz, S., Liu, X., Fusetani, N., Xiong, H., . . . Qian, P.-Y. (2010). Potent antifouling compounds produced by marine Streptomyces. *Bioresource Technology*, 1331–1336.

Yonehara, Y., Yamashita, H., Kawamura, C., & Itoh, K. (2001). A new antifouling paint based on a zinc acrylate copolymer. *Progress in Organic Coatings*, 150–158.

ANEXOS

ANEXO A. PROCESO DE ELABORACIÓN DE LAS MUESTRAS



ANEXO B. NORMA ASTM D6690-05

Designation: D 6990 – 05

Standard Practice for Evaluating Biofouling Resistance and Physical Performance of Marine Coating Systems[1]

This standard is issued under the fixed designation D 6990; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This practice establishes a practice for evaluating degree of biofouling settlement on and physical performance of marine coating systems when panels coated with such coating systems are subjected to immersion conditions in a marine environment. Guidance for preparation or exposure and handling of test specimens can be found in related ASTM standards as noted below (see Section 2).

1.2 This practice and related exposure methodologies are designed as tools for the relative assessment of coating performance, and in no way are to be used as an absolute indicator of long-term performance under all conditions and in all environments. There can be high variability among and within exposure sites with respect to water quality and population or species of fouling organisms, and coating performance may vary with these and other properties.

1.3 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* A specific hazard statement is given in Section 6.

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:* [2]

Recommended ASTM Methods and Practices for evaluation of antifouling coatings via panel exposure under a variety of exposure conditions:

D 3623 Test Method for Testing Antifouling Panels in Shallow Submergence

D 4938 Test Method for Erosion Testing of Antifouling Paints Using High Velocity Water

D 4939 Test Method for Subjecting Marine Antifouling Coatings to Biofouling and Fluid Shear Forces in Natural Seawater

D 5479 Practice for Testing Biofouling Resistance of Marine Coatings Partially Immersed

D 5618 Test Method for Measurement of Barnacle Adhesion Strength in Shear

G 141 Guide for Addressing Variability in Exposure Testing of Nonmetallic Materials

3. Terminology

3.1 *Definitions of Terms Specific to This Standard:*

3.1.1 *biofilm*, *n*—matrix-enclosed populations of microorganisms adherent to each other or to surfaces, or both, or interfaces.

3.1.2 *biofouling adhesion*, *n*—qualitative or quantitative force required for the successful and complete removal of marine fouling attached to the antifouling coating surface (for example, reference Test Method D 5618 for barnacles).

3.1.3 *corrosion eruptions*, *n*—build up of oxides, exiting through protective paint film.

3.1.4 *damage*, *n*—limited destruction of portions of paint film due to impact with a foreign article.

3.1.5 *digging*, *n*—a term used to describe hard fouling macroorganisms that are growing "into" the coating. That is, where its calcareous shell penetrates/breaks through the coating surface causing physical damage to the coating.

3.1.6 *macroorganism*, *n*—organisms large enough to be seen with the naked eye and thus would be noted when growing on submerged surfaces.

3.1.7 *microorganism*, *n*—organisms too small to be seen with the naked eye, which generally include bacteria, protozoa, fungi and microalgae (sometimes collectively called "slime").

3.1.8 *peeling*, *n*—the phenomenon manifested in paint films where a portion of a film, when pulled, can be removed in strips or relatively large intact pieces, or both.

3.1.9 *silt*, *n*—sedimentary material consisting especially of mineral particles intermediate in size between those of sand and clay.

[1] This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee D01 on Paint and Related Coatings, Materials, and Applications and is the direct responsibility of Subcommittee D01.45 on Marine Coatings.

Current edition approved Jan. 1, 2005. Published February 2005. Originally approved in 2003. Last previous edition approved in 2003 as D 6990 – 03.

[2] For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

3.1.10 *softness, adv*—the phenomenon manifested by paints in transferring some of its pigmentation to a foreign item or substance, upon encountering friction on its surface.

3.1.11 *wearing, n*—gradual loss of the paint film caused by use or exposure to the environment.

4. Summary of Practice

4.1 Test specimens or panels are coated with marine coating systems and exposed to marine immersion conditions for a specified amount of time and under specific sets of conditions as agreed upon by the producer and user. See 2.1 for published ASTM standard methods and practices that provide guidance for exposure of coating systems.

4.2 Coating systems are evaluated in terms of fouling rating (percent of coverage of the coating system by biofouling organisms), and physical deterioration rating (percent area of the coating system affected by physical coating failure(s)). These data are useful in assessing and comparing effectiveness of antifouling coating systems.

5. Significance and Use

5.1 This practice is designed to provide guidance to a panel inspector for quantitative and consistent evaluation of coating performance from test panels coated with marine antifouling coating systems. The practice assesses performance of coating systems based on both antifouling and physical properties.

5.2 The user is cautioned that the results are representative for the specific region and time of year in which the specimens are immersed. It shall be noted that interpretation of results will depend on the geographical location where the test is conducted, whether the coated specimens are exposed either totally or partially immersed, under static or dynamic conditions, and position and orientation.

5.3 Simultaneous testing of a proven standard antifouling coating system (known to minimize fouling accumulation, for example, containing biocide or active agent(s) to prevent fouling settlement/growth) in the specific marine environment shall be included as a reference to assist in interpretation of results. In addition, a negative control (inert surface susceptible to heavy fouling) shall be included on a regular basis. For the exposure to be valid, the surface of the negative control should show heavy fouling relative to the standard system(s).

5.4 Marine coating systems that produce positive results relevant to the standard system(s) show potential for use in protecting underwater marine structures.

5.5 The format can be utilized independent of exposure protocol and coating type, and provides the end user with a consistent practice and format for reporting of performance rating.

6. Safety Precautions

6.1 **Warning**—Certain marine coating systems contain toxic materials (biocides) that may cause skin and eye irritation on contact as well as adverse physiological effects if ingested or inhaled. In the preparation, application, and general handling of panels coated with various types of marine paints, the use of appropriate protective clothing and equipment is required consistent with local, state, federal government regulations and recognized industrial and technical standards.

7. Procedure—Evaluation of Fouling Present on Test Surface

7.1 Controls should be exposed and assessed at the same time as the test materials. More information about the use of control materials in weathering tests can be found in Guide G 141. (See also 5.3.)

7.2 Retrieve test panels and any negative controls and reference coatings from immersion site. Note and record the visual percentage coverage by biofilm or silt, or both, or lack thereof in accordance with the guidelines provided below.

7.3 Prior to inspection, it is recommended that panels be rinsed (see below and 7.3.2 for more information) in order to remove silt (may interfere with observation of attached forms) and unattached forms. Alternatives to rinsing such as either gentle agitation of the panels or not rinsing the panels at all may be done but must be specified in the final reports. Whichever preparation is chosen, it must be documented and performed on all panels equally and at each inspection. If rinsed, the test panel surface is to be wetted using low-pressure water. For example,use household water pressures from garden hose sized-nozzles measuring 9.5 to 13 mm (⅜ to ½ in.) in the form of a gentle shower spray or non-forceful flow to allow for a reliable inspection of what is attached to the coating/panel. Nozzles that cause water to be forcefully applied to the panel shall not be used. **Warning**—Risk in rinsing panels is that subsequent biofouling attachment may be affected. Alternatively, panels may be gently agitated in water to remove loose/unattached bacterial biofilm or silt deposits, or both. **Warning**—Risk in not rinsing panels is that silt or slime, or both, may interfere with assessment of biofouling attachment on complete panel surface.

7.3.1 Test panels shall not be allowed to dry during the entire inspection period. A holding tank is useful for accomplishing this.

7.3.2 Rinse water and holding tank water, shall be taken from the immersion site.

7.3.3 Efforts shall be made to minimize the length of time panels remain removed from the normal immersion site, and to not touch the coated surfaces.

7.4 Populations and types of organisms will vary by test site. Some examples of biofouling microorganisms include barnacles, oysters, mussels, bryozoans (arborescent and encrusting), hydroids, tubeworms, tunicates, sponges, and various types of algae. Each type of fouling organism directly attached to the test surface shall be reported by (*1*) the estimated percentage of the panel area covered by all of the same type of biofouling (for example, colonial forms), (*2*) the frequency (number of individuals for the larger and solitary organisms; for example, barnacles, mussels, oysters, tube worms, and some tunicates), and (*3*) the range of size for the individual organisms (for larger, solitary organisms). See Appendix X1 for guidance on estimating percent cover and Fig. X2.1 for a suggested sample antifouling inspection report form.

7.4.1 Make a note of any fouling organisms found to be growing into the paint film, also referred to as "digging."

7.4.2 Note that percentage cover of algae and arborescent bryozoans shall be based on the area covered by the "hold fast"

and not the area covered by the "strands" or colony. The type of algae (for example, brown, red, green) shall also be recorded if known.

7.4.3 Only attachment of primary biofouling settlement (that is, biofouling attached directly to the coating system) shall be recorded. Notes on secondary fouling (biofouling attached to other fouling organisms) can be made if desired, but shall not factor into the generation of a "fouling rating."

7.4.4 Percent cover by mud tube-building amphipods shall be reported as a footnote in Fig. X2.1, but shall NOT factor into the generation of a "fouling rating."

7.4.5 *Partial Immersion Test Panels Only*—Panels exposed in accordance with Practice D 5479 are partially immersed. The non-immersed area will be subject to splash and may show some fouling attachment, but the area is not included in the determination of a fouling rating. Therefore, the fouling rating is calculated based on the fully immersed surface area, counting the immersed surface area as 100 %.

7.4.6 In addition, antifouling performance of coating systems is often different in the immediate waterline vicinity. Therefore, an estimate of coverage along the first 50 mm (2 in.) of the test panel shall also be made and can then be contrasted with the overall coverage. Fouling occurring in the "above the waterline" area, if any, is not considered when generating a "fouling rating."

7.5 Discount biofouling attachment within 13 mm (½ in.) from all edges of the test panel.

8. Procedure—Evaluation of Physical Deterioration/ Performance of Test Surface

8.1 Prior to the original exposure, inspect all test panels for possible physical deterioration. Record findings. Continue observation of predetermined damage during future inspections. See Fig. X2.2 for a suggested sample physical performance inspection report form.

8.2 Evaluate individual physical performance failure, qualitatively and quantitatively, for each test specimen. Observations of erosion, wearing, blistering, alligatoring, checking, cracking, chipping, peeling, flaking, and damage shall be made. For additional information and guidance for evaluating any of the previous physical deteriorations, refer to Sections 2 and 3. Record the percent surface area affected by each physical parameter.

8.2.1 Observations of physical deterioration shall be performed for each coat visible to the inspector (for example, topcoat, intermediate, primer). The percent surface area affected by each physical parameter shall be estimated based on the visible area of each coat.

8.3 Discount any physical failures within 13 mm (½ in.) from all edges of the test panel.

8.4 Observations of physical deterioration cannot be performed on panel surface areas covered by hard fouling. At the time of inspection do not count this area in the generation of the physical deterioration rating (PDR); see also 11.2. At the end of the panel test period, a final evaluation of physical deterioration rating can be performed after removal of hard fouling in order to determine whether physical deterioration has occurred under areas that had been covered by hard fouling.

9. Procedure—Evaluation of "Softness" of Marine Coating System

9.1 Evaluation of "softness" is intended for marine coating systems (excluding silicone coating systems), and is an indicator of a coating's pigment erosion characteristics. It is measured on a subjective scale of 10 to 0 (see 9.2.1), dependent on the amount of pigment transferred from the coating to a cotton swab.

9.2 After rinsing the test panels (see 7.2), rub a wet cotton swab, exactly 10 strokes in a back and forth motion, over the wet test surface. The cotton swab is held at one of its ends with the thumb and index finger. The cotton swab is positioned at 45° to the coating surface and sufficient pressure is applied so that the cotton swab stem just starts to bend. The strokes shall be made continuously in a back and forth motion, in the same linear pattern, approximately 50 mm (2 in.) in length. Use of proper protective equipment, such as gloves, is recommended.

9.2.1 Softness shall be evaluated on the following subjective scale, where:

10 = no pigment transferred to a cotton swab,
8 = trace amount of pigment transferred to a cotton swab,
6 = slight amount of pigment transferred to a cotton swab,
4 = moderate amount of pigment transferred to a cotton swab,
2 = severe amount of pigment transferred to a cotton swab, and
0 = complete removal of pigment transferred to a cotton swab.

9.3 Softness measurements can be performed anywhere 13 mm (½ in.) or more away from all edges of the test panel. In the case of partially immersed panels, avoid taking measurements in the area affected by partial immersion.

9.4 When a large change in "softness" is observed in any subsequent inspection cycle, the inspector will take a second or even third softness grading at a different location of the test panel to ascertain a true, consistent, or, possibly, averaged value.

9.5 The appropriate layer of paint film (that is, topcoat, intermediate coat, or primer coat) on which softness testing was performed shall be recorded and noted in the report.

10. Interferences

10.1 The presence of "loose" detritus or bacterial slimes, or both, which include microorganism attachment and silt settlement, shall be reported based on the estimated percentage of the panel area covered excluding: (*a*) percentage of panel area covered by macrofouling, and (*b*) percentage of panel area where the antifouling film is no longer present due to previous physical failure.

10.1.1 "Loose forms" of fouling settlement shall be reported using only the more predominant of the two, silt or bacterial, present on the surface. In addition, the severity or accumulation on top of the surface shall be designated as light, medium, or heavy.

10.1.2 In practice, it is impossible to ascertain total silt or bacterial slime coverage until this "loose" film has been rinsed

off, exposing the existing paint surface or low height macrofouling forms, or both, which may have been obscured by the "loose forms."

10.2 When evaluating the type and percentage coverage of microfouling organisms, be sure to distinguish between the fouling adherent to the surface and the unattached fouling. Neither fouling attached to other fouling, nor unattached fouling shall be included in the fouling rating.

11. Calculations

11.1 Grading for antifouling performance of the marine coating system—generation of a fouling rating (FR). The range of FRs is from 0 to 100.

11.1.1 The fouling rating for a coating system free of adherent biofouling settlement shall be recorded as 100.

11.1.2 The fouling rating for a paint film free of macrofouling settlement but partially or totally covered by microfouling growth (adherent slime) shall be recorded as 99, irrespective of the percent area covered by the "adherent slime."

11.1.3 Upon settlement of macrofouling forms, the total sum of percentage of area covered by macrofouling shall be deducted from 100. The fouling rating, then, essentially reflects non-fouled area.

11.2 Grading of physical performance of the marine coating system—generation of a physical deterioration rating (PDR). The range of PDRs is 0 to 100.

11.2.1 The physical deterioration rating for a coating system free of physical deterioration shall be recorded as 100.

11.2.2 Separate physical deterioration ratings are applied to each layer of intact coating.

11.2.3 Upon determining physical deterioration(s), the sum of all reported percentages of deterioration will be deducted from 100, and the result will reflect the physical deterioration rating of the remaining intact film for each coat.

11.2.4 Topcoat, intermediate, and primer of the marine coating system shall be graded independently from one another. The lowest rating shall be taken as the PDR for the paint system.

11.3 To calculate the percentage coverage by "loose forms," note what percentage of the panel area is free of bacteria or silt. Upon rinsing the surface, the sums of percentages covered by macrofouling, plus percentages of missing paint film plus area free of "loose forms" coverage, deducted from 100 will provide the amount covered by bacteria or silt, or both.

12. Inspection Report

12.1 Appendix X2 provides sample comprehensive inspection reports. Required general information includes:

12.1.1 Testing Facility name, address, phone number, body of water in which panels were immersed,

12.1.2 Name of customer for whom test is being conducted,

12.1.3 Size and shape of test substrate,

12.1.4 Material out of which substrate was made,

12.1.5 Type of exposure (reference associated ASTM method numbers as appropriate). Include orientation of panel, and depth of exposure,

12.1.6 Initial date of immersion and total number of months of exposure at time of latest inspection cycle,

12.1.7 Identification of panel series,

12.1.8 Individual panel identification,

12.1.8.1 In the event that a specific test panel is to have more than a single surface inspected, the descriptive location (for example, front, back) shall be shown immediately following the identification of the specific test panel.

12.1.9 Date of inspection,

12.1.10 Inspector's name or initials,

12.1.11 Original color of marine coating on panel (prior to test exposure) and color at time of each inspection, and

12.1.12 Brief description of handling procedures from 7.3 (panel rinsing).

12.2 Required information concerning coating performance includes:

12.2.1 *Antifouling Performance Ratings* (refer to Fig. X2.1):

12.2.1.1 Report fouling rating and biofilm/silt fouling as described in Sections 7-11, including percent cover information for each type of macroorganism and algae.

12.2.1.2 The inspector shall report percent cover of all macroorganisms occurring at the test site, and shall not limit their reporting to those listed in the sample report provided in Fig. X2.1. All organisms from a particular genus may be reported together. For example, percent cover by barnacles may include more than one species of barnacle.

12.2.2 *Physical Deterioration Ratings* (refer to Fig. X2.2):

12.2.2.1 Report physical deterioration ratings as described in Sections 8-11 for each layer of exposed paint.

12.2.3 *Softness of the Marine Coating* (refer to Fig. X2.2):

12.2.3.1 Report softness rating as described in Sections 9-11 for each layer of exposed paint.

12.3 *Optional Information in Report*:

12.3.1 Additional information may be included in the report dependent upon the needs of the producer and user. Optional variables could include, but are not limited to:

12.3.1.1 Color photos of each panel at each inspection are strongly recommended. Additional recommendation includes labeling each panel with, at a minimum, the test site, coating name/code name, date of exposure, and date of inspection.

12.3.1.2 Recommendations for frequency of panel inspection or photographs, or both.

12.3.1.3 Range of water temperature, salinity and pH at the test site (reporting period to be determined between evaluator and producer).

12.3.1.4 A record of average occurrence of fouling at the test site on a monthly basis over one year.

12.3.1.5 Orientation of rack/panel(s) to sun and tide.

12.3.1.6 Comments on color change.

12.4 *Additional Guidance*:

12.4.1 Providing cumulative performance data reports on a quarterly basis is suggested.

12.4.2 It is desirable to devise a reporting format where, for a given panel, cumulative periodic inspections can be viewed simultaneously and in chronological order.

13. Keywords

13.1 antifouling coating; antifouling performance; biofouling; coating physical performance; fouling rate; physical performance; evaluation; film physical performance

APPENDIXES

(Nonmandatory Information)

X1. EXTENT DIAGRAMS

X1.1 Each 12 by 36 segment represents a test specimen or panel coated with an antifouling coating system and immersed in a marine environment. The percentage listed below each diagram indicates the total area covered by the shaded area. The shaded area is representative of biofouling coverage.

D 6990 – 05

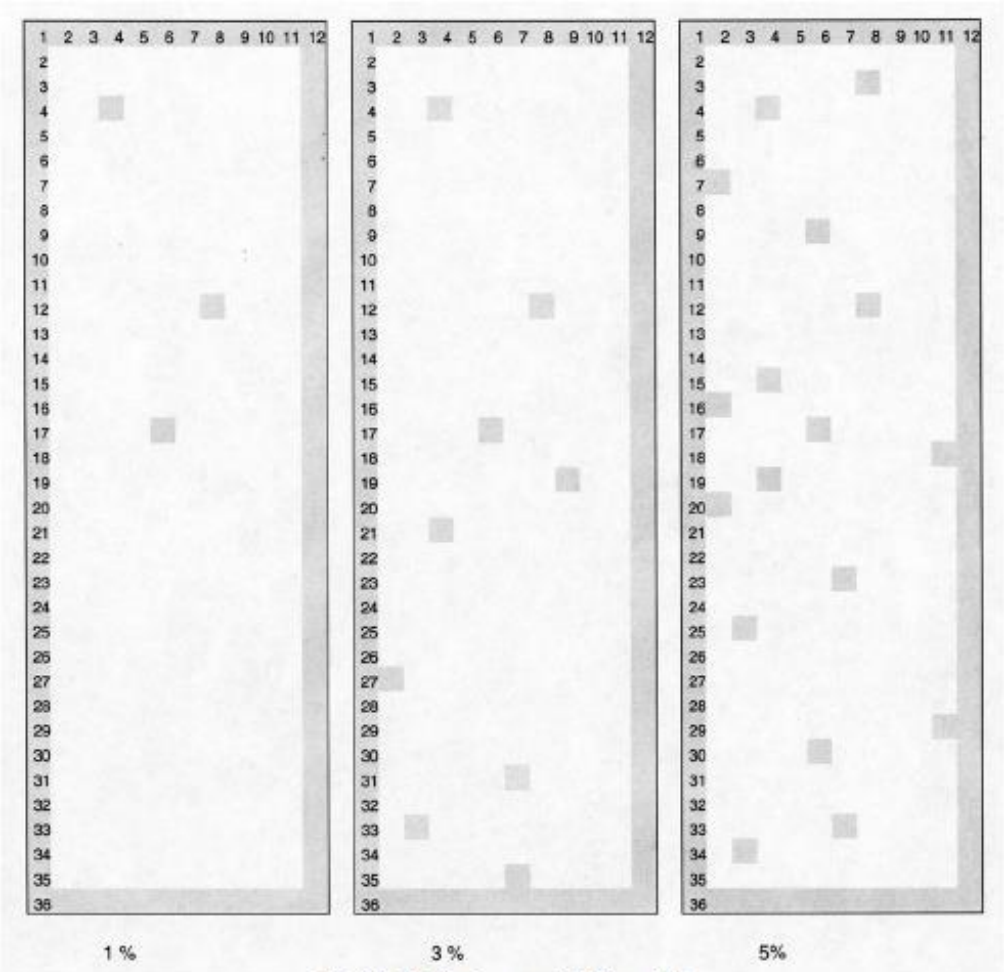
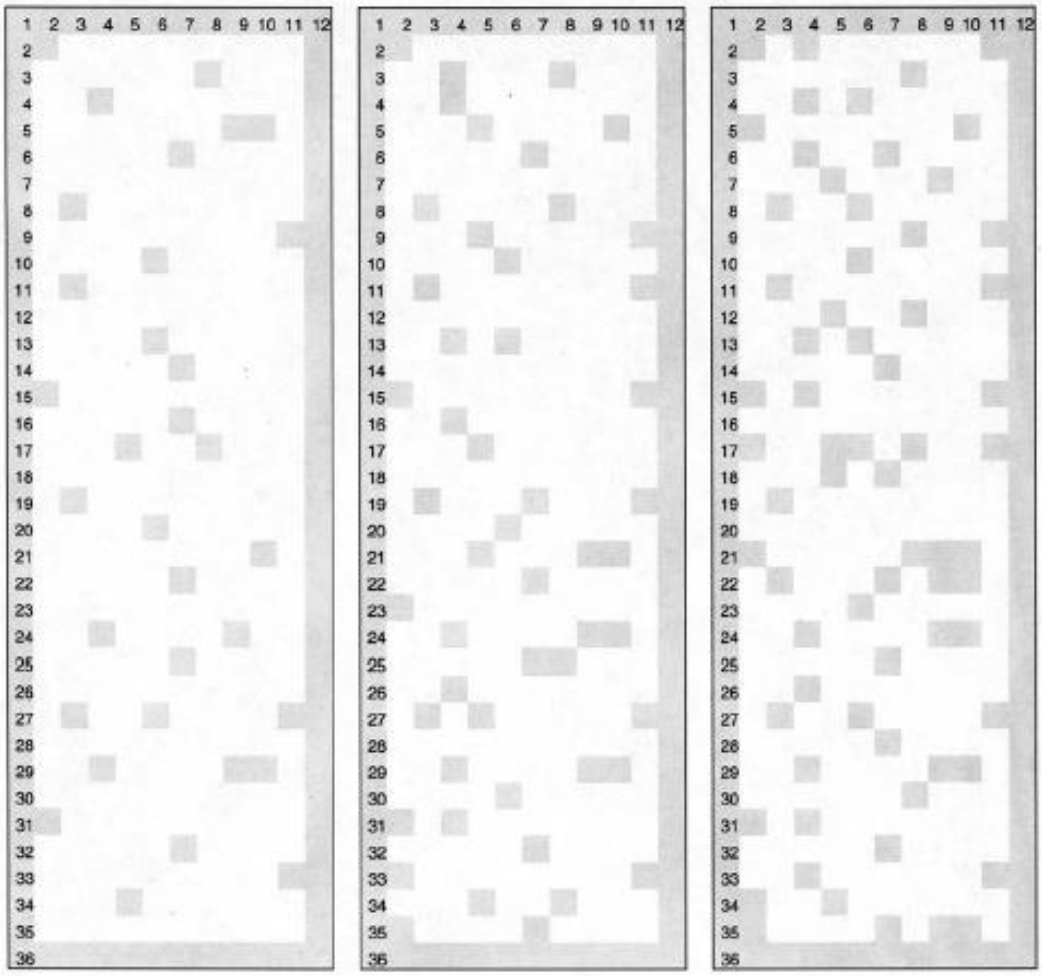


FIG. X1.1 Biofouling Coverage 1 %, 3 %, and 5 %

D 6990 – 05



10% 15 % 20%

FIG. X1.2 Biofouling Coverage 10 %, 15 %, and 20 %

D 6990 – 05

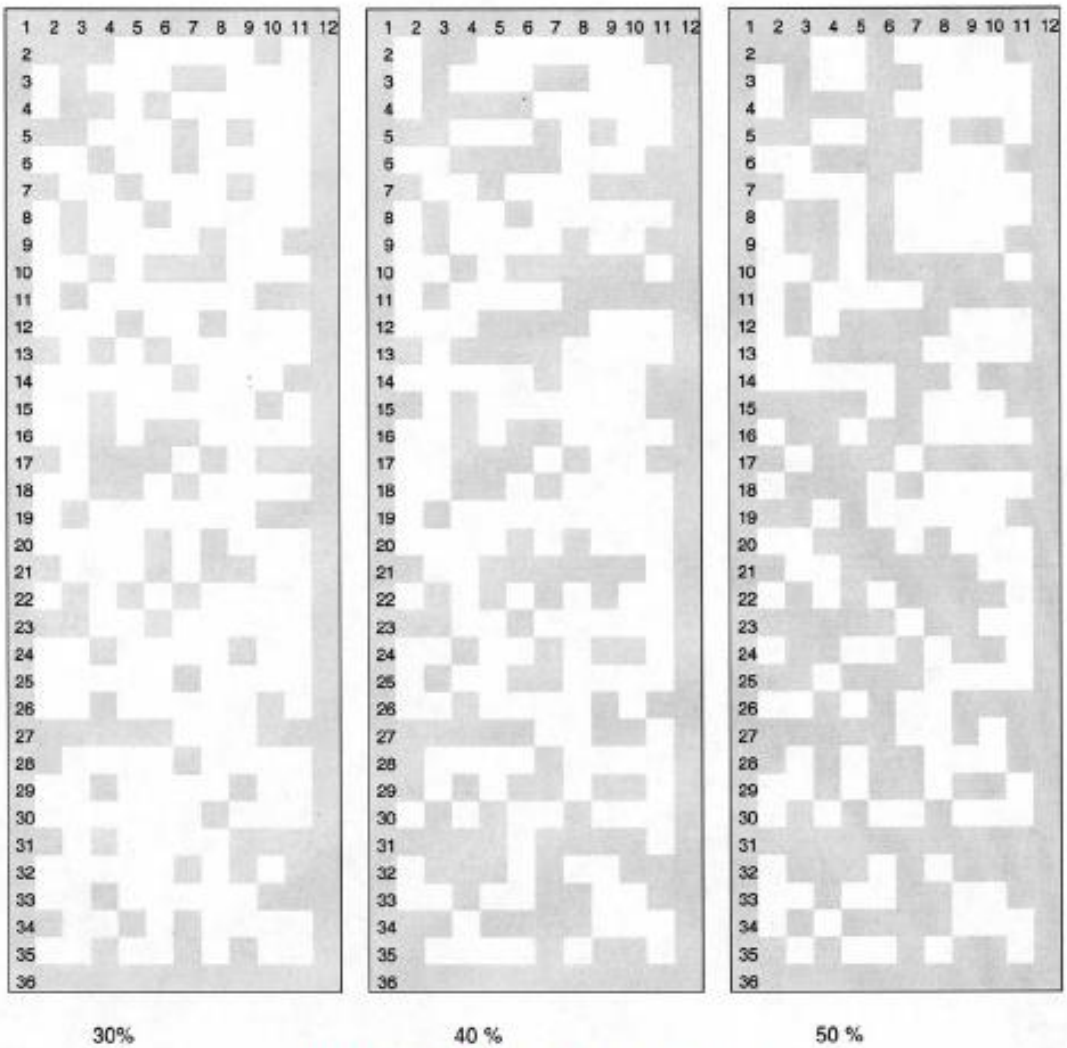


FIG. X1.3 Biofouling Coverage 30 %, 40 %, and 50 %

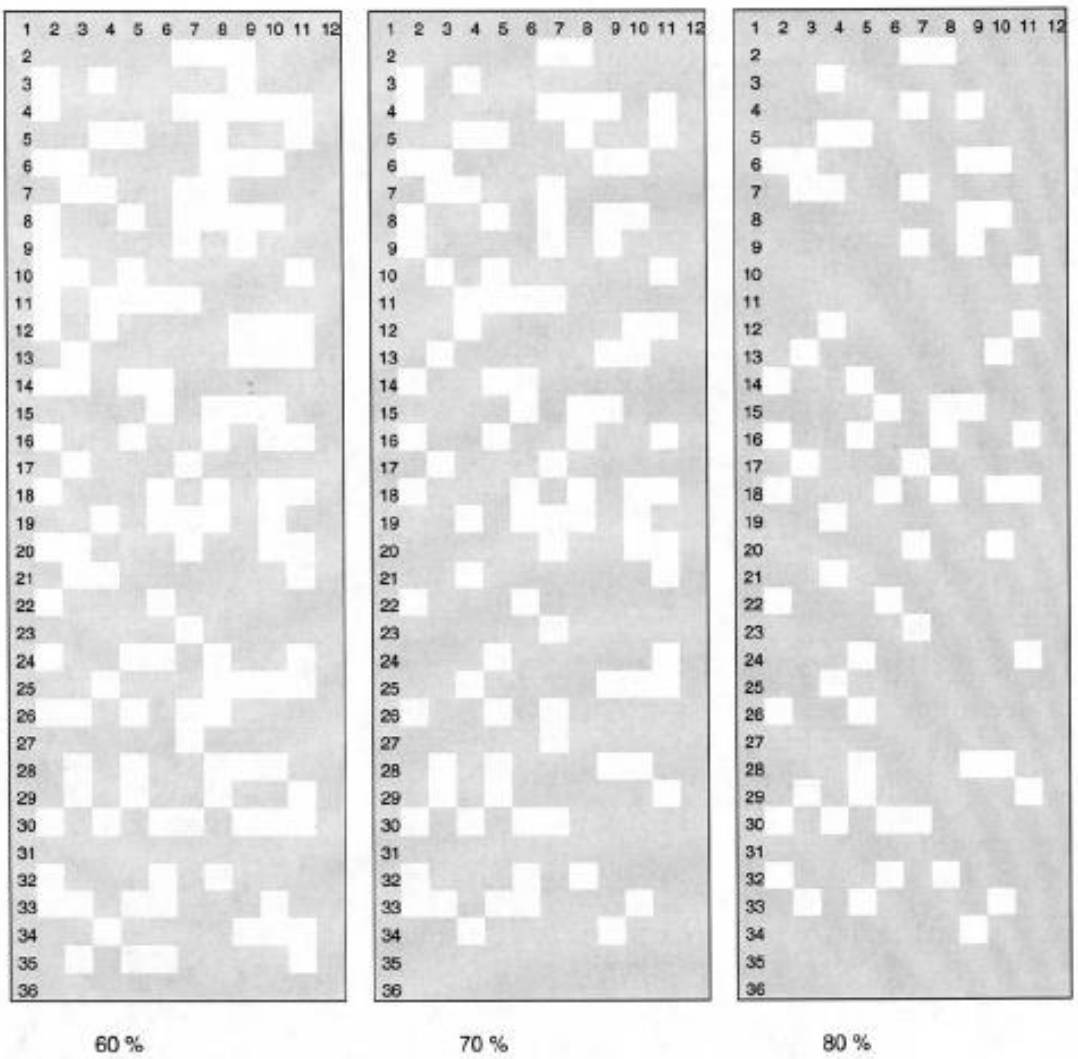


FIG. X1.4 Biofouling Coverage 60 %, 70 %, and 80 %

X2. REPORT FORMS

NAME OF MARINE EXPOSURE TESTING FACILITY
ADDRESS INFORMATION, PHONE, AND OTHER CONTACTS

TEST CONDUCTED FOR "NAME OF COATING PRODUCER, CLIENT" **IN** BODY OF WATER, LOCATION, STATE

Series ID: (Series Number)
Substrate: (Fiberglass or Metal)
Panel Size and Shape: (6 × 18 in., Flat, Rectangular)
Type of Exposure (Submerged or Waterline; Practice D 5479)
Type of Supporting Rack: (Submerged or Floating)

Date of Initial Exposure: (mm/dd/yy)
Scheduled Duration of Exposure: (## of Months)
Inspection Schedule: (Monthly, Quarterly, Semiannually)
Date of Inspection (mm/dd/yy) Inspector: (Initials)
Total Exposure Time to Date: (## of Months)

ESTIMATE OF ANTIFOULING PERFORMANCE

PANEL ID	FOULING RATING (FR)	BARNACLES			OYSTERS/MUSSELS			TUBEWORMS			BRYOZOANS		HY-DROIDS	TUNI-CATES	AMPHI-POD MUD TUBES	SPONGES	ALGAE				BIO-FILM	SILT
											Encrust-ing	Arborescent					Waterline		Submerged			
		% Cover	No. of Indvs	Size Range	% Cover	No. of Indvs	Size Range	% Cover	No. of Indvs	Size Range	% Cover	% Cover	% Cover	% Cover	% Cover*	% Cover	Algal Type	% Cover	Algal Type	% Cover	% Cover	% Cover

Legend **Fouling Rating (FR):** 100 = 0 % fouling; 99 = 1 % fouling; 90 = 10 % fouling; ... 0 = 100 % fouling.
Size Range: All measurement in millimetres.
Algal Type: G = Green, R = Red, B = Brown, C = Coral Algae.

Notes
1) At time of inspection all panels are rinsed and kept wet with water from test site.
2) Panel edges (½ in.) and mounting holes are not considered during the fouling ratings.
3) Silt rating performed before the water rinse.
4) *A unique damage or performance to panel(s) may be noted here.*
5) *NOTE that percent cover amphipod is reported, but NOT considered in overall fouling rating.

FIG. X2.1 Estimate of Antifouling Performance

NAME OF MARINE EXPOSURE TESTING FACILITY
ADDRESS INFORMATION, PHONE, AND OTHER CONTACTS

TEST CONDUCTED FOR "NAME OF COATING PRODUCER, CLIENT" **IN** BODY OF WATER, LOCATION, STATE

Series ID: (Series Number)
Substrate: (e.g., Fiberglass or Metal)
Panel Size and Shape: (e.g., length × width mm, Flat, Rectangular)
Type of Exposure: (e.g, ASTM method # or brief description)

Date of Initial Exposure: (mm/dd/yy)
Date of Inspection: (mm/dd/yy)
Total Exposure Time to Date: (## of Months)
Inspector: (name(s))

ESTIMATE OF FILM PHYSICAL PERFORMANCE

PANEL ID	Original Panel Color	Present Panel Color	DAMAGE		Wearing % Cover	Blistering % Cover	Corrosion % Cover	Peeling % Cover	Chipping % Cover	Flaking % Cover	Checking % Cover	Cracking % Cover	Alligatoring % Cover	Softness Rating (10-0)	PHYSICAL DETERIORATION RATING (PDR)		
			Type	% Cover											Top Coat A.F.	Intercoat Tie	Primer A.C.

Legend **Physical Deterioration Rating (PDR):** 100 = 0 % fouling; 99 = 1 % fouling; 90 = 10 % failure; ... 10 = 90 % fouling; 0 = 100 % fouling).
Softness Rating: 10 = No pigment transfer; 8 = Trace amount; 6 = Slight amount; 4 = Moderate amount; 2 = Severe amount; 0 = Complete Removal of pigment.

Notes
1) At time of inspection all panels are rinsed and kept wet with water from test site.
2) Panel edges (13 mm) and mounting holes are not considered in the film physical ratings.
3) A unique damage to or performance of panel(s) may be noted here.
4) Each physical performance rating applies to the antifouling (A.F.), tie, and anticorrosive (A.C.) costs.

FIG. X2.2 Estimate of Film Physical Performance

X3. COATING PERFORMANCE INSPECTION PROTOCOLS

X3.1 Portions of the currently published Test Method D 3623 provide guidance for rating coating system performance during antifouling coating panel testing. The panel inspection protocol has been lifted from Test Method D 3623, modified, and is now published as a separate method – Practice D 6990. In the near future, the ASTM Marine Coatings subcommittee will ballot changes to Test Method D 3623 (removing the inspection protocol). Changes will also be made to Test Methods D 4938, D 4939, D 5618, and Practice D 5479. Essentially, these methods will now refer to Practice D 6990 for coating performance inspection protocols (panel testing).

X4. ASTM STANDARDS FOR REFERENCE ONLY

X4.1 The following ASTM standards may provide the reader with useful information on evaluating physical performance of marine coating systems. The method references are provided only for the convenience of the reader. The reader is not required to specifically apply these methods to the ratings and reporting assigned under this method, but is encouraged to utilize the descriptions, definitions, and pictures provided in the methods to assist in understanding coating physical performance.

D 16 Terminology for Paint, Related Coatings, Materials, and Applications

D 660 Test Method for Evaluating Degree of Checking of Exterior Paints

D 661 Test Method for Evaluating Degree of Cracking of Exterior Paints

D 662 Test Method for Evaluating Degree of Erosion of Exterior Paints

D 714 Test Method for Evaluating Degree of Flaking (Scaling) of Exterior Paints

D 4538 Terminology Relating to Protective Coating and Lining Work for Power Generation Facilities

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).