

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

JULIANA RAFAEL DE MORAES

A QUÍMICA DE TINTAS E REVESTIMENTOS  
ANTI-INCRUSTANTES PARA A INDÚSTRIA NAVAL

SÃO CARLOS -SP  
2022

JULIANA RAFAEL DE MORAES

A QUÍMICA DE TINTAS E REVESTIMENTOS ANTI-INCRUSTANTES PARA A INDÚSTRIA  
NAVAL

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado ao Departamento de  
Química da Universidade Federal de  
São Carlos, para obtenção do título de  
Bacharel em Química com atribuições  
Tecnológicas.

Orientador: Prof. Dr. Caio Marcio  
Paranhos da Silva

São Carlos-SP  
2022

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho ao meu avô Estelintro (in memoriam), que continua sendo minha maior força e inspiração na vida.

## RESUMO

O presente Trabalho de Conclusão de Curso faz uma breve revisão das principais tintas e revestimentos A/F (*anti-fouling*) para navios e embarcações, principal material de proteção contra a bioincrustação marinha que afeta o comércio mundial como um todo. Diferentes tipos de tintas A/F foram desenvolvidas e aprimoradas ao longo dos anos, as primeiras técnicas de proteção foram originárias de povos antigos, como os fenícios, com o uso de óleos e resinas naturais misturados com agentes anti-incrustantes. A complexidade do ambiente marinho e dos processos que compõem a bioincrustação fizeram com que esses revestimentos fossem aprimorados. Modernamente, a proteção de embarcações passou a ser composta por sistemas de proteção baseados em matrizes poliméricas sintéticas, como as tintas de auto polimento com biocidas derivados de compostos organoestânicos que revolucionaram a indústria desse segmento. Contudo, a preocupação com o meio ambiente trouxe novos desafios para o mercado, quando em 2003 foi proibido o uso de agentes organoestânicos, o agente mais utilizado nas formulações de tintas e revestimentos A/F, em virtude dos prejuízos ambientais irreparáveis causados por esses compostos. Atualmente a busca por novas tecnologias de revestimentos que abordam diferentes mecanismos de proteção eficazes e agentes biocidas menos nocivos ao meio ambiente são temas de pesquisas no mundo todo.

**Palavras-chave:** Tintas. Revestimentos. Bioincrustação marinha.

## **ABSTRACT**

This Final Paper makes a brief review of the main A/F paints and coatings for ships and vessels, the main protection material against marine biofouling that affects world trade as a whole. Different types of A/F paints have been developed and improved over the years, the first protection techniques originated from ancient peoples such as the Phoenicians, using natural oils and resins mixed with antifouling agents. The complexity of the marine environment and the processes that make up biofouling have led to these coatings being improved. Modernly, the protection of vessels started to consist of systems based on synthetic polymeric matrices, such as self-polishing paints with biocides derived from organotin compounds that revolutionized the industry in this segment. However, the concern with the environment brought new challenges to the market, when in 2003 the use of organotin agents, the most used agent in the formulations of paints and A/F coatings, was banned, due to the irreparable environmental damage caused by these compounds. Nowadays, the search for new coating technologies that address different effective protection mechanisms and biocidal agents that are less harmful to the environment are topics of research worldwide.

**Keywords:** Paints. Marine Biofouling. Coatings.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Áreas mais suscetíveis à bioincrustação em embarcações	12
Figura 2 - Bioincrustação marinha em casco de navio	13
Figura 3 - Distribuição de temperatura da água do mar em diferentes regiões do mundo	18
Figura 4 - Esquema dos quatro estágios de formação da bioincrustação marinha	21
Figura 5 - Escala de tamanho de organismos incrustantes representativos	22
Figura 6 - Fórmula estrutural do ácido abiético	26
Figura 7 - Esquema do processo de erosão da matriz e difusão do agente tóxico	27
Figura 8 - Fórmula estrutural do monômero do copolímero tributilmetacrilato	29
Figura 9 - Escala do ângulo de contato na interação superfície/ líquido em diferentes superfícies	34
Figura 10 - Fórmula estrutural do PDMS	36
Figura 11 - Diferentes classes de compostos e extratos brutos derivados de corais	39

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo dos tipos de tintas anti-incrustantes até 1960	16
Tabela 2 - Concentração dos principais sais presentes na água do mar	17
Tabela 3 - Análise típica de água do mar em salinidade de 3,5% em peso	17
Tabela 4 - Metais e ligas em ordem crescente de formação de incrustação	23
Tabela 5 - Mecanismo de ação de tintas A/F usadas até o final do século XX	25
Tabela 6 - Biocidas de reforço mais usados após a proibição dos derivados de TBT	32

## LISTA DE ABREVIATURAS

A/F	<i>Anti-fouling</i>
PDMS	Polidimetilsiloxano
PU	Poliuretano
TBT	Tributilestanho

## LISTA DE SIGLAS

IMO - (*International Marine Organization*)

Tg - Transição vítrea

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
<b>2 COMPONENTES DE TINTAS E REVESTIMENTOS</b>	<b>14</b>
<b>3 BREVE HISTÓRIA DAS TINTAS E REVESTIMENTOS ANTI-INCRUSTANTES</b>	<b>14</b>
<b>4.1 Salinidade</b>	<b>16</b>
<b>4.2 Temperatura</b>	<b>17</b>
<b>4.3 pH</b>	<b>19</b>
<b>4.4 Outros fatores</b>	<b>19</b>
<b>5 PROCESSO DE BIOINCRUSTAÇÃO MARINHA</b>	<b>19</b>
<b>5.1 Fatores que influenciam o processo de bioincrustação</b>	<b>21</b>
5.1.1 Organismos marinhos	21
5.1.2 Poluentes	22
5.1.3 Velocidade	22
5.1.4 Composição do casco do navio	23
<b>6 TINTAS E REVESTIMENTOS ANTI-INCRUSTANTES</b>	<b>24</b>
<b>6.1 Tintas anti-incrustantes de matriz solúvel</b>	<b>26</b>
<b>6.2 Tintas anti-incrustantes de matriz insolúvel</b>	<b>27</b>
<b>6.3 Tintas anti-incrustantes autopolidas de tributilestanho</b>	<b>28</b>
<b>7 PESQUISAS DE NOVAS TINTAS ANTI-INCRUSTANTES</b>	<b>30</b>
<b>7.1 Tintas de autopolimento com biocidas sem estanho (TF-SPCs)</b>	<b>30</b>
7.1.1 Biocidas de reforço	32
<b>7.2 Tintas sem Biocida</b>	<b>34</b>
7.2.1 Tintas anti-incrustantes a base de polissilanos	35
7.2.2 Tintas anti-incrustantes a base de resina epóxi	37
7.2.3 Tintas anti-incrustantes a base poliuretano	37
<b>7.3 Tintas A/F bioinspiradas</b>	<b>38</b>
<b>8 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>40</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>41</b>

## 1 INTRODUÇÃO

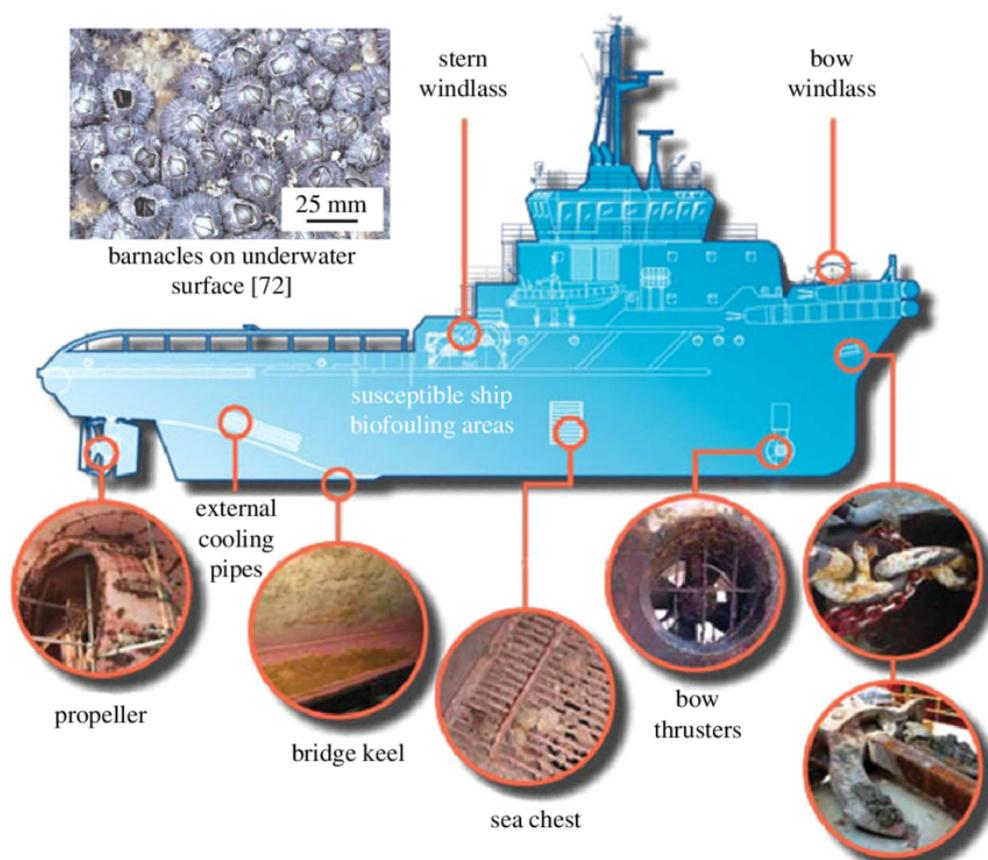
Navios e embarcações são os principais meios de transporte do comércio mundial, ocupam a posição de principal facilitador econômico em cerca de 90% do comércio internacional (SELIM et al, 2017). A construção de um navio é de custo elevado, podendo ultrapassar a faixa de milhões de dólares a depender do seu tamanho e especificações. Uma vez construído, é de extrema importância que a embarcação seja mantida em boas condições de navegação e uso, sem prejuízos estruturais. Nesse contexto, a proteção contra corrosão e bioincrustação se faz primordial na preservação de navios e embarcações (MANUAL, 2011).

A parte estrutural de navios e embarcações usados hodiernamente são fabricadas em aço, um material leve, fácil de trabalhar, com boas propriedades mecânicas e custo relativamente baixo. Segundo Callister et al, o aço é composto por ligas de ferro-carbono, podendo conter concentrações apreciáveis de outros elementos que quando expostos ao ambiente marinho acabam sucumbindo à corrosão e bioincrustação. A salinidade, pH, temperatura, presença de gases dissolvidos e micro-organismos incrustantes no ambiente marinho também contribuem para a corrosão do aço (CALLISTER, 2016).

A corrosão pode ser entendida como um processo espontâneo que ocorre por ação química ou eletroquímica do meio em que o material está inserido. Um problema grave e complexo de ser evitado visto que diversos fatores, combinados ou não, maximizam e aceleram esse processo, o que dificulta ainda mais a proteção do material. Tradicionalmente existem algumas formas de evitar a corrosão, como por exemplo a passivação do metal pela formação de óxidos, o uso de anodos de sacrifício no casco do navio e o uso de um sistema de revestimentos como *primers* e tintas em toda superfície da embarcação (GENTIL, 1983).

Dentre os principais fatores que prejudicam e deterioram a estrutura de navios e embarcações, a bioincrustação é um dos mais prejudiciais e mais complexos de se combater. O processo de bioincrustação começa imediatamente a partir do momento em que o navio entra em contato com a água do mar. A matéria orgânica dissolvida adere ao casco do navio originando um biofilme, também chamado de lodo, que servirá de nutriente para espécies superiores se fixarem e crescerem compondo camadas de microrganismos e organismos incrustados, o que traz prejuízos econômicos e ambientais significativos (PISTONE et al, 2021). A Figura 1 apresenta as áreas mais suscetíveis para bioincrustação em uma embarcação.

Figura 1- Áreas mais suscetíveis à bioincrustação em embarcações



Fonte: (BIXLER et al, 2012)

A atividade biológica dos organismos aderidos pode deteriorar o revestimento e expor a superfície do metal favorecendo o processo de corrosão. As camadas formadas pela bioincrustação reduzem o desempenho hidrodinâmico, aumentam a resistência ao arrasto e conseqüentemente diminuem a velocidade do navio, acarretando em um maior consumo de combustível e aumento da emissão de gases nocivos. O aumento dos custos de uma viagem pode chegar a até 77% (YEBRA et al, 2004). Além disso, pode ocorrer a introdução de espécies invasoras em ambientes que antes não existiam em função da passagem da embarcação incrustada. A figura 2 mostra um exemplo de casco de navio com bioincrustação marinha.

Figura 2 - Bioincrustação marinha em casco de navio



Fonte: (YEBRA et al, 2004)

A aplicação de tintas e revestimentos anti-incrustantes é o principal método de proteção contra a incrustação por organismos marinhos. Historicamente, os revestimentos anti-incrustantes convencionais continham biocidas e agentes tóxicos, por exemplo arsênio, enxofre, mercúrio, organoestânicos como o tributilestanho (TBT). No entanto, em 1999 a IMO (Organização Marítima Internacional) definiu que a partir de 2003 estaria proibido o uso de biocidas à base de agentes tóxicos, principalmente os organoestânicos e seus derivados por trazer, a longo prazo, prejuízos ambientais irreparáveis como o crescimento defeituoso e má formação em diferentes espécies marinhas, debilitação das defesas imunológicas de peixes e acúmulo em mamíferos (YEBRA et al, 2004; CHAMP, 2000).

O cenário formado incentivou a busca por revestimentos eficazes, de baixo custo e com baixo impacto ambiental a curto e longo prazo. Era necessário que os novos revestimentos tivessem além de boas propriedades mecânicas, boa adesão ao substrato, durabilidade e resistência às variações ocasionadas pelos diferentes ambientes, visto que as embarcações navegam por diferentes continentes, com diferentes condições ambientais e consequentemente diferentes espécies de organismos incrustantes. Materiais bioinspirados em animais marinhos, super-hidrofóbicos e aditivados com nanocargas de grafeno e óxidos de cobre e zinco são temas de pesquisa e desenvolvimento desses novos revestimentos.

## 2 COMPONENTES DE TINTAS E REVESTIMENTOS

A proteção contra corrosão e bioincrustação marinha por revestimentos e tintas A/F se faz com um sistema de pintura composto de dois componentes principais: um *primer* anticorrosivo e um acabamento de tinta anti-incrustante. Em alguns casos, quando o *primer* contém componentes que dificultam a adesão da tinta, se faz necessário a aplicação de um *tie coat* (camada de transição que melhora a aderência entre o *primer* e a tinta anti-incrustante) (ALMEIDA et al, 2007).

Essencialmente as tintas são constituídas de um veículo (resina), pigmentos, aditivos e se líquida, de um solvente. O veículo é o constituinte responsável pela formação da película de tinta sobre a superfície do substrato, além de ser o ligante dos pigmentos. Os pigmentos são pequenas partículas que conferem não só cor à tinta como também contribuem para proteção anticorrosiva, opacidade, impermeabilidade e melhora algumas características físicas da película aderida ao substrato. Aditivos são compostos adicionados em pequenas quantidades para conferir propriedades específicas ao filme da tinta ou as partículas de pigmento, como por exemplo evitar a sedimentação, melhorar o nivelamento da tinta durante a secagem e aplicação. Os solventes são usados para diluir a resina durante a fabricação e facilitar a sua aplicação na superfície que será revestida (BERENDSEN, 1989).

O veículo, principal componente de uma tinta, é oriundo de resinas sintéticas, resinas naturais e óleos obtidos a partir de sementes como óleo de linhaça, soja e girassol. O veículo determina as propriedades de adesão, dureza, elasticidade, brilho, resistência a intempéries, a água e a produtos químicos. A escolha de qual veículo usar irá depender da finalidade de uso da tinta. As tintas que tinham como veículo os óleos e ácidos graxos não são mais utilizadas para pintura de navios e embarcações devido a sua secagem lenta, baixa resistência à água e a produtos químicos. Porém o uso desses óleos e ácidos graxos juntamente com resinas alquídicas é amplamente empregado (BERENDSEN, 1989; MANUAL, 2011).

## 3 BREVE HISTÓRIA DAS TINTAS E REVESTIMENTOS ANTI-INCRUSTANTES

Conforme registros históricos, a busca por proteção de navios e embarcações contra a bioincrustação vêm de muitos anos atrás, com os fenícios, gregos e outros povos antigos que usavam cera e alcatrão nos fundos dos navios para combater vermes e organismos marinhos. Registros de Plutarco (45–125 d.C.) mencionam a raspagem de lodo, ervas daninhas e sujeira dos lados dos navios para que navegassem com mais facilidade pela

água. No século XVII, eram usadas misturas de piche com óleo, resina, sebo, goma misturados com arsênio e cobre para proteger os navios, dando início ao uso de agentes anti-incrustantes na proteção das embarcações. No final do século XVIII, com a revolução industrial, os navios de ferro foram introduzidos e novos revestimentos foram surgindo. No século XIX, metais como cobre, zinco, chumbo, níquel, aço galvanizado, entre outros eram usados em forma de bainha ou forro para prevenir a bioincrustação. No entanto, a corrosão galvânica causada pelo contato do forro de cobre com o metal do navio fez com que o uso dessa técnica anti-incrustante fosse descontinuada (YEBRA et al, 2004).

Forros de ferro galvanizado e ligas de antimônio, zinco e estanho, bem como revestimentos não metálicos de madeira, feltro, lona, borracha, ebonite, cortiça, papel, vidro e esmalte foram testados e usados por um curto período de tempo. A combinação de forros metálicos com não metálicos também foi tentada, como por exemplo o uso de madeira combinada com cobre, mas o seu alto custo fez esse revestimento ser descartado (ALMEIDA et al, 2007).

No final do século XIX surgiram as primeiras tintas anti-incrustantes ou tintas A/F (*antifouling*) que se baseavam em um agente tóxico e um veículo polimérico em se diferenciavam de acordo com o mecanismo usado para liberar os tóxicos na água do mar. Os agentes tóxicos eram basicamente óxidos de metais como óxido de cobre, arsênio e mercúrio dissolvidos em veículos de óleos, resinas e benzeno. Por volta de 1841, Mallet patenteou uma tinta A/F que usava materiais venenosos em um verniz. No entanto, a falta de controle da taxa de dissolução dessa tinta em água do mar fez seu uso ser descontinuado. O desenvolvimento de resinas sintéticas na Segunda Guerra Mundial contribuiu para o melhoramento das propriedades mecânicas e de superfície dessas tintas que posteriormente, por volta de 1950, foram aprimoradas com a incorporação de agentes tóxicos mais eficazes como o uso de organoestânicos, em destaque o TBT, que proporcionou grande eficiência e versatilidade nessas tintas. A tabela 1 resume os desenvolvimentos desses revestimentos da metade do século XIX até os anos de 1960 em que as tintas a base de TBT dominaram o mercado. (YEBRA et al, 2004).

Tabela 1 - Resumo dos tipos de tintas anti-incrustantes até 1960

Época	Componentes principais		Observações
	Veículo	Pigmentos/Biocida	
Metade do século XIX	Óleo de linhaça, alcatrão, resinas naturais	Óxidos de cobre, arsênico ou mercúrio	Dispersão de tóxico em ligante polimérico
1847	Introdução do uso de verniz isolante premiliminar	Óxidos de cobre, arsênico ou mercúrio	Isolamento do casco do navio por uma camada de verniz anterior a tinta
1908-1926	goma-laca	Óxido de mercúrio ou óxido de zinco, pó de zinco e vermelho da Índia	Primer e tintas anti-incrustantes a base de goma-laca
1950-1960	Éster e outros tipos de resinas acrílicas	Compostos de cobre e co-biocidas	Revestimentos capazes de resolver o problema da incrustação marinha razoavelmente bem

Fonte: (ALMEIDA et al, 2007)

#### 4 AMBIENTE MARINHO

O mecanismo de funcionamento de tintas A/F é regido por reações químicas e fenômenos de difusão. Tintas que previnem a incrustação por liberação de biocidas dependem da água do mar para penetrar na matriz polimérica, dissolver o biocida e se difundir novamente no mar. Parâmetros como salinidade, temperatura e pH influenciam não somente o crescimento e desenvolvimento da bioincrustação como também no desempenho das tintas e revestimentos A/F (YEBRA et al, 2004).

##### 4.1 Salinidade

A principal característica da água do mar é a salinidade. A presença de diferentes sais dissolvidos como sódio, magnésio, cloretos e sulfatos, como é possível observar na tabela 3, constituem uma solução salina e eletrolítica complexa de alto teor corrosivo.

Tabela 2 - Concentração dos principais sais presentes na água do mar

Sal	%
NaCl	77,8
MgCl <sub>2</sub>	10,9
MgSO <sub>4</sub>	4,7
CaSO <sub>4</sub>	3,6
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5
CaCO <sub>3</sub>	0,3
MgBr <sub>2</sub>	0,2

Fonte: (GENTIL, 1983)

A salinidade da água do mar é quase constante em regiões de mar aberto e raramente ultrapassa a faixa de 3,3% a 3,8% em peso. Porém, dependendo do lugar geográfico que está sendo considerado, a salinidade pode ser maior ou menor, por exemplo, em regiões com influência de altas taxas de evaporação e baixa pluviosidade, a concentração de sais é maior comparado a regiões em que ocorre degelo ou entrada de rios de água doce. Independentemente de fatores ambientais e externos, a composição salina não depende da concentração absoluta e seus principais sais constituintes apresentam proporções praticamente constantes. A tabela 4 apresenta a concentração desses sais em gramas por quilo de água do mar (STEWART, 2005) (YEBRA et al, 2004).

Tabela 3 - Análise típica de água do mar em salinidade de 3,5% em peso

	Gramas por quilo
Sais totais	35,1
Sódio	10,77
Magnésio	1,3
Cálcio	0,409
Potássio	0,338
Estrôncio	0,01
Cloreto	19,37
Sulfato	2,71
Brometo	0,065
Ácido Bórico	0,026
Matéria Orgânica dissolvida	0,001 - 0,0025
Oxigênio (15°C)	0,008 (ou 5 cm <sup>3</sup> /l)

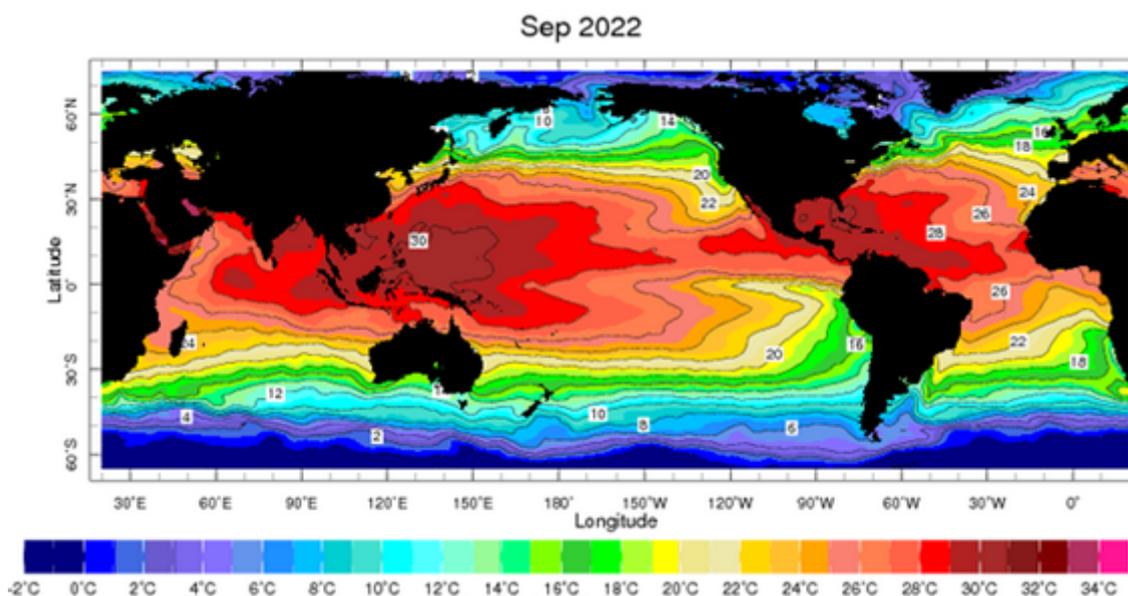
Fonte: (GENTIL, 1983)

## 4.2 Temperatura

A temperatura das águas superficiais dos mares e oceanos varia de acordo com a latitude, podendo assumir valores que vão de -2°C nos polos a 30°C na região Equatorial.

Ao longo do dia a variação de temperatura da água em mar aberto é baixa, cerca de  $0,4^{\circ}\text{C}$ . Durante o ano a temperatura da água superficial é afetada pela absorção e emissão da radiação solar, evaporação e troca de calor com a atmosfera, esses fatores podem causar variações nas temperaturas de até  $10^{\circ}\text{C}$  em regiões continentais e  $2^{\circ}\text{C}$  nas regiões polares a depender da estação do ano (STEWART, 2005) (IRI, 2022).

Figura 3 - Distribuição de temperatura da água do mar em diferentes regiões do mundo



Fonte: (IRI – International Research Institute for Climate and Society, 2022)

A temperatura afeta diretamente a atividade biológica do meio, microrganismos e organismos marinhos se reproduzem em temperaturas elevadas como as encontradas em regiões equatoriais. Em regiões frias as atividades biológicas desses microrganismos são quase interrompidas. Isso pode explicar a diversidade de espécies em diferentes áreas do mundo e o porquê de regiões equatoriais e tropicais serem tão abundantes em algumas espécies de incrustantes comparado a regiões frias (ALMEIDA et al, 2007).

O desempenho das tintas A/F também pode sofrer alterações com as mudanças de temperatura, dado que as taxas de difusão de íons, dissolução e processos de transporte associados são favorecidos em temperaturas mais elevadas como as encontradas em regiões tropicais. O aumento da difusão de íons e consequentemente da condutividade também facilitam a corrosão do metal (YEBRA et al, 2004).

### 4.3 pH

O pH da água do mar é levemente alcalino, não ultrapassa a faixa de 7,2 a 8,3. A água superficial em mar aberto se encontra em constante equilíbrio com o CO<sub>2</sub> da atmosfera e apresenta um valor do pH constante, em torno de 8,0 a 8,2. Alguns fatores que afetam o pH são a dissolução de gases presentes na atmosfera, como o O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, as atividades microbiológicas que produzem sulfetos, algas que removem o CO<sub>2</sub> durante a respiração e os altos índices de contaminação por poluentes, principalmente em regiões portuárias. O mecanismo de ação de algumas tintas A/F é favorecido pelo pH levemente alcalino, como será visto mais adiante (YEBRA et al, 2004) (KILL et al, 2001).

### 4.4 Outros fatores

Gases dissolvidos na água, oriundos de poluição ou de ocorrência natural como O<sub>2</sub> também são agravantes na taxa de corrosão e aceleradores do crescimento biológico. É conhecido que a água da superfície é saturada de gases atmosféricos como CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> e a atividade de respiração e fotossíntese de algas pode supersaturar essa água e acelerar o processo de corrosão. Em algumas ocasiões, o oposto também pode acontecer, dependendo da concentração desses gases dissolvidos, a formação de seus óxidos pode passivar o metal e desacelerar o processo corrosivo (YEBRA et al 2004) (GENTIL, 1983).

## 5 PROCESSO DE BIOINCRUSTAÇÃO MARINHA

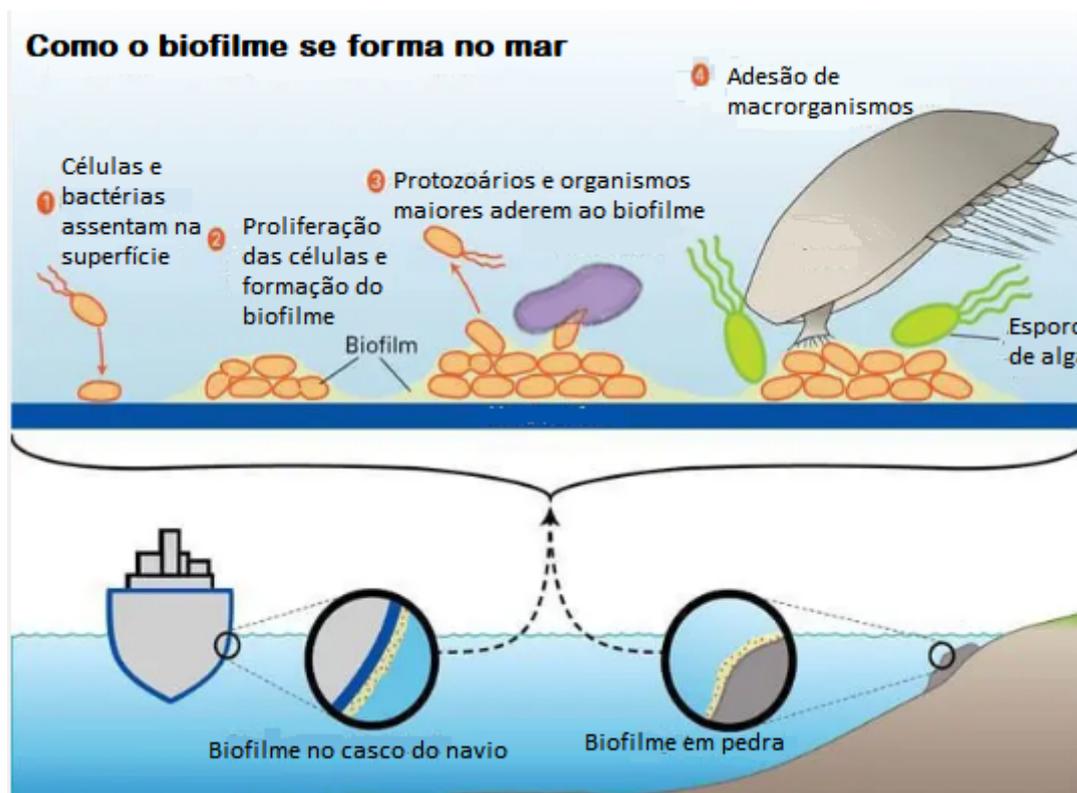
A superfície do casco do navio quando submersa em água do mar está imediatamente suscetível ao processo de bioincrustação. A variedade de espécies que compõem a classe de organismos incrustantes é na faixa dos milhares, mais de 4000 espécies catalogadas, dentre elas algas, mexilhões, cracas, limos, cirrípedes, entre outras. São organismos presentes em águas rasas, próximas às costas e regiões portuárias. Organismos que quando aderidos têm grande capacidade de se adaptar aos diferentes ambientes e permanecer sem serem lavados pelo atrito da água do mar (YEBRA et al, 2004) (BUSKENS et al, 2013).

A bioincrustação é resultado de processos complexos que envolvem assentamentos sucessivos de micro e macrorganismos em superfícies e pode ser dividido em 4 estágios gerais: No estágio 1 ocorre a formação de uma matriz polimérica sob a superfície submersa do metal pelo acúmulo de células e moléculas orgânicas como polissacarídeos, lipídios, proteínas e proteoglicanos, e possivelmente compostos inorgânicos. Esse processo é essencialmente governado por interações físicas, como o movimento browniano, interação eletrostática e forças de van der Waals. A matriz polimérica formada é atrativa para

bactérias em rápido desenvolvimento e diatomáceas unicelulares que prontamente se instalam nessa superfície modificada dando início ao estágio 2. Por um processo físico essas espécies são aderidas, juntamente com protozoários e rotíferos formando um biofilme microbiano. A adesão à matriz polimérica é de grande vantagem para esses organismos ali aderidos devido a maior facilidade de captura de nutrientes, carbono, além de uma maior proteção contra predadores e toxinas. O processo de bioincrustação até a formação do biofilme leva em média 24 horas para acontecer, por essa razão toda superfície, mesmo protegida por biocidas, ficará coberta por uma camada de filme em condições estáticas (PISTONE et al, 2021) (BEECH et al, 2002).

O filme até então formado é composto por espécies microbianas fisiologicamente diversas e suas atividades envolvem reações físico-químicas de consumo de oxigênio e produção de ácidos, sulfetos e enzimas que estabelecem gradientes químicos localizados. Essa atividade biológica é atrativa para novos organismos que acabam ficando retidos no filme originando uma comunidade mais complexa, com a presença de produtores primários, herbívoros e decompositores; alguns exemplos desses organismos são esporos de algas, ciprídeos, cracas, fungos marinhos e protozoários. A formação desse biofilme mais complexo e com maior diversidade de organismos compõe o estágio 3 da bioincrustação. Por fim, o estágio 4 é caracterizado pela fixação e crescimento de organismos maiores como invertebrados e algas marinhas. Esses últimos organismos incrustados conseguem se adaptar com mais facilidade a diferentes ambientes e possuem alta taxa de crescimento. Ao final do processo os organismos ali estabelecidos podem servir de alimento para organismos superiores e causar diversos prejuízos estruturais para a superfície que estão aderidos. A figura 4 apresenta um esquema da formação do biofilme (YEBRA et al 2004).

Figura 4 - Esquema dos estágios de formação da bioincrustação marinha



Fonte: (KÜHNE, 2022)

### 5.1 Fatores que influenciam o processo de bioincrustação

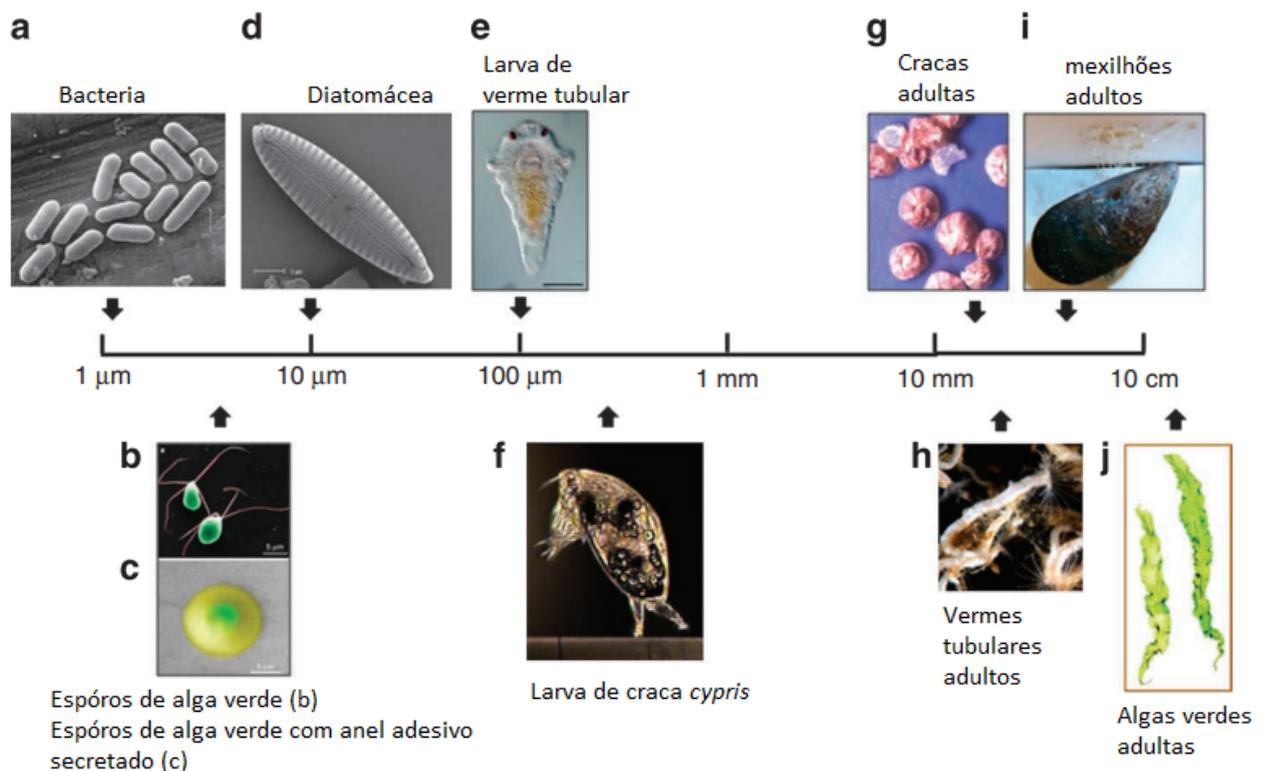
A intensidade e severidade da bioincrustação dependem diretamente de fatores externos. Como já mencionado, a localização geográfica está diretamente relacionada com a bioincrustação, regiões equatoriais com temperaturas amenas durante todo o ano permitem o crescimento ininterrupto de microrganismos incrustantes, visto que a temperatura é o fator determinante na reprodução, crescimento e proliferação desses. No entanto, em regiões com estações do ano bem definidas e variações acentuadas de temperatura, durante o período de baixa temperatura a bioincrustação é quase suprimida e interrompida. Isso tudo condiz com a incidência de luz solar que é essencial para a fotossíntese, que por sua vez rege o crescimento e nutrição desses microrganismos (YEBRA et al 2004).

#### 5.1.1 Organismos marinhos

Organismos de diferentes tamanhos, ou seja, de micrometros até milímetros, como é possível observar na figura 5, apresentam uma variedade de mecanismos de adesão, isso reflete diretamente nas interações moleculares interfaciais superfície/microrganismo e contribuem para uma maior complexidade do biofilme formado. No entanto, em alguns

casos, essa variedade de espécies pode causar competição de nutrientes por algumas bactérias hospedeiras que secretam metabólitos secundários, dificultam as trocas gasosas e, por consequência, inibem a adesão de outros organismos ao biofilme. A atividade de competição entre os microrganismos resulta na degradação do biofilme e impede o avanço do processo de incrustação (Callow et al, 2011; YEBRA et al 2004).

Figura 5 - Escala de tamanho de organismos incrustantes representativos



Fonte: (Callow et al, 2011)

### 5.1.2 Poluentes

Poluentes presentes na água do mar interferem de forma positiva e negativa no processo de incrustação. Os efeitos tóxicos dos poluentes diminuem a atividade biológica dos organismos, por exemplo, por esgotamento de oxigênio o que causa asfixia; partículas de poluentes em suspensão podem dificultar o acesso a radiação solar para fotossíntese e interferir na assimilação de nutrientes. Por outro lado, o crescimento desses microrganismos pode ser acentuado por contaminantes que contribuem para o excesso de nutrientes essenciais desses microrganismos (YEBRA et al 2004).

### 5.1.3 Velocidade

Antes de abordar os efeitos da velocidade na bioincrustação é necessário apresentar a unidade de medida da velocidade de navios e embarcações que é o “nó” (kn).

Essa unidade é antiga, porém muito usada na navegação marítima e surgiu no século XVI. Para medir a velocidade dos navios, os marinheiros lançavam uma prancha de madeira no mar amarrada com uma corda contendo nós por todo o seu comprimento e com o auxílio de uma ampulheta contavam quantos nós se desenrolavam conforme a prancha se movimentava no mar. Cada nó equivale a 1 milha náutica por hora, ou seja, 1 nó = 1,852 km/h (REDAÇÃO, 2011).

A bioincrustação é facilitada quanto menor for a velocidade do navio, a partir de 6 kn começa a ser observada a dificuldade de fixação dos microrganismos no casco do navio, devido ao aumento do cisalhamento e as turbulências. Em alguns casos de alta velocidade, pode ocorrer o desprendimento do biofilme formado e o processo de incrustação ser interrompido em seu estágio inicial (YEBRA et al 2004) (ALMEIDA, 2007).

#### 5.1.4 Composição do casco do navio

A composição da superfície do casco das embarcações também interfere na formação do biofilme, metais que sofrem corrosão e liberam íons tóxicos impedem o crescimento e adesão de organismo, como por exemplo, o cobre e o zinco. Em contraponto, a parte que sofreu a corrosão pode auxiliar na fixação dos microrganismos para formação do biofilme. A tabela 5 mostra metais e ligas com maior tendência à formação da incrustação em ordem crescente, assim o cobre é o que menos favorece a formação do biofilme e as ligas de alumínio as que mais favorecem (GENTIL, 1983).

Tabela 4 - Metais e ligas em ordem crescente de formação de incrustação

<b>Ligeira</b>	<b>Considerável</b>
1. Cobre	11. Magnésio e ligas
2. Tombac (Cu - 10% Zn)	12. Hastelloy (65% Ni, 20% Mo)
3. Latão (> 65% Cu)	13. Inconel (70% Ni,, 16% Cr)
4. Bronze	14. Monel (60% Ni, 30% Cu)
5. Cu - Ni (> 70% Cu)	15. Stellite (Co - Ni - Fe)
6. Latão (<65% Cu)	16. Ferro undido contendo silício
7. Cu - Ni (< 70% Cu)	17. Aços inoxidáveis
8. Cromo e revestimento de cádmio	18. Copper bearing steel
9. Bronze de alumínio (4% Al e 4% Ni)	19. Aço carbono
10. Chumbo, estanho e suas ligas	20. Alumínio e ligas

Fonte: (GENTIL, 1983)

## **6 TINTAS E REVESTIMENTOS ANTI-INCRUSTANTES**

Ao longo das décadas, diferentes mecanismos de tintas A/F foram desenvolvidos e mundialmente comercializados. O diferencial entre cada uma delas é o tipo de matriz polimérica e o mecanismo de liberação dos agentes tóxicos. Os mecanismos que mais se destacaram são os chamados matriz solúvel, matriz insolúvel e tintas de auto polimento com TBT, esta última teve um grande papel na história das tintas A/F por revolucionar a forma de combater a bioincrustação. A tabela 6 resume as principais características desses três tipos de tintas.

Tabela 5 - Mecanismo de ação de tintas A/F usadas até o final do século XX

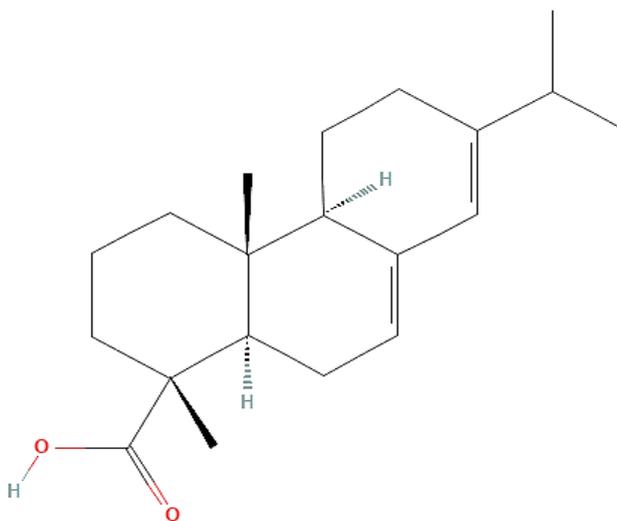
Tipo de tinta	Época	Componentes principais		Mecanismo proposto	Liberação do biocida pelo tempo
		Matriz polimérica	Pigmentos/ Biocida		
Matriz solúvel	1950	Resinas naturais	Cobre, arsênio, zinco, mercúrio e óxidos de ferro		
Matriz insolúvel	1955	Resina acrílica, resina vinílica, borracha clorada	Óxidos de cobre e zinco com ou sem compostos organometálicos		
Auto-polimento contendo estanho	1974-1985	Polímeros acrílicos (normalmente metil meta-acrilato) com grupos TBT ligados a cadeia principal por ligações ester (copolímero)	Óxido de zinco e pigmentos insolúveis ou óxido de cobre, tri-organoestanho e co-biocida		

Fonte: (ALMEIDA et al, 2007)

### 6.1 Tintas anti-incrustantes de matriz solúvel

As tintas A/F de matriz solúvel começaram a ser desenvolvidas a partir de 1950. Eram tintas à base de resinas naturais e pigmentos tóxicos oriundos de cobre, zinco, ferro e arsênio. As resinas naturais para esse tipo de tinta são originárias de pinheiros e formadas por cerca de 85% de compostos ácidos, como o ácido abiético, figura 7. Esses ácidos contêm ligações duplas conjugadas e um grupo carboxila. As ligações duplas afetam a estabilidade da resina visto que são facilmente oxidadas pelo oxigênio atmosférico, e o grupo carboxila ao entrar em contato com a água do mar reage com os íons dos sais como sódio e potássio formando resinatos de elevada solubilidade. A matriz polimérica, ao ser solubilizada, expõe os pigmentos tóxicos à base de óxidos de metais que agirão como biocida. Com a finalidade de diminuir a solubilidade da matriz polimérica são incorporados plastificantes e co-ligantes na formulação das tintas (YEBRA et al, 2004) (ALMEIDA et al, 2007).

Figura 6 - Fórmula estrutural do ácido abiético



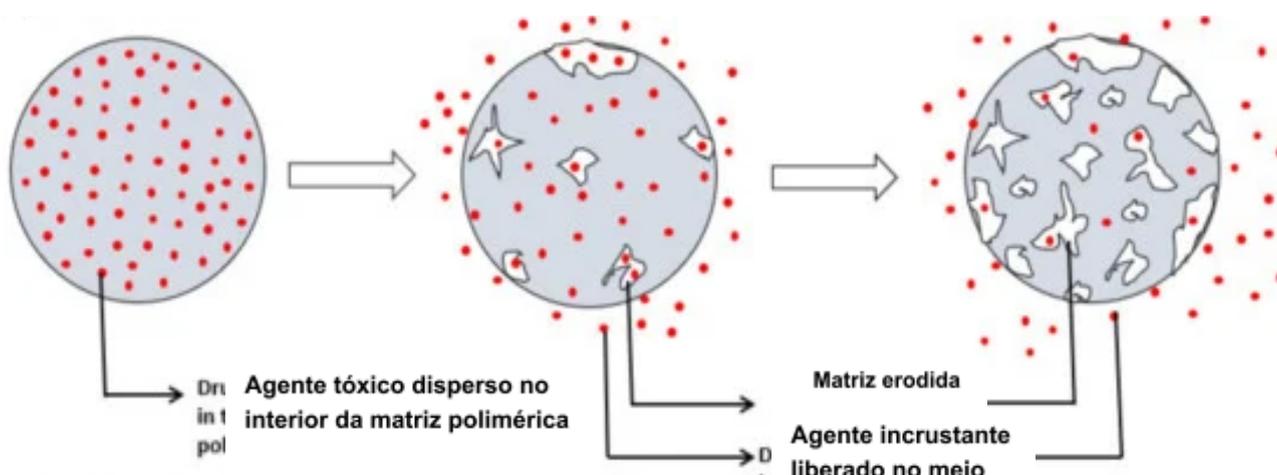
Fonte: (PUBCHEM, 2022)

O mecanismo de proteção de tintas de matriz solúvel age liberando os pigmentos na água do mar a partir da solubilização da resina, apresentam baixa resistência mecânica e pouco controle da taxa de solubilidade, além de limitar a aplicação de camadas finas do revestimento o que acarreta em problemas de durabilidade. Sua vida útil fica limitada em torno de 12 a 15 meses. A taxa de solubilidade da matriz aumentava de acordo com a velocidade do navio e em períodos estacionários, em que a incrustação é favorecida a atividade biocida dessas tintas é reduzida (YEBRA et al, 2004).

## 6.2 Tintas anti-incrustantes de matriz insolúvel

As tintas de matriz insolúvel são compostas por resinas de elevada massa molar insolúveis na água do mar, resinas acrílicas, vinílicas, borracha clorada e pigmentos tóxicos solúveis, liberados para inibir a incrustação. Conhecidas como tintas duras, por suas boas propriedades de resistência mecânica. As partículas do agente tóxico são incorporadas na matriz em alta quantidade e liberadas gradualmente. A água do mar ao entrar em contato com a matriz dissolve os pigmentos solúveis da superfície e à medida que esses pigmentos são “lavados” vão sendo formados poros na matriz polimérica que vão sendo preenchidos pela água que entra em contato com pigmentos mais internos e os dissolve para que o processo de anti-incrustação seja continuado. A figura 6 apresenta esquematicamente o processo de erosão da matriz polimérica e a consequente difusão do agente tóxico.

Figura 7 - Esquema do processo de erosão da matriz e difusão do agente tóxico



Fonte: (Adaptado de Adepu & Ramakrishna, 2021)

Os agentes tóxicos que vão sendo dissolvidos deixam espaços na estrutura da matriz polimérica que dificulta a dissolução dos agentes tóxicos mais internos e diminui a eficiência desse tipo de tinta. A rugosidade proporcionada por essa estrutura facilita a retenção de poluentes da água do mar que acabam bloqueando a liberação dos agentes tóxicos mais internos. A duração dessas tintas varia de 12 a 24 meses, o que limita sua aplicação em alguns tipos de navios que passam longos períodos em alto mar (ALMEIDA et al, 2007).

A escolha do pigmento tóxico é feita de acordo com a solubilidade e capacidade biocida desse composto em água do mar. Agentes tóxicos muito solúveis são facilmente lavados da superfície do revestimento e agentes tóxicos insolúveis não terão nenhuma

ação biocida no meio. O ideal seria o uso de compostos tóxicos de solubilidade moderada (FERRY, 1946).

O cobre era o agente tóxico tradicionalmente usado por suas propriedades A/F significativas, solubilidade moderada e baixo custo. Para que a ação do cobre seja efetiva é necessária uma taxa mínima de lixiviação de  $10 \mu\text{g.Cu.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ . A reação de dissolução do cobre em tintas A/F é descrita conforme as equações abaixo em que a reação da equação (1) representa a solubilização da molécula de óxido de cobre em água pura, no entanto a presença de íons cloreto na água do mar forma os complexos mostrados na equação (2) que desempenham alta atividade biológica (FERRY, 1946) (RASCIO et al, 1988).

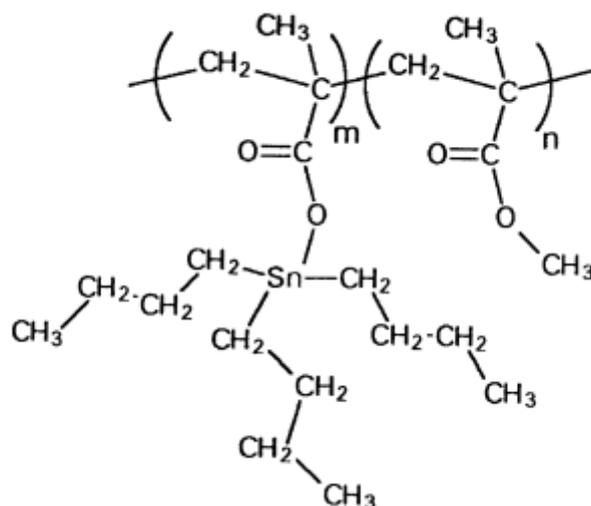


Para alguns tipos de organismos a atividade do cobre é diminuída e decresce, respectivamente, com invertebrados, algas, bivalves e macrófitas. A toxicidade dos íons cobre pode ser comprometida quando esses íons reagem com outros ligantes presentes na água do mar, em alguns casos poluentes, e formam subprodutos sem atividade biocida, como por exemplo a formação do complexo  $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ . Os óxidos de cobre não são os únicos a serem usados para esse fim, óxidos de zinco (II), ferro (III), titânio (IV) e tiocianato de cobre, também eram utilizados nas tintas A/F de matriz insolúvel (ALMEIDA et al, 2007).

### 6.3 Tintas anti-incrustantes autopolidas de tributilestanho

As tintas autopolidas surgiram pela primeira vez em 1958 e foram sendo melhoradas até que em 1974 Milne e Hails patentearam o modelo que teve o melhor desempenho e revolucionou a indústria de revestimentos marítimos. Basicamente, as tintas autopolidas de TBT tem como base um copolímero acrílico, em sua maioria o metacrilato de metila, ligados a grupos TBT por ligações éster e pigmentos de óxido de metais, cobre ou zinco. O TBT atua como biocida de reforço, complementar ao óxido de cobre que já tem atividade biológica. A figura 8 mostra a fórmula estrutural do monômero desse copolímero (KILL et al, 2001).

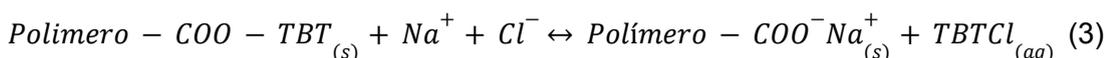
Figura 8 - Fórmula estrutural do monômero do copolímero tributilmetacrilato



Fonte: (KILL et al, 2001)

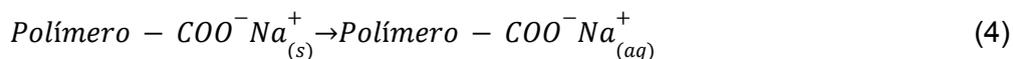
O sistema formado pelo revestimento age se complementando para evitar a incrustação. Primeiro os pigmentos de CuO ou ZnO são dissolvidos em água do mar e garantem proteção contra os microrganismos, enquanto o TBT só será liberado conforme a erosão da matriz polimérica e será biologicamente ativo contra lodo, ervas daninhas e outros organismos resistentes ao cobre ou zinco (KILL et al, 2001).

Os mecanismos de proteção desse tipo de tinta foram sendo ajustados ao longo dos anos e pode ser explicado como se segue: o copolímero formado tem características hidrofóbicas que impedem a água do mar de penetrar no filme polimérico, no entanto, os pigmentos de óxido de metal, nesse caso será considerado o óxido de cobre  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ao entrarem em contato com a água do mar começam a ser solubilizados formando  $\text{CuCl}^{2-}$  e  $\text{CuCl}^{3-}$  como já mencionado nas equações (1) e (2). A matriz polimérica que antes tinha características hidrofóbicas, agora sem a presença dos pigmentos passa a ser superficialmente hidrolisada pela água do mar numa reação de hidrólise alcalina das ligações organoestanho-éster pelos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , como mostrado na equação 3.



As frações dos compostos TBTCl liberados podem reagir com a água do mar e formar subprodutos como TBTOH,  $\text{TBTOH}_2^+$  e  $\text{TBTCO}_3^-$ . A reação proposta na equação 3 ocorre dadas as condições de pH levemente alcalino (por volta de 8,2) da água do mar. A porção perdida do ligante TBT fragiliza a parte restante da camada lixiviada do copolímero que agora contém grupos carboxilato livres que é facilmente erodida pela água do mar

finalizando o autopolimento daquela camada e expondo uma nova camada do revestimento. Esse processo de erosão se repete até todo o revestimento ser consumido (KILL et al, 2001).



As camadas de revestimento vão sofrendo esse tipo de erosão a uma taxa de polimento de 5 a 20  $\mu\text{m}$  de espessura por ano, independe da velocidade de navegação do navio, proporcionando uma durabilidade de até 5 anos. Além disso, devido a versatilidade dessas tintas, é possível alcançar formulações com baixa taxa de polimento para navios que necessitam de uma maior proteção por passarem longos períodos em mar aberto e alta taxa de polimento para navios que passam mais tempo em docas e regiões portuárias. As propriedades de resistência mecânica e tempos de secagem também são favoráveis devido à natureza acrílica desses revestimentos (YEBRA et al, 2004).

As tintas à base de TBT e seus derivados foram tão importantes e revolucionárias no ramo que em 1999 foi estimado que cerca de 70% de todo o transporte comercial era revestido com tintas de autopolimento de TBT. A economia em combustível era de aproximadamente US \$2.400 milhões por ano. No entanto, toda popularidade desses revestimentos trouxe prejuízos ambientais de efeitos desastrosos ao meio ambiente marinho, foram registrados acumulação em mamíferos, prejuízos no sistema imunológicos dos peixes, má formação de ostras e mariscos, dentre outros problemas. Dadas as circunstâncias, em 2003 a IMO (*International Marine Organization*) emitiu uma ordem que proibia a fabricação de tintas A/F contendo TBT e seus derivados em suas formulações, e a partir de 2008 nenhum navio poderia estar com camadas dessas tintas em suas superfícies (CHAMP, 2000).

## 7 PESQUISAS DE NOVAS TINTAS ANTI-INCRUSTANTES

A proibição do uso de revestimentos A/F com TBT levaram não só a busca por novos agentes biocidas que pudessem substituir os derivados de TBT em tintas de autopolimento como também por novos revestimentos com diferentes mecanismos de ação.

### 7.1 Tintas de autopolimento com biocidas sem estanho (TF-SPCs)

Uma das primeiras alternativas abordadas foram as tintas de autopolimento sem estanho. Tintas de matriz polimérica acrílica com diferentes grupos ligados à cadeia que

atuam como biocidas de reforço, combinados com óxidos de cobre, zinco entre outros metais. Conforme as tintas de autopolimento de TBT, ao entrar em contato com a água do mar, os pigmentos são solubilizados, o copolímero matriz-ligantes é desfeito, fragilizando a matriz que vai sofrendo hidrólise alcalina e se autopolindo lentamente.

A durabilidade desses revestimentos varia de 3 a 5 anos, porém seu desempenho na proteção contra a bioincrustação não é tão eficaz como os revestimentos a base de TBT e seus derivados. Isso acontece, pois, a substituição do ligante afeta o equilíbrio das características hidrofílicas e hidrofóbicas da matriz polimérica, também altera a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) durante a hidrólise alcalina da superfície do revestimento, a absorção de água e a possível intumescência do polímero além da menor atividade biocida apresentada pelos novos compostos (ALMEIDA et al, 2007).

A temperatura de transição vítrea é uma característica importante de polímeros amorfos e semicristalinos, por possuírem cadeias poliméricas desordenadas, e pode ser caracterizada resfriando o material que passa de uma temperatura alta para valores mais baixos, o que diminui o movimento das cadeias poliméricas, em uma transição do estado borrachoso (maleável) para o estado vítreo (enrijecido). Da mesma forma, quando o material sai de uma temperatura muito baixa para valores mais altos as cadeias poliméricas ganham mobilidade e ocorre a transição do estado vítreo para o estado borrachoso. A  $T_g$  é uma transição termodinâmica de segunda ordem e reflete diretamente em algumas propriedades termodinâmicas do polímero, como por exemplo: módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico e outras propriedades dielétricas e viscoelásticas (CALLISTER, 2016) (CARNEVAROLO, 2002).

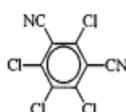
A  $T_g$  está relacionada com a mobilidade do material, sendo assim, fatores que interferem nas forças intermoleculares secundárias e na rigidez irão interferir na  $T_g$ . Cadeias que apresentam grupos rígidos, como por exemplo o grupamento p-fenileno que tem suas ligações fixas dentro do plano definido pelo anel benzênico aumenta a rigidez da cadeia, o que faz com a  $T_g$  seja conseqüentemente aumentada. A simetria da cadeia polimérica também afeta a mobilidade da cadeia, uma cadeia simétrica permite movimentos mais equilibrados da molécula, não exigindo altos níveis de energia para que o estado de mobilidade seja atingido, com isso a  $T_g$  de moléculas simétricas tende a ser menor do que moléculas assimétricas. A polaridade dos grupos também interfere na  $T_g$ , cadeias poliméricas com a presença de grupos polares tendem a se aproximar mais fortemente entre si, aumentando as interações secundárias e conseqüentemente a  $T_g$ , sendo assim, quanto maior a polaridade maior a  $T_g$ . A isomeria do agrupamento da cadeia

também irá interferir na  $T_g$ , os agrupamentos de configuração trans tendem a reduzir a mobilidade da cadeia e aumentar a  $T_g$  (CALLISTER, 2016) (CARNEVAROLO, 2002).

### 7.1.1 Biocidas de reforço

Com a proibição do uso do TBT como agente biocida complementar, outros compostos que atuassem com o mesmo desempenho ou desempenho semelhante começaram a ganhar espaço na indústria de revestimentos para navios e embarcações. Compostos metálicos e não metálicos foram incorporados aos revestimentos. No entanto, a atividade tóxica desses compostos também foi questionada, problemas de ação contra respiração, absorção de nutrientes e acumulação em animais e algas não incrustantes são os principais problemas apresentados (OMAE, 2003). A tabela 7 lista os compostos mais comumente usados após a proibição do TBT.

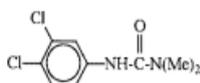
Tabela 6 - Biocidas de reforço mais usados após a proibição dos derivados de TBT



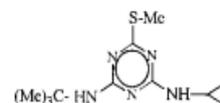
Chlorothalonil  
(2,4,5,6-tetrachloroisophthalonitrile)



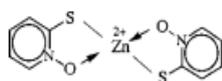
Dichlofluanid  
(N-dimethyl-N-phenylsulfamide)



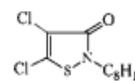
Diuron  
(3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea)



Irgarol 1051  
(2-methylthio-4-t-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazine)



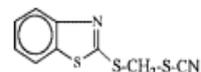
Zinc pyrithione  
(zinc complex of 2-mercaptopyridine-1-oxide)



Sea-Nine 211 (Kathon 5287)  
(4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one)



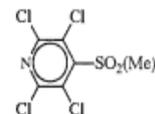
Thiram  
(bis(dimethylthiocarbamoyl)disulfide)



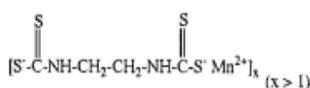
TCMTB  
(2-thiocyanomethylthio)benzothiazole)



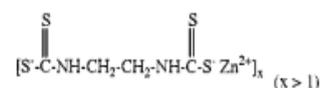
Ziram  
zinc bis(dimethyl thiocarbamate)



TCMS pyridine  
(2,3,5,6-tetrachloro-4-(methylsulfonyl)pyridine)



Maneb  
(manganese ethylene bisdithiocarbamate)



Zineb  
(zinc ethylene bisdithiocarbamate)

Fonte: (OMAE, 2003)

Da tabela, o Irgarol e o Diuron são os que apresentam maiores problemas ambientais. O Irgarol é um composto de baixo coeficiente de partição, isso significa que ele será rapidamente disperso no ambiente marinho podendo causar indisponibilidade biológica, inibição da fixação de carbono e consequente redução na produção de carboidratos por seres autotróficos. O Diuron é um herbicida à base de ureia que inibe a fotossíntese, possui alta capacidade de adsorção de sedimentos e apresenta maior atividade contra organismos fitoplanctônicos, tais como as diatomáceas e as clorofíceas. Além disso, esses dois compostos sofrem biodegradação lenta e fotodegradação UV. Os dois compostos já foram encontrados em quantidades acima do limite permitido em diferentes países. No Brasil as concentrações de Diuron chegam a 7,8 µg/L em regiões portuárias do país, sendo que em concentrações de 5 µg/L esse composto já é letal para espécies que não são o foco da ação anti-incrustante (CAMPOS et al, 2021).

Os compostos metálicos foram os menos prejudiciais ao ambiente, segundo estudos apresentados por Voulvoulis et al. O *zinc pyrithione*, por exemplo, apresenta tempo de meia vida curto, menor potencial de bioacumulação e quando fotodegradado forma produtos pouco tóxicos, porém em regiões de muita poluição onde a incidência de luz solar é escassa, os compostos não são fotodegradados e acabam ficando acumulados

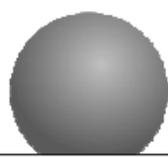
em sedimentos. O Sea-Nine 211™ sofre rápida degradação por microrganismos do ambiente marinho, seu tempo de meia vida é curto, menos de 24 horas o que faz dele um biocida menos poluente. Invariavelmente, nenhum dos compostos da tabela, mesmo com suas limitações, apresentou problemas ambientais agudos como o TBT (OMAE, 2003) (VOULVOULIS et al, 2002) (YEBRA et al, 2004).

## 7. 2 Tintas sem Biocida

Algumas tentativas de tintas A/F estão voltadas para a característica hidrofóbica da superfície do revestimento. Em virtude da polaridade dos fluidos segregados pelos organismos formadores do biofilme, os revestimentos hidrofóbicos são uma solução vantajosa e ambientalmente favorável para navios e embarcações. Qualquer incrustação momentânea em superfícies muito lisas e hidrofóbicas poderia ser facilmente removida pelo movimento da água do mar em um processo de autolimpeza.

A hidrofobicidade e hidrofiliabilidade podem ser definidas de acordo com a molhabilidade da superfície. De forma resumida, a molhabilidade pode ser entendida como a afinidade da superfície com um líquido, o ângulo  $\theta$  aparente formado a partir da interação superfície/líquido caracteriza se a superfície é hidrofóbica ou hidrofílica. Uma superfície é dita hidrofílica quando o líquido se espalha espontaneamente e o ângulo de contato formado é  $\theta \leq 90^\circ$ . Em superfícies hidrofóbicas a interação com o líquido é reduzida e o ângulo de contato apresenta valores entre  $150^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ , quando o ângulo de contato apresenta valores  $\theta \geq 150^\circ$  a superfície é caracterizada como superhidrofóbica e não ocorre o molhamento da superfície (LUZ et al, 2008). A figura 9 apresenta a escala de hidrofiliabilidade e hidrofobicidade de uma superfície de acordo com o ângulo de contato.

Figura 9 - Escala do ângulo de contato na interação superfície/ líquido em diferentes superfícies

Regime	Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
Diagrama da gota				
Ângulo de contato	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$

Fonte: (Oliveira, 2011)

Outra característica importante a ser considerada em tintas A/F hidrofóbicas é a energia de superfície. Para entender como essa energia influencia no desempenho dos revestimentos A/F é necessário entender o conceito de energia de superfície. Na estrutura de um sólido, os átomos mais internos interagem entre si com outros átomos localizados ao seu redor por forças atrativas que os atraem causando uma certa estabilidade, os átomos localizados na superfície não contam com essa estabilidade e possuem uma energia livre, chamada de energia de superfície que faz com que outros materiais sejam atraídos e aderidos ao sólido, sendo assim, quanto maior a energia de superfície mais aderente o sólido (SEMINÁRIO, 2022).

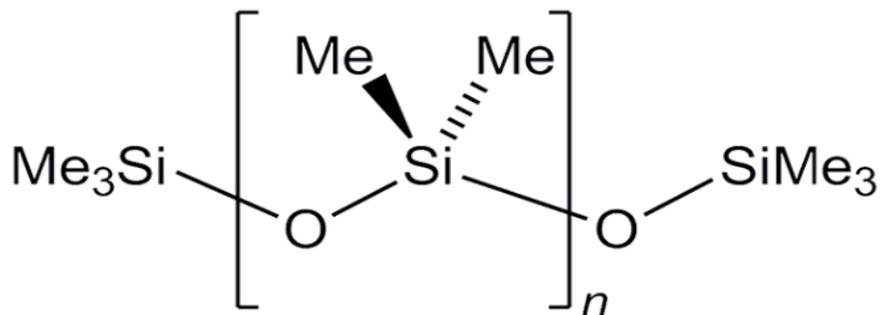
Se tratando de revestimentos A/F, as interações entre a água/superfície, organismos/superfície podem ser dificultadas ou facilitadas dependendo da energia de superfície do revestimento. Robert Baier propôs uma relação entre a incrustação e a energia de superfície que ficou conhecida como curva de Baier que estabelece um valor ótimo de energia de superfície em torno de 20 e 30  $\text{mN.m}^{-1}$  para uma adesão bacteriana fraca (PISTONE et al, 2021). Sendo assim, revestimentos que possuem uma energia de superfície nessa faixa de valor ótimo apresentam desempenho anti-incrustante ideal.

A rugosidade da superfície também interfere na adesão e fixação de organismos incrustantes, quanto maior a rugosidade da superfície mais suscetível a adesão de biomoléculas. Portanto, o revestimento resistente à incrustação deve apresentar boas características de química de superfície, propriedades mecânicas, durabilidade e fixação ao substrato.

#### 7. 2 .1 Tintas anti-incrustantes a base de polissilanos

Revestimentos a base de polissilanos como o polidimetilsiloxano (PDMS), figura 10, apresentam características não encontradas em revestimentos orgânicos tradicionais. São conhecidos como revestimentos “macios” com baixa tensão superficial, baixa microrugosidade, baixa temperatura de transição vítrea, elasticidade e resistência ao impacto. As ligações siloxano da cadeia são longas 1,64 Å, o que facilita a rotação estrutural e proporciona flexibilidade ao revestimento. As atividades significativas de caráter hidrofóbico, estabilidade térmica e UV dão a esse tipo de revestimento notório destaque.

Figura 10 - Fórmula estrutural do PDMS



Fonte: (ACS, 2014)

Entre as pesquisas de novas tecnologias para revestimentos e tintas A/F as matrizes de PDMS são as mais empregadas. No entanto esse tipo de matriz é pobre em propriedades mecânicas dada sua alta mobilidade molecular e flexibilidade. Para corrigir esse tipo de característica são incorporadas à matriz polimérica nano cargas inorgânicas ou metálicas a fim de aumentar a rigidez do filme polimérico, além de sua hidrofobicidade e conseqüentemente sua resistência à incrustação. Cerca de 0,5% a 1,0% em peso de nano cargas inorgânicas como nano bastões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nano esferas de  $\text{TiO}_2$ , núcleo-célula de  $\text{AgSiO}_2$ , híbrido de óxido de grafeno e alumina ( $\text{GO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) são capazes de melhorar o desempenho físico, químico e mecânico desses revestimentos, indicando maior estabilidade térmica, melhores propriedades mecânicas e maior poder anti-incrustante devido à alta hidrofobicidade com ângulos de contato acima de  $150^\circ$  como apontou Selim et al (2019). No entanto, sistemas a base de polissilanos mesmo com as nanocargas ainda apresentam baixa adesão à superfície do aço, o que dificulta sua empregabilidade em navios que assumem velocidades elevadas (PISTONE et al, 2021) (SELIM et al, 2019).

Uma outra alternativa são as tintas A/F a base de PDMS contendo biocidas imobilizados em sua estrutura que foram estudadas por Silva et al. Nesse estudo foram testados dois tipos de biocida o Irgarol e Econeal ligados covalentemente à matriz polimérica de PDMS. A ação anti-incrustante desse tipo de revestimento é por contato e não por liberação do biocida no ambiente marinho. Os resultados obtidos durante a pesquisa foram promissores, os testes de laboratório indicaram excelente desempenho dos revestimentos à base de PDMS contendo Econeal imobilizada, como boa aderência, boas propriedades mecânicas e efeito incrustante. A aplicação desse revestimento em uma embarcação que viajou por nove meses se mostrou efetiva com o casco do navio

permanecendo limpo e o revestimento aderido perfeitamente ao casco após a expedição (SILVA et al, 2019).

### 7. 2. 2 Tintas anti-incrustantes a base de resina epóxi

A resina epóxi é uma matriz polimérica muito usada nos diferentes revestimentos, tanto para proteção contra corrosão quanto para proteção anti-incrustação. São revestimentos que apresentam boas propriedades mecânicas, boa capacidade de adesão ao substrato, rigidez, baixa resistência à tração e baixa ductibilidade. A maior rigidez desse tipo de resina é explicada pela alta densidade de reticulação da cadeia carbônica, essa rigidez não é muito favorável se tratando de revestimentos e tintas, com isso, os revestimentos não costumam ser unicamente a base de epóxi e sim uma mistura de epóxi e algum outra matriz polimérica mais flexível (PISTONE et al, 2021).

A resina epóxi pode ser modificada por polissilanos e compor uma matriz híbrida. A combinação de propriedades epóxi com a hidrofobicidade e flexibilidade das cadeias siloxanos se complementam e o revestimento obtido tem boas propriedades mecânicas e físico-químicas. A adição de silicone à resina epóxi reduz as propriedades mecânicas e de adesão, mas aumenta a ductibilidade e propriedades de superfície como baixa energia superficial e apolaridade. A adição de cargas de óxido de grafeno, polipirrol e íons de zinco metálico permite uma menor permeabilidade da água, melhora a adesão do filme, o desempenho mecânico, super-hidrofobicidade e resistência a radiação UV (SELIM et al, 2020) (PISTONE et al, 2021).

### 7. 2. 3 Tintas anti-incrustantes a base poliuretano

Os revestimentos a base de poliuretano (PU) apresentam um mecanismo de autorrenovação, diferente das matrizes de silanos e epóxi, as matrizes de PU sofrem degradação hidrolítica em contato com a água do mar e os agentes anti-incrustantes são liberados da matriz conforme a hidrólise é processada. A taxa de hidrólise ( $0,012 - 0,051 \text{ g.m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ) aumenta à medida que a camada de revestimento diminui. Apresentam baixo caráter hidrofóbico, com ângulo de contato na faixa de  $75-85^\circ$ , propriedades mecânicas e de adesão intermediárias se comparados aos revestimentos de matriz epóxi. Se destacam por características de boa resistência à fratura e impacto.

A hibridização de matrizes de PU com PDMS forma uma rede polimérica de poliésteres e silicones com terminações hidroxila que aumentam as propriedades de adesão à superfície do navio, a superfície ganha características hidrofóbicas com ângulo de contato em torno de  $106^\circ$  e aumento do módulo de elasticidade. A adição de

nanocargas de óxido de zinco e carbono a esses revestimentos melhoram as propriedades mecânicas como tração e dureza (PISTONE et al, 2021).

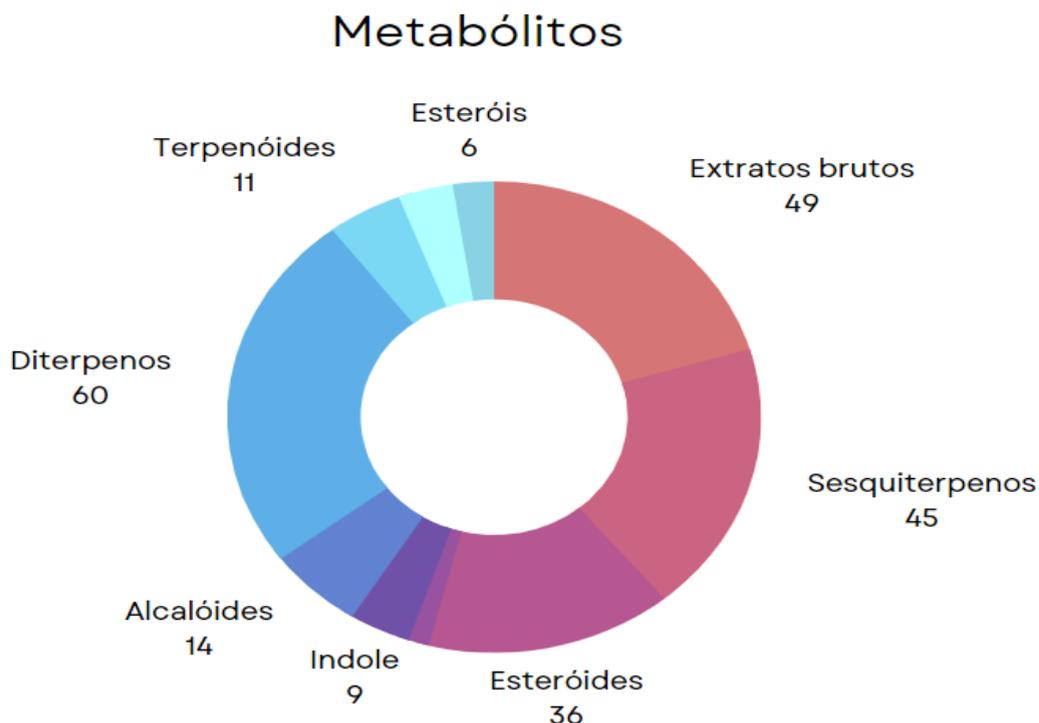
### 7.3 Tintas A/F bioinspiradas

Animais marinhos como golfinhos, tubarões, esponjas do mar e corais apresentam características anti-incrustantes interessantes que são temas de pesquisas e desenvolvimento de revestimentos A/F. As estratégias anti-incrustantes empregadas por esses organismos vão desde de dentículos presentes na pele à excreção de metabólitos secundários tóxicos e fluorescência.

Os corais são organismos sésseis, isso significa que se mantêm imóveis no ambiente marinho o que poderia significar ser um organismo completamente coberto por camadas incrustantes, no entanto isso não ocorre, os corais combatem a incrustação com alguns mecanismos que se complementam e evitam a formação de estágios evoluídos do processo incrustante. A presença de metabólitos anti-incrustantes, a característica lisa da pele com baixa energia de superfície, a descamação e em algumas espécies a movimentação dos tentáculos e a capacidade de fluorescência são técnicas usadas para inibir a adesão de alguns microrganismos e evitar a incrustação.

Segundo relatou Tian 2020, na última década foram conduzidas pesquisas que buscavam explorar esses mecanismos de proteção anti-incrustante usados pelos corais. Foram extraídos diferentes metabólitos secundários de vários tipos de corais, figura 11, que apresentam em sua composição toxinas que inibem o crescimento, causam interferências de vias neurais e anti-adesão de organismos incrustantes. Entretanto, a aplicação desses compostos em tintas A/F é limitada devido a capacidade de atividade biocida desses metabólitos se limitar a uma faixa pequena de organismos incrustantes. A degradação desses compostos quando incorporados a uma matriz polimérica, mesmo matrizes compatíveis, muitas vezes acabam degradando o composto ou até mesmo afetando a capacidade biocida e inviabilizando seu uso. Uma alternativa a ser considerada é o uso de análogos sintéticos a esses metabólitos secundários, para tudo isso são necessários mais estudos nesse assunto (RITTSCHOFF, 2000) (TIAN et al, 2020).

Figura 11 - Diferentes classes de compostos e extratos brutos derivados de corais



Fonte: (TIAN et al, 2020)

A pele dos corais apresenta energia de superfície em torno de 23 - 27 mN.m<sup>-1</sup> dentro da faixa de adesão mínima da curva de Baier e se assemelha aos revestimentos com baixa energia de superfície derivados de silicone como já foram apresentados nas seções acima. O processo de descamação dos corais remove a camada de lodo que se forma no primeiro estágio da incrustação, deixando à mostra uma superfície renovada. Esse processo se assemelha ao mecanismo de tintas de autopolimento e inspira novos revestimentos que exploram essa propriedade. O efeito fluorescente dos corais é atribuído a proteínas fluorescentes que inibem a adesão de diatomáceas na superfície da pele desses animais. Essa técnica serviu de inspiração para estudos de revestimentos que emitem um comprimento de onda efetivo contra o crescimento de algumas bactérias responsáveis pelo primeiro estágio da bioincrustação. A combinação de diferentes materiais com os mecanismos de anti-incrustação empregados por corais podem apresentar revestimentos promissores para navios e embarcações com boas propriedades anti-incrustantes e de pouco impacto ambiental (TIAN et al, 2020).

## 8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Desde que o homem iniciou atividades de navegação se tem registros do uso de compostos para inibir a adesão e o crescimento de organismos que comprometam estruturalmente navios e embarcações. Nesse contexto, as tintas e revestimentos A/F (*antifouling*) foram sendo desenvolvidas e aprimoradas ao longo das décadas com diferentes mecanismos de ação e materiais de composição. O desenvolvimento de resinas sintéticas e o uso de biocidas à base de TBT (tributilestanho) revolucionaram a indústria de revestimentos com excelente performance e baixo custo. No entanto as características lipossolúveis dos organoestânicos não tardaram a virar um problema ambiental grave causando bioacumulação e até remoção completa de algumas espécies em docas e regiões portuárias. Os problemas ambientais causados pelo TBT foram encarados com alto grau de toxicidade o que levou a sua proibição.

Para substituir um material de grande eficiência e baixo custo as grandes empresas têm desenvolvido pesquisas em materiais superhidrofóbicos híbridos com matrizes poliméricas de boas propriedades mecânicas e aditivados com nanocargas de metais e óxidos de grafeno na tentativa de se obter produtos ambientalmente corretos de grande durabilidade e eficiência contra organismos incrustantes. Os revestimentos que mimetizam o comportamento de animais como corais são muito promissores na área, mas necessitam de maiores estudos e investigações em campo.

Os desafios envolvendo um processo tão complexo e adaptável como a bioincrustação marinha vem de diversos fatores e superar ou até mesmo obter um revestimento com o elevado desempenho dos autopolimento com TBT e com o menor impacto ambiental são os objetivos do mercado desse segmento até os dias de hoje.

## REFERÊNCIAS

ADEPU, S., RAMAKRISHNA, S. **Controlled Drug Delivery Systems: Current Status and Future Directions**. *Molecules* 2021, 26(19), 5905.  
<https://doi.org/10.3390/molecules26195905>

ALMEIDA, E.; DIAMANTINO, T. C.; SOUZA, O. **Marine paints: The particular case of antifouling paints**. *Progress in Organic Coatings* 59, 2–20, 2007.  
doi: 10.1016/j.porgcoat.2007.01.017

AKZONOBEL INTERNACIONAL. *Marine Coatings: Technical Modules*. 2011.

ACS - American Chemical Society. **Molecule of the Week Archive: Polydimethylsiloxane**. April 14, 2014. Disponível em:  
<https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/p/polydimethylsiloxane.html>. Acesso em 05 nov. 2022.

BAIER, R. E. **Surface behaviour of biomaterials: The theta surface for biocompatibility**. *J Mater Sci: Mater Med*, 17:1057–1062, 2006. DOI 10.1007/s10856-006-0444-8

BARROSO, G., DÖRING, M., HORCHER, A., KIENZLE, A., MOTZ, G. **Polysilazane-Based Coatings with Anti-Adherent Properties for Easy Release of Plastics and Composites from Metal Molds**. *Advanced Materials Interfaces*, 7 (10) 1901952, 2020. <https://doi.org/10.1002/admi.201901952>.

BEECH, I. B., PAIVA, M., COUTINHO, C. ZINKEVICH, V. **The role of biofilm matrix in the fouling process**. In: Abstracts of the 11th Congress on Marine Corrosion and Fouling, San Diego, CA, July 2002, 21-26.

BERENDSEN, A. M. **Marine Painting Manual**. TNO Paint Research Institute Delft, The Netherlands, 1989. 303 p.

BIXLER, G. D., BHUSHAN, B. **Biofouling: lessons from nature**. *Phil. Trans. R. Soc. A* 2012 370, 2381-2417. doi: 10.1098/rsta.2011.0502

BUSKENS, P.; WOUTERS, M.; RENTROP, C.; VROON, Z. **A brief review of environmentally benign antifouling and foul-release coatings for marine applications**. *J. Coat. Technol. Res.*, 10 (1) 29–36, 2013. DOI 10.1007/s11998-012-9456-0

CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais : uma introdução**. 9. ed. - Rio de Janeiro : LTC, 2016. 910 p.

CAMPOS, B. G., FIGUEIREDO, J., PERINA, F., ABESSA, D. M. S., LOUREIRO, S., MARTINS, R. **Occurrence, effects and environmental risk of antifouling biocides (EU PT21): Are marine ecosystems threatened? Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. Taylor & Francis Group, vol.51, 2021. DOI: 10.1080/10643389.2021.1910003

CALLOW, J., CALLOW, M. **Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings.** *Nat Commun* 2, 244, 2011.

<https://doi.org/10.1038/ncomms1251>

CHAMP, M. A. **A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits.** *The Science of the Total Environment* 258, 21 – 71, 2000.

[https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(00\)00506-4](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(00)00506-4)

FERRY, J. D., CARRITT, D. E. Action of Antifouling Paints: **Solubility and Rate of Solution of Cuprous Oxide in Sea Water.** *Industrial and Engineering Chemistry*, vol.38, N°6, 1946. <https://doi.org/10.1021/ie50438a021>

GENTIL, Vicente. **Corrosão.** 3ª Edição. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1983. 345 p.

IMO, International Maritime Organization. **Anti-fouling systems.** Disponível em <<https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Anti-fouling.aspx>> Acesso em: 12 Jun. 2022.

IRI – International Research Institute for Climate and Society. Disponível em [https://iridl.ldeo.columbia.edu/maproom/Global/Ocean\\_Temp/Monthly\\_Temp.html](https://iridl.ldeo.columbia.edu/maproom/Global/Ocean_Temp/Monthly_Temp.html). Acesso: out. 2022

KILL, S.; WEINELL C. E.; PEDERSEN M. S.; DAM-JOHANSEN, K. **Analysis of Self-Polishing Antifouling Paints Using Rotary Experiments and Mathematical Modeling.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2001 40 (18), 3906-3920.

DOI: 10.1021/ie010242n

KÜHNE Intertech GmbH. **Biofouling.** Disponível em:<https://kuehne-intertech.de/sonihull-ultrasonic-anti-fouling-system/>. Acesso em 25 out. 2022.

LUZ, A. P., RIBEIRO, S., PANDOLFELLI, V. C. **Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários.** *Cerâmica* 54, (2008) 174-183. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132008000200007>

OLIVEIRA, M. R. S. **Superfícies Super-hidrofóbicas obtidas através de Microestruturas Litografadas.** 2011. 125 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2011. Disponível em: [https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3140/tde-12122011-141829/publico/Tese\\_Marcio\\_Roberto\\_da\\_Silva\\_Oliveira.pdf](https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3140/tde-12122011-141829/publico/Tese_Marcio_Roberto_da_Silva_Oliveira.pdf). Acesso em 27 out. 2022.

OMAE, I. **Organotin Antifouling Paints and their Alternatives - Review.** *Appl. Organometal Chem* 17, 81-105, 2003. DOI:10.1002/aoc.396

PISTONE, A.; SCOLARO, C.; VISCO, A. **Mechanical Properties of Protective Coatings against Marine Fouling: A Review.** *Polymers* 2021, 13, 173.

<https://doi.org/10.3390/polym13020173>

PUBCHEM. National Library of Medicine. **Compound summary:** Abietic acid. Disponível em: < <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Abietic-acid>>. Acesso em: 29 jul. 2022.

RASCIO, V. J. D., GIÚDICE, C. A., AMO, B. **Research and development of soluble matrix antifouling paints for ships, offshore platforms and power stations. A review.** Corrosion Reviews. 8. 10.1515/CORRREV.1988.8.1-2.87

REDAÇÃO Mundo Estranho. **Por que a velocidade dos barcos é medida em nós?** 18 abr 2011. Disponível em: <https://super.abril.com.br/mundo-estranho/por-que-a-velocidade-dos-barcos-e-medida-em-nos/>. Acesso em 05 nov. 2022.

RITTSCHOF, D. **Natural product antifoulants: One perspective on the challenges related to coatings development.** Biofouling 15 (1–3) (2000) 119–127.

ROSSINI, P., NAPOLANO, L., MATTEUCCI, G. **Biotoxicity and life cycle assessment of two commercial antifouling coatings in marine systems.** Chemosphere 237, 124475, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124475>.

SELIM, M. S., SHENASHEN, M. A., FATHALLA, N. A., ELMARAKBI, A., EL-SATY, A. S. **In Situ Fabrication of One - Dimensional Based Lotus Like Silicone/ Y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites for Marine Fouling Release Coatings.** Chemistry Select, 24- 30, 2017.

SELIM, M.S., YANG, H., EL-SAFETY, S.A., FATTHALLAH, N.A., SHENASHEN, M.A., WANG, F.Q., HUANG, Y. **Superhydrophobic coating of silicone/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorod composite for marine antifouling.** Colloids Surf. A 2019, 570, 518–530. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.026>.

SELIM, M. S., EL-SATY, A. S., SHENASHEN, M. A., HIGAZY, S. A., ELMARAKBI, A. **Progress in biomimetic leverages for marine antifouling by nanocomposite coatings.** Journal of Materials Chemistry B 8(15), 2020. DOI:10.1039/C9TB02119A

SEMINÁRIO 2, Disciplinas USP. **Princípios de Adesão.** Disponível em: [https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5047075/mod\\_resource/content/1/Seminario%20%20-%20%20texto%20principios%20de%20ades%C3%A3o.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5047075/mod_resource/content/1/Seminario%20%20-%20%20texto%20principios%20de%20ades%C3%A3o.pdf). Acesso em: 29 out. 2022.

SILVA, E. R., FERREIRA, O., RAMALHO, P. A., AZEVEDO, N. F., BAYÓN, R., IGARTUA, A., BORDADO, J.C., CALHORDA, M. J. **Eco-friendly non-biocide-release coatings for marine biofouling prevention.** Science of the Total Environment 650, 2499–2511, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.010>

STEWART, R. H. **Introduction To Physical Oceanography.** Estados Unidos, Texas A & M University, 2005. 345 p.

TIAN, L., YIN, Y., JIN, H., BING, W., JIN, E., ZHAO, J., REN, L. **Novel marine antifouling coatings inspired by corals.** Materials Today Chemistry 17, 100294, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100294>

VOULVOULIS, N., SCRIMSHAW, M. D., LESTER, J. N. **Comparative environmental assessment of biocides used in antifouling paints.** Chemosphere 47, 789–795, 2002. doi.org/10.1016/s0045-6535(01)00336-8

YEBRA, D. M., KILL, S., DAM-JOHANSEN, K. **Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings.** Progress in Organic Coatings, 50, 2004. 75–104.