

## BREVE HISTÓRIA DAS TINTAS ANTIVEGETATIVAS

Elisabete Almeida<sup>(1)</sup>, Teresa Diamantino<sup>(2)</sup> e Orlando de Sousa<sup>(3)</sup>

Artigo submetido em Abril de 2006 e aceite em Julho de 2006

### RESUMO

Neste trabalho, os autores apresentam uma panorâmica geral sobre as tintas antivegetativas. Após a conveniente localização destas tintas no esquema de protecção anticorrosiva das obras vivas dos navios e/ou outras estruturas móveis, fazem uma síntese dos principais tipos de produtos antivegetativos usados ao longo dos tempos, até aos nossos dias. Complementarmente, sistematizam as principais tipologias dos organismos vivos que se fixam nas obras vivas das embarcações e referem alguns tipos de fauna e flora predominantes em duas regiões da Ibero-América. Abordam também, ainda que sumariamente, os principais mecanismos básicos de funcionamento dos diferentes tipos de tintas antivegetativas. Finalmente, referem algumas das principais linhas de investigação actualmente em curso, no domínio da luta contra a fixação dos organismos marinhos nos cascos dos navios.

**Palavras Chave:** Protecção de Navios, Obras Vivas de Navio, Tintas Marítimas, Tintas Antivegetativas, Organismos Marinhos

## BRIEF HISTORY OF ANTIFOULING PAINTS

### ABSTRACT

In this work the authors present a general overview of maritime paints, paying particular attention to the case of antifouling paints. After locating these paints in the anticorrosive protection systems used on the underwater parts of ships and/or other moving structures, a summary is made of the main types of antifouling products used through history up to the present time. This is complemented by an assessment of the main types of living organisms that fix themselves to the underwater parts of ships, mentioning a number of families of fouling predominant in two regions of Ibero-America. Consideration is also briefly made of the main basic mechanisms by which the different types of antifouling paints work. Finally, a number of actual research lines on antifouling technologies are mentioned.

**Key Words:** Ships Protection, Underwater Parts of Ships, Marine Paints, Antifouling Paints, Fouling

## 1. INTRODUÇÃO

Uma estrutura como é um grande navio, integra em si própria um variado espectro de condições de exposição, que coloca à Protecção Anticorrosiva por Pintura (PAP) complexas e diversificadas situações a resolver. Estas incluem os casos específicos que vão do casco, ao convés, passando pelas superestruturas, pelos tanques de combustível, lastro e outros. Por sua vez o casco apresenta zonas de elevada especificidade operativa, que vão dos fundos (sempre imersos em água do mar), à faixa de linha de água (sujeita a condições de imersão alternada), às zonas de salpico (acima da linha de água do navio carregado), aos costados superiores, que constituem zonas praticamente sempre emersas (expostas à atmosfera)[1-2].

Pela diversidade de problemas que coloca, é certamente a zona imersa do navio, a que apresenta ao especialista de PAP, os problemas de índole mais apaixonante. É nela que, a par da necessidade de se assegurar uma PAP eficiente e compatível com a protecção catódica, se exige que seja mantida uma superfície o mais lisa possível (para minimizar o atrito com a água quando o navio nela se desloca, com consequente redução do combustível necessário para o fazer) [3-4],

o que significa ter de impedir aí, a fixação dos mais variados organismos marinhos, sejam eles vegetais (flora) ou animais (fauna). Entretanto, nas últimas décadas, não só se está a pedir que as tintas antivegetativas aplicadas nos cascos dos navios, impeçam que a fauna e a flora marítimas se fixem nas zonas imersas dos mesmos, como por outro lado, na decorrência das regulamentações e legislação emergentes [5-7], se exige que, simultaneamente, não libertem biocidas para a água do mar. Assiste-se assim, actualmente, a uma luta contra o tempo (a Organização Marítima Internacional – IMO, assim o está exigindo) [5], numa permanente busca de produtos antivegetativos quase “miraculosos”.

No presente trabalho, será tratada sistematicamente a problemática específica das tintas antivegetativas usadas e a usar no futuro próximo.

## 2. PROTECÇÃO DE OBRAS VIVAS DE NAVIOS E ORGANISMOS MARINHOS

A actual PAP das superfícies imersas de um navio, inclui obrigatoriamente um primário anticorrosivo e um

<sup>(1)(\*)</sup> A quem a correspondência deve ser dirigida: e-mail: elis.almeida@netcabo.pt

<sup>(2)</sup> INETI – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I. P., Estrada do Paço do Lumiar, 1639-038 Lisboa, Portugal. e-mail: teresa.diamantino@ineti.pt

<sup>(3)</sup> Hempel (Portugal), Lda., Vale de Cantadores, 2951-501 Palmela, Portugal. e-mail: ops@pt.hempel.com

acabamento antivegetativo. Por vezes entre o primário e o antivegetativo é aplicada uma camada de aderência ou um selante adequado, especialmente quando o primário anticorrosivo contem componentes que possam afectar negativamente a aderência do antivegetativo, como por exemplo, o caso dos primários contendo alcatrão da hulha que tendem a exsudar para o antivegetativo, afectando a eficiência deste, ou o caso de intervalos de repintura curtos, com produtos pouco compatíveis com o modo de trabalhar do estaleiro. Os esquemas de pintura modernos integram tipicamente um primário epoxídico de dois componentes [8-9]. Os poliuretanos e o alcatrão da hulha epoxídico, têm vindo a ser banidos por questões ambientais. Entretanto, como a fibra de vidro incrementa a resistência mecânica e a impermeabilidade ao vapor de água, tem-se assistido a um significativo crescimento do uso deste material, como reforço dos referidos primários, muito especialmente na faixa de linha de água dos navios, mais sujeita a acções mecânicas importantes e a períodos de exposição à atmosfera.

Dado que as superfícies imersas dos navios, por razões económicas, têm de manter-se relativamente lisas para minimizar o atrito do casco na água do mar, elas, desde épocas remotas, têm de ter um tratamento final anti-incrustante, também designado por antivegetativo. Este, para além de lhes assegurar a devida protecção e resistência mecânica, tem, muito especialmente, de impedir ou reduzir, drasticamente, a fixação dos numerosos organismos marinhos, que de outro modo se fixariam nos cascos, muito especialmente nos portos e durante os percursos de baixa velocidade das embarcações. De entre os organismos marinhos conhecidos (mais de 4 000 espécies), os principais macroorganismos que se fixam nos cascos das embarcações têm sido classificados [10] em: Algas (verdes, castanhas e vermelhas) e Invertebrados. Por sua vez, estes últimos têm sido classificados em: a) Invertebrados de casca dura (Bálanos, Anatófios, Bivalves, Briozoários incrustantes e Poliquetas calcárias), b) organismos tipo relvado (Hidróides ou Briozoários), c) tipo pequenos arbustos (Hidróides ou Briozoários) e d) organismos moles (Ascídias, Esponjas e Actínias).

## 2.1. Tipos de fauna e flora marinhas, identificados em duas zonas da Ibero-América

De entre as actividades realizadas em Portugal, interligadas com os organismos marinhos, salientam-se as desenvolvidas em colaboração com a OCDE, ainda na década de 60, as desenvolvidas pontualmente no porto de Peniche, na

década de 80, e as actuais actividades em curso nos portos de Lisboa, Setúbal e Sines. A colaboração com a OCDE (*Organização de Cooperação e Desenvolvimento Económico*), teve lugar durante vários anos da década de 60, num projecto de nível internacional, cujo principal objectivo, consistiu em estudar e caracterizar os organismos marinhos encontrados nas águas europeias, de modo a que, numa fase seguinte fosse possível o desenvolvimento de produtos antivegetativos capazes de reduzir ao máximo a sua fixação às superfícies imersas, com os consequentes benefícios económicos e sociais que daí adviriam. O trabalho desenvolvido na época pelos vários países, entre os quais Portugal (Fig.1 a)), deu origem à publicação, pela OCDE, de um excelente catálogo dos principais organismos marinhos, constituído por diferentes volumes dedicados aos seus grandes grupos, e entre os quais se salientam, pela sua importância no domínio dos cascos dos navios, os referentes aos Bálanos [11], aos Briozoários [12], às Poliquetas tubícolas [13] e às Ascídias [14]. Complementarmente, com base no referido trabalho de catalogação, foi de seguida possível a publicação de vários documentos sobre o assunto, de entre os quais se salienta a norma francesa NF X 40-504, publicada em Janeiro de 1969 [10]. Os trabalhos realizados no porto de Peniche, situado no centro da costa ocidental portuguesa Atlântica, permitiram na época estudar os revestimentos por pintura mais adequados à protecção das superfícies de aço imersas nas referidas águas, bem como identificar os organismos marinhos mais significativos das incrustações verificadas nas superfícies de aço revestidas, expostas em jangada naquelas águas do País (Fig. 1 b)). De entre eles, o organismo marinho que se revelou mais significativo em Peniche, foi a Ascídia *Ciona intestinalis*, que nas referidas águas se fixava em grande quantidade nas superfícies imersas, quer fixas, quer movendo-se a pequena velocidade. Daí que na altura se tenha chegado a referir a possibilidade do aproveitamento daquele macroorganismo para inúmeras aplicações [15]. De entre as outras espécies de macroorganismos encontrados no porto de Peniche, referem-se o Hidróide *Hidroides norvegica*, o Crustáceo *Balanus* sp., as Ascídias do género *Botryllus*, os Briozoários do género *Bugula* e *Celleporella* (tipo relvado) e as algas verdes (Géneros *Ulva* e *Cladophora*) e vermelhas (Género *Ceramium*). Finalmente, os estudos actualmente em curso nos portos de Lisboa, Setúbal e Sines, todos na costa ocidental portuguesa Atlântica, destinam-se também, não só a avaliar o comportamento de actuais revestimentos para imersão, como estudar os organismos marinhos que neles se venham a incrustar. Envolve, além de estudos em jangada, o uso de estruturas de exposição fixa, em condições de imersão contínua, imersão alternada e zona de salpico.



a) Trabalho com a OCDE



b) No porto de Peniche

Fig. 1 – Aspectos de painéis retirados da Doca de Santo Amaro, em Lisboa [10-14] a), e do porto de Peniche [15] b).

Outro exemplo referente à fixação de organismos em superfícies imersas nos mares da Ibero-América, foi relatado por V. Rascio e seus colaboradores em 1978, e registado no porto de Belgrano na Argentina [16]. Segundo aqueles autores, os principais organismos marinhos registados até àquela data no referido porto argentino foram: Diatomáceas, algas verdes e vermelhas (*Henteromorpha intestinalis*, *Porphyra* sp.), Protozoários, Hidróides (*Tubularia* sp.), Poliquetas (*Halosydnella australis*, *Syllis prolifera*, *Serpulidae* sp.), Crustáceos (*Balanus amphitrite*, *Balanus* sp., *Corophinum* sp.),

Malacrostaca (*Caprella penantis*, *Caprella equilibra*, *Cyrtograpsus angulatus*, *Cyrtograpsus altimanus*), Briozoários (*Bugula neritina*, *Bugula* sp.) e as Ascídias (*Ciona intestinalis* e *Botryllus schlosseri*). Os referidos resultados fazem parte de um extenso conjunto de dados sobre organismos marinhos estudados na Ibero-América (Fig. 2), pela experiente equipa de V. Rascio, cuja actividade tem dado origem a numerosos trabalhos científicos nos domínios da corrosão marinha e das pinturas anticorrosivas e antivegetativas [16-17].

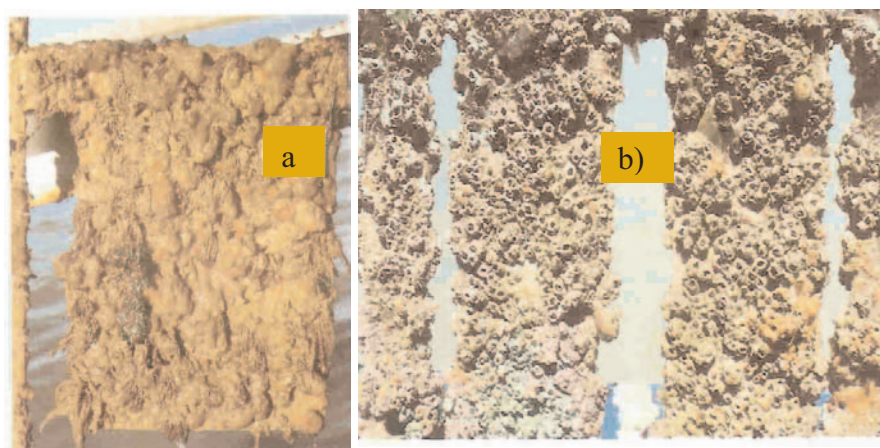


Fig. 2 – Aspectos de *macrofouling* registados pela equipa de V. Rascio, a) Ascídias e outros e b) Bálanos ou Cracas e outros [16].

## 2.2. Primeiras tecnologias antivegetativas usadas até meados do século XIX

A necessidade de proteger os cascos das embarcações das incrustações marinhas, foi sentida logo que o Homem começou a usar as mesmas como meio de locomoção. Desde tempos remotos que, com tal objectivo foram usados produtos naturais, tais como ceras, alcatrões e asfaltos [18]. Segundo as mesmas fontes, parecem ter sido os Fenícios e os Cartagineses os primeiros que usaram cobre com tal objectivo. Tal técnica terá sido usada também pelos Gregos e os Romanos, que também terão feito recurso a forros de chumbo. No século XVIII terão sido usados forros de madeira, cobertos com misturas de alcatrão, gorduras e pez, e incluindo numerosas cavilhas metálicas, cujas cabeças, ficando em contacto umas com as outras, pareciam formar uma espécie de segundo forro metálico [18]. Vários países voltaram a recorrer ao uso de forro de cobre, com cavilhas de cobre e zinco, sendo então também utilizados forros de zinco, chumbo, níquel, aço galvanizado e outros, seguidos de forros de madeira cobreados. Também surgiram forros não metálicos, nomeadamente de borracha, ebonite, cortiça e outros, os quais por serem muito caros e/ou de difícil aplicação, acabaram por ser abandonados. Segundo relato recente, os forros de cobre terão sido abandonados na fragata Alarm, após a segunda Guerra Mundial, por se ter descoberto que as cavilhas de ferro da mesma haviam sido corroídas pela acção galvânica do forro de cobre, com os perigos estruturais que tal implicava [19]. Segundo a mesma referência, já em 1782, vários navios franceses e britânicos se haviam afundado ao largo dos Bancos da Terra Nova (causando cerca de 3 500 mortos), em consequência da referida corrosão galvânica. Tais problemas parecem ter sido ultrapassados quando, em 1786 se passaram a usar cavilhas de uma liga de

cobre e zinco, suficientemente forte para ser usada em construção naval. Foi assim que, após várias tentativas e usando-se então forros de chumbo e madeira revestida, em meados do século XIX surgiram as primeiras tintas antivegetativas, contendo como tóxicos o cobre, o arsénio ou o óxido de mercúrio, dispersos em óleo de linhaça, shellac ou colofónia [18].

## 2.3. Primeiras tintas antivegetativas usadas nos cascos de aço até 1960

Baseadas na ideia de dispersar um tóxico poderoso num ligante polimérico, surgiram em meados do século XIX as tintas antivegetativas já referidas. Seguiram-se outras com ligantes baseados em produtos betuminosos e resinas naturais diversas, cuja diluição era feita com essência de terebintina, benzeno ou nafta [18]. Contudo, porque os pigmentos integrados nestas tintas, que eram usadas em contacto directo com os cascos, provocaram corrosão nos primeiros cascos de aço, rapidamente se recorreu à aplicação de um primário capaz de as isolar dos mesmos. Surgiram depois novos produtos que incluíram as designadas “tintas plásticas a quente” com ligantes naturais e tóxicos de cobre e outros, os “preventivos de ferrugem”, que mais não eram do que produtos à base de Shellac contendo tóxicos e, com o desenvolvimento da química polimérica, as designadas “tintas plásticas a frio”, que já faziam recurso a diferentes resinas sintéticas ou a produtos naturais, isolados ou misturados [19]. Estas, que eram já mais fáceis de aplicar por projecção “airless”, entretanto desenvolvida, permitiam intervalos de doca seca até 18 meses. As primeiras tintas organometálicas (com estanho, arsénio, mercúrio e outros) [20], surgiram à volta de 1950 e vieram a dar origem, após numerosos e sucessivos desenvolvimentos, às tintas antivegetativas à base de tributil-estanho (TBT), que se tornaram célebres pela sua elevada eficiência e versatilidade [21].



## 2.4. Principais tipos de produtos usados nos cascos de aço na segunda metade do século xx

Estes produtos de pintura, sistematicamente baseados na dispersão de tóxicos em ligantes poliméricos de natureza diversa, diferenciaram-se ao longo das últimas décadas, em função dos diferentes mecanismos de lixiviação dos referidos tóxicos na água do mar. Tais mecanismos têm sido os responsáveis pelas características particulares de aplicação, comportamento e duração dos revestimentos antivegetativos com eles obtidos.

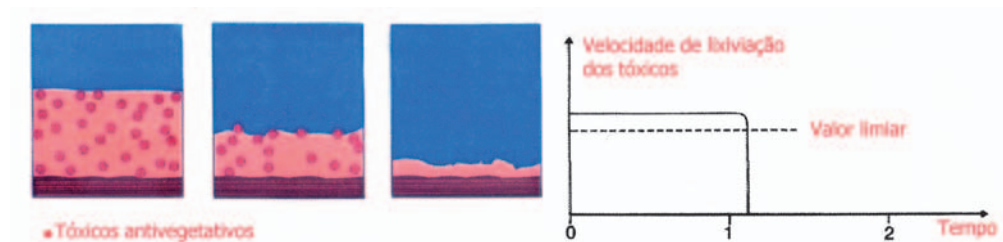


Fig. 3 – Mecanismo proposto para as tintas de matriz solúvel (cortesia da Hempel Portugal).

Apresentam como principal vantagem o facto de poderem ser aplicadas sobre primários macios do tipo betuminoso. Como principais desvantagens referem-se a sensibilidade dos seus ligantes à oxidação e à poluição por óleos. Adicionalmente, a sua relativamente fraca actividade biocida nos períodos estacionários, torna-as pouco adequadas para as embarcações lentas ou com longos períodos de permanência nos portos [24].

### 2.4.2. Tintas de matriz insolúvel ou de contacto

Neste tipo de tintas antivegetativas são usados ligantes de alta massa molecular, tais como acrílicos, vinílicos ou de borracha clorada, todos eles insolúveis em água do mar. Dadas as suas boas características de resistência mecânica (também conhecidos por isso como antivegetativos duros) permitem inte-

### 2.4.1. Tintas de matriz solúvel

Estas tintas, que são baseadas em ligantes de colofónia [22] e seus derivados, e integram pigmentos tóxicos como os óxidos de cobre, ferro e zinco, e anteriormente também de arsénio e mercúrio, foram desenvolvidas na década de 50 e são solúveis em água do mar, pouco resistentes mecanicamente, e apenas permitem a inclusão de baixas concentrações de material biosolúvel e a aplicação de películas relativamente finas. Assim, dada a erosão constante que sofrem ao longo do seu tempo de serviço [23], não asseguram protecções superiores a 12-15 meses (ver Fig. 3).

grar altas cargas de tóxicos, cujas partículas podem ficar em contacto directo umas com as outras e, consequentemente, pode verificar-se uma lixiviação gradual das mesmas. Entretanto, não sendo o seu ligante solúvel em água do mar, à medida que esta lixivia os agentes tóxicos, a água do mar difunde através dos poros deixados vagos por estes últimos, continuando a dissolver as partículas de tóxicos seguintes (Fig. 4). Contudo, à medida que estas se distanciam da superfície do revestimento, a velocidade de lixiviação dos tóxicos vai decrescendo no tempo, tornando-se a protecção cada vez menos eficaz [25]. A estrutura em favo de mel deixada no revestimento, contribui para tornar a superfície mais rugosa e sujeita a reter poluentes da água do mar, facto que também contribui para bloquear a saída dos tóxicos. As durações dos revestimentos obtidos com estas tintas são de 12 e 24 meses, conforme a exposição, o que limita a sua aplicação em alguns navios [26].

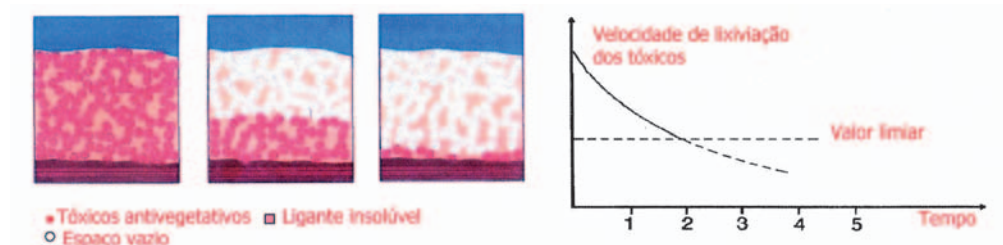


Fig. 4 – Mecanismo proposto para as tintas de matriz insolúvel (cortesia da Hempel Portugal).

Dada a elevada inércia dos polímeros usados como ligantes neste tipo de tintas, os navios com elas protegidos têm menores problemas em doca seca, pela sua estabilidade à oxidação e à foto-oxidação [25].

### 2.4.3. Tintas autopolimetantes, contendo estanho

Compatíveis quer com os cascos de aço, quer com os de alumínio, estas tintas são baseadas num copolímero acrílico

(normalmente metil-metacrilato) com grupos TBT ligados à cadeia principal do polímero, por ligações éster [27], sendo o polímero solúvel em água do mar. Porque a referida dissolução pode ser controlada ao nível molecular, é possível obter com estas tintas um efeito de autopolimento bem conhecido. Adicionalmente aos tóxicos reagidos dentro do próprio copolímero, estas tintas incluem pigmentos tóxicos, como o óxido cuproso, constituindo antivegetativos de elevada eficiência em quaisquer situações de serviço no mar.

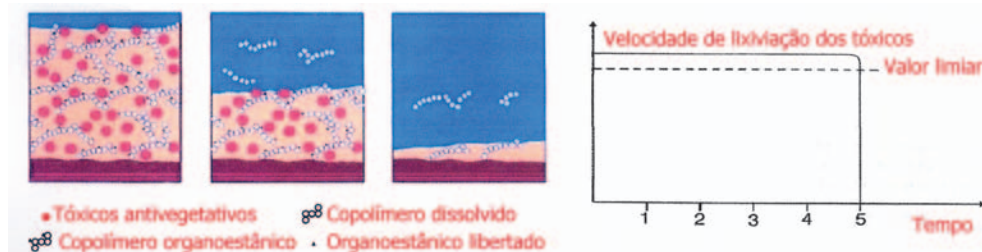


Fig. 5 – Mecanismo proposto para as tintas autopolimetantes, contendo estanho (cortesia da Hempel Portugal).

Como a ligação carboxilo-TBT é hidroliticamente instável sob condições ligeiramente alcalinas, como as que ocorrem em água do mar, verifica-se uma lenta e controlada hidrólise do revestimento, a qual corresponde a um “desgaste” do polímero, segundo uma reacção confinada a alguns nanómetros da superfície. Com o tempo, a água do mar dissolve mais partículas de pigmento, fazendo crescer a zona de lixiviação e tornando a película de copolímero quebradiça e facilmente erodível pela água do mar, deixando seguidamente a descoberto uma nova zona fresca de revestimento, para nova lixiviação (efeito de autopolimento). Tintas deste tipo são normalmente formuladas para ter uma velocidade de polimento de cerca de 5 a 20 µm por ano, o que tem permitido prolongar os intervalos de estadia em doca seca até períodos de 5 anos [21]. A velocidade de lixiviação destas tintas é aproximadamente constante, desenvolvendo a sua actividade a qualquer velocidade das embarcações. Outras vantagens deste tipo de tintas prendem-se com o facto de não necessitarem ser removidas, como acontece com as tintas de matrizes solúvel ou insolúvel, nem da aplicação de um selante, aquando das operações de repintura [21]. Outras características deste tipo de tintas podem ser encontradas no recente trabalho de Omae [29].

## 2.5. Tintas antivegetativas mais ecológicas

Dada a acção nefasta para o Ambiente, das bem conhecidas, eficientes e versáteis tintas autopolimetantes à base de TBT e a sua consequente interdição de aplicação a partir de 1 de Janeiro de 2003 e da sua existência nas superfícies dos navios a partir de 1 de Janeiro de 2008 [4-5], urgente se tornou o estudo e desenvolvimento de novas tintas antivegetativas mais amigas do Ambiente. Ainda que não de um modo completo e exaustivo, procuram-se agrupar os produtos com biocidas recentemente comercializados para tal fim, em três grandes grupos, nomeadamente os de depleção controlada (CDPs), os autopolimetantes isentos de estanho (TF-SPCs) e os híbridos. Entretanto, dada a pressão ecológica por um lado, e o facto destas tintas, ainda que isentas de TBT, se basearem

Após imersão, as partículas de pigmento solúvel, em contacto com a água do mar, começam a dissolver-se. Neste tipo de tintas, ao contrário do que ocorre com as tintas de matriz insolúvel, como o copolímero de meta-acrilato e metil meta-acrilato de TBT é hidrofóbico, ele impede que a água penetre na película [28]. Assim, a água do mar apenas consegue encher os poros criados pela dissolução das partículas de pigmentos solúveis, conforme se representa na Fig. 5.

sempre na lixiviação de biocidas e co-biocidas, nem sempre de acção completamente esclarecida, têm-se vindo a desenvolver nos últimos anos, tintas antivegetativas totalmente isentas de biocidas.

### 2.5.1. Tintas de depleção controlada, isentas de estanho (CDPs)

Estas tintas, que constituem a primeira geração de tintas antivegetativas isentas de estanho, mais não são do que um desenvolvimento das tradicionais tintas de matriz solúvel, cujo ligante é reforçado por resinas de síntese orgânica, mais resistentes do que a colofónia, e que controlam a dissolução do ligante solúvel. Contudo, assume-se que os seus mecanismos de intervenção são semelhantes aos das tintas convencionais à base de colofónia. Também designadas por tintas ablativas/erodíveis, consistem numa grande proporção de ligante de secagem física, não tóxico e solúvel em água do mar, combinado com ingredientes poliméricos capazes de controlar, por processos físicos, a velocidade relativa dos mecanismos de dissolução/erosão. A carga dos biocidas nelas integrados pode ser regulada acima do nível apresentado por uma boa tinta não autopolimetantes. Em contacto com a água do mar, os biocidas dissolvem-se juntamente com o ligante solúvel, sendo os ingredientes controladores do processo de dissolução, “lavados” da superfície. A velocidade constante de ablação/erosão, parece ser conseguida através do equilíbrio do processo, atingido pouco tempo após imersão (Fig. 6).

Estes produtos isentos de estanho, não são idealmente erodidos como os autopolimetantes baseados em TBT. Eles originam uma matriz vazia, que afectará o seu comportamento a médio prazo. Contudo, a referida matriz pode ser removida antes da repintura. Dado o seu mecanismo de actuação, necessitam de elevados teores de cobre e co-biocidas, com os inconvenientes ambientais que daí podem advir. De entre as propriedades gerais das tintas ablativas/erodíveis, referem-se uma protecção que pode mesmo ser superior a 3 anos, economia na lixiviação dos tóxicos, controlo de rugosidade e o facto

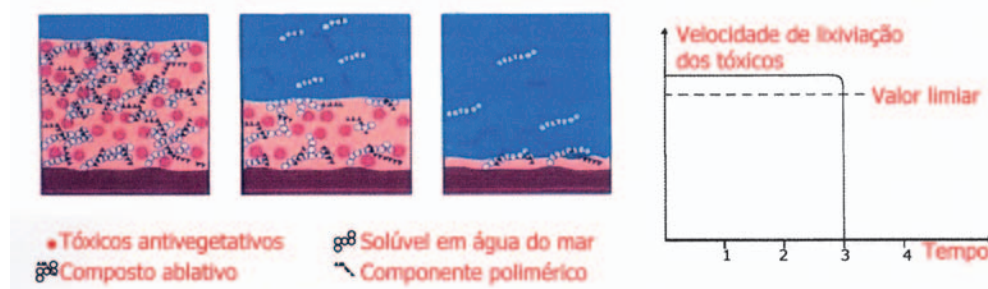


Fig. 6 – Mecanismo proposto para as tintas ablativas/erodíveis (cortesia da Hempel Portugal).

de não necessitarem selante durante a repintura em doca seca, para além de não serem tão caras como as tintas à base de TBT. São largamente usadas em barcos de recreio e pequenos navios com relativamente curtos períodos em serviço.

### 2.5.2. Tintas autopolimetantes isentas de estanho mas com biocidas (TF-SPCs)

Neste tipo de tintas integram-se os produtos baseados numa matriz acrílica, na qual se agregam diferentes grupos pendentes da cadeia principal, mas sem estanho. Considera-se que, à semelhança com o que acontece com os autopolimetantes contendo estanho, os referidos grupos pendentes se leixivam em contacto com a água do mar. Contudo, mesmo tal acontecendo, e não obstante o elevado número de patentes registadas até 1996, neste domínio, os referidos grupos dificilmente são tão eficientes como o TBT. Tal ocorre devido ao significativo impacto da natureza química dos grupos pendentes sobre o balanço das características hidrofílicas/hidrofóbicas da matriz, a alteração da temperatura de transição vítrea durante a hidrólise, a absorção de água e o possível intumescimento do polímero, entre outros.

### 2.5.3. Tintas híbridas

Se o conhecimento dos mecanismos de actuação das CDPs e TF-SPCs é ainda bastante limitado, e a experiência prática dos mesmos, ainda relativamente curta, muito mais complexo parece tornar-se o esclarecimento dos mecanismos de actuação das tintas híbridas, que têm vindo a ser comercializadas, e são obtidas a partir da acção simultânea daqueles dois tipos diferentes de mecanismos, com eventual inserção de novos desenvolvimentos como é o caso das microfibras introduzidas pela Hempel's MP.

### 2.5.4. Tintas isentas de biocidas

Ainda que seja muito difícil desenvolver tintas antivegetativas sem biocidas que sejam eficientes e de custo aceitável, a pressão existente no desenvolvimento de produtos amigos do ambiente, acabou por conduzir a produtos quase inócuos, sob o ponto de vista de agressão ambiental. Trata-se de produtos distintos das tintas antivegetativas tradicionais, que têm de actuar essencialmente por camada barreira e que, ao mesmo tempo, possuam superfícies ultra-lisas, que assegurem muito baixa fricção e sejam hidrofóbicas, de modo a que os organismos marinhos não possam fixar-se e aderir a elas [30]. Mesmo os que temporariamente se lhes fixem, terão de ser removidos pelo movimento da água do mar, num processo de auto-limpeza, ou, pelo menos, por acção de um simples jacto de água sob pressão [31].

De todos os polímeros de que actualmente se dispõe, apenas dois grupos parecem poder reunir tais requisitos, nomeadamente os fluoropolímeros e os silicones. Contudo, ainda que os fluoropolímeros originem superfícies não porosas de muito baixa energia e boas características de anti-aderência, a presença de átomos de flúor na sua estrutura, dificulta a sua rotação junto à ligação à cadeia, limitando a mobilidade superficial que se requer. Provavelmente por isso, o uso de produtos baseados em poliuretanos e epoxi-fluorados usados como antivegetativos, não se têm revelado muito eficientes. Já os silicones, se aplicados em camadas relativamente espessas, apresentam características de anti-aderência significativamente superiores às dos fluoropolímeros [32]. De entre eles, devido à sua baixa energia superficial, baixa microrrugosidade e baixa temperatura de transição vítrea, são actualmente usados na formulação de tintas antivegetativas, polímeros baseados em poli(dimetilsiloxano). As superfícies dos revestimentos com elas obtidos parecem apresentar a mobilidade adequada para que os grupos funcionais de numerosos organismos marinhos, não consigam a elas aderir. Contudo, estes antivegetativos totalmente isentos de biocidas, no final de 3 anos de exposição em água do mar, apenas conseguem evitar a fixação de organismos marinhos em cerca de 20% da sua superfície exposta, pelo que eles só encontram aplicação eficiente em navios de alta velocidade ( $\geq 22$  nós). São normalmente aplicados sobre uma camada especial de intermédio selante, que lhes assegure por um lado, uma forte aderência ao antivegetativo e, por outro, a indispensável aderência aos primários anticorrosivos aplicados nos cascos das embarcações. Possuem como inconvenientes o facto de serem ainda relativamente mais caros do que as tintas TF-SPCs, poderem causar problemas de contaminação por silicone e serem sensíveis a danos mecânicos, necessitando por isso, adequadas tecnologias de limpeza [33].

### 2.5.5. Alguns desenvolvimentos recentes e/ou em curso

Ainda que já no passado se tivesse recorrido ao uso de pêlos de animais na preparação de produtos anticorrosivos primitivos, na década de 90 assistiu-se à introdução de uma interessante inovação nas formulações de tintas antivegetativas, fazendo recurso ao uso de finas fibras nas mesmas. Entretanto, de acordo com Abarzua e seus colaboradores [34], os metabolitos secundários de alguns organismos marinhos parecem poder actuar enzimaticamente por dissolução de adesivos. Interferindo com os metabolitos dos organismos marinhos, por inibição da fixação destes, bem como a sua metamorfose e crescimento, os referidos metabolitos podem actuar como biocidas naturais. Um outro domínio em actual investigação de antivegetativos, prende-se com a observação e estudo da superfície de alguns animais marinhos. Do ponto de vista hidrodinâmico, os três grupos de animais marinhos que têm revelado maior interesse neste domínio de investigação



são os Cetáceos (baleias e golfinhos), os Teleosteos (atuns) e os Elasmobrânquios (tubarões e raias) [31]. Entretanto, ainda que muito iniciais, todos as observações que têm vindo a realizar-se nestes domínios, parecem sugerir o uso de silicões micro-estruturados, para evitar a fixação de organismos marinhos [35]. Contudo, a eficiência destes últimos tem-se revelado modesta em águas relativamente frias, pelo que a eficiência de tais sistemas em regiões mais quentes é provavelmente insuficiente. De bastante mais rápidos resultados parece ser a linha de investigação interligada com a limpeza mecânica subaquática das superfícies incrustadas, de modo a evitar a necessidade de frequente entrada dos navios em doca seca, para limpeza [36].

### 3. CONCLUSÕES

Ainda que desde tempos remotos, o Homem venha incessantemente a lutar contra a fixação dos organismos marinhos nas superfícies imersas na água do mar em geral, e nos cascos das embarcações em particular, a verdade é que esta luta não tem tido tréguas. Mesmo quando o problema parecia quase resolvido, como aconteceu no auge do desenvolvimento das tintas antivegetativas baseadas em TBT, cuja tecnologia é tão bem conhecida que, controlando adequadamente a composição molecular dos ligantes, praticamente se podiam desenhar por medida os diferentes antivegetativos necessários a cada tipo particular de embarcações, o problema voltou a ser recolocado por ter sido banido o uso de TBT, quer ao nível de vários países, quer ao nível da IMO e da União Europeia, impedindo totalmente a sua aplicação a partir de Janeiro de 2003 e a sua existência nas embarcações a partir de Janeiro de 2008. Assim, numa primeira tentativa de resolver o problema, os fabricantes de tintas antivegetativas substituíram o TBT nos polímeros autopolimetantes, por outros ligandos das suas cadeias principais, tais como o cobre, o zinco e os radicais silil, e passaram a reforçar o efeito biocida do cobre, com biocidas artificiais de reforço como alguns conhecidos herbicidas e pesticidas. Contudo, muitos destes últimos têm-se vindo também a revelar altamente nefastos para o Ambiente, não sendo ainda totalmente esclarecida a acção de tantos outros a longo prazo. Entretanto, a implementação do programa europeu REACH (*Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals*) e outros, obriga a tais gastos para aceitação e registo de novos produtos biocidas, que convidam ao abandono deste tipo de produtos na água do mar.

Nestas condições, não resta aos fabricantes de tintas antivegetativas outro caminho do que intensificar as suas investigações na busca de produtos isentos de biocidas. Por seu lado, o desenvolvimento de novas técnicas de limpeza de superfícies, recorrendo a equipamentos automáticos robotizados e de controlo remoto, poderá vir a ser um excelente contributo para alargar o uso das tintas anti-adesão já aplicadas nos navios de alta velocidade, que poderão ser limpas com mais frequência, a um preço mais competitivo, e sem fazer frequente recurso a doca seca. Entretanto, e enquanto produtos totalmente isentos de biocidas mais eficientes não forem desenvolvidos e comercializados, para aplicação nas restantes embarcações, parece apenas restar, enquanto se mantiver uma alternativa ambientalmente aceitável, a “velha” alternativa de usar em tais aplicações, tintas antivegetativas à base de cobre, não obstante os seus limites de eficiência.

### REFERÊNCIAS

- [1] I. S. WALKER, *PCE – JPCL*, 10, 24 (1999).
- [2] E. ALMEIDA, *Bol. Electr. Corros.*, 72, 19 (1974).
- [3] A. ABBOT, P. D. W. ARNOLD and A. MILNE, *Sci. Total Environ.*, 258, 5 (2000).
- [4] E. ALMEIDA, *Bol. Electr. Corros.*, 81, 34 (1975).
- [5] U. S. (Environmental Protection Agency, Uniform National Discharge Standards for Vessels of the Armed Forces), Final rule, Federal Register, 63, 176, Sept., 11 (1998).
- [6] IMO-MEPC 38 (1996) (v) (Terms of reference for a corresponding group on the reduction of harmful effects of the use of antifouling paints for ships), IMO-MEPC paper MEPC 38/WP. 6 (1996).
- [7] M. A. CHAMP, *Mar. Pollut. Bull.*, 46, 935 (2003).
- [8] A. TOUSSAINT, M. PIENS and E. ALMEIDA, *Double Liaison-Chemie des Peintures*, DOLIA XXV, 271, 87 (1978).
- [9] A. M. BERENSEN, *PCE – JPCL*, 9, 24 (1998).
- [10] NF X 40-504 (Protection en milieu marin. Identification pratique des principales salissures de careens), AFNOR, Paris, France (1969).
- [11] Catalogue des principales salissures marines, Vol. 1 *Balanes*, OCDE, N.º 15088, Paris, France (1963).
- [12] Catalogue des principales salissures marines, Vol. 2 *Bryozoaires*, OCDE, N.º 17916, Paris, France (1963).
- [13] Catalogue des principales salissures marines, Vol. 3 *Serpules Tubicoles*, OCDE, N.º 21668, Paris, France (1963).
- [14] Catalogue des principales salissures marines, Vol. 4 *Ascidies*, OCDE, N.º 24780, Paris, France (1963).
- [15] E. ALMEIDA, A. MAIA and A. BATISTA (Preliminary survey of the macrofouling occurring on experimental steel coated panels in the Peniche port) in *Proceedings of 7th International Congress of Marine Corrosion and Fouling*, November, Valencia, España, (1988).
- [16] V. J. D. RASCIO (Guia pratico da corrosão naval) Guia n.º 3, RICORR, CYTED, Rio de Janeiro, Brasil (1994).
- [17] J. J. CAPARI, A. R. DISARLI and B. DEL AMO, *Pigm. Res. Techn.*, 29, 1, 12 (2000).
- [18] M. CALLOW, *Chem. Ind.*, 5, 123 (1990).
- [19] [http://naufriagium.blogspot.com/2003\\_09\\_01\\_naufriagium\\_archive.html](http://naufriagium.blogspot.com/2003_09_01_naufriagium_archive.html)
- [20] H. C. EKAMA, A. M. LONDEN and P. WOLF (Results of an inquiry into the condition of ship's hulls in relation to fouling and corrosion), TNO, Delft, Report n.º 47 C (12-11) Dec. (1962).
- [21] C. D. ANDERSON, IBS, UK, IBC UK Conferences Limited, UK, 1 (1998).
- [22] V. J. D. RASCIO, B. GIUDICE and B. DEL AMO, *Corros. Rev.*, 8, 1, 87 (1988).
- [23] C. D. ANDERSON, CDA, UK, CDA, Sws Conf., 1 (1995).
- [24] D. M. YEBRA, SOREN KILL and K. D. JOHANSEN, *Prog. Org. Coat.*, 50, 75 (2004).
- [25] F. MARSON, *J. Appl. Chem.*, 19, 93 (1969).
- [26] CEPE Antifouling Working Group, Final Report, EC Project N.º 961559/3040/DEB/E2 (1999).
- [27] C. D. ANDERSON (Self-polishing antifoulings: A scientific perspective) in *Proceedings of Ship Repair & Conversion*, 93 (1993).
- [28] A. R. FERNANDEZ ALB, *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 456, 303 (2002).
- [29] I. OMAE, *Appl. Organomet. Chem.*, 17, 181 (2003).
- [30] CEPE Antifouling Working Groupe, Final Report, EC Project N.º 961559/3040/DEB/E2 (1999).
- [31] S. SWAIN, *PCE – JPCL*, 7, 18 (1999).
- [32] R. F. BRADY, *et al.*, *Surf. Coat. Intern.*, 82, 12, 582 (1999).
- [33] M. RYLE, *The Motor ship*, 34 (1999).
- [34] S. ABARZUA, S. JAKUBOWSKY, *Mar. Ecol. Prog. Serv.*, 123, 301 (1995).
- [35] C. A. BARRIOS, Q. XU, T. CUTRIGHT and B. Z. NEWBY, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 41, 83 (2005).
- [36] ANON, MER, 28 (1997).