

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**Escola de Engenharia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,**  
**Metalúrgica e de Materiais**  
**PPGE3M**

**PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS HIDROFÓBICOS E PIGMENTOS À**  
**BASE DE EXTRATOS VEGETAIS PARA APLICAÇÃO EM TINTAS**  
***ANTIFOULING.***

**Rafael Silveira Peres**

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

**Porto Alegre**  
**2014**

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de

Materiais

PPGE3M

**PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS HIDROFÓBICOS E  
PIGMENTOS À BASE DE EXTRATOS VEGETAIS PARA APLICAÇÃO  
EM TINTAS *ANTIFOULING*.**

Rafael Silveira Peres, M. Sc.

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre  
2014

Rafael Silveira Peres, M. Sc.

**PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS HIDROFÓBICOS E PIGMENTOS À  
BASE DE EXTRATOS VEGETAIS PARA APLICAÇÃO EM TINTAS  
*ANTIFOULING.***

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi (PPGE3M/UFRGS)

Prof. Dr. Carlos Alemán (Universitat Politècnica de Catalunya, UPC)

Prof. Dra. Denise Schermann Azambuja (IQ/UFRGS)

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker  
Coordenador do PPGE3M

## **Agradecimentos**

A Deus, por todo zelo, força e amor incondicional.

A meus pais Décio de Oliveira Peres e Marilene Silveira Peres pelo suporte, amor e todas as palavras de ensinamento e incentivo.

A minha esposa e amor Ariane Vanessa Zmozinski, pela dedicação, incentivo, ensinamentos e por tudo o que significa para mim.

Aos meus irmãos Débora Silveira Peres, Lucas Silveira Peres e Tiago Silveira Peres pelo companheirismo, incentivo e amizade.

Ao professor Dr. Carlos Arthur Ferreira pela orientação, amizade e confiança neste trabalho.

Aos professores Dr. Carlos Alemán e Dr.<sup>a</sup> Elaine Armelin da Universitat Politècnica de Catalunya pela orientação, amizade e todo auxílio em Barcelona.

Aos demais professores, técnicos e funcionários do PPGE3M e da UPC.

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos da Escola de Engenharia da UFRGS.

Aos meus amigos da sala 111, colegas e todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas da UPC.

A CNPq e a CAPES pela bolsa de doutorado.

## **Trabalhos publicados durante o doutorado**

### **Artigos publicados durante o doutorado**

Peres, Rafael S.; Baldissera, A.F.; Armelin, E.; Alemán, C.; Ferreira, C.A. *Marine-friendly antifouling coating based on the use of a fatty acid derivative as a pigment*. Materials Research, v.17, p. 720-727, 2014.

Peres, Rafael S.; Cassel, E.; Ferreira, C.A.; Azambuja, D. S. *Grain refiner effect of black wattle tannin in iron and zinc phosphate coatings*. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 53, p. 2706-2712, 2014.

Peres, Rafael S.; Cassel, E.; Ferreira, C.A.; Azambuja, D. S. *Black wattle tannin as a zinc phosphating coating sealer*. Surface and Interface Analysis, v. 46, p. 1-6, 2014.

### **Artigos para submissão**

Peres, Rafael S.; Armelin, E.; Alemán, Carlos; Ferreira, Carlos A. *Towards eco-epoxy materials: novel biobased epoxy films*, sendo redigido, 2014.

Peres, Rafael S.; Armelin, E.; Moreno-Martínez, Juan A.; Alemán, Carlos; Ferreira, Carlos A. *Antifouling properties of papain protease adsorbed in activated carbon*, sendo redigido, 2014.

Peres, Rafael S.; Armelin, E.; Alemán, Carlos; Ferreira, Carlos A. *Modified tannin extracted from black wattle tree as environmental-friendly antifouling pigment*, sendo redigido, 2014.

### **Pedidos de patente referentes aos trabalhos desenvolvidos**

Ferreira, C.A.; Baldissera, A.F.; Peres, Rafael S.; Andrade, J.M. *Tintas anti-incrustantes compreendendo tanato de cobre, tanato de ferro, processo de produção das mesmas, métodos de revestimento de superfícies e superfícies revestidas por tinta anti-incrustante*. 2012, Brasil. Número do registro: BR1020120013932, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

Ferreira, C.A.; Peres, Rafael S. *Tinta Anti-Incrustante Compreendendo Papaína, Processo de Produção da Mesma, Método de Revestimento de Superfícies, e Superfícies Revestidas por Tinta Anti-incrustante*. 2013, Brasil. Número do registro: BR1020130191345, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

Ferreira, C.A., Peres, Rafael S.; *Processo de produção de tinta anti-incrustante compreendendo tanino, método de revestimento de superfícies, superfícies revestidas por tinta anti-incrustante e produto obtido*. 2014, Brasil. Número do registro: BR1020140168443, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

### **Resumos em Congressos**

Estrany, F.; Peres, Rafael S.; Sánchez, M.; Ferreira, C.A.; Alemán, C. *Thermally-Induced Irreversible Increasing Conductivity in Polythiophene*. In: XXXV Meeting of Electrochemistry of Spanish Royal Society of Chemistry and 1st E3 Mediterranean Symposium: 'Electrochemistry for Environment and Energy', 2014, Burgos/Espanha. 2014.

Peres, Rafael S.; Andrade, J.M.; Baldissera, A.F.; Ferreira, C.A. *Antifouling paint coatings with black wattle tannin compounds as low environmental impact pigment*. In: *Frontiers in Polymer Science*, 2013, Sitges/Espanha, 2013.

## **Trabalhos publicados anteriormente pelo grupo e referentes a revestimentos anticorrosivos e anti-incrustantes**

Baldissera, A. F.; Ferreira, C. A., *Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals*, Prog. Org. Coat., 75 (2012), 3, 241-247.

Gonçalves, G. S.; Baldissera, A. F.; Rodrigues Jr, L. F.; Martini, E. M. A.; Ferreira, C. A., *Alkyd coatings containing polyanilines for corrosion protection of mild steel*, Synth. Met., 161 (2011), 3–4, 313-323.

Baldissera, A. F.; Freitas, D. B.; Ferreira, C. A., *Electrochemical impedance spectroscopy investigation of chlorinated rubber-based coatings containing polyaniline as anticorrosion agent*, Mater. Corros., 61 (2010), 9, 790-801.

Lenz, D. M.; Delamar, M.; Ferreira, C. A., *Improvement of the anticorrosion properties of polypyrrole by zinc phosphate pigment incorporation*, Prog. Org. Coat., 58 (2007), 1, 64-69.

Lenz, D. M.; Delamar, M.; Ferreira, C. A., *Methodology for zinc phosphate pigment incorporation into polypyrrole matrix*. J. Appl. Electrochem., 35 (2005), 1051-1057.

Ferreira, C.A., Baldissera, A. F.; *Tinta anti-incrustante, processo de produção da mesma, método de revestimento de superfície e, superfícies revestidas por tinta anti-incrustante*. 2011, Número do registro: PI1102440-2, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

Baldissera, A. F. Tese de Doutorado, *Desenvolvimento de tinta antifouling não convencional para proteção de embarcações e estruturas metálicas*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

Andrade, J. M., Dissertação de Mestrado, *Desenvolvimento de pigmento não convencional à base de extratos vegetais para aplicação em tintas antifouling*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

## Sumário

INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS.....	3
Objetivo geral.....	3
Objetivos específicos .....	3
<b>Capítulo 1</b> .....	4
1.1. A incrustação .....	5
1.2. Formação dos biofilmes .....	6
1.3. Mecanismos de adesão biofilmes .....	7
1.3.1. Ângulo de contato .....	8
1.3.2. Adesão de mexilhões .....	9
1.3.3. Adesão dos barnáculos .....	10
1.3.4. Adesão das diatomáceas .....	12
1.3.5. Adesão da poliqueta <i>Hydroides elegans</i> .....	13
1.4. Métodos de combate à incrustação marinha.....	14
1.4.1. Primeiros indícios da presença da incrustação marinha.....	14
1.4.2. Tintas anti-incrustantes .....	14
1.4.2.1. Matriz de autopolimento .....	14
1.4.2.2. Matriz insolúvel.....	16
1.4.2.3. Matriz solúvel .....	17
1.4.3. Agentes anti-incrustantes clássicos.....	19
1.4.4. Novos agentes anti-incrustantes .....	22
1.4.5. Superfícies super-hidrofóbicas .....	24
<b>Capítulo 2</b> .....	25
2.1. Taninos .....	26
2.2. Procedimento experimental.....	30
2.2.1. Materiais.....	30
2.2.2. Síntese dos pigmentos .....	31
2.2.3. Testes de solubilidade do breu (colofônia) .....	32



2.2.4. Preparação das pinturas anti-incrustantes.....	33
2.2.5. Preparação das amostras e caracterização.....	35
2.2.6. Testes de imersão.....	36
2.3. Resultados e discussão .....	38
2.3.1. Testes de dissolução da colofônia.....	38
2.3.2. Avaliação do tanato de ferro contra a incrustação marinha .....	39
2.3.2.1. FTIR do tanino de acácia e tanato de ferro.....	39
2.3.2.2. Análise termogravimétrica (TGA) do tanino de acácia e tanato de ferro. ....	41
2.3.2.3. Testes de imersão em ambiente marinho .....	43
2.3.3. Avaliação do tanino de acácia contra a incrustação marinha.....	48
2.3.3.1. Mecanismo proposto de funcionamento do revestimento .....	48
2.3.3.2. Modificação do tanino de acácia.....	49
2.3.3.3. Análise de FTIR da superfície do revestimento anti-incrustante .....	52
2.3.3.4. Análise do ângulo de contato da superfície do revestimento anti-incrustante .....	53
2.3.3.5. Testes de imersão em ambiente marinho .....	54
2.3.3.6. Análises de microscopia .....	55
2.4. Comparação de custos na formulação dos revestimentos .....	58
2.5. Conclusões do capítulo .....	59
<b>Capítulo 3</b> .....	60
3.1. Ácidos graxos .....	61
3.2. Carboxilatos metálicos .....	62
3.2. Procedimento experimental.....	64
3.2.1. Materiais.....	64
3.2.2. Síntese e caracterização do dodecanoato de cobre .....	64
3.2.3. Testes de liberação do cobre em ambiente marinho .....	65
3.2.4. Preparação e composição das tintas anti-incrustantes formuladas com o dodecanoato de cobre.....	66
3.2.5. Preparação dos corpos de prova.....	67
3.2.6. Testes de imersão .....	68

3.3. Resultados e discussão .....	68
3.3.1. Caracterização do pigmento.....	68
3.3.2. Testes de imersão em ambiente marinho.....	73
3.3.3. Concentração total de cobre lançado no ambiente marinho .....	77
3.4. Comparação de custos na formulação dos revestimentos .....	77
3.5. Conclusões do capítulo .....	78
<b>Capítulo 4</b> .....	<b>79</b>
4.1. Enzimas como agentes anti-incrustantes .....	80
4.2. Procedimento experimental.....	82
4.2.1. Materiais.....	82
4.2.2. Preparação do pigmento anti-incrustante .....	82
4.2.3. Preparação do revestimento anti-incrustante .....	83
4.2.4. Preparação dos corpos de prova.....	83
4.2.5. Caracterização da superfície do revestimento anti-incrustante.....	85
4.2.6. Testes de imersão .....	85
4.3. Resultados e discussão .....	86
4.3.1. Mecanismo de ação do revestimento anti-incrustante .....	86
4.3.2. Caracterização dos pigmentos e da superfície .....	87
4.3.2.1. Análises de FTIR e ângulo de contato .....	87
4.3.2.2. Análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	90
4.3.3. Testes de imersão .....	93
4.3.3.1. Canal do Rio Tramandaí.....	94
4.3.3.2. Mar Mediterrâneo .....	95
4.3.4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e óptica .....	97
4.4. Comparação de custos na formulação dos revestimentos .....	99
4.5. Conclusões do capítulo .....	100
CONCLUSÕES FINAIS .....	101
SUGESTÃO PARA PESQUISAS FUTURAS .....	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104

<b>Anexo</b> .....	123
A.1. Desenvolvimento de resinas para pinturas a partir de fontes renováveis naturais ..	124
A.1.1. Epoxidação de óleos vegetais.....	126
A.2. Procedimento experimental .....	129
A.2.1. Materiais .....	129
A.2.2. Síntese do óleo de linhaça epoxidado (ELO) .....	130
A.2.3. Monitoramento da reação de epoxidação .....	130
A.2.4. Preparação das amostras .....	131
A.2.5. Métodos de caracterização .....	134
A.3. Resultados e discussão .....	135
A.3.1. Determinação do tempo ideal da reação de epoxidação e eficiência .....	135
A.3.2. Determinação da composição química dos revestimentos .....	140
A.3.3. Análise térmica .....	145
A.3.4. Análise do ângulo de contato e absorção de água .....	149
A.3.5. Morfologia das amostras.....	151
A.3.6. Ensaio mecânicos .....	153
A.4. Conclusões do capítulo.....	155
A.5. Referências Bibliográficas .....	156

## Lista de Figuras

### Capítulo 1

<b>Figura 1.1:</b> Representação de alguns organismos presentes na incrustação (adaptado). <sup>13</sup> ..	6
<b>Figura 1.2:</b> Escala temporal representando as etapas de formação da incrustação marinha. <sup>12</sup> .....	6
<b>Figura 1.3:</b> Representação do ângulo de contato entre uma gota de água e uma superfície.	8
<b>Figura 1.4:</b> Diferentes ângulos de contato de líquidos com superfícies sólidas. ....	8
<b>Figura 1.5:</b> Esquema de ancoragem do <i>Mytilus edulis</i> . <sup>21</sup> (Adaptado) .....	10
<b>Figura 1.6:</b> Diagrama esquemático mostrando o sistema de dutos da cimentação. <sup>21</sup> (Adaptado) .....	11
<b>Figura 1.7:</b> Microscopia de uma diatomácea ( <i>Amphora</i> ). .....	12
<b>Figura 1. 8:</b> Microscopia dos tubos calcários de uma poliqueta.....	13
<b>Figura 1.9:</b> Esquema representando o mecanismo de ação das pinturas de autopolimento. <sup>11</sup> .....	15
<b>Figura 1.10:</b> Esquema geral de reação de uma matriz de autopolimento. <sup>11</sup> .....	16
<b>Figura 1.11:</b> TBT-copolímero (TBTMA/MMA) e reação de hidrólise do copolímero. <sup>62</sup> .....	16
<b>Figura 1.12:</b> Mecanismo de funcionamento das tintas anti-incrustante formuladas com matriz insolúvel. <sup>11</sup> .....	17
<b>Figura 1.13:</b> Mecanismo de funcionamento das tintas anti-incrustante formuladas com matriz solúvel. <sup>11</sup> .....	18
<b>Figura 1.14:</b> Estrutura química dos ácidos: abiético (I), levopimárico (II), deidroabiético (III) e neoabiético (IV). <sup>5</sup> .....	18
<b>Figura 1.15:</b> Estrutura química dos biocidas: tiocianato de cobre (V), Diuron® [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia] (VI), Irgarol® 1051 ((2 metiltio-4- <i>tert</i> -butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina) (VII) e o piritionato de zinco (VIII). .....	20
<b>Figura 1. 16:</b> Estrutura química do Sea-nine 211® (4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona) (IX), o Ziram (zinco dimetilditiocarbamato) (X) e Tiram (tetrametiltiuramdissulfida) (XI). .....	21
<b>Figura 1.17:</b> Estrutura química de substâncias naturais com potencial anti-incrustante: shogaols (XII), gingerols (XIII), gingerona (XIV), 9-oxo-neoprocurcumenol (XV), capsaicina (XVI), haliclonaclamina A (XVII), halaminol (XVIII), avarol (XIX), avarona (XX), dictiol C (XXI), nostocarbolina (XXII), 3-cloro-2,5-dihidroxibenzil álcool (XXIII), luteolin-4' -glucuronide (XXIV), alquil-isonitrila (XXV), alquil-formamida (XXVI) e a fenil-formamida (XXVII). .....	23

## Capítulo 2

<b>Figura 2.1:</b> Estrutura química dos taninos condensados (XXXVI), hidrolisáveis (XXXVII) e florotaninos (XXXVIII). .....	26
<b>Figura 2.2:</b> Estrutura básica de uma unidade flavonóide (XXXIX) onde <i>R</i> representa um grupo –OH ou –H ligado a unidade. Estrutura química da (+) – leucorobinetidina (XL) (+) – catequina (XLI), (+) – galocatequina (XLII) e o (-) – robinetinidol (XLIII). <sup>98</sup> .....	27
<b>Figura 2.3:</b> Complexos formados entre polifenóis e ferro: mono-complexo catecolado (XLIV); bis-complexo (XLV) e tris-complexo (XLVI). <sup>117</sup> .....	29
<b>Figura 2.4:</b> <i>Jar-test</i> adaptado para a norma ASTM D6442-06. <sup>121</sup> .....	33
<b>Figura 2.5:</b> Preparação das tintas: (a) dispersor; (b) reator encamisado; (c) reator e disco Cowles e (d) moinho de bolas.....	34
<b>Figura 2.6:</b> Imagem do suporte antes da imersão no Porto de Badalona localizado no Mar Mediterrâneo.....	37
<b>Figura 2.7:</b> (a) Taxas de dissolução e (b) taxas de dissolução acumuladas das resinas de matriz solúvel.....	38
<b>Figura 2.8:</b> Espectros de infravermelho do (a) tanino de acácia e do (b) tanino de acácia após a reação de complexação.....	40
<b>Figura 2.9:</b> Termogramas de TGA para o (a) tanino de acácia e (b) tanato de ferro. ....	42
<b>Figura 2.10:</b> Amostras antes da imersão em ambiente marinho: (a) branco ( <i>primer</i> anticorrosivo); (b) <i>antifouling</i> Intermarine ( $COM_1$ ); (c) Tanato de ferro ( $TFe_1$ ). .....	43
<b>Figura 2.11:</b> Amostras após 2 meses de imersão em ambiente marinho: (a) branco ( <i>primer</i> anticorrosivo); (b) <i>antifouling</i> Intermarine; (c) Tanato de ferro ( $TFe_1$ ). .....	43
<b>Figura 2.12:</b> Amostras após 7 meses de imersão em ambiente marinho: (a) branco ( <i>primer</i> anticorrosivo); (b) <i>antifouling</i> Intermarine; (c) Tanato de ferro ( $TFe_1$ ). .....	44
<b>Figura 2.13:</b> Amostras após 12 meses de imersão em ambiente marinho: (a) branco ( <i>primer</i> anticorrosivo); (b) <i>antifouling</i> Intermarine; (c) Tanato de ferro ( $TFe_1$ ). .....	44
<b>Figura 2.14:</b> Amostras antes da imersão no Mar Mediterrâneo: (a) branco ( <i>primer</i> anticorrosivo); (b) <i>antifouling</i> Intermarine; (c) Tanato de ferro ( $TFe_2$ ). .....	45
<b>Figura 2.15:</b> Amostras após 2 meses de imersão no Mar Mediterrâneo: (a) branco ( <i>primer</i> anticorrosivo); (b) <i>antifouling</i> Intermarine; (c) Tanato de ferro ( $TFe_2$ ). .....	46
<b>Figura 2.16:</b> Amostras após 7 meses de imersão no Mar Mediterrâneo: (a) branco ( <i>primer</i> anticorrosivo); (b) <i>antifouling</i> Intermarine; (c) Tanato de ferro ( $TFe_2$ ). .....	46
<b>Figura 2.17:</b> Amostras após 7 meses de imersão no Mar Mediterrâneo: (a) branco ( <i>primer</i> anticorrosivo); (b) <i>antifouling</i> Intermarine; (c) Tanato de ferro ( $TFe_2$ ). .....	47
<b>Figura 2.18:</b> Esquema proposto da ação da tinta TAN no ambiente marinho.....	48
<b>Figura 2.19:</b> Espectro de <sup>13</sup> C RMN para o tanino de acácia negra em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> . A estrutura	

química representa um tanino condensado. Se  $R_1 = -OH$  e  $R_2 = -H$ , a estrutura química representa a procianidina;  $R_1$  e  $R_2 = -OH$ , a estrutura química corresponde a prodelfidina. 49

**Figura 2.20:** Espectro de  $^{13}C$  RMN para a fração solúvel do tanino de acácia negra (solubilizado em  $DMSO-d_6$ ) após a reação de hidrólise. A estrutura química representa um tanino condensado.<sup>142</sup> ..... 51

**Figura 2.21:** Espectros de FTIR do (a) breu, (b) *TAN* antes da imersão e (c) *TAN* após 7 meses de imersão no porto de Badalona (Mar Mediterrâneo). O gráfico inserido representa o espectro do tanino de acácia. .... 52

**Figura 2.22:** Fotografia do ângulo de contato da superfície do revestimento anti-incrustante (*TAN*). ..... 53

**Figura 2.23:** Fotografias das amostras: (a) branco, (e) *TAN* e (i) *COM*<sub>2</sub> antes da imersão em ambiente marinho; (b) branco, (f) *TAN* e (j) *COM*<sub>2</sub> após 2 meses de imersão no Mar mediterrâneo; (c) branco, (g) *TAN* e (k) *COM*<sub>2</sub> após 4 meses de imersão; (d) branco, (h) *TAN* e (l) *COM*<sub>2</sub> após 7 meses de imersão. .... 54

**Figura 2.24:** Microscopias ópticas do branco (a, c, e), *TAN* (d, f) e *COM* (b) após 7 meses de imersão em ambiente marinho. .... 56

**Figura 2.25:** Micrografias de MEV do revestimento anti-incrustante *TAN*. (a) representa a área coberta pela incrustação leve (algas); (b) representa a presença de diatomáceas na superfície do revestimento *TAN*; (c) e (d) mostram a porosidade do revestimento *TAN* em diferentes magnificações de imagem. .... 57

### Capítulo 3

**Figura 3.1:** Representação esquemática da estrutura química dos ácidos graxos (**XLVII**) saturados e (**XLVIII**) insaturados.<sup>158</sup> ..... 61

**Figura 3.2:** Representação esquemática de uma micela em água. .... 62

**Figura 3.3:** Estrutura dos carboxilatos metálicos: (**XLIX**) forma iônica, (**L**) coordenação unidentada, (**LI**) coordenação bidentada do tipo quelante e (**LII**) coordenação bidentada do tipo ponte.<sup>169</sup> ..... 63

**Figura 3.4:** Espectros de FTIR para o (a) ácido dodecanóico e para o (b) dodecanoato de cobre. .... 69

**Figura 3.5:** Difratoograma de DRX para o dodecanoato de cobre. .... 70

**Figura 3.6:** Curvas termogravimétricas do ácido dodecanóico. .... 71

**Figura 3.7:** Curvas termogravimétricas do dodecanoato de cobre. .... 71

**Figura 3.8:** Termograma de DSC de aquecimento e resfriamento do ácido dodecanóico. .. 72

**Figura 3.9:** Termograma de DSC de aquecimento e resfriamento do dodecanoato de cobre. .... 73

**Figura 3.10:** Fotografias das amostras (a) branco, (b) *COM*<sub>3</sub>, (c) *EP*<sub>1</sub>, (d) *EP*<sub>2</sub> e (e) *BRE*<sub>1</sub> antes

dos testes de imersão.....	74
<b>Figura 3.11:</b> Fotografias das amostras (a) branco, (b) <i>COM</i> <sub>3</sub> , (c) <i>EP</i> <sub>1</sub> e (e) <i>BRE</i> <sub>1</sub> depois de 4 meses de imersão em ambiente marinho. ....	75
<b>Figura 3.12:</b> Fotografias das amostras: (a) branco, (b) <i>COM</i> <sub>3</sub> , (c) <i>EP</i> <sub>2</sub> e (e) <i>EP</i> <sub>1</sub> depois de 12 meses de imersão em ambiente marinho. ....	76

## Capítulo 4

<b>Figura 4.1:</b> Representação esquemática da estrutura química da papaína. <sup>193</sup> .....	81
<b>Figura 4.2:</b> Mecanismo hipotético esquemático para a ação em ambiente marinho do revestimento anti-incrustante à base de papaína. (a) tempo de imersão inicial; (b) representação da ação do revestimento solúvel; (c) carvão ativado com papaína adsorvido dentro de seus poros; (d) mecanismo de incrustação destacado da superfície da amostra através da reação entre a papaína e o adesivo das incrustações. ....	87
<b>Figura 4.3:</b> Espectros de FTIR de (a) pó da papaína e (b) carvão ativado após o processo de adsorção da papaína. ....	88
<b>Figura 4.4:</b> Espectros de FTIR do (a) breu, e <i>PAP</i> <sub>2</sub> antes (b) e após (c) 7 meses de imersão. ....	89
<b>Figura 4.5:</b> Fotografia do ângulo de contato da superfície do revestimento anti-incrustante ( <i>PAP</i> ). ....	90
<b>Figura 4.6:</b> Comparação dos espectros de XPS para <i>PAP</i> <sub>2</sub> antes e após 7 meses de imersão no mar mediterrâneo.....	91
<b>Figura 4.7:</b> Espectros de XPS de alta resolução para <i>PAP</i> <sub>2</sub> antes e após 7 meses de imersão no Mar Mediterrâneo: (a-b) C1s; (c-d) O1s; (e-f) N1s e (g-h) S2p. ....	92
<b>Figura 4.8:</b> Fotografia das amostras antes da imersão (coluna da esquerda), após dois meses de imersão (coluna central) e após quatro meses de imersão no Rio Tramandaí para: branco (a,b,c), <i>PAP</i> <sub>1</sub> (d,e,f) e <i>COM</i> <sub>4</sub> (g,h,i).....	94
<b>Figura 4.9:</b> Fotografia das amostras antes da imersão (coluna esquerda), após 2 meses de imersão (coluna meia-esquerda), após 4 meses de imersão (coluna meia-direita) e após 7 meses de imersão (coluna direita) no Mar Mediterrâneo: branco (a,b,c,d), <i>PAP</i> <sub>2</sub> (e,f,g,h), <i>COM</i> <sub>2</sub> (i,k,k,l) e <i>PAP</i> <sub>3</sub> (m,n,o,p).....	96
<b>Figura 4.10:</b> Micrografias ópticas do branco (a,c,e) e <i>PAP</i> <sub>2</sub> (b,d,f) após 7 meses de imersão no Mar Mediterrâneo.....	98
<b>Figura 4.11:</b> Micrografia de MEV da amostra <i>PAP</i> <sub>2</sub> após 7 meses de imersão no Mar Mediterrâneo.....	99

## Anexo

<b>Figura A.1:</b> Estrutura química dos triglicerídeos ( <b>XXVIII</b> ), onde R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> e R <sub>3</sub> podem ser os seguintes ácidos graxos: ácido láurico ( <b>XXIX</b> ), ácido palmítico ( <b>XXX</b> ), ácido esteárico ( <b>XXXI</b> ), ácido oleico ( <b>XXXII</b> ), ácido linolêico ( <b>XXXIII</b> ), ácido linolênico ( <b>XXXIV</b> ) e o ácido ricinolêico ( <b>XXXV</b> ). <sup>13</sup> .....	125
<b>Figura A.2:</b> Esquema de epoxidação de um óleo vegetal. ....	127
<b>Figura A.3:</b> Esquema de cura do ELO com endurecedores aminas. ....	133
<b>Figura A.4:</b> (a) FTIR da evolução da reação de epoxidação do óleo de linhaça com o tempo. (b) Porcentagem da conversão do óleo de linhaça em ELO versus tempo de reação.....	136
<b>Figura A.5:</b> Espectros de <sup>1</sup> H RMN do (a) óleo de linhaça e (b) ELO. ....	138
<b>Figura A.6:</b> Espectros de <sup>13</sup> C RMN do (a) óleo de linhaça e (b) ELO. ....	139
<b>Figura A.7:</b> Fotografias dos seguintes filmes curados: (a) ELO-HMDA, (b) ELO-PDA, (c) ELO-C115, (d) ELO-PHMB, (e) ELO-BMPDA, (f) ELO-BPPDA e (g) DGEBA-C115.....	140
<b>Figura A.8:</b> Espectros de FTIR do ELO, HDMA, ELO-HDMA, PDA, ELO-PDA, C115 e ELO-C115.....	141
<b>Figura A.9:</b> Espectros de FTIR do ELO, PHMB, ELO-PHMB, BMPDA, ELO-BMPDA, BPPDA e ELO-BPPDA. ....	142
<b>Figura A.10:</b> DSC das amostras ELO-HMDA, ELO-PDA, ELO-C115, ELO-PHMB, ELO-BMPDA e ELO-BPPDA em comparação com o DSC do filme epóxi convencional de DGEBA-C115.....	145
<b>Figura A.11:</b> TGA das amostras ELO-HMDA, ELO-PDA, ELO-C115, ELO-PHMB, ELO-BMPDA e ELO-BPPDA em comparação com o TGA do filme epóxi convencional de DGEBA-C115.....	147
<b>Figura A.12:</b> TGA das amostras ELO-HMDA, ELO-PDA, ELO-C115, ELO-PHMB, ELO-BMPDA e ELO-BPPDA em comparação com o DTGA do filme epóxi convencional de DGEBA-C115.....	148
<b>Figura A.13:</b> Micrografias de MEV das amostras: (a) ELO-HMDA, (b) ELO-PDA, (c) ELO-C115, (d) ELO-PHMB, (e) ELO-BMPDA e (f) ELO-BPPDA. As micrografias em destaque nas Figuras (b) e (c) mostram a seção transversal realizada pela sonda do FIB. As escalas das inserções são: 1b = 1 µm, 2b = 100 nm, 3c = 1 µm e 4c = 100 nm. ....	152
<b>Figura A.14:</b> Curvas tensão deformação dos filmes ELO-HMDA, ELO-PDA e ELO-C115. O gráfico em destaque a curva tensão deformação do DGEBA-C115. A velocidade de deformação para todas as amostras foi de 0.8 mm/min em todos os casos.....	153



## Lista de Tabelas

<b>Tabela II.I:</b> Composição das resinas solúveis.....	32
<b>Tabela II.II:</b> Composição e identificação das tintas anti-incrustantes.....	35
<b>Tabela III.I:</b> Composição das tintas formuladas.....	66
<b>Tabela III.II:</b> Espessura dos filmes secos utilizados neste capítulo.....	67
<b>Tabela IV.I:</b> Descrição das amostras.....	84
<b>Tabela A.I:</b> Estrutura química dos endurecedores e as condições de preparação dos filmes. .....	132
<b>Tabela A.II:</b> Propriedades térmicas das resinas à base de ELO curadas com vários endurecedores.....	146
<b>Tabela A. III:</b> Ângulo de contato com a água (WCA) e medidas de absorção de água das amostras de ELO.....	149
<b>Tabela A.IV:</b> Parâmetros obtidos das curvas de tensão-deformação.....	154

## Resumo

Neste trabalho foi estudado a aplicação de pigmentos anti-incrustantes com baixa toxicidade, sintetizados a partir da papaína, tanino de acácia negra, tanato de ferro e dodecanoato de cobre (pigmento super-hidrofóbico). Os agentes anti-incrustantes foram caracterizados antes da sua incorporação nas diferentes formulações. As tintas foram formuladas com resina epóxi monocomponente e breu e a sua eficiência anti-incrustante foi posteriormente avaliada. Testes de imersão em um canal aberto (cerca de 400 m do oceano Atlântico) do Rio Tramandaí e no mar Mediterrâneo foram realizados para avaliar a eficiência destas tintas desenvolvidas, sendo os resultados comparados com os resultados obtidos com tintas comerciais. Os ensaios *in situ* indicam claramente o excelente comportamento, em ambos os ambientes, dos revestimentos anti-incrustantes desenvolvidos, sendo os resultados semelhantes aos obtidos com os revestimentos comerciais. O uso de pigmentos biodegradáveis e pouco tóxicos como agentes anti-incrustantes pode eliminar o impacto ambiental negativo causado por metais e biocidas químicos, que são normalmente utilizados em formulações comerciais.

## **Abstract**

The aim of this work is to study the application of environmentally-friendly antifouling pigments formulated with papain, black wattle tannin, iron tannate and copper dodecanoate (superhydrophobic pigment). Before its incorporation into the different formulations, the synthesized pigments were characterized. Antifouling paints were formulated with mono-component epoxy resin and rosin matrixes, and both their antifouling efficiency were subsequently evaluated. Immersion tests in an open channel (approximately 400 m from the Atlantic ocean) of the Tramandaí River and in the Mediterranean Sea were carried out to evaluate the antifouling efficiency of the developed paints; the results were compared with those from a commercial paint. These field assays clearly indicate the excellent behaviour of developed antifouling coatings in both environments, results being similar to those achieved using a commercial coating. The use of biodegradable pigments as nature-friendly antifouling agent can eliminate the negative environmental impact caused by metals and chemical biocides typically used in current commercial formulations.

## Lista de Símbolos e abreviaturas

BMPDA – N,N'-bis-(1-metil-heptil)-1,4-fenilenodiamina

BPA – bisfenol A

BPPDA - N,N'-bis-(2-(fenilenil-hidrazono)-etilideno)-benzeno-1,4-diamina

*BRE*<sub>1</sub> – Tinta formulada com dodecanoato de cobre e breu como, testada em Imbé.

*COM*<sub>1</sub> – Tinta anti-incrustante comercial (Micron® Premium da Akzo Nobel) testada em Imbé

*COM*<sub>2</sub> – Tinta anti-incrustante comercial (Micron® Premium da Akzo Nobel) testada no Mar Mediterrâneo.

*COM*<sub>3</sub> – Tinta anti-incrustante comercial (Intermarine® da Akzo Nobel) testada em Imbé

*COM*<sub>4</sub> – Tinta anti-incrustante comercial (Micron® Premium da Akzo Nobel) testada em Imbé.

*COM*<sub>5</sub> – Tinta anti-incrustante comercial (Micron® Premium da Akzo Nobel) testada no Mar Mediterrâneo.

DOPA – 3,4-dihidroxifenilalanina

DRX – difração de raios-X

ELO – Óleo de linhaça epoxidado

ELO-C115 – filme de ELO/amino-poliámidas (Crayamid 115)

ELO-BMPDA – filme de ELO/N,N'-bis-(1-metil-heptil)-1,4-fenilenodiamina

ELO-BPPDA – filme de ELO/ N,N'-bis-(2-(fenilenil-hidrazono)-etilideno)-benzeno-1,4-diamina

ELO-HMDA – filme de ELO/hexametilenodiamina

ELO-PDA – filme de ELO/*p*-fenilenodiamina

ELO-PHMB – filme de ELO/cloridrato de polihexametileno biguanida

*EP*<sub>1</sub> - Tinta formulada com dodecanoato de cobre (em maior quantidade do que *EP*<sub>2</sub>) e matriz epóxi monocomponente, testada em Imbé.

*EP*<sub>2</sub> - Tinta formulada com dodecanoato de cobre (em menor quantidade do que *EP*<sub>1</sub>) e matriz epóxi monocomponente, testada em Imbé.

EPS – Substâncias poliméricas extracelulares

FIB – focused ion beam

FTIR – espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

HMDA – Hexametilenodiamina

$M_{seca}$  - a massa do filme seco

$M_{úmido}$  - a massa do filme úmido

MMA – Metil metacrilato

MEK – metiletilcetona

MEV – microscopia eletrônica de varredura

$PAP_1$  – Tinta anti-incrustante formulada com breu e papaína e testada em Imbé.

$PAP_2$  – Tinta anti-incrustante formulada com breu e papaína e testada no Mar Mediterrâneo.

$PAP_3$  – Tinta anti-incrustante formulada com breu, acrílico e papaína, sendo testada no Mar Mediterrâneo.

PDA - *p*-fenilenodiamina

PHMB - Cloridrato de polihexametileno biguanida

PVC – concentração em volume de pigmentos

TAN – Tinta formulada com o pigmento tanino adsorvido em carvão ativado

TBT – Tributilestanho

TBTMA – Metacrilato de tributilestanho

$TFe_1$  – Tinta formulada com tanato de ferro e matriz epóxi monocomponente, testada em Imbé.

$TFe_2$  – Tinta formulada com tanato de ferro e breu como matriz, testada no Mar Mediterrâneo.

$T_g$  – temperatura de transição vítrea

$V_{pig}$  – volume dos pigmentos

$V_{vs}$  – volume do veículo sólido

WCA – ângulo de contato com a água

XPS – espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

$^{13}C$  RMN – ressonância magnética nuclear de carbono-13

$\theta$  – ângulo de contato de uma gota com a superfície

## INTRODUÇÃO

A pesquisa de materiais ambientalmente corretos vem sendo intensificada nos últimos tempos devido a uma nova conscientização de preservação da natureza. O cuidado com o meio ambiente é inquestionavelmente importante para todas as formas de vida na Terra. Cresce também, paralelamente com esta conscientização, o desenvolvimento da economia mundial que requer cada vez mais o uso de tecnologias que interagem de uma forma ou outra com o ecossistema, sem agredi-lo exageradamente.

A expansão da indústria naval no Brasil nos últimos anos exige cada vez mais recursos humanos especializados, bem como a criação e aperfeiçoamento de tecnologias destinadas a este setor. Pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de produtos a este segmento podem ocasionar um impacto positivo na redução de custos, uma vez que grande parte dos produtos e tecnologias utilizadas é de empresas estrangeiras detentoras de patentes.

Todas as estruturas imersas em ambiente aquático estão sujeitas à deposição de diversos organismos, tais como barnáculos, mexilhões, algas e outros. A incrustação (*fouling*) é o resultado do crescimento destes animais e vegetais na superfície de objetos imersos,<sup>1</sup> o que causa uma diminuição significativa da velocidade de embarcações, um aumento nos custos de manutenção e um significativo aumento no consumo de combustível.<sup>2-5</sup>

O desenvolvimento de soluções contra a incrustação não é um novo conceito. Desde o início da história da navegação, muitos materiais foram empregados com o objetivo de minimizar este problema, entretanto apenas em meados dos anos 1800 ocorreu o início do desenvolvimento de tintas anti-incrustantes (*antifouling*).<sup>6</sup> Pigmentos tóxicos como óxido de cobre, arsênio e mercúrio, denominados biocidas, foram incorporados nas resinas para a formulação destas tintas. O tributilestanho (TBT) aliado à nova tecnologia de resinas de autopolimento (*self-polishing*) apresentou excelente desempenho contra a incrustação.<sup>5,7,8</sup> Entretanto, estes pigmentos causam efeitos desastrosos ao meio ambiente e à saúde humana, sendo o TBT um dos compostos mais tóxicos já introduzidos propositalmente no ambiente aquático.<sup>9,10</sup> Desta forma, o desenvolvimento de tintas contendo pigmentos ou resinas obtidas a partir de extratos vegetais pode ser uma alternativa para o controle da

incrustação marinha através da minimização ou eliminação da adição de metais nocivos na formulação das tintas *antifouling*.

Assim, o trabalho desenvolvido neste doutorado teve como finalidade avaliar a possibilidade da aplicação de taninos, pigmentos derivados de ácidos graxos e enzimas extraídas de extratos vegetais como agentes anti-incrustantes na formulação de revestimentos. Nesta tese, o primeiro capítulo aborda uma revisão bibliográfica retratando os problemas ocasionados pela incrustação marinha, as soluções contra o problema e o mecanismo de adesão das principais espécies formadoras das camadas incrustantes. Os demais capítulos trazem, inicialmente, uma breve revisão bibliográfica sobre o agente incrustante tema do capítulo e os resultados experimentais encontrados. Adicionalmente, foi anexado no final desta tese um dos trabalhos desenvolvidos durante o período de doutorado sanduíche em Barcelona. Este anexo é baseado no desenvolvimento de uma resina epóxi, a partir do óleo de linhaça, com futura aplicação na formulação de tintas anti-incrustantes e anticorrosivas. Nesta etapa foi realizado um estudo com diferentes endurecedores, inclusive alguns com características bactericidas.

## OBJETIVOS

### Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar a formulação de revestimentos anti-incrustantes pouco agressivos ao meio ambiente, a partir de extratos vegetais como o tanino de acácia negra, papaína e ácidos graxos, formulando e avaliando tintas para aplicação em embarcações e estruturas submersas.

### Objetivos específicos

- a) Sintetizar pigmentos a partir da reação do tanino de acácia negra (*acacia mearnsii*) com o cloreto de ferro e através da adsorção do tanino em carvão ativado;
- b) Sintetizar pigmentos com características hidrofóbicas a partir da reação do ácido dodecanóico com o sulfato de cobre;
- c) Preparar pigmentos a partir da adsorção da papaína em carvão ativado para imobilização da enzima;
- d) Caracterizar os pigmentos sintetizados e adsorvidos por FTIR, RMN, TGA e DSC.
- e) Formular tintas a partir dos pigmentos desenvolvidos utilizando resina epóxi e o breu como matrizes;
- f) Caracterizar os revestimentos formulados por FTIR e XPS.
- g) Realizar ensaio de imersão *in situ* com as tintas formuladas comparando com tintas anti-incrustantes comerciais e placas sem revestimento (branco);



# Capítulo 1

## **Incrustação: o problema e as soluções**

## 1.1. A incrustação

O termo incrustação marinha se refere aos organismos marinhos que se fixam e desenvolvem-se na superfície de objetos imersos na água.<sup>11</sup> O acúmulo destes organismos forma uma camada denominada incrustação ou *biofouling*, que tem sua espessura variável de acordo com as espécies aderidas, localização geográfica, tipo de substrato, estação do ano e fatores relacionados à competição e à predação.<sup>12-14</sup>

Callow *et al.*<sup>13,14</sup> classificam a incrustação em dois tipos: microincrustação e macroincrustação. A microincrustação é formada por organismos unicelulares como bactérias, diatomáceas, e os protozoários. Já a macroincrustação é subdividida em incrustação leve e severa. A macroincrustação leve é formada por algumas algas e invertebrados como os corais, esponjas, anêmonas, tunicatos e hidróides. A incrustação severa tem em sua constituição os barnáculos, mexilhões e poliquetas (*tubeworms*).<sup>13,14</sup> A Figura 1.1 mostra algumas imagens dos principais organismos presentes na incrustação marinha. De acordo com Callow *et al.*,<sup>13</sup> mexilhões, barnáculos e poliquetas podem atingir espessuras que variam entre 10 mm e 10 cm. Bactérias e diatomáceas podem atingir espessuras entre 1  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$ , enquanto algumas espécies de larvas como a dos barnáculos e as poliquetas atingem espessuras entre 100  $\mu\text{m}$  e 1 mm.

A presença da incrustação tem grande impacto na indústria naval e não impacta apenas esteticamente, mas tem influência negativa no desempenho, manutenção e durabilidade de estruturas móveis e estacionárias submersas.<sup>15</sup> Arai *et al.*<sup>16</sup> estimam que o consumo de combustível aumenta em torno de 6% a cada 100  $\mu\text{m}$  de rugosidade média originada por organismos incrustantes aderidos nas superfícies de embarcações. Apenas a Marinha Norte Americana estima um custo entre 180 e 260 milhões de dólares por ano com problemas associados à incrustação.<sup>13,17</sup> Outro fator relevante é o risco de corrosão localizada devido à atividade metabólica dos organismos aderidos, além da obstrução de turbinas e sistemas hidráulicos em hidrelétricas.<sup>15</sup>

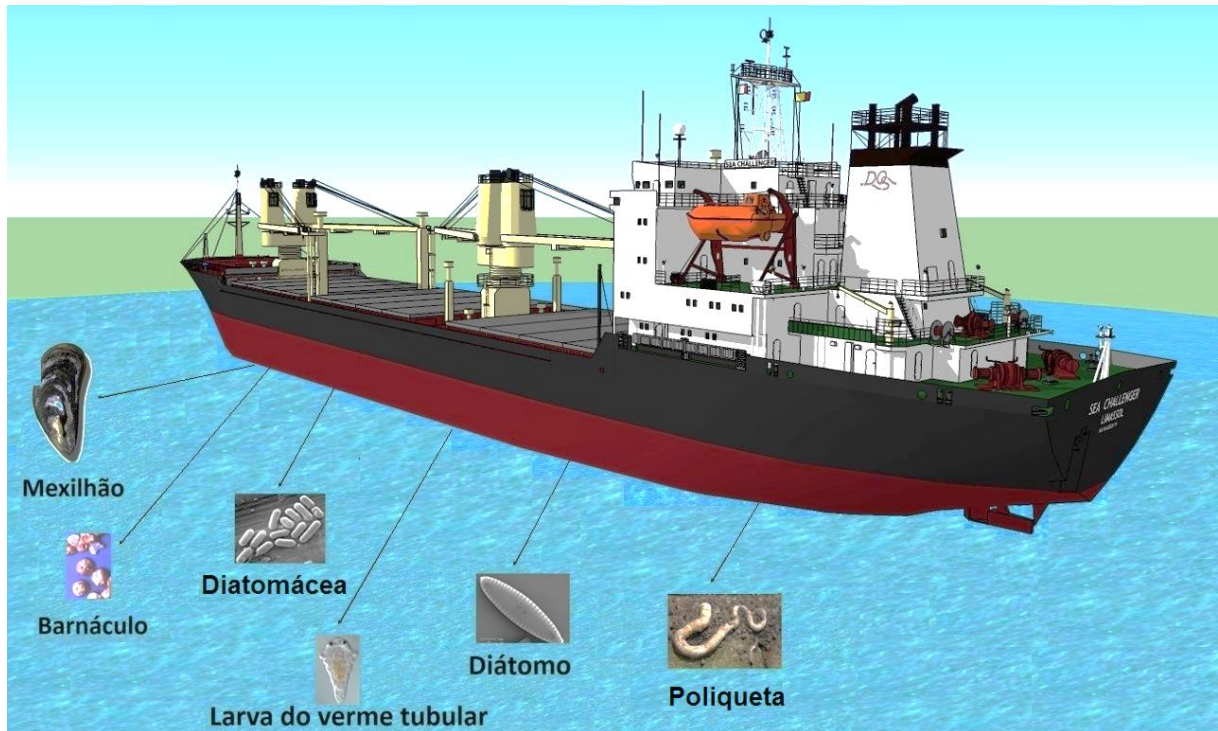


Figura 1.1: Representação de alguns organismos presentes na incrustação (adaptado).<sup>13</sup>

## 1.2. Formação dos biofilmes

O modelo clássico de representação da colonização de uma superfície pela incrustação segue um modelo de sucessão linear.<sup>5,12,13,18</sup> Segundo este modelo, o surgimento da incrustação ocorre em quatro fases: condicionamento bioquímico, colonização bacteriana, incrustação unicelular e multicelular eucarionte.<sup>12</sup> Estas fases estão ilustradas na Figura 1.2 em escala temporal.

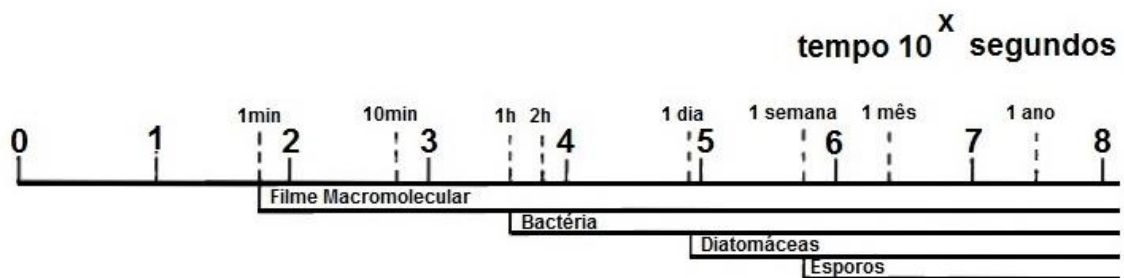


Figura 1.2: Escala temporal representando as etapas de formação da incrustação marinha.<sup>12</sup>

De acordo com Wahl,<sup>12</sup> inicialmente é formado um filme primário contendo proteínas, polissacarídeos, lipossacarídeos e lipídios. Este filme modifica as propriedades da superfície e facilita a ancoragem e crescimento de bactérias, o que fornece uma fonte adicional de energia. Após a fixação das bactérias, aparecem diversos organismos como protozoários, algas unicelulares e algas microscópicas. Em uma nova etapa, estas microincrustações (biofilmes) favorecem a ancoragem das macroincrustações e demais organismos.<sup>11</sup> O modelo de sucessão linear é na verdade uma simplificação do que ocorre na superfície de um material exposto em ambiente marinho, sendo as etapas de formação de filme mais complexas na realidade.

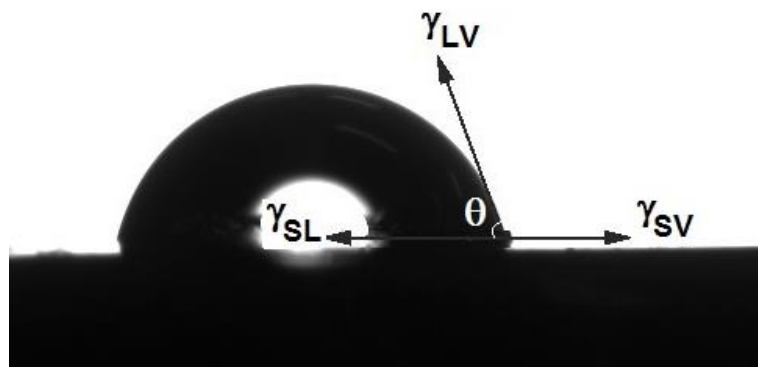
De acordo com Callow *et al.*,<sup>13</sup> não se pode assumir que controlando um estágio de colonização inicial o próximo estágio (macroincrustação) será eliminado. Por outro lado, a presença de alguns organismos na superfície submersa pode induzir a adesão de outros organismos. Um exemplo é a indução da adesão de esporos e larvas devido a presença de um filme bacteriano.<sup>19,20</sup> Recentemente, o interesse no estudo dos microfilmes está sendo levado em consideração na indústria de revestimentos anti-incrustantes, onde no passado apenas os macrofilmes eram considerados.<sup>13</sup>

### **1.3. Mecanismos de adesão biofilmes**

A adesão é um fenômeno de superfície onde a sua estabilidade depende do tipo de adesivo e das propriedades superficiais do substrato.<sup>21</sup> Os bioadesivos podem ser constituídos por proteínas, polissacarídeos, polifenóis e lipídeos, bem como combinações destes compostos. Os adesivos do mexilhão azul e dos barnáculos são constituídos por proteínas. O colágeno, a fibronectina e a queratina também são proteínas com características adesivas.<sup>21</sup> De acordo com Feldtman e MacPhee,<sup>22</sup> a adesão dos organismos em superfícies imersas é fortemente dependente do espalhamento líquido e do ângulo de molhabilidade. Desta forma, alguns organismos preferem aderir em superfícies hidrofílicas<sup>23,24</sup> e outros em superfícies hidrofóbicas.<sup>25,26</sup>

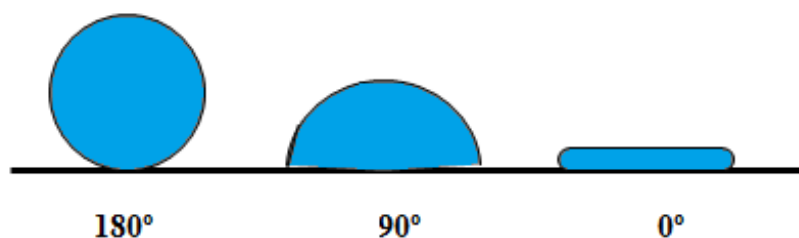
### 1.3.1. Ângulo de contato

O ângulo de molhabilidade, ou também conhecido como ângulo de contato ( $\theta$ ), é o ângulo entre o plano da superfície (onde a gota do líquido se encontra depositada) e um plano tangente a esta gota (Figura 1.3). Em outras palavras, é o ângulo formado pela intersecção da interface sólido-líquido ( $SL$ ) com a interface líquido-vapor ( $LV$ ).<sup>27</sup>



**Figura 1.3:** Representação do ângulo de contato entre uma gota de água e uma superfície.

O ângulo  $\theta$  é controlado por três forças vetoriais  $\gamma_{LV}$  (líquido-vapor),  $\gamma_{SL}$  (sólido-líquido),  $\gamma_{SV}$  (sólido-vapor). O formato que a gota do líquido assume, em contato com uma superfície sólida, depende do ângulo  $\theta$  que a gota tem com a superfície. O líquido molhará completamente a superfície quando  $\theta=0^\circ$ , pois a superfície possui energia de superfície ( $\gamma$ ) menor do que a superfície sólido-vapor. No outro extremo, a ausência completa de molhamento ocorre quando  $\theta=180^\circ$  (Figura 1.4).<sup>28</sup> As superfícies super-hidrofóbicas exibem ângulos de contato aparentes maiores do que  $150^\circ$  com a água<sup>29</sup> e podem ser obtidas através das técnicas de irradiação de luz,<sup>30</sup> evaporação do solvente,<sup>31</sup> alta temperatura de cura<sup>32</sup> e modificação com materiais de baixa energia de superfície.<sup>33</sup>



**Figura 1.4:** Diferentes ângulos de contato de líquidos com superfícies sólidas.

Thomas Young<sup>34</sup> descreveu o ângulo de contato de uma gota líquida em uma superfície plana ideal através da seguinte equação:

$$\gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1.1)$$

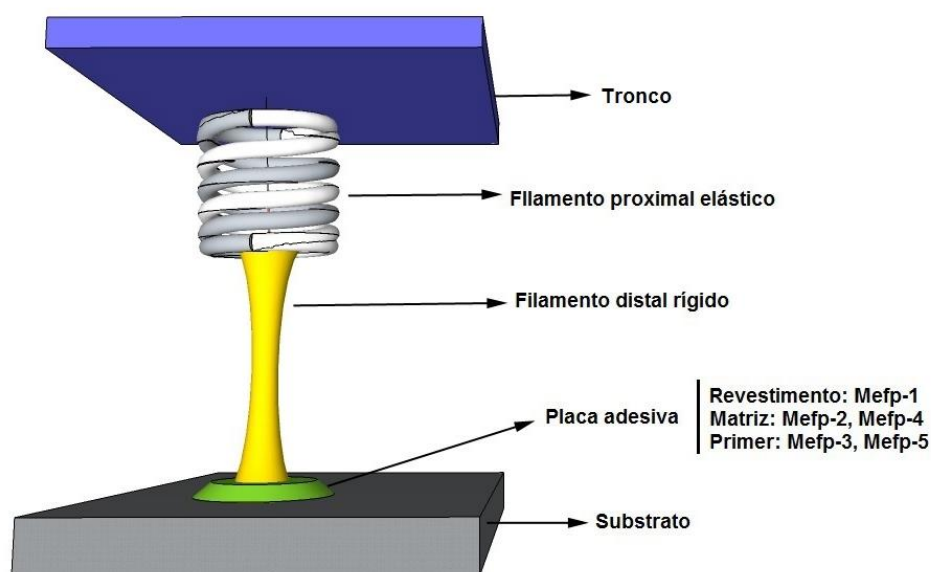
onde as definições das variáveis da equação 1.1 estão definidas acima. A seguir, serão mostrados os mecanismos de adesão das principais espécies de incrustação marinha.

### 1.3.2. Adesão de mexilhões

Há uma grande quantidade de mecanismos de adesão dentro do filo dos Moluscos, especialmente dentro da classe dos bivalves.<sup>21</sup> Alguns bivalves aderem-se à superfície através de um grupo de fortes filamentos denominados bissos. No caso dos *Mytilidae*, estes filamentos têm a função de aderir a larva durante o desenvolvimento do mexilhão até a fase adulta. Estes bissos, além de móveis, são muito elásticos, permitindo aos mexilhões aderirem-se em superfícies de alta energia superficial.<sup>21</sup>

Os pés dos mexilhões possuem um sulco onde são produzidos colágeno helicoidal, mucopolissacarídeos ricos em enxofre e adesivos proteínáceos.<sup>21</sup> Antes da adesão de um novo filamento em uma determinada superfície, o pé do mexilhão limpa a superfície do substrato através da remoção de impurezas e microincrustações fracamente aderidas. Após a limpeza, um filme de aproximadamente 50 µm de espessura, contendo adesivo proteínáceo e material mucoso, é transferido do pé (através de um sulco) para a superfície do substrato. Estas proteínas reagem rapidamente, formando o filamento de adesão (bisso). Na extremidade do bisso é encontrado uma placa adesiva natural que irá se aderir na superfície. Após esta etapa, o mexilhão está apto para retirar o pé e colocá-lo em outra área específica do substrato, deixando apenas o bisso ancorado. A placa adesiva cresce devido à secreção contínua do adesivo e através do aumento da presença de colágeno.<sup>21</sup> Diferentes tipos de colágenos helicoidais têm significativo impacto nas propriedades mecânicos dos bissos.<sup>35,36</sup> A parte proximal é mais maleável que a parte distal, o que torna o material ideal para suportar o movimento das ondas e da água.<sup>36</sup>

Estudos recentes mostram a presença de cinco proteínas principais na placa adesiva do *Mytilus edulis* denominadas “Mefp”. Uma proteína cuticular forma os revestimentos de proteção que cobrem os filamentos e a placa adesiva é denominada Mefp-1.<sup>37</sup> As proteínas que formam um revestimento sólido no interior da placa adesiva (matriz) são denominadas Mefp-2 e Mefp-4,<sup>37,38</sup> enquanto as proteínas que têm a função de aderir a placa ao substrato são denominados Mefp-3 e Mefp-5.<sup>39,40</sup> Todas as Mefps possuem aminoácidos como o 3,4-dihidroxifenilalanina (DOPA) e a 4-hidroxiprolina.<sup>41</sup> As concentrações de DOPA são variáveis de acordo com o tipo de Mefp, sendo importante para a qualidade da adesão.<sup>21</sup> A Figura 1.5 mostra o esquema de ancoragem do *Mytilus edulis* em um substrato.



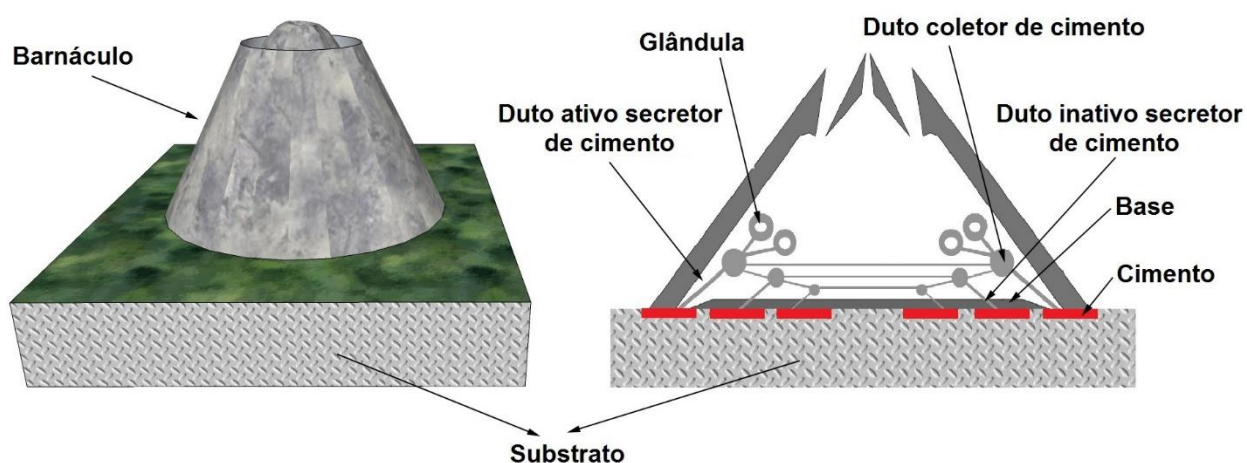
**Figura 1.5:** Esquema de ancoragem do *Mytilus edulis*.<sup>21</sup> (Adaptado)

### 1.3.3. Adesão dos barnáculos

Os barnáculos, também conhecidos como cracas, são datados do período Cambriano, sendo também os crustáceos mais comuns nas incrustações marinhas.<sup>21</sup> Sua ancoragem em cascos de navios é excelente, pois resiste até mesmo a alta velocidade destas embarcações.<sup>21</sup> O ciclo de vida dos barnáculos compreende três fases: fase planctotrófica *nauplius*, *cyprid* planctônico e a fase bêntica juvenil e adulta.<sup>42</sup> Primeiramente, os barnáculos produzem a larva pelágica denominada *nauplii*

e após 6 estágios de desenvolvimento a forma *cypris*.<sup>21</sup>

A adesão permanente dos barnáculos se inicia através da secreção de um adesivo denominado “cimento” pelas antênulas das *cypris*. Após a adesão do *cypris*, ocorre a metamorfose para o estágio juvenil.<sup>21</sup> Durante o processo de crescimento, mais cimento é lançado até a periferia da base através de um duto. O cimento líquido preenche os espaços entre a base do barnáculo e o substrato e ao mesmo tempo exclui a água. O tempo de cura após o preenchimento do cimento líquido é variável, sendo transformado em um cimento rígido após esta etapa. A Figura 1.6 mostra o esquema de adesão das cracas.



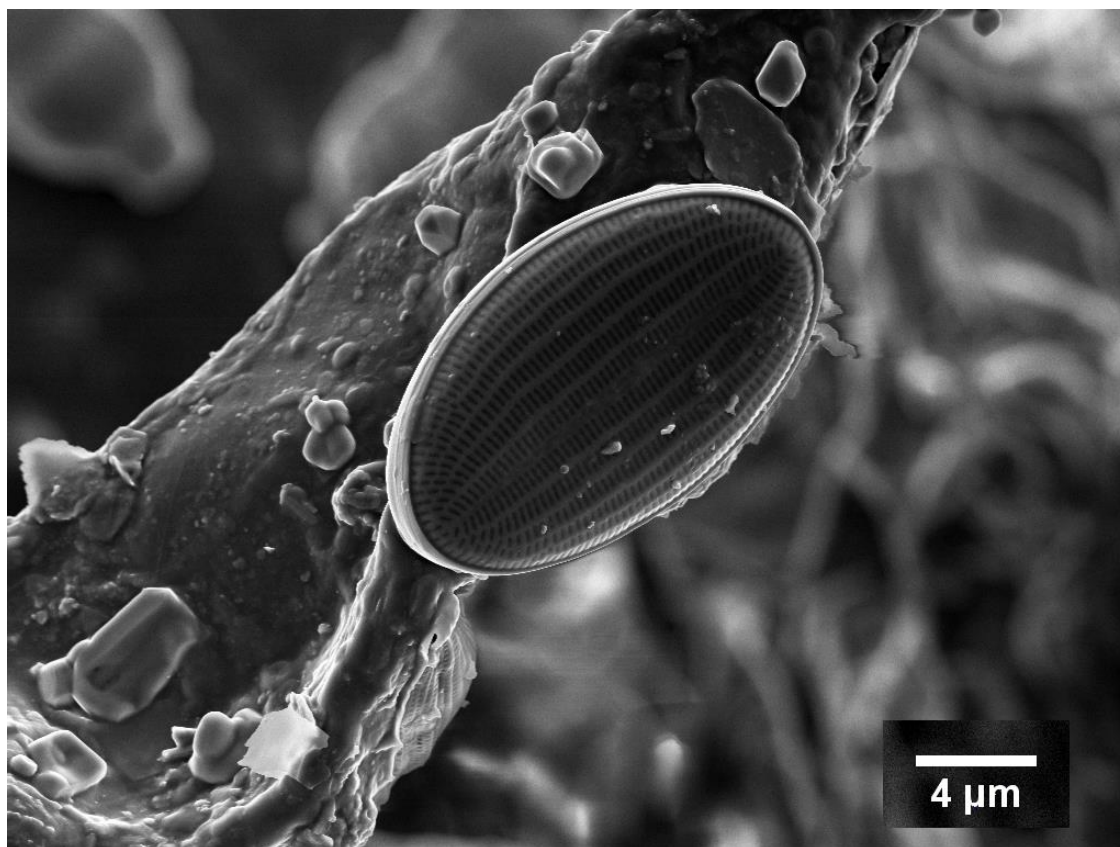
**Figura 1.6:** Diagrama esquemático mostrando o sistema de dutos da cimentação.<sup>21</sup> (Adaptado)

De acordo com Abbott,<sup>43</sup> o cimento dos barnáculos é uma das conexões mais duráveis e fortes do ambiente aquático, sendo constituída por mais de 90% de materiais proteínáceos e o restante por cinzas, carboidratos e traços de lipídeos.<sup>44</sup> A sua extrema resistência a soluções salinas, ácidos diluídos, e soluções alcalinas sugere que as ligações de hidrogênio e salinas são muito fracas para serem os principais mecanismos de *cross-linking*.<sup>21</sup> Sabe-se que os adesivos dos barnáculos são um conglomerado de muitas proteínas altamente hidrolisadas, sendo que no mecanismo de adesão podem estar envolvidos aminoácidos carregados eletricamente.<sup>21</sup>



### 1.3.4. Adesão das diatomáceas

Diatomáceas são um grupo de microalgas unicelulares caracterizadas por sua altamente ornamentada e silicificada parede celular (frústula).<sup>45</sup> A Figura 1.7 mostra a micrografia de uma diatomácea (*Amphora*). As diatomáceas são responsáveis por cerca de 20% da fixação global de dióxido de carbono.<sup>45</sup>



**Figura 1.7:** Microscopia de uma diatomácea (*Amphora*).

As diatomáceas são classificadas de acordo com a sua simetria sendo divididas em cêntricas e pinuladas. As formas pinuladas são em sua maioria bênticas e são capazes de se mover em água e de se aderir em substratos naturais e artificiais.<sup>46</sup> Mesmo pinturas anti-incrustantes de alta eficiência, como as formuladas com tributilestanho (TBT) e cobre, não conseguem conter a adesão deste tipo de microincrustação.<sup>47</sup>

A adesão das diatomáceas bênticas é associada à secreção de materiais mucilaginosos, também conhecidos como substâncias poliméricas extracelulares (EPS).<sup>48</sup> As EPS são materiais complexos e multicomponentes, sendo os carboidratos

presentes em maior quantidade.<sup>48</sup> Estes carboidratos compreendem polissacarídeos aniônicos, ácidos uriônicos, hexose, pentoses e demais substâncias.<sup>49,50</sup> A ocorrência de proteínas e carboidratos também foram reportadas em diversos trabalhos.<sup>51-53</sup>

### 1.3.5. Adesão da poliqueta *Hydroides elegans*

O *Hydroides elegans* é encontrado em baías e portos localizados em águas tropicais e subtropicais sendo um problema para as embarcações devido a presença de seus tubos calcários.<sup>54-56</sup> A Figura 1.8 mostra a microscopia ótica de uma poliqueta.



**Figura 1. 8:** Microscopia dos tubos calcários de uma poliqueta.

Como uma larva, o *Hydroides elegans* inicia a sua adesão no substrato através de um fio pegajoso que secreta um tubo aderente formado por material proteináceo.<sup>55,56</sup> Dentro de 15 minutos o *Hydroides elegans* completa a secreção deste tubo primário e após 12 horas, a poliqueta se cimenta permanentemente no substrato através de um tubo secundário calcificado.<sup>55,56</sup> O adesivo que fixa os tubos calcários mostraram-se ainda mais resistentes que os encontrados no *Balanus amphitrite*.<sup>57</sup>

## 1.4. Métodos de combate à incrustação marinha

### 1.4.1. Primeiros indícios da presença da incrustação marinha

Os problemas ocasionados pela incrustação marinha já eram conhecidos há mais de 2000 anos quando os fenícios e os cartagineses utilizavam o piche e revestimentos de cobre como agentes anti-incrustantes.<sup>1,5</sup> Há um registro do uso de uma mistura de compostos de arsênio e enxofre com óleo no ano 412 a.C. Os gregos eram conhecidos por utilizar alcatrão e cera, além de um revestimento de chumbo no início do terceiro século a.C.<sup>1</sup> Historiadores encontraram um pedaço de madeira de uma embarcação fenícia com revestimento de chumbo datando de 700 a.C.<sup>1</sup> Os *vikings* também utilizavam o alcatrão como revestimento para suas embarcações (10 d.C.).<sup>5</sup> Durante os séculos XIII e XIV, o piche foi o revestimento mais utilizado, estando presente até mesmo no navio de Cristóvão Colombo.<sup>5</sup>

Uma grande variedade de tintas anti-incrustantes começou a ser desenvolvida, em meados do século XIX, utilizando a dispersão de vários pigmentos anti-incrustantes em uma resina polimérica. Nas próximas seções serão mostrados os principais tipos de matrizes e agentes anti-incrustantes utilizados.

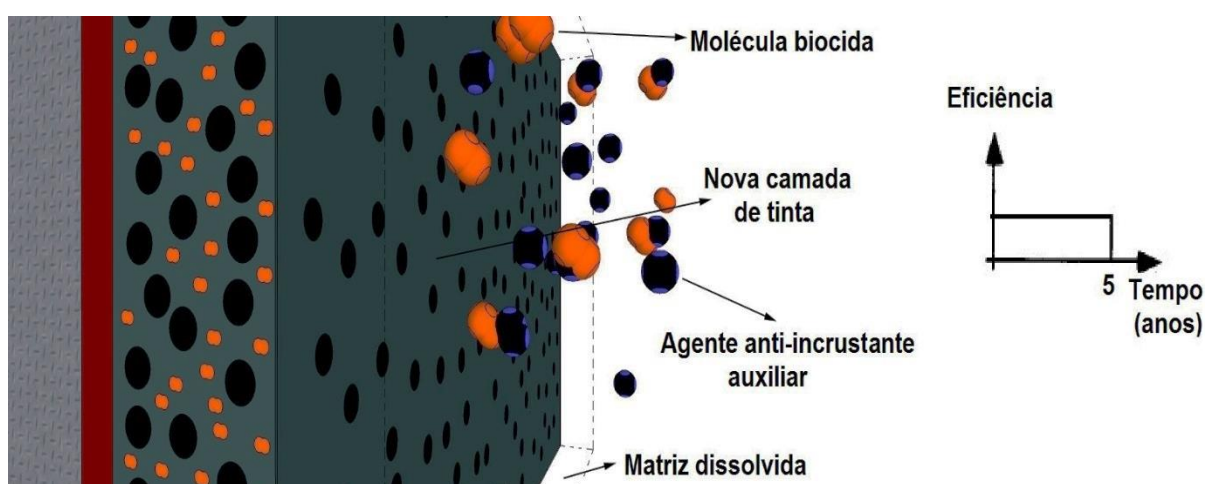
### 1.4.2. Tintas anti-incrustantes

O uso de tintas anti-incrustantes é o método mais econômico e satisfatório para a proteção de estruturas submersas até a presente data.<sup>58</sup> Geralmente, possuem em sua formulação pigmentos, biocidas ou repelentes contra os organismos responsáveis pela incrustação marinha. Entretanto, o mecanismo de liberação destes compostos pode variar de acordo com o tipo de matriz do revestimento. Encontram-se três tipos de matrizes: autopolimento, insolúvel (dura) e solúvel (erodível).<sup>11</sup>

#### 1.4.2.1. Matriz de autopolimento

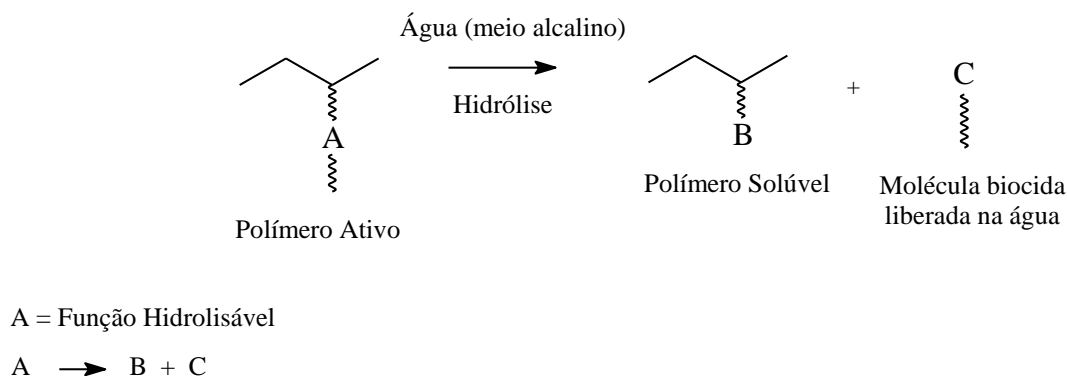
As tintas formuladas com este tipo de matriz são baseadas num copolímero acrílico, usualmente o metil-metacrilato, que possui grupos (agentes anti-incrustantes) ligados quimicamente (ligação éster) ao polímero acrílico.<sup>59</sup> Normalmente são utilizados agentes anti-incrustantes auxiliares, como o óxido cuproso, tornando o

revestimento adequado para qualquer tipo de ambiente marinho.<sup>59</sup> Este tipo de tinta é solúvel em água do mar, sendo controlada com mais precisão a sua taxa de dissolução.<sup>59</sup> As tintas anti-incrustantes que contêm este tipo de matriz apresentam uma durabilidade que varia entre três e cinco anos, sendo sua eficiência constante com o tempo. A Figura 1.9 mostra o esquema representando o funcionamento da tinta de autopolimento. Estendendo a Figura 1.9 para o exemplo de um revestimento formulado com tributilestanho (TBT), a molécula biocida seria a que contém o estanho enquanto o agente auxiliar seria o óxido cuproso.



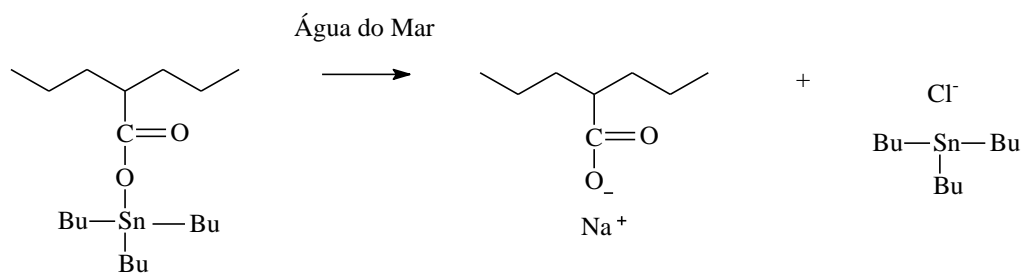
**Figura 1.9:** Esquema representando o mecanismo de ação das pinturas de autopolimento.<sup>11</sup>

A reação química destes revestimentos no meio aquático é mostrada no esquema da Figura 1.10. O ligante do polímero ativo (A) é um grupo hidrolisável, o que confere à cadeia polimérica uma característica hidrofílica. Este fato permite que o polímero solubilize na água liberando a molécula biocida. A reação de hidrólise é favorecida pela característica levemente básica do ambiente marinho.<sup>11</sup>



**Figura 1.10:** Esquema geral de reação de uma matriz de autopolimento.<sup>11</sup>

Um dos revestimentos anti-incrustantes de autopolimento mais conhecidos foi o formulado com o tributilestanho (TBT), que apresenta excelentes resultados na prevenção da incrustação. Entretanto, o uso de revestimentos contendo o TBT foi banido devido à sua elevada toxicidade no ambiente aquático.<sup>7</sup> Formulações isentas do TBT estão sendo utilizadas atualmente substituindo o estanho por metais como o cobre,<sup>16</sup> zinco,<sup>16</sup> silício<sup>60</sup> e titânio.<sup>61</sup> A Figura 1.11 mostra a reação química do organoestanho ligado ao copolímero metacrilato de tributilestanho/metil metacrilato (TBTMA/MMA).<sup>62</sup>

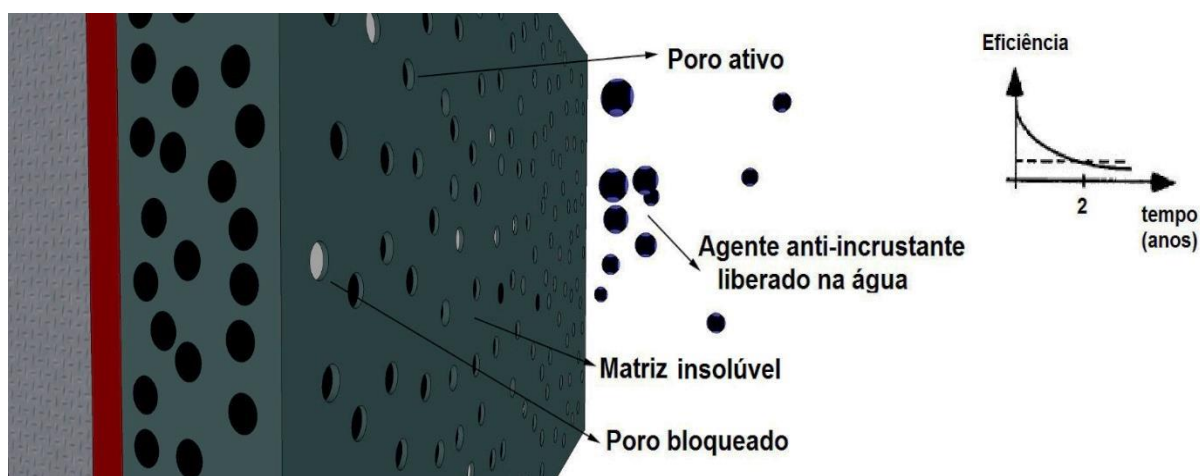


**Figura 1.11:** TBT-copolímero (TBTMA/MMA) e reação de hidrólise do copolímero.<sup>62</sup>

#### 1.4.2.2. Matriz insolúvel

Formulações de tintas anti-incrustantes com matriz insolúvel apresentam duração relativamente menor (aproximadamente dois anos) do que as formuladas com matriz de autopolimento.<sup>11</sup> O biocida presente perto da superfície é difundido na

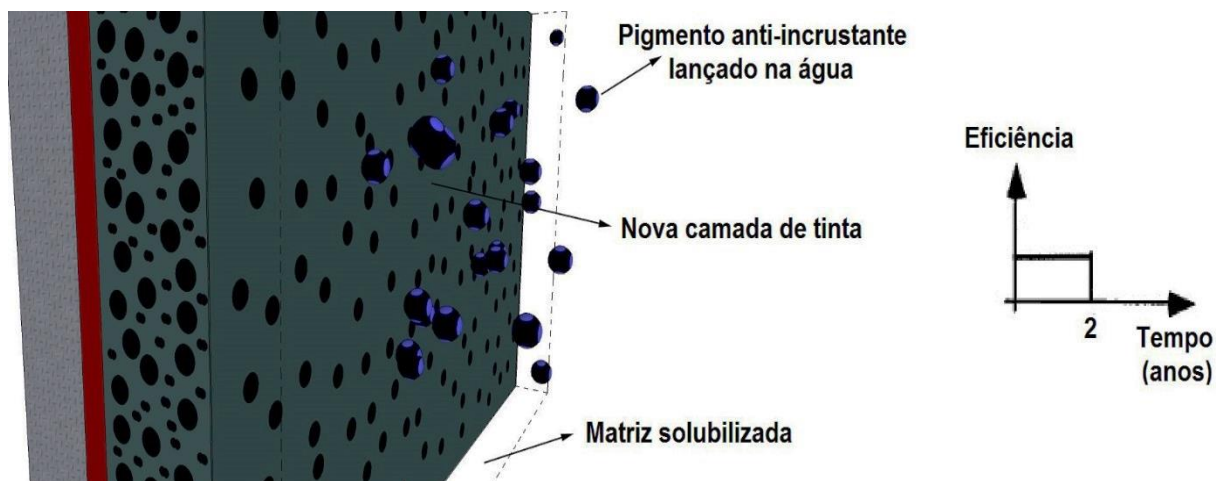
água e a sua taxa de liberação decai exponencialmente com o tempo devido ao bloqueio dos poros com o aumento no tempo de imersão. Este bloqueio é originado pela deposição de sais nestes poros. Conseqüentemente, a quantidade de biocida liberada no meio aquático é alta no início da vida útil da tinta.<sup>16</sup> Como exemplo deste tipo de revestimento encontra-se as tintas formuladas com borracha clorada e poli(cloreto de vinila) como resina.<sup>5,59</sup> A Figura 1.12 mostra o mecanismo de funcionamento das tintas formuladas com este tipo de matriz.



**Figura 1.12:** Mecanismo de funcionamento das tintas anti-incrustante formuladas com matriz insolúvel.<sup>11</sup>

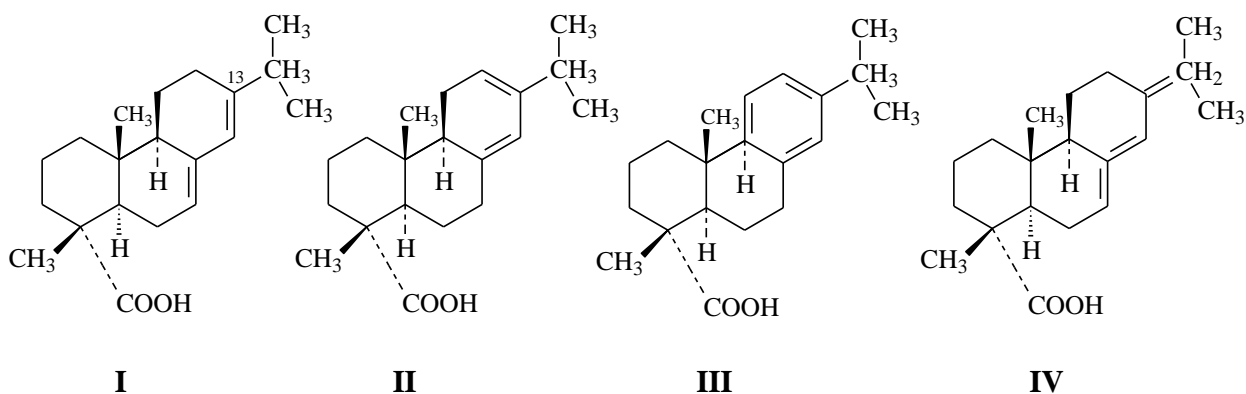
#### 1.4.2.3. Matriz solúvel

Matriz diferenciada das matrizes insolúveis por sofrer dissolução contínua na água, liberando o biocida com maior eficiência. Estas matrizes geralmente são misturas do copolímero de cloreto de vinila/acetato de vinila com resinas naturais como o breu (colofônia). O tempo médio de durabilidade dos revestimentos formulados com este tipo de matriz é de dois anos, e apresenta a desvantagem de ter características de filme pouco aderente.<sup>11,16,59</sup> A diferença deste tipo de matriz para as de autopolimento é a ausência da ligação química entre o biocida e a resina. A Figura 1.13 mostra o mecanismo de funcionamento das tintas anti-incrustantes formuladas com matriz solúvel.



**Figura 1.13:** Mecanismo de funcionamento das tintas anti-incrustante formuladas com matriz solúvel.<sup>11</sup>

O breu é uma resina natural extraída a partir do resíduo da destilação da goma resinosa do pinheiro.<sup>63</sup> Por se tratar de um produto natural, tem composição variável. Geralmente, uma quantidade entre 85 e 90% é constituída de material ácido (Figura 1.14), principalmente o ácido abiético (I).<sup>63</sup> Em menor quantidade encontram-se os ácidos levopimáricos (II), deidroabiético (III) e neoabiéticos (IV).<sup>5</sup>



**Figura 1.14:** Estrutura química dos ácidos: abiético (I), levopimárico (II), deidroabiético (III) e neoabiético (IV).<sup>5</sup>

Cada um destes ácidos tem ligações duplas e um grupo carboxílico. Estas duplas ligações afetam a estabilidade do breu, tornando-o suscetível a oxidação quando exposto ao ar. As duplas ligações podem ser estabilizadas a partir de métodos de hidrogenação, polimerização e tratamento ácido a altas temperaturas.<sup>5</sup> Por outro lado, o grupo carboxílico reage com os íons de sódio e o potássio presentes na água do mar formando resinatos de alta solubilidade. Esta característica torna o breu uma resina natural ideal para a formulação de tintas anti-incrustantes de matriz solúvel.<sup>5</sup>

### 1.4.3. Agentes anti-incrustantes clássicos

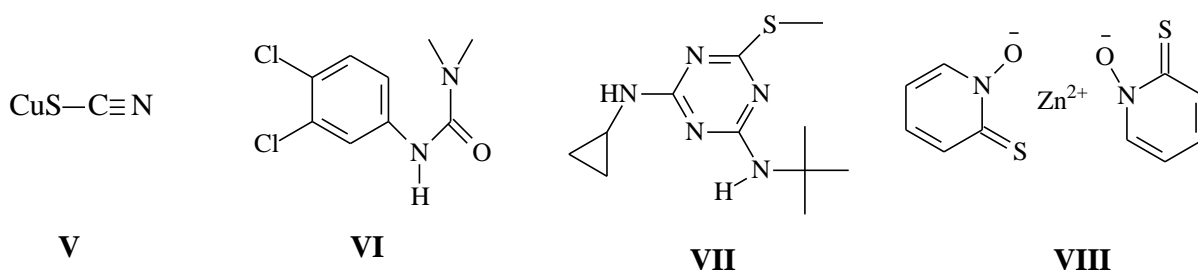
No passado, diversos biocidas danosos ao meio ambiente foram utilizados em formulações. Como citado anteriormente, derivados do TBT foram um dos mais agressivos utilizados até hoje. Seus excelentes resultados contra incrustações, a ausência de corrosão galvânica em peças de alumínio e a sua característica incolor, aumentaram a popularidade destas tintas.<sup>6</sup> Os primeiros efeitos do TBT foram documentados na França, no final dos anos 70. Estudos de laboratório mostraram a extrema toxicidade do TBT, que em concentrações de apenas 20 ng L<sup>-1</sup> já afetava o crescimento de ostras.<sup>64</sup> Outros moluscos também são afetados em concentrações menores que 10 ng L<sup>-1</sup>. O Brasil ratificou a convenção sobre Sistema Anti-Incrustante (AFS 2001) da Organização Marítima Internacional (IMO),<sup>65</sup> através do Decreto Legislativo nº 797/2010,<sup>66</sup> que proíbe a utilização de tintas formuladas com compostos de organoestanho. Esta Convenção entrou em vigor, para o Brasil, apenas em vinte de maio de 2012.

Com o TBT banido, novas alternativas foram desenvolvidas para a sua substituição. Os compostos de cobre como óxido de cobre I, tiocianato de cobre II ou cobre metálico são atualmente os mais utilizados. O cobre tem excelentes propriedades anti-incrustantes contra barnáculos e algas, entretanto algumas espécies como *Enteromorpha* spp, *Ectocarpus* spp e *Achnanthes* spp são resistentes.<sup>67</sup> A sua quantidade nas formulações anti-incrustantes está diretamente relacionada com a eficiência do revestimento.<sup>58</sup> O cobre é encontrado em maior quantidade nos sedimentos marinhos devido a sua tendência de se adsorver em particulados e se depositar.<sup>16</sup> É essencial para todas as formas de vida devido a processos celulares, mas quando os limites de tolerância são ultrapassados é



considerado tóxico,<sup>16</sup> sendo o seu nível de toxicidade determinado por sua natureza química no meio e pelas características dos ligantes.<sup>68</sup> Os íons  $\text{Cu}^{2+}$  são mais tóxicos que os íons  $\text{Cu}^+$  e altas concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$  na água do mar tem efeitos danosos no ecossistema marinho.<sup>69</sup> Organismos como ostras são sensíveis a altas concentrações deste metal.<sup>16</sup>

Em conjunto com os compostos de cobre, alguns biocidas (Figura 1.15) como o tiocianato de cobre (**V**), Diuron® [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia] (**VI**), Irgarol® 1051 ((2 metiltio-4-*tert*-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina) (**VII**) e o piritionato de zinco (**VIII**) são utilizados.<sup>67</sup> A lista de biocidas é vasta, sendo citados apenas os mais utilizados e os que possuem mecanismos de toxicidade e comportamento ambiental razoavelmente bem compreendidos.<sup>70</sup>

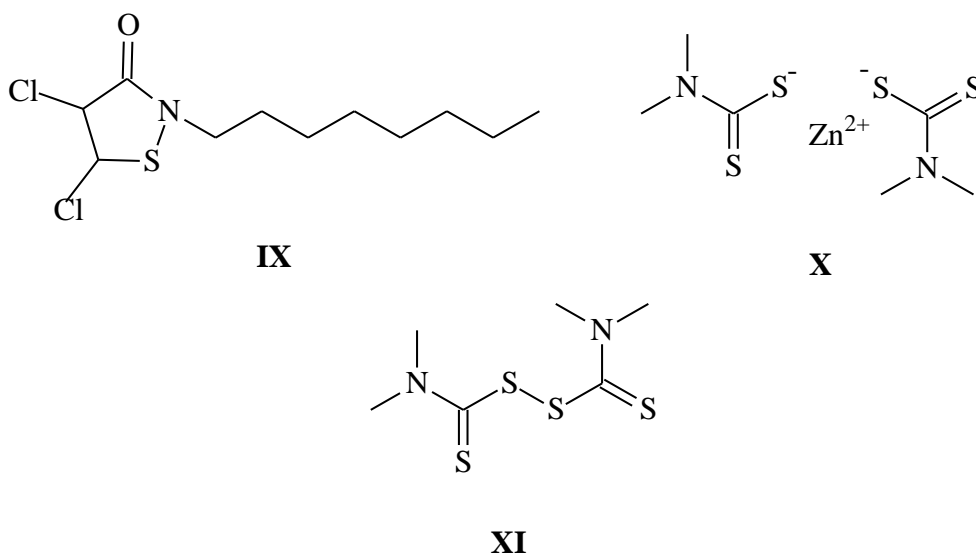


**Figura 1.15:** Estrutura química dos biocidas: tiocianato de cobre (**V**), Diuron® [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia] (**VI**), Irgarol® 1051 ((2 metiltio-4-*tert*-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina) (**VII**) e o piritionato de zinco (**VIII**).

O Irgarol® 1051 (**VII**) apresenta solubilidade moderada em água sendo pertencente ao grupo das triazinas. É um dos biocidas mais utilizados no mundo. É inibidor da atividade fotossintética, o que provoca uma redução na produção de carboidratos por seres autotróficos.<sup>70,71</sup> As algas são altamente suscetíveis a este biocida, o que acaba causando modificações no fitoplâncton. Assim, a estrutura funcional da cadeia alimentar é alterada, impactando o meio ambiente.<sup>72</sup> O Diuron® (**VI**) também apresenta toxicidade extremamente elevada para organismos fitoplanctônicos, assim como o Irgarol® 1051. O uso de Diuron® foi totalmente banido e o uso de Irgarol® foi limitado a embarcações com comprimento inferior a 25 metros no Reino Unido.<sup>73</sup>

Os piritionatos metálicos (cobre e zinco) vêm sendo utilizados, por diversos segmentos da indústria como bactericidas e fungicidas. O piritionato de zinco sofre reações de transquelação com o cobre e o ferro. Dependendo da concentração de cobre no ambiente marinho, o piritionato de zinco se transforma em piritionato de cobre.<sup>70</sup> Estes biocidas apresentam elevada toxicidade sobre espécies de peixes, pois bloqueiam a atividade neuromuscular, ocasionando deformações esqueléticas e o surgimento de massas inflamatórias nestes organismos.<sup>16</sup>

O Sea-nine 211® (4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona) (**IX**) apresenta uma alta atividade contra bactérias, fungos e algas, sendo igualmente tóxico a espécies do fitoplâncton e do zooplâncton.<sup>70</sup> Valores de 32 µg L<sup>-1</sup> e 1,2 µg L<sup>-1</sup> afetam o crescimento de espécies de fitoplâncton e crustáceos, respectivamente.<sup>16,74</sup> O clorotalonil e os ditiocarbamatos são potentes fungicidas desenvolvidos inicialmente para a agricultura.<sup>16,70</sup> Entre os ditiocarbamatos, o Ziram (zinco dimetilditiocarbamato) (**X**) e o Tiram (tetrametiltiuramdissulfida) (**XI**) são extremamente tóxicos a espécies de vertebrados, podendo acarretar deformidades na coluna vertebral dos embriões.<sup>75,76</sup>

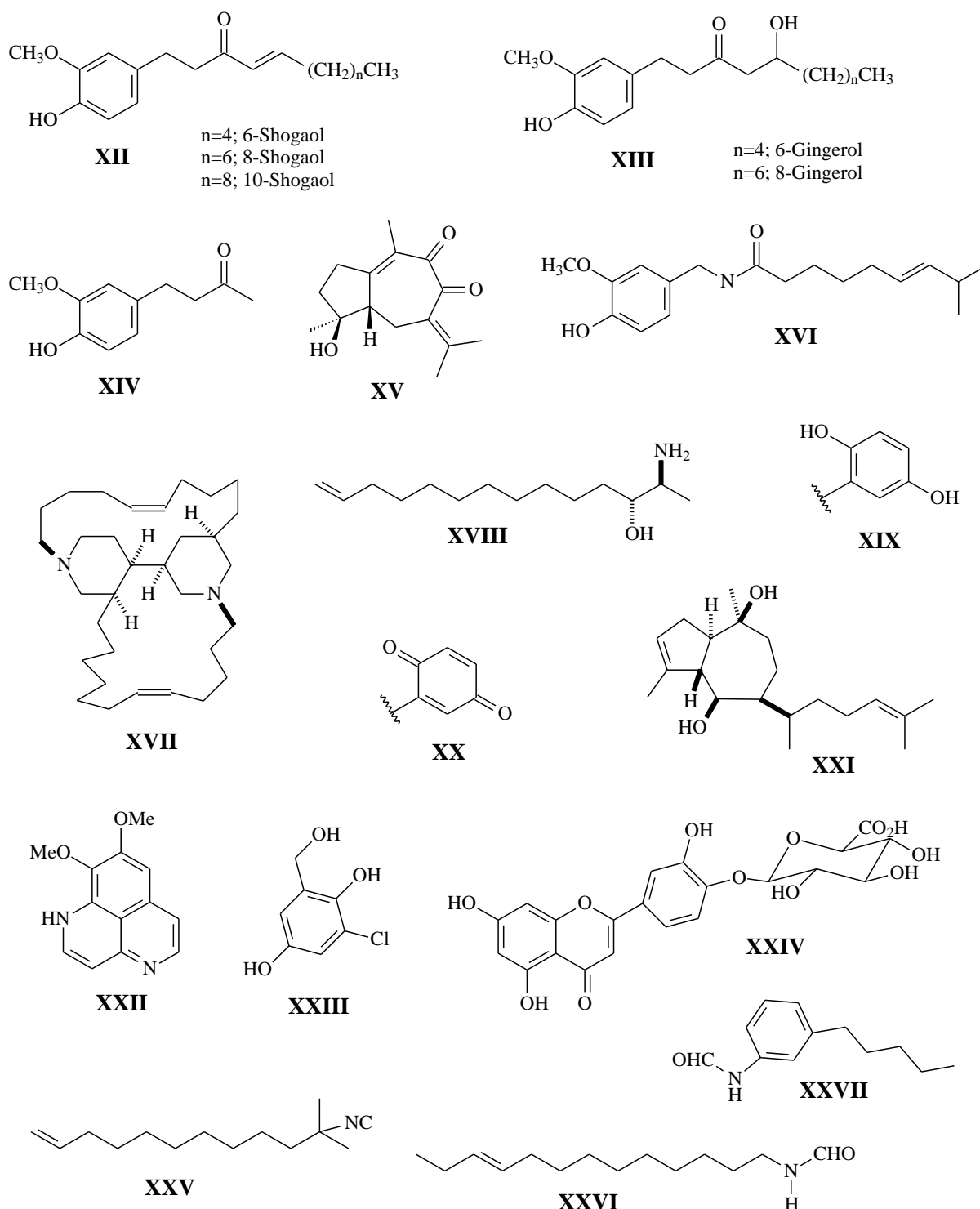


**Figura 1.16:** Estrutura química do Sea-nine 211® (4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona) (**IX**), o Ziram (zinco dimetilditiocarbamato) (**X**) e Tiram (tetrametiltiuramdissulfida) (**XI**).

#### 1.4.4. Novos agentes anti-incrustantes

A partir dos inúmeros problemas ambientais ocasionados por biocidas, estudos visando a aplicação de produtos naturais como agentes anti-incrustantes foram sendo desenvolvidos. Diversas substâncias naturais com diferentes atividades biológicas e anti-incrustantes foram encontradas na natureza (Figura 1.17) ao longo dos anos.

Etoh *et al.*<sup>77</sup> isolaram do gengibre alguns compostos ativos com forte potencial anti-incrustante como os shogaols (XII), gingerols (XIII) e a gingerona (XIV). O composto 8-shogaol (XII) apresentou atividade anti-incrustante superior ao CuSO<sub>4</sub> e ao TBT. Entretanto, este composto é obtido por técnicas cromatográficas, sendo inviável até o momento para uma aplicação em larga escala. Os mesmos pesquisadores também encontraram o 9-oxo-neoprocuménol (XV) nos extratos de açafão, com características anti-incrustantes.<sup>78</sup> Watt<sup>79</sup> utilizou a capsaicina (XVI) que é um extrato da pimenta vermelha em sua patente na formulação de um revestimento anti-incrustante. Tadros<sup>80</sup> utilizou extratos de alho, alga verde e *tubeworm* em sua formulação, obtendo bons resultados. O haliclonaciclamina A (XVII) e o halaminol (XVIII), extraídos de duas esponjas do gênero *Haliclona*, inibem a metamorfose da larva de duas espécies de ascídios. Estes compostos também apresentam efeitos similares em larvas de algumas esponjas, gastrópodes e poliquetas.<sup>81</sup> O avarol (XIX) e a avarona (XX) extraídas da esponja *Dysidea avara* exibem propriedades anti-incrustantes contra o ciprídeo do *Balanus amphitrite*.<sup>82</sup> O Dictiol C (XXI) é extraído da alga marrom do Mediterrâneo (*Dictyota sp.*) e inibe a formação de biofilmes bacterianos.<sup>83</sup> A nostocarbolina (XXII) é um alcalóide extraído da cianobactéria *Nostoc sp.* que possui excelentes propriedades algicidas e antimicrobianas, sendo um promissor candidato a agente anti-incrustante para macroincrustações.<sup>84</sup> 3-cloro-2,5-dihidroxibenzil álcool (XXIII) é um metabólito do fungo marinho *Ampelmyces sp.* que possui excelentes propriedades anti-incrustantes contra o *Balanus amphitrite* e o *Hydroides elegans*.<sup>85</sup> O luteolin-4'-glucuronide (XXIV) é um flavonóide glicosídeo extraído da erva marinha *Enhalus acoroides* que possui excelentes propriedades anti-incrustantes contra o *B. amphitrite*.<sup>86</sup> Isoterpenos derivados de esponjas como a alquilisonitrila (XXV)<sup>87</sup> e formamidas sintéticas como a alquil-formamida (XXVI)<sup>88</sup> e a fenil-formamida (XXVII)<sup>88</sup> possuem elevada eficiência contra incrustação do *B. amphitrite*.



**Figura 1.17:** Estrutura química de substâncias naturais com potencial anti-incrustante: shogaols (XII), gingerols (XIII), gingerona (XIV), 9-oxo-neoprocurenol (XV), capsaicina (XVI), haliclonaclamina A (XVII), halaminol (XVIII), avarol (XIX), avarona (XX), dictiol C (XXI), nostocarbolina (XXII), 3-cloro-2,5-dihidroxibenzil álcool (XXIII), luteolin-4' -glucuronide (XXIV), alquil-isonitrila (XXV), alquil-formamida (XXVI) e a fenil-formamida (XXVII).

Os extratos vegetais e marinhos, em sua grande maioria, não são utilizados na forma de revestimentos de proteção. Ensaio de laboratório de curta duração para um número limitado de organismos na forma larval são os mais usuais. Estes testes são importantes em um primeiro estágio de pesquisa, entretanto são muito diferentes do comportamento real no mar. Este fato abre um vasto campo na pesquisa e desenvolvimento de formulações de revestimentos utilizando estes compostos.

Adicionalmente, há uma grande quantidade de compostos de origem marinha e vegetal testados na ação contra a incrustação, como pode ser visto no capítulo final do livro editado por Konstantinou<sup>6</sup> e na revisão de Fusetani.<sup>89</sup> Nos capítulos seguintes será realizada uma revisão, de acordo com cada tipo de extrato vegetal utilizada neste trabalho, detalhando a ação e as propriedades dos compostos em questão.

#### **1.4.5. Superfícies super-hidrofóbicas**

O estudo de superfícies super-hidrofóbicas vem recebendo uma atenção especial dentro da comunidade científica nas últimas décadas devido à grande aplicabilidade deste tipo de superfície. Na natureza, algumas plantas possuem características de autolimpeza que é relacionada com as superfícies super-hidrofóbica de suas folhas. Este efeito é mais conhecido como “Efeito Lótus”.<sup>90</sup>

A importância de uma superfície hidrofóbica na formulação de um revestimento protetor anti-incrustante é mostrada nos trabalhos de alguns autores.<sup>91,92</sup> Zheng *et al.*<sup>91</sup> criaram uma superfície de poliuretano/plurônio® com a topografia da folha de Lótus e observaram que a adsorção de proteínas na superfície diminuiu. Chen *et al.*<sup>92</sup> observaram a mesma diminuição, incluindo a redução da adesão de células na superfície de um revestimento de polidimetilsiloxano. Referente à aplicação de superfícies hidrofóbicas no estudo de revestimentos anti-incrustantes, ainda há poucas publicações até o momento.

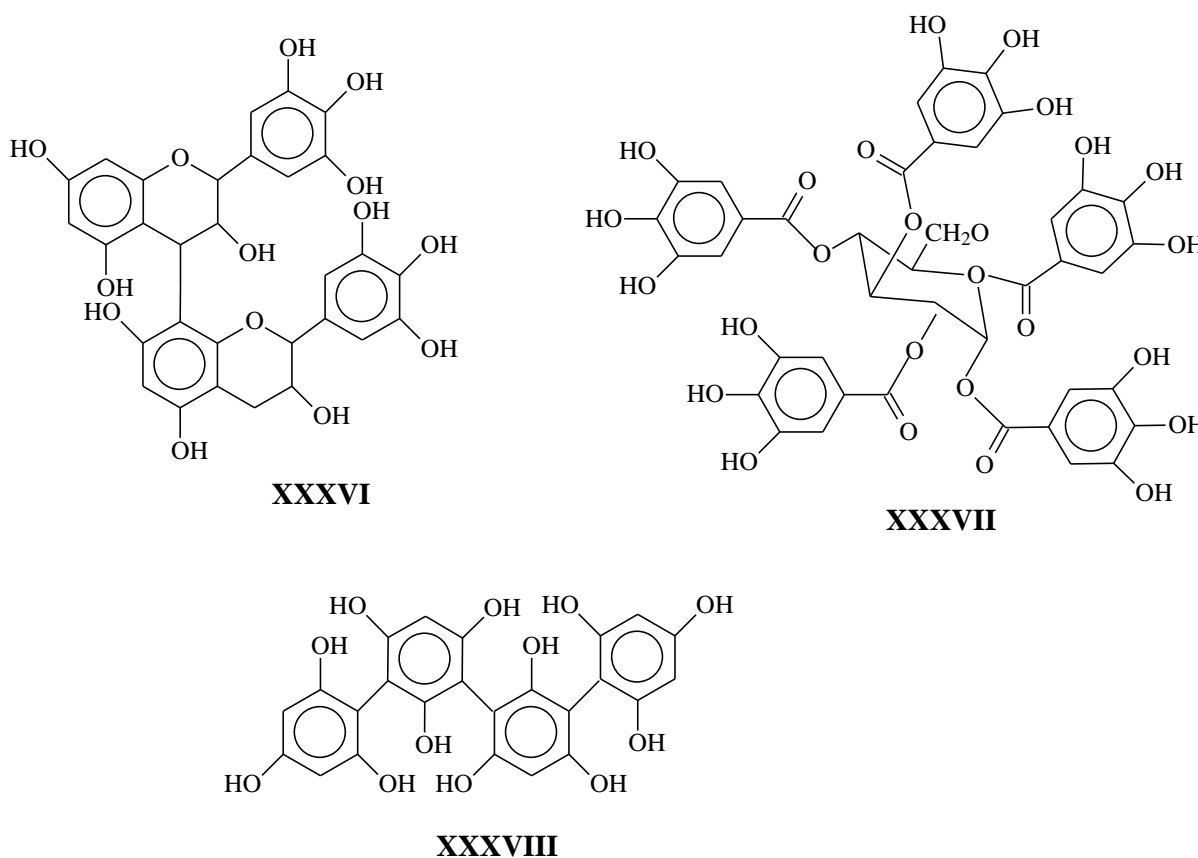
## **Capítulo 2**

**Taninos:** aplicações contra incrustação marinha

## 2.1. Taninos

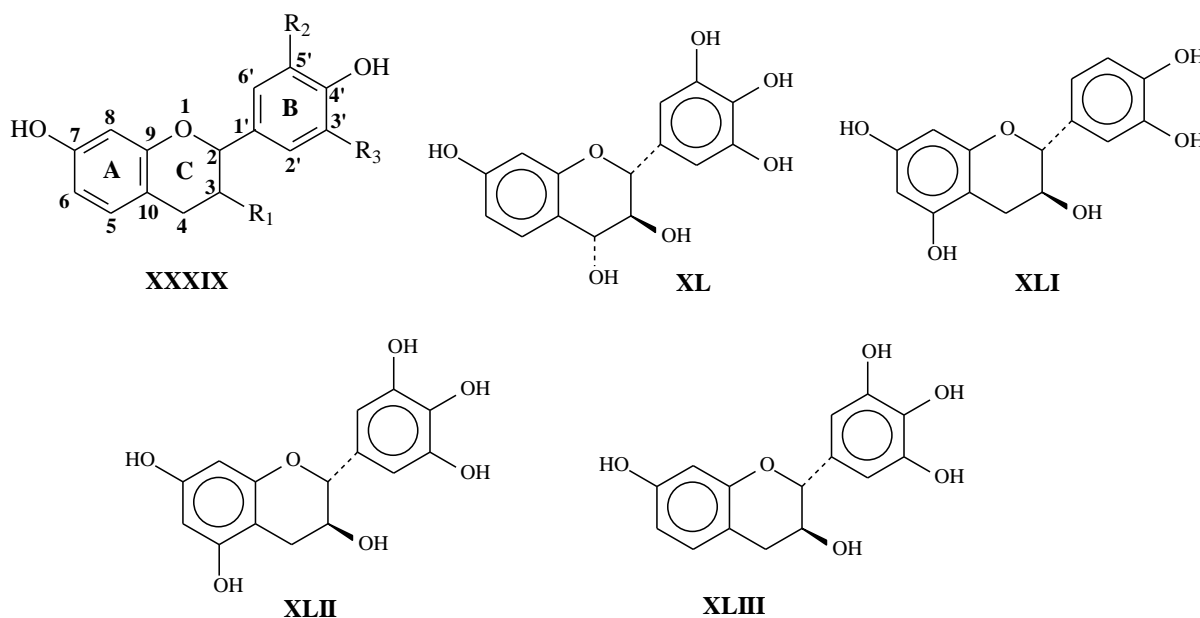
Os taninos são substâncias polifenólicas associadas aos mecanismos de defesa dos vegetais e desde a antiguidade são conhecidos pela sua capacidade de curtir a pele de animais.<sup>93,94</sup> São encontrados em grandes quantidades na casca, madeira, raízes e sementes de diversas famílias de plantas superiores como a acácia, pinheiro e outras.<sup>95</sup> São conhecidos principalmente por seu elevado poder oxidante,<sup>96</sup> tendo capacidade de reagir com proteínas, o que também pode ocorrer com as proteínas das membranas de bactérias. Esta reação inibe a atividade destes organismos tendo o tanino, portanto, características bactericidas.<sup>97</sup>

São divididos em três classes: taninos condensados (**XXXVI**), taninos hidrolisáveis (**XXXVII**), e florotaninos (**XXXVIII**).<sup>97</sup> A estrutura química simplificada destes taninos é representada na Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Estrutura química dos taninos condensados (**XXXVI**), hidrolisáveis (**XXXVII**) e florotaninos (**XXXVIII**).

Os taninos condensados (**XXXVI**) são constituídos por unidades flavonóides como as monoflavonóides, diflavonóides, triflavonóides e tetraflavonóides (moléculas constituídas por unidades tricíclicas e hidroxiladas de 15 carbonos). A Figura 2.2 mostra a unidade básica de um flavonóide (**XXXIX**) (com as respectivas denominações para cada anel e carbono).<sup>96</sup>



**Figura 2.2:** Estrutura básica de uma unidade flavonóide (**XXXIX**) onde *R* representa um grupo –OH ou –H ligado a unidade. Estrutura química da (+) – leucorobinetidina (**XL**) (+) – catequina (**XLI**), (+) – galocatequina (**XLII**) e o (-) – robinetinidol (**XLIII**).<sup>98</sup>

A estrutura (**XL**) representa o flavan-3,4-diol denominado (+) – leucorobinetidina. Os flavan-3-óis denominadas (+) – catequina (**XLI**), (+) – galocatequina (**XLII**) e o (-) – robinetinidol (**XLIII**) estão presentes em grandes quantidades na casca da acácia negra.<sup>99</sup>

As unidades flavan-3,4-dióis e flavan-3-óis são as únicas que podem sofrer reação de polimerização. Desta forma, elas são precursoras da formação dos taninos condensados. A ausência de um grupo carbonila na posição C4 permite a polimerização destes compostos.<sup>98</sup> A carbonila elimina a possibilidade de autocondensação para biflavonóides e poliflavonóides por reduzir o caráter nucleofílico dos anéis A e por ocupar uma das posições por onde ocorreria a condensação natural. As ligações entre as unidades flavonóides ocorrem geralmente



através dos centros fortemente nucleofílicos do anel A (C6 e C8) predominando ligações C4-C6 em taninos compostos primariamente por fisetinidinol/robinetinidinol e ligações C4-C8 nos compostos correspondentes de catequina/galocatequina.<sup>100</sup>

Os taninos hidrolisáveis (**XXXVII**) são constituídos principalmente por ácidos hidrobenczóicos como o ácido gálico e seus derivados e o ácido elágico.<sup>101</sup> Apresentam em sua estrutura um poliol como núcleo central,<sup>96</sup> além de serem misturas de simples fenóis e ésteres de açúcar.<sup>98</sup> Os taninos hidrolisáveis são hidrolisados em condições básicas e ácidas, produzindo ácidos fenólicos livres e carboidratos.<sup>102,103</sup>

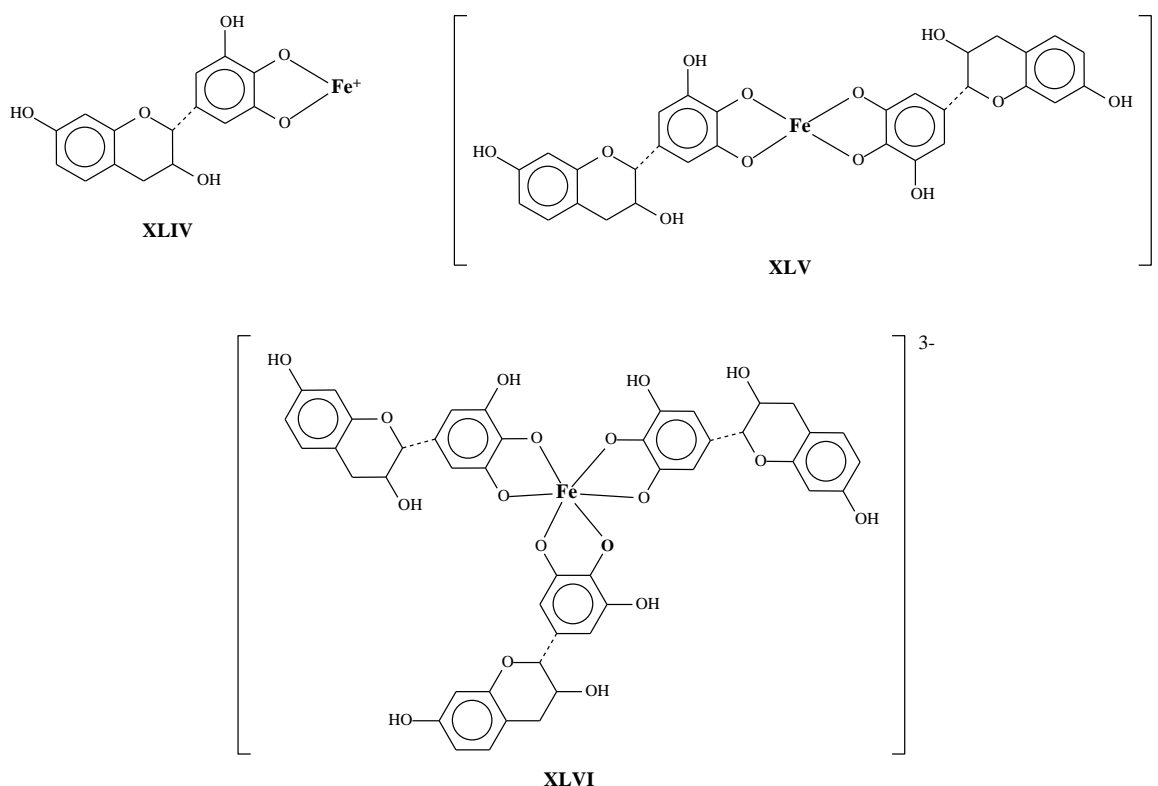
Os florotaninos (**XXXVIII**) formam uma classe de taninos extraídos de algas como a *Sargassum muticum* e apresentam propriedades anti-incrustantes.<sup>101,104</sup> Essas substâncias caracterizam-se por uma unidade estrutural de floroglucinol (1,3,5-triidroxibenzeno).<sup>105</sup> Sieburth e Conover<sup>106</sup> mostraram que os florotaninos da *Sargassum natans* paralisaram os tentáculos de hidrozoários e mataram bactérias, nematóides e copépodos. Lau e Qian<sup>107</sup> reportaram o efeito do florotanino, floroglucinol e do ácido tânico como agente bactericida e inibidor da adesão do *Balanus amphitrite amphitrite*. A toxicidade e o efeito inibidor foram testados em três estágios larvais, sendo dependente de cada espécie de incrustação e característica química dos compostos polifenólicos.<sup>107</sup>

As informações a respeito do efeito dos taninos vegetais contra a incrustação marinha são ainda muito escassas. Chet *et al.*<sup>108</sup> demonstraram o efeito repelente do ácido tânico contra bactérias em superfícies imersas. Como mencionado anteriormente, a presença de biofilmes bacterianos pode promover a adesão de macroincrustação e a sua eliminação é um passo importante para o desenvolvimento de agentes anti-incrustantes.<sup>12,108</sup> Alguns pesquisadores utilizaram tanatos como agentes anti-incrustantes na formulação de pinturas.<sup>58,109-115</sup> Tanatos são compostos organometálicos (complexos) obtidos pela reação dos taninos com sais metálicos.<sup>116</sup> Pérez *et al.*<sup>58,114</sup> utilizaram os tanatos de alumínio e cobre obtidos a partir do tanino de quebracho na formulação de pinturas anti-incrustantes. Bellotti *et al.*<sup>109-113</sup> descrevem a utilização de tanatos de zinco obtidos através da reação de nitrato de zinco com os taninos de quebracho, castanheiro e acácia mimosa (*acacia podalyriifolia*). Stupak *et al.*<sup>115</sup> demonstraram o efeito narcótico do tanato de alumínio para o *Balanus amphitrite* em sua forma *nauplii*. Miranda<sup>139</sup> demonstrou o efeito anti-incrustante do tanato de cobre obtido a partir do tanino de acácia negra (*acacia mearnsii*).

A alta solubilidade dos taninos em água foi o fator que influenciou o

desenvolvimento dos tanatos metálicos.<sup>109</sup> A complexação dos taninos com certos íons metálicos é ocasionada pela presença de grupos hidroxilas na posição orto (anéis aromáticos dos polifenóis). No caso do íon  $\text{Fe}^{3+}$ , quando a reação com os taninos ocorre na presença de oxigênio há a formação de um complexo altamente insolúvel e de coloração violeta denominado ferro-tanato.<sup>117</sup> Na ausência de oxigênio, o complexo formado é solúvel.<sup>118</sup> A complexação com metais não é exclusiva dos taninos condensados, sendo encontrado evidências de complexação com os taninos hidrolisáveis.<sup>119</sup>

De acordo com Gust *et al.*<sup>117</sup>, complexos do tipo mono e bis são formados quando o ferro reage com taninos em valores de pH entre 1 e 7. Os tris-complexos são formados em pH superiores a 7. A Figura 2.3 mostra a estrutura química dos complexos metálicos formados com o ferro.



**Figura 2.3:** Complexos formados entre polifenóis e ferro: monocomplexo catecolado (XLIV); bis-complexo (XLV) e tris-complexo (XLVI).<sup>117</sup>

O objetivo deste capítulo é investigar a utilização do tanino de acácia negra contra a incrustação marinha através da síntese do tanato de ferro e da adsorção do tanino puro em carvão vegetal. Estes dois procedimentos diminuem a solubilidade do tanino em água e favorecem a sua aplicação como pigmento anti-incrustante. Estes métodos podem diminuir o impacto ambiental, pois se pode eliminar a utilização de metais bioacumuladores (cobre, alumínio e zinco) no ambiente marinho. O trabalho desenvolvido nesta etapa é inédito na literatura, sendo patenteado por nosso grupo de pesquisa.

## 2.2. Procedimento experimental

### 2.2.1. Materiais

Para síntese do tanato de ferro foi utilizado o tanino condensado de acácia negra (Tanac, Brasil),  $\text{FeCl}_3$  (Synth, Brasil) e  $\text{HCl}$  (Synth, Brasil). Para o processo de adsorção do tanino foram utilizados o tanino de acácia negra (Tanac, Brasil),  $\text{HCl}$  (Synth, Brasil), etanol absoluto (Vetec, Brasil) e carvão ativado (Delaware, Brasil). Para os testes de solubilidade da colofônia (Breu) foram utilizados  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NaF}$  (todos da Vetec, Brasil),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  e  $\text{KBr}$  (todos da Synth, Brasil). Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico.

Na etapa de fabricação das tintas foi utilizado a metiletilcetona (MEK) (MBN produtos químicos, Brasil) como solvente, Disperbyk-2070, BYK-410 (BYK-Chemie) e ácido oleico (Sigma-Aldrich, EUA) como aditivos e a solução de resina epóxi monocomponente (ARALDITE GZ 488N40-1 BR) e colofônia (breu) grau WW (RB Sul, Brasil) como veículo. A tinta epóxi bicomponente Intergard 269 (Akzo Nobel, EUA) foi utilizada como *primer* anticorrosivo e branco. A tinta anti-incrustante utilizada como referência foi a de matriz solúvel de médio desempenho Micron® Premium (Akzo Nobel, EUA), que garante proteção *antifouling* por aproximadamente seis meses. Para o estudo da resina de matriz solúvel (breu) foram utilizadas uma resina acrílica termoplástica base solvente (Águia Química, Brasil), uma resina colofônia de pinheiro (RB Sul) e a MEK (MBN produtos químicos) como solvente.

### 2.2.2. Síntese dos pigmentos

**Tanato de ferro.** Foi sintetizado a partir da reação do tanino de acácia com o  $\text{FeCl}_3$ . Nesta etapa foi necessário o ajuste do pH para que fosse possível encontrar, em solução, o maior número de íons metálicos livres. Este valor ideal de pH é encontrado através do software de simulação GEOCHEM-EZ que fornece o diagrama das espécies de diversos sais e em variados meios. O tipo de reação química envolvida é a complexação de um composto orgânico com um íon metálico. Para a obtenção do tanato de ferro, 10 g de tanino de acácia negra foram pesadas diretamente em um Becker de 2 L e dissolvidos em 500 mL de água deionizada (60°C). Após a dissolução total do tanino em água, foram adicionados 40 mL de uma solução 1M de  $\text{FeCl}_3$ . A mistura foi mantida sob forte agitação até o início da precipitação. Em seguida o pH foi ajustado até 4,0 e a mistura ficou agitando por mais 1h. No término da reação do tanato metálico, o produto formado foi filtrado em funil de Büchner e seco em estufa a 60°C por 12 h. Posteriormente, o pigmento foi moído em gral e pistilo de porcelana e peneirado em peneira de poliéster com abertura de 40  $\mu\text{m}$ .

O tanato de ferro sintetizado foi avaliado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA). As análises de FTIR foram realizadas por um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 100. Os experimentos de TGA foram realizados em um aparelho TGA Q50 da TA Instruments com aproximadamente 20 mg de amostra e aquecimento a uma taxa de 20°C/min em atmosfera de nitrogênio.

**Tanino adsorvido em carvão ativado.** Devido à dificuldade para adsorver o tanino de acácia no carvão ativado, um procedimento de modificação do tanino foi utilizado. Este processo de modificação foi baseado no trabalho de Swain e Hills.<sup>120</sup> Primeiramente, 10 g de tanino de acácia foram dissolvidos em 180 mL de etanol, seguido da adição de 10 mL de água deionizada. A mistura foi agitada com um agitador magnético até sua homogeneização e então, 10 mL de ácido clorídrico concentrado foi adicionado cuidadosamente (gota-a-gota) na mistura. Após a adição do ácido, a mistura foi aquecida a 70°C e mantida nesta temperatura até a quase completa evaporação da solução alcoólica (aumento da viscosidade na mistura). Após a evaporação, 200 mL de água deionizada foram adicionados na mistura que foi agitada vigorosamente. Após a solubilização de uma parte do tanino reagido em água,

foram adicionados 20g de carvão ativado em pó. Esta proporção foi escolhida pois é a quantidade necessária de carvão ativado que deixa a solução límpida (adsorção completa do tanino). A mistura foi agitada por mais 1 hora. No final desta etapa, o pigmento formado pela fração solúvel do tanino adsorvida no carvão ativado mais a fração pouco solúvel do tanino foi filtrado em funil de Büchner e seco durante 24 horas a 60°C.

A modificação na estrutura química do tanino de acácia foi verificada por ressonância magnética nuclear de carbono-13 ( $^{13}\text{C}$  RMN) e FTIR. As análises de  $^{13}\text{C}$  RMN foram realizadas em um espectrômetro Bruker AMX300 operando a 75,5 MHz. A fração solúvel do tanino foi diluída em DMSO- $d_6$  sendo o padrão interno o tetrametilsilano. As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro Jasco FTIR 4100 com um acessório de reflexão total atenuada (Specac modelo MKII Golden Gate Heated Single Reflection Diamond ATR). O espectro foi obtido após 32 varreduras a uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  em uma faixa espectral de  $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

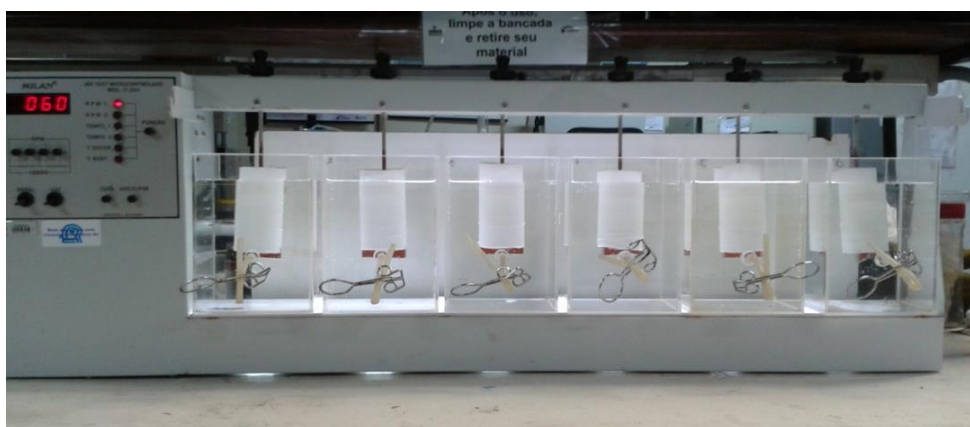
### 2.2.3. Testes de solubilidade do breu (colofônia)

Diversas proporções de resina acrílica termoplástica e breu (resina de pinheiro) foram misturadas para a avaliação do comportamento da resina solúvel. A Tabela II.I mostra as quantidades utilizadas:

**Tabela II.I:** Composição das resinas solúveis.

Amostra	Acrílica % massa	Colofônia % massa
ACR/COL 100/0	100	0
ACR/COL 75/25	75	25
ACR/COL 50/50	50	50
ACR/COL 25/75	25	75
ACR/COL 5/95	5	95
ACR/COL 0/100	0	100

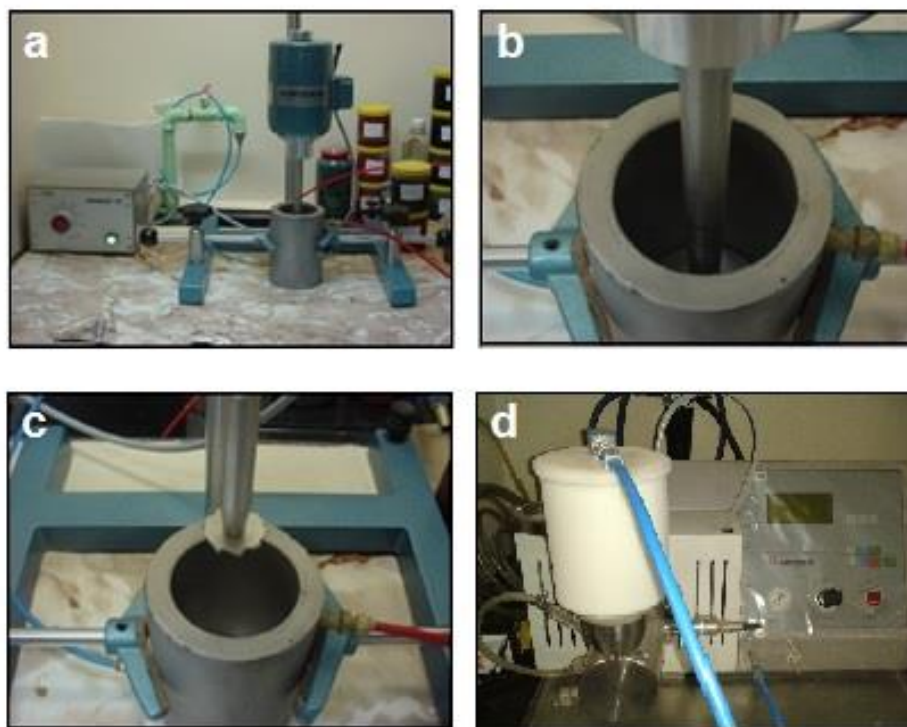
Para a avaliação de desempenho das resinas solúveis, as taxas de dissolução das resinas em  $\mu\text{g cm}^{-2}\text{dia}^{-1}$  foram obtidas e comparadas com parâmetros encontrados na literatura. Para a determinação destas taxas foi montado um sistema baseado na norma ASTM D6442-06<sup>121</sup> que utiliza água salgada artificial (ASTM D1141-98).<sup>122</sup> Tubos de poli(cloreto de vinila) foram pintados com as respectivas resinas e imersos em um *jar-test* adaptado e contendo água salgada artificial (Figura 2.4). A rotação de 60 rpm foi utilizada para simular o movimento das águas. A quantidade de resina solubilizada em água foi calculada através da diferença de massa antes da imersão e após a imersão em água salgada artificial. As medidas foram realizadas em triplicata, sendo obtidos as médias e os desvios padrão para cada amostra.



**Figura 2.4:** *Jar-test* adaptado para a norma ASTM D6442-06.<sup>121</sup>

#### 2.2.4. Preparação das pinturas anti-incrustantes

As tintas foram preparadas com a utilização de um dispersor da marca DISPERMAT modelo N1 (VMA-Getzmann GMBH of Reichshof, Alemanha) com disco do tipo *Cowles* acoplado e reator encamisado com capacidade de 400 mL (Figura 2.5a-c). A pesagem dos componentes nas diferentes formulações foi baseada em estudos e formulações já existentes e adaptadas ao nosso sistema. No dispersor descrito anteriormente, foram misturados inicialmente a resina, os aditivos e aproximadamente 70 mL de solvente. Logo após, adicionou-se lentamente os componentes em forma de pó (pigmentos) e uma pré-dispersão foi realizada, com a velocidade do dispersor em 4.000 rpm, por aproximadamente 2 horas.



**Figura 2.5:** Preparação das tintas: (a) dispersor; (b) reator encamisado; (c) reator e disco Cowles e (d) moinho de bolas.

Após a etapa de dispersão, os pigmentos foram moídos em um moinho de esferas específico para tintas (Figura 2.5d) modelo DISPERMAT SL-12 (VMA-Getzmann GMBH of Reichshof, Alemanha). O tamanho de partícula é muito importante no resultado final da tinta, e para medição de tal parâmetro foi utilizado um grindômetro (BYK). Durante a moagem foi necessária a adição de mais solvente, tendo em vista que a temperatura do sistema se eleva consideravelmente, provocando a evaporação do solvente e por consequência, um aumento da viscosidade. Uma boa moagem dos pigmentos foi atingida quando um grau de fineza entre 6 e 7 Hegman (25 e 15  $\mu\text{m}$ ) foi obtido. Por fim, a viscosidade da tinta foi ajustada com a adição de solvente, conforme a demanda do sistema. As amostras então foram acondicionadas em recipientes plásticos, para posterior utilização. A Tabela II.II mostra a composição das tintas formuladas. A concentração em volume de pigmentos (*PVC*) da tintas anti-incrustantes formuladas foi mantida dentro dos valores típicos (entre 30 e 45 vol.%) para revestimentos anti-incrustantes.<sup>123,124</sup>

**Tabela II.II:** Composição e identificação das tintas anti-incrustantes.

Tinta	Descrição	Local de Imersão	Quantidade em base seca (%)			
			Resina	Pigmento	Aditivos	PVC (vol.%) <sup>b</sup>
<i>Tanato de Ferro</i> (TFe <sub>1</sub> )	Tinta formulada com tanato de ferro e resina epóxi monocomponente	Imbé (Brasil)	49,1	40,9	9,7 <sup>a</sup>	30 <sup>c</sup>
<i>Tanato de Ferro</i> (TFe <sub>2</sub> )	Tinta formulada com tanato de ferro e mistura de breu (colofônia) e resina acrílica na proporção de 9:1 (m/m), respectivamente	Badalona (Espanha)	58,1	38,9	3 <sup>e</sup>	31 <sup>c</sup>
<i>Tanino Adsorvido</i> (TAN)	Tinta formulada com tanino adsorvido e breu (colofônia);	Badalona (Espanha)	59	38,0	3 <sup>e</sup>	42 <sup>d</sup>
COM <sub>1</sub>	Tinta comercial Micron® Premium (Akzo Nobel, EUA)	Imbé (Brasil)	-	-	-	-
COM <sub>2</sub>	Tinta comercial Micron® Premium (Akzo Nobel, EUA)	Badalona (Espanha)	-	-	-	-

<sup>a</sup> 90% Disperbyk 2070 e 10% BYK 410 para TFe<sub>1</sub> e ácido oleico para TFe<sub>2</sub> e TAN;

<sup>b</sup>  $PVC = \frac{V_{pig}}{V_{pig} + V_{vs}} \times 100$ , onde  $V_{pig}$  é volume de pigmento e  $V_{vs}$  é o volume do veículo sólido;

<sup>c</sup> Considerando a densidade do tanato de ferro em 1,6 g.cm<sup>-3</sup>;

<sup>d</sup> proporção de 1:2 de tanino de acácia (d= 1,4 g.cm<sup>3</sup>) para carvão ativado (d = 0.75 g.cm<sup>3</sup>);

<sup>e</sup> Ácido oleico como plastificante;

### 2.2.5. Preparação das amostras e caracterização

As placas de aço carbono SAE 1010 com dimensões de 250 x 200 x 1mm foram previamente desengraxadas com algodão umedecido com acetona, lixadas com uma lixa de granulometria #150, limpas com água deionizada e desengraxadas novamente com o algodão umedecido em acetona. Após esta etapa de preparação, ambas as faces da placa foram pintadas com uma demão (aproximadamente 40 µm) de *primer*



anticorrosivo Intergard 269 da Akzo Nobel. Após a cura do *primer*, os revestimentos  $COM_1$  (tinta anti-incrustante comercial testada em Imbé),  $COM_2$  (tinta anti-incrustante comercial testada no mar Mediterrâneo),  $TFe_1$ ,  $TFe_2$  e  $TAN$  foram aplicados em apenas uma face das placas de aço previamente preparadas. Todos os revestimentos foram aplicados com o pincel e secos a temperatura ambiente por 48 h antes dos testes de imersão. As espessuras dos filmes secos foram determinadas pelo método da corrente difusa com uma unidade de medida *Byko-test 7500* (BYK GARDNER, Alemanha). As medidas foram repetidas 12 vezes e a média e o desvio padrão foram calculados. As espessuras médias dos revestimentos  $COM_1$ ,  $COM_2$ ,  $TFe_1$ ,  $TFe_2$  e  $TAN$  são  $239 \pm 11 \mu\text{m}$ ,  $214 \pm 13 \mu\text{m}$ ,  $246 \pm 19 \mu\text{m}$ ,  $225 \pm 17 \mu\text{m}$  e  $254 \pm 14 \mu\text{m}$ , respectivamente. Os corpos de prova, depois de pintados com os revestimentos desenvolvidos, foram fixados com tiras de nylon em um suporte construído com tubos de policloreto de vinila.

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada na superfície da amostra  $TAN$ , após 7 meses de imersão em ambiente marinho, com o microscópio Zeiss Neon 40 operando a 5 kV. A análise de microscopia óptica da amostra  $TAN$ , após 7 meses de imersão no mar, foi realizada com o microscópio Dino-lite AD7013MT. Análises de FTIR da amostra  $TAN$ , antes e após a imersão, também foram realizadas. As medidas do ângulo de contato da amostra  $TAN$  foram realizadas com o equipamento da Dataphysics Instruments modelo OCA 15E, equipado com uma seringa de precisão de 500  $\mu\text{L}$ . O ângulo de contato foi medido em seis áreas diferentes da amostra.

### 2.2.6. Testes de imersão

Os corpos de prova  $COM_1$ ,  $TFe_1$  (formulado com resina epóxi) e branco foram levados para realização do teste de imersão *in situ* em um canal aberto do rio Tramandaí em Imbé, na posição geográfica  $29^{\circ}58'35''5$  (sul),  $50^{\circ}07'23''0$  (oeste) entre os meses de maio e dezembro de 2012. Este canal flui diretamente para o Oceano Atlântico, sendo o local do teste distante aproximadamente 400 m do Oceano. Neste canal, a maior densidade de organismos marinhos se encontra nos meses de verão e primavera.<sup>125</sup> Uma grande variação da salinidade é observada durante o dia devido a entrada de água salina proveniente do oceano.<sup>125</sup>

Os corpos de prova  $COM_2$ ,  $TFe_2$ ,  $TAN$  e branco foram levados para realização do teste de imersão *in situ* no porto de Badalona (Espanha) localizado no Mar Mediterrâneo. Este porto situa-se na posição geográfica  $41^{\circ}26'08.4''$  (norte),  $2^{\circ}14'33.0''$  (leste) sendo os testes realizados entre os meses de abril e novembro de 2013. Estes testes coincidem com os períodos de alta atividade do *Balanus amphitrite*, bactérias marinhas e diatomáceas.<sup>126,127</sup> O Mar Mediterrâneo apresenta uma alta salinidade que varia entre 37,5 e 39,5 psu (unidades práticas de salinidade),<sup>128</sup> sendo que as temperaturas anuais médias da bacia oeste variam entre  $12,8^{\circ}C$  e  $13,5^{\circ}C$ .<sup>128</sup>

O suporte onde as placas foram fixadas (Figura 2.6) foi amarrado com uma corda náutica e imerso por aproximadamente 60 cm de profundidade de acordo com instruções prévias.<sup>113,129</sup> As amostras foram inspecionadas todos os meses para a verificação do grau de incrustação marinha e distâncias menores do que 1,3 cm das bordas foram desconsideradas.<sup>129</sup> A porcentagem de 100% significa que a superfície da amostra está totalmente coberta por incrustação marinha e 0% significa ausência de incrustação.<sup>130</sup>



**Figura 2.6:** Imagem do suporte antes da imersão no Porto de Badalona localizado no Mar Mediterrâneo.

## 2.3. Resultados e discussão

### 2.3.1. Testes de dissolução da colofônia

A fim de se obter uma resina de matriz solúvel para testes futuros, e desta forma melhorar a eficiência dos pigmentos, diferentes misturas de resina de colofônia e acrílica foram testadas. As taxas de dissolução das resinas formuladas (Tabela II.I) e adaptadas ao aparato da Figura 2.4 são mostradas no gráfico da Figura 2.7.

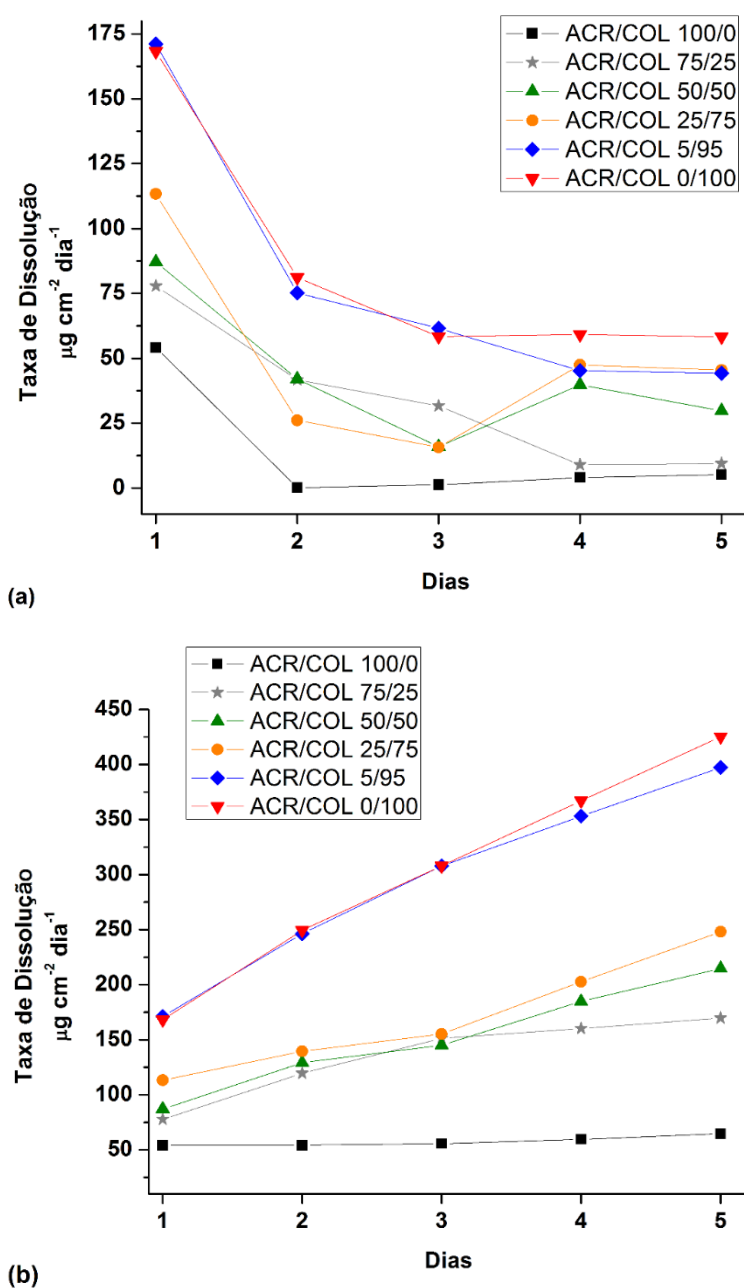


Figura 2.7: (a) Taxas de dissolução e (b) taxas de dissolução acumuladas das resinas de matriz solúvel.

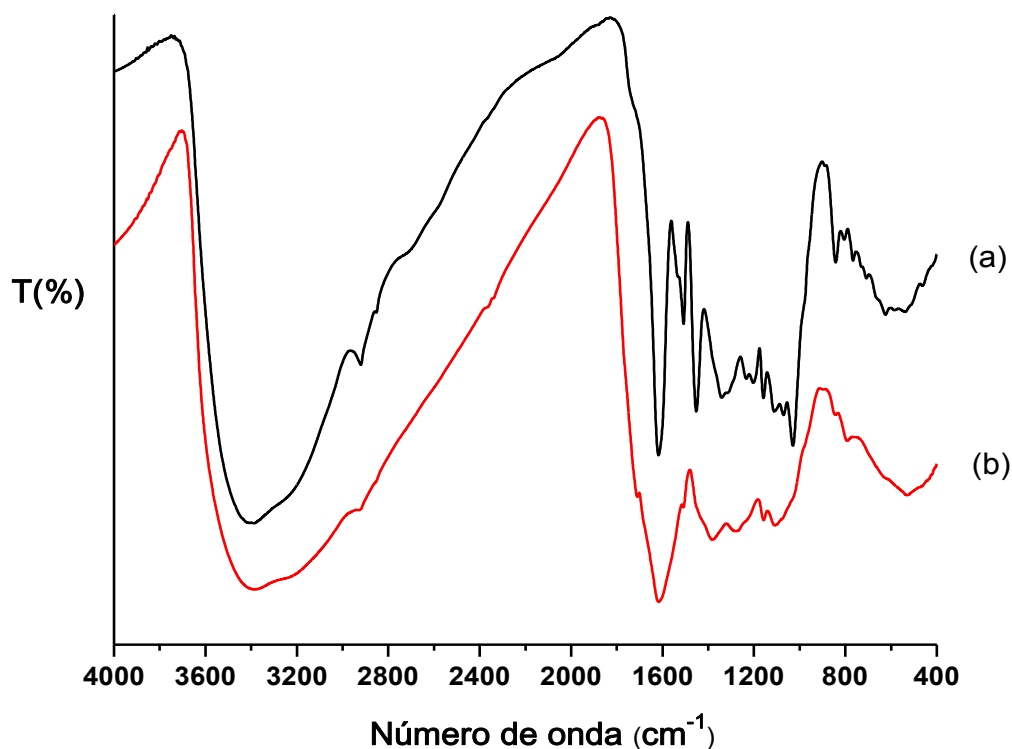
As resinas com maior porcentagem em massa de colofônia apresentaram as maiores taxas de dissolução em água do mar sintética. Isto é esperado devido à grande capacidade de dissolução desta resina em ambiente marinho. As taxas de dissolução para o primeiro dia de imersão são maiores para as amostras com maior quantidade de colofônia (95% e 100%), se estabilizando com o aumento no tempo de imersão. A taxa de dissolução encontrada para a colofônia pura no primeiro dia de imersão é de  $180 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ , atingindo um valor próximo a  $50 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$  em quatro dias. Este fato é condizente com a literatura consultada que demonstra o mesmo comportamento em ambiente marinho.<sup>131</sup> Esta redução é atribuída a oxidação da superfície e a formação de sais resinatos insolúveis.<sup>131</sup> De acordo com Yebra *et al.*,<sup>131</sup> o solvente preso no interior do filme é responsável pela alta taxa de dissolução inicial observada no primeiro dia de dissolução.

Com os testes de dissolução, percebe-se que a adição da resina acrílica afeta consideravelmente a taxa de dissolução. A adição de até 25% em massa de resina acrílica mantém o filme com uma boa taxa de solubilidade além da possibilidade de adicionar as boas características de plasticidade e aderência da resina acrílica ao produto final. Entretanto, este valor mostrou-se ideal apenas para os testes com a resina sem a presença de pigmentos, cargas e aditivos. Para o revestimento formulado com cargas, pigmentos e aditivos, a quantidade ideal de resina acrílica mesclada com o breu foi de até 10% em massa.

### **2.3.2. Avaliação do tanato de ferro contra a incrustação marinha**

#### *2.3.2.1. FTIR do tanino de acácia e tanato de ferro.*

Para a verificação da formação do tanato de ferro, foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho do tanino de acácia antes e após a reação de complexação com o ferro. Os espectros obtidos estão representados na Figura 2.8.



**Figura 2.8:** Espectros de infravermelho do (a) tanino de acácia e do (b) tanino de acácia após a reação de complexação.

De acordo com os espectros da Figura 2.8, um máximo de absorção em torno de 3400 cm<sup>-1</sup> aparece em todas as amostras devido à presença de grupos –OH proveniente do polifenol. Estes grupos têm grande importância na síntese, pois são responsáveis pela complexação do metal com os polifenóis. Estiramentos entre 1600 e 1450 cm<sup>-1</sup> são característicos de compostos aromáticos e entre 600 e 1300 cm<sup>-1</sup> correspondem aos anéis benzênicos substituídos. O estiramento em 1508 cm<sup>-1</sup> é correspondente ao anel aromático; 1547 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento  $\nu$ C=C dos grupos aromáticos;<sup>132</sup> 1390 cm<sup>-1</sup> corresponde a deformação dos grupos –COH dos fenóis;<sup>133</sup> 1695 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento C–O dos aromáticos Ar–OH;<sup>134,135</sup> o estiramento em 1287 cm<sup>-1</sup> indica a presença de um tanino do tipo condensado, sendo correspondente a vibração do grupo éter C–O presente no anel alifático.<sup>136</sup>

Um indício da formação do tanato de ferro é o alargamento dos estiramentos que ocorrem entre 1500 e 1700 cm<sup>-1</sup> devido à natureza amorfa do tanato. Desta forma, análises conclusivas sobre a formação do tanato de ferro, a partir dos espectros de

FTIR, não podem ser tomadas. A grande complexidade deste composto dificulta a análise apenas por FTIR.

#### 2.3.2.2. *Análise termogravimétrica (TGA) do tanino de acácia e tanato de ferro.*

Análises de TGA foram realizadas para as amostras de tanino de acácia, antes e após a sua reação de complexação com o ferro, para verificar possíveis modificações no seu comportamento térmico. A Figura 2.9 mostra as curvas termogravimétricas do tanino antes e após a reação de complexação. É possível observar um primeiro evento térmico com pico máximo em 99°C, para ambas as formas do tanino, que está relacionado com a perda de água pelo material. A degradação é contínua a partir de 170°C para ambos pigmentos. O pico máximo do segundo evento térmico ocorre em temperaturas quase similares, sendo 264°C para o tanino e 270°C para o tanino após a reação de complexação. Este evento está relacionado com a degradação do tanino. Entretanto, um terceiro evento térmico com pico máximo em 807°C aparece apenas para a curva do tanino complexado com o ferro. Este fato sugere que há a presença do metal no pigmento sintetizado, sugerindo a formação do complexo ferro-tanato. Como evidência experimental, a mudança na coloração do produto sintetizado (marrom para violeta), corrobora com a formação do tanato de ferro.

Em relação à perda de massa, os comportamentos são similares para as temperaturas de 250°C (82% residual de tanino e 77% de tanato), 400°C (62% residual de tanino e 59% de tanato), 700°C (45% residual de tanino e 44% tanato) e 900°C (41% residual de tanino e 37% tanato). Como esperado, a porcentagem residual para o tanino e para o tanato de ferro é alta a 900°C devido à característica aromática da estrutura química do tanino e do tanato, muito resistentes à degradação térmica.<sup>137</sup>

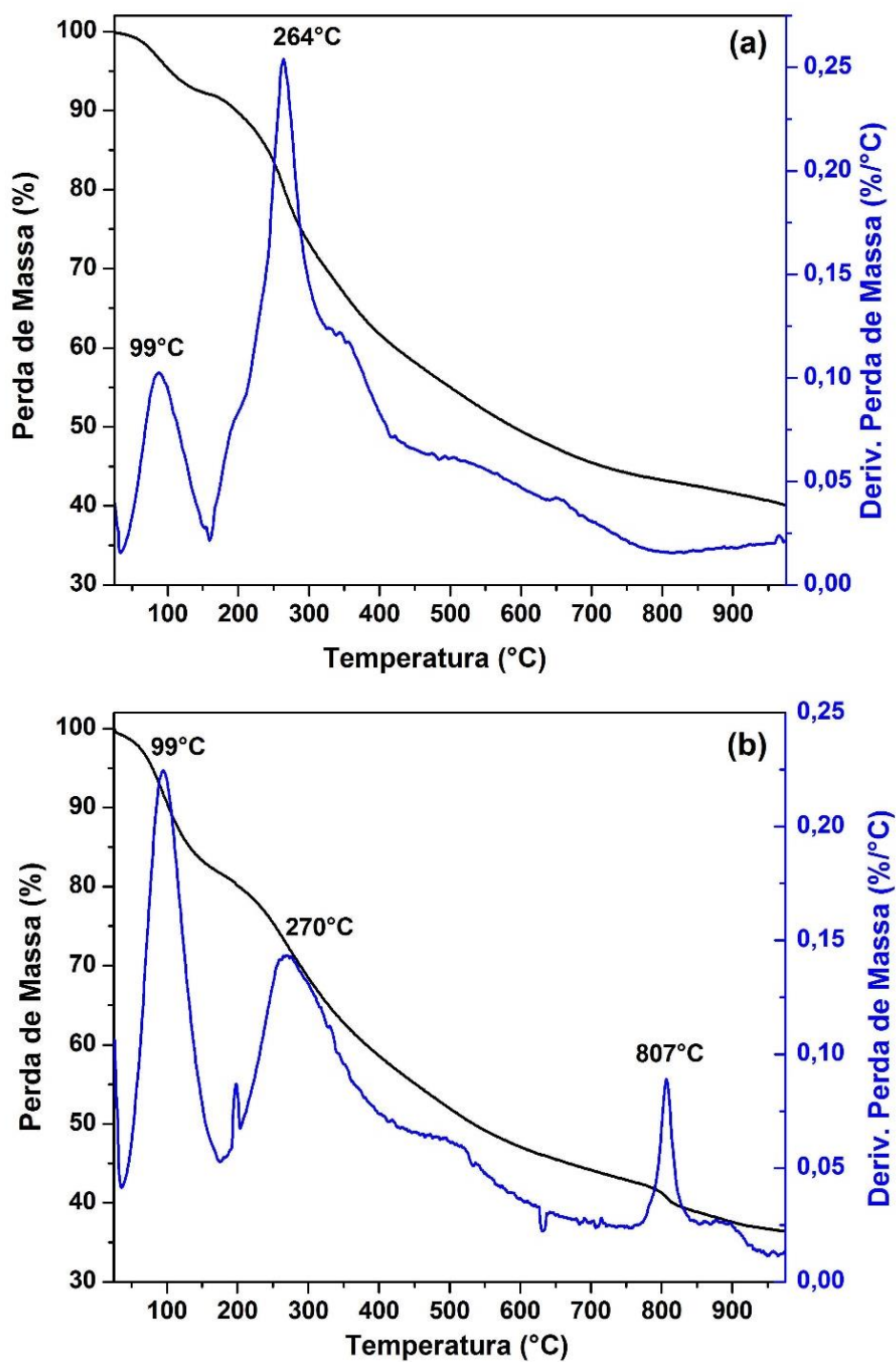
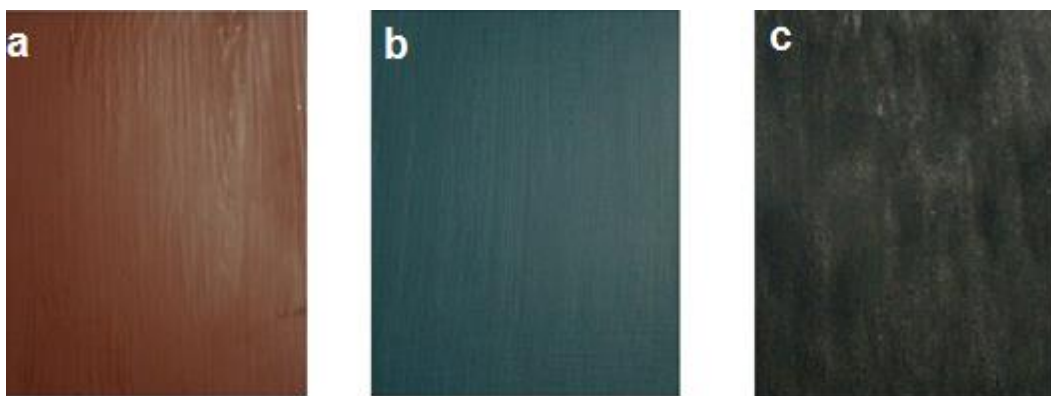


Figura 2.9: Termogramas de TGA para o (a) tanino de acácia e (b) tanato de ferro.

### 2.3.2.3. Testes de imersão em ambiente marinho

**Rio Tramandaí (Imbé/RS):** Primeiramente, a tinta formulada com tanato de ferro ( $TFe_1$ ), o branco (*primer* anticorrosivo) e a tinta comercial ( $COM_1$ ) foram imersas em ambiente marinho entre maio e dezembro. A Figura 2.10 mostra o aspecto das placas antes da imersão.



**Figura 2.10:** Amostras antes da imersão em ambiente marinho: (a) branco (*primer* anticorrosivo); (b) *antifouling* Intermarine ( $COM_1$ ); (c) Tanato de ferro ( $TFe_1$ ).

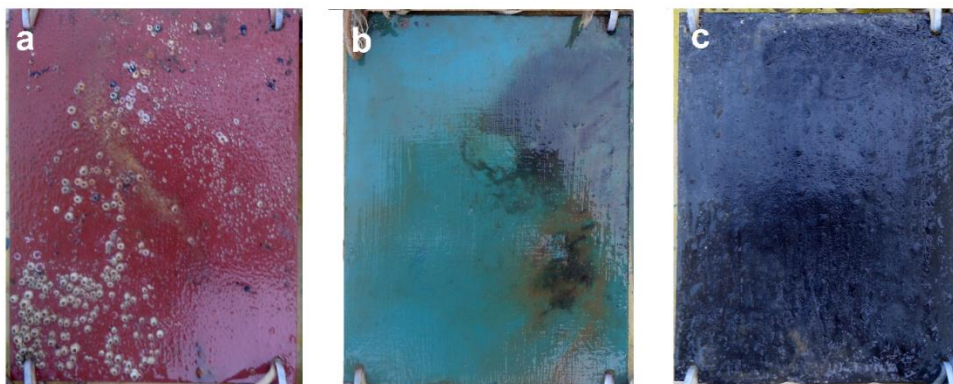
Após 2 meses de imersão (Figura 2.11) a placa de controle contendo apenas o *primer* anticorrosivo (branco) apresentou evidências de incrustação por cracas em sua superfície. As placas pintadas com a tinta comercial ( $COM_1$ ) e a tinta formulada com tanato de ferro ( $TFe_1$ ) ainda não apresentaram sinais de incrustação na superfície.



**Figura 2.11:** Amostras após 2 meses de imersão em ambiente marinho: (a) branco (*primer* anticorrosivo); (b) *antifouling* Intermarine; (c) Tanato de ferro ( $TFe_1$ ).

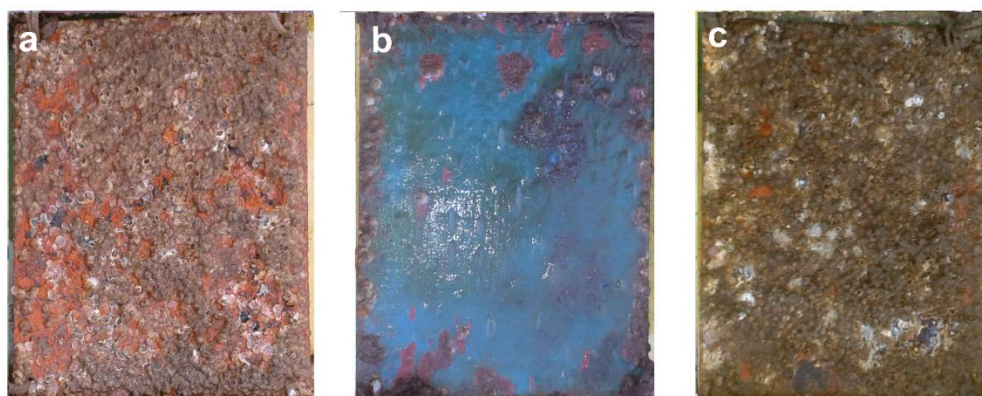


Após 7 meses de imersão (Figura 2.12) a placa de controle contendo apenas o primer anticorrosivo apresentou evidências de incrustação por cracas em sua superfície. As placas pintadas com a tinta formuladas com tanato de ferro e a tinta comercial ainda mantiveram-se livre da incrustação.



**Figura 2.12:** Amostras após 7 meses de imersão em ambiente marinho: (a) branco (*primer anticorrosivo*); (b) *antifouling* Intermarine; (c) Tanato de ferro ( $TFe_1$ ).

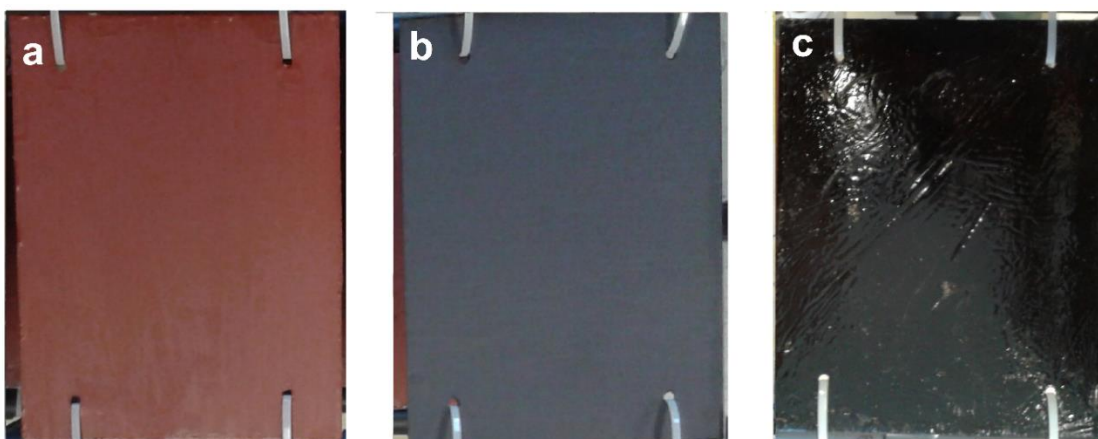
A partir do 8<sup>o</sup> mês de imersão (figura não mostrada) iniciou-se o processo de incrustação na amostra  $TFe_1$ . Desta forma, após 12 meses de imersão (Figura 2.13) todas as placas apresentaram sinais de incrustação em sua superfície, entretanto a placa pintada com a tinta comercial apresentou menos pontos de incrustação. Como pode ser visto na Figura (2.13) o branco e a amostra  $TFe_1$  apresentam o mesmo grau de incrustação após um longo tempo de exposição em ambiente marinho (12 meses).



**Figura 2.13:** Amostras após 12 meses de imersão em ambiente marinho: (a) branco (*primer anticorrosivo*); (b) *antifouling* Intermarine; (c) Tanato de ferro ( $TFe_1$ ).

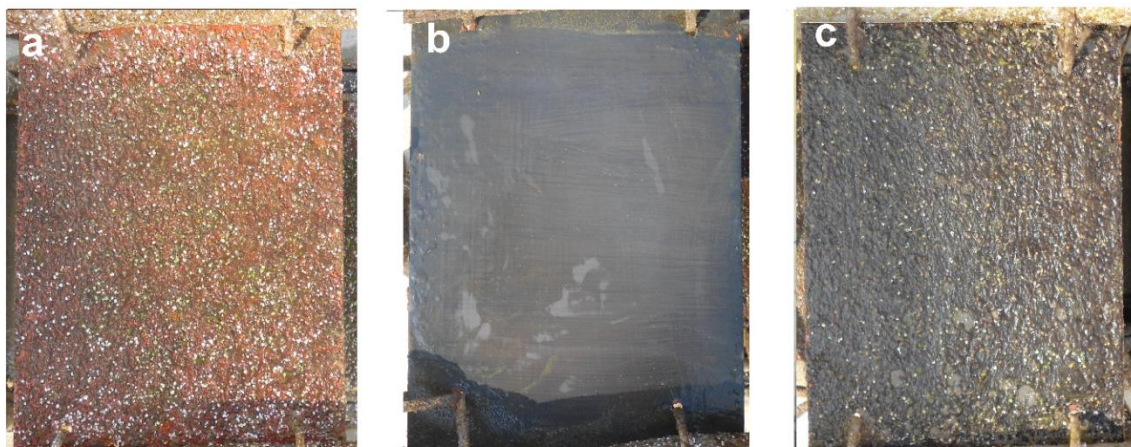
Nos testes de imersão em Imbé (Rio Tramandaí), a tinta formulada com o tanato de ferro ( $TFe_1$ ) leva em sua composição um matriz epóxi monocomponte. Este tipo de resina mostrou-se eficiente para aplicação em tintas anti-incrustantes, conforme trabalhos anteriores do grupo.<sup>138,139</sup> A porosidade intrínseca da resina favorece a liberação dos pigmentos no meio aquático, contribuindo para um aumento do efeito anti-incrustante. Como visto nos testes de imersão, a durabilidade da tinta formulada com tanato de ferro e matriz epóxi monocomponente ( $TFe_1$ ) é de 7 meses.

**Mar Mediterrâneo (Badalona/Espanha):** Primeiramente, a tinta formulada com tanato de ferro ( $TFe_2$ ), o branco (*primer* anticorrosivo) e a tinta comercial ( $COM_2$ ) foram imersas em ambiente marinho. A Figura 2.14 mostra o aspecto das placas antes da imersão.



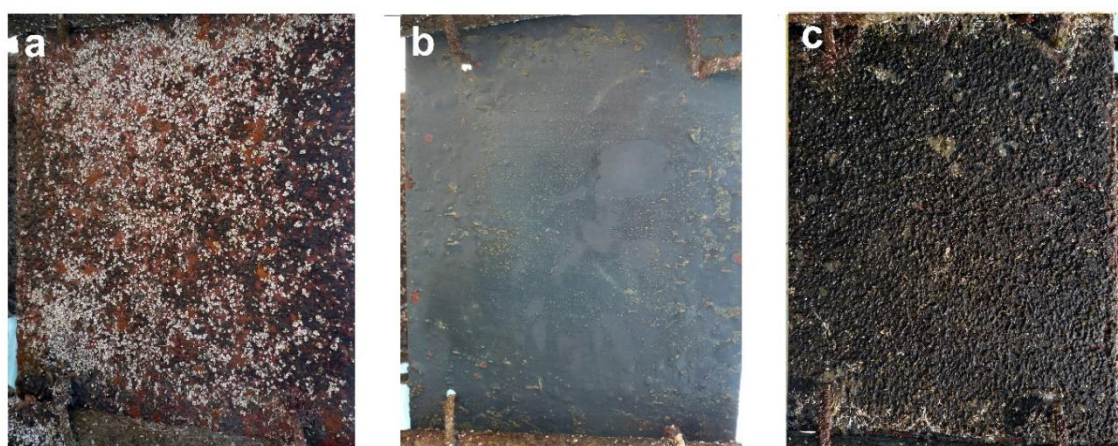
**Figura 2.14:** Amostras antes da imersão no Mar Mediterrâneo: (a) branco (*primer* anticorrosivo); (b) *antifouling* Intermarine; (c) Tanato de ferro ( $TFe_2$ ).

Após 2 meses de imersão (Figura 2.15) a placa de controle contendo apenas o *primer* anticorrosivo (branco) apresentou vários sinais de incrustação. Este fato evidencia a alta atividade dos organismos marinhos no local de teste. A placa pintada com a tinta formulada com tanato de ferro ( $TFe_2$ ) apresentou poucos pontos de incrustação na sua superfície (maior concentração de incrustação nas bordas). A tinta comercial ( $COM_2$ ) ainda não apresentou sinais de incrustação na superfície.



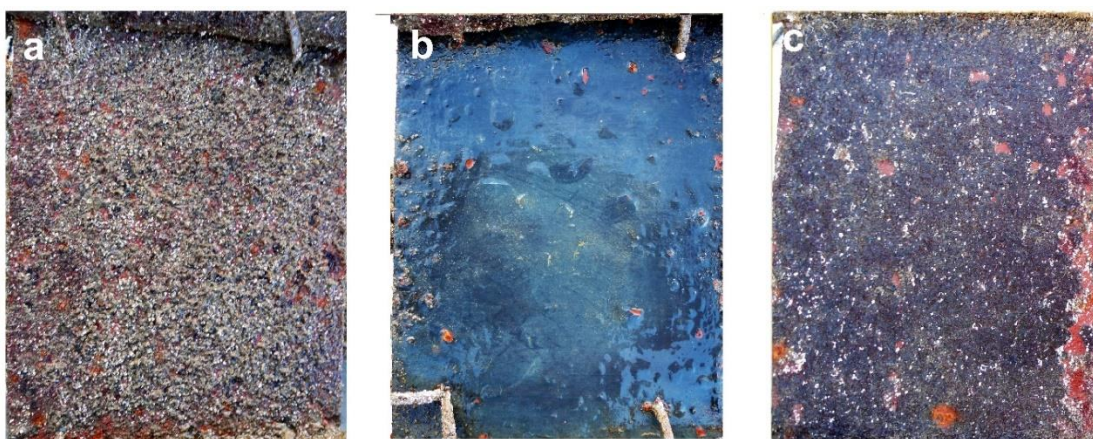
**Figura 2.15:** Amostras após 2 meses de imersão no Mar Mediterrâneo: (a) branco (*primer* anticorrosivo); (b) *antifouling* Intermarine; (c) Tanato de ferro ( $TFe_2$ ).

Após 4 meses de imersão (Figura 2.16) a placa de controle contendo apenas o *primer* anticorrosivo (branco) apresentou severa incrustação em sua superfície. A placa pintada com a tinta formulada com tanato de ferro ( $TFe_2$ ) ainda apresentou poucos pontos de incrustação. Algumas algas também surgiram nas bordas junto às presilhas e ao suporte. A tinta comercial ( $COM_2$ ) ainda não apresentou sinais de incrustação na superfície.



**Figura 2.16:** Amostras após 7 meses de imersão no Mar Mediterrâneo: (a) branco (*primer* anticorrosivo); (b) *antifouling* Intermarine; (c) Tanato de ferro ( $TFe_2$ ).

Após 7 meses de imersão (Figura 2.17) a placa de controle contendo apenas o *primer* anticorrosivo (branco) apresentou um aumento da incrustação em sua superfície. A placa pintada com a tinta formulada com tanato de ferro ( $TFe_2$ ) apresentou algumas áreas com falhas no revestimento, porém poucos pontos de incrustação (pontos brancos). Estas falhas podem ter sido ocasionadas pela solubilidade do breu ou choque com alguma superfície imersa. A tinta comercial ( $COM_2$ ) apresentou poucos sinais de incrustação nas bordas, entretanto o filme mostra uma grande área com bolhas e filme destacado.



**Figura 2.17:** Amostras após 7 meses de imersão no Mar Mediterrâneo: (a) branco (*primer* anticorrosivo); (b) *antifouling* Intermarine; (c) Tanato de ferro ( $TFe_2$ ).

Nos testes de imersão do Mar Mediterrâneo (Badalona), a tinta formulada com o tanato de ferro ( $TFe_2$ ) leva em sua composição uma matriz solúvel do tipo colofônia (breu). Conforme testes de solubilidade (item 2.3.1 deste capítulo), o breu apresenta boa solubilidade na água do mar o que ajuda na liberação do agente anti-incrustante. Outro fator relevante é a durabilidade aproximada das duas tintas formuladas com tanato de Ferro ( $TFe_1$  e  $TFe_2$ ). Estes revestimentos são eficientes para dois tipos distintos de ambiente marinho durante 7 meses. Para este pigmento (tanato de ferro), as duas resinas utilizadas (epóxi monocomponente e breu) como matriz têm eficiências similares.

### 2.3.3. Avaliação do tanino de acácia contra a incrustação marinha

#### 2.3.3.1. Mecanismo proposto de funcionamento do revestimento

Como mencionado anteriormente, a atividade anti-incrustante dos taninos já foi observada por diversos autores.<sup>58,106-115</sup> Neste esquema de funcionamento foram considerados os efeitos narcóticos,<sup>115</sup> inibidores de assentamento<sup>107</sup> e bactericidas<sup>108</sup> dos taninos. A Figura 2.18 mostra o esquema proposto de funcionamento da tinta formulada com o tanino de acácia adsorvido no carvão vegetal (*TAN*). Inicialmente, as bactérias e os organismos da incrustação marinha se aproximam da superfície rica em tanino. O tanino é liberado para o ambiente marinho através dos poros do carvão ativado e da fração pouco solúvel do tanino de acácia. Desta forma, o tanino pode exercer um efeito repulsivo sobre as bactérias, além de imobilizar e inibir a adesão de larvas dos organismos incrustantes.<sup>107,108,115</sup> Ao mesmo tempo, a resina formulada com o breu é solubilizada no ambiente marinho deixando exposta uma nova camada (rica em tanino) da pintura anti-incrustante, permitindo que o processo de proteção se estabeleça continuamente.

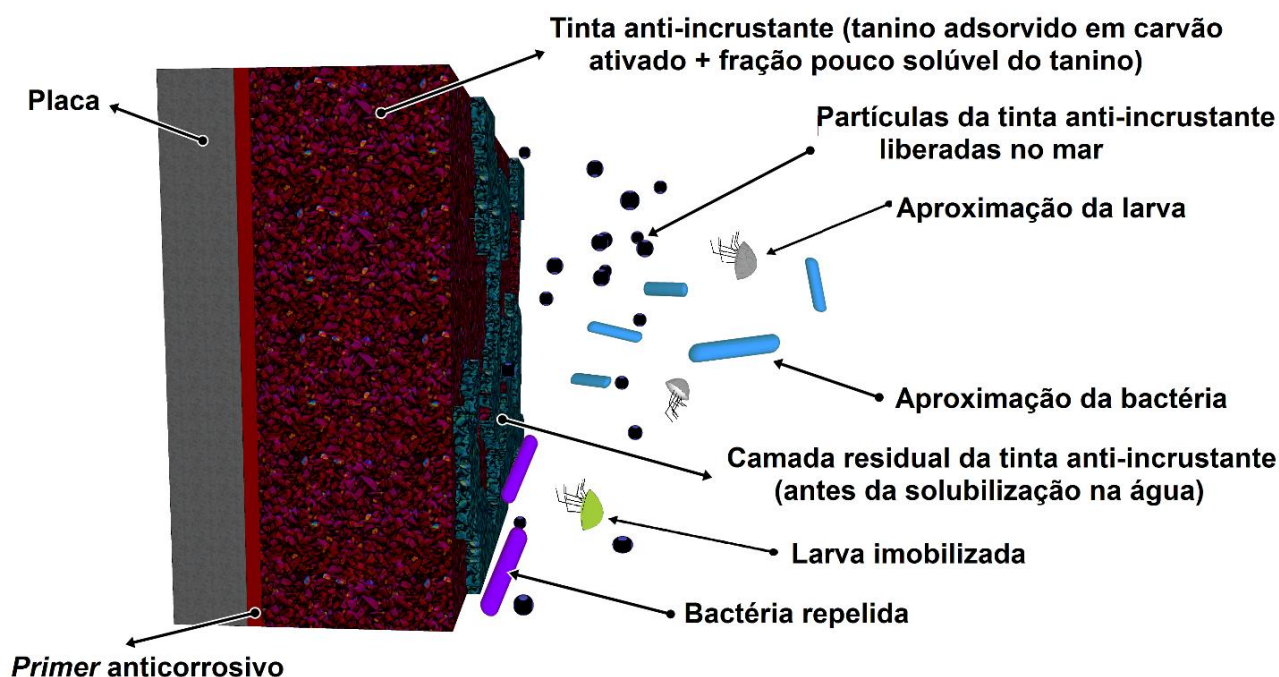
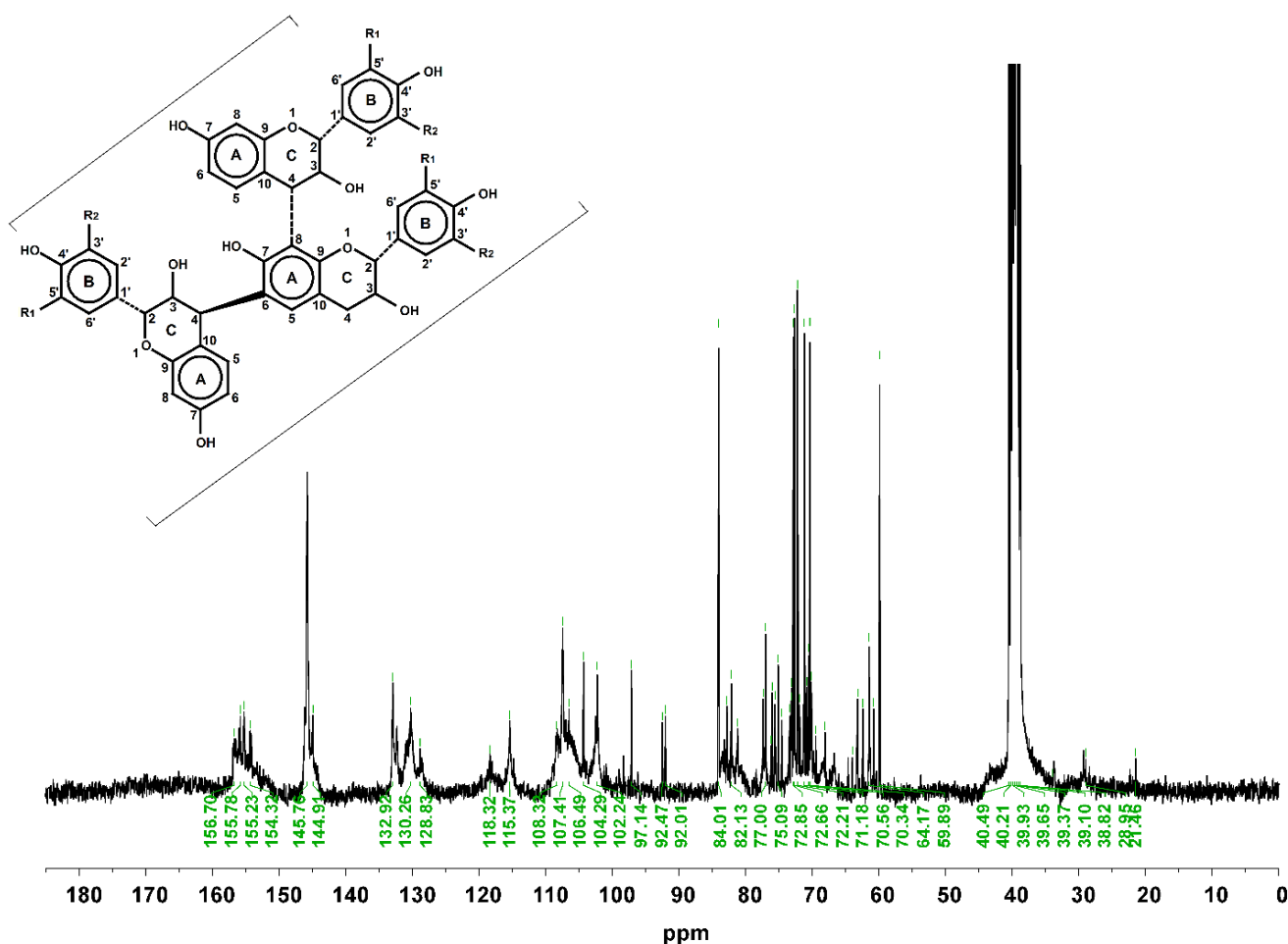


Figura 2.18: Esquema proposto da ação da tinta *TAN* no ambiente marinho.

## 2.3.3.2. Modificação do tanino de acácia

Devido à complexidade das diferentes formas químicas do tanino, técnicas como a RMN são necessárias para a identificação e análise destes compostos.<sup>140</sup> Neste caso, foram realizadas análises de <sup>13</sup>C RMN no tanino de acácia antes e após a reação de hidrólise. O espectro de <sup>13</sup>C RMN para o tanino de acácia negra em DMSO-*d*<sub>6</sub> é mostrado na Figura 2.19.



**Figura 2.19:** Espectro de <sup>13</sup>C RMN para o tanino de acácia negra em DMSO-*d*<sub>6</sub>. A estrutura química representa um tanino condensado. Se R<sub>1</sub> = -OH e R<sub>2</sub> = -H, a estrutura química representa a procianidina; R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> = -OH, a estrutura química corresponde a prodelfidina.

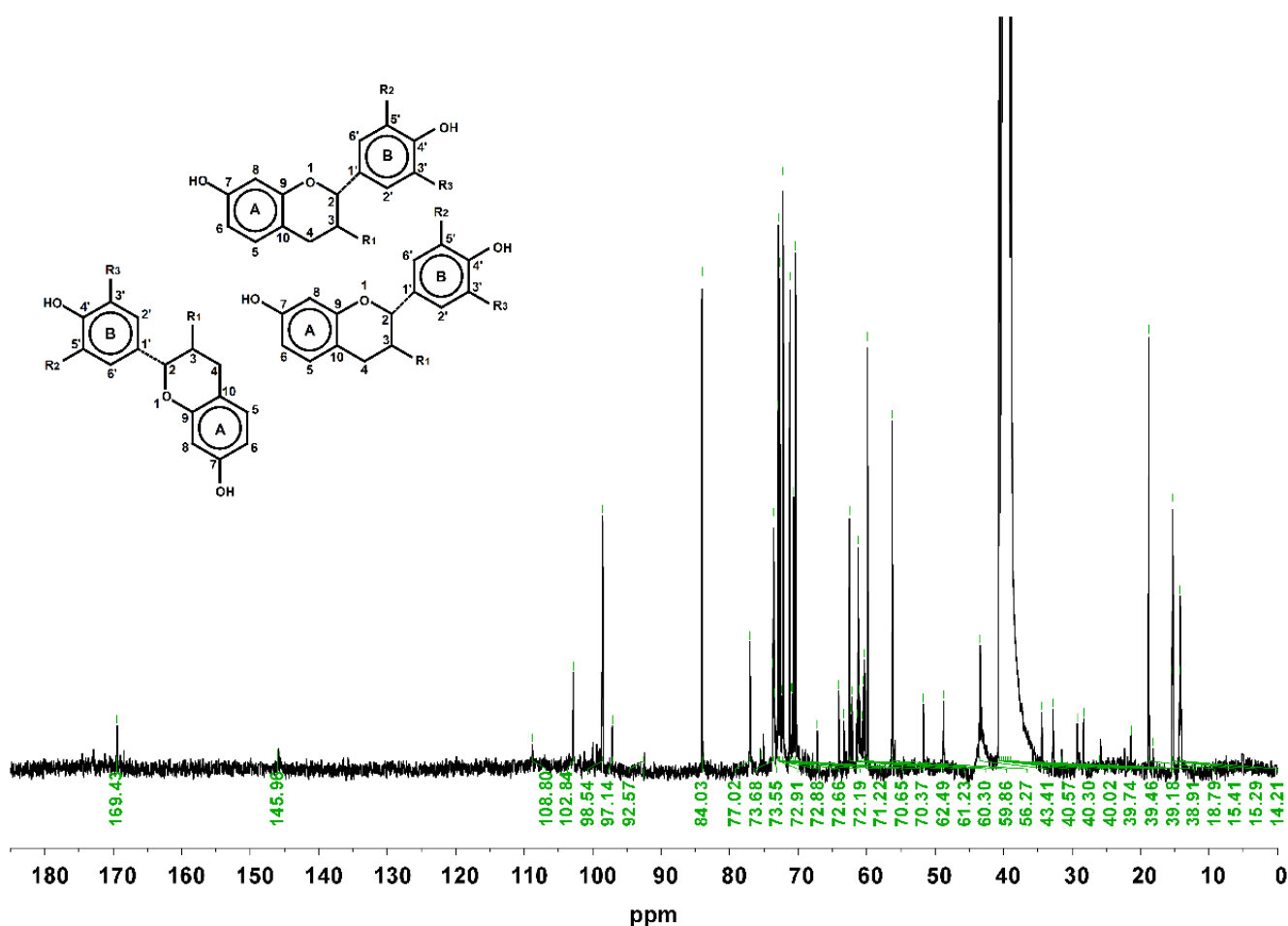
Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) característicos do tanino foram identificados de acordo com a literatura,<sup>140-151</sup> que fornece valores para diversos polifenóis. O deslocamento químico na região de 145 ppm corresponde ao C3' e C4' do anel-B;

156-154 ppm correspondem ao C5 e C7 (anel-A) ligados ao grupo –OH.<sup>146,151</sup> O deslocamento químico em 132,92 ppm corresponde ao C1' do anel-B; e 118 ppm corresponde ao C5' do anel-B.<sup>167,172</sup> O deslocamento na região de 115,37 ppm corresponde a ligação interflavonóide C4-C8 enquanto na região de 107-105 ppm a ligação interflavonóide C4-C6.<sup>167,172</sup> O pico em 97,14 ppm corresponde aos deslocamentos químicos do C6, C8 e C10 terminais no anel-A. Na região entre 68 e 75 ppm os deslocamentos são associados ao C3 e as ligações interflavonóides C4-C8 e C4-C6. Entretanto, os picos característicos dos glicosídeos podem sobrepor os picos dos flavonóides na mesma região do espectro.<sup>83,141,142,148,150</sup> Os deslocamentos químicos entre 75 e 77 ppm são associados ao C2 (anel-C) na posição *Cis*, enquanto em 82 ppm é relacionado a posição *trans*.<sup>140,144,150</sup> O pico em 64,17 ppm corresponde ao C3 enquanto o C4 terminal aparece entre 29 e 27 ppm.<sup>144,150</sup>

Uma primeira tentativa de adsorver o tanino de acácia (solubilizado em água) em carvão ativado foi realizada. O carvão ativado não adsorveu o tanino, sendo possível observar a presença do tanino em solução após a decantação do carvão ativado. Desta forma, uma etapa de hidrólise do tanino foi realizada para facilitar a etapa de adsorção. A clivagem das ligações interflavonóides do tanino de acácia, através de uma reação catalisada por ácido, diminui o seu peso molecular e forma produtos distintivos quanto à solubilidade em água, um pouco e outro altamente solúvel (antocianidina).<sup>99,120,152</sup> Após a reação de hidrólise, a fração solúvel do tanino de acácia foi adsorvida no carvão ativado para posterior teste como pigmento anti-incrustante.

O espectro de <sup>13</sup>C RMN da fração solúvel em DMSO-*d*<sub>6</sub> do tanino hidrolisado é mostrado na Figura 2.20. A estrutura química presente na Figura 2.20 representa a estrutura do tanino de acácia após a reação de hidrólise, onde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> podem ser os grupos –OH ou –H. Como exemplo, se R<sub>1</sub> é representado por –OH (em uma ligação atrás do plano da página), R<sub>2</sub> por –OH e R<sub>3</sub> por –H, a estrutura química corresponde a catequina. Se R<sub>1</sub> (em uma ligação na frente do plano da página) é representada por –OH, R<sub>2</sub> por –OH e R<sub>3</sub> por –H, a estrutura química corresponde a epicatequina.<sup>142</sup> Os deslocamentos químicos do tanino de acácia, após a reação de hidrólise, foram identificados de acordo com a literatura.<sup>140-151</sup> Grande parte dos deslocamentos químicos são similares ao do tanino antes da reação, exceto para os picos relacionados às ligações interflavonóides. Os deslocamentos químicos referentes às ligações interflavonóides na região de 115,37 ppm (C4-C8) e 107-105 ppm (C4-C6)

desaparecem após a reação de hidrólise. Alguns picos com deslocamentos químicos na região entre 68-75 ppm, referentes às ligações interflavonóides C4–C8 e C4–C6, também desaparecem do espectro do tanino após a reação de hidrólise. Uma outra importante informação que aparece no espectro da Figura 2.20 é o aparecimento de um novo deslocamento químico em 18,79 ppm, o qual corresponde ao C4 livre no anel-A.<sup>151</sup> Um aumento na intensidade do pico em 97,13 ppm, correspondente ao deslocamento químico dos C6 e C8 terminais, também foi observado. A partir destas informações, é possível confirmar a quebra das ligações interflavonóides no tanino de acácia após a reação de hidrólise.<sup>120,153,154</sup>

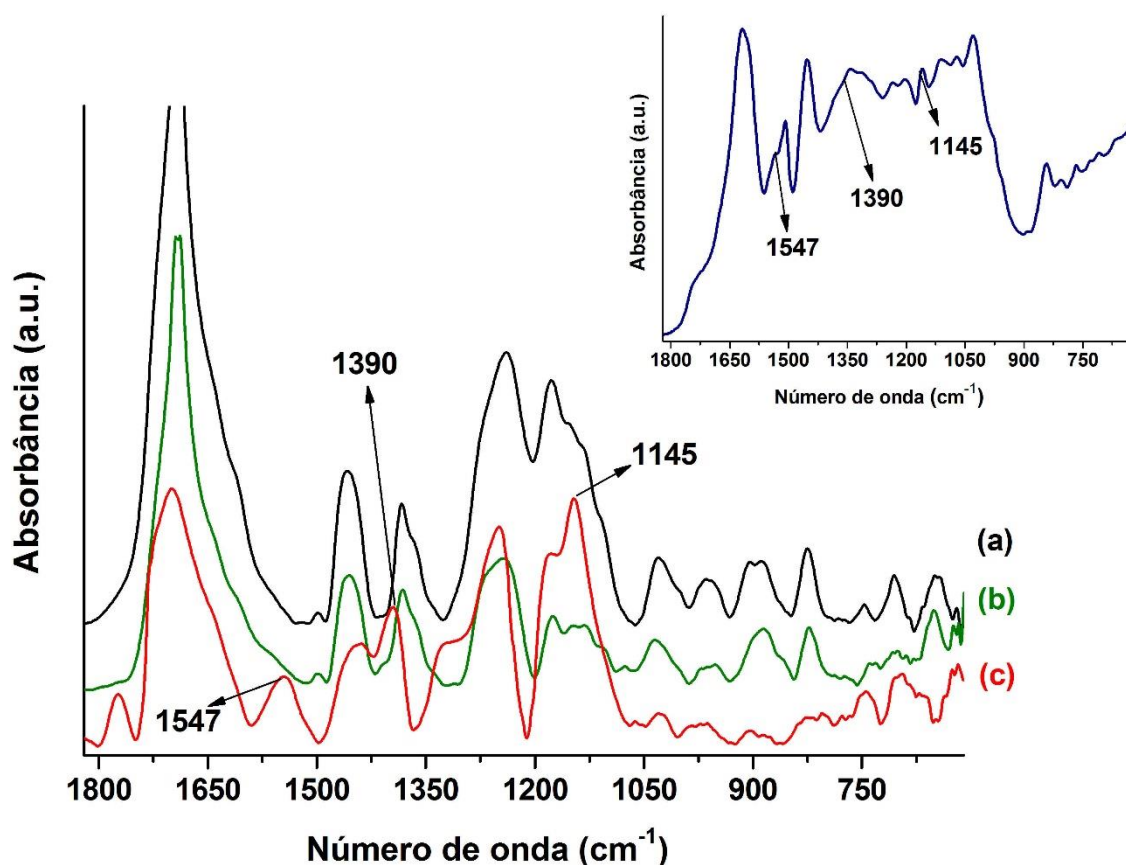


**Figura 2.20:** Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN para a fração solúvel do tanino de acácia negra (solubilizado em  $\text{DMSO-}d_6$ ) após a reação de hidrólise. A estrutura química representa um tanino condensado.<sup>142</sup>



### 2.3.3.3. Análise de FTIR da superfície do revestimento anti-incrustante

Possíveis modificações químicas na pintura anti-incrustante (*TAN*), após 7 meses de imersão no Mediterrâneo, foram verificadas por FTIR. Os espectros do breu (colofônia), tanino e das tintas anti-incrustantes (*TAN*) antes e após 7 meses de imersão são mostrados na Figura 2.21.



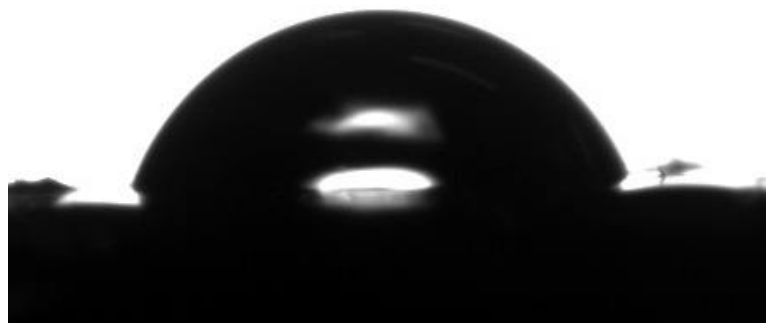
**Figura 2.21:** Espectros de FTIR do (a) breu, (b) *TAN* antes da imersão e (c) *TAN* após 7 meses de imersão no porto de Badalona (Mar Mediterrâneo). O gráfico inserido representa o espectro do tanino de acácia.

O espectro do breu é mostrado na Figura 2.21a. O estiramento em  $1690\text{ cm}^{-1}$  corresponde aos grupos  $\text{-CO}$  presentes nos ácidos diterpênicos, enquanto vibrações em  $1386\text{ cm}^{-1}$  e  $1445\text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibração de deformação dos grupos  $\text{-CH}_3$ .<sup>155</sup> Os estiramentos em  $1238\text{ cm}^{-1}$  e  $963\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos grupos  $\text{-COOH}$ . Os estiramentos em  $1183\text{ cm}^{-1}$  e  $1613\text{ cm}^{-1}$  e as deformações em  $887\text{ cm}^{-1}$ ,  $830\text{ cm}^{-1}$  e  $706\text{ cm}^{-1}$  são correspondentes às vibrações dos grupos aromáticos.<sup>156</sup>

O espectro do revestimento (*TAN*) antes da imersão é representado na Figura 2.21b. Como esperado, os picos são similares ao do breu devido ao encapsulamento do pigmento nesta resina (matriz). Após 7 meses de imersão no Mediterrâneo (Figura 2.21c) algumas modificações são observadas: os picos em  $1547\text{ cm}^{-1}$ ,  $1390\text{ cm}^{-1}$  e  $1145\text{ cm}^{-1}$  são comuns para o tanino puro e para a tinta anti-incrustante (*TAN*). O estiramento em  $1547\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração dos grupos C=C nos anéis aromáticos,<sup>132</sup> a deformação em  $1390\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração dos grupos –COH nos fenóis<sup>133</sup> e o estiramento em  $1145\text{ cm}^{-1}$  à vibração dos grupos –CO nos aromáticos.<sup>135</sup> O aparecimento destas bandas relacionadas ao tanino confirma a solubilização do breu no mar, expondo o tanino na superfície da pintura. Outro fato importante é a presença do tanino na pintura, mesmo após 7 meses de imersão.

#### 2.3.3.4. Análise do ângulo de contato da superfície do revestimento anti-incrustante

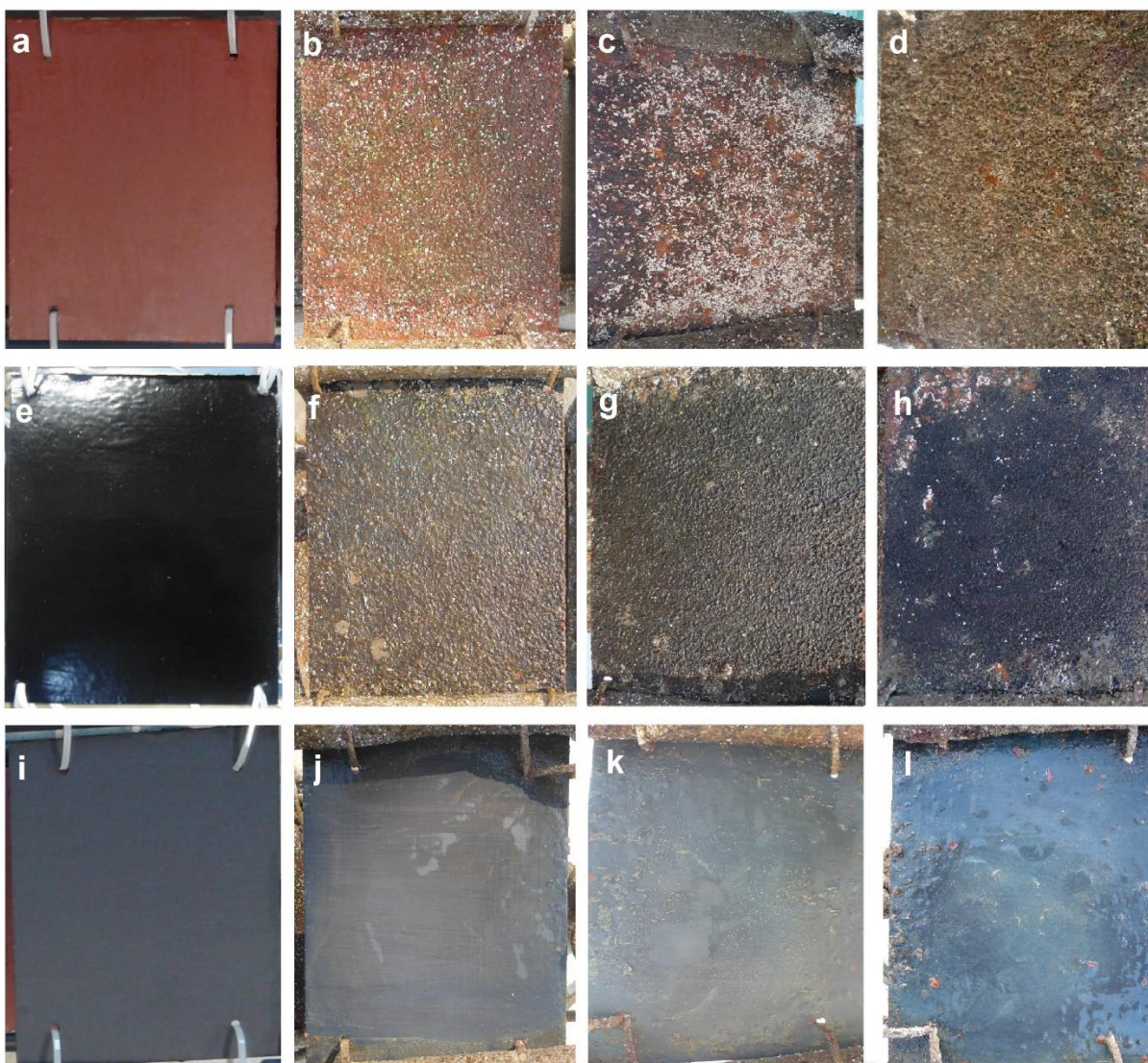
Para verificar o grau de hidrofiliicidade do revestimento anti-incrustante (*TAN*), medidas do ângulo de contato da água com a superfície foram realizadas. O valor médio encontrado para o ângulo foi de  $73^\circ$  (Figura 2.22). Um ângulo com valor abaixo de  $90^\circ$  apresenta uma excelente molhabilidade da superfície.<sup>27</sup> Desta forma, o ângulo encontrado para a *TAN* é favorável para este revestimento desenvolvido devido à sua dependência da penetração da água para liberação do agente anti-incrustante (tanino).



**Figura 2.22:** Fotografia do ângulo de contato da superfície do revestimento anti-incrustante (*TAN*).

### 2.3.3.5. Testes de imersão em ambiente marinho

As placas pintadas foram imersas durante 7 meses no Porto de Badalona (Espanha), entre abril e novembro de 2013, para verificar a eficiência do revestimento contra a incrustação (*TAN*). Junto com o revestimento testado foram imersos no mesmo local e no mesmo período uma placa pintada com o *primer* anticorrosivo (branco) e uma placa pintada com a tinta anti-incrustante comercial (*COM*<sub>2</sub>). A Figura 2.23 mostra o aspecto das placas testadas antes e após 2, 4 e 7 meses de imersão em ambiente marinho.



**Figura 2.23:** Fotografias das amostras: (a) branco, (e) *TAN* e (i) *COM*<sub>2</sub> antes da imersão em ambiente marinho; (b) branco, (f) *TAN* e (j) *COM*<sub>2</sub> após 2 meses de imersão no Mar mediterrâneo; (c) branco, (g) *TAN* e (k) *COM*<sub>2</sub> após 4 meses de imersão; (d) branco, (h) *TAN* e (l) *COM*<sub>2</sub> após 7 meses de imersão.

No segundo mês de imersão, o branco (Figura 2.23b) apresentou vários sinais de incrustação marinha, enquanto as placas pintadas com os revestimentos *COM<sub>2</sub>* (Figura 2.23j) e *TAN* (Figura 2.23f) mantiveram-se livres da incrustação. No quarto mês de imersão ocorreu um aumento da área coberta por incrustação no branco (Figura 2.23c), enquanto os revestimentos *COM<sub>2</sub>* (Figura 2.23k) e *TAN* (Figura 2.23g) ainda não apresentaram sinais de incrustação do tipo severa e leve. Callow *et al.*<sup>14</sup> classificou o grau de incrustação como severa ou leve, de acordo com as espécies marinhas aderidas.

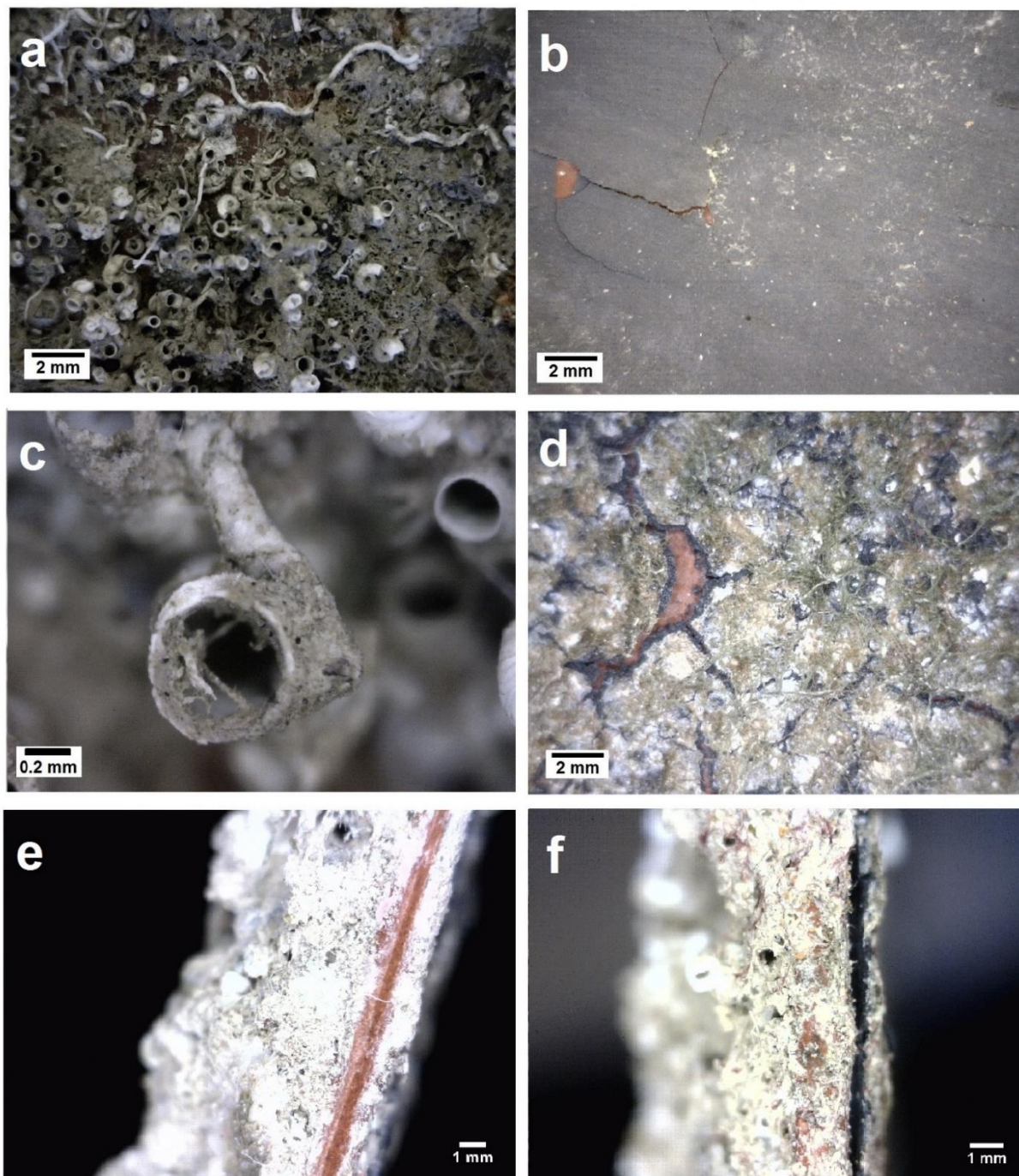
No sétimo mês de imersão, o revestimento comercial *COM<sub>2</sub>* (Figura 2.23l) ainda não apresentou incrustação, entretanto apresentou falhas como bolhas e camadas destacadas. O branco (Figura 2.23d) apresentou sua área completamente coberta por incrustação. No revestimento formulado com tanino (Figura 2.23h), apenas uma incrustação leve (algumas algas e hidróides) foi encontrada em alguns pontos da superfície, especialmente nos pontos de falha do revestimento. Estas informações mostram a excelente propriedade anti-incrustante do revestimento desenvolvido (*TAN*).

#### 2.3.3.6. Análises de microscopia

Com o objetivo de analisar em mais detalhes a superfície do revestimento formulado com o tanino (*TAN*) após 7 meses de imersão, a microscopia eletrônica de varredura e a microscopia óptica foram utilizadas. As Figuras 2.24a, 2.24c e 2.24e mostram a superfície do branco através de micrografias ópticas. Como pode ser visto na Figura 2.24a, uma incrustação severa está presente sobre toda superfície. Poliquetas, cracas, esponjas e mexilhões foram detectados. As poliquetas (*tubeworms*) podem ser identificados em uma maior magnificação das imagens do branco (Figura 2.24c). A espessura da camada de incrustação sobre a amostra do branco pode ser observada na Figura 2.24b, que pode chegar a 7 mm em algumas áreas.

A Figura 2.24b mostra as imagens de microscopia óptica do revestimento anti-incrustante comercial *COM<sub>2</sub>*, enquanto as Figuras 2.24d e 2.24f mostram as microscopias ópticas da superfície do revestimento desenvolvido (*TAN*). As rachaduras e partes destacados do revestimento que aparecem nas imagens foram

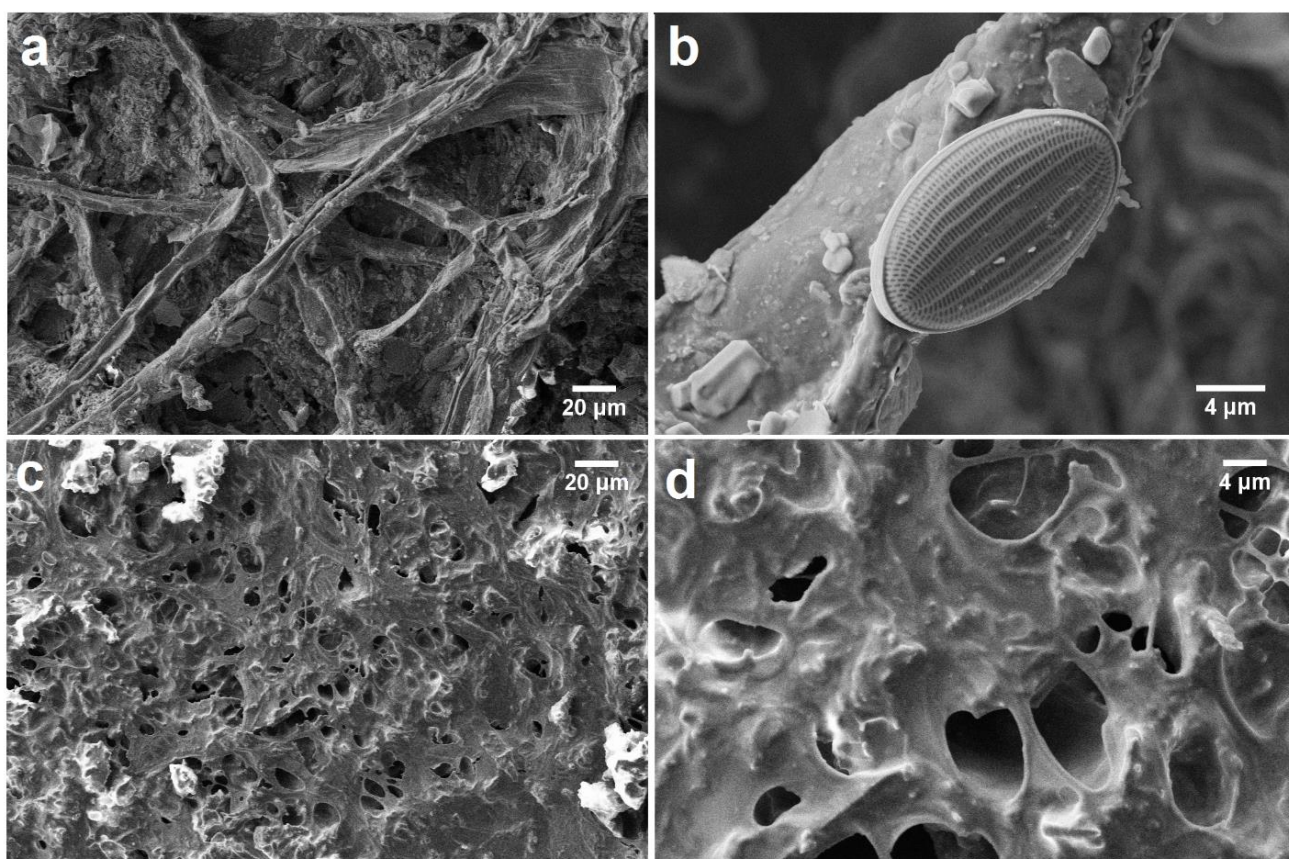
ocasionados no processo de secagem para a preparação da amostra. Esta secagem é referente a secar a amostra após os 7 meses de imersão em ambiente marinho e não a etapa de secagem após o processo de pintura. Entretanto, a amostra comercial (*COM<sub>2</sub>*) já apresentava alguns pontos sem a pintura (revestimento destacado) antes do processo de secagem, como visto na Figura 2.23I.



**Figura 2.24:** Microscopias ópticas do branco (a, c, e), TAN (d, f) e COM (b) após 7 meses de imersão em ambiente marinho.

A Figura 2.24b mostra a ausência de incrustações na superfície da amostra *COM*<sub>2</sub>. De acordo com a Figura 2.24d, há a presença de uma leve incrustação (algas) em alguns pontos da superfície da amostra *TAN*, como observado nas fotografias da Figura 2.23h. O lado direito da Figura 2.24f (lado pintado com o revestimento *TAN*) mostra a ausência de incrustações sobre a superfície da amostra *TAN*. A espessura quase imperceptível confirma que a incrustação é do tipo leve. A incrustação severa está na parte de trás da amostra *TAN* (lado não pintado com revestimento anti-incrustante representado pelo lado esquerdo da Figura 2.24f). Esta observação, junto com as fotos da Figura 2.23, confirma a intensa atividade dos organismos da incrustação marinha no local de teste.

As micrografias (MEV) da superfície do revestimento *TAN* são mostradas na Figura 2.25. Tal como observado na microscopia óptica (Figura 2.24d), há apenas uma incrustação leve em alguns pontos na superfície do revestimento *TAN*.



**Figura 2.25:** Micrografias de MEV do revestimento anti-incrustante *TAN*. (a) representa a área coberta pela incrustação leve (algas); (b) representa a presença de diatomáceas na superfície do revestimento *TAN*; (c) e (d) mostram a porosidade do revestimento *TAN* em diferentes magnificações de imagem.

A Figura 2.25a mostra a superfície da amostra *TAN* com alguns ramos de algas na superfície. Em alta ampliação, a presença de algas unicelulares chamadas diatomáceas é detectada (Figura 2.25b). De acordo com Callow *et al.*,<sup>14</sup> diatomáceas são espécies de *Amphora* que se aderem inclusive em revestimentos anti-incrustantes de alto desempenho como os formulados com o cobre e o organoestanho.<sup>45,47,157</sup> As diatomáceas podem formar um biofilme com espessura média de até 500  $\mu\text{m}$ .<sup>14</sup> A eficiência anti-incrustante do revestimento *TAN* é reafirmada pela análise de SEM, pois apenas incrustação leve foi detectada. Nas áreas sem algas, uma alta porosidade do revestimento *TAN* é observada (Figuras 2.25c e 2.25d). Estes poros são importantes para a liberação correta o tanino de acácia negra que irá evitar a adesão de uma nova camada de incrustação.

## 2.4. Comparação de custos na formulação dos revestimentos

Um dos fatores de maior interesse industrial é o custo de produção do novo revestimento a ser desenvolvido. Neste capítulo estimou-se um custo de matéria prima em aproximadamente R\$ 16,00 por litro de tinta formulada com o tanino modificado e em torno de R\$ 13,00 por litro de tinta formulada com o tanato de ferro. Estes valores foram obtidos considerando uma compra de pequena quantidade de material (escala de bancada), podendo ser inferiores no caso de uma produção em escala industrial. Como comparação, pode-se encontrar revestimentos anti-incrustantes comerciais entre R\$ 120,000 e R\$ 200,00 o litro, sendo os revestimentos mais caros formulados com matriz de silicone e matriz de autopolimento.

Considerando o custo da matéria prima em torno de 30% do valor final de venda, podemos perceber que a formulação destes revestimentos pode ser interessante do ponto de vista econômico.

## 2.5. Conclusões do capítulo

A utilização do tanino de acácia como agente anti-incrustante mostrou-se eficiente, tanto na forma de tanato de ferro como na forma adsorvida em carvão ativado. As análises de TGA junto com os espectros de FTIR confirmaram a síntese do pigmento denominado tanato de ferro. Testes de imersão mostraram que os revestimentos formulados com o tanato de ferro revelaram-se eficientes em dois ambientes marinhos distintos (Rio Tramandaí e Mar Mediterrâneo) e também em duas matrizes diferentes (epóxi monocomponente e breu) por um tempo de imersão de até 7 meses.

O tanino adsorvido em carvão ativado mostrou-se eficiente para os testes de imersão no Mediterrâneo por 7 meses. As análises de  $^{13}\text{C}$  RMN confirmaram as reações de hidrólise do tanino de acácia negra com a formação de um produto solúvel. As imagens de microscopia confirmaram a presença de apenas uma incrustação leve (algas) em alguns pontos da superfície do revestimento formulado com o tanino adsorvido em carvão ativado.

Em relação aos custos, os revestimentos se mostraram muito atrativos, pois podem ser fabricados com matérias primas mais baratas, consequentemente reduzindo o valor final do produto.

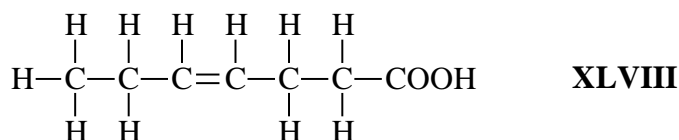
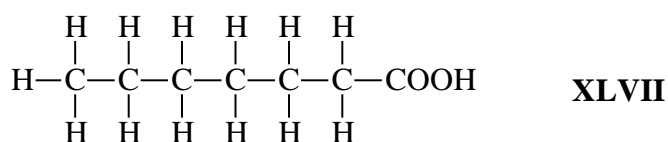


## **Capítulo 3**

### **Dodecanoato: síntese e aplicações contra a incrustação marinha**

### 3.1. Ácidos graxos

Ácidos graxos (FA) são ácidos carboxílicos com uma cadeia alifática longa (entre 10 e 28 átomos de carbono, a qual pode ser saturada (XLVII) ou insaturada (XLVIII) (Figura 3.1).<sup>158</sup> Em um extremo da cadeia está o grupo –COOH e no outro extremo, o grupo –CH<sub>3</sub>. A Figura 1.18 mostra a estrutura química de diversos ácidos graxos.

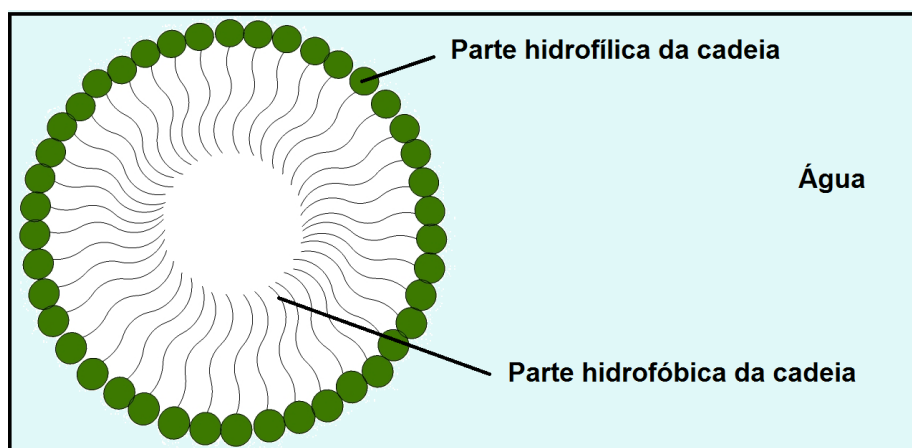


**Figura 3.1:** Representação esquemática da estrutura química dos ácidos graxos (XLVII) saturados e (XLVIII) insaturados.<sup>158</sup>

As bioatividades dos FAs, extraídos de uma vasta gama de fontes biológicas, incluindo algas, plantas e animais, têm sido relatadas na literatura. De acordo com uma revisão recente feita por Desbois *et al.*,<sup>158</sup> efeitos antialga, antibacterianos, antifúngicos, antiprotozoários e outros têm sido atribuídos a muitos ácidos graxos.

O ácido dodecanóico ou ácido láurico é um ácido graxo saturado (C12:0), que ocorre como composto majoritário no óleo de coco, óleo de canela e óleo da semente de palma.<sup>159,160</sup> Glicerídeos ricos em ácido láurico são utilizados nas indústrias de alimentos e produtos químicos para a produção de aromas e surfactantes, respectivamente.<sup>160</sup>

A maioria dos FAs possui características hidrofóbicas e não são muito solúveis em água, entretanto têm a tendência de formar micelas (Figura 3.2) muito pequenas. A formação destas micelas aumenta a solubilidade em água dos FAs.<sup>161,162</sup> Diversos outros compostos com as características lipofílicas também possuem este tipo de comportamento em água.

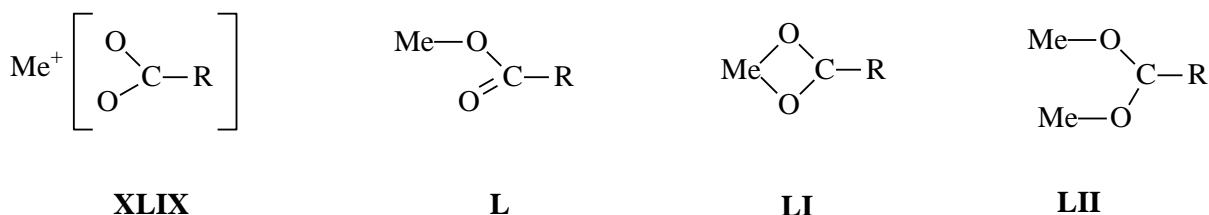


**Figura 3.2:** Representação esquemática de uma micela em água.

Bergsson *et al.*<sup>163,164</sup> relataram propriedades antibacterianas e antifúngicas dos ácidos graxos. Stenz *et al.*<sup>165</sup> mostram que o ácido oleico inibe a adesão primária do *Staphylococcus aureus*. Wu *et al.*<sup>162</sup> demonstraram as propriedades antialgas do ácido dodecanóico e de outros ácidos. De acordo com os autores, a susceptibilidade do fitoplâncton a determinados ácidos graxos varia de acordo com a espécie.<sup>162,166</sup> Algumas espécies possuem uma mucilagem de espessura muito fina, facilitando a interação com o ácido graxo, enquanto outras espécies possuem uma mucilagem mais espessa. A mucilagem é composta por polissacarídeos que possuem uma característica hidrofílica o que previne o contato direto da parte hidrofóbica do FA com a célula do fitoplâncton.<sup>162</sup>

### 3.2. Carboxilatos metálicos

Os carboxilatos metálicos podem ser obtidos através da reação de um ácido graxo com um sal metálico em condições específicas. Estes materiais possuem características estruturais variadas e interessantes para uma diversa gama de aplicações. As características dependem do tipo do metal ligante e também da cadeia carbônica na outra extremidade.<sup>167,168</sup> A Figura 3.3 mostra a estrutura de alguns carboxilatos metálicos de acordo com o tipo de interação metal-ligante.<sup>169</sup>



**Figura 3.3:** Estrutura dos carboxilatos metálicos: (XLIX) forma iônica, (L) coordenação unidentada, (LI) coordenação bidentada do tipo quelante e (LII) coordenação bidentada do tipo ponte.<sup>169</sup>

Muitas aplicações são encontradas na literatura para os carboxilatos metálicos, entre elas destacam-se a aplicação em catálise<sup>170,171</sup> e modificação de superfícies.<sup>90,172-177</sup> Li *et al.*<sup>90</sup> desenvolveram um filme de estearato de cobre sobre um substrato de zinco através de um simples processo de imersão. De acordo com os autores, o filme de estearato de cobre possui características super-hidrofóbicas (ângulo de contato de aproximadamente 160°) e de fácil reparo.<sup>90</sup> Huang *et al.*<sup>173</sup> reportaram a formação de um filme de estearato de cobre sobre um substrato de cobre através de um processo eletroquímico de deposição. Este filme também possui ângulo de contato com valor maior que 150°. Lakshmi *et al.*<sup>174</sup> prepararam um filme super-hidrofóbico através da utilização de partículas coloidais de zinco modificadas com ácido esteárico em uma matriz sol-gel. Wu *et al.*<sup>176</sup> e Chakradhar *et al.*<sup>172</sup> utilizaram o dodecanoato de cobre em formato de nanoestruturas para a formação de uma superfície super-hidrofóbica.

O objetivo inicial deste estudo foi avaliar o uso do dodecanoato de cobre como pigmento para formulação de um revestimento com características super-hidrofóbicas e anti-incrustantes, derivado de uma fonte natural renovável (ácido graxo). Neste pigmento serão combinados os efeitos bactericidas do ácido graxo e os efeitos anti-incrustantes do cobre. A eficácia contra a incrustação será comparada com um revestimento comercial e as vantagens ambientais das tintas formuladas serão investigadas através da avaliação da taxa de liberação de cobre no ambiente marinho.

## 3.2. Procedimento experimental

### 3.2.1. Materiais

Para a síntese de dodecanoato de cobre foram utilizados o ácido dodecanóico (Across, EUA),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Vetec, Brasil), NaOH (Synth, Brasil) e etanol absoluto (Vetec, Brasil). Para os testes da quantidade de cobre liberada foram utilizados NaCl, NaOH,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , NaF (todos da Vetec, Brasil),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ , KCl e KBr (todos da Synth, Brasil). Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico.

Os revestimentos foram preparados utilizando metiletilcetona (químicos MBN, Brasil) como solvente,  $\text{TiO}_2$  e talco (Polimerum, Brasil) como pigmentos, Disperbyk-2070 como agente de dispersão, BYK-410 (BYK-Chemie GmbH, Alemanha) como aditivo reológico, resina epóxi monocomponente Araldite GZ 488N40 BR-1 (Aralsul, Brasil) e resina colofônia grau WW (RB Sul, Brasil) como matrizes.

O revestimento anti-incrustante comercial Intermarine (Akzo Nobel, EUA) foi utilizado como referência para controlar a atividade anti-incrustante e o *primer* epóxi Intergard 269 (Akzo Nobel, EUA) foi utilizado como branco e *primer* anticorrosivo.

### 3.2.2. Síntese e caracterização do dodecanoato de cobre

O procedimento descrito por Lisboa *et al.*<sup>170</sup> foi utilizado para a síntese do dodecanoato de cobre, com algumas modificações. Uma quantidade de 20 g de ácido dodecanóico foi dissolvida em 120 ml de etanol e neutralizada com 4 g de NaOH (previamente dissolvido em 100 mL de etanol). Após a precipitação, o sal formado foi colocado num funil com papel filtro e lavado com 100 mL de etanol. O sólido remanescente foi seco e em seguida dissolvido em 100 ml de água deionizada. Após a total dissolução, 100 mL de uma solução 12,5% (w/v) de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  foi adicionada lentamente junto com uma vigorosa agitação da solução. No final da adição, a reação foi agitada durante três horas. Após a agitação, o sólido foi filtrado em funil de Büchner e seco durante 12 horas a 60°C. O rendimento total da síntese do pigmento foi de aproximadamente 85%.

O pigmento sintetizado foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho

(FTIR), análise térmica e de difração de raios-X (DRX). O espectro de FTIR foi gerado em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 1000 com pastilhas de KBr. As propriedades térmicas foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC, TA instrumentos DSC 2010 Q20) e análise termogravimétrica (TGA, TA Instruments TGA 2050). Os experimentos de DSC foram realizados utilizando aproximadamente 5 mg de amostras aquecidas numa corrente de nitrogênio ou ar (taxa de fluxo de 50 mL/min) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As análises de TGA foram realizadas com aproximadamente 20 mg de amostras aquecidas a uma taxa de 20 °C/min em atmosfera de nitrogênio. As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Advance utilizando radiação Cu K $\alpha$ . Um *step size* de 0,02° foi utilizado com um intervalo de varredura (ângulo de 2 $\theta$ ) entre 2° e 30°.

### 3.2.3. Testes de liberação do cobre em ambiente marinho

Com o objetivo de avaliar a quantidade de cobre lançada no ambiente marinho, um sistema de *jar-test* (Milan, Brasil), foi montado e adaptado (Item 2.2.3 do capítulo 2). Tubos de poli(cloreto de vinila) com diâmetros de 6 cm e uma área delimitada de 157 cm<sup>2</sup> foram utilizados nos testes. Primeiramente, a superfície dos tubos foi lixada com uma lixa de granulometria #150. Posteriormente, os tubos foram imersos em metiletilcetona por 15 minutos e secos. Após a preparação da superfície, os tubos de PVC foram pintados com as tintas a serem testadas.

Água do mar artificial (ASW) foi preparada de acordo com a norma ASTM D1141-98<sup>122</sup> e colocada em 6 béqueres de vidro (1 L cada). Os tubos previamente pintados foram encaixados no eixo do jar-test, imersos na ASW e rotacionados a uma velocidade de 60 rpm.<sup>121</sup> Os recipientes de vidro foram cobertos com parafilme para evitar contaminação. A concentração de cobre (mgL<sup>-1</sup>) lançada na ASW foi determinada por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) utilizando um espectrômetro de absorção modelo CHAMA 3300 (Perkin Elmer, EUA). Todas as vidrarias utilizadas nestes testes foram imersas em solução 10% (v/v) de ácido nítrico durante 24 horas e lavadas três vezes com água deionizada antes da sua utilização.

### 3.2.4. Preparação e composição das tintas anti-incrustantes formuladas com o dodecanoato de cobre.

As tintas foram preparadas através de um dispersor Dispermat N1 (VMA-Getzmann GmbH, Reichshof, Alemanha) com um disco Cowles e um reator encamisado acoplados. Inicialmente, resina, aditivos e aproximadamente 70 mL de MEK foram adicionados no reator. A mistura foi dispersa antes da adição de pigmentos durante 10 minutos para homogeneização. Após a adição dos pigmentos, a tinta resultante foi dispersa em 3000 rpm durante 1 hora. Finalizada a etapa de dispersão, os pigmentos foram moídos em um moinho de bolas modelo Dispermat SL-12 (VMA-Getzmann GmbH, Reichshof, Alemanha). Solvente (MEK) também foi adicionado neste sistema durante o processo. O tamanho das partículas dispersas na tinta foi avaliado, permanecendo entre 6 e 7 Hegman (25-15  $\mu\text{m}$ ). Finalmente, solvente foi adicionado para atingir a viscosidade desejada.

Três revestimentos (aqui denotados por  $EP_1$ ,  $EP_2$  e  $BRE_1$ ) foram formulados com duas matrizes diferentes (resina epóxi e breu). A composição de cada revestimento está detalhada na Tabela III.I.

**Tabela III.I:** Composição das tintas formuladas

Revestimento	Componentes	Vol.%	PVC (vol. %) <sup>c</sup>
$EP_1$	Resina epóxi	35,20	42
	Dodecanoato de cobre	29,48	
	Aditivos <sup>a</sup>	5,82	
	Solvente <sup>b</sup>	29,40	
$EP_2$	Resina epóxi	36,80	38
	Dodecanoato de cobre	6,10	
	TiO <sub>2</sub> + talco	19,40	
	Aditivos <sup>a</sup>	6,00	
	Solvente <sup>b</sup>	30,60	
$BRE_1$	Breu (colofônia)	28,80	41
	Dodecanoato de cobre	20,30	
	Solvente <sup>b</sup>	50,80	

<sup>a</sup> 10% BYK 410 e 90% Disperbyk 2070 (w/w);

<sup>b</sup> Quantidade inicial de solvente utilizado nas etapas de dispersão e moagem dos pigmentos;

<sup>c</sup>  $PVC = \frac{V_{pig}}{V_{pig} + V_{vs}} \times 100$ , onde  $V_{pig}$  é volume de pigmento e  $V_{vs}$  é o volume do veículo sólido;

A resina epóxi monocomponente utilizada para a formulação das tintas  $EP_1$  e  $EP_2$  já foi utilizada anteriormente na formulação de outros revestimentos anti-incrustantes (capítulo 2).<sup>138,139</sup> A concentração em volume de pigmentos ( $PVC$ ) da tintas anti-incrustantes formuladas foi mantida entre 38 e 42 vol.%; este valor varia tipicamente entre 30 e 45 vol.% para revestimentos anti-incrustantes.<sup>123,124</sup> Desta forma, o  $PVC$  tem de ser alto o suficiente para criar uma rede de poros e assim aumentar a eficácia anti-incrustante. Em valores de  $PVC$  inferiores a 30 vol.%, a taxa de polimento do revestimento pode se tornar demasiadamente lenta.<sup>124</sup>

### 3.2.5. Preparação dos corpos de prova

As superfícies das placas de aço AISI 1010 com dimensões de 250 x 200 x 1 mm foram previamente desengorduradas com um algodão umedecido em acetona, polidas com lixa (granulometria #150), enxaguadas com água deionizada e desengordurada novamente com o mesmo procedimento. Após a preparação da superfície, os dois lados de cada um dos painéis foram pintados com uma camada de *primer* anticorrosivo (espessura média de  $41 \pm 3 \mu\text{m}$ ).

Os revestimentos testados foram aplicados em apenas um lado da placa com um pincel. A espessura do filme seco foi obtida através do método da corrente difusa com o auxílio de uma unidade de teste Byko-7500 (BYK Gardner, Alemanha). As medições foram repetidas oito vezes em diferentes áreas da amostra e o desvio médio e padrão foram calculados. A espessura média dos revestimentos anti-incrustantes comercial ( $COM_3$ ),  $EP_1$ ,  $EP_2$  e  $BRE_1$  são mostradas na Tabela III.II.

**Tabela III.II:** Espessura dos filmes secos utilizados neste capítulo

<b>Revestimento</b>	<b>Espessura <math>\pm</math> desvio padrão (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Primer anticorrosivo (branco)	$41 \pm 3$
Comercial	$229 \pm 13$
$EP_1$	$268 \pm 15$
$EP_2$	$248 \pm 17$
$BRE_1$	$258 \pm 18$



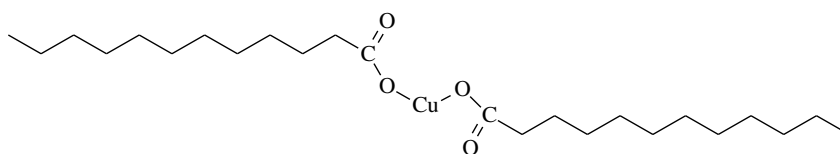
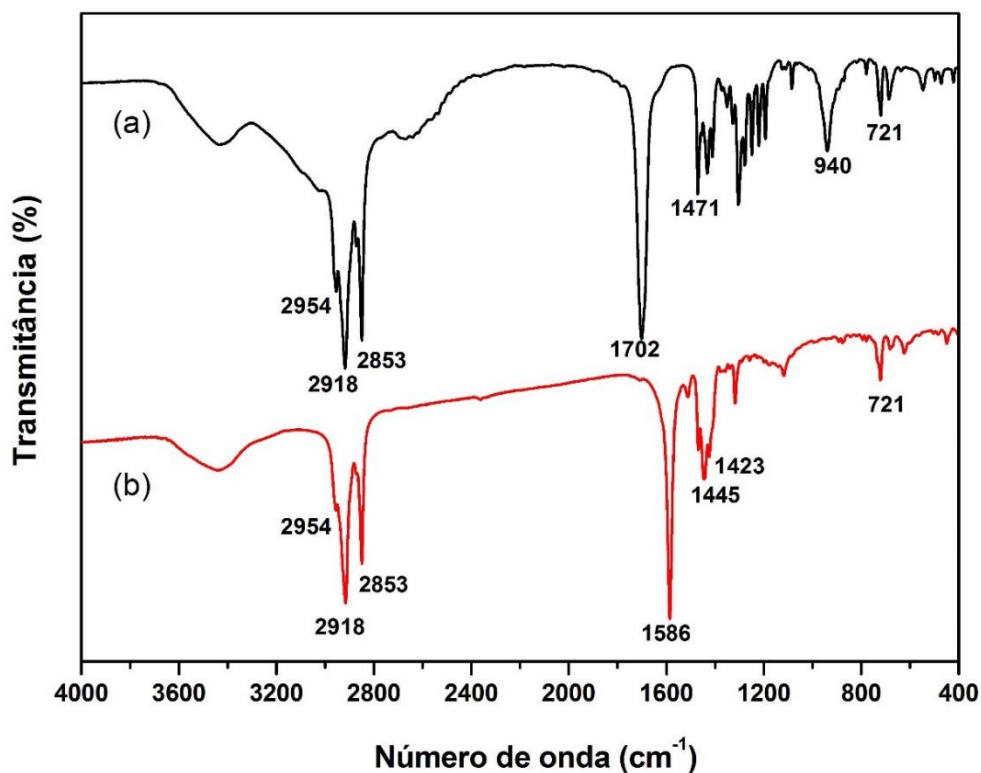
### 3.2.6. Testes de imersão

As amostras foram imersas em um canal aberto do Rio Tramandaí (29°58'35''5 (sul), 50°07'23''0 (oeste)) que conduz ao Oceano Atlântico (a cerca de 400 m do mar) entre os meses de maio de 2011 e maio de 2012 (detalhes no item 2.2.6). As placas foram imersas entre 50-60 cm de profundidade, e o grau de incrustação foi avaliado mensalmente. Distâncias menores que 1,3 cm da borda das placas não foram considerados para análise. O branco (*primer* anticorrosivo) foi utilizado como controle e imerso sob as mesmas condições. A eficiência anti-incrustante dos revestimentos foi analisada de acordo com a área coberta por incrustação biológica. Um valor de 100% significa uma completa cobertura da superfície da amostra por incrustação e de 0% significa a ausência de incrustação em toda superfície.<sup>130</sup>

## 3.3. Resultados e discussão

### 3.3.1. Caracterização do pigmento

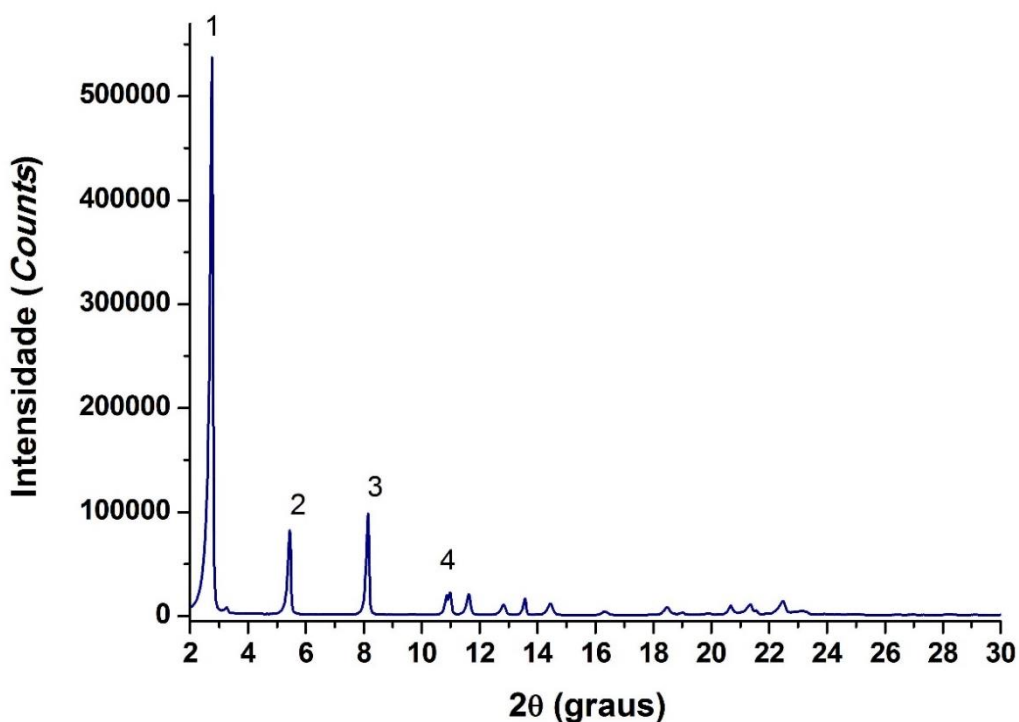
Os espectros de FTIR do ácido dodecanóico e do dodecanoato de cobre sintetizado são mostrados na Figura 3.4. Para o ácido dodecanóico (Figura 3.4a), as vibrações em 2918  $\text{cm}^{-1}$  e 2853  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico do C–H, respectivamente.<sup>172,178</sup> As vibrações em 1702  $\text{cm}^{-1}$  e 940  $\text{cm}^{-1}$  foram identificadas com estiramento simétrico do grupo C=O e a deformação do –OH no grupo carboxila, respectivamente.<sup>172,178</sup> A deformação angular em 721  $\text{cm}^{-1}$ , que é característica da cadeia de ácidos graxos saturados, aparece no dois espectros (Figura 3.4a e 3.4b).<sup>170</sup> A Figura 3.4b mostra duas novas bandas de absorção em 1445  $\text{cm}^{-1}$  e 1586  $\text{cm}^{-1}$  (correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo COO-, respectivamente) que mostram a interação entre os íons de cobre e o grupo carboxilato.<sup>172</sup>



(c)

**Figura 3.4:** Espectros de FTIR para o (a) ácido dodecanóico e para o (b) dodecanoato de cobre. (c) Estrutura proposta para o dodecanoato de cobre.

O difratograma de raios-X do dodecanoato de cobre é mostrado na Figura 3.5. A região de baixo ângulo do difratograma mostra sucessivas reflexões (até a quarta ordem) do plano (001), o que indica a existência de uma estrutura lamelar para o dodecanoato de cobre. O padrão de difração de raios-X para o dodecanoato de cobre é totalmente compatível com os relatados para os dodecanoatos metálicos.<sup>167,170,172</sup>



**Figura 3.5:** Difratoograma de DRX para o dodecanoato de cobre.

As Figuras 3.6 e 3.7 mostram as curvas termogravimétricas do ácido dodecanóico e do dodecanoato de cobre, respectivamente. O ácido dodecanóico apresenta um início de decomposição em torno de 150°C. Após o processo de perda de massa, o material residual observado a 600°C é praticamente inexistente. A curva termogravimétrica do dodecanoato de cobre indica que o processo de perda de massa se iniciou em aproximadamente 210°C. Para o dodecanoato de cobre, as curvas de DTGA indicam que a decomposição envolve dois processos cujos máximos ocorrem em 287 °C e 326 °C. A 400 °C o cobre metálico é o principal resíduo. A 800°C, o material residual, o qual corresponde ao cobre metálico, é de aproximadamente 19% da massa inicial o que confirma a síntese do pigmento, pois indica a presença do metal na sua composição.

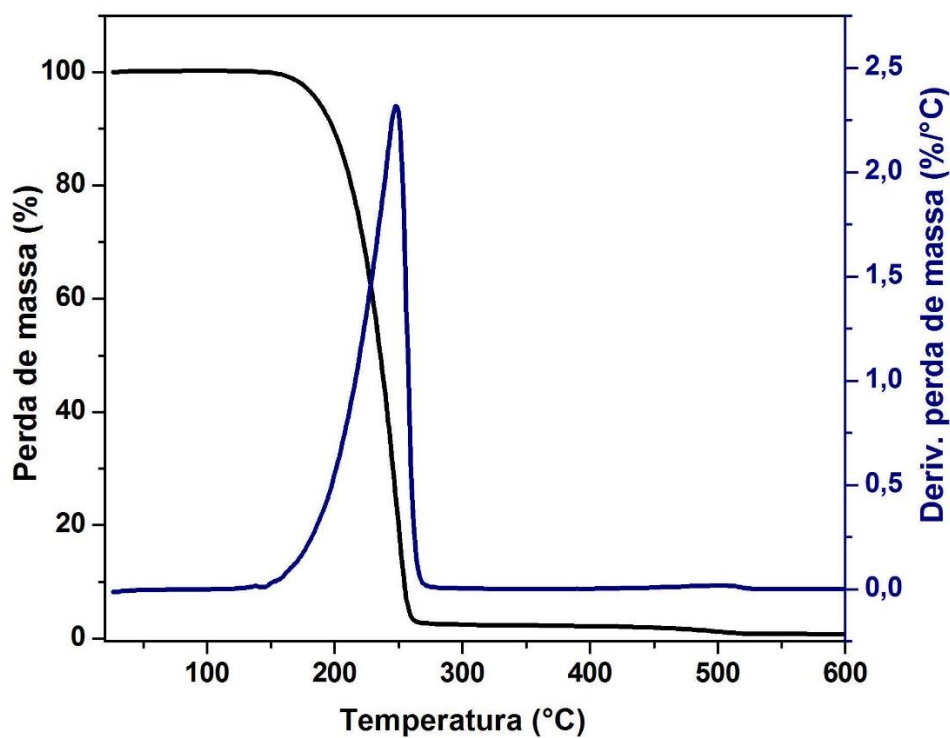


Figura 3.6: Curvas termogravimétricas do ácido dodecanóico.

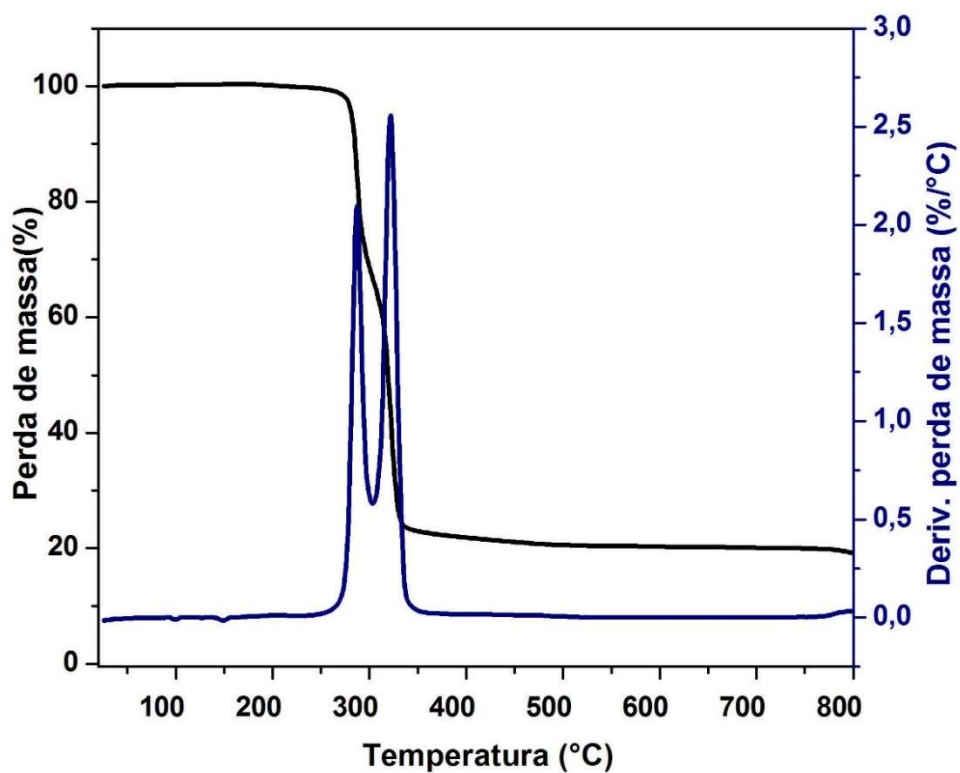


Figura 3.7: Curvas termogravimétricas do dodecanoato de cobre.

As curvas de DSC do ácido dodecanóico e do dodecanoato de cobre são mostrados na Figura 3.8 e 3.9, respectivamente. Como pode ser visto, o ponto de fusão do ácido dodecanóico puro é de aproximadamente 45°C, como confirmado pela literatura.<sup>179</sup> Entretanto, o ponto de fusão aumenta para 110°C para o dodecanoato de cobre sintetizado, como também reportado pela literatura.<sup>170</sup> Este aumento no ponto de fusão é ocasionado pela complexação do ácido graxo com o cobre. Conforme Abied *et al.*<sup>180</sup> é possível observar algumas oscilações nos picos principais do termograma do dodecanoato de cobre. Estas oscilações podem estar associadas ao histórico térmico do material.<sup>180</sup> Abied *et al.*<sup>180</sup> ainda reportam que a estrutura cristalina do dodecanoato de cobre à temperatura ambiente é lamelar, como corroborado pela análise de DRX. Entretanto, em temperaturas superiores a 120°C o dodecanoato de cobre apresenta uma estrutura colunar mesomórfica.<sup>180</sup>

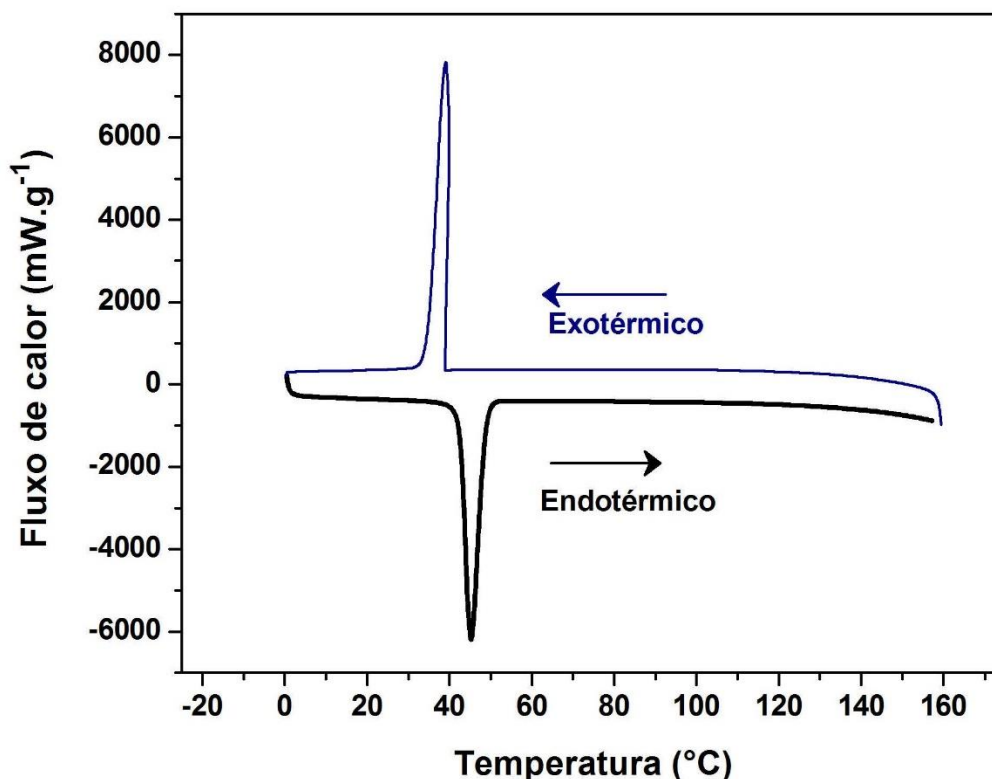


Figura 3.8: Termograma de DSC de aquecimento e resfriamento do ácido dodecanóico.

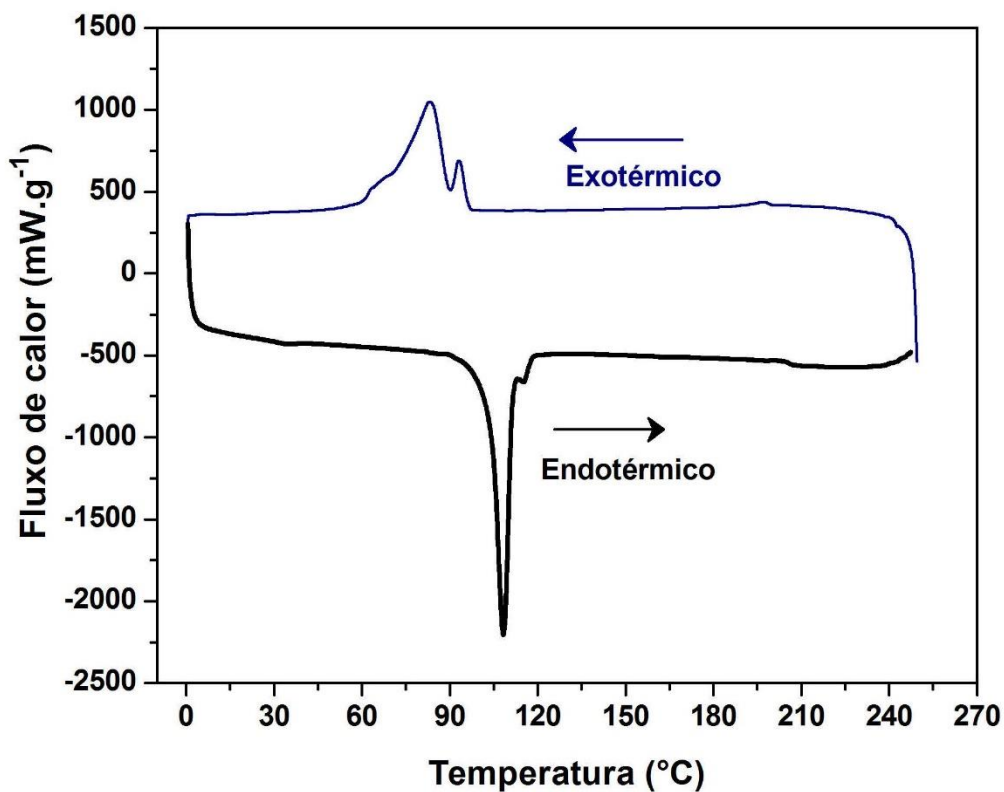
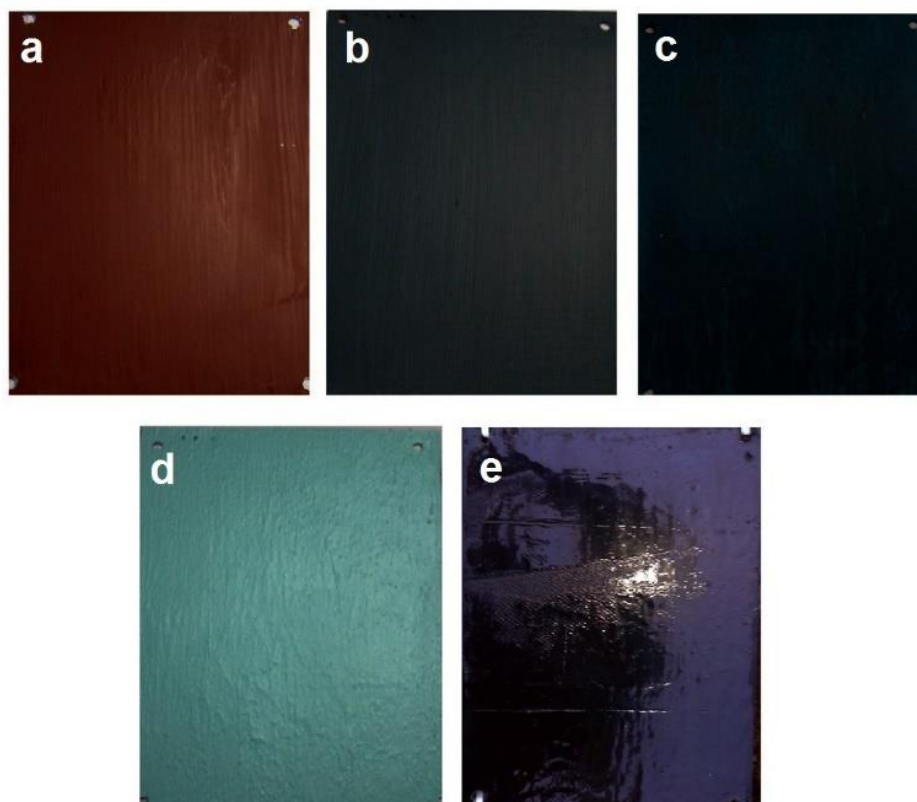


Figura 3.9: Termograma de DSC de aquecimento e resfriamento do dodecanoato de cobre.

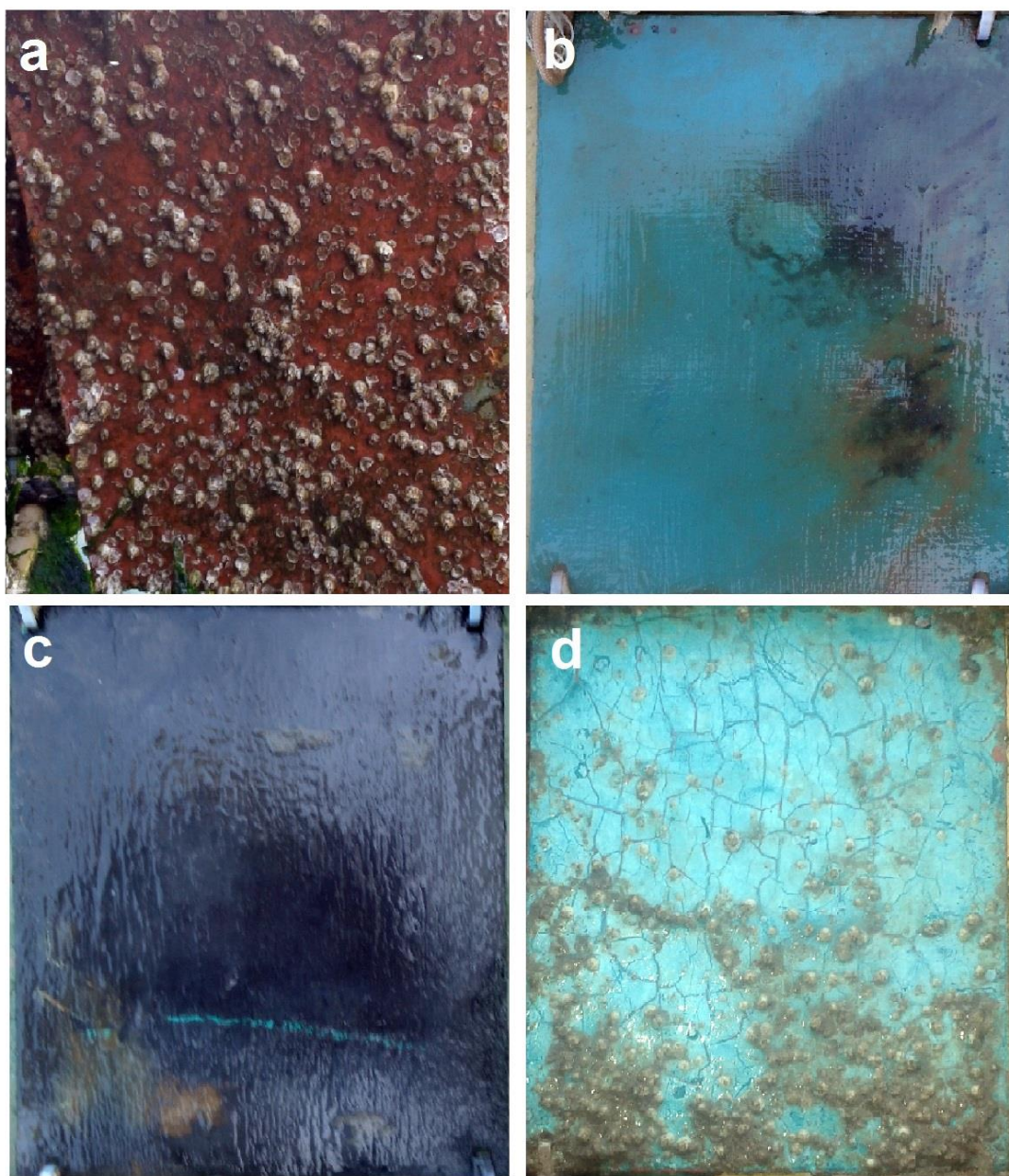
### 3.3.2. Testes de imersão em ambiente marinho

Com o objetivo de examinar a influência da matriz na eficiência anti-incrustante, as tintas  $EP_1$ ,  $EP_2$  e  $BRE_1$  foram testadas através de testes de imersão em ambiente marinho natural. A Figura 3.10 mostra as fotografias das placas de aço pintadas com os revestimentos  $EP_1$ ,  $EP_2$ ,  $BRE_1$ ,  $COM_3$  e primer anticorrosivo (branco) antes dos testes de imersão.



**Figura 3.10:** Fotografias das amostras (a) branco, (b)  $COM_3$ , (c)  $EP_1$ , (d)  $EP_2$  e (e)  $BRE_1$  antes dos testes de imersão.

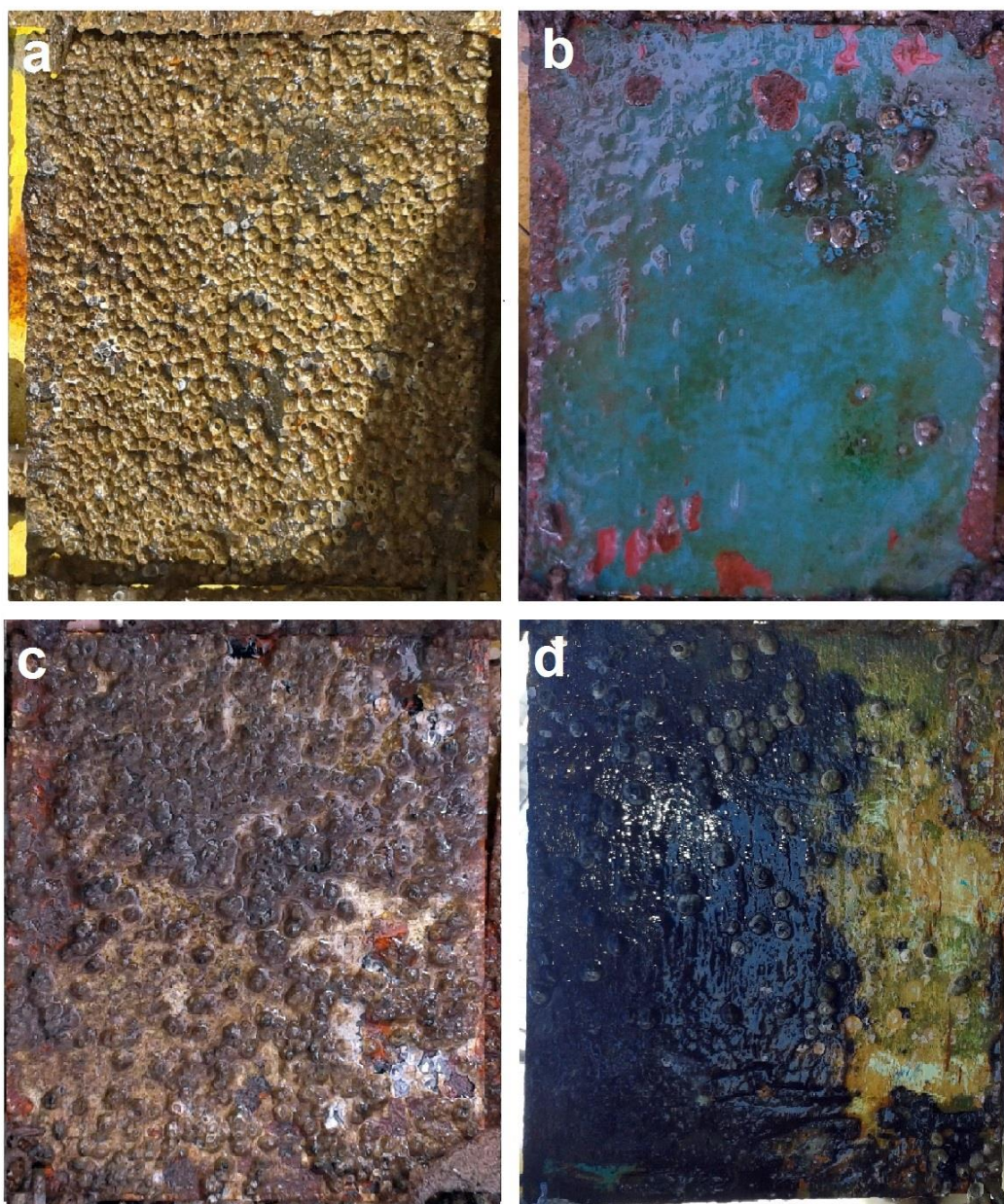
As fotografias apresentadas na Figura 3.11 indicam que após quatro meses de imersão a eficiência anti-incrustante é maior para  $EP_1$  do que para  $BRE_1$ . Neste último caso, 30% da área total está coberta por organismos incrustantes (Figura 3.11d); este valor aumentou para 60% no branco (Figura 3.11a). Em contraste, nenhum vestígio de organismo incrustante aderido foi detectado no revestimento comercial e  $EP_1$  (Figuras 3.11b e 3.11c, respectivamente). O revestimento  $BRE_1$  apresentou rachaduras na superfície e as cracas se aderiam exatamente nestes locais.



**Figura 3.11:** Fotografias das amostras (a) branco, (b)  $COM_3$ , (c)  $EP_1$  e (e)  $BRE_1$  depois de 4 meses de imersão em ambiente marinho.

A influência da concentração de dodecanoato de cobre nas formulações foi também examinada. Desta forma, o teor de dodecanoato de cobre adicionado foi significativamente menor no  $EP_2$  do que no  $EP_1$ . As fotografias que comparam a eficácia anti-incrustação de  $EP_2$ ,  $EP_1$ ,  $COM_3$  e o branco depois de 12 meses de imersão são mostradas na Figura 3.12.





**Figura 3.12:** Fotografias das amostras: (a) branco, (b)  $COM_3$ , (c)  $EP_2$  e (e)  $EP_1$  depois de 12 meses de imersão em ambiente marinho.

A placa revestida com a tinta  $EP_2$  mostrou que 75% da área total está abrangida por organismos incrustantes (Figura 3.12c), enquanto que este parâmetro foi de 95% para o branco (Figura 3.12a). As placas pintadas com  $EP_1$  (Figura 3.12d) e o revestimento comercial  $COM_3$  (Figura 3.12b) apresentaram valores mais baixos de organismos incrustantes aderidos (7% e 4%, respectivamente). Estes resultados indicam claramente que a atividade anti-incrustante dos revestimentos formulados aumenta com o aumento da concentração de dodecanoato de cobre (Tabela III.I).

### 3.3.3. Concentração total de cobre lançado no ambiente marinho

A fim de avaliar a quantidade de cobre liberado pelos revestimentos anti-incrustantes mais eficientes, a análise da quantidade total de cobre lançada no ambiente marinho foi realizada tanto para a  $COM_3$  como para a  $EP_1$ . Após 20 dias de imersão, a concentração de cobre total lixiviada do revestimento  $EP_1$  foi de apenas 0,053 mg L<sup>-1</sup>; este valor aumentou para 0,213 mg L<sup>-1</sup> no caso do revestimento comercial  $COM_3$ . Por conseguinte, a quantidade de cobre lançado em ambiente marinho foi ~75% menor na formulação desenvolvida neste trabalho ( $EP_1$ ) do que no revestimento comercial ( $COM_3$ ), o que corresponde a uma redução muito significativa da contaminação marinha.

### 3.4. Comparação de custos na formulação dos revestimentos

Conforme visto no capítulo anterior, um dos fatores de maior interesse industrial é o custo de produção do novo revestimento a ser desenvolvido. Neste capítulo estimou-se um custo de matéria prima em aproximadamente R\$ 50,00 por litro de tinta formulada com o dodecanoato de cobre. Este valor foi obtido considerando uma compra de pequena quantidade de material (escala de bancada), podendo ser inferiores no caso de uma produção em escala industrial e a compra. Como comparação, pode-se encontrar revestimentos anti-incrustantes comerciais entre R\$ 120,000 e R\$ 200,00 o litro, sendo os revestimentos mais caros formulados com matriz de silicone e matriz de autopolimento.

Considerando o custo da matéria prima em torno de 30% do valor final de venda, podemos perceber que a formulação deste revestimento não é tão interessante do ponto de vista econômico, pois pode chegar a valores similares aos do mercado. Neste caso, a vantagem seria a obtenção de um revestimento com menor impacto ambiental.

### 3.5. Conclusões do capítulo

As análises de FTIR, DRX e térmica demonstraram a síntese do dodecanoato de cobre. O revestimento formulado não apresentou características super-hidrofóbicas como esperado, embora o pigmento tenha estas características. A eficiência anti-incrustante mais elevada foi encontrada para o revestimento formulado com a resina epóxi quando comparado ao formulado com o breu. Por outro lado, a eficiência anti-incrustante aumentou com o aumento da concentração de dodecanoato de cobre. Após 12 meses de imersão em ambiente marinho natural, as placas pintadas com o revestimento formulado com dodecanoato de cobre e o revestimento comercial apresentaram pequenas quantidades de incrustações, enquanto o branco apresentou incrustações em praticamente toda a sua superfície. Além disso, a tinta desenvolvida com o dodecanoato de cobre mostrou uma drástica redução na liberação de cobre (73,5%) em relação à tinta comercial. Este resultado permite concluir que a aplicação deste tipo de pigmento produz resultados semelhantes ao do revestimento comercial, mas com uma redução significativa do efeito negativo destes produtos químicos no ambiente marinho, especialmente nos portos. Em relação aos custos, o revestimento não se mostrou muito atrativo, tendo valores comparáveis aos comerciais.

## **Capítulo 4**

**Papaína: aplicação contra a incrustação marinha**

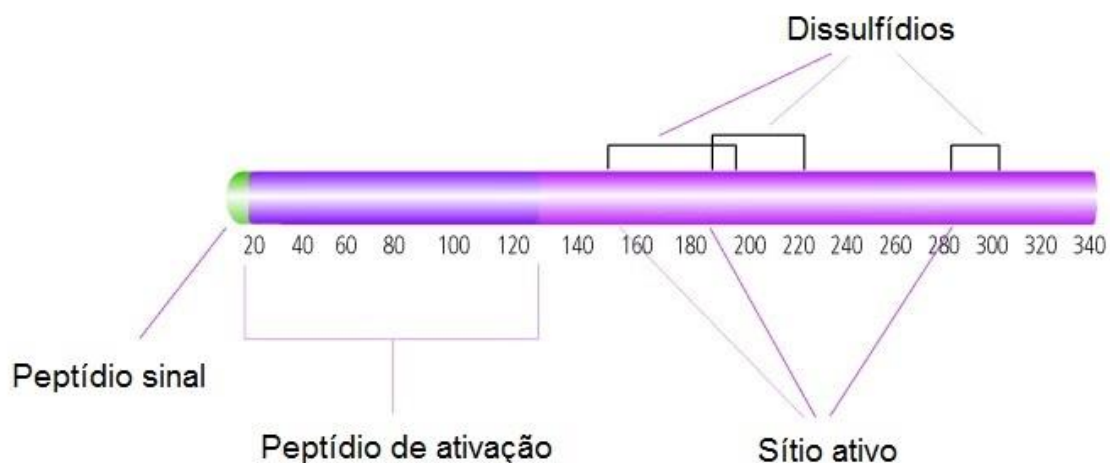
#### 4.1. Enzimas como agentes anti-incrustantes

Os mecanismos de adesão dos principais organismos incrustantes foram descritos no capítulo 1. Conforme mencionado, proteínas são os principais compostos responsáveis pela adesão dos mexilhões e barnáculos na superfície do substrato.<sup>21</sup> Algumas diatomáceas, bactérias e algas também utilizam proteínas como meio de adesão nas superfícies submersas.<sup>181-184</sup>

A utilização de enzimas como agente anti-incrustante pode clivar as proteínas presentes nos adesivos dos organismos incrustantes, evitando a sua adesão nos substratos.<sup>183,185</sup> De acordo com Dobretsov *et al.*,<sup>183</sup> a adesão da *Bugula neritina* pode ser inibida através da utilização de algumas enzimas em concentrações adequadas, como a amilase, galactosidase, papaína e tripsina. Uma característica importante na utilização das enzimas em sistemas anti-incrustantes é a sua fácil decomposição no ambiente marinho em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O pela ação de micro-organismos.<sup>183</sup>

Alguns trabalhos relatam o uso de enzimas como agente anti-incrustante em revestimentos, embora uma grande variabilidade de matrizes, nas condições da água e na estabilidade das enzimas tornam difíceis a aplicação prática dessas formulações em situações reais.<sup>186-189</sup> Kristensen *et al.*<sup>188</sup> utilizaram a glicoamilase e a hexose para produzir um revestimento anti-incrustante com uma eficiência de até 97 dias de imersão no mar do Norte. Kim *et al.*<sup>187</sup> utilizaram a pronase e a  $\alpha$ -quimotripsina em conjunto com o poli(dimetilsiloxano), relatando uma redução na adsorção de proteínas. Olsen *et al.*<sup>190</sup> utilizaram o peróxido de hidrogênio, gerado através de uma conversão enzimática, como agente anti-incrustante.

A papaína é uma enzima proteolítica extraída do látex da *Carica papaya* L., sendo constituída por uma cadeia polipeptídica com 212 resíduos de aminoácidos com um grupo sulfidril no sítio ativo e três pontes dissulfídicas.<sup>191,192</sup> Possui peso molecular de 23.406 Da e solubilidade em água de 10 mg mL<sup>-1</sup>. A papaína é instável em condições ácidas e tem perda enzimática, quando em solução, de até 2% ao dia.<sup>193</sup> A Figura 4.1 mostra um esquema da estrutura química da papaína.



**Figura 4.1:** Representação esquemática da estrutura química da papaína.<sup>193</sup>

O Brasil está entre os maiores produtores e exportadores do mundo de mamão, com uma produção de 1.650.000 toneladas/ano.<sup>194</sup> A papaína é utilizada em diversas aplicações como cosméticos,<sup>195</sup> amaciamento de carnes,<sup>196</sup> tratamento de feridas<sup>197</sup> e indústria de bebidas.<sup>198</sup> Por outro lado, diferentes autores propuseram processos de imobilização para melhorar a estabilidade e utilização de enzimas em diferentes meios.<sup>199-203</sup> O processo de imobilização garante a reutilização destas enzimas, o que é importante para aplicações industriais.<sup>200</sup> Silva *et al.*<sup>203</sup> imobilizaram a papaína e a pancreatina em carvão ativado e alumina para preparar suplementos alimentares de baixo custo. Afaq e Iqbal<sup>199</sup> imobilizaram a papaína em sefarose, obtendo uma boa regeneração desta enzima.

O objetivo deste trabalho é preparar um revestimento anti-incrustante de matriz solúvel com papaína adsorvida em carvão ativado como pigmento. O passo de adsorção foi proposto devido à alta solubilidade da papaína em água. Além disso, espera-se também que adsorção melhore a estabilidade da papaína em diferentes meios aquáticos.

## 4.2. Procedimento experimental

### 4.2.1. Materiais

Carvão ativado em pó (Delaware, Brasil), enzima papaína em pó 6000 USP (Delaware, Brasil),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Synth, Brasil),  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (Synth, Brasil) foram utilizados na preparação do pigmento anti-incrustante. Os revestimentos foram preparados utilizando metiletilcetona (MBN químicos, Brasil) como solvente, resina colofônia (breu) grau WW (RB Sul, Brasil) e resina acrílica termoplástica base solvente (Águia Química, Brasil) como matrizes e ácido oleico como plastificante (Sigma-Aldrich, EUA). A tinta Micron® Premium (Akzo Nobel, EUA) foi utilizada como pintura anti-incrustante comercial de referência para controlar a atividade anti-incrustante. O *primer* epóxi Intergard 269 (Akzo Nobel, EUA) foi utilizado como revestimento anticorrosivo e branco.

### 4.2.2. Preparação do pigmento anti-incrustante

O pigmento anti-incrustante à base de papaína foi preparado através do processo de adsorção descrito por Silva *et al.*,<sup>203,204</sup> embora o processo tenha sido modificado de acordo com as condições deste trabalho. Primeiramente, 1000 mL de uma solução tampão de fosfato foi preparada através da dissolução de 11,525 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e 2,257 g de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  em água deionizada. Em seguida, 8 g de papaína foram dissolvidas na solução tampão preparada anteriormente. Após a completa dissolução da papaína, 40 g de carvão ativado foram adicionados na solução tampão e a mistura foi agitada por 1 hora. Completada a agitação, o carvão ativado foi filtrado em um funil de Büchner e seco durante 48 horas à temperatura ambiente.

A fim de confirmar a adsorção dos pigmentos, análises de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro Jasco FTIR 4100 acoplado com um acessório de reflexão total atenuada (modelo Specac MKII Golden Gate, ATR). Os espectros foram obtidos depois de 32 escaneamentos com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , em um intervalo espectral de  $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , no modo de transmitância.

### 4.2.3. Preparação do revestimento anti-incrustante

A dispersão de todos os componentes do revestimento foi realizada em um dispersor Dispermat N1 (VMA - Getzmann GmbH, Reichshof, Alemanha) com um disco de Cowles e um reator encamisado acoplado.

*PAP<sub>1</sub>* e *PAP<sub>2</sub>*: Antes do processo de dispersão, 48 g de resina (breu) foram previamente dissolvidas em 50 ml de metiletilcetona (MEK). Primeiramente, o breu dissolvido foi adicionado no reator encamisado e homogeneizado durante 20 minutos antes da adição do carvão ativado/papaína. Em seguida, 24 g do pigmento e 50 mL de MEK foram adicionados e o revestimento disperso a 3000 rpm durante 1 hora. Após a dispersão, o produto foi levado ao moinho de bolas Dispermat SL-12 (VMA-Getzmann GMBH de Reichshof, Alemanha) para a moagem dos pigmentos. Mais MEK foi adicionado durante o processo de moagem para ajustar a viscosidade do revestimento. O processo de moagem foi finalizado quando os pigmentos atingiram um tamanho entre 25 µm e 15 µm (6 e 7 Hegman). A concentração em volume de pigmento (PVC) do revestimento anti-incrustante formulado é de 45 vol.%. De acordo com Kill *et al.*<sup>124</sup> e Gitlitz e Leiner,<sup>123</sup> os valores típicos de PVC em revestimentos formulados com matrizes solúveis devem estar compreendidos entre 30 e 45 vol.%, para melhorar a eficácia anti-incrustante.

*PAP<sub>3</sub>*: O procedimento e os materiais são os mesmos descritos para os revestimentos *PAP<sub>1</sub>* e *PAP<sub>2</sub>*, exceto pela resina onde foi utilizada uma mistura de 36 g de breu, 12 g de resina acrílica e 3 g de ácido oleico como plastificante. Este procedimento foi utilizado para verificar a influência da adição da resina acrílica nas propriedades finais do filme. Com o motivo de simplificar os espectros de XPS e FTIR, optou-se por utilizar o breu puro para a amostra *PAP<sub>2</sub>*.

### 4.2.4. Preparação dos corpos de prova

Antes da aplicação dos revestimentos, as superfícies das placas de aço (AISI 1010) de tamanho de 25 cm x 20 cm x 1 mm, foram preparados utilizando os seguintes procedimentos: (i) desengraxe com acetona; (ii) polimento da superfície com lixa de granulometria #150; (iii) lavagem com água deionizada; e (iv) desengraxe com acetona. Após a preparação da superfície, os dois lados de cada placa metálica foram pintados com *primer* anticorrosivo. Os revestimentos anti-incrustantes comerciais



(COM) e os formulados com papaína (PAP) foram aplicados sobre apenas um dos lados das placas. Todas as amostras foram pintadas com pincel e secas à temperatura ambiente durante 48 horas antes da imersão. A espessura da película foi medida com um aparelho de teste Byko-7500 (BYK Gardner, Alemanha). As medições foram repetidas doze vezes em diferentes áreas da amostra e a média e o desvio padrão foram calculados. A espessura média do *primer* (também utilizado como o branco), COM e PAP são dadas na Tabela IV.I.

**Tabela IV.I:** Descrição das amostras.

Tinta/ Espessura	Descrição	Local de Imersão	Quantidade em base seca (%)			
			Resina	Pigmento	Aditivos	PVC (vol.%) <sup>b</sup>
<i>Papaína adsorvida (PAP<sub>1</sub>)</i> (292 ± 24 μm)	Tinta formulada com papaína adsorvida e breu (colofônia);	Imbé (Brasil)	67	33	-	45 <sup>c</sup>
<i>Papaína adsorvida (PAP<sub>2</sub>)</i> (265 ± 27 μm)	Tinta formulada com papaína adsorvida e breu (colofônia);	Badalona (Espanha)	67	33	-	45 <sup>c</sup>
<i>Papaína adsorvida (PAP<sub>3</sub>)</i> (278 ± 26 μm)	Tinta formulada com papaína adsorvida, mistura de breu (colofônia) e resina acrílica na proporção de 9:1 (m/m), respectivamente	Badalona (Espanha)	64	32	4 <sup>d</sup>	44 <sup>c</sup>
COM <sub>4</sub> (220 ± 23 μm)	Tinta comercial Micron® Premium (Akzo Nobel, EUA)	Imbé (Brasil)	-	-	-	-
COM <sub>5</sub> (190 ± 21 μm)	Tinta comercial Micron® Premium (Akzo Nobel, EUA)	Badalona (Espanha)	-	-	-	-

<sup>a</sup> Espessuras do branco 48 ± 4 μm (placa imersa em Imbé), 44 ± 2 μm (placa imersa em Badalona);

<sup>b</sup>  $PVC = \frac{V_{pig}}{V_{pig} + V_{vs}} \times 100$ , onde  $V_{pig}$  é volume de pigmento e  $V_{vs}$  é o volume do veículo sólido;

<sup>c</sup> considerando a densidade do carvão ativado ( $d = 0.75 \text{ g.cm}^3$ );

<sup>d</sup> Ácido oleico como plastificante;

#### 4.2.5. Caracterização da superfície do revestimento anti-incrustante

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada na superfície da amostra *PAP*<sub>2</sub>, após 7 meses de imersão em ambiente marinho, com o microscópio Zeiss Neon 40 operando a 5 kV. A análise de microscopia óptica da amostra *PAP*<sub>2</sub>, após 7 meses de imersão no mar, foi realizada com o microscópio Dino-lite AD7013MT.

O revestimento *PAP*<sub>2</sub> antes e depois dos testes de imersão foi caracterizado por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). As análises de XPS foram realizadas em um sistema SPECS equipado com uma fonte de raios-X de alta intensidade XR50 de Mg/Al (1253 eV e 1487eV, respectivamente) operando a 150W, localizada perpendicularmente ao eixo do analisador, utilizando um detector Phoibos 150 MCD-9 XP. O *spot size* do raio-X foi de 650 µm. Os espectros foram registrados com uma energia de 25 eV em passos de 0,1 eV a uma pressão abaixo de 6.10<sup>-9</sup> mbar. O pico C1s foi utilizado como referência interna e com uma energia de ligação de 284,8 eV. Os espectros de XPS de alta resolução foram adquiridos pelo ajuste da curva Gaussiana/Lorentziana após a subtração do sinal de fundo.

As medidas do ângulo de contato da amostra *PAP*<sub>2</sub> foram realizadas com o equipamento da Dataphysics Instruments modelo OCA 15E, equipado com uma seringa de precisão de 500 µL. O ângulo de contato foi medido em seis áreas diferentes da amostra.

A fim de verificar a superfície do *PAP* antes e após os testes de imersão, análises de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro Jasco FTIR 4100 acoplado com um acessório de reflexão total atenuada (modelo Specac MKII Golden Gate, ATR). Os espectros foram obtidos depois de 32 varrimentos com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, em um intervalo espectral de 600-4000 cm<sup>-1</sup>, no modo de transmitância.

#### 4.2.6. Testes de imersão

Os corpos de prova *COM*<sub>4</sub>, *PAP*<sub>1</sub> e branco foram levados para realização do teste de imersão *in situ* em um canal aberto do rio Tramandaí em Imbé, na posição geográfica 29°58'35"5 (sul), 50°07'23"0 (oeste) entre os meses de maio e dezembro de 2012 (detalhes da localização descritos no item 2.2.6).

Os corpos de prova *COM*<sub>5</sub>, *PAP*<sub>2</sub> e branco foram levados para realização do

teste de imersão *in situ* no porto de Badalona (Espanha) localizado no Mar Mediterrâneo na posição geográfica 41°26'08.4" (norte), 2°14'33.0" (leste), sendo dos testes realizados entre os meses de abril e novembro de 2013 (detalhes da localização descritos no item 2.2.6).

O suporte onde as placas foram fixadas foi amarrado com uma corda náutica e imerso por aproximadamente 60 cm de profundidade de acordo com instruções prévias.<sup>113,129</sup> As amostras foram inspecionadas todos os meses para a verificação do grau de incrustação marinha e distâncias menores do que 1,3 cm das bordas foram desconsideradas.<sup>129</sup> A porcentagem de 100% significa que a superfície da amostra está totalmente coberta por incrustação marinha e 0% significa ausência de incrustação.<sup>130</sup>

### 4.3. Resultados e discussão

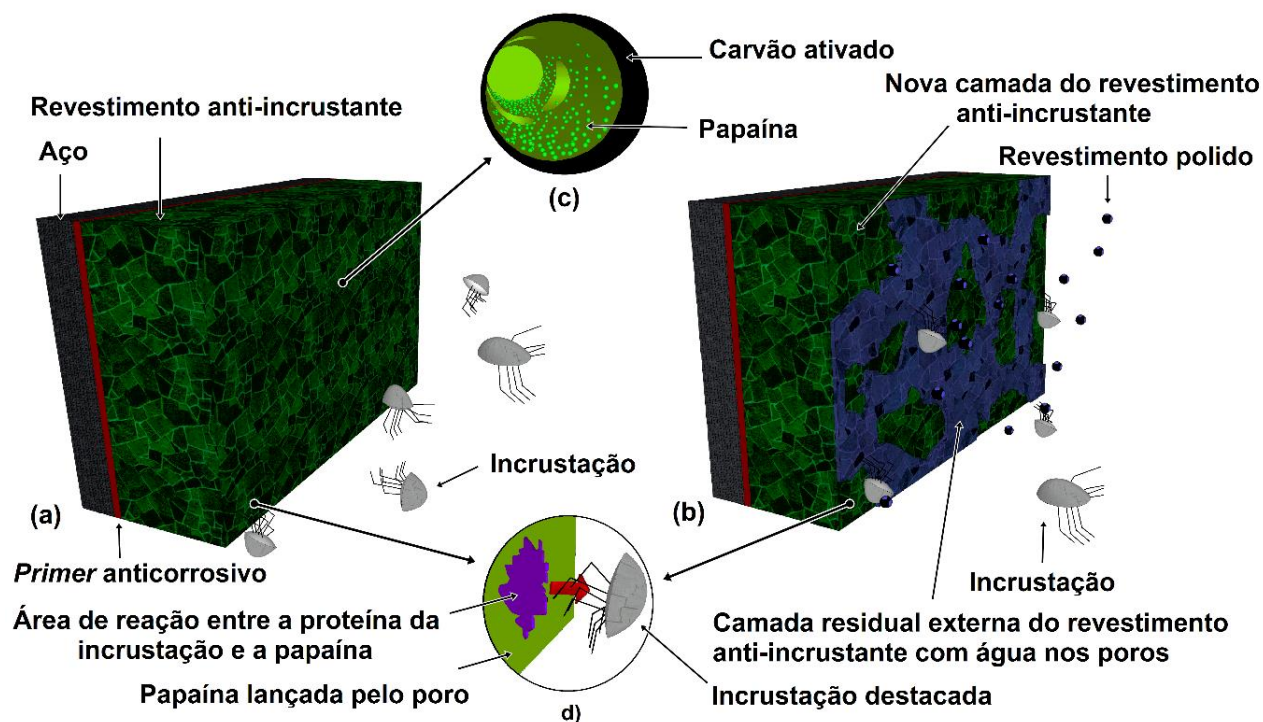
#### 4.3.1. Mecanismo de ação do revestimento anti-incrustante

O mecanismo de ação proposto para o revestimento anti-incrustante à base de papaína (*PAP*) é descrito na Figura 4.2. Neste trabalho, assumimos que a papaína pode reagir com as proteínas presentes nos adesivos das incrustações e, assim, evitar suas adesões nos substratos. A Figura 4.2 mostra um esquema hipotético de evolução temporal do revestimento *PAP* em duas fases.

A primeira fase (Figura 4.2a) representa o tempo inicial de imersão no ambiente marinho quando os organismos incrustantes se aproximam do revestimento encontrando uma superfície rica em papaína. A segunda etapa, que é representado na Figura 4.2b, corresponde ao lançamento da primeira camada de *PAP* para o ambiente marinho e o surgimento de uma nova camada *PAP* rica em papaína. A utilização do breu como matriz na formulação do *PAP* torna o revestimento solúvel no ambiente marinho, devido a formação de resinatos solúveis com alguns íons metálicos presentes na água (K e Na).

A Figura 4.2c representa a carvão ativado com papaína adsorvida no interior dos seus poros, enquanto a Figura 4.2d ilustra o mecanismo de incrustação destacado da superfície devido a reação da papaína e o adesivo da incrustação. Assim, as Figuras 4.2a e 4.2d indicam que a água penetra no interior dos poros do carvão ativado, liberando a protease papaína que, por sua vez, reage com as proteínas

(adesivo) presentes na incrustação.



**Figura 4.2:** Mecanismo hipotético esquemático para a ação em ambiente marinho do revestimento anti-incrustante à base de papaína. (a) tempo de imersão inicial; (b) representação da ação do revestimento solúvel; (c) carvão ativado com papaína adsorvido dentro de seus poros; (d) mecanismo de incrustação destacado da superfície da amostra através da reação entre a papaína e o adesivo das incrustações.

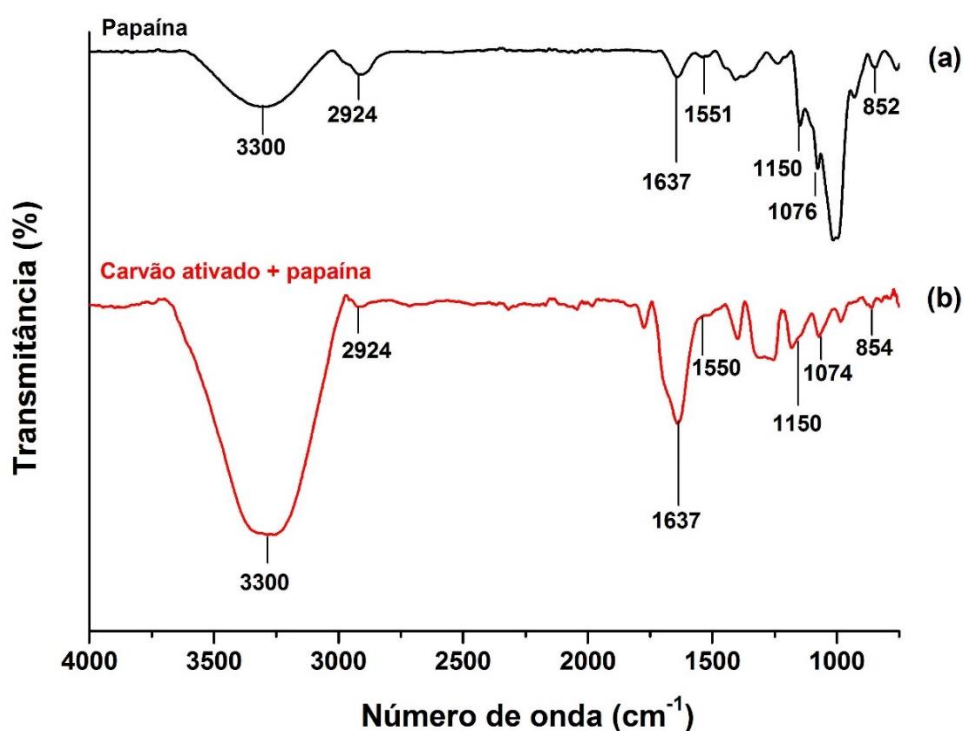
### 4.3.2. Caracterização dos pigmentos e da superfície

#### 4.3.2.1. Análises de FTIR e ângulo de contato

A possível adsorção da papaína no interior do carvão ativado foi verificada por FTIR. A Figura 4.3 mostra os espectros da papaína e do carvão ativado após o processo de adsorção. O espectro da papaína (Figura 4.3a) mostra uma banda larga de absorção centrada em  $3300\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde ao estiramento do grupo N–H de uma amida secundária.<sup>205</sup> As bandas em  $1637\text{ cm}^{-1}$  e  $1551\text{ cm}^{-1}$  estão associados ao grupo –CONH das amidas I e II, respectivamente.<sup>206,207</sup> A banda em  $2924\text{ cm}^{-1}$  é associada à deformação assimétrica do grupo –CH<sub>2</sub>, enquanto picos a  $1150\text{ cm}^{-1}$ ,  $1076\text{ cm}^{-1}$  e  $852\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos aos estiramentos dos grupo –CS presentes nas

ligações sulfídicas e dissulfídicas.<sup>205,208</sup>

O espectro de FTIR do carvão ativado, após o processo de adsorção da papaína (Figura 4.3b), é muito semelhante ao de papaína pura (Figura 4.3a), como é evidenciado pela presença das bandas de absorção da amida I e amida II, ligações sulfídicas e dissulfídicas. Esta semelhança é totalmente consistente com os resultados de Silva *et al.*,<sup>226,227</sup> mostrando que a papaína foi adsorvida com sucesso nos poros do carvão ativado.<sup>203,204</sup>



**Figura 4.3:** Espectros de FTIR de (a) pó da papaína e (b) carvão ativado após o processo de adsorção da papaína.

Os espectros do breu, *PAP*<sub>2</sub> antes e após 7 meses de imersão no Mediterrâneo são mostrados na Figura 4.4. O espectro do breu mostra o pico de transmitância característico em 3400 cm<sup>-1</sup> associado à absorção do grupo hidroxila.<sup>209</sup> A banda a 2927 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento assimétrico do -CH<sub>2</sub>, enquanto o pico em 2865 cm<sup>-1</sup> foi atribuído ao estiramento simétrico do grupo -CH<sub>3</sub>.<sup>209</sup> O pico de transmitância em 1692 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento simétrico do grupo carbonila presente nas resinas diterpênicas.<sup>155</sup> As absorções em 1384 cm<sup>-1</sup> e 1447 cm<sup>-1</sup> estão associadas à deformação angular do grupo -CH<sub>3</sub>.<sup>155</sup> O pico em 1180 cm<sup>-1</sup> foi atribuído ao C-C ou -CH dos anéis aromáticos, e as vibrações em 1240 cm<sup>-1</sup> e 965 cm<sup>-1</sup> são associados

aos grupos carboxílicos. Por fim, as absorções em  $890\text{ cm}^{-1}$ ,  $826\text{ cm}^{-1}$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas as vibrações dos grupos aromáticos.<sup>156</sup>

O espectro de  $PAP_2$  antes do teste de imersão (Figura 4.4b) mostra não apenas as vibrações da resina (breu), mas também bandas muito fracas associadas à amida II ( $1552\text{ cm}^{-1}$ ) e aos estiramentos  $-CS$  dos grupos sulfídicos e dissulfídicos ( $1150\text{ cm}^{-1}$ ). Entretanto, estas bandas são quase imperceptíveis devido ao aprisionamento do pigmento (papaína adsorvida em carvão ativado) no interior da matriz (breu). Quando o tempo de imersão aumenta até 7 meses (Figura 4.4c), parte do breu foi solubilizado em água e as bandas relacionadas com os grupos amida e enxofre se tornam mais definidos. De acordo com El-Sayed *et al.*<sup>210</sup> o pico a  $\sim 1023\text{ cm}^{-1}$  (Figuras 4.4b-c) está relacionado com a oxidação de pontes dissulfídicas, o que dá lugar a formação do grupo  $-SSO_3^-$  (sal de Buntë). Este processo de oxidação pode ser originado no processo de preparação da amostra devido a uma exposição prolongada da papaína ao ambiente (a papaína é instável a altas temperaturas).

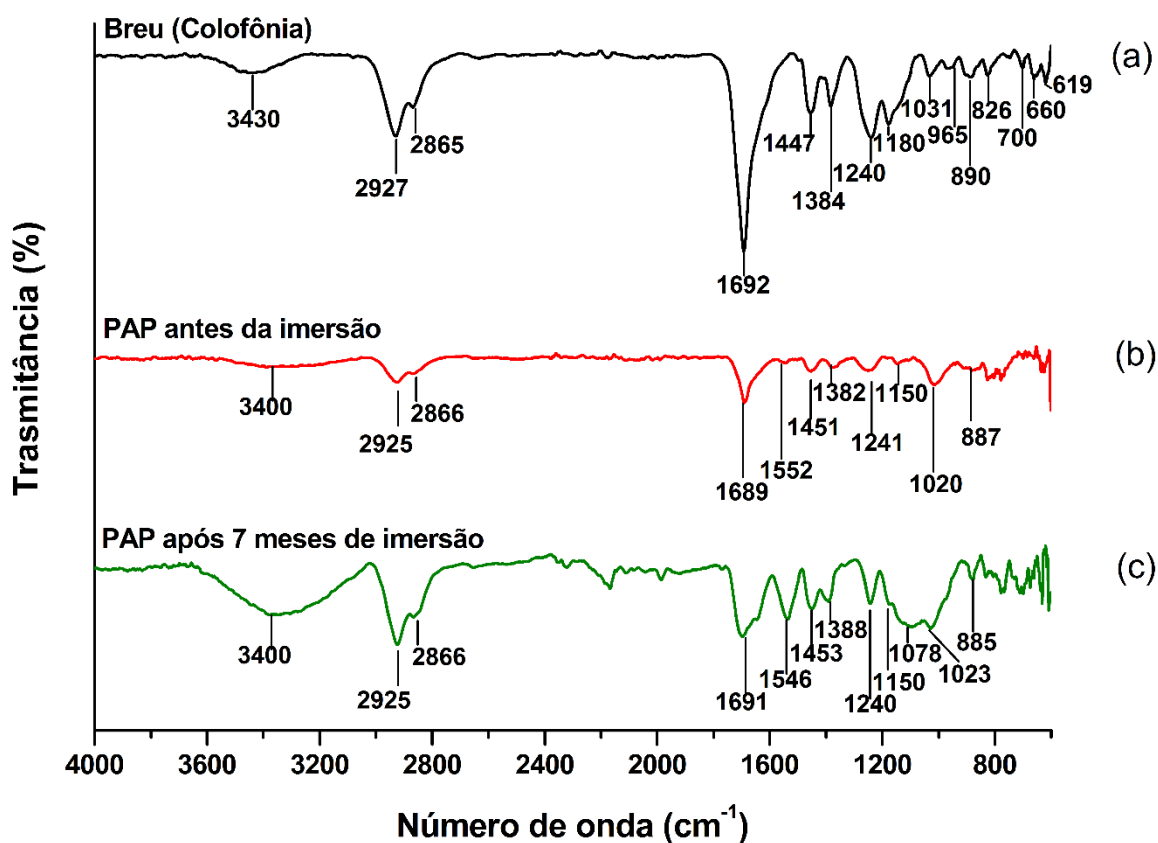


Figura 4.4: Espectros de FTIR do (a) breu, e  $PAP_2$  antes (b) e após (c) 7 meses de imersão.

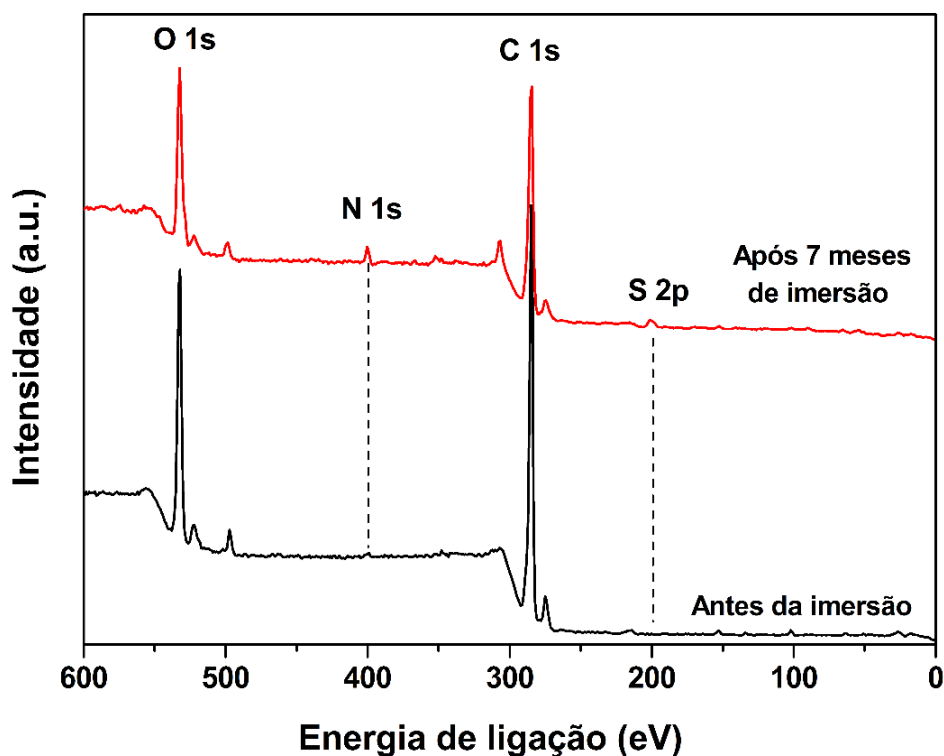
O valor médio encontrado para o ângulo de contato com a água foi de  $73^\circ$  (Figura 4.5). Um ângulo com valor abaixo de  $90^\circ$  apresenta uma excelente molhabilidade da superfície.<sup>27</sup> Desta forma, o ângulo encontrado para a *PAP* é favorável para este revestimento desenvolvido, pois depende da penetração da água para liberação do agente anti-incrustante (papaína).



**Figura 4.5:** Fotografia do ângulo de contato da superfície do revestimento anti-incrustante (*PAP*).

#### 4.3.2.2. Análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

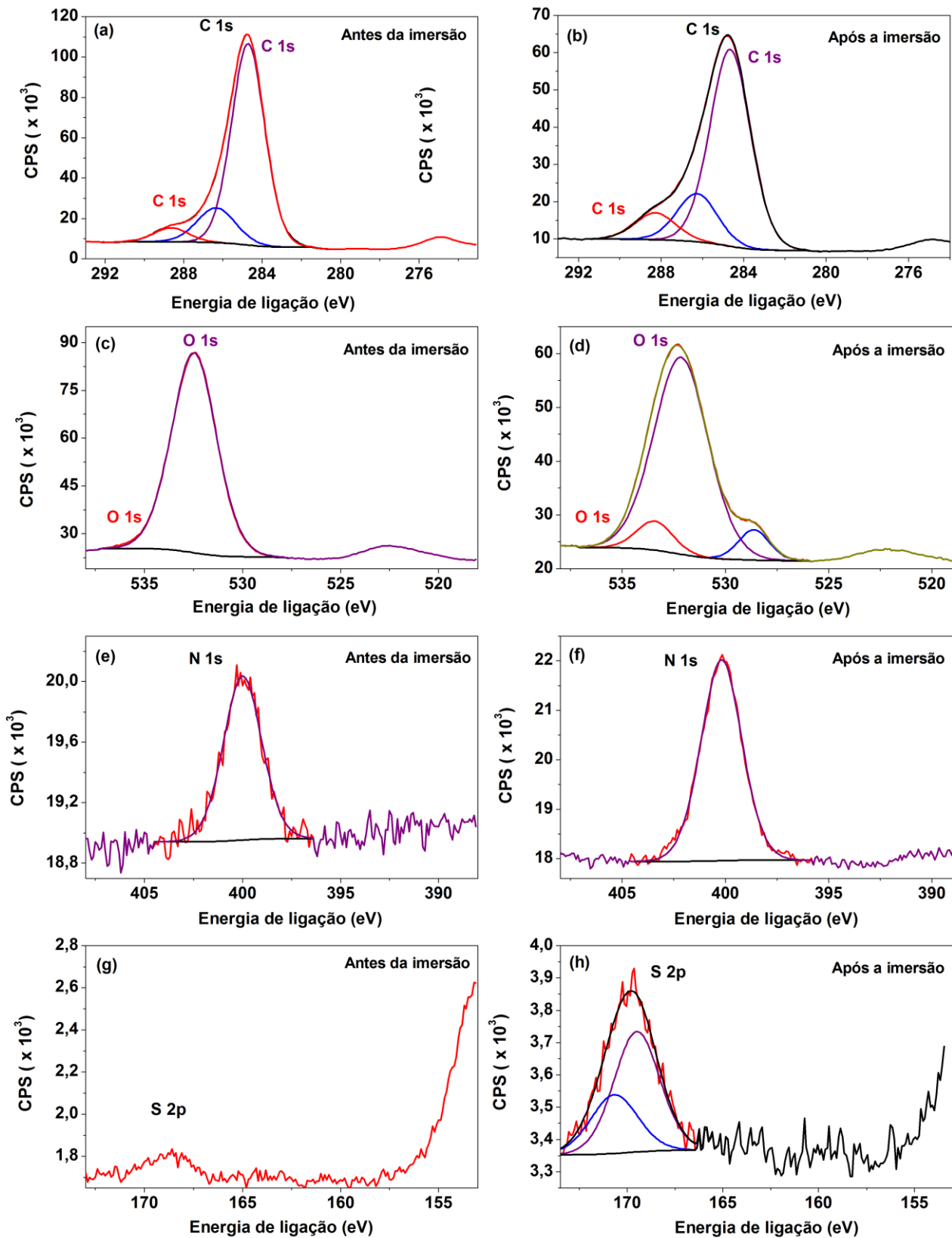
Análises de XPS foram realizadas para monitorar as mudanças químicas na superfície do revestimento *PAP*<sub>2</sub> após o contato com água do mar e para corroborar a liberação de papaína. Como pode ser visto na Figura 4.6, o filme anti-incrustante à base de breu não apresenta contribuição significativa de átomos de nitrogênio e porcentagem zero do elemento enxofre no momento inicial (antes da imersão), o que é consistente com a suposição de que o pigmento solúvel ativo (papaína) está localizado dentro o revestimento. Este resultado foi também foi verificado por FTIR, o que permitiu a detecção de sinais muito fracos para os grupos que contêm nitrogênio e enxofre (Figura 4.4b). Após 7 meses de teste de campo, nitrogênio e enxofre são claramente detectados na camada lixiviada. Estes resultados indicam que a enzima papaína foi liberada gradualmente com o tempo. As porcentagens atômicas encontrada para a amostra antes da imersão foram de composição de C (80,2%), O (19,3%) e N (0,45%); e para as amostras após 7 meses de imersão C (75,5%), O (21,7%), N (2,4%) e S (0,4%).



**Figura 4.6:** Comparação dos espectros de XPS para  $PAP_2$  antes e após 7 meses de imersão no mar mediterrâneo.

Para uma investigação adicional das ligações químicas dos revestimentos anti-incrustantes, espectros de alta resolução de C1s, O1s, N1s e S2p foram determinados (Figura 4.7). Em ambos os casos, o sinal C1s foi deconvoluído em três picos que são correspondentes ao C-C/C-H em 284,6 eV; C=O em 286,3 eV; e C-N em 288,3 eV (Figuras 4.7a-b). A ligação C-N foi atribuída à cadeia das ligações peptídicas da papaína, a qual também aparece no espectro de FTIR (Figura 4.4b-c). A detecção de C-N antes da imersão sugere a presença de uma quantidade muito pequena de papaína na superfície do revestimento  $PAP_2$ . A presença da papaína pode ter sido originada a partir de uma poro exposto do carvão ativado (com papaína adsorvida) ou de uma parte da papaína solubilizada na matriz (breu). É possível observar que este pequeno teor de papaína na superfície não é suficiente para permitir a detecção de ligações dissulfídicas por XPS, visto que embora esta proteína seja relativamente grande (212 resíduos de aminoácidos), há apenas três ligações dissulfídicas.





**Figura 4.7:** Espectros de XPS de alta resolução papa  $PAP_2$  antes e após 7 meses de imersão no Mar Mediterrâneo: (a-b) C1s; (c-d) O1s; (e-f) N1s e (g-h) S2p.

Antes da imersão, o espectro de O1s mostrou um pico em 532,5 eV atribuído à ligação C-O do breu (Figura 4.7c). Após 7 meses de imersão, observa-se um aumento na quantidade de oxigênio absorvido e, portanto, outras contribuições podem ser deconvoluídas (Figura 4.7d). Os três picos obtidos são os seguintes: a 528,6 eV (S-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 532,2 eV (N-C-O) e 533,4 eV (C=O). Assim, as alterações no espectro são evidenciadas pela oxidação das ligações dissulfídicas entre os resíduos de cisteína, durante o decorrer da reação de lixiviação do revestimento ou processo de preparação de amostra. Estes resultados de XPS estão de acordo com as observações de FTIR, confirmando a formação de -S-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> na superfície do revestimento *PAP*<sub>2</sub>.

Os espectros de alta resolução de S2p (Figuras 4.7g-h) corroboram com as observações obtidas para O1s. A solubilidade e a lixiviação das moléculas de papaína de pintura causam a abertura das ligações dissulfídicas. Assim, a papaína reage e a oxidação das pontes dissulfídicas é detectada através da contribuição das ligações S-O em 169,5 e 170,7 eV. Além do mais, não há contribuição de S2p em 164 eV, que corresponde à ligação dissulfídica na cisteína.

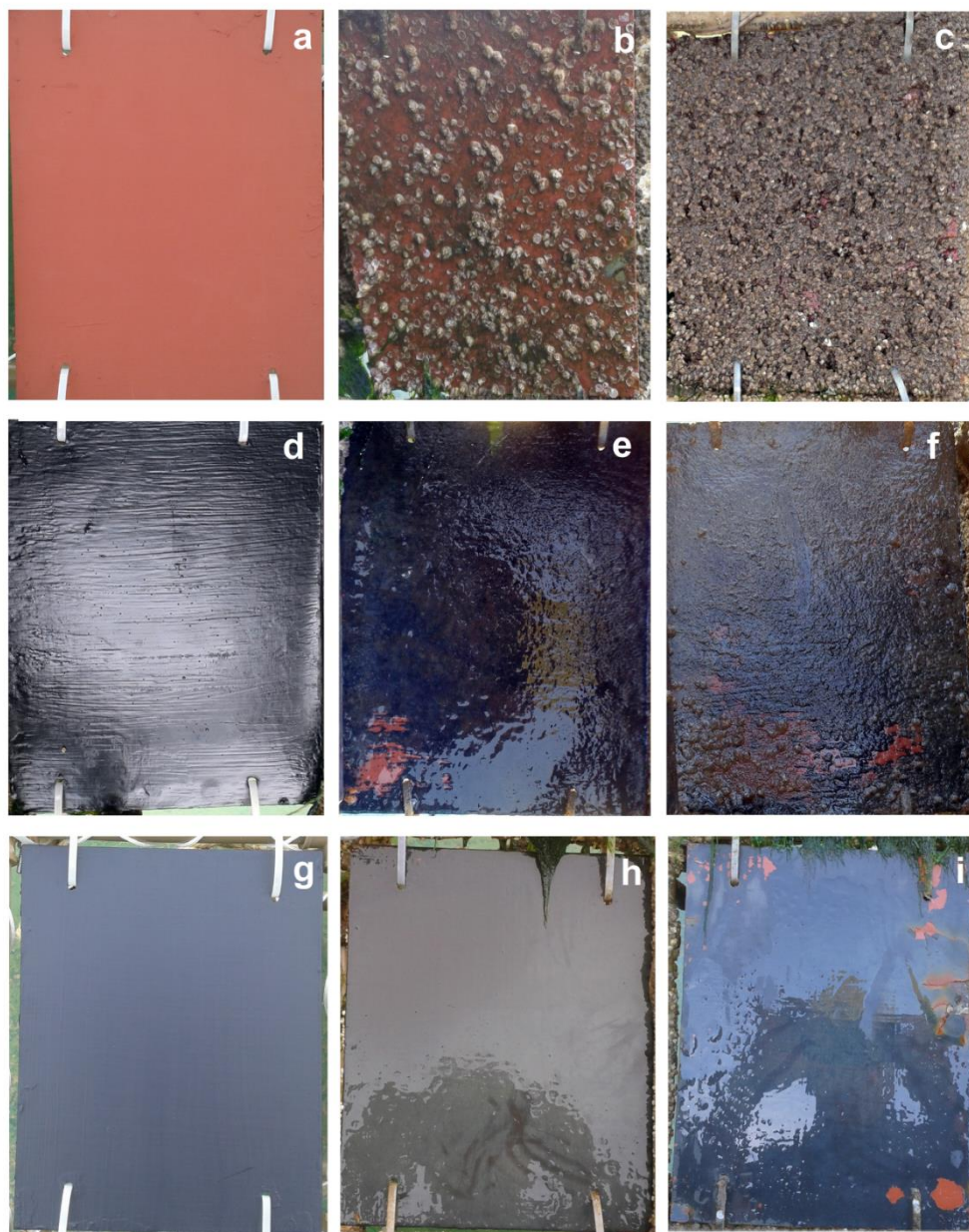
A presença de nitrogênio no revestimento após a dissolução da papaína (Figura 4.7f) foi atribuída a amina secundária (ligações C-N-H em 400 eV). No entanto, N1s também foi detectado em baixa concentração na amostra de controle (antes da imersão) devido à possível presença de uma pequena concentração de papaína solubilizada na matriz (Figura 4.7e). Desta forma, os resultados de XPS suportam que a enzima está presente na superfície do revestimento *PAP*<sub>2</sub> mesmo após 7 meses de imersão. A presença de papaína, mesmo após longos tempos de imersão, sugere que esta enzima é um potencial agente anti-incrustante (ecologicamente correto).

### 4.3.3. Testes de imersão

O comportamento anti-incrustante dos revestimentos *PAP* foi avaliado em dois ambientes marinhos distintos: o Mar Mediterrâneo e um canal aberto no rio Tramandaí. Os detalhes referentes a localização dos testes estão detalhados no capítulo 2 item 2.2.6. Desta forma, as diferentes características do Mar Mediterrâneo e do Rio Tramandaí geram uma abordagem interessante na verificação da eficiência contra incrustação dos revestimentos *PAP* em ambientes marinhos díspares.

#### 4.3.3.1. Canal do Rio Tramandaí

As fotografias do branco,  $PAP_1$  e  $COM_4$  antes e depois da imersão no Rio Tramandaí são mostradas na Figura 4.8.



**Figura 4.8:** Fotografia das amostras antes da imersão (coluna da esquerda), após dois meses de imersão (coluna central) e após quatro meses de imersão no Rio Tramandaí para: branco (a,b,c),  $PAP_1$  (d,e,f) e  $COM_4$  (g,h,i).

Como pode ser visto na Figura 4.8b, após o segundo mês de imersão do branco, a superfície da amostra está quase totalmente coberta por organismos incrustantes, enquanto nenhum sinal de incrustação é encontrado nas superfícies das

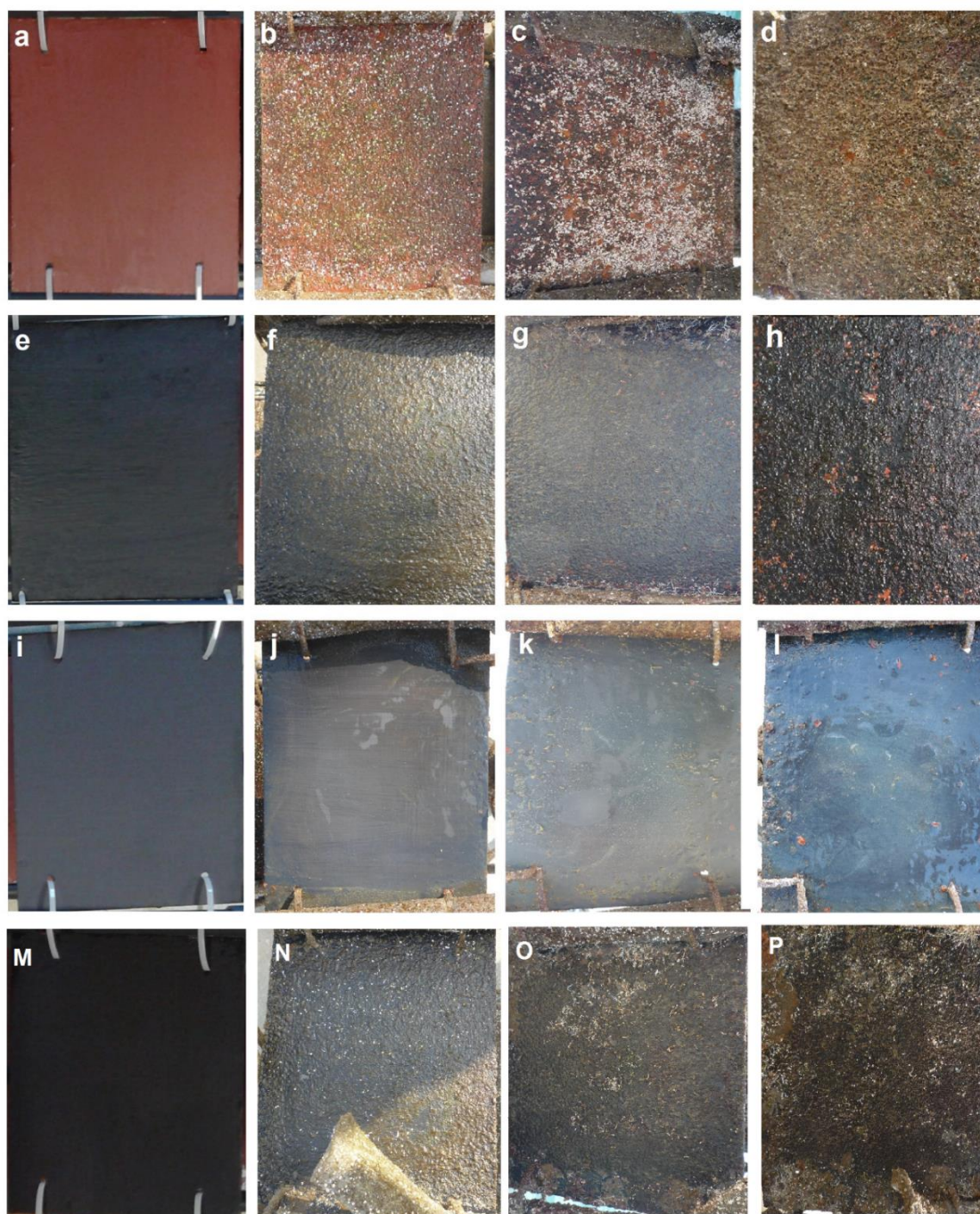
amostras  $PAP_1$  (Figura 4.8e) e  $COM_4$  (Figura 4.8h). A Figura 4.8e mostra uma pequena falha (área com o *primer* exposto) no canto inferior esquerdo do revestimento  $PAP_1$ , a qual pode ter sido ocasionada por um impacto em uma superfície desconhecida. Após 4 meses de imersão, o branco (Figura 4.8c) está completamente coberto pela incrustação (maioria de cracas) enquanto que o  $PAP_1$  (Figura 4.8f) apresenta incrustações apenas na área com o *primer* exposto. Este fato mostra uma clara evidência do potencial anti-incrustante do revestimento  $PAP_1$ . A amostra  $COM_4$  (Figura 4.8i) não tem nenhuma incrustação aderida ao longo da sua superfície após 4 meses de imersão, exceto falhas nas extremidades do revestimento. Os testes de imersão também confirmam uma intensa atividade dos organismos incrustantes no canal do rio Tramandaí. Outro fato importante que deve ser destacado é a presença de uma intensa camada de incrustação na parte posterior de todas as amostras (parte não revestida com tinta anti-incrustante) e no suporte das placas.

#### 4.3.3.2. Mar Mediterrâneo

As propriedades anti-incrustantes dos revestimentos  $PAP_2$  e  $PAP_3$  foram testadas no mar Mediterrâneo. A Figura 4.9 mostra as fotografias das amostras, antes e após os testes de imersão. De acordo com a Figura 4.9b, o branco mostra vários pontos brancos (incrustação) após dois meses de imersão no mar. Em contraste, nenhum sinal de incrustação severa é detectado nos painéis revestidos com  $PAP_2$  (Figura 4.9f),  $PAP_3$  (Figura 4.9n) e  $COM_2$  (Figura 4.9j) após o mesmo tempo de imersão. Após 4 meses, a adesão de organismos é ainda maior sobre o branco (Figura 4.9c), enquanto as amostras  $PAP_2$  (Figura 4.9g),  $PAP_3$  (Figura 4.9o) e  $COM_2$  (Figura 4.9k) permanecem sem qualquer sinal de incrustação severa. A superfície do branco (Figura 4.9d) é severamente atacada após 7 meses de imersão no Mediterrâneo. Este fato reflete a intensa atividade da incrustação marinha no porto de Badalona (Mar Mediterrâneo).

A amostra  $COM_2$  (Figura 4.9l) não apresentou sinal de incrustação severa após 7 meses de imersão. Na verdade, apenas algumas falhas no revestimento foram encontradas. Da mesma forma, as amostras  $PAP_2$  (Figura 4.9h) e  $PAP_3$  (Figura 4.9p) não apresentaram incrustação severa sobre a superfície após os 7 meses de imersão, apenas uma leve incrustação (pequenos ramos atribuídos a algumas espécies de

algas e algumas poliquetas na amostra *PAP*<sub>3</sub>) foram detectadas em alguns pontos da superfície. Estas observações corroboram a propriedade anti-incrustante do revestimento *PAP*. Como ocorreu nas amostras imersas no canal do rio Tramandaí, a presença de incrustação na parte de trás de todas as amostras (partes que não foram pintadas com um revestimento anti-incrustante) foram muito intensas.



**Figura 4.9:** Fotografia das amostras antes da imersão (coluna esquerda), após 2 meses de imersão (coluna meia-esquerda), após 4 meses de imersão (coluna meia-direita) e após 7 meses de imersão (coluna direita) no Mar Mediterrâneo: branco (a,b,c,d), *PAP*<sub>2</sub> (e,f,g,h), *COM*<sub>2</sub> (i,j,k,l) e *PAP*<sub>3</sub> (m,n,o,p).

Uma comparação entre as eficiências anti-incrustantes das amostras  $PAP_2$  e  $PAP_3$  mostra que estas amostras apresentam comportamento praticamente similar após 7 meses de imersão. Entretanto, a amostra  $PAP_3$  apresenta melhor aspecto (integridade do filme) após os 7 meses. Este fato é devido à utilização de uma mistura de resina acrílica e breu, o que melhora as propriedades de formação de filme.

#### 4.3.4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e óptica

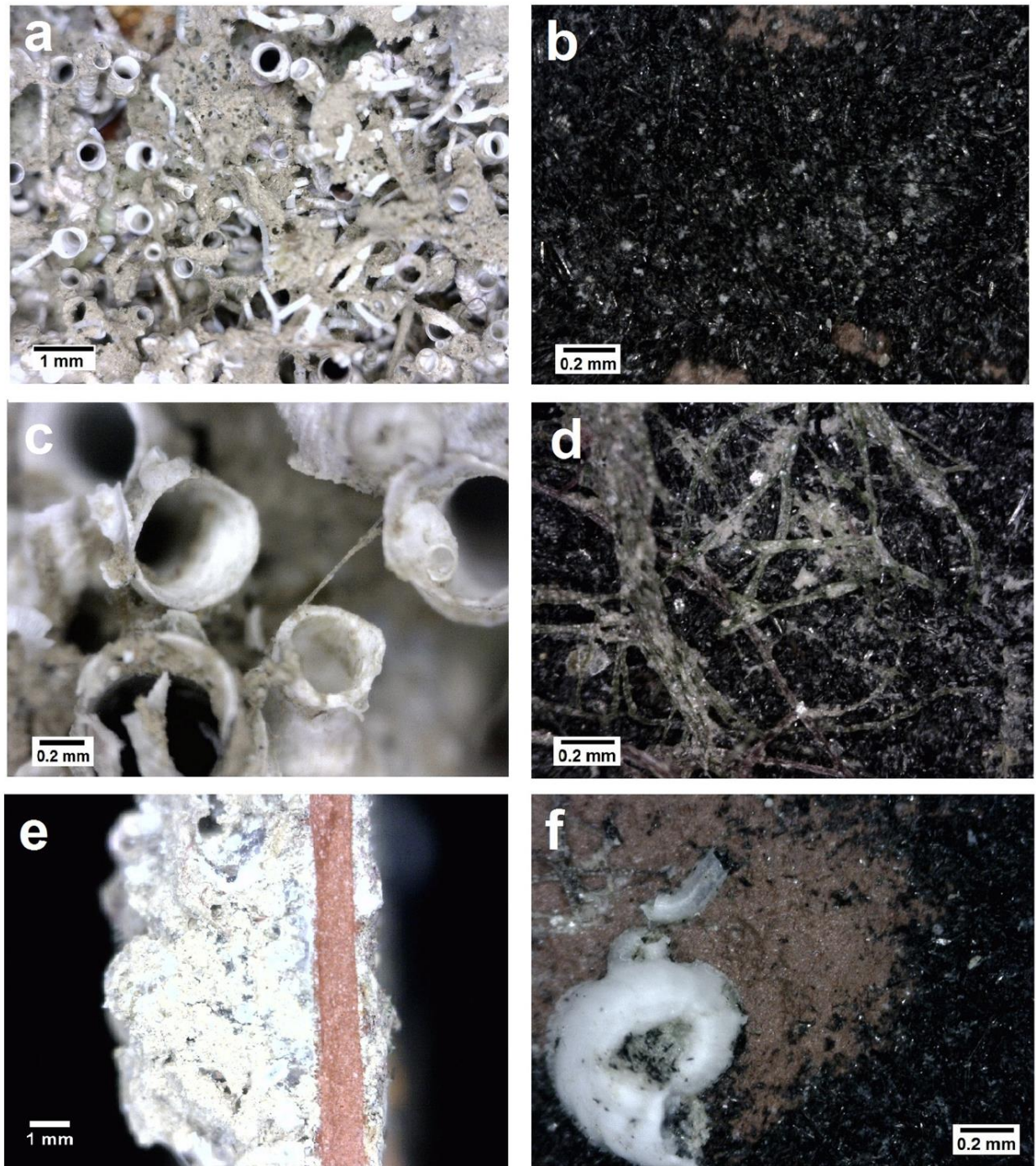
As superfícies das amostras  $PAP_2$  e branco, após 7 meses de imersão no mar Mediterrâneo, foram analisados por MEV e microscopia óptica. As Figuras 4.10a e 4.10c, as quais mostram a superfície do branco após a imersão, mostram claramente a presença de uma severa incrustação na superfície da amostra.

As poliquetas (*tubeworms*) foram detectadas como a principal espécie incrustante aderida no branco (Figuras 4.10a e 4.10c). Cracas e mexilhões também foram encontrados em alguns lugares da amostra, porém em menor quantidade. Como pode ser visto, a espessura da camada de incrustação é muito irregular, podendo atingir valores de aproximadamente 4 mm no branco (Figura 4.10e).

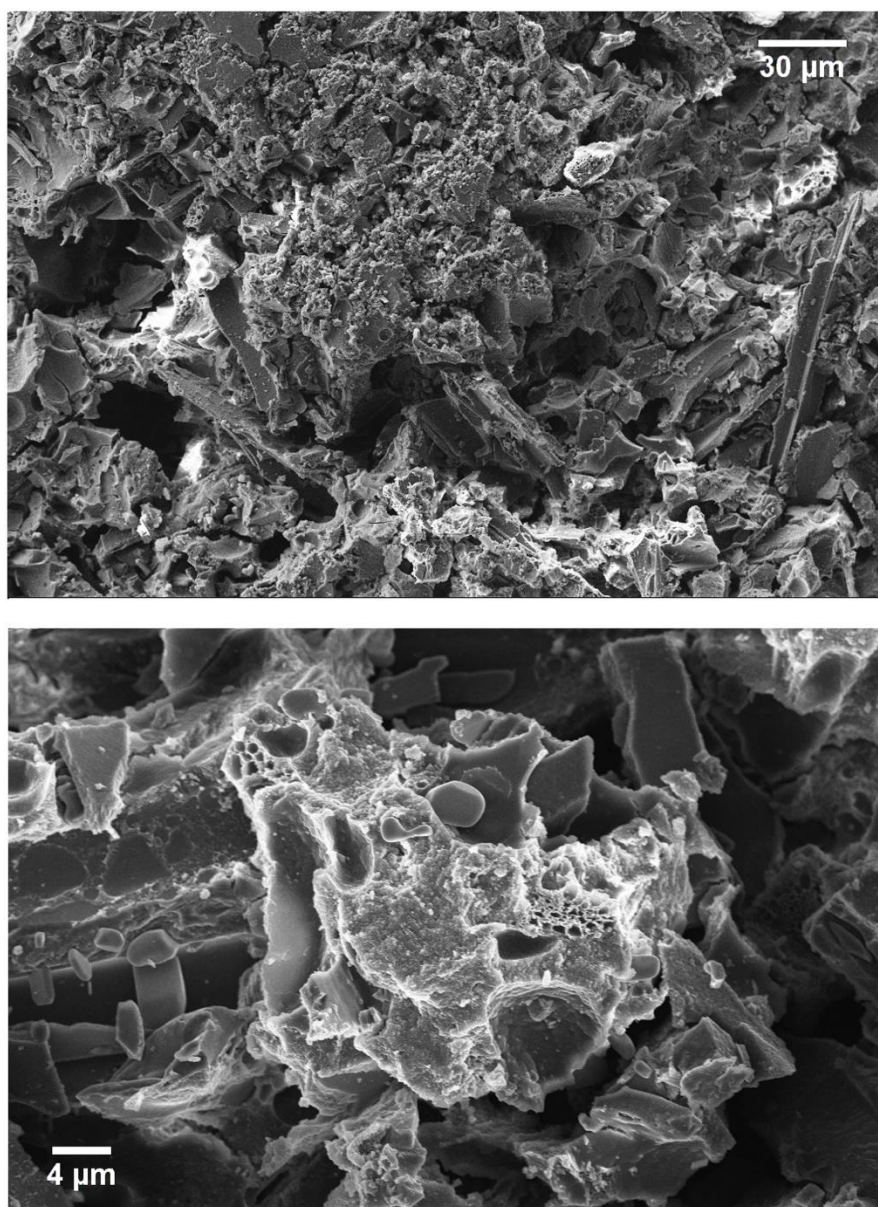
A Figura 4.10b mostra um área do revestimento  $PAP_2$  sem incrustação, enquanto a Figura 4.10d mostra um área coberta por algas. Áreas sem o revestimento  $PAP_2$  são propícias para a adesão da incrustação (Figura 4.10f), como também observado nos testes de imersão realizados no Rio Tramandaí.

A Figura 4.11 mostra as micrografias de MEV do revestimento  $PAP_2$  após 7 meses de imersão no Mar Mediterrâneo. A exposição de carvão ativado na superfície de revestimento  $PAP_2$  sugere que a matriz de colofônia foi solubilizada no meio líquido, facilitando a liberação da papaína na água e desta forma, habilitando a sua atividade anti-incrustante.

Os testes de imersão e as imagens de microscopia indicam que a eficácia anti-incrustante do revestimento à base de papaína é semelhante ao de um revestimento comercial. No entanto, a grande novidade da  $PAP$  é a substituição de metais e outros biocidas tóxicos, os quais estão presentes nos revestimentos comerciais, por um agente anti-incrustante natural e biodegradável (papaína).<sup>183</sup> Desta forma, o impacto ambiental negativo causado por metais e outros biocidas pode ser eliminado pela utilização da papaína como um agente anti-incrustante.



**Figura 4.10:** Micrografias ópticas do branco (a,c,e) e PAP<sub>2</sub> (b,d,f) após 7 meses de imersão no Mar Mediterrâneo.



**Figura 4.11:** Micrografia de MEV da amostra PAP<sub>2</sub> após 7 meses de imersão no Mar Mediterrâneo.

#### **4.4. Comparação de custos na formulação dos revestimentos**

Conforme visto nos capítulos anteriores, o custo de produção do novo revestimento a ser desenvolvido tem extrema importância. Neste capítulo estimou-se um custo de matéria prima em aproximadamente R\$ 30,00 por litro de tinta formulada com papaína adsorvida em carvão ativado. Este valor foi obtido considerando uma compra de pequena quantidade de material (escala de bancada), podendo ser inferiores no caso de uma produção em escala industrial e a compra. Como



comparação, pode-se encontrar revestimentos anti-incrustantes comerciais entre R\$ 120,000 e R\$ 200,00 o litro, sendo os revestimentos mais caros formulados com matriz de silicone e matriz de autopolimento.

Considerando o custo da matéria prima em torno de 30% do valor final de venda, podemos perceber que a formulação deste revestimento é interessante do ponto de vista econômico e tecnológico, pois pode chegar a valores inferiores ao das tintas vendidas no mercado.

#### **4.5. Conclusões do capítulo**

O desempenho do revestimento anti-incrustante formulado com papaína foi testado em dois ambientes marinhos naturais diferentes. O pigmento utilizado como agente anti-incrustante foi a papaína adsorvida no interior do poro do carvão ativado. A análise de XPS evidenciou a liberação da papaína em ambiente marinho e confirmou a presença da papaína no interior dos poros de carvão ativado (também corroborada por FTIR). Testes de imersão, no canal do rio Tramandaí durante 4 meses e no Mar Mediterrâneo durante sete meses, mostraram a excelente ação anti-incrustante do revestimento à base de papaína em ambos os ambientes. Imagens de microscopia óptica mostraram que as poliquetas (*tubeworm*) são os principais organismos incrustantes no local testado no Mar Mediterrâneo, embora também tenham sido identificados cracas e mexilhões. No canal do rio Tramandaí, o principal organismo incrustante encontrado foi a craca.

Em relação aos custos, o revestimento se mostrou muito atrativo, pois pode ser fabricado com matérias primas mais baratas, consequentemente reduzindo o valor final do produto.

## CONCLUSÕES FINAIS

As propriedades anti-incrustantes do tanino de acácia negra, da enzima papaína e do dodecanoato de cobre foram estudadas neste trabalho. Dentro dos objetivos específicos, foram obtidos pigmentos anti-incrustantes a partir destes compostos. Após a síntese dos pigmentos, revestimentos anti-incrustantes foram desenvolvidos e testados em ambiente marinho para avaliar a sua eficiência contra a incrustação.

Em relação a utilização do tanino de acácia como agente anti-incrustante, nota-se que o composto mostrou-se eficiente tanto na forma de tanato de ferro como na forma adsorvida em carvão ativado. As análises de TGA junto com os espectros de FTIR confirmaram a síntese do pigmento denominado tanato de ferro. Testes de imersão mostraram que os revestimentos formulados com o tanato de ferro mostraram-se eficientes em dois ambientes marinhos distintos (Rio Tramandaí e Mar Mediterrâneo) e também em duas matrizes diferentes (epóxi monocomponente e breu) por um tempo de imersão de até 7 meses. O tanino adsorvido em carvão ativado mostrou-se eficiente para os testes de imersão no Mediterrâneo por 7 meses. As análises de  $^{13}\text{C}$  RMN confirmaram as reações de hidrólise do tanino de acácia negra com a formação de um produto solúvel. As imagens de microscopia confirmaram a presença de apenas uma incrustação leve (algas) em alguns pontos da superfície do revestimento formulado com o tanino adsorvido em carvão ativado.

As análises de FTIR, DRX e térmica demonstraram a síntese do dodecanoato de cobre. Embora este pigmento tenha características super-hidrofóbicas, o revestimento formulado não tem esta característica. A eficiência anti-incrustante mais elevada foi encontrada para o revestimento formulado com a resina epóxi quando comparado ao formulado com o breu. Por outro lado, a eficiência anti-incrustante aumentou com o aumento da concentração de dodecanoato de cobre. Após 12 meses de imersão em ambiente marinho natural, as placas pintadas com o revestimento formulado com dodecanoato de cobre e o revestimento comercial apresentaram pequenas quantidades de incrustações, enquanto o branco apresentou incrustações em praticamente toda a sua superfície. Além disso, a tinta desenvolvida com o dodecanoato de cobre mostrou uma drástica redução na liberação de cobre (73,5%) em relação à tinta comercial.

Referente ao pigmento desenvolvido com a papaína, a análise de XPS evidenciou a liberação da papaína em ambiente marinho e confirmou a presença da papaína no interior dos poros de carvão ativado. Testes de imersão, no canal do rio Tramandaí durante 4 meses e no Mar Mediterrâneo durante sete meses, mostraram a excelente ação anti-incrustante do revestimento à base de papaína em ambos os ambientes.

De acordo com as imagens de microscopia óptica e fotografias das placas, as poliquetas (*tubeworm*) são os principais organismos incrustantes no local testado (porto de Badalona) no Mar Mediterrâneo, embora também tenham sido identificados cracas e mexilhões. No canal do rio Tramandaí, o principal organismo incrustante encontrado foi a craca.

Conforme visto nos capítulos anteriores, o tanino de acácia negra bem como, a papaína e o dodecanoato de cobre, mostraram-se eficientes como agentes anti-incrustantes. Uma comparação entre os três compostos mostra que os melhores resultados foram encontrados para a papaína e para o tanino modificado adsorvido em carvão ativado, pois são biodegradáveis, livres de metais e apresentaram apenas a adesão de algumas algas na superfície. Desta forma, a utilização destes compostos naturais em aplicações contra a incrustação marinha pode reduzir muito a poluição e os efeitos deletérios dos biocidas clássicos utilizados em revestimentos comerciais, podendo contribuir para uma redução no impacto ambiental através da utilização de materiais sustentáveis, biodegradáveis e de baixa toxicidade.

## SUGESTÃO PARA PESQUISAS FUTURAS

O Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL), onde foi realizado o desenvolvimento do trabalho, possui grande experiência em revestimentos especiais, inclusive com artigos publicados em periódicos internacionais,<sup>222-227</sup> pedidos de patentes no INPI<sup>228-231</sup> e o interesse de empresas na pesquisa desenvolvida. Como sugestão para pesquisas futuras:

- Testar novos extratos vegetais, de baixa toxicidade e baixo custo, como novos agentes anti-incrustantes;
- Testar novas enzimas, não-poluente e não-letais para os organismos aquáticos, como agentes anti-incrustantes;
- Testar novos adsorventes nas etapas de imobilização das enzimas e formação dos pigmentos anti-incrustantes;
- Testar novas formulações com novas resinas de autopolimento ou solúveis que possuem taxa controlada de lixiviação;
- Testar os revestimentos formulados em ambientes marinhos distintos;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Redfield, A. C.; Hutchins, L. W. In *Marine Fouling and its Prevention*; Redfield, A. C., Ketchum, B. H., Eds.; George Banta Publishing Co.: Menasha, 1952.
- [2] Champ, M. A., *Economic and environmental impacts on ports and harbors from the convention to ban harmful marine anti-fouling systems*, *Marine Pollution Bulletin*, 46 (2003), 8, 935-940.
- [3] Myers, J. H.; Gunthorpe, L.; Allinson, G.; Duda, S., *Effects of antifouling biocides to the germination and growth of the marine macroalga, Hormosira banksii (Turner) Desicaine*, *Marine Pollution Bulletin*, 52 (2006), 9, 1048-1055.
- [4] Almeida, E.; Diamantino, T. C.; de Sousa, O., *Marine paints: The particular case of antifouling paints*, *Prog. Org. Coat.*, 59 (2007), 1, 2-20.
- [5] Yebra, D. M.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K., *Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings*, *Prog. Org. Coat.*, 50 (2004), 2, 75-104.
- [6] Konstantinou, I. K. *Antifouling paint biocides*; Springer, 2006; Vol. 5.
- [7] Song, Y. C.; Woo, J. H.; Park, S. H.; Kim, I. S., *A study on the treatment of antifouling paint waste from shipyard*, *Marine Pollution Bulletin*, 51 (2005), 8–12, 1048-1053.
- [8] Fay, F.; Linossier, I.; Langlois, V.; Haras, D.; Vallee-Rehel, K., *SEM and EDX analysis: Two powerful techniques for the study of antifouling paints*, *Prog. Org. Coat.*, 54 (2005), 3, 216-223.
- [9] Godoi, A. F. L.; Favoreto, R.; Santiago-Silva, M., *Contaminação ambiental por compostos organoestânicos*, *Quim. Nova*, 26 (2003), 708-716.
- [10] Fent, K., *Ecotoxicology of organotin compounds*, *CRC Critical Reviews in Toxicology*, 26 (1996), 1, 3-117.
- [11] Hugues, C.; Bressy, C.; Margaillan, A., *Les différentes approches de protection marine antialissure par peinture*, *Ann. Chim. - Sci. Mat.*, 28 (2003), 3, 91-107.
- [12] Wahl, M., *Marine epibiosis. I. Fouling and antifouling: some basic aspects*, *Marine Ecology Progress Series*, 58 (1989), 175-189.
- [13] Callow, J. A.; Callow, M. E., *Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings*, *Nature communications*, 2 (2011), 244.
- [14] Callow, M. E.; Callow, J. A., *Marine biofouling: a sticky problem*, *Biologist*, 49 (2002), 1,

1-5.

[15] Flemming, H.-C.; Murthy, P. S.; Venkatesan, R.; Cooksey, K. *Marine and industrial biofouling*; Springer, 2009.

[16] Arai, T.; Harino, H.; Ohji, M.; Langston, W. J. *Ecotoxicology of antifouling biocides*; Springer, 2009; Vol. 14.

[17] Schultz, M. P.; Bendick, J. A.; Holm, E. R.; Hertel, W. M., *Economic impact of biofouling on a naval surface ship*, *Biofouling*, 27 (2010), 1, 87-98.

[18] Chambers, L. D.; Stokes, K. R.; Walsh, F. C.; Wood, R. J., *Modern approaches to marine antifouling coatings*, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006), 6, 3642-3652.

[19] Dobretsov, S.; Dahms, H.-U.; Qian, P.-Y., *Inhibition of biofouling by marine microorganisms and their metabolites*, *Biofouling*, 22 (2006), 1, 43-54.

[20] Huggett, M. J.; Williamson, J. E.; de Nys, R.; Kjelleberg, S.; Steinberg, P. D., *Larval settlement of the common Australian sea urchin *Heliocidaris erythrogramma* in response to bacteria from the surface of coralline algae*, *Oecologia*, 149 (2006), 4, 604-619.

[21] Wiegemann, M., *Adhesion in blue mussels (*Mytilus edulis*) and barnacles (genus *Balanus*): Mechanisms and technical applications*, *Aquatic Sciences*, 67 (2005), 2, 166-176.

[22] Feldtman, H.; McPhee, J., *The spreading and adhesion of polymers on wool*, *Textile Research Journal*, 34 (1964), 7, 634-642.

[23] Fletcher, R.; Baier, R., *Influence of surface energy on the development of the green alga *Enteromorpha**, *Marine biology letters*, (1984).

[24] Young, G.; Yule, A.; Walker, G., *Adhesion in the sea anemones *Actinia equina* L. and *Metridium senile* (L.)*, *Biofouling*, 1 (1988), 2, 137-146.

[25] Mihm, J. W.; Banta, W. C.; Loeb, G. I., *Effects of adsorbed organic and primary fouling films on bryozoan settlement*, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 54 (1981), 2, 167-179.

[26] Brewer, R. H., *The influence of the orientation, roughness, and wettability of solid surfaces on the behavior and attachment of planulae of *Cyanea* (Cnidaria: Scyphozoa)*, *The Biological Bulletin*, 166 (1984), 1, 11-21.

[27] Yuan, Y.; Lee, T. R. In *Surface Science Techniques*; Bracco, G., Holst, B., Eds.; Springer Berlin Heidelberg, 2013; Vol. 51; pp 3-34.

[28] Fowkes, F. M., *Attractive forces at interfaces*, *Industrial & Engineering Chemistry*, 56

(1964), 12, 40-52.

[29] Xue, C.-H.; Jia, S.-T.; Zhang, J.; Ma, J.-Z., *Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview*, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 11 (2010), 3, 033002-1.

[30] Ichimura, K.; Oh, S.-K.; Nakagawa, M., *Light-driven motion of liquids on a photoresponsive surface*, *Science*, 288 (2000), 5471, 1624-1626.

[31] Zhong, Z.; Wang, D.; Cui, Y.; Bockrath, M. W.; Lieber, C. M., *Nanowire crossbar arrays as address decoders for integrated nanosystems*, *Science*, 302 (2003), 5649, 1377-1379.

[32] Luo, Z.; Zhang, Z.; Hu, L.; Liu, W.; Guo, Z.; Zhang, H.; Wang, W., *Stable bionic superhydrophobic coating surface fabricated by a conventional curing process*, *Adv. Mater.*, 20 (2008), 5, 970-974.

[33] Wang, S.; Feng, L.; Jiang, L., *One-Step Solution-Immersion Process for the Fabrication of Stable Bionic Superhydrophobic Surfaces*, *Adv. Mater.*, 18 (2006), 6, 767-770.

[34] Young, T., *An Essay on the Cohesion of Fluids*, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95 (1805), 65-87.

[35] Qin, X.; Waite, J. H., *Exotic collagen gradients in the byssus of the mussel *Mytilus edulis**, *J. Exp. Biol.*, 198 (1995), 3, 633-644.

[36] Coyne, K. J.; Waite, J. H., *In search of molecular dovetails in mussel byssus: from the threads to the stem*, *J. Exp. Biol.*, 203 (2000), 9, 1425-1431.

[37] Rzepecki, L. M.; Hansen, K. M.; Waite, J. H., *Characterization of a cystine-rich polyphenolic protein family from the blue mussel *Mytilus edulis* L*, *The Biological Bulletin*, 183 (1992), 1, 123-137.

[38] Benedict, C. V.; Waite, J. H., *Composition and ultrastructure of the byssus of *Mytilus edulis**, *Journal of morphology*, 189 (1986), 3, 261-270.

[39] Waite, J. H.; Qin, X., *Polyphosphoprotein from the adhesive pads of *Mytilus edulis**, *Biochemistry*, 40 (2001), 9, 2887-2893.

[40] Florioli, R. Y.; von Langen, J.; Waite, J. H., *Marine surfaces and the expression of specific byssal adhesive protein variants in *Mytilus**, *Mar. Biotechnol.*, 2 (2000), 4, 352-363.

[41] Waite, J. H.; Tanzer, M. L., *Polyphenolic substance of *Mytilus edulis*: novel adhesive containing L-dopa and hydroxyproline*, *Science*, 212 (1981), 4498, 1038-1040.

[42] Hentschel, B. T.; Emlet, R. B., *Metamorphosis of barnacle nauplii: effects of food variability*

- and a comparison with amphibian models*, Ecology, 81 (2000), 12, 3495-3508.
- [43] Abbott, A., *Bioadhesives: potential for exploitation*, Sci. Prog., 74 (1990), 131-46.
- [44] Walker, G. In *Microscopic Anatomy of Invertebrates: Crustacea*; Harrison, F. W., Humes, A. G., Eds.; John Wiley: New York, Chichester, 1999; Vol. 9; pp 249-311.
- [45] Chiovitti, A.; Dugdale, T. M.; Wetherbee, R. In *Biological adhesives*; Springer, 2006; pp 79-103.
- [46] Round, F.; Crawford, R.; Mann, D.; Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- [47] Callow, M. In *Biodeterioration Abstr*, 1996; Vol. 10; pp 411-421.
- [48] Hoagland, K. D.; Rosowski, J. R.; Gretz, M. R.; Roemer, S. C., *Diatom extracellular polymeric substances: function, fine structure, chemistry, and physiology*, Journal of Phycology, 29 (1993), 5, 537-566.
- [49] Wustman, B. A.; Gretz, M. R.; Hoagland, K. D., *Extracellular matrix assembly in diatoms (Bacillariophyceae)(I. A model of adhesives based on chemical characterization and localization of polysaccharides from the marine diatom Achnanthes longipes and other diatoms)*, Plant Physiology, 113 (1997), 4, 1059-1069.
- [50] Bellinger, B.; Abdullahi, A.; Gretz, M.; Underwood, G., *Biofilm polymers: relationship between carbohydrate biopolymers from estuarine mudflats and unialgal cultures of benthic diatoms*, Aquatic Microbial Ecology, 38 (2005), 2, 169-180.
- [51] Chiovitti, A.; Bacic, A.; Burke, J.; Wetherbee, R., *Heterogeneous xylose-rich glycans are associated with extracellular glycoproteins from the biofouling diatom Craspedostauros australis (Bacillariophyceae)*, European Journal of Phycology, 38 (2003), 4, 351-360.
- [52] Chiovitti, A.; Higgins, M. J.; Harper, R. E.; Wetherbee, R.; Bacic, A., *THE COMPLEX POLYSACCHARIDES OF THE RAPID DIATOM PINNULARIA VIRIDIS (BACILLARIOPHYCEAE) 1*, Journal of Phycology, 39 (2003), 3, 543-554.
- [53] Khandeparker, R. D.; Bhosle, N. B., *Extracellular polymeric substances of the marine fouling diatom Amphora rostrata Wm. Sm*, Biofouling, 17 (2001), 2, 117-127.
- [54] Nedved, B. T.; Hadfield, M. G. In *Marine and industrial biofouling*; Springer, 2009; pp 203-217.
- [55] Zardus, J. D.; Nedved, B. T.; Huang, Y.; Tran, C.; Hadfield, M. G., *Microbial biofilms facilitate adhesion in biofouling invertebrates*, The Biological Bulletin, 214 (2008), 1, 91-98.
- [56] Carpizo-Ituarte, E.; Hadfield, M. G., *Stimulation of metamorphosis in the polychaete*



- Hydroides elegans* Haswell (Serpulidae), *The Biological Bulletin*, 194 (1998), 1, 14-24.
- [57] Stein, J.; Truby, K.; Wood, C. D.; Stein, J.; Gardner, M.; Swain, G.; Kavanagh, C.; Kovach, B.; Schultz, M.; Wiebe, D., *Silicone foul release coatings: effect of the interaction of oil and coating functionalities on the magnitude of macrofouling attachment strengths*, *Biofouling*, 19 (2003), S1, 71-82.
- [58] Pérez, M.; Blustein, G.; García, M.; del Amo, B.; Stupak, M., *Cupric tannate: A low copper content antifouling pigment*, *Prog. Org. Coat.*, 55 (2006), 4, 311-315.
- [59] Almeida, E.; Diamantino, T.; Sousa, O. d., *Breve História das Tintas Antivegetativas*, *Corrosão e Protecção de Materiais*, 26 (2007), 6-12.
- [60] Silverman, G. S.; Abrams, M. B., *Coating compositions*, U.S. Patent 6992120 B2 (2006).
- [61] Camail, M.; Humbert, M.; Margailan, A.; Riondel, A.; Vernet, J. L., *New acrylic titanium polymers: 1. Synthesis and characterisation of new titanium trialkoxide methacrylate monomers prepared via the esterification of methacrylic acid by titanium tetraalkoxides*, *Polymer*, 39 (1998), 25, 6525-6531.
- [62] Takahashi, K. In *Ecotoxicology of Antifouling Biocides*; Arai, T., Harino, H., Ohji, M., Langston, W., Eds.; Springer Japan, 2009; pp 3-22.
- [63] de Carvalho, M. S., *Estrutura química dos ácidos: abiético (I), levopimárico (II), deidroabiético (III) e neoabiético (IV)*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, (2007).
- [64] Alzieu, C., *Environmental impact of TBT: the French experience*, *Sci. Total Environ.*, 258 (2000), 1-2, 99-102.
- [65] [https://www.ccaimo.mar.mil.br/sites/default/files/AFS\\_2001.pdf](https://www.ccaimo.mar.mil.br/sites/default/files/AFS_2001.pdf) acessado em 25 de Março de 2014., (2012).
- [66] [http://www.camara.gov.br/proposicoesWeb/fichadetramitacao?idProposicao=449\\_052](http://www.camara.gov.br/proposicoesWeb/fichadetramitacao?idProposicao=449_052) acessado em 25 de Março de 2014.
- [67] Voulvoulis, N.; Scrimshaw, M. D.; Lester, J. N., *Comparative environmental assessment of biocides used in antifouling paints*, *Chemosphere*, 47 (2002), 7, 789-795.
- [68] Singh, N.; Turner, A., *Leaching of copper and zinc from spent antifouling paint particles*, *Environ. Pollut.*, 157 (2009), 2, 371-376.
- [69] Voulvoulis, N.; Scrimshaw, M.; Lester, J., *Alternative antifouling biocides*, *Appl. Organomet. Chem.*, 13 (1999), 3, 135-143.

- [70] Castro, Í. B.; Westphal, E.; Fillmann, G., *Tintas anti-incrustantes de terceira geração: novos biocidas no ambiente aquático*, Quim. Nova, 34 (2011), 6, 1021-1031.
- [71] Hall Jr, L. W.; Giddings, J. M.; Solomon, K. R.; Balcomb, R., *An ecological risk assessment for the use of Irgarol 1051 as an algaecide for antifoulant paints*, Crit. Rev. Toxicol., 29 (1999), 4, 367-437.
- [72] Devilla, R. A.; Brown, M. T.; Donkin, M.; Readman, J. W., *The effects of a PSII inhibitor on phytoplankton community structure as assessed by HPLC pigment analyses, microscopy and flow cytometry*, Aquat. Toxicol., 71 (2005), 1, 25-38.
- [73] Chesworth, J.; Donkin, M.; Brown, M., *The interactive effects of the antifouling herbicides Irgarol 1051 and Diuron on the seagrass *Zostera marina* (L.)*, Aquat. Toxicol., 66 (2004), 3, 293-305.
- [74] Shade, W. D.; Hurt, S. S.; Jacobson, A. H.; Reinert, K. H., *Ecological risk assessment of a novel marine antifoulant*, Environmental toxicology and risk assessment, 2 (1993), 381-408.
- [75] Van Leeuwen, C.; Helder, T.; Seinen, W., *Aquatic toxicological aspects of dithiocarbamates and related compounds. IV. Teratogenicity and histopathology in rainbow trout (*Salmo gairdneri*)*, Aquat. Toxicol., 9 (1986), 2, 147-159.
- [76] Van Leeuwen, C.; Espeldoorn, A.; Mol, F., *Aquatic toxicological aspects of dithiocarbamates and related compounds. III. Embryolarval studies with rainbow trout (*Salmo gairdneri*)*, Aquat. Toxicol., 9 (1986), 2, 129-145.
- [77] Etoh, H.; Kondoh, T.; Noda, R.; Singh, I. P.; Sekiwa, Y.; Morimitsu, K.; Kubota, K., *Shogaols from *Zingiber officinale* as promising antifouling agents*, Biosci., Biotechnol., Biochem., 66 (2002), 8, 1748-1763.
- [78] Etoh, H.; Kondoh, T.; Yoshioka, N.; Sugiyama, K.; Ishikawa, H.; Tanaka, H., *9-Oxo-neoprocucumenol from *Curcuma aromatica* (Zingiberaceae) as an attachment inhibitor against the blue mussel, *Mytilus edulis galloprovincialis**, Bioscience, biotechnology, and biochemistry, 67 (2003), 4, 911-913.
- [79] Watts, J. L., *Anti-fouling coating composition containing capsaicin*, Patente Norte Americana US5397385 A (1995).
- [80] Tadros, A., *Application of natural materials in marine paint formulations*, Pigment & resin technology, 34 (2005), 6, 340-346.
- [81] Roper, K. E.; Beamish, H.; Garson, M. J.; Skilleter, G. A.; Degnan, B. M., *Convergent Antifouling Activities of Structurally Distinct Bioactive Compounds Synthesized Within Two*

- Sympatric Haliclona Demosponges*, Mar. Biotechnol., 11 (2009), 2, 188-198.
- [82] Tsoukatou, M.; Maréchal, J. P.; Hellio, C.; Novaković, I.; Tufegdžic, S.; Sladić, D.; Gašić, M. J.; Clare, A. S.; Vagias, C.; Roussis, V., *Evaluation of the activity of the sponge metabolites avarol and avarone and their synthetic derivatives against fouling micro-and macroorganisms*, Molecules, 12 (2007), 5, 1022-1034.
- [83] Viano, Y.; Bonhomme, D.; Camps, M.; Briand, J.-F.; Ortalo-Magné, A.; Blache, Y.; Piovetti, L.; Culioli, G., *Diterpenoids from the Mediterranean Brown Alga Dictyota sp. Evaluated as Antifouling Substances against a Marine Bacterial Biofilm*, J. Nat. Prod., 72 (2009), 7, 1299-1304.
- [84] Blom, J. F.; Brütsch, T.; Barbaras, D.; Bethuel, Y.; Locher, H. H.; Hubschwerlen, C.; Gademann, K., *Potent Algicides Based on the Cyanobacterial Alkaloid Nostocarboline*, Org. Lett., 8 (2006), 4, 737-740.
- [85] Kwong, T.; Miao, L.; Li, X.; Qian, P., *Novel Antifouling and Antimicrobial Compound from a Marine-Derived Fungus Ampelomyces sp*, Mar. Biotechnol., 8 (2006), 6, 634-640.
- [86] Qi, S.-H.; Zhang, S.; Qian, P.-Y.; Wang, B.-G., *Antifeedant, antibacterial, and antilarval compounds from the South China Sea seagrass Enhalus acoroides*, Botanica Marina, 51 (2008), 5, 441-447.
- [87] Nogata, Y.; Kitano, Y.; Yoshimura, E.; Shinshima, K.; Sakaguchi, I., *Antifouling Activity of Simple Synthetic Isocyanides Against Larvae of the Barnacle Balanus amphitrite*, Biofouling, 20 (2004), 2, 87-91.
- [88] Braekman, J.-C.; Dalozze, D., *Chemical and biological aspects of sponge secondary metabolites*, Phytochemistry Reviews, 3 (2004), 3, 275-283.
- [89] Fusetani, N., *Antifouling marine natural products*, Natural product reports, 28 (2011), 2, 400-410.
- [90] Li, J.; Liu, X.; Ye, Y.; Zhou, H.; Chen, J., *A simple solution-immersion process for the fabrication of superhydrophobic cupric stearate surface with easy repairable property*, Appl. Surf. Sci., 258 (2011), 5, 1772-1775.
- [91] Zheng, J.; Song, W.; Huang, H.; Chen, H., *Protein adsorption and cell adhesion on polyurethane/Pluronic<sup>®</sup> surface with lotus leaf-like topography*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 77 (2010), 2, 234-239.
- [92] Chen, H.; Song, W.; Zhou, F.; Wu, Z.; Huang, H.; Zhang, J.; Lin, Q.; Yang, B., *The effect of surface microtopography of poly (dimethylsiloxane) on protein adsorption, platelet and cell*

*adhesion*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 71 (2009), 2, 275-281.

[93] dos Santos, A. S. Dissertação de Mestrado, Caracterização Química e Tecnológica de Taninos da Casca das Leguminosas Florestais *Mora paraensis* Ducke e *Stryphnodendron guianense* (Aubl.) Benth, Universidade Federal do Amazonas, 2008.

[94] Rahim, A. A.; Kassim, J., *Recent development of vegetal tannins in corrosion protection of iron and steel*, Recent Patents on Materials Science, 1 (2008), 3, 223-231.

[95] Rahim, A. A.; Rocca, E.; Steinmetz, J.; Kassim, M.; Adnan, R.; Sani Ibrahim, M., *Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium*, Corros. Sci., 49 (2007), 2, 402-417.

[96] Jorge, F.; Brito, P.; Pepino, L.; Portugal, A.; Gil, H.; Costa, R., *Uses for Tree Barks and Tannin Extracts: a Review*, Silva Lusit., 9 (2001), 225-236.

[97] Belgacem, M. N.; Gandini, A. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*; Elsevier, 2011.

[98] Pizzi, A. *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*; First ed.; Marcel Dekker: New York, USA, 1983.

[99] Hillis, W. E. In *Black Wattle and its Utilisation*; first ed.; Brown, A. G., Ko, H. C., Eds.; Rural Industries Research and Development Corporation: Barton, 1997; pp 106-121.

[100] Pizzi, A. *Advanced wood adhesives technology*; CRC Press, 1994.

[101] Hernes, P. J.; Benner, R.; Cowie, G. L.; Goñi, M. A.; Bergamaschi, B. A.; Hedges, J. I., *Tannin diagenesis in mangrove leaves from a tropical estuary: a novel molecular approach*, Geochim. Cosmochim. Acta, 65 (2001), 18, 3109-3122.

[102] Andersen, O. M.; Markham, K. R. *Flavonoids: chemistry, biochemistry and applications*; CRC Press, 2010.

[103] Amarowicz, R., *Tannins: the new natural antioxidants?*, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 109 (2007), 6, 549-551.

[104] Bazes, A.; Silkina, A.; Douzenel, P.; Fay, F.; Kervarec, N.; Morin, D.; Berge, J.-P.; Bourgougnon, N., *Investigation of the antifouling constituents from the brown alga Sargassum muticum (Yendo) Fensholt*, J. Appl. Phycol., 21 (2009), 4, 395-403.

[105] Rocha, F. D.; Pereira, R. C.; Kaplan, M. A. C.; Teixeira, V. L., *Produtos naturais de algas marinhas e seu potencial antioxidante*, Revista Brasileira de Farmacognosia, 17 (2007), 631-639.

- [106] Sieburth, J. M.; Conover, J. T., *Sargassum tannin, an antibiotic which retards fouling*, Nature, 208 (1965), 52-53.
- [107] Lau, S. C. K.; Qian, P. Y., *Inhibitory effect of phenolic compounds and marine bacteria on larval settlement of the barnacle Balanus amphitrite amphitrite darwin*, Biofouling, 16 (2000), 1, 47-58.
- [108] Chet, I.; Asketh, P.; Mitchell, R., *Repulsion of bacteria from marine surfaces*, Applied microbiology, 30 (1975), 6, 1043-1045.
- [109] Bellotti, N.; del Amo, B.; Romagnoli, R., *Tara tannin a natural product with antifouling coating application*, Prog. Org. Coat., 74 (2012), 3, 411-417.
- [110] Bellotti, N.; del Amo, B.; Romagnoli, R., *Caesalpinia spinosa tannin derivatives for antifouling formulations*, Procedia Materials Science, 1 (2012), 259-265.
- [111] Bellotti, N.; del Amo, B.; Romagnoli, R., *Quaternary Ammonium "Tannate" for Antifouling Coatings*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 51 (2012), 51, 16626-16632.
- [112] Bellotti, N.; Deyá, C.; del Amo, B.; Romagnoli, R., *"Quebracho" tannin derivative and boosters biocides for new antifouling formulations*, Journal of Coatings Technology and Research, 9 (2012), 5, 551-559.
- [113] Bellotti, N.; Deyá, C.; del Amo, B.; Romagnoli, R., *Antifouling Paints with Zinc "Tannate"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49 (2010), 7, 3386-3390.
- [114] Pérez, M.; Garcia, M.; Blustein, G.; Stupak, M., *Tannin and tannate from the quebracho tree: an eco-friendly alternative for controlling marine biofouling*, Biofouling, 23 (2007), 3, 151-159.
- [115] Stupak, M. E.; García, M. T.; Pérez, M. C., *Non-toxic alternative compounds for marine antifouling paints*, International biodeterioration & biodegradation, 52 (2003), 1, 49-52.
- [116] Slabbert, N. In *Plant Polyphenols*; Hemingway, R., Laks, P., Eds.; Springer US, 1992; Vol. 59; pp 421-436.
- [117] Gust, J.; Suwalski, J., *Use of Mössbauer Spectroscopy to Study Reaction Products of Polyphenols and Iron Compounds*, Corrosion, 50 (1994), 5, 355-365.
- [118] Kuznetsov, Y. I., *Corrosion inhibitors in conversion coatings. II*, Prot. Met., 36 (2000), 2, 128-134.
- [119] Yahya, S.; Shah, A. M.; Rahim, A. A.; Aziz, N. H. A.; Roslan, R., *Phase transformation of rust in the presence of various tannins*, Journal of Physical Science, 19 (2008), 1, 31-41.

- [120] Swain, T.; Hillis, W., *The phenolic constituents of Prunus domestica. I.—The quantitative analysis of phenolic constituents*, J. Sci. Food Agric., 10 (1959), 1, 63-68.
- [121] ASTM D6442 - 06: *Standard Test Method for Determination of Copper Release Rate From Antifouling Coatings in Substitute Ocean Water*, (2006).
- [122] ASTM 1141-98: *Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*, (2013).
- [123] Gitlitz, M. H.; Leiner, H. H., *Erodible Ship-Bottom Paints for Control of Marine Poulung. Patente Norte Americana US4,593,055*, 1986.
- [124] Kiil, S.; Weinell, C. E.; Pedersen, M. S.; Dam-Johansen, K., *Mathematical Modelling of a Self-Polishing Antifouling Paint Exposed to Seawater: A Parameter Study*, Chem. Eng. Res. Des., 80 (2002), 1, 45-52.
- [125] Kapusta, S.; Würdig, N.; Bemvenuti, C.; Ozorio, C., *Meiofauna structure in Tramandaí-Armazém estuary (South of Brazil)*, Acta Limnol. Bras, 17 (2005), 4, 349-359.
- [126] Anil, C., A.; Chiba, K.; Okamoto; Kurokura; H., *Influence of temperature and salinity on larval development of Balanus amphitrite: implications in fouling ecology*, Marine Ecology Progress Series, 118 (1995), 159-166.
- [127] Chiu, J. M. Y.; Thiyagarajan, V.; Tsoi, M. M. Y.; Qian, P. Y., *Qualitative and quantitative changes in marine biofilms as a function of temperature and salinity in summer and winter*, Biofilms, 2 (2005), 183-195.
- [128] Coll, M.; Piroddi, C.; Steenbeek, J.; Kaschner, K.; Lasram, F. B. R.; Aguzzi, J.; Ballesteros, E.; Bianchi, C. N.; Corbera, J.; Dailianis, T., *The biodiversity of the Mediterranean Sea: estimates, patterns, and threats*, PloS one, 5 (2010), 8, e11842.
- [129] ASTM D3623 - 78a: *Standard Test Method for Testing Antifouling Panels in Shallow Submergence*, (2004).
- [130] ASTM D6990-05: *Standard Practice for Evaluating Biofouling Resistance and Physical Performance of Marine Coating Systems*, (2011).
- [131] Yebra, D. M.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K.; Weinell, C., *Reaction rate estimation of controlled-release antifouling paint binders: Rosin-based systems*, Prog. Org. Coat., 53 (2005), 4, 256-275.
- [132] Hussein, M. Z. b.; Ghotbi, M. Y.; Yahaya, A. H.; Abd Rahman, M. Z., *Synthesis and characterization of (zinc-layered-gallate) nanohybrid using structural memory effect*, Mater. Chem. Phys., 113 (2009), 1, 491-496.
- [133] Jensen, J. S.; Egebo, M.; Meyer, A. S., *Identification of spectral regions for the*

*quantification of red wine tannins with Fourier transform mid-infrared spectroscopy*, J. Agric. Food. Chem., 56 (2008), 10, 3493-3499.

[134] Byler, D. M.; Gerasimowicz, W. V.; Susi, H.; Schnitzer, M., *FT-IR spectra of soil constituents: fulvic acid and fulvic acid complex with ferric ions*, Appl. Spectrosc., 41 (1987), 8, 1428-1430.

[135] Soto, R.; Freer, J.; Baeza, J., *Evidence of chemical reactions between di- and polyglycidyl ether resins and tannins isolated from Pinus radiata D. Don bark*, Bioresour. Technol., 96 (2005), 1, 95-101.

[136] Edelman, A.; Lendl, B., *Toward the Optical Tongue: Flow-Through Sensing of Tannin-Protein Interactions Based on FTIR Spectroscopy*, J. Am. Chem. Soc., 124 (2002), 49, 14741-14747.

[137] Cheng, S.-H.; Hsiao, S.-H.; Su, T.-H.; Liou, G.-S., *Novel aromatic poly (amine-imide) s bearing a pendent triphenylamine group: synthesis, thermal, photophysical, electrochemical, and electrochromic characteristics*, Macromolecules, 38 (2005), 2, 307-316.

[138] Baldissera, A. F. Tese de Doutorado, Desenvolvimento de tinta antifouling não-convencional para proteção de embarcações e estruturas metálicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

[139] Andrade, J. M., Dissertação de Mestrado, Desenvolvimento de pigmento não-convencional à base de extratos vegetais para aplicação em tintas antifouling, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

[140] Ucar, M. B.; Ucar, G.; Pizzi, A.; Gonultas, O., *Characterization of Pinus brutia bark tannin by MALDI-TOF MS and <sup>13</sup>C NMR*, Industrial Crops and Products, 49 (2013), 0, 697-704.

[141] Castillo-Muñoz, N.; Gómez-Alonso, S.; García-Romero, E.; Gómez, M. V.; Velders, A. H.; Hermosín-Gutiérrez, I., *Flavonol 3-O-Glycosides Series of Vitis vinifera Cv. Petit Verdot Red Wine Grapes*, J. Agric. Food. Chem., 57 (2008), 1, 209-219.

[142] Chai, W.-M.; Shi, Y.; Feng, H.-L.; Qiu, L.; Zhou, H.-C.; Deng, Z.-W.; Yan, C.-L.; Chen, Q.-X., *NMR, HPLC-ESI-MS, and MALDI-TOF MS Analysis of Condensed Tannins from Delonix regia (Bojer ex Hook.) Raf. and Their Bioactivities*, J. Agric. Food. Chem., 60 (2012), 19, 5013-5022.

[143] Cren-Olivé, C.; Wieruszkeski, J.-M.; Maes, E.; Rolando, C., *Catechin and epicatechin deprotonation followed by <sup>13</sup>C NMR*, Tetrahedron Lett., 43 (2002), 25, 4545-4549.

[144] Czochanska, Z.; Foo, L. Y.; Newman, R. H.; Porter, L. J., *Polymeric proanthocyanidins*.

*Stereochemistry, structural units, and molecular weight*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, (1980), 0, 2278-2286.

[145] Davis, A. L.; Cai, Y.; Davies, A. P.; Lewis, J. R., *<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR Assignments of Some Green Tea Polyphenols*, Magn. Reson. Chem., 34 (1996), 11, 887-890.

[146] Navarrete, P.; Pizzi, A.; Pasch, H.; Rode, K.; Delmotte, L., *MALDI-TOF and <sup>13</sup>C NMR characterization of maritime pine industrial tannin extract*, Industrial Crops and Products, 32 (2010), 2, 105-110.

[147] Schmidt, B. M.; Howell, A. B.; McEniry, B.; Knight, C. T.; Seigler, D.; Erdman, J. W.; Lila, M. A., *Effective Separation of Potent Antiproliferation and Antiadhesion Components from Wild Blueberry (Vaccinium angustifolium Ait.) Fruits*, J. Agric. Food. Chem., 52 (2004), 21, 6433-6442.

[148] Watanabe, M., *Catechins as Antioxidants from Buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench) Groats*, J. Agric. Food. Chem., 46 (1998), 3, 839-845.

[149] Wawer, I.; Wolniak, M.; Paradowska, K., *Solid state NMR study of dietary fiber powders from aronia, bilberry, black currant and apple*, Solid State Nucl. Magn. Reson., 30 (2006), 2, 106-113.

[150] Zhang, L.-L.; Lin, Y.-M.; Zhou, H.-C.; Wei, S.-D.; Chen, J.-H., *Condensed Tannins from Mangrove Species Kandelia candel and Rhizophora mangle and Their Antioxidant Activity*, Molecules, 15 (2010), 1, 420-431.

[151] Zhao, Y.; Yan, N.; Feng, M. W., *Biobased Phenol Formaldehyde Resins Derived from Beetle-Infested Pine Barks—Structure and Composition*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 1 (2012), 1, 91-101.

[152] Porter, L. J.; Hrstich, L. N.; Chan, B. G., *The conversion of procyanidins and prodelphinidins to cyanidin and delphinidin*, Phytochemistry, 25 (1985), 1, 223-230.

[153] Hemingway, R. W.; McGraw, G. W., *Kinetics of Acid-Catalyzed Cleavage of Procyanidins*, J. Wood Chem. Technol., 3 (1983), 4, 421-435.

[154] Kennedy, J. A.; Jones, G. P., *Analysis of Proanthocyanidin Cleavage Products Following Acid-Catalysis in the Presence of Excess Phloroglucinol*, J. Agric. Food. Chem., 49 (2001), 4, 1740-1746.

[155] Azémard, C.; Vieillescazes, C.; Ménager, M., *Effect of photodegradation on the identification of natural varnishes by FT-IR spectroscopy*, Microchem. J., 112 (2014), 137-149.

[156] Font, J.; Salvadó, N.; Butí, S.; Enrich, J., *Fourier transform infrared spectroscopy as a*



*suitable technique in the study of the materials used in waterproofing of archaeological amphorae*, Anal. Chim. Acta, 598 (2007), 1, 119-127.

[157] Callow, M., *Fouling algae from 'in-service' ships*, Botanica Marina, 29 (1986), 4, 351-358.

[158] Desbois, A.; Smith, V., *Antibacterial free fatty acids: activities, mechanisms of action and biotechnological potential*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 85 (2010), 6, 1629-1642.

[159] Bissinger, B. W.; Roe, R. M., *Tick repellents: Past, present, and future*, Pestic. Biochem. Physiol., 96 (2010), 2, 63-79.

[160] Walters, D. R.; Walker, R. L.; Walker, K. C., *Lauric Acid Exhibits Antifungal Activity Against Plant Pathogenic Fungi*, Journal of Phytopathology, 151 (2003), 4, 228-230.

[161] Perez, E.; Martin, D., *Critical micelle concentrations of allelopathic substances produced by Nannochloris oculata which affect a red tide organism, Gymnodinium breve*, Cytobios, 106 (2000), 413, 163-170.

[162] Wu, J.-T.; Chiang, Y.-R.; Huang, W.-Y.; Jane, W.-N., *Cytotoxic effects of free fatty acids on phytoplankton algae and cyanobacteria*, Aquat. Toxicol., 80 (2006), 4, 338-345.

[163] Bergsson, G.; Arnfinnsson, J.; Steingrímsson, Ó.; Thormar, H., *Killing of Gram-positive cocci by fatty acids and monoglycerides* Note, APMIS, 109 (2001), 10, 670-678.

[164] Bergsson, G.; Arnfinnsson, J.; Karlsson, S. M.; Steingrímsson, Ó.; Thormar, H., *In vitro inactivation of Chlamydia trachomatis by fatty acids and monoglycerides*, Antimicrob. Agents Chemother., 42 (1998), 9, 2290-2294.

[165] Stenz, L.; François, P.; Fischer, A.; Huyghe, A.; Tangomo, M.; Hernandez, D.; Cassat, J.; Linder, P.; Schrenzel, J., *Impact of oleic acid (cis-9-octadecenoic acid) on bacterial viability and biofilm production in Staphylococcus aureus*, FEMS Microbiol. Lett., 287 (2008), 2, 149-155.

[166] Chiang, I.-Z.; Huang, W.-Y.; Wu, J.-T., *Allelochemicals of Botryococcus Braunii (Chlorophyceae)*, Journal of Phycology, 40 (2004), 3, 474-480.

[167] Lisboa, F. S. Dissertação de Mestrado, Lauratos de Metais como Catalisadores para Esterificação (M)Etílica do Ácido Láurico: Perspectivas de Aplicação na Produção de Biodiesel, Universidade Federal do Paraná, 2010.

[168] Akanni, M. S.; Okoh, E. K.; Burrows, H. D.; Ellis, H. A., *The thermal behaviour of divalent and higher valent metal soaps: a review*, Thermochim. Acta, 208 (1992), 0, 1-41.

[169] Palacios, E. G.; Juárez-López, G.; Monhemius, A. J., *Infrared spectroscopy of metal carboxylates: II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions*, Hydrometallurgy, 72

(2004), 1–2, 139-148.

[170] Lisboa, F. d. S.; Gardolinski, J. E. F. d.; Cordeiro, C. S.; Wypych, F., *Layered metal laurates as active catalysts in the methyl/ethyl esterification reactions of lauric acid*, J. Braz. Chem. Soc., 23 (2012), 39-45.

[171] Durap, F.; Zahmakıran, M.; Özkar, S., *Water soluble laurate-stabilized ruthenium(0) nanoclusters catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane: High activity and long lifetime*, Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009), 17, 7223-7230.

[172] Chakradhar, R. P. S.; Dinesh Kumar, V.; Shivakumara, C.; Rao, J. L.; Basu, B. J., *Characterisation of microstructure and evaluation of optical and EPR properties of superhydrophobic copper dodecanoate films*, Surf. Interface Anal., 44 (2012), 4, 412-417.

[173] Huang, Y.; Sarkar, D. K.; Chen, X. G., *A one-step process to engineer superhydrophobic copper surfaces*, Mater. Lett., 64 (2010), 24, 2722-2724.

[174] Lakshmi, R. V.; Basu, B. J., *Fabrication of Superhydrophobic Sol-gel Composite Films Using Hydrophobically Modified Colloidal Zinc Hydroxide*, J. Colloid Interf. Sci., 339 (2009), 2, 454-460.

[175] Wang, P.; Qiu, R.; Zhang, D.; Lin, Z.; Hou, B., *Fabricated super-hydrophobic film with potentiostatic electrolysis method on copper for corrosion protection*, Electrochim. Acta, 56 (2010), 1, 517-522.

[176] Wu, W.; Wang, X.; Liu, X.; Zhou, F., *Spray-Coated Fluorine-Free Superhydrophobic Coatings with Easy Repairability and Applicability*, ACS Applied Materials & Interfaces, 1 (2009), 8, 1656-1661.

[177] Yang, J.; Zhang, Z.; Men, X.; Xu, X.; Zhu, X., *A simple approach to fabricate regenerable superhydrophobic coatings*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 367 (2010), 1–3, 60-64.

[178] Jart, A., *The infrared absorption spectra of some monounsaturated and saturated fatty acids and esters*, Acta Chem. Scand., 4 (1960), 1867-1878.

[179] Haynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T. J. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 2012-2013*; CRC Press: Boca Raton, 2012.

[180] Abied, H.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Weber, P.; Giroud-godquin, A. M.; Marchon, J. C., *Investigation of the Structures of the Crystalline and Columnar Phases of Linear Chain Copper(II) Alkanoates*, Liq. Cryst., 2 (1987), 3, 269-279.

[181] Callow, M. E.; Callow, J., *Substratum location and zoospore behaviour in the fouling alga*

*Enteromorpha*, Biofouling, 15 (2000), 1-3, 49-56.

[182] Cooksey, K.; Wigglesworth-Cooksey, B., *Adhesion of bacteria and diatoms to surfaces in the sea: a review*, Aquatic Microbial Ecology, 9 (1995), 1, 87-96.

[183] Dobretsov, S.; Xiong, H.; Xu, Y.; Levin, L.; Qian, P.-Y., *Novel Antifoulants: Inhibition of Larval Attachment by Proteases*, Mar. Biotechnol., 9 (2007), 3, 388-397.

[184] Kamino, K., *Novel barnacle underwater adhesive protein is a charged amino acid-rich protein constituted by a Cys-rich repetitive sequence*, Biochem. J, 356 (2001), 503-507.

[185] Banerjee, I.; Pangule, R. C.; Kane, R. S., *Antifouling Coatings: Recent Developments in the Design of Surfaces That Prevent Fouling by Proteins, Bacteria, and Marine Organisms*, Adv. Mater., 23 (2011), 6, 690-718.

[186] Bonaventura, C.; Bonaventura, J.; Hooper, I. R., *Anti-fouling methods using enzyme coatings*, Patente Norte Americana US 5,998,200 (1999).

[187] Kim, Y. D.; Dordick, J. S.; Clark, D. S., *Siloxane-based biocatalytic films and paints for use as reactive coatings*, Biotechnol. Bioeng., 72 (2001), 4, 475-482.

[188] Kristensen, J. B.; Olsen, S. M.; Laursen, B. S.; Kragh, K. M.; Poulsen, C. H.; Besenbacher, F.; Meyer, R. L., *Enzymatic generation of hydrogen peroxide shows promising antifouling effect*, Biofouling, 26 (2009), 2, 141-153.

[189] Pettitt, M. E.; Henry, S. L.; Callow, M. E.; Callow, J. A.; Clare, A. S., *Activity of Commercial Enzymes on Settlement and Adhesion of Cypris Larvae of the Barnacle *Balanus amphitrite*, Spores of the Green Alga *Ulva linza*, and the Diatom *Navicula perminuta**, Biofouling, 20 (2004), 6, 299-311.

[190] Olsen, S. M.; Kristensen, J. B.; Laursen, B. S.; Pedersen, L. T.; Dam-Johansen, K.; Kiil, S., *Antifouling effect of hydrogen peroxide release from enzymatic marine coatings: Exposure testing under equatorial and Mediterranean conditions*, Prog. Org. Coat., 68 (2010), 3, 248-257.

[191] Kamphuis, I. G.; Kalk, K. H.; Swarte, M. B. A.; Drenth, J., *Structure of papain refined at 1.65 Å resolution*, J. Mol. Biol., 179 (1984), 2, 233-256.

[192] Kamphuis, I. G.; Drenth, J.; Baker, E. N., *Thiol proteases: Comparative studies based on the high-resolution structures of papain and actinidin, and on amino acid sequence information for cathepsins B and H, and stem bromelain*, J. Mol. Biol., 182 (1985), 2, 317-329.

[193] <http://www.sigmaaldrich.com/life-science/metabolomics/enzyme-explorer/analytical-enzymes/papain.html>, site acessado em 13 de maio de 2014.

- [194] EMBRAPA - *Brazilian Enterprise for Agricultural Research*, [http://www.cnpmf.embrapa.br/index.php?p=pesquisa-culturas\\_pesquisadas-mamao.php&menu=](http://www.cnpmf.embrapa.br/index.php?p=pesquisa-culturas_pesquisadas-mamao.php&menu=), site acessado em 13 de maio de 2014. , (2014).
- [195] Sim, Y.-C.; Lee, S.-G.; Lee, D.-C.; Kang, B.-Y.; Park, K.-M.; Lee, J.-Y.; Kim, M.-S.; Chang, I.-S.; Rhee, J.-S., *Stabilization of papain and lysozyme for application to cosmetic products*, *Biotechnol. Lett*, 22 (2000), 2, 137-140.
- [196] Ashie, I. N. A.; Sorensen, T. L.; Nielsen, P. M., *Effects of Papain and a Microbial Enzyme on Meat Proteins and Beef Tenderness*, *J. Food Sci.*, 67 (2002), 6, 2138-2142.
- [197] Pieper, B.; Caliri, M. H. L., *Nontraditional wound care: A review of the evidence for the use of sugar, papaya/papain, and fatty acids*, *Journal of Wound Ostomy & Continence Nursing*, 30 (2003), 4, 175-183.
- [198] Aehle, W. *Enzymes in industry: production and applications*; John Wiley & Sons, 2007.
- [199] Afaq, S.; Iqbal, J., *Immobilization and stabilization of papain on chelating sepharose: a metal chelate regenerable carrier*, *Electronic Journal of Biotechnology*, 4 (2001), 3, 1-2.
- [200] Hanefeld, U.; Gardossi, L.; Magner, E., *Understanding enzyme immobilisation*, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009), 2, 453-468.
- [201] Mendes, A. A.; de Oliveira, P. C.; de Castro, H. F.; de LC Giordano, R., *Aplicação de quitosana como suporte para a imobilização de enzimas de interesse industrial*, *Quim. Nova*, 34 (2011), 5, 831-840.
- [202] Sheldon, R. A., *Enzyme Immobilization: The Quest for Optimum Performance*, *Adv. Synth. Catal.*, 349 (2007), 8-9, 1289-1307.
- [203] Silva, V. D.; De Marco, L. M.; Afonso, W. d. O.; Lopes, D. C.; Silvestre, M. P., *Comparative study of the immobilization of pancreatin and papain on activated carbon and alumina, using whey as protein substrate*, *World Applied Sciences Journal*, 2 (2007), 3, 175-183.
- [204] Silva, V. D.; De Marco, L. M.; Alfonso, W. O.; Lopes, D. C.; Januário, J. N.; Aguiar, M. J.; Starling, A. L. P.; Silvestre, M. P., *Preparation of Low-phenylalanine Whey Hydrolysates, Using Papain and Pancreatin Immobilized on Activated Carbon and Alumina*, *American Journal of Food Technology*, 2 (2007), 5.
- [205] Sharma, M.; Sharma, V.; Panda, A. K.; Majumdar, D. K., *Development of enteric submicron particle formulation of papain for oral delivery*, *International journal of nanomedicine*, 6 (2011), 2097.

- [206] Forato, L. A.; Bernardes-Filho, R.; Colnago, L. A., *Protein Structure in KBr Pellets by Infrared Spectroscopy*, *Anal. Biochem.*, 259 (1998), 1, 136-141.
- [207] Mahmoud, K. A.; Lam, E.; Hrapovic, S.; Luong, J. H. T., *Preparation of Well-Dispersed Gold/Magnetite Nanoparticles Embedded on Cellulose Nanocrystals for Efficient Immobilization of Papain Enzyme*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (2013), 11, 4978-4985.
- [208] Smith, B. C. *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*; CRC press, 1998.
- [209] Scalarone, D.; Lazzari, M.; Chiantore, O., *Ageing behaviour and pyrolytic characterisation of diterpenic resins used as art materials: colophony and Venice turpentine*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 64 (2002), 2, 345-361.
- [210] El-Sayed, H.; Kantouch, A.; Heine, E.; Höcker, H., *Developing a zero-AOX shrink-resist process for wool. Part 1: Preliminary results*, *Coloration Technology*, 117 (2001), 4, 234-238.
- [211] Cai, C.; Dai, H.; Chen, R.; Su, C.; Xu, X.; Zhang, S.; Yang, L., *Studies on the kinetics of in situ epoxidation of vegetable oils*, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 110 (2008), 4, 341-346.
- [212] Güner, F.; Gümüşel, A.; Calica, S.; Erciyas, A., *Study of film properties of some urethane oils*, *Journal of Coatings Technology*, 74 (2002), 929, 55-59.
- [213] Stemmelen, M.; Pessel, F.; Lapinte, V.; Caillol, S.; Habas, J. P.; Robin, J. J., *A fully biobased epoxy resin from vegetable oils: From the synthesis of the precursors by thiol-ene reaction to the study of the final material*, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 49 (2011), 11, 2434-2444.
- [214] Mayr, A. E.; Cook, W. D.; Edward, G. H., *Yielding behaviour in model epoxy thermosets — I. Effect of strain rate and composition*, *Polymer*, 39 (1998), 16, 3719-3724.
- [215] Allauddin, S.; Narayan, R.; Raju, K. V. S. N., *Synthesis and Properties of Alkoxysilane Castor Oil and Their Polyurethane/Urea–Silica Hybrid Coating Films*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1 (2013), 8, 910-918.
- [216] Boquillon, N.; Fringant, C., *Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners*, *Polymer*, 41 (2000), 24, 8603-8613.
- [217] Martí, M.; Molina, L.; Alemán, C.; Armelin, E., *Novel Epoxy Coating Based on DMSO as a Green Solvent, Reducing Drastically the Volatile Organic Compound Content and Using Conducting Polymers As a Nontoxic Anticorrosive Pigment*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1 (2013), 12, 1609-1618.

- [218] Cheng, S.-H.; Hsiao, S.-H.; Su, T.-H.; Liou, G.-S., *Novel Aromatic Poly(Amine-Imide)s Bearing A Pendant Triphenylamine Group: Synthesis, Thermal, Photophysical, Electrochemical, and Electrochromic Characteristics*, *Macromolecules*, 38 (2004), 2, 307-316.
- [219] Sarwono, A.; Man, Z.; Bustam, M. A., *Blending of Epoxidised Palm Oil with Epoxy Resin: The Effect on Morphology, Thermal and Mechanical Properties*, *J. Polym. Environ.*, 20 (2012), 2, 540-549.
- [220] Pramanik, S.; Konwarh, R.; Sagar, K.; Konwar, B. K.; Karak, N., *Bio-degradable vegetable oil based hyperbranched poly(ester amide) as an advanced surface coating material*, *Prog. Org. Coat.*, 76 (2013), 4, 689-697.
- [221] Urbaczewski-Espuche, E.; Galy, J.; Gerard, J.-F.; Pascault, J.-P.; Sautereau, H., *Influence of chain flexibility and crosslink density on mechanical properties of epoxy/amine networks*, *Polymer Engineering & Science*, 31 (1991), 22, 1572-1580.
- [222] Peres, R. S.; Baldissera, A. F.; Armelin, E.; Alemán, C.; Ferreira, C. A., *Marine-friendly antifouling coating based on the use of a fatty acid derivative as a pigment*, *Materials Research*, 17 (2014), 720-727.
- [223] Silva, R. S.; Cardozo, H. M.; Ferreira, J. Z.; Ferreira, C. A.; Meneguzzi, Á., *Filme autosuportado de polianilina desdopada para aplicações anticorrosivas*, *Polímeros*, 22 (2012), 288-294.
- [224] Baldissera, A. F.; Ferreira, C. A., *Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals*, *Prog. Org. Coat.*, 75 (2012), 3, 241-247.
- [225] Gonçalves, G. S.; Baldissera, A. F.; Rodrigues Jr, L. F.; Martini, E. M. A.; Ferreira, C. A., *Alkyd coatings containing polyanilines for corrosion protection of mild steel*, *Synth. Met.*, 161 (2011), 3-4, 313-323.
- [226] Baldissera, A. F.; Freitas, D. B.; Ferreira, C. A., *Electrochemical impedance spectroscopy investigation of chlorinated rubber-based coatings containing polyaniline as anticorrosion agent*, *Mater. Corros.*, 61 (2010), 9, 790-801.
- [227] Lenz, D. M.; Delamar, M.; Ferreira, C. A., *Improvement of the anticorrosion properties of polypyrrole by zinc phosphate pigment incorporation*, *Prog. Org. Coat.*, 58 (2007), 1, 64-69.
- [228] Ferreira, C.A., Baldissera, A. F.; Tinta anti-incrustante, processo de produção da mesma, método de revestimento de superfície e, superfícies revestidas por tinta anti-incrustante. 2011, Brasil. Número do registro: PI1102440-2.
- [229] Ferreira, C.A., Baldissera, A. F., Andrade, J. M., Peres, R. S.; Tintas anti-incrustantes

compreendendo tanato de cobre, tanato de ferro, processo de produção das mesmas, métodos de revestimento de superfícies e, superfícies revestidas por tinta anti-incrustante. 2012, Brasil, Número do registro: BR1020120013932.

[230] Ferreira, C.A., R. S. Peres. Tinta anti-incrustante compreendendo papaína, processo de produção da mesma, método de revestimento de superfícies, e, superfícies revestidas por tinta anti-incrustante. 2013, Brasil. Número do registro: BR1020130191345.

[231] Ferreira, C.A., Mauler, R. S.; Peres, R.S.; Processo de produção de tinta anti-incrustante compreendendo tanino, método de revestimento de superfícies, superfícies revestidas por tinta anti-incrustante e produto obtido. 2014, Brasil. Número do registro: BR1020140168443.

## **Anexo**

**Óleo de linhaça: epoxidação e formação de filme**

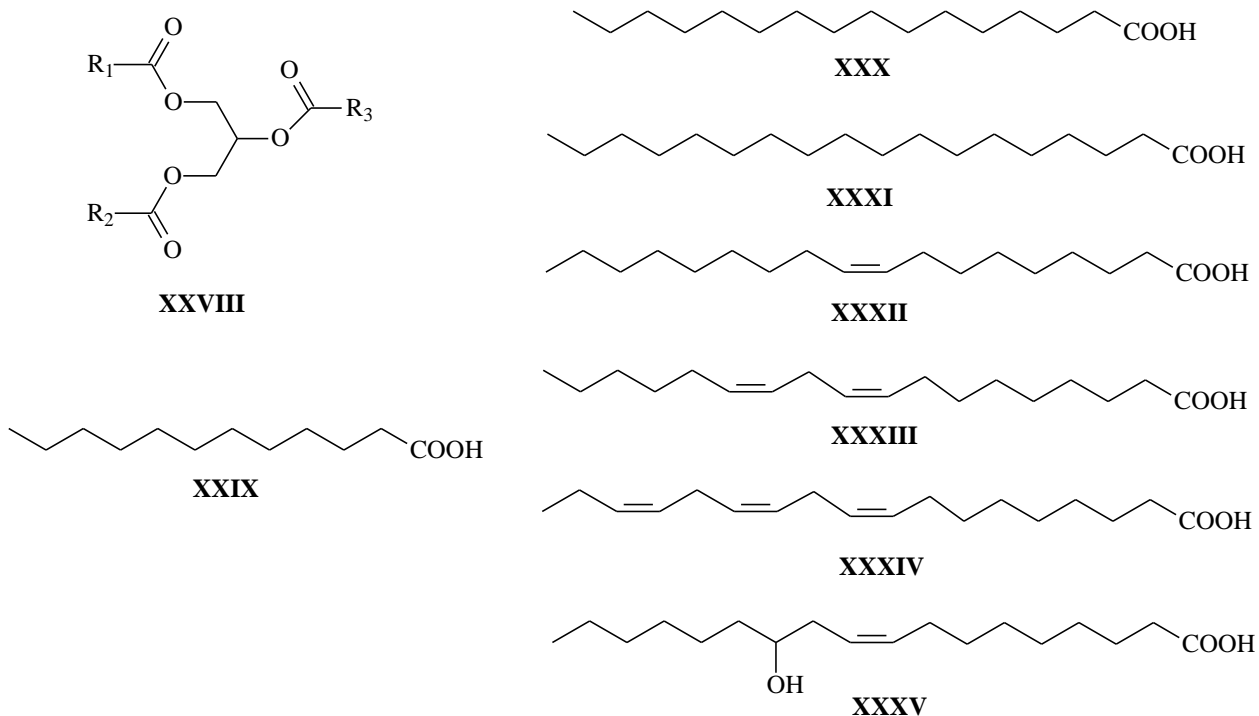


## A.1. Desenvolvimento de resinas para pinturas a partir de fontes renováveis naturais

Como citado anteriormente, a escolha da matriz (resina) correta no desenvolvimento de tintas anti-incrustantes é uma etapa crucial para o bom desempenho destas tintas. Assim, a utilização de uma matriz de origem natural também poderia contribuir para a redução do impacto ambiental ocasionado pela utilização de revestimentos anti-incrustantes e anticorrosivos.

Os efeitos adversos causados pelo bisfenol A (BPA) estão levando a comunidade científica a desenvolver alternativas para a substituição total ou parcial deste composto.<sup>1-3</sup> No momento, inúmeros itens são fabricados com este composto incluindo embalagens alimentícias e revestimentos protetores.<sup>4,5</sup> Alguns efeitos negativos como o aumento no risco de desenvolvimento de câncer e alguns problemas em fetos podem ser associados a exposição humana ao BPA.<sup>6,7</sup> Além destes problemas, o grande impacto ambiental, o alto custo e o esgotamento do petróleo intensificou a pesquisa pelo desenvolvimento de novos produtos derivados de fontes naturais.<sup>8</sup> Dentro deste cenário, os óleos vegetais estão emergindo como alternativas promissoras para o desenvolvimento de revestimentos originados de fontes renováveis, uma vez que são biodegradáveis e prontamente disponíveis.<sup>9-12</sup>

Os óleos vegetais são constituídos principalmente por triglicerídeos (**XXVIII**) (Figura A.1),<sup>13</sup> os quais podem ser formados por ácidos graxos saturados os insaturados. A Figura A.1 mostra a estrutura de alguns ácidos graxos mais comuns encontrados nos óleos vegetais como o ácido láurico (**XXIX**), ácido palmítico (**XXX**), ácido esteárico (**XXXI**), ácido oleico (**XXXII**), ácido linoléico (**XXXIII**), ácido linolênico (**XXXIV**) e o ácido ricinoléico (**XXXV**).<sup>13</sup> O número de ligações duplas (insaturações) determinam a reatividade e a aplicabilidade do óleo vegetal.<sup>11</sup> Plantas como a linhaça, mamona e a soja podem prover óleos com características singulares, dependendo da sua composição química.<sup>11</sup> A maioria dos ácido graxos são cadeias longas de carbono com o número de insaturações variáveis, entretanto o ácido ricinoleico apresenta o grupo hidroxila em sua estrutura.



**Figura A.1:** Estrutura química dos triglicerídeos (XXVIII), onde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> podem ser os seguintes ácidos graxos: ácido láurico (XXIX), ácido palmítico (XXX), ácido esteárico (XXXI), ácido oleico (XXXII), ácido linoléico (XXXIII), ácido linolênico (XXXIV) e o ácido ricinoléico (XXXV).<sup>13</sup>

De acordo com a revisão de Güner *et al.*,<sup>11</sup> diversas modificações químicas são realizadas nestes óleos vegetais a fim de se obter variados tipos de polímeros. A presença de ligações duplas, carbonos alílicos e grupos ésteres proporcionam a introdução de grupos polimerizáveis nos triglicerídeos utilizando as mesmas técnicas empregadas nos polímeros derivados do petróleo.<sup>14,15</sup> Esta etapa proporciona a incorporação de novas funcionalidades químicas e a obtenção do aumento da massa molar ( $M_w$ ) e densidade de ligações cruzadas (*cross-link*) na rede polimérica.<sup>15</sup>

A presença de ligações duplas nos óleos vegetais permite a inserção de maleatos e a conversão das insaturações em epóxi<sup>16</sup> ou hidroxila.<sup>17</sup> Estas modificações permitem reações de polimerização via abertura do anel ou policondensação.<sup>15</sup> A incorporação de acrilatos no triglicerídeo é permitida através da reação de um óleo vegetal epoxidado com o ácido acrílico. A reação de um óleo vegetal hidroxilado com o anidrido maleico incorpora maleatos e ésteres no

triglicerídeo.<sup>15</sup>

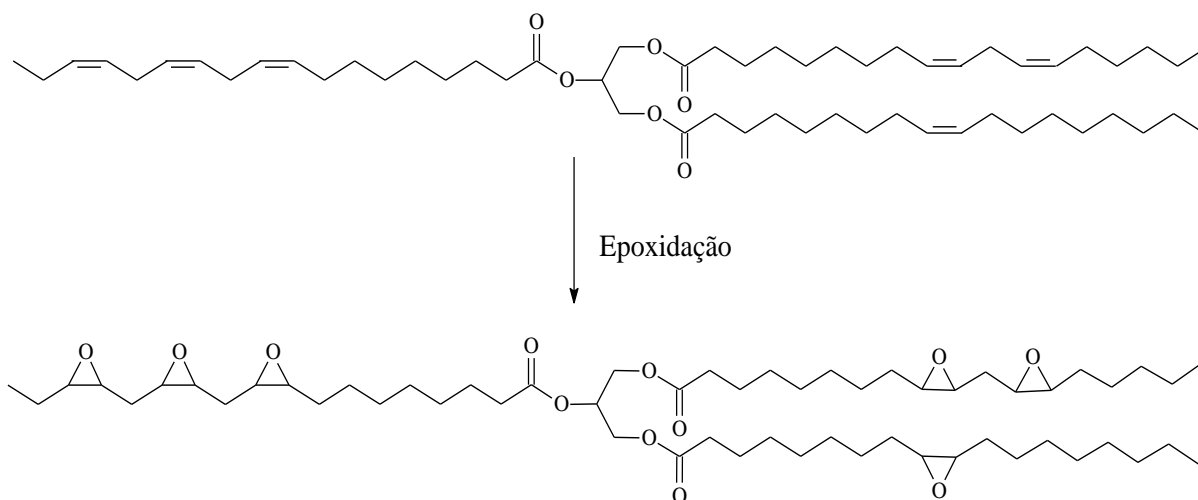
Outro método para a síntese de monômeros a partir de triglicerídeos é a conversão de triglicerídeos em monoglicerídeos através da reação de glicerólise ou amidação.<sup>15</sup> Os monoglicerídeos, também referidos a resinas alquídicas, são utilizados como matrizes para pinturas devido a sua versatilidade e baixo custo. Neste caso, as ligações duplas são responsáveis pela formação de filmes.<sup>15</sup> Os monoglicerídeos também podem reagir com grupos álcool via reações de policondensação com um comonômero como um diácido, epóxi ou anidrido. A instauração de um monoglicerídeo, seguido pela sua hidroxilação, resulta em um monômero que pode reagir com o anidrido maleico formando um monômero hábil para polimerização através do mecanismo via radical livre.<sup>18</sup>

Outros tipos de polímeros também podem ser preparados a partir dos óleos vegetais.<sup>8-11,19,20</sup> Güner *et al.*<sup>21</sup> estudaram a reação de diferentes diisocianatos com polióis derivados do óleo de linhaça e girassol. As características dos filmes formados são dependentes da quantidade e natureza dos diisocianatos. Modificações químicas no óleo da mamona são realizadas para a síntese do ácido aminoundecanóico, que é utilizado para a síntese do nylon-11.<sup>22</sup>

### **A.1.1. Epoxidação de óleos vegetais**

Óleos vegetais epoxidados têm uma grande importância no segmento industrial devido a sua aplicação como estabilizadores e plastificantes de alguns polímeros. Por serem de fontes renováveis e apresentarem baixa toxicidade, podem ser utilizados na indústria alimentícia.<sup>23</sup>

O processo de epoxidação dos óleos vegetais é um importante processo usado para a obtenção de vários tipos de polímeros. A reação de epoxidação ocorre nas ligações duplas dos óleos insaturados através do processo de oxidação, na presença de perácidos (Figura A.2).<sup>11</sup> Processos de epoxidação enzimáticos também foram reportados na literatura. Os óleos epoxidados podem ser utilizados para a obtenção de polímeros através da sua reação com um álcool, amina e ácido carboxílico.<sup>11</sup>



**Figura A.2:** Esquema de epoxidação de um óleo vegetal.

Diferentes trabalhos relatando o processo de epoxidação de diferentes óleos vegetais e catalisadores são encontrados na literatura.<sup>24-31</sup> Cai *et al.*<sup>24</sup> utilizam o ácido peracético e o ácido sulfúrico (catalisador) no processo de epoxidação do óleo de soja, milho e girassol. Os autores realizaram o experimento entre as temperaturas de 45°C e 65°C nas reações de epoxidação e relataram a dependência da temperatura e do tempo de reação no processo de epoxidação. As taxas de reação para o óleo de soja foram maiores que para o óleo de milho e girassol.<sup>24</sup>

Becchi *et al.*<sup>25</sup> propuseram a epoxidação do óleo de rícino para a formação de filmes híbridos com o tetra-etil-orto-silicato (TEOS) e o amino-propil-trimetoxi-silano (APTES). O processo de conversão das duplas para o oxirano foi baseado na reação com o peróxido de hidrogênio, ácido acético e ácido sulfúrico, sendo que 40% das ligações duplas foram convertidas no grupo oxirano. Os filmes formados apresentaram melhores propriedades como dureza e adesão, além de mostraram-se homogêneos.

Goud *et al.*<sup>26</sup> utilizaram o peróxido de hidrogênio, ácido acético e os ácidos sulfúrico e nítrico como catalisadores na epoxidação do óleo de *Madhuca indica*. De acordo com os autores o ácido sulfúrico foi mais efetivo na conversão das duplas para o grupo oxirano e a faixa de temperatura entre 55°C e 65°C foi considerada ideal. Temperaturas elevadas geraram a abertura do anel epóxi e consequente queda no rendimento da reação. Goud *et al.*<sup>27</sup> também estudaram as reações de epoxidação do

óleo de *Jatropha curcas* através da utilização dos ácidos peracético e peroxifórmico na presença e na ausência de tolueno. Em baixas temperaturas o ácido peroxifórmico apresentou melhores resultados que o peracético e a presença de tolueno reduziu a abertura do anel epóxi na reação.<sup>27</sup>

Dinda *et al.*<sup>28</sup> epoxidaram o óleo de algodão através de uma reação com ácido acético e peróxido de hidrogênio na presença de diversos catalizadores. O ácido sulfúrico mostrou-se mais eficiente que o ácido fosfórico, ácido nítrico e ácido clorídrico.

Conforme encontrado na literatura, o procedimento de epoxidação mais comum na indústria utiliza o ácido peracético junto com um ácido forte, como o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, como catalizador. No entanto, se a reação não for devidamente controlada, reações paralelas como o grupo oxirano podem ocasionar a abertura do anel. Desta forma, alguns investigadores introduziram a utilização de lipases como catalisadores na epoxidação de óleos vegetais.<sup>8,31-33</sup> Mahendran *et al.*<sup>8</sup> epoxidaram o óleo de linhaça através de um método químico-enzimático baseado na lipase *Candida Antartica*. O método mostrou-se dependente da quantidade de lipase utilizada, obtendo-se valores maiores do que 90% para o rendimento da reação de epoxidação. Vlček *et al.*<sup>31</sup> utilizaram a enzima *Candida Antartica* imobilizada em uma resina acrílica para a epoxidação do óleo de soja. As reações foram realizadas em tolueno e rendimentos de até 100% foram obtidos de acordo com a quantidade de enzima utilizada. Téllez *et al.*<sup>32</sup> também utilizaram a lipase *Candida Antartica* na epoxidação do óleo de linhaça e verificaram a ausência da abertura do anel epóxi neste tipo de reação. Hilker *et al.*<sup>34</sup> investigaram a cinética da reação de epoxidação químico-enzimática do óleo de linhaça obtendo boa correlação entre os dados experimentais e modelos matemáticos.

Como visto anteriormente, o procedimento de epoxidação enzimática diminui o risco de abertura do anel oxirano e aumenta a eficiência na conversão de ligações duplas. No entanto, o alto custo das lipases, bem como sua temperatura de armazenamento são fatores desfavoráveis para este procedimento, especialmente em escala industrial.

O objetivo deste capítulo é avaliar o processo de cura entre o óleo de linhaça epoxidado (ELO) e vários endurecedores na obtenção de um filme epóxi estável para aplicações em revestimentos anticorrosivos e anti-incrustantes à base de solvente. O objetivo a longo prazo é a substituição parcial de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)

por ELO, diminuindo o impacto ambiental e para mitigar possíveis problemas de saúde causados pelo BPA. O endurecedor desempenha um papel importante no processo de cura, e desta forma seis diferentes endurecedores foram avaliados. Mais especificamente, a seguinte série compostos foi utilizada: hexametilenodiamina, *p*-fenilenodiamina, N,N'-bis-(1-metil-heptil)-1,4-fenilenodiamina, N,N'-bis-(2-(fenilenil-hidrazono)-etilideno)-benzeno-1,4-diamina, um endurecedor comercial Crayamid 115 e a poli-hexametileno biguanida. O cloridrato de polihexametileno biguanida é um agente polimérico catiónico solúvel em água e antibacteriano (comercialmente disponível como Vantocil™, Cosmocil™ e Lavasept™) que tem sido amplamente utilizado na indústria.

## **A.2. Procedimento experimental**

### **A.2.1. Materiais**

Óleo de linhaça (Sigma-Aldrich, EUA), ácido acético glacial (Panreac, Espanha), solução 30% (m/m) de peróxido de hidrogênio (Scharlau, Espanha), ácido sulfúrico (Panreac, Espanha), bicarbonato de sódio (Panreac, Espanha), sulfato de sódio anidro (Panreac, Espanha) e acetato de etila anidro (Sigma-Aldrich, EUA) foram utilizados para na reação de epoxidação do óleo de linhaça. Um padrão de óleo de linhaça epoxidado (ELO) com ~ 9% de grupos epóxi (Sigma-Aldrich, EUA) foi utilizado para calcular a conversão da reação de epoxidação a partir dos espectros de FTIR. Resina amino-poliamida (Crayamid 115, Cray Valley, França), hexametilenodiamina (Sigma-Aldrich, EUA), *p*-fenilenodiamina (Sigma-Aldrich, EUA), N,N'-bis-(1-metil-heptil)-1,4-fenilenodiamina (Sigma-Aldrich, EUA), N,N'-bis-(2-(fenilenil-hidrazono)-etilideno)-benzeno-1,4-diamina (Sigma-Aldrich, EUA) e cloridrato de polihexametileno biguanida liofilizada (Cosmocil™, Arch Chemicals) foram utilizados como agente de cura. Diglicidil éter de bisfenol A (Epikote 1001™, Hexion Química, EUA), também foi usado como resina epóxi e foi gentilmente fornecido pela Arkema Coating Resins S.A.U.

### **A.2.2. Síntese do óleo de linhaça epoxidado (ELO)**

A síntese do ELO foi baseada e adaptada da literatura.<sup>24,25</sup> O processo de epoxidação é exotérmico e deve ser realizado com extremo cuidado para evitar o superaquecimento do sistema. Primeiramente, 0,184 g de ácido sulfúrico foram adicionados, gota a gota, em 4,7 g de ácido acético glacial. Em seguida, 22 g de peróxido de hidrogênio 30% foi adicionado, gota a gota, à mistura de ácidos. A mistura resultante foi agitada durante 6 h e armazenada na geladeira por 15 h para impedir a decomposição do ácido peroxiacético pelo efeito da temperatura ambiente e da luz UV. Como próximo passo, 20 g de óleo de linhaça foram adicionados em um balão de reação. Um agitador magnético foi adicionado e o balão foi colocado em banho de água. O ácido peroxiacético armazenado na geladeira foi transferido para um funil isobárico e adicionado, gota a gota, no óleo de linhaça que foi mantido sob agitação constante. A adição lenta do ácido peracético e o controle da temperatura são etapas importantes para evitar o sobreaquecimento da reação exotérmica e, portanto, o banho de água foi mantido a um temperatura abaixo de 20 °C. Terminada a adição do ácido peracético, a reação foi mantida sob agitação constante por mais 6 h a 70 °C. Após esta etapa, o produto foi purificado através de uma lavagem com uma solução de bicarbonato de sódio (10% m/v) até que o pH da fase aquosa fosse neutro. Em seguida, a fase oleosa foi transferida para um outro frasco e seca com sulfato de sódio anidro durante 24 horas. Antes da filtração, adicionou-se acetato de etila à fase oleosa para a redução da viscosidade e facilitação do processo de filtração. Após a filtração, o solvente orgânico foi removido com rotaevaporador a 35 °C e um óleo de coloração amarela foi obtido com um rendimento de 82% (baseado na massa inicial de óleo de linhaça).

### **A.2.3. Monitoramento da reação de epoxidação**

A fim de monitorar a epoxidação do óleo de linhaça, uma pequena quantidade de produto da reação foi retirada a cada hora do balão de reação, e um espectro de FTIR no modo de absorbância foi registrado. As áreas correspondentes ao grupo epóxi no número de onda de 827 cm<sup>-1</sup> foram comparadas com o padrão (ELO) para calcular a conversão de epoxidação.<sup>24</sup> Todas as áreas foram normalizadas, antes do cálculo

de conversão, para área do número de onda de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , que é correspondente ao grupo éster. Este monitoramento foi utilizado para estimar o tempo ideal de formação do grupo epoxídico.

A conversão das ligações duplas em anéis oxiranos também foi verificada por medidas de  $^1\text{H}$  RMN após a purificação do ELO. Neste caso, foi utilizado o número epóxi como parâmetro para calcular o grau de conversão. Os resultados fornecidos por ambas as técnicas serão discutidos na próxima seção.

#### A.2.4. Preparação das amostras

O ELO sintetizado foi curado com seis diferentes endurecedores, que estão descritos na Tabela A.I. A razão percentual em peso (epóxi/endurecedor) para cada amostra, bem como as condições utilizadas, como a temperatura e o tempo de formação do filme estão incluídos na Tabela A.I.

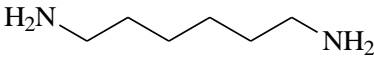

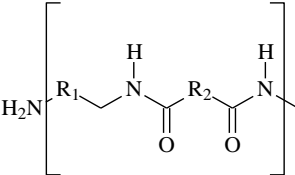
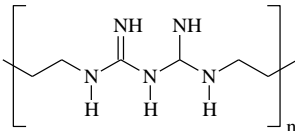
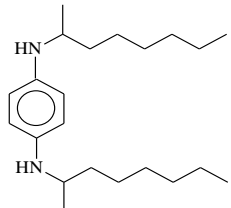
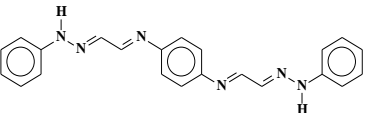
A relação epóxi/endurecedor foi baseada na relação estequiométrica entre o peso equivalente de hidrogênio amínico (AHEW) de cada componenete amina e o peso equivalente de epóxi (EEW).<sup>35,36</sup>

$$\text{Relação estequiométrica} = \frac{(AHEW \times 100)}{EEW} \quad (A.1)$$

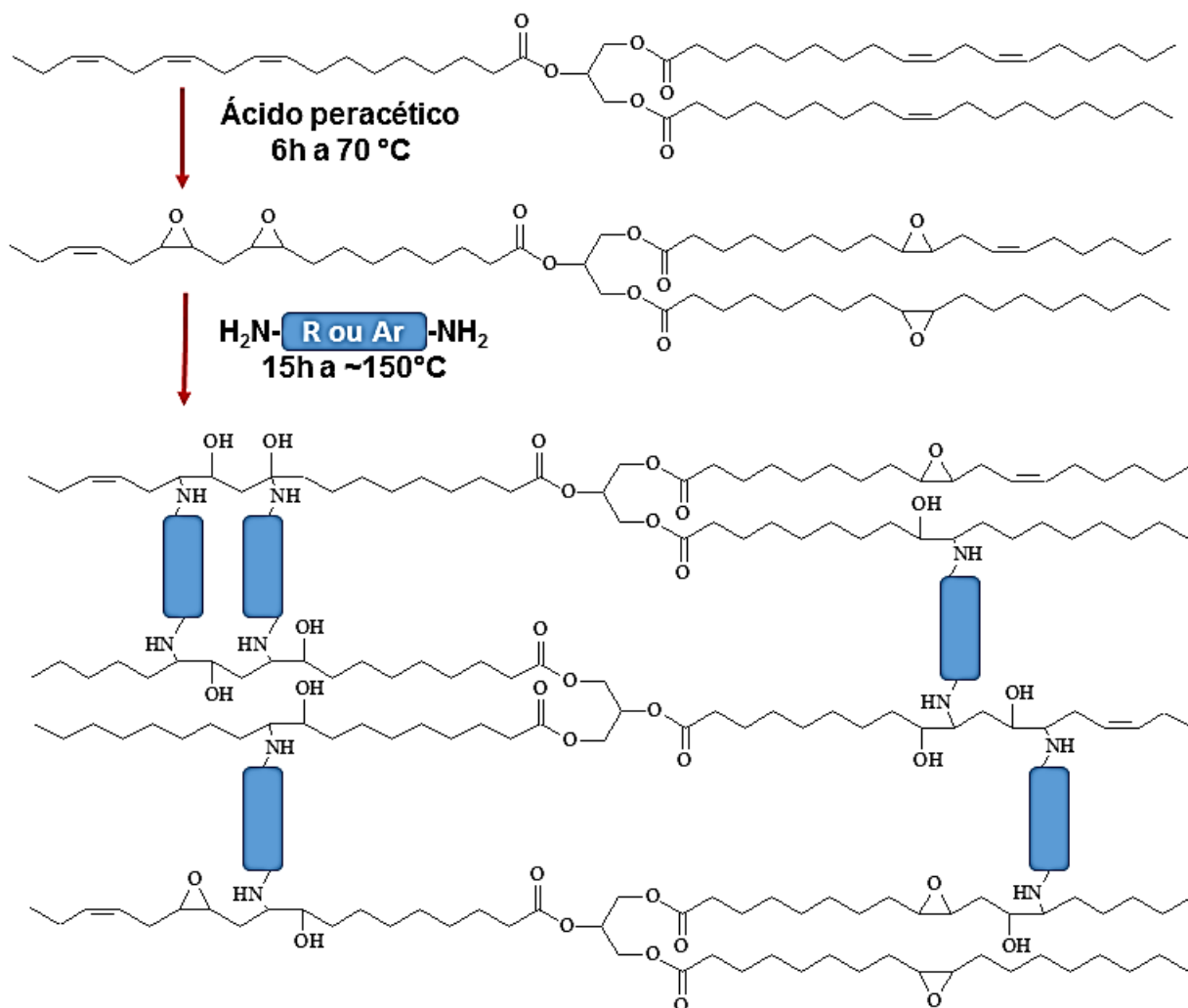
O número epóxi calculado para o ELO é 2,93 grupos epóxi por molécula de triglicerídio, enquanto o EEW obtido para o ELO é 298 g/eq. Na relação estequiométrica exibida na Equação (1), um excesso de 10% em massa de amina foi utilizado para cada uma das amostras, o que permitiu a eficácia da reação de reticulação. Um resumo desta reação está demonstrado no esquema da Figura A.3.



**Tabela A.I:** Estrutura química dos endurecedores e as condições de preparação dos filmes.

Endurecedor		Filmes		
Endurecedor	Nome Endurecedor (Abrev.)	Razão Epóxi/end. <sup>a</sup>	Abrev.	Temp. cura/tempo
	Hexametilenodiamina (HMDA)	85:15	ELO-HMDA	150 °C / 15h
	p-fenilenodiamina (PDA)	85:15	ELO-PDA	150 °C / 15h
	Amino-poliamida (Crayamid 115) (C115)	50:50	ELO-C115	150 °C / 15h
	Cloridrato de polihexametileno biguanida (PHMB)	75:25	ELO-PHMB	150 °C / 15h
	N,N'-bis-(1-metil-heptil)-1,4-fenilenodiamina (BMPDA)	60:40	ELO-BMPDA	150 °C / 15h <sup>b</sup> 170 °C / 2h <sup>c</sup>
	N,N'-bis-(2-(fenilenil-hidrazono)-etilideno)-benzeno-1,4-diamina (BPPDA)	65:35	ELO-BPPDA	150 °C / 15h

<sup>a</sup> razão de epóxi/endurecedor baseada na massa da resina sólida;<sup>b</sup> Primeira etapa de cura;<sup>c</sup> Segunda etapa de cura;



**Figura A.3:** Esquema de cura do ELO com endurecedores aminas.

Todas as misturas epóxi/endurecedor foram homogeneizadas sem adição de solvente, com exceção do endurecedor PHMB, que foi solubilizado em etanol 96% antes da mistura com ELO. Esta variação no processo de mistura do PHMB com ELO foi necessário devido à insolubilidade do PHMB no ELO. Após homogeneização da mistura de epóxi/endurecedor, as amostras foram colocadas em discos de Teflon® e posteriormente colocadas em uma estufa para a cura. As temperaturas e os tempos de cura estão indicados na Tabela A.I. Todas os filmes foram secos em um dessecador à vácuo, durante 3 dias, antes da caracterização.

### A.2.5. Métodos de caracterização

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro Jasco FTIR 4100 acoplado com um acessório de reflexão total atenuada (modelo Specac MKII Golden Gate, ATR). Os espectros foram obtidos depois de 32 varreduras com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , em um intervalo espectral de  $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , no modo de transmitância e absorbância.

As análises de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  RMN foram realizadas em um espectrômetro Bruker AMX300 operando a 75,5 MHz e 300,1 MHz, respectivamente. As amostras foram diluídas em  $\text{CDCl}_3$  sendo o padrão interno o tetrametilsilano. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas utilizando um microscópio Zeiss Neon 40 operando a 5 kV com FIB (foco de feixe de íons localizados) acoplado. Os polímeros foram fixados em um suporte para amostras com um adesivo de carbono dupla face e revestidos com uma fina camada de carbono.

As propriedades térmicas foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC, TA instrumentos Q100) e análise termogravimétrica (TGA, TA Instruments Q50). Os experimentos de DSC foram realizados em uma atmosfera de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ °C/min}$ . As medidas foram realizadas no intervalo entre  $-90$  e  $200\text{ °C}$  e os valores de  $T_g$  foram determinados a partir da segunda varredura. As análises de TGA foram realizadas em atmosfera de nitrogênio e as amostras aquecidas a uma taxa de  $20\text{ °C/min}$ .

As propriedades mecânicas foram avaliadas por meio de uma máquina universal de ensaios (Zwick GmbH & Co., Alemanha, modelo Z2.5/TN1S) com software de teste integrado (testXpert, Zwick). As amostras consistem em espécimes retangulares com dimensões de 30 mm de comprimento x 3 mm de largura e espessura variável. A distância de separação inicial foi fixada em 10 mm, e a velocidade de movimento foi de  $0,8\text{ mm/min}$ . Os parâmetros mecânicos relatados neste trabalho são uma média de 5 medições independentes para cada amostra.

As medidas do ângulo de contato das amostras foram realizadas com o equipamento da Dataphysics Instruments modelo OCA 15E, equipado com uma seringa de precisão de  $500\text{ }\mu\text{L}$ . O ângulo de contato foi medido em seis áreas diferentes da amostra. As propriedades de absorção de água para cada filme foram medidas de acordo com o procedimento descrito na literatura. As amostras foram

imersas em água durante 48 horas a 25 °C. Após a imersão, as amostras foram cuidadosamente secas em toalhas absorventes, a fim de remover a água da superfície e, finalmente, pesadas em uma balança analítica. A porcentagem de absorção de água foi obtida pela razão entre o peso das amostras antes e depois da imersão:<sup>37</sup>

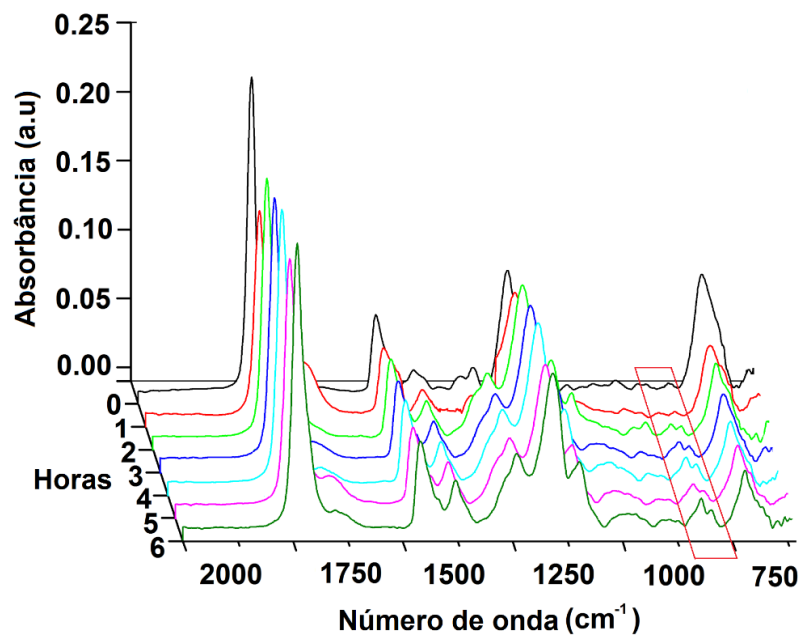
$$\text{Absorção de água} = \frac{M_{úmida} - M_{seca}}{M_{seca}} \times 100 \quad (\text{A. 2})$$

onde  $M_{seca}$  é a massa do filme seco e  $M_{úmido}$  é a massa do filme úmido. Neste caso é assumido que não há solubilização do material em água.

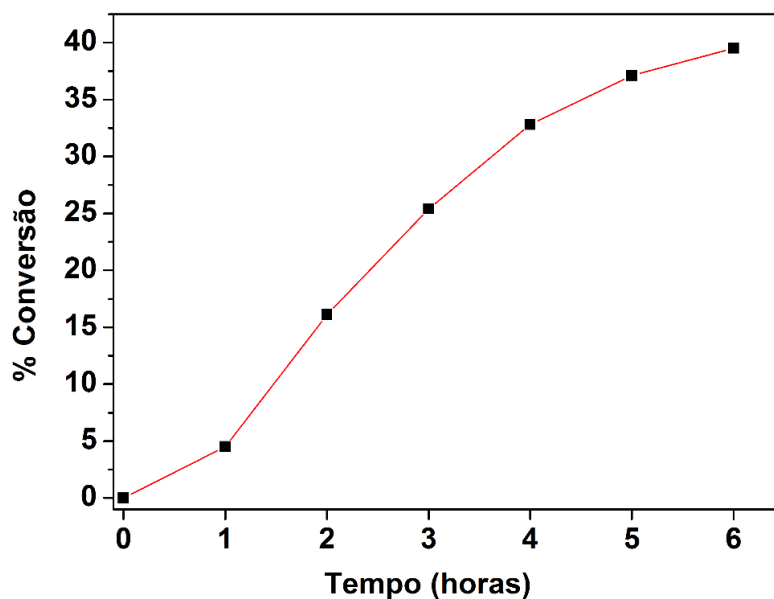
### **A.3. Resultados e discussão**

#### **A.3.1. Determinação do tempo ideal da reação de epoxidação e eficiência**

A evolução temporal do espectro de FTIR associada à reação de epoxidação do óleo de linhaça é mostrada na Figura A.4. A banda em destaque na Figura A.4a é a de 827  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a formação do grupo epóxi. Esta banda se torna mais intensa com o aumento do tempo de reação. A Figura A.4b mostra a conversão das ligações duplas versus o tempo de reação. Após 5 horas de reação, a conversão alcança um valor quase constante. Neste trabalho, o valor utilizado para o tempo de reação foi de 6 horas, uma vez que a abertura de anel oxirano pode ocorrer em tempos maiores, reduzindo a eficiência do processo.



a)



b)

**Figura A.4:** (a) FTIR da evolução da reação de epoxidação do óleo de linhaça com o tempo. (b) Porcentagem da conversão do óleo de linhaça em ELO versus tempo de reação.

Para corroborar os resultados, foram realizadas análises de FTIR, <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C RMN do óleo de linhaça e do ELO. A Figura A.5 mostra os espectros de <sup>1</sup>H RMN identificando os átomos de hidrogênio na estruturas moleculares correspondentes.<sup>8,10,38,39</sup> A integração do sinais dos prótons que surgem a partir do

metileno, ao lado das unidades de éster (-COO-CH<sub>2</sub>-), permitem determinar o número de grupos insaturados (-CH=CH-) na amostras do óleo de linhaça (Figura A.5a), ao passo que o teor de epóxi no ELO foi obtido comparando as integrações do éster metilênico (4 - 4,4 ppm, 2H) e do anel de epóxi (2,7 - 3,3 ppm, 2H) (Figura A.5b). Na amostra ELO, as ressonâncias dos grupos insaturados (5,3 - 5,6 ppm) não desaparecem, confirmando a epoxidação parcial óleo de linhaça. A ressonância magnética nuclear de carbono (<sup>13</sup>C RMN) mostrada na Figura A.6a, corrobora a estrutura química esperada para o ELO.<sup>39,40</sup> Novas ressonâncias aparecem no espectro do ELO na região entre 59 - 56 ppm (Figura A.6b), que têm sido atribuídos ao anel epóxi, em comparação com as amostras do óleo de linhaça (Figura A.6a). Assim, as análises de <sup>1</sup>H RMN, <sup>13</sup>C RMN e FTIR confirmam a epoxidação do óleo de linhaça através da reação com ácido peracético.

A porcentagem da conversão das duplas no anel oxirano também foi calculada a partir dos espectros de <sup>1</sup>H RMN. O número de ligações duplas por molécula de triglicérido foi calculada de acordo com a seguinte equação:<sup>10</sup>

$$C = \frac{C}{mol. trigli} = \frac{\left[ \frac{(B - A/4)}{2} \right]}{\frac{A}{4}} \quad (A.3)$$

onde A e B são as áreas mostradas na Figura A.5a. O número de ligações duplas por molécula de triglicérido do óleo de linhaça foi de 6,48. O número de grupos epóxi por molécula de triglicérido foi determinada de acordo com a seguinte equação:<sup>39</sup>

$$\frac{Grupos\ epóxi}{moléc. trigli.} = \frac{\frac{B}{2}}{\frac{A}{4}} \quad (A.4)$$

onde A e B correspondem as áreas mostradas na Figura A.5b. O número de grupos epóxi por molécula de ELO foi de 2.93. A comparação deste valor com a do padrão (6,9) fornece uma eficiência de ~42%, enquanto a eficiência calculada com o método de FTIR foi de ~40%.

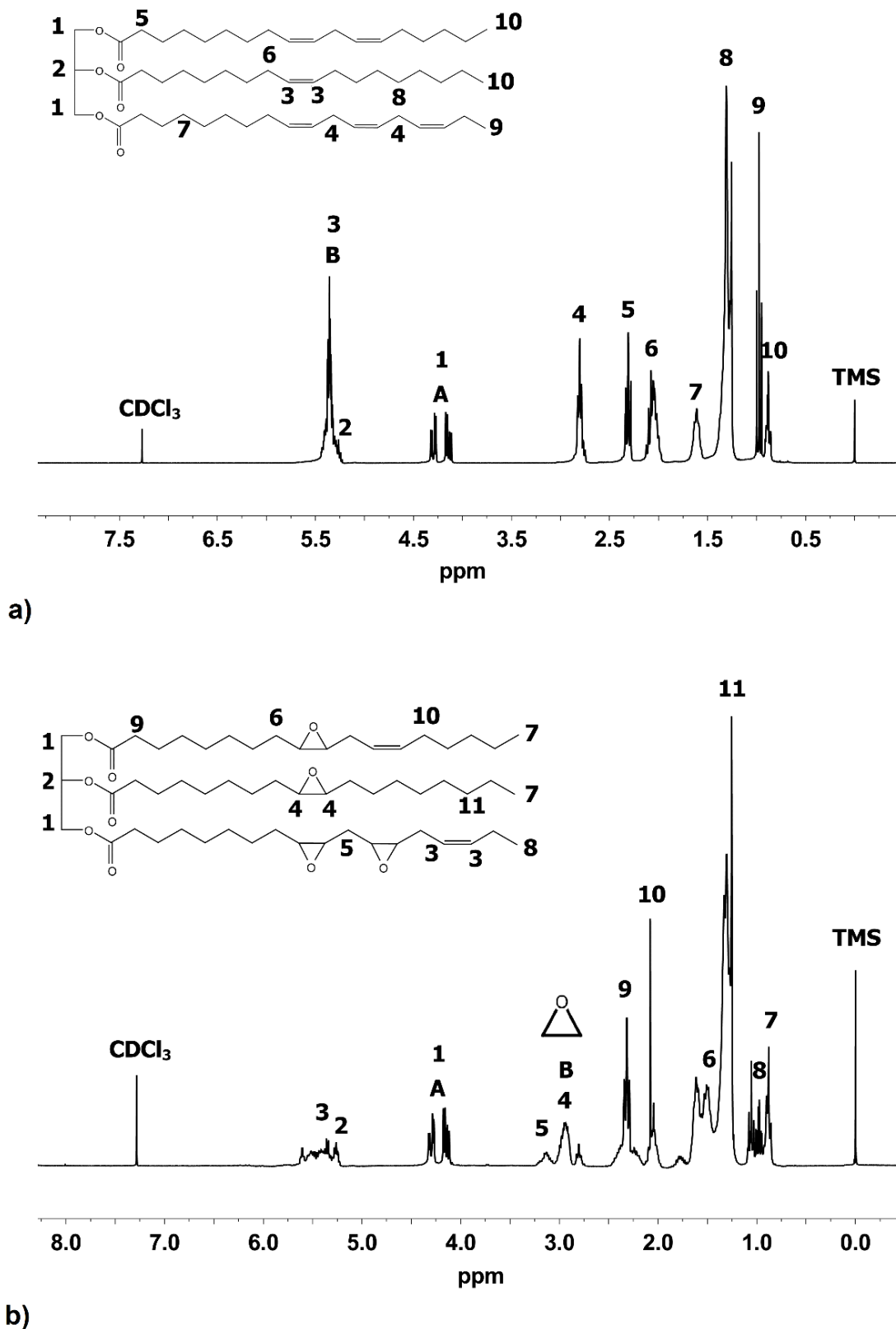


Figura A.5: Espectros de <sup>1</sup>H RMN do (a) óleo de linhaça e (b) ELO.

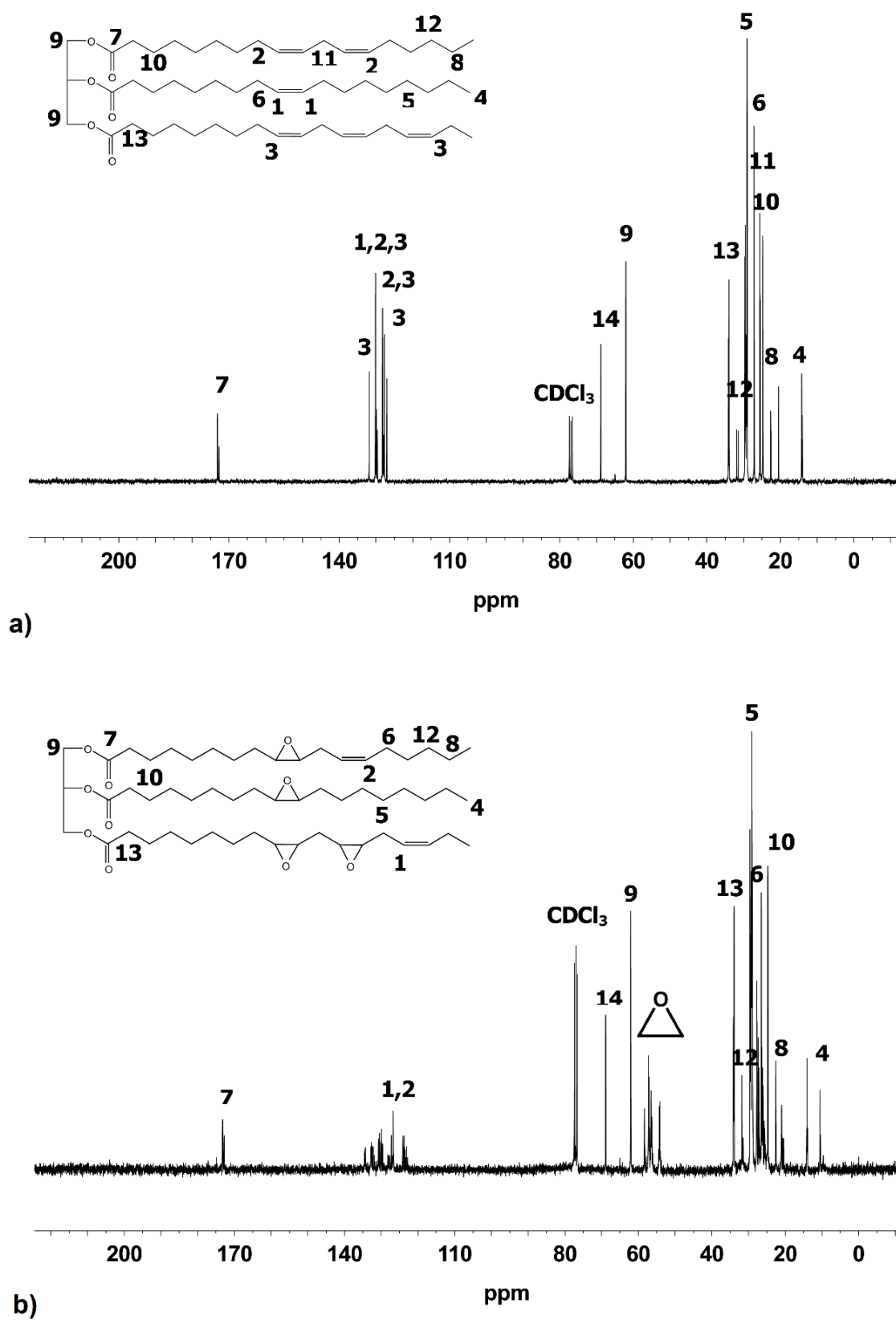
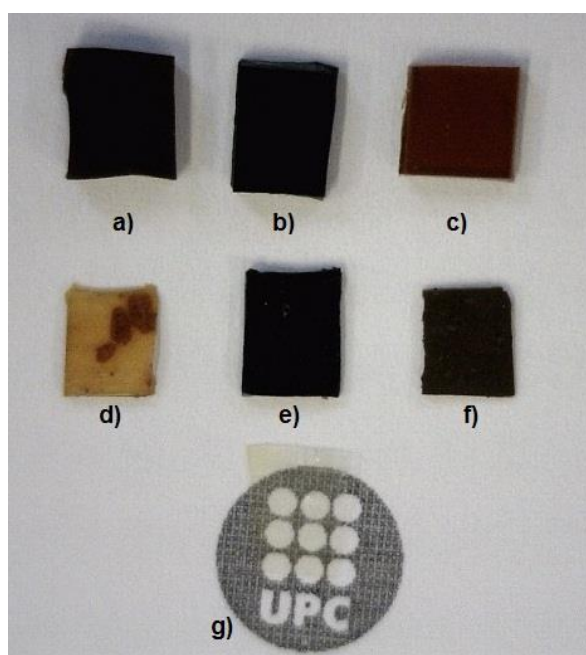


Figura A.6: Espectros de <sup>13</sup>C RMN do (a) óleo de linhaça e (b) ELO.



### A.3.2. Determinação da composição química dos revestimentos

Conforme explicado na Seção Experimental, vários endurecedores de amina foram misturados com ELO e mantidos num forno para cura (Tabela A.I). Após o processo de cura, as amostras foram analisadas por FTIR para examinar as modificações químicas. A aparência física dos polímeros resultantes é mostrada na Figura A.7.



**Figura A.7:** Fotografias dos seguintes filmes curados: (a) ELO-HMDA, (b) ELO-PDA, (c) ELO-C115, (d) ELO-PHMB, (e) ELO-BMPDA, (f) ELO-BPPDA e (g) DGEBA-C115.

A amostra ELO-HMDA mostra boa propriedade de formação de filme, sendo mais flexível do que rígida e apresentando comportamento elastomérico. Por outro lado, o endurecedor aromático (PDA) aumenta a rigidez do filme, mas não a sua fragilidade. A amostra ELO-C115 também apresenta boa propriedade de formação de filme (ou seja, semelhante à das amostras anteriores) e comportamento elástico. No entanto, os endurecedores PHMB, BMPDA e BPPDA não apresentam boa formação de filme, sendo os filmes formados muito frágeis ou extremamente gomosos. Esta é uma clara indicação de deficiência no processo de reticulação. As amostras contendo ELO geralmente apresentam uma coloração mais escura em comparação com os

filmes formados com as resinas epóxis convencionais (DGEBA), que são na maior parte transparentes (Figura A.7g).

A Figura A.8 mostra os espectros FTIR dos filmes ELO-HMDA, ELO-PDA e ELO-C115, bem como os espectros dos endurecedores individuais e da resina ELO, enquanto que a Figura A.9 mostra os espectros de FTIR das amostras ELO-PHMB, ELO-BMPDA e ELO-BPPDA e dos seus respectivos agentes de cura.

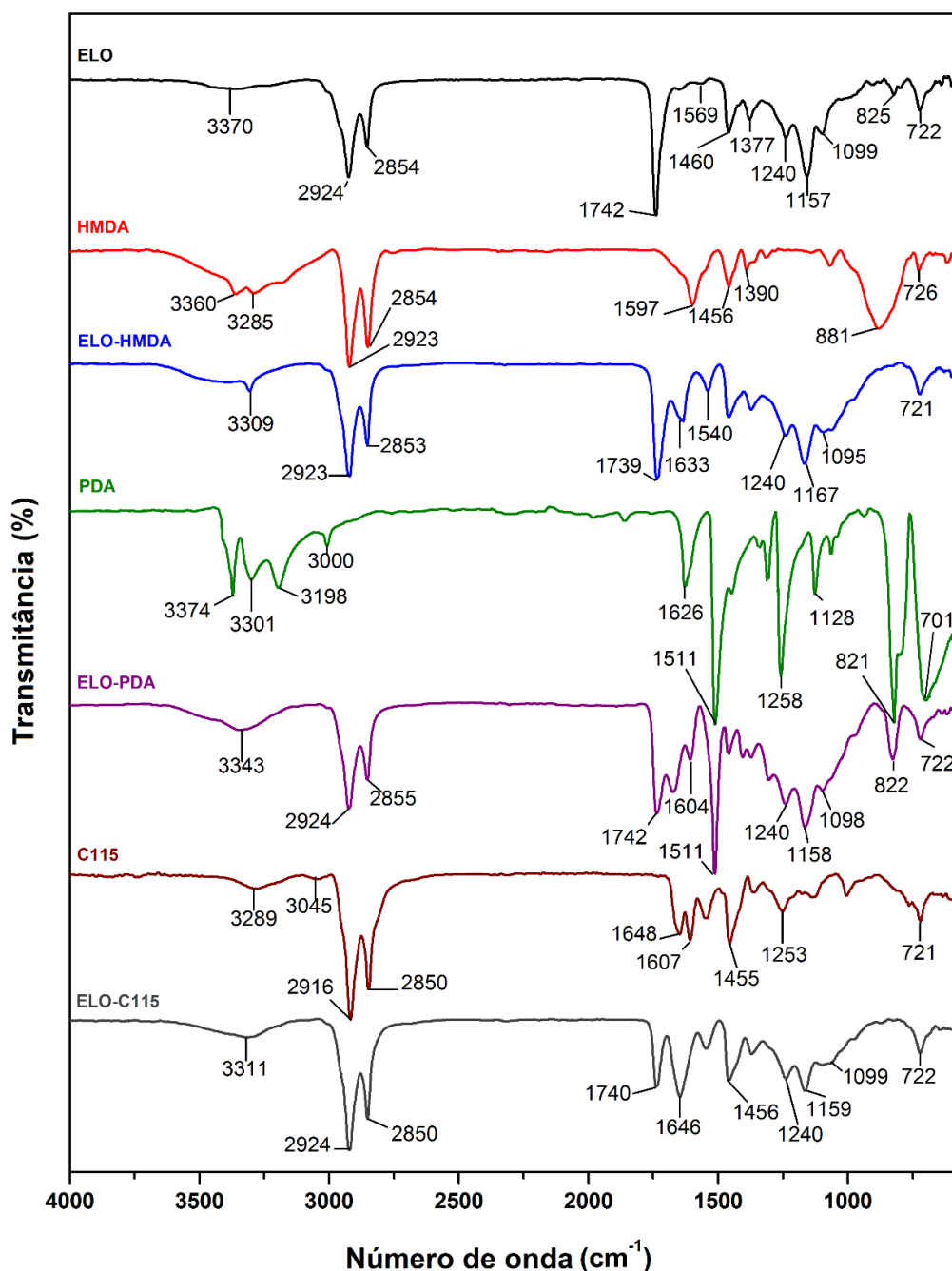
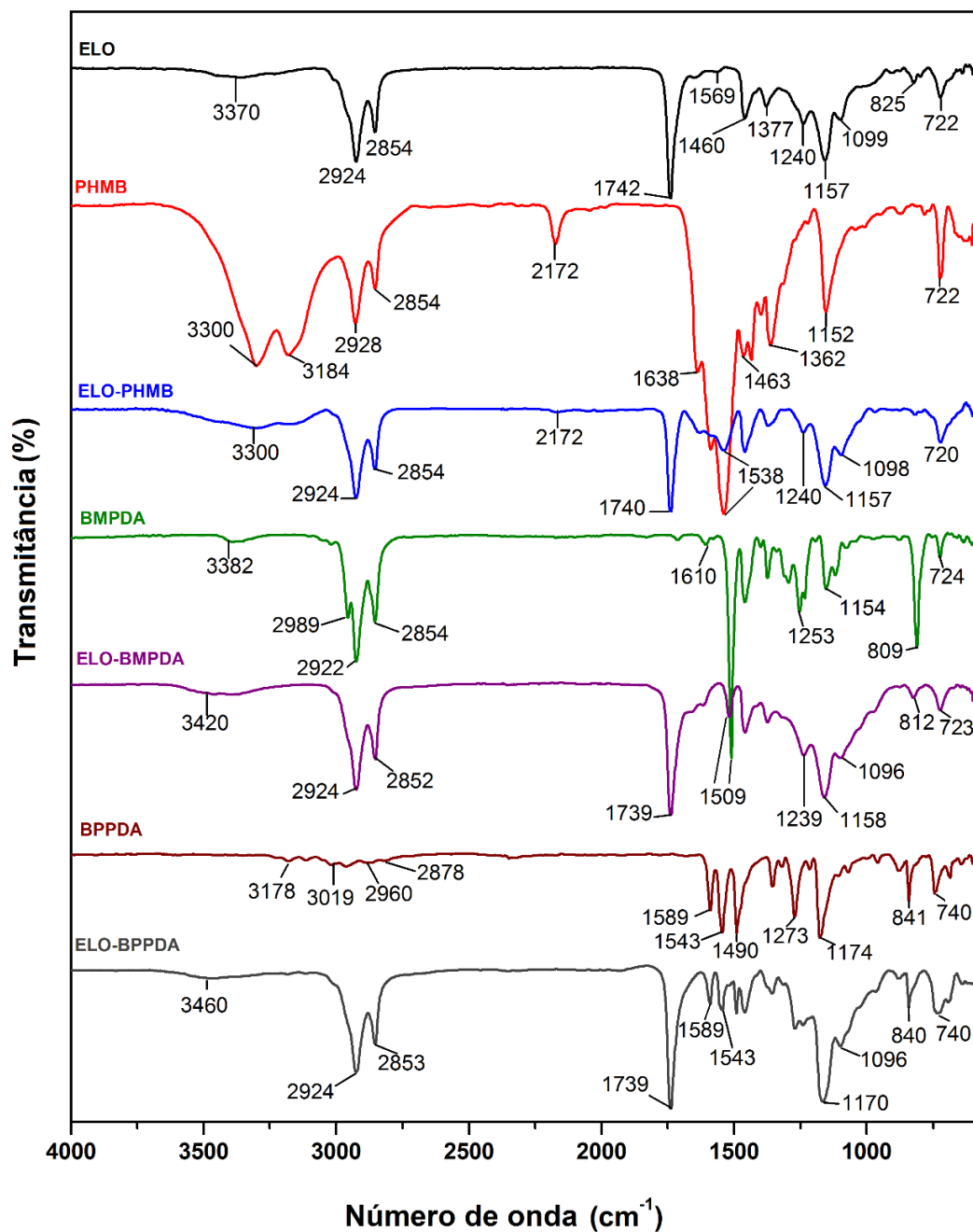


Figura A.8: Espectros de FTIR do ELO, HDMA, ELO-HDMA, PDA, ELO-PDA, C115 e ELO-C115.



**Figura A.9:** Espectros de FTIR do ELO, PHMB, ELO-PHMB, BMPDA, ELO-BMPDA, BPPDA e ELO-BPPDA.

Os picos característicos para o ELO foram identificados de acordo com a literatura<sup>21,24,39</sup> e são correspondentes a: um pico muito fraco em 3370 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento dos grupos –OH originários da abertura do anel oxirano no processo de epoxidação; estiramento assimétrico do –CH<sub>2</sub> em 2924 cm<sup>-1</sup>; estiramento simétrico do –CH<sub>2</sub> em 2854 cm<sup>-1</sup>; estiramento assimétrico do C=O em 1742 cm<sup>-1</sup>; CH=CH residual

em  $1569\text{ cm}^{-1}$ , também observado em  $\sim 3010\text{ cm}^{-1}$  como estiramento do  $\text{CH}=\text{CH}$ ; deformação tesoura do  $-\text{CH}_2$  em  $1460\text{ cm}^{-1}$ ; deformação angular  $-\text{CH}_3$  em  $1377\text{ cm}^{-1}$ ; estiramento assimétrico do éster  $\text{CO}$  em  $1240\text{ cm}^{-1}$ ; estiramento assimétrico do éster  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  em  $1157\text{ cm}^{-1}$ ; estiramento simétrico do éster  $\text{C}-\text{O}$  em  $1099\text{ cm}^{-1}$ ; deformação *rocking* do  $-(\text{CH}_2)_n$  em  $722\text{ cm}^{-1}$ . O grupo oxirano também é detectado como um duplete em  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $825\text{ cm}^{-1}$ .

A comparação dos espectros de FTIR do HMDA e do filme curado de ELO-HMDA (Figura A.8), confirma que as reações entre os grupos amina e epóxi estão completas. O desaparecimento dos estiramentos assimétricos e simétricos entre  $3400 - 3100\text{ cm}^{-1}$  pertencentes ao  $\text{N}-\text{H}$  (duplete das aminas primárias), o desaparecimento da banda de absorção da deformação angular no plano de  $\text{R}-\text{NH}_2$  em  $1597\text{ cm}^{-1}$  e também o desaparecimento da banda em  $881\text{ cm}^{-1}$  correspondente a deformação angular fora do plano do metileno  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ , combinado com o desaparecimento de a banda oxirano do ELO ( $825\text{ cm}^{-1}$ ), são evidências claras da reação (*cross-linking*) entre o epóxi (ELO) e o endurecedor alifático (HDMA). Além disso, o aparecimento de uma nova banda em  $3309\text{ cm}^{-1}$  correspondente a ligação  $\text{N}-\text{H}$  de uma amina secundária é mostrada no espectro da amostra ELO-HMDA. A presença de dois novos picos em  $1633\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{R}-\text{NH}$  dentro do epóxi) e  $1540\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{R}-\text{NH}-\text{R}$ ) corroboram a reação entre a epóxi e a diamina. Outras bandas de absorção no espectro mostradas no espectro do ELO-HMDA estão relacionadas com a cadeia polimérica metilênica e com os grupos ésteres.

Por outro lado, o espectro da amostra ELO-PDA é ligeiramente diferente da amostra ELO-HMDA devido à presença de grupos aromáticos (estiramento do  $\text{C}-\text{H}$  em  $3000\text{ cm}^{-1}$ ;  $1626\text{ cm}^{-1}$  relacionado a  $\text{C}=\text{C}$ ;  $1511\text{ cm}^{-1}$  relacionado ao  $\text{Ar}-\text{NH}_2$ ;  $1258\text{ cm}^{-1}$  e  $821\text{ cm}^{-1}$  relacionado a deformação angular fora do plano do  $\text{C}-\text{H}$ ;  $701\text{ cm}^{-1}$  relacionado a amina primária fenólica). Além disso, o pico em  $821\text{ cm}^{-1}$  no espectro do ELO-PDA (Figura A.8), o qual corresponde a ligação  $\text{C}-\text{H}$  do anel aromático do PDA, sobrepõe a banda epóxi do ELO em  $825\text{ cm}^{-1}$ . Este fato inviabiliza a análise do desaparecimento do grupo oxirano para a avaliação das ligações cruzadas. Apesar desta limitação, outras bandas de absorção podem ser usadas para a apreciação da ligação cruzada. Por exemplo, a conversão de três bandas bem definidas associadas às ligações de amina primária ( $3374\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento assimétrico do  $\text{N}-\text{H}$ ;  $3301\text{ cm}^{-1}$  relacionada as pontes de hidrogênio

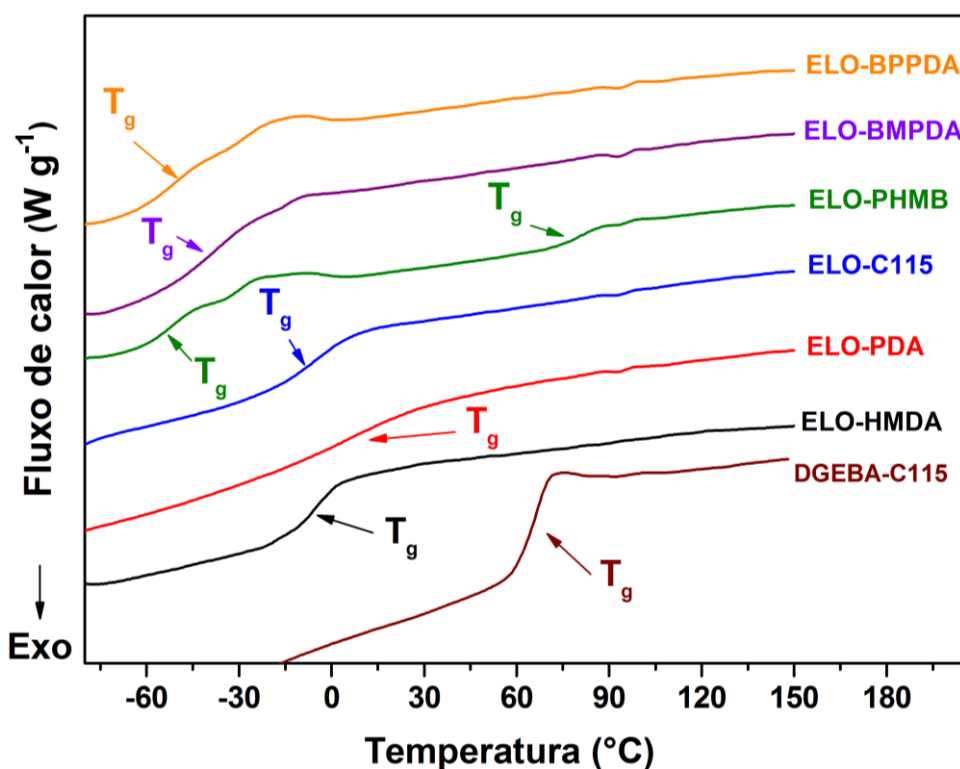
N–H e  $3198\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento simétrico do N–H) em uma larga banda de absorção entre  $3600\text{ cm}^{-1}$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$  no espectro do ELO-PDA é uma importante evidência de reação da amina. Além disso, o pico largo e forte em  $701\text{ cm}^{-1}$ , o qual corresponde ao grupo fenil amina do PDA, não está presente no espectro de FTIR do ELO-PDA. Adicionalmente, um novo pico aparece em  $1604\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a uma amina secundária. Desta forma, a análise de FTIR confirma a reação entre o PDA e o ELO.

As principais bandas de absorção da Crayamid 115 (C115), que é uma poliaminoamida, correspondem a:  $3289\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento da amina secundária N–H (Amida A, pontes de hidrogênio);  $3045\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento N–H o (Amida B);  $1648\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento C=O (Amida I);  $1607\text{ cm}^{-1}$  a deformação angular no plano do N–H (Amida II);  $1455\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento do CH<sub>2</sub>;  $1253\text{ cm}^{-1}$  a deformação angular do N–H e ao estiramento do C–N (Amida III); e  $\sim 721\text{ cm}^{-1}$  como um dubleto devido à vibração *rocking* do  $-(\text{CH}_2)_n$  dos polímeros com  $n > 4$ . A comparação das bandas de absorção a partir dos monômeros e dos filmes curados evidenciam a eliminação da banda de absorção do grupo epóxi em  $825\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, a aparecimento de uma banda em  $3311\text{ cm}^{-1}$  relacionado ao estiramento do grupo O–H indica que a reticulação foi completa.

A Figura A.9 mostra os outros endurecedores usados como agentes de cura para o ELO. O PHMB é um importante bactericida com bandas características em  $3300\text{ cm}^{-1}$  e  $2172\text{ cm}^{-1}$  originários dos grupos guanidina e C=N<sup>+</sup>H, respectivamente, os quais são reafirmados por várias bandas adicionais entre  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  associados as vibrações dos grupos N–C e N–H. Conforme os filmes mostrados na Figura A.8, nenhum sinal da banda de absorção associada ao grupo epóxi ( $820\text{ cm}^{-1}$ ) é mostrado no espectro do ELO-PHMB após a cura. Ao contrário dos filmes mostrados anteriormente, as amostras ELO-BMPDA e ELO-BPPDA ainda mantêm grupos N–H sem reagir, como é evidenciado pela presença de uma banda forte e nítida em  $1509\text{ cm}^{-1}$  e  $1589\text{ cm}^{-1}$  (em BMPDA e BPPDA, respectivamente). Como ocorreu anteriormente na amostra ELO-PDA, o pico relacionado com a ligação C–H aromática do PDA em  $809\text{ cm}^{-1}$  sobrepõe a banda epóxi do ELO em  $825\text{ cm}^{-1}$ . No entanto, o aparecimento de bandas de alta intensidade de N–H nos levou a concluir que esses filmes não estão bem curados, mesmo após tratamento térmico adicional aplicado para o ELO-BMPDA em  $170^\circ\text{C}$  durante 2 horas (Tabela A.I).

### A.3.3. Análise térmica

As propriedades térmicas de amostras curadas foram avaliadas através das técnicas de DSC e TGA. De acordo com os termogramas (Figura A.10) obtidos na segunda varredura de aquecimento, após a eliminação da história térmica, todos os polímeros são amorfos e as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) variaram de acordo com a composição do endurecedor (Tabela A.II).



**Figura A.10:** DSC das amostras ELO-HMDA, ELO-PDA, ELO-C115, ELOPHMB, ELO-BMPDA e ELO-BPPDA em comparação com o DSC do filme epóxi convencional de DGEBA-C115.

Uma comparação entre os endurecedores alifáticos e aromáticos com o mesmo número de carbonos (ELO-HMDA e ELO-PDA) indica que o PDA fornece valores mais altos de  $T_g$  (acima de 0 °C), o que confere uma maior rigidez a cadeia, conforme esperado.<sup>41</sup> Um elevado valor de  $T_g$  pode também indicar uma alta densidade de reticulação,<sup>37</sup> o que significa que os endurecedores HMDA, PDA e C115 fornecem uma boa reação química com o ELO.

**Tabela A.II:** Propriedades térmicas das resinas à base de ELO curadas com vários endurecedores

Amostra	$T_g$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{onset}$ (°C)	<sup>a</sup> Resíduo carbonoso (%)
ELO-HMDA	-5	342	447	485	2.6
ELO-PDA	7	341	439	376 / 464	15.2
ELO-C115	-6	344	424	396 / 453	1.9
ELO-PHMB	-55 / 79	343	407	411	3.2
ELO-BMPDA	-39	330	406	407	9.3
ELO-BPPDA	-52	286	400	257 / 391	10.5
DGEBA-C115	78	367	415	421	9.5

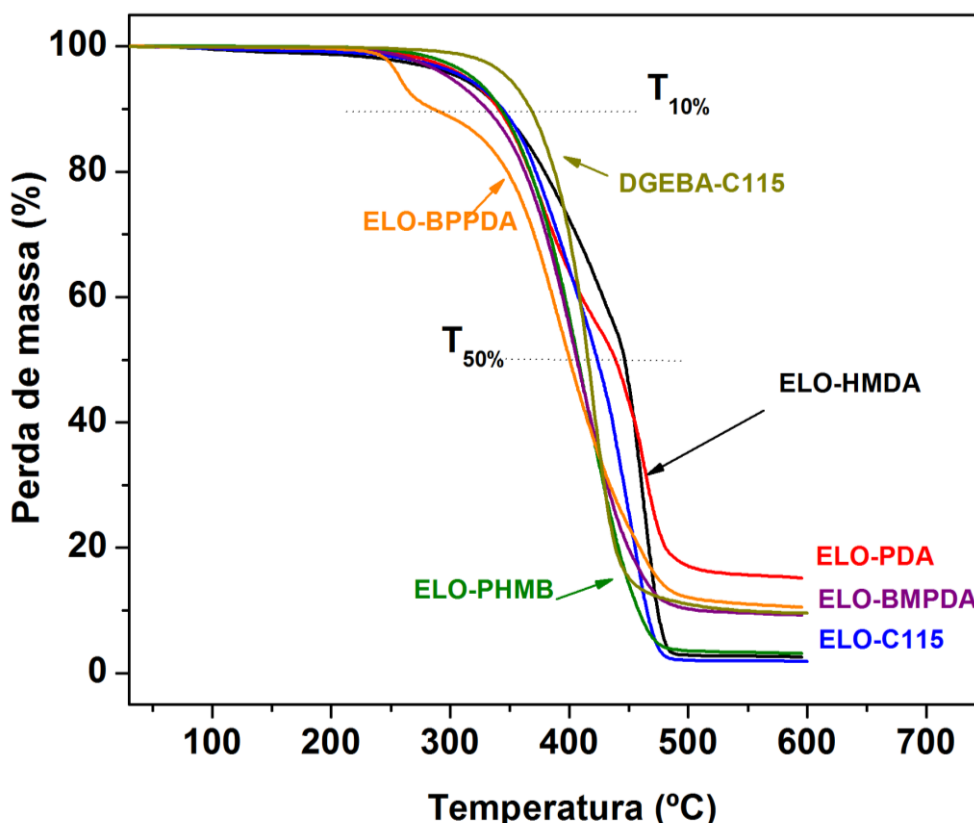
<sup>a</sup> Resíduo a 600 °C em uma atmosfera de nitrogênio.

No entanto, outras aminas aromáticas como a BMPDA (com partes rígidas e partes flexíveis) e a BPPDA (com três anéis benzênicos) (Figura A.10) mostraram não somente valores significativamente mais baixos de  $T_g$  (-39 °C e -54 °C, respectivamente), mas também uma transição endotérmica provavelmente associada aos segmentos que não reagiram com as ligações epóxi. Este fato sugere uma incompleta reação ou a baixa reatividade dos endurecedores BMPDA e BPPDA com o epóxi (ELO). Uma vez que estes endurecedores têm estruturas aromáticas, seria esperado valores mais altos de  $T_g$  em comparação com o ELO-HMDA. Da mesma forma, um mau comportamento térmico também foi observado para o filme de ELO-PHMB. A baixa reatividade do bactericida PHMB, quando utilizado como endurecedor, proporciona um baixo valor de  $T_g$  (ou seja, perto de -55°C) acompanhado por uma transição endotérmica semelhante ao dos endurecedores BMPDA e BPPDA. Adicionalmente, uma segunda  $T_g$  apareceu em ~80 °C, que foi atribuído ao monômero PHMB não reagido. Portanto, a amostra ELO-PHMB apresentou um grau claro de separação de fases em comparação com os outros endurecedores. Boquillon e Fringant<sup>9</sup> relataram vários valores de  $T_g$  para o processo de cura do ELO com diferentes anidridos na presença de catalisadores. Os valores de  $T_g$  obtidos, os quais dependem da quantidade do endurecedor e do catalisador, foram maiores do que a temperatura ambiente (isto é, próximo de 100 °C).

Através do comportamento térmico da amostra ELO-C115 e da amostra DGEBA-C115, fica evidente o comportamento plástico do ELO em comparação com

a DGEBA. A amostra DGEBA-C115 é frágil e rígida na temperatura ambiente e mostra um valor de  $T_g$  próxima dos 80 °C (semelhante a outras resinas epóxi bicomponente),<sup>42</sup> enquanto que ELO-C115 é quase elástico e flexível à temperatura ambiente. Portanto, a composição química das resinas epóxis e dos endurecedores influenciam nos valores de  $T_g$ . Em qualquer caso, é possível obter formulações utilizando o ELO com valores de  $T_g$  mais elevados que a temperatura ambiente, substituindo o endurecedor amina por endurecedores anídricos (ou seja, mudando a natureza do endurecedor).

A estabilidade térmica dos filmes de ELO/endurecedores foi analisada por termogravimetria em atmosfera de nitrogênio, e comparada com o TGA da amostra DGEBA-C115. As análises de TGA (Figura A.11) mostraram diferentes comportamento de decomposição, dependentes do endurecedor.

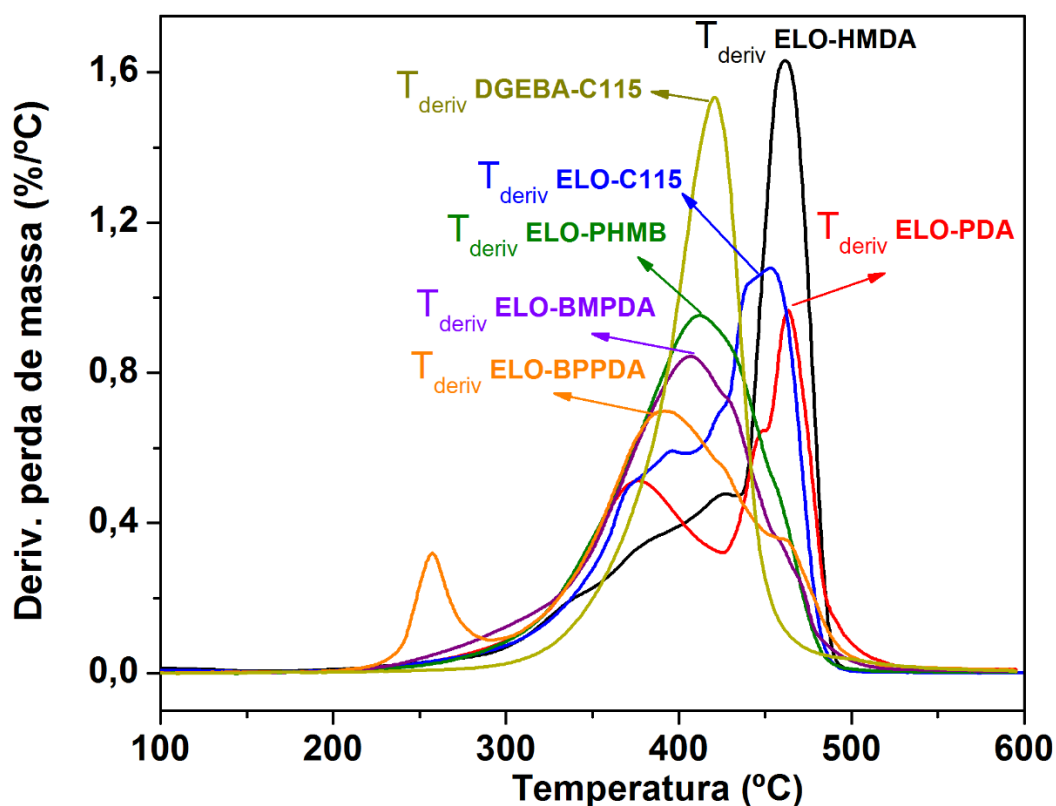


**Figura A.11:** TGA das amostras ELO-HMDA, ELO-PDA, ELO-C115, ELOPHMB, ELO-BMPDA e ELO-BPPDA em comparação com o TGA do filme epóxi convencional de DGEBA-C115.



A decomposição foi analisada através de três temperaturas diferentes:  $T_{10\%}$ , que corresponde à temperatura na qual 10% em peso da amostra é decomposta;  $T_{50\%}$  refere-se a temperatura necessária para a decomposição de 50% em peso da amostra; e  $T_{onset}$ , é a temperatura obtida no ponto máximo encontrado na curva da derivada da curva termogravimétrica (DTGA). Estas temperaturas de decomposição são mostradas na Tabela A.II.

A maior estabilidade térmica foi encontrada para as amostras ELO-HMDA, ELO-PDA e ELO-C115 ( $T_{onset} = 485^{\circ}\text{C}$ ,  $464^{\circ}\text{C}$  e  $453^{\circ}\text{C}$ , respectivamente) (Figura A.12). As  $T_{onset}$  destes três filmes são mais elevadas do que a amostra DGEBA-C115 curada a  $120^{\circ}\text{C}$  ( $T_{onset} = 421^{\circ}\text{C}$ ). Estes resultados permitiram concluir que o ELO não influencia negativamente na estabilidade térmica dos filmes epóxi. Como era de se esperar, a quantidade de resíduo carbonoso a  $600^{\circ}\text{C}$  foi mais elevada para as amostras curadas com endurecedores aromáticos (PDA, BMPDA e BPPDA) do que para as amostras curadas com os endurecedores não aromáticos (HMDA, PHMB e C115).<sup>43</sup>










**Figura A.12:** TGA das amostras ELO-HMDA, ELO-PDA, ELO-C115, ELO-PHMB, ELO-BMPDA e ELO-BPPDA em comparação com o DTGA do filme epóxi convencional de DGEBA-C115.

### A.3.4. Análise do ângulo de contato e absorção de água

Polímeros altamente permeáveis à água não são apropriados para aplicações como revestimentos anticorrosivos. A penetração da água no revestimento está diretamente relacionada com aceleração dos processos corrosivos nas superfícies do metal. Por outro lado, em um revestimento anti-incrustante este tipo de permeabilidade é desejado para a liberação adequada do agente anti-incrustante ativo. A Tabela A.III apresenta os ângulos de contato com a água (WCA) e os resultados de absorção de água.

**Tabela A. III:** Ângulo de contato com a água (WCA) e medidas de absorção de água das amostras de ELO.

Amostra	Imagem WCA	WCA (°)	Absorção de água (%)
ELO-HMDA		107	0,75
ELO-PDA		103	0,99
ELO-C115		93	1,54
ELO-PHMB		72/100	1,28
ELO-BMPDA		91	1,62
ELO-BPPDA		76	4,16
DGEBA-C115		92	1,56

Os valores de WCA obtidos para todas as amostras estão perto de 100° com a exceção da amostra ELO-BPPDA e ELO-PHMB, que apresentam maior hidrofiliabilidade da sua superfície com um WCA de 76° e 72°, respectivamente. As análises na amostra ELO-PHMB foram realizadas em duas áreas do filme. A zona clara (Figura A.7d) corresponde ao valor mais baixo do WCA listado na Tabela A.III, enquanto o WCA mais elevado está associado com a área mais escura. Este comportamento é consistente com os resultados de DSC, que mostrou dois valores de  $T_g$ , devido à presença de uma separação de fases entre o PHMB não reagido na resina ELO.

De acordo com a Tabela A.III, a maior parte dos filmes apresentam baixa molhabilidade ou boa hidrofobicidade em comparação com outros filmes híbridos de óleo vegetal. Allauddin *et al.*<sup>37</sup> descreveu estudos semelhantes para filmes de poliuretano/silanos formados a partir do óleo de rícino (ECO). O baixo ângulo de contato e os valores moderados de absorção de água variaram entre 74° e 82° e entre 0,85% e 0,35% (concentração decrescente de ECO), respectivamente, sugere que o óleo de rícino é higroscópico. Por isso, a diminuição da concentração do óleo de rícino para o material híbrido leva a um aumento hidrofobicidade, diminuindo a absorção de água.

Medições de adsorção de água dos filmes curados podem ser utilizados para observar a resistência à água. Valores superiores a 1% indicam que a densidade de ligações cruzadas em tais filmes não é suficientemente elevada para impedir a expansão promovida por segmentos solúveis em água presentes no ELO. Portanto, podemos concluir que as ligações cruzadas no ELO-C115 e no ELO-BMPDA são insuficientes, enquanto que no ELO-PHMB a reticulação foi ineficiente, provocando a separação de fases.

Os valores de absorção de água mais baixos foram obtidos para o ELO-HMDA (0,75%) e ELO-PDA (0,99%), o que representa uma baixa permeabilidade dos filmes e sugere um material com alta densidade de reticulação. Este comportamento está de acordo com os valores de WCA, que são mais altos (107° e 103°, respectivamente). O maior valor de absorção de água corresponde a amostra ELO-BPPDA (4,16%), o qual mostra o menor valor de WCA (76°). Esta alta capacidade de absorção de água é confirmada pelo espectro de FTIR do ELO-BPPDA (Figura A.9), que mostra uma reação incompleta ou ausente do grupo epóxi com a amina. A variabilidade do WCA e dos valores de absorção de água podem ser associadas não só às diferentes

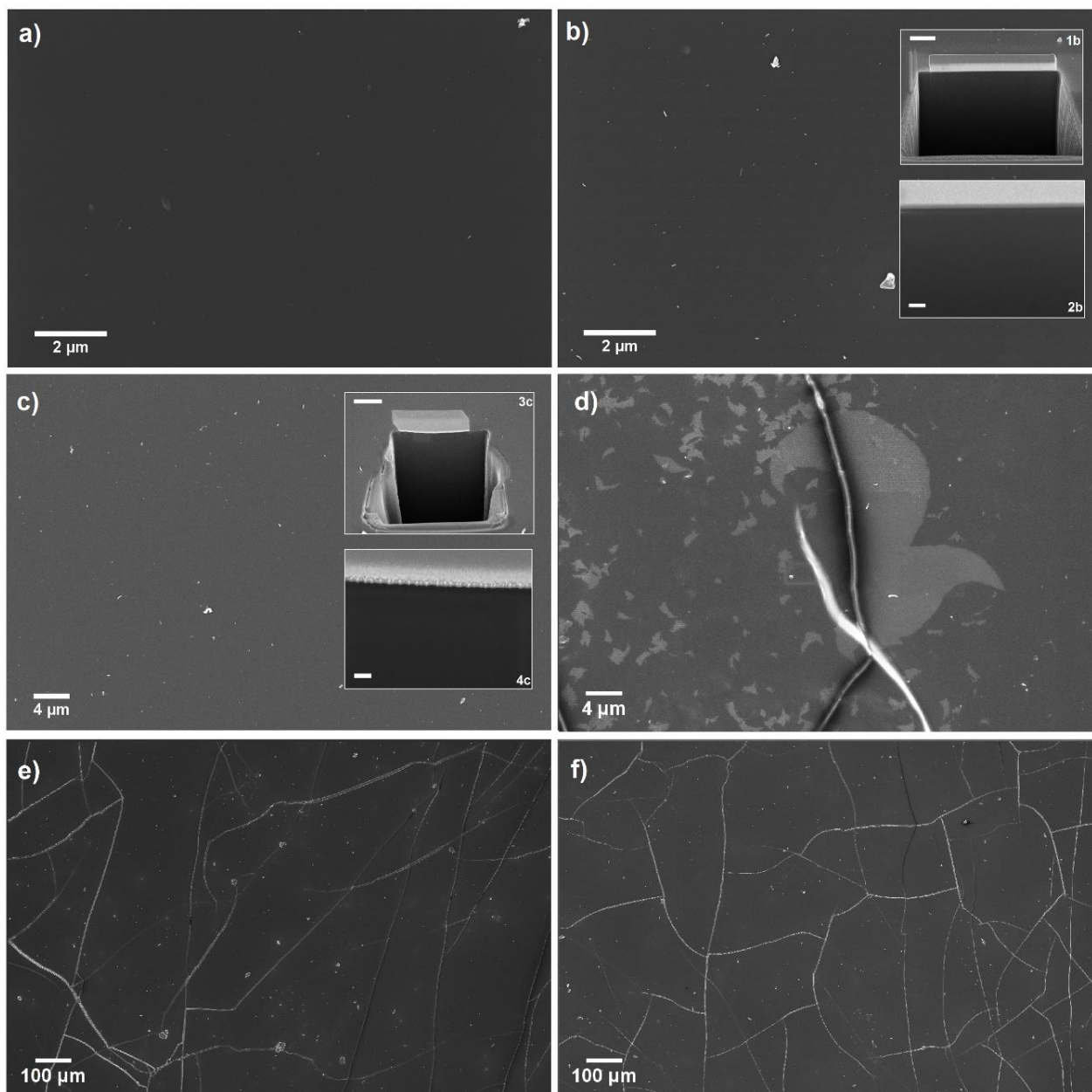
estruturas químicas dos agentes de cura, mas também a sua capacidade de reticulação com o ELO.

Comparando o WCA e os valores de absorção de água do ELO-C115 com o DGEBA-C115, percebemos que os valores são semelhantes. A amostra DGEBA-C115 geralmente tem boa impermeabilidade quando utilizado como *primer*, impedindo a penetração de água. Assim, a amostra ELO-C115 também deve ter comportamento similar, uma vez que as suas propriedades de impermeabilidade são semelhantes aos revestimentos epóxis comerciais.

### A.3.5. Morfologia das amostras

A morfologia das amostras foi analisada por MEV e as micrografias estão sendo exibidas na Figura A.13. O objetivo deste estudo é analisar a porosidade, fragilidade e separação das fases dos filmes para comparar com os resultados das análises térmicas e de absorção de água. Os filmes preparados utilizando os endurecedores HMDA, PDA e C115 apresentam morfologias regulares no seu exterior e interior e nenhuma fissura foi observada nestas amostras. As Inserções nas Figuras A.13b e A.13c mostram as seções transversais dos filmes após o corte com o FIB. Os cortes evidenciam que as estruturas destes polímeros são compactas, devido à falta de poros e seu aspecto altamente homogêneo, até mesmo dentro dos filmes.

Por outro lado, os componentes da amostra ELO-PHMB não apresentam uma boa compatibilidade, evidenciado pela morfologia não-homogênea com duas fases poliméricas (zonas escuras e zonas brancas na Figura A.13d). As micrografias mostram não só as grandes dimensões das fases segregadas, as quais são maiores do que 10  $\mu\text{m}$ , mas também a existência de fissuras. A morfologia da amostra ELO-PHMB está de acordo com os resultados de DSC, que mostrou dois valores diferentes de  $T_g$  que foram associados com duas fases diferentes (ou seja, uma formada pelo ELO não reagido e o outra pelo PHMB). A heterogeneidade da amostra ELO-PHMB tem sido atribuída a problemas de compatibilidade na mistura do ELO e do PHMB.



**Figura A.13:** Micrografias de MEV das amostras: (a) ELO-HMDA, (b) ELO-PDA, (c) ELO-C115, (d) ELO-PHMB, (e) ELO-BMPDA e (f) ELO-BPPDA. As micrografias em destaque nas Figuras (b) e (c) mostram a seção transversal realizada pela sonda do FIB. As escalas das inserções são: 1b = 1  $\mu\text{m}$ , 2b = 100 nm, 3c = 1  $\mu\text{m}$  e 4c = 100 nm.

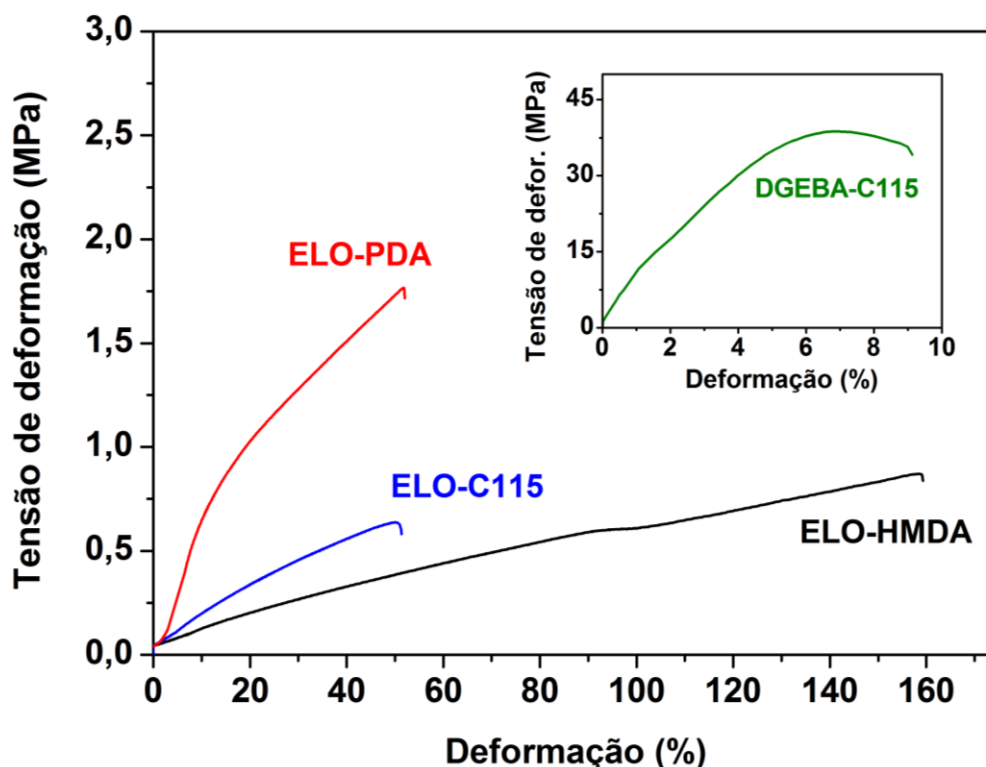
Os filmes formados com o BMPDA e o BPPDA mostram várias fissuras superficiais (Figura A.13e e A.13f). Estas fissuras são extremamente extensas, e em alguns casos, atravessam toda a superfície do filme, o que torna estes filmes frágeis. Estes resultados suportam o fato de que as amostras de ELO-BMPDA e ELO-BPPDA não estão bem curadas, possuindo uma densidade de reticulação insuficiente o que

provoca altos valores de absorção de água (Tabela A.III).

Para concluir, as aminas PHMB, BMPDA e BPPDA não se comportam como bons endurecedores quando eles são utilizados como agentes de cura do ELO. Estes maus resultados foram atribuídos à baixa reatividade destes endurecedores em comparação com HMDA, PDA ou a amina C115.

#### A.3.6. Ensaios mecânicos

Como mencionado anteriormente, os filmes de ELO-PHMB, ELO-BMPDA e ELO-BPPDA são extremamente frágeis, quebrando-se apenas com um simples manuseio. Desta forma, as amostras ELO-HMDA, ELO-PDA e ELO-C115 são as únicas com boa formação de filme e integridade mecânica. As curvas tensão-deformação das amostras de ELO-HMDA, ELO-PDA, ELO-C115 e DGEBA-C115 estão representados na Figura A.14.



**Figura A.14:** Curvas tensão deformação dos filmes ELO-HMDA, ELO-PDA e ELO-C115. O gráfico em destaque a curva tensão deformação do DGEBA-C115. A velocidade de deformação para todas as amostras foi de 0.8 mm/min em todos os casos.

O comportamento mecânico da resina epóxi (DGEBA-C115) foi utilizada como referência para efeitos de comparação. Os parâmetros obtidos a partir das curvas de tensão-deformação são listados na Tabela A.IV.

**Tabela A.IV:** Parâmetros obtidos das curvas de tensão-deformação

Amostras	<sup>a</sup> $E$ (MPa) Média ± D.P.*	<sup>b</sup> $\sigma_{max}$ (MPa) Média ± D.P.*	<sup>c</sup> $\epsilon_{\sigma max}$ (%) Média ± D.P.*
ELO-HMDA	0,91 ± 0,04	0,89 ± 0,10	161 ± 3
ELO-PDA	4,71 ± 0,10	1,86 ± 0,20	56 ± 4
ELO-C115	1,35 ± 0,10	0,63 ± 0,10	53 ± 3
DGEBA-C115	825 ± 95,0	39,0 ± 3,20	9 ± 1

\* Desvio padrão; <sup>a</sup> Módulo de Young; <sup>b</sup> Tensão máxima de deformação; <sup>c</sup> deformação na tensão máxima de deformação.

Claramente, o comportamento mecânico das amostras examinadas mostra uma grande variabilidade. Os resultados obtidos a partir dos testes de tração mostram que todas as amostras preparadas com o ELO tiveram uma redução nas propriedades mecânicas em comparação com a resina epóxi DGEBA. A comparação dos parâmetros mecânicos (por exemplo, como a resistência à tração, alongamento na ruptura, dureza e resistência ao impacto) de diferentes epóxi modificadas com óleo vegetal permitiram concluir que a resina atua como um plastificante, independente da natureza do endurecedor.<sup>44,45</sup> A diminuição da resistência à tração e o aumento do alongamento na ruptura dos termofixos com o aumento do teor de ELO foi atribuída à diminuição da densidade de reticulação na estrutura polimérica, como suportado pela outras análises.

Os três filmes ELO estudados nesta seção apresentam um alto valor de alongamento e valores muito baixos de resistência à tração. Em contraste, a amostra DGEBA-C115 apresenta alta resistência à tração, mas baixo valor de alongamento (Figura A.14). O módulo de elasticidade  $E$ , que está intimamente relacionado com as forças de ligação dos átomos do material é uma medida de rigidez. De acordo com a

Tabela A.IV, a amostra ELO-PDA mostra o valor mais elevado de  $E$  (4,71 MPa), indicando que a amina aromática utilizada como agente de cura aumenta a rigidez do filme epóxi em relação ao filme curado com uma amina alifática (ELO-HMDA, 0,91MPa). De acordo com Mayr *et al.*<sup>41</sup> e Urbaczewski *et al.*,<sup>46</sup> as ligações cruzadas derivadas de aminas alifáticas são mais flexíveis do que as obtidas utilizando aminas aromáticas. Consistentemente, a amostra ELO-HMDA tem o menor valor de  $E$  e resistência à tração. A resistência à tração máxima ( $\sigma_{max}$ ) também varia com a natureza do endurecedor. As aminas aromáticas tornam o polímero mais rígido, e a  $\sigma_{max}$  da amostra ELO-PDA (1,86 MPa) é mais elevada do que as amostras ELO-HMDA (0,89 MPa) e ELO-C115 (0,63 MPa). O elevado valor de alongamento ( $\epsilon_{\sigma_{max}}$ ) de ELO-HMDA (161%) indica um comportamento semelhante ao dos materiais elastoméricos, como por exemplo borracha de butadieno estireno (SBR) e borracha de silicone.

#### A.4. Conclusões do capítulo

A análises de FTIR,  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN confirmaram a epoxidação do óleo de linhaça através do método utilizando o ácido peracético. Os espectros de FTIR mostram a reação entre os grupos oxirano e amina para todos os endurecedores, com exceção do BMPDA e BPPDA. No entanto, experimentos adicionais evidenciaram que o PHMB também apresenta baixo reatividade com ELO. Resultados de MEV e DSC indicam que o ELO-PHMB tem duas fases distintas. As amostras ELO-HMDA, ELO-PDA e ELO-C115, que apresentam uma estrutura compacta e sem porosidade, mostram uma melhor estabilidade térmica e valores mais elevados de  $T_g$  do que as demais amostras. No entanto, o ELO-C115 exibe maior hidrofiliçidade e absorção de água do que o ELO-HMDA e o ELO-PDA. Estes resultados levam-nos a concluir que os endurecedores HMDA e PDA proporcionam uma melhor densidade de reticulação com ELO. De acordo com ensaios mecânicos, a amostra ELO-PDA tem maior módulo de Young e força máxima de tração com alta deformação na ruptura (56% em comparação com apenas 9% para a DGEBA -C115).

Em resumo, os endurecedores HMDA, PDA e C115 apresentam boas condições para serem usados como agente de cura do ELO. As outras aminas falham



em uma ou mais característica. Assim, o ELO pode ser considerado um promissor substituto do DGEBA para a formação de filmes impermeáveis à base de solvente. Em relação a formulação de revestimentos anti-incrustantes, o ELO só será útil quando for curado com um endurecedor à temperatura ambiente. Este fato pode ocorrer através da substituição parcial e não total da DGEBA, que pode permitir curas à temperatura ambiente.

Desta forma, uma redução no impacto ambiental e dos problemas de saúde pode ser alcançado através da redução na utilização do BPA.

## **A.5. Referências Bibliográficas**

- [1] Nelson, A. M.; Long, T. E., *A perspective on emerging polymer technologies for bisphenol-A replacement*, Polym. Int., 61 (2012), 10, 1485-1491.
- [2] Zhang, C.; Xia, Y.; Chen, R.; Huh, S.; Johnston, P. A.; Kessler, M. R., *Soy-castor oil based polyols prepared using a solvent-free and catalyst-free method and polyurethanes therefrom*, Green Chemistry, 15 (2013), 6, 1477-1484.
- [3] Pan, X.; Sengupta, P.; Webster, D. C., *High biobased content epoxy–anhydride thermosets from epoxidized sucrose esters of fatty acids*, Biomacromolecules, 12 (2011), 6, 2416-2428.
- [4] Staples, C. A.; Dome, P. B.; Klecka, G. M.; Oblock, S. T.; Harris, L. R., *A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A*, Chemosphere, 36 (1998), 10, 2149-2173.
- [5] Kang, J.-H.; Kondo, F.; Katayama, Y., *Human exposure to bisphenol A*, Toxicology, 226 (2006), 2, 79-89.
- [6] Borrell, B., *Toxicology: The big test for bisphenol A*, Nature, 464 (2010), 7292, 1122.
- [7] Ho, S.-M.; Tang, W.-Y.; de Frausto, J. B.; Prins, G. S., *Developmental exposure to estradiol and bisphenol A increases susceptibility to prostate carcinogenesis and epigenetically regulates phosphodiesterase type 4 variant 4*, Cancer research, 66 (2006), 11, 5624-5632.

- [8] Mahendran, A. R.; Aust, N.; Wuzella, G.; Kandelbauer, A. In *Macromolecular Symposia*; Wiley Online Library, 2012; Vol. 311; pp 18-27.
- [9] Boquillon, N.; Fringant, C., *Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners*, *Polymer*, 41 (2000), 24, 8603-8613.
- [10] Andjelkovic, D. D.; Valverde, M.; Henna, P.; Li, F.; Larock, R. C., *Novel thermosets prepared by cationic copolymerization of various vegetable oils—synthesis and their structure–property relationships*, *Polymer*, 46 (2005), 23, 9674-9685.
- [11] Güner, F. S.; Yağcı, Y.; Tuncer Erciyes, A., *Polymers from triglyceride oils*, *Prog. Polym. Sci.*, 31 (2006), 7, 633-670.
- [12] Xia, Y.; Larock, R. C., *Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications*, *Green Chemistry*, 12 (2010), 11, 1893-1909.
- [13] Stevens, C.; Verhé, R. *Renewable bioresources: scope and modification for non-food applications*; John Wiley & Sons, 2004.
- [14] Sun, X. S., *1 Overview of Plant Polymers: Resources, Demands, and Sustainability*, *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*, (2012), 1.
- [15] Wool, R.; Sun, X. S. *Bio-based polymers and composites*; Academic Press, 2011.
- [16] Rangarajan, B.; Havey, A.; Grulke, E. A.; Culnan, P. D., *Kinetic parameters of a two-phase model for in situ epoxidation of soybean oil*, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72 (1995), 10, 1161-1169.
- [17] Friedman, A.; Moral, L. S.; Pavlichko, J. P.; Polovsky, S. B., *Hydroxylated milk glycerides*, US5576027 A (1996).
- [18] Keshun, L. *Soybeans: chemistry, technology, and utilization*; Chapman & Hall, 1997.
- [19] O'brien, R. D. *Fats and oils: formulating and processing for applications*; CRC press, 2010.
- [20] Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V., *Novel silicon-containing polyurethanes from vegetable oils as renewable resources. Synthesis and properties*,

Biomacromolecules, 7 (2006), 8, 2420-2426.

[21] Güner, F.; Gümüşel, A.; Calica, S.; Erciyes, A., *Study of film properties of some urethane oils*, Journal of Coatings Technology, 74 (2002), 929, 55-59.

[22] Ogunniyi, D., *Castor oil: A vital industrial raw material*, Bioresour. Technol., 97 (2006), 9, 1086-1091.

[23] Benaniba, M. T.; Belhaneche-Bensemra, N.; Gelbard, G., *Kinetics of tungsten-catalyzed sunflower oil epoxidation studied by <sup>1</sup>H NMR*, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 109 (2007), 12, 1186-1193.

[24] Cai, C.; Dai, H.; Chen, R.; Su, C.; Xu, X.; Zhang, S.; Yang, L., *Studies on the kinetics of in situ epoxidation of vegetable oils*, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 110 (2008), 4, 341-346.

[25] Becchi, D.; Luca, M.; Martinelli, M.; Mitidieri, S., *Organic–Inorganic Coatings Based on Epoxidised Castor Oil/APTES/TEOS*, J Am Oil Chem Soc, 88 (2011), 1, 101-109.

[26] Goud, V. V.; Patwardhan, A. V.; Pradhan, N. C., *Studies on the epoxidation of mahua oil (Madhumica indica) by hydrogen peroxide*, Bioresour. Technol., 97 (2006), 12, 1365-1371.

[27] Goud, V. V.; Dinda, S.; Patwardhan, A. V.; Pradhan, N. C., *Epoxidation of Jatropha (Jatropha curcas) oil by peroxyacids*, Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 5 (2010), 2, 346-354.

[28] Dinda, S.; Patwardhan, A. V.; Goud, V. V.; Pradhan, N. C., *Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids*, Bioresour. Technol., 99 (2008), 9, 3737-3744.

[29] Jiang, P.; Chen, M.; Dong, Y.; Lu, Y.; Ye, X.; Zhang, W., *Novel Two-Phase Catalysis with Organometallic Compounds for Epoxidation of Vegetable Oils by Hydrogen Peroxide*, J Am Oil Chem Soc, 87 (2010), 1, 83-91.

[30] Petrović, Z. S.; Zlatanić, A.; Lava, C. C.; Sinadinović-Fišer, S., *Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids — kinetics and side reactions*, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 104 (2002), 5, 293-299.

[31] Vlček, T.; Petrović, Z., *Optimization of the chemoenzymatic epoxidation of*

*soybean oil*, J Am Oil Chem Soc, 83 (2006), 3, 247-252.

[32] Téllez, G. L.; Viguera-Santiago, E.; Hernández-López, S., *Characterization of linseed oil epoxidized at different percentages*, Superficies y Vacío, 22 (2009), 5-10.

[33] Piazza, G.; Nuñez, A.; Foglia, T., *Isolation of unsaturated diols after oxidation of conjugated linoleic acid with peroxygenase*, Lipids, 38 (2003), 3, 255-261.

[34] Hilker, I.; Bothe, D.; Prüss, J.; Warnecke, H. J., *Chemo-enzymatic epoxidation of unsaturated plant oils*, Chem. Eng. Sci., 56 (2001), 2, 427-432.

[35] Müller, B. *Coatings Formulation. Part II: Solvent-Borne Paints*; 2nd ed.; Vincentz Network: Hanover, Germany.

[36] Karayannidou, E. G.; Achilias, D. S.; Sideridou, I. D., *Cure kinetics of epoxy-amine resins used in the restoration of works of art from glass or ceramic*, Eur. Polym. J., 42 (2006), 12, 3311-3323.

[37] Allauddin, S.; Narayan, R.; Raju, K. V. S. N., *Synthesis and Properties of Alkoxysilane Castor Oil and Their Polyurethane/Urea-Silica Hybrid Coating Films*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 1 (2013), 8, 910-918.

[38] Solladié-Cavallo, A.; Senouci, H.; Jierry, L.; Klein, A.; Bouquey, M.; Terrisse, J., *Linseed oil and mixture with maleic anhydride: 1H and 13C NMR*, J Am Oil Chem Soc, 80 (2003), 4, 311-314.

[39] Stemmelen, M.; Pessel, F.; Lapinte, V.; Caillol, S.; Habas, J. P.; Robin, J. J., *A fully biobased epoxy resin from vegetable oils: From the synthesis of the precursors by thiol-ene reaction to the study of the final material*, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 49 (2011), 11, 2434-2444.

[40] Gunstone, F., *The study of natural epoxy oils and epoxidized vegetable oils by 13C nuclear magnetic resonance spectroscopy*, J. Am. Oil Chem. Soc., 70 (1993), 11, 1139-1144.

[41] Mayr, A. E.; Cook, W. D.; Edward, G. H., *Yielding behaviour in model epoxy thermosets — I. Effect of strain rate and composition*, Polymer, 39 (1998), 16, 3719-3724.

[42] Martí, M.; Molina, L.; Alemán, C.; Armelin, E., *Novel Epoxy Coating Based on DMSO as a Green Solvent, Reducing Drastically the Volatile Organic Compound*

*Content and Using Conducting Polymers As a Nontoxic Anticorrosive Pigment*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 1 (2013), 12, 1609-1618.

[43] Cheng, S.-H.; Hsiao, S.-H.; Su, T.-H.; Liou, G.-S., *Novel Aromatic Poly(Amine-Imide)s Bearing A Pendant Triphenylamine Group: Synthesis, Thermal, Photophysical, Electrochemical, and Electrochromic Characteristics*, Macromolecules, 38 (2004), 2, 307-316.

[44] Sarwono, A.; Man, Z.; Bustam, M. A., *Blending of Epoxidised Palm Oil with Epoxy Resin: The Effect on Morphology, Thermal and Mechanical Properties*, J. Polym. Environ., 20 (2012), 2, 540-549.

[45] Pramanik, S.; Konwarh, R.; Sagar, K.; Konwar, B. K.; Karak, N., *Bio-degradable vegetable oil based hyperbranched poly(ester amide) as an advanced surface coating material*, Prog. Org. Coat., 76 (2013), 4, 689-697.

[46] Urbaczewski-Espuche, E.; Galy, J.; Gerard, J.-F.; Pascault, J.-P.; Sautereau, H., *Influence of chain flexibility and crosslink density on mechanical properties of epoxy/amine networks*, Polymer Engineering & Science, 31 (1991), 22, 1572-1580.