

**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 - PPGEM

**DESENVOLVIMENTO DE PIGMENTO NÃO-CONVENCIONAL  
À BASE DE EXTRATOS VEGETAIS PARA APLICAÇÃO EM  
TINTAS *ANTIFOULING***

Juliana Miranda Andrade

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2010

**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 - PPGEM

**DESENVOLVIMENTO DE PIGMENTO NÃO-CONVENCIONAL À BASE  
DE EXTRATOS VEGETAIS PARA APLICAÇÃO EM TINTAS  
*ANTIFOULING***

Juliana Miranda Andrade

Química Industrial

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 – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2010

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Co-orientadora: Dra. Alessandra Fiorini Baldissera

*Banca Examinadora:*

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi (UFRGS)

Prof. Dra. Denise Maria Lenz (ULBRA)

Prof. Dra. Rosane Angélica Ligabue (PUCRS)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

*“Tua caminhada ainda não terminou...  
A realidade te acolhe  
dizendo que pela frente  
o horizonte da vida necessita  
de tuas palavras  
e do teu silêncio.  
Não faças do amanhã  
o sinônimo de nunca,  
nem o ontem te seja o mesmo  
que nunca mais.  
Teus passos ficaram.  
Olhes para trás...  
mas vá em frente  
pois há muitos que precisam  
que chegues para poderem seguir-te.”*

*Charles Chaplin*

*Dedico este trabalho a todas as  
pessoas que me apoiaram em todos  
os momentos da minha vida.  
À minha mãe, fiel amiga e ao meu  
pai que zela por mim de onde estiver.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente aos meus pais, fisicamente minha mãe, por todo amor, amizade, dedicação, compreensão e incentivo, não só na realização deste trabalho, mas por toda minha vida.

À minha família, minha Abuelita Leda pela doçura e amor e meu Abuelito Carlos pelo exemplo de inteligência que me guiou por toda vida. À minha dinda Maira e meus irmãos Rodrigo e Samanta, por todo o apoio, e todas as risadas tão necessárias algumas vezes. E a toda família, que mesmo de longe, sempre me apoiou.

Agradeço ao meu namorado André, por todo amor, dedicação e principalmente compreensão nos momentos mais difíceis, pelo constante incentivo e motivação, quando eu mesma achava que não poderia ir mais longe. Ao meu grande amigo e irmão de coração Sandro, por toda amizade incondicional e aprendizado ao longo desses anos.

Ao Professor Carlos pela orientação e confiança ao longo deste trabalho e à Alessandra, pela co-orientação e conhecimentos a mim repassados.

Aos alunos de iniciação científica, Karine, Luana, Carolina e Gustavo, que tanto me ajudaram para o desenvolvimento deste trabalho. A todo pessoal da análise térmica, pela ajuda nas análises.

Aos colegas e amigos da sala 121, Fábio, André, Álvaro, Clarissa, Neiva, Laís, Jorge, Eli, Felipe, Humberto, Tarugo, entre tantos outros que por ali passaram, agradeço o apoio, incentivo e principalmente por todas as horas de descontração.

Às amigas da sala 117, Alessandra e Bianca, pelo apoio e risadas tão valiosas. Aos colegas da sala 111 e ao pessoal do centro de Tecnologia (CT) pelo apoio e parceria.

Aos colegas da TRANSPETRO/Imbé, Castanheira e todos os mergulhadores e marinheiros que muito me ajudaram para a realização dos ensaios de imersão.

À UFRGS, PPGEM, LAPOL, CNPq pelo suporte técnico e financeiro.

## TRABALHOS E RESUMOS ACEITOS EM CONGRESSOS

- C. A. Ferreira; J. M. Andrade; S. G. Borges, *Otimização do processo de pultrusão*, 18° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, Porto de Galinhas, Novembro 2008.
- Andrade, J.M.(1); Oliveira, L.(2); Ferreira, C.A. (3), *Síntese e Caracterização de pigmento antifouling não convencional a base de tanino*, 19° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, Campos do Jordão, Novembro 2010.
- Andrade, J.M.(1); Senisse, C.A.L.(2); Ferreira, C.A.(3), *Aplicação de pigmento vegetal não convencional em tintas antifouling*, 19° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, Campos do Jordão, Novembro 2010.
- Alessandra F. Baldissera, Carlos A. Ferreira, Juliana M. Andrade, Luana S. Oliveira, Carolina A. L. Senisse, *Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals*, 7th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES – ISNaPol, Gramado, Setembro, 2010.



## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	xi
LISTA DE TABELAS .....	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xiv
RESUMO.....	xv
ABSTRACT .....	xvi
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 <i>Biofouling</i> s .....	4
3.2 O Problema.....	6
3.3 Tintas <i>Antifouling</i> .....	8
3.4 Taninos .....	15
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.1 Reagentes e Solventes.....	20
4.2 Síntese do Tanato de Cobre.....	20
4.3 Preparação das Tintas.....	22
4.4 Preparação dos Corpos de Prova.....	25
4.5 Caracterização das Amostras.....	26
4.5.1 <i>Densidade</i> .....	26
4.5.2 <i>Análise do ponto de fusão</i> .....	26
4.5.3 <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....	26
4.5.4 <i>Espectroscopia de infravermelho</i> .....	26
4.5.5 <i>Concentração volumétrica de pigmentos (PVC) e técnicas de avaliação de revestimentos protetores</i> .....	27
4.5.6 <i>Viscosidade</i> .....	28
4.5.7 <i>Espessura dos filmes</i> .....	28
4.5.8 <i>Avaliação do comportamento antifouling dos revestimentos (teste de imersão)</i> .....	28

4.5.9	<i>Ensaio de Lixiviação de Cobre</i> .....	30
4.5.10	<i>Testes de aderência em substrato metálico</i> .....	31
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	32
5.1	Caracterização do Tanino (TAM) e Tanato de cobre (TC).....	32
5.1.1	<i>Medidas de Densidade</i> .....	32
5.1.2	<i>Medidas do ponto de fusão</i> .....	34
5.1.3	<i>Análises termogravimétricas (TGA)</i> .....	34
5.1.4	<i>Espectroscopia infravermelho</i> .....	36
5.2	Processamento das tintas.....	38
5.2.1	<i>Determinação do PVC</i> .....	39
5.2.2	<i>Viscosidade</i> .....	41
5.2.3	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....	43
5.2.4	<i>Ensaio de lixiviação</i> .....	44
5.2.5	<i>Teste de Aderência em substrato metálico</i> .....	47
5.2.6	<i>Testes do comportamento antifouling (testes de imersão)</i> .....	49
6.	CONCLUSÕES .....	65
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	67
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	68

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Esquema dos estágios de formação do <i>biofouling</i> [19].	4
<b>Figura 2</b> - Exemplos de cascos de navios com elevado grau de incrustação [1].	7
<b>Figura 3</b> - Estrutura química dos biocidas: (a) TBT; (b) <i>Irgarol</i> 1051; (c) <i>Diuron</i> ; (d) <i>SeaNine</i> 211; (e) Diclofluanide; (f) Piritionato de zinco; (g) Clorotalonil.	9
<b>Figura 4</b> - Ilustração esquemática (corte transversal) do comportamento de um sistema <i>antifouling</i> exposto à água do mar [1].	10
<b>Figura 5</b> - Mecanismos de funcionamento e taxas de liberação de biocida de tintas <i>antifouling</i> : (a) de matriz solúvel e (b) de matriz insolúvel [10]. (adaptado).	12
<b>Figura 6</b> - Estrutura básica de flavonóides [44].	15
<b>Figura 7</b> - Representação molecular (a) ácido gálico e (b) ácido Elágico [47].	16
<b>Figura 8</b> - Representação típica da molécula de um tanino hidrolisável (TAH) [48].	17
<b>Figura 9</b> - Representação da estrutura proposta de um tanino condensado (TAC) de árvore de <i>Quebracho</i> [53].	18
<b>Figura 10</b> - Diagrama ilustrativo da síntese para obtenção do Tanato de cobre.	21
<b>Figura 11</b> - (a) Dispensor; (b) Reator encamisado; (c) Reator e disco <i>Cowless</i> .	22
<b>Figura 12</b> - (a) CPr limpo; (b) CPr lixado; (c) CPr pintado.	25
<b>Figura 13</b> - Efeitos da variação da concentração em volume de pigmentos (PVC) em diversas propriedades de filmes de tinta [66].	27
<b>Figura 14</b> - Estrutura montada para os testes de imersão.	29
<b>Figura 15</b> - Local de imersão das placas em ambiente marinho.	29
<b>Figura 16</b> - Equipamento utilizado no ensaio de lixiviação.	30
<b>Figura 17</b> - Curvas de TGA para o TAM.	35
<b>Figura 18</b> - Curvas de TGA para o TC.	35
<b>Figura 19</b> - Espectros de infravermelho para o TAM e TC.	37
<b>Figura 20</b> - Concentração em volume de pigmentos (PVC) médio para os revestimentos obtidos.	40

<b>Figura 21</b> - Termogramas para os revestimentos secos TiTC; TiTC/PyZn; TiTC/PyZn/Cu <sub>2</sub> O e TiTC/Cu <sub>2</sub> O. ....	43
<b>Figura 22</b> - Taxa de lixiviação de cobre dos revestimentos em função do tempo. ...	45
<b>Figura 23</b> - Testes de aderência para os revestimentos: (a) TiTC/Cu <sub>2</sub> O; (b) TiTC/PyZn/Cu <sub>2</sub> O; (c) TiTC/PyZn; (d) TiTC; (e) IM e (f) <i>Primer</i> . ....	48
<b>Figura 24</b> - Estrutura 1 com as placas para teste de imersão. ....	50
<b>Figura 25</b> - Estrutura 2 com as placas para teste de imersão. ....	50
<b>Figura 26</b> - Placa 1 (IM) após: (a) 2 semanas de imersão; (b) 5 semanas; (c) 10 semanas; (d) 20 semanas. ....	51
<b>Figura 27</b> - Placa 2 (BR) após: (a) 2 semanas de imersão; (b) 5 semanas; (c) 10 semanas; (d) 20 semanas. ....	52
<b>Figura 28</b> - Placa 3 (TiTCTAM) após: (a) 2 semanas de imersão; (b) 5 semanas; (c) 10 semanas; (d) 20 semanas. ....	54
<b>Figura 29</b> - Placa 4 (TiTC - 15) após: (a) 2 semanas de imersão; (b) 5 semanas; (c) 10 semanas; (d) 20 semanas. ....	55
<b>Figura 30</b> - Placa 5 (TiTC/PyZn - 10/3) após: (a) 2 semanas de imersão; (b) 5 semanas; (c) 10 semanas; (d) 20 semanas. ....	57
<b>Figura 31</b> - Placa 6 (TiTC): (a) no dia da imersão; (b) após 7 semanas; (c) após 14 semanas; (d) parte posterior da placa com 14 semanas. ....	59
<b>Figura 32</b> - Placa 7 (TiTC/PyZn): (a) no dia da imersão; (b) após 7 semanas; (c) após 14 semanas. ....	61
<b>Figura 33</b> - Placa 8 (TiTC/PyZn/Cu <sub>2</sub> O): (a) no dia da imersão; (b) após 7 semanas; (c) após 14 semanas. ....	62
<b>Figura 34</b> - Placa 9 (TiTC/Cu <sub>2</sub> O): (a) no dia da imersão; (b) após 7 semanas; (c) após 14 semanas. ....	64

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Características das principais espécies de macro-organismos marinhos [10]. .....	5
<b>Tabela 2</b> - Composição utilizada para a tinta TiTC .....	23
<b>Tabela 3</b> - Composição utilizada para a tinta TiTC/PyZn .....	23
<b>Tabela 4</b> - Composição utilizada para a tinta TiTC/PyZn/Cu <sub>2</sub> O .....	24
<b>Tabela 5</b> - Composição utilizada para a tinta TiTC/Cu <sub>2</sub> O.....	24
<b>Tabela 6</b> - Classificação do teste de adesão .....	31
<b>Tabela 7</b> - Medidas de densidade para o TAM e TC .....	32
<b>Tabela 8</b> - Medidas do ponto de fusão para o TAM e TC .....	34
<b>Tabela 9</b> - Nomenclatura das tintas utilizadas apenas nos testes de imersão.....	38
<b>Tabela 10</b> - Nomenclatura das amostras de tintas utilizadas.....	38
<b>Tabela 11</b> - Densidade dos componentes das tintas .....	39
<b>Tabela 12</b> - Volume dos componentes e PVC das tintas .....	39
<b>Tabela 13</b> - Classificação comercial dos revestimentos de acordo com o PVC.....	41
<b>Tabela 14</b> - Viscosidade dos revestimentos e da resina epóxi .....	42
<b>Tabela 15</b> - Classificação do teste de aderência para os revestimentos .....	47
<b>Tabela 16</b> - Tintas utilizadas nas placas de PS e espessura do filme seco da tinta <i>antifouling</i> utilizada como acabamento .....	49

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

TGA – Análise Termogravimétrica

FTIR – Infravermelho por transformada de Fourier

TBT – Tributilestanho

SPC – *Self Polishing Coating*

PVC – Concentração volumétrica de pigmentos

PyZn – Piritionato de zinco

TAM – Tanino de mimosa

TC – Tanato de cobre

TAC – Tanino condensado

TAH – Tanino Hidrolisável

IM – Tinta comercial *Intermarine*

PS - Poliestireno

TiTC- Tinta tanato de Cobre

TiTC/PyZn – Tinta tanato de Cobre + piritionato de zinco

TiTC/Pyzn/Cu<sub>2</sub>O – Tinta tanato de cobre + piritionato de zinco + óxido cuproso

TiTC/Cu<sub>2</sub>O – Tinta tanato de cobre + óxido cuproso

TiTCTAM – Tinta tanato de cobre + piritionato de zinco

TiTC/PyZn – 10/3 – Tinta tanato de cobre + piritionato de zinco

TiTC –15 – Tinta Tanato de cobre

BR – Placa de poliestireno (branco)

Cu<sub>2</sub>O – Óxido Cuproso

CPr – Corpo de prova

rpm – Rotações por minuto

cP – Centipoise

## RESUMO

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de um pigmento vegetal, à base de tanino de árvore Mimosa (TAM) e cobre e sua aplicação em tintas anti-incrustantes para proteção de embarcações e estruturas marítimas, comparadas com uma tinta anti-incrustante comercial. O pigmento sintetizado obtido, chamado tanato de cobre (TC) foi devidamente caracterizado através de análises de espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica, análise do ponto de fusão e densidade, todas as análises comparativas ao extrato vegetal em seu estado natural, o tanino. Posteriormente, esse pigmento foi adicionado a formulações de tintas, que foram devidamente processadas, visando à obtenção de um revestimento com propriedade anti-incrustante. Através das análises do comportamento *antifouling* (teste de imersão) é possível afirmar que os revestimentos contendo o pigmento sintetizado TC apresentam eficiência similar à tinta comercial. Os testes de lixiviação de cobre mostraram que os revestimentos à base de TC liberam cobre em água do mar artificial e, portanto, se mostraram eficientes nos testes de imersão. Estes revestimentos também apresentaram excelentes resultados nos testes de aderência realizados em substrato metálico. É possível concluir que os revestimentos à base de TC se mostraram como alternativa na proteção anti-incrustante para aplicação em embarcações e estruturas marítimas.

## **ABSTRACT**

This paper presents the development of a plant-based pigment from the Mimosa tree and copper and its application in antifouling paints to protect ships and marine structures. All the obtained paints were compared to a commercial antifouling paint. The pigment called Copper Tannate (TC) has been properly characterized through infrared spectroscopy analysis, thermal analysis, analysis of the melting point and density, all the analysis were compared to the natural plant extract, the Tannin (TAM). After that, the pigment was added to paints formulations, which were properly processed, in order to obtain an antifouling coating. The antifouling behavior analysis (immersion test) showed a similar result when compared to a commercial antifouling paint. The analysis of copper leaching showed that the coatings containing TC released copper in artificial seawater and therefore presented great results in the immersion tests. These coatings also showed excellent results in adhesion tests performed on a metallic substrate. It was concluded that TC is an alternative to antifouling paints to be used in ships and metallic structures submerged in seawater.



# 1. INTRODUÇÃO

Organismos marinhos incrustantes e seus efeitos adversos são largamente conhecidos e novas maneiras de combatê-los vêm sendo amplamente estudadas. Estes organismos, conhecidos como *biofouling*s, podem ser definidos como uma acumulação indesejável de microorganismos, plantas e animais em superfícies submersas em ambiente marinho [1].

Cascos de navios imersos no mar por algum período de tempo estão sujeitos ao ataque destes organismos incrustantes. Dentre os efeitos adversos causados por estes organismos o mais significativo é a alta resistência à hidrodinâmica, devido à rugosidade gerada pelo acúmulo de *biofouling*s na superfície submersa dos navios, que leva a um aumento de massa e conseqüentemente a uma diminuição da velocidade [2,3]. Estes fatores ocasionam um aumento na quantidade de combustível consumido em torno de 40% e podendo chegar a 70% em viagens de maior percurso [4]. Estes organismos também podem ocasionar outros problemas de menor significância financeira, mas de bastante relevância, como maior tempo de operações nos portos devido à minuciosa limpeza a ser feita, que também gera maior quantidade de resíduos [5,6]; Deterioração da pintura, que leva conseqüentemente à corrosão do metal [7] e introdução de espécies a ambientes aos quais não são nativas, chamadas de espécies invasivas ou não-nativas [8,9]. Um caso recente deste último efeito adverso citado é o dos Mexilhões Dourados, provenientes de água de lastro de embarcações chinesas que atracaram em portos brasileiros, onde tais mexilhões encontram condições perfeitas de desenvolvimento e atualmente são considerados uma praga a ser combatida.

Devido a todos os efeitos causados por estas incrustações, tintas anti-incrustantes vêm sendo largamente utilizadas sobre os cascos de navios, com intuito de evitar que organismos se agarrem às embarcações. Ao longo da história das tintas *antifouling*, os revestimentos *self-polishing* à base de estanho (TBT-SPC), foram os de maior sucesso e eficiência no combate aos *biofouling*s [10]. Porém, após alguns anos de uso, descobriu-se que essas tintas causavam sérios danos ao ecossistema marinho. Um exemplo foi um estudo realizado, onde se demonstrou que pequenas quantidades de tributilestanho (TBT), na ordem de 20 ng/L, foram suficientes para que alguns tipos de conchas e outras espécies marinhas, como

algas, moluscos e zooplânctons apresentassem anomalias em seu crescimento e desenvolvimento [11,12]. Devido a este fato, foram criadas regulamentações, que primeiramente reduziram as quantidades de estanho liberadas ao meio marinho por estas tintas, e finalmente baniram completamente o seu uso [4].

Os revestimentos *antifouling* convencionais se tornaram então vilões do meio ambiente e só não foram banidos devido ao fato de outras técnicas de proteção anti-incrustante não poluentes (métodos físicos como tensão elétrica, UV, ultra-som, aquecimento, revestimentos a base de materiais hidrofóbicos, etc. [13]) possuírem alto custo de implementação e manutenção.

Na busca de alternativas menos poluentes, uma diversidade de compostos naturais vem sendo testada em formulações anti-incrustantes, dentre estes compostos está o tanino. O tanino é um polifenol que se encontra naturalmente em diferentes espécies de plantas e árvores e é de relevante importância na indústria alimentícia, bem como nas ciências ambientais [14]. Suas propriedades anticorrosivas são bastante conhecidas e, há aproximadamente 50 anos, estes compostos foram utilizados pela primeira vez como proteção anticorrosiva em aços ferro-carbono [15].

Por outro lado, as propriedades *antifouling* dos taninos já são conhecidas há mais tempo. Em meados de 1965 foi publicado um estudo comprovando a ação *antifouling* destes compostos. Desde então uma diversidade de espécies diferentes de tanino vem sendo estudada como alternativas anti-incrustantes [16]. A possibilidade de desenvolver tintas *antifouling* à base de taninos torna-se uma alternativa eficaz e menos poluente na substituição de tintas anti-incrustantes convencionais já existentes no mercado. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um pigmento à base de tanino e sua aplicação em revestimentos anti-incrustantes visando a substituição de revestimentos *antifouling*s convencionais.

## 2. OBJETIVOS

Esta dissertação de mestrado tem como objetivo geral a produção e caracterização de tintas *antifouling* alternativas contendo pigmento à base de extrato vegetal para serem utilizadas na pintura de navios e estruturas metálicas em contato com a água do mar.

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Sintetizar um pigmento à base de um extrato vegetal para ser utilizado em formulações *antifouling*.
- Realizar ensaios de imersão *in situ* para as diferentes tintas produzidas, comparando com uma tinta comercial e um branco (placa não contendo revestimento).
- Caracterizar os revestimentos produzidos através de técnicas específicas da área de tintas e de polímeros.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Biofouling

*Biofouling* é a denominação dada a *fouling* biológicos marinhos e são definidos como uma acumulação indesejável de micro-organismos, plantas e animais, em superfícies imersas em água do mar [1,10]. Esta acumulação ocorre em diferentes etapas. No primeiro estágio (primeiros minutos de imersão), moléculas orgânicas de proteínas, polissacarídeos, glicoproteínas e algumas outras se aderem fisicamente à superfície, atingindo o segundo estágio, que corresponde, aproximadamente, as primeiras 24 h de imersão, onde bactérias e algas unicelulares são adsorvidas. Subsequentemente, a existência deste filme microbial promove alimento suficiente para permitir que ocorra o terceiro estágio, caracterizado pela fixação de esporos de microalgas que constituirão um biofilme. Este biofilme permitirá, em duas ou três semanas de imersão, a captura de mais partículas e organismos, como larvas de macro-organismos, caracterizando assim o quarto estágio. Após o quarto estágio, as condições são então totalmente favoráveis para a fixação e crescimento de macroalgas ou pequenos animais marinhos invertebrados [10,17,18,19]. A Figura 1 representa esquematicamente os quatro estágios descritos acima.

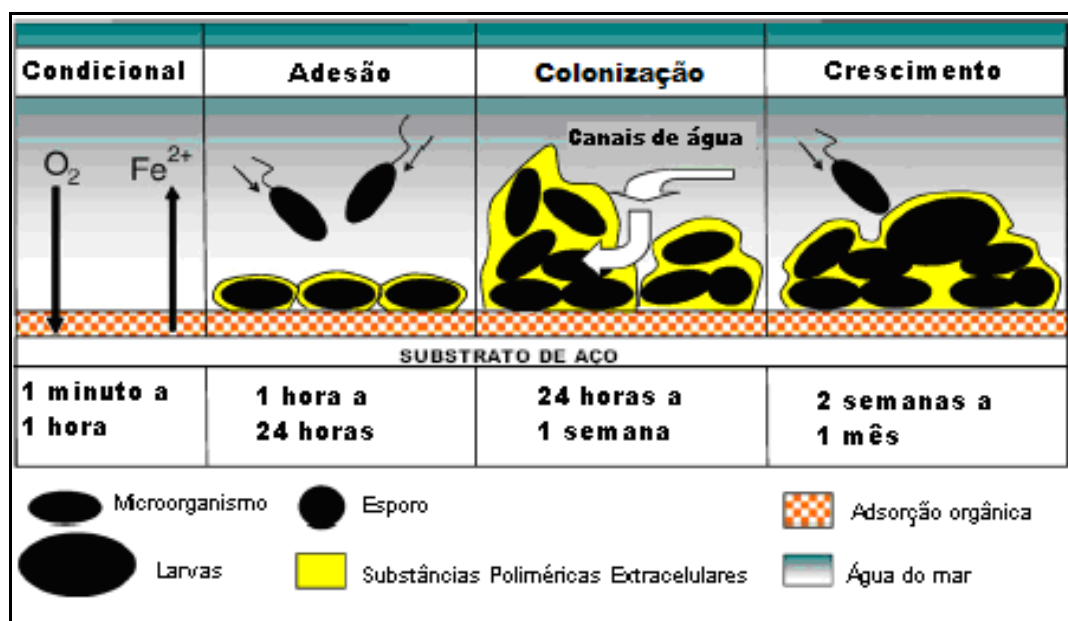
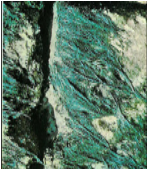




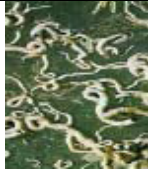














Figura 1 - Esquema dos estágios de formação do *biofouling* [19].

Estes organismos vêm sendo bastante estudados e um importante trabalho foi publicado em meados de 1960 pela Organização e Cooperação para o Desenvolvimento Econômico (*OECD – Organisation for Economic Cooperation and Development*), que deu origem a um catálogo de vários volumes que sistematiza a identificação dos principais organismos incrustantes verificados em cascos de navios [10]. A Tabela 1 mostra algumas das características das principais espécies incrustantes. É importante salientar que cada grupo ou subgrupo, que possuem diferentes características, é mais ou menos impedido de se fixar nas superfícies, dependendo do tipo de substâncias tóxicas utilizadas nas formulações anti-incrustantes.

**Tabela 1** - Características das principais espécies de macro-organismos marinhos [10].

Grupo	Subgrupo	Designação	Descrição	Exemplo de aspecto Típico
Algas (plantas)	(a) verde (b) Marrom (c) Vermelha	(a) <i>Enteromorpha Ulva e Cladophora</i> ; (b) <i>Ectocarus e Fucus</i> ; (c) <i>Ceramium</i>	Plantas que se fixam em superfícies imersas: (a) perto da superfície; (b) meia profundidade; (c) alta profundidade	 
Invertebrados (animais)	Organismos de concha dura (Hard Shell)	<i>Balanus</i>	Crustáceos truncocônicos ou cilíndricos	 
		<i>Barnacles</i>	<i>Barnacles</i> são <i>Balanus</i> que se fixam à superfície por um talo	 
		<i>Moluscos</i>	Bivalves contendo um animal invertebrado em seu interior	 
		<i>Fouling Bryozoans</i>	Incrustações calcárias que se multiplicam de um único centro	 

Invertebrados (animais)	Organismos tipo “grama”	<i>Hydroids</i> ou <i>bryozoans</i>	Organismos que cobrem a superfície como uma grama ou pele		
	Organismos tipo “arbustos”	<i>Hydroids</i> ou <i>bryozoans</i>	Como arbustos de vários centímetros		
	Organismos invertebrados	<i>Ascidians</i>	Constituído por uma bolsa invertebrada com duas aberturas tubulares		
		<i>Sponges</i> e <i>Anemones</i>	Invertebrados e de aspecto esponjoso		

Sabe-se também que muitos destes organismos não se fixam em navios, os quais navegam a velocidades acima de 4-5 nós, razão pela qual embarcações de alta velocidade, e que permanecem menos tempo atracadas, são mais facilmente protegidas contra incrustações. O grau de incrustações, porém, depende não somente de quanto tempo o navio permanece atracado e de sua velocidade, mas especialmente de fatores como: salinidade, temperatura, pH, sais e oxigênio dissolvidos em mares de diferentes regiões do mundo [10].

### 3.2 O Problema

É crescente a preocupação e interesse em assuntos relacionados com a contaminação dos oceanos, visto que a influência do homem sobre os ecossistemas marinhos torna-se cada vez mais intensa e agressiva. A maioria dos poluentes é oriunda de ações humanas, resultando em efeitos desastrosos ao ambiente marinho, dentre eles: danos aos recursos vivos, riscos à saúde humana, obstáculos às atividades marinhas (incluindo a pesca) e prejuízo da qualidade da água [20].

Assim, cascos de navios e estruturas metálicas que se encontram submersas no mar por qualquer período de tempo estão sujeitos ao ataque de organismos incrustantes como cracas, mexilhões e algas, o que resulta em um aumento significativo no consumo de combustível, podendo chegar a até 40% [4,21], dependendo do grau de incrustação (Figura 2). Observando os itens a, b, c e d podemos notar alguns dos problemas causados por estes organismos [1,10,22].

(a) Alta resistência ao avanço, o que proporciona uma diminuição na velocidade potencial e diminuição na capacidade de manobras, devido à rugosidade produzida pelos *biofoulings*. Com isto, um maior consumo de combustível é necessário, causando um aumento no custo de operação dos navios e um aumento na emissão de componentes nocivos ao ecossistema [5,22];

(b) Aumento da frequência de operações *dry-docking*, ou seja, tempo é perdido e recursos são desperdiçados quando medidas reparadoras são aplicadas. Nestes processos também é gerada uma grande quantidade de resíduos tóxicos [5,6];

(c) Aceleração da deterioração do revestimento devido à corrosão, descoloração e alteração da condutividade elétrica do material [7];

(d) Introdução de espécies ao meio ambiente onde elas não estão naturalmente presentes (espécies invasivas ou não-nativas) [8,9]. Um exemplo deste efeito negativo causado foi a introdução do Mexilhão Dourado no Brasil. Tal molusco não existia em águas brasileiras, porém veio em águas de lastro de navios provenientes da China, e aqui encontrou excelentes condições para sua reprodução e desenvolvimento, se tornando uma praga.



**Figura 2** - Exemplos de cascos de navios com elevado grau de incrustação [1].

Entre todas as soluções propostas desde o início da história da navegação, é reconhecido universalmente que a prevenção contra a incrustação desses organismos pode ser alcançada pelo uso de revestimentos marinhos contendo moléculas tóxicas chamadas biocidas [23], desta forma uma infinidade de componentes foi e vem sendo testada em revestimentos anti-incrustantes.

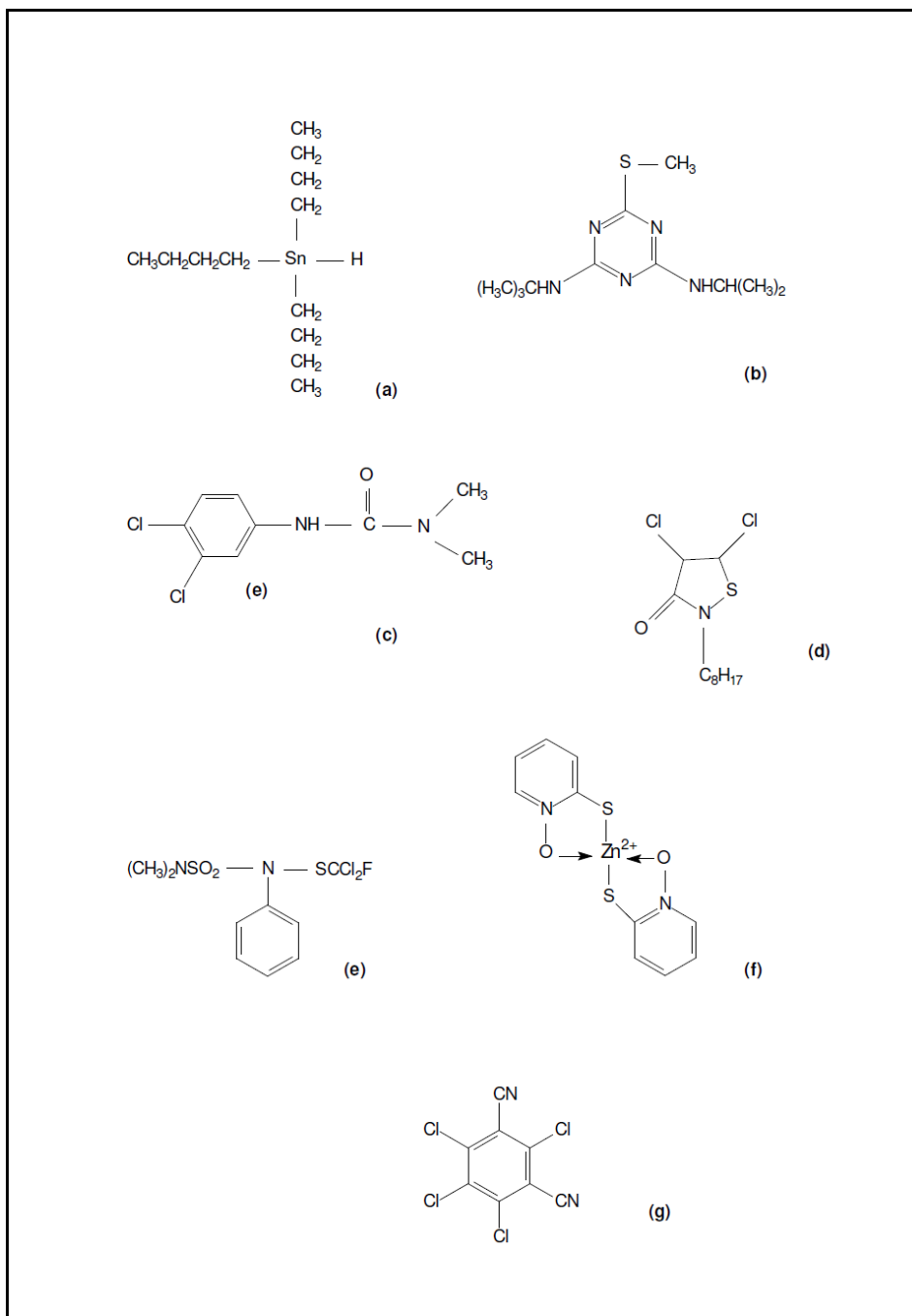
### 3.3 Tintas *Antifouling*

A necessidade de proteção *antifouling* nos cascos de navios é tão antiga quanto o próprio uso dos mesmos como meio de locomoção. Em meados do século XIX produtos como cera, alcatrão e asfalto já eram utilizados com finalidades anti-incrustantes [23]. Com o avanço da ciência e tecnologia, moléculas tóxicas, conhecidas como biocidas, começaram a ganhar grande notoriedade no uso em revestimentos *antifouling*.

Dentre todos os biocidas utilizados ao longo do tempo, nenhum revestimento anti-incrustante fez tanto sucesso quanto os *self-polishing* à base de TBT, que eram excelentes no combate às incrustações [24,25]. Porém o sucesso destas tintas veio acompanhado de severos danos ao ecossistema marinho, o que resultou na criação de legislações em diversos países proibindo a fabricação de tintas *antifouling* contendo TBT a partir de Janeiro de 2003, e finalmente a proibição da presença destas tintas nas superfícies dos navios, a partir de Janeiro de 2008 [10,22].

Uma grande quantidade de substâncias foi e vem sendo utilizadas como biocidas em tintas anti-incrustantes, como o óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), piritionato de zinco, TBT, *Irgarol* 1051, *Diuron*, *SeaNine* 211 e diclofluanide (Figura 3). Durante seu uso normal, estes compostos são diretamente liberados para a água, onde permanecem de acordo com suas propriedades físico-químicas e de acordo com as condições do ambiente ao qual foram liberados [26]. Estudos mostraram que o *Irgarol* 1051 e o *Diuron*, dois dos biocidas mais populares em uso, persistem na superfície da água, enquanto outros biocidas como piritionato de zinco, diclofluanide e *SeaNine* 211 desaparecem rapidamente. A Figura 3 mostra as estruturas químicas de alguns biocidas utilizados em formulações anti-incrustantes.





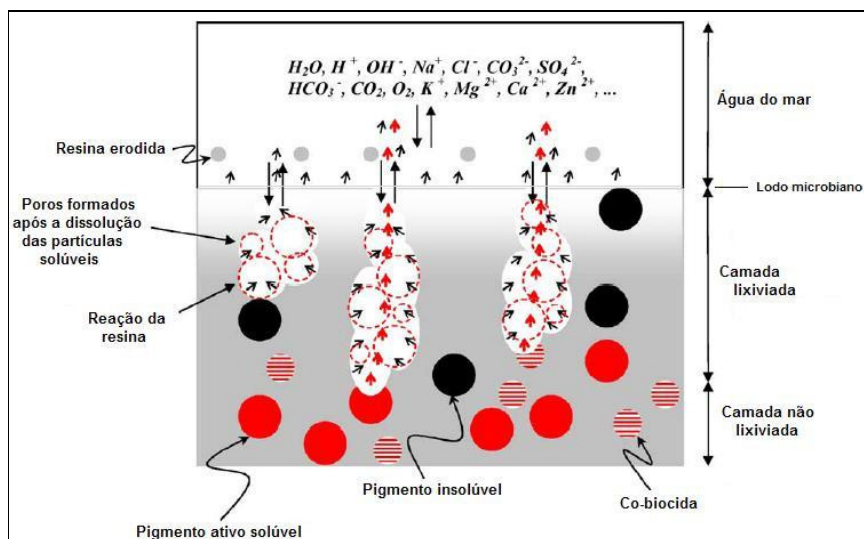
**Figura 3** - Estrutura química dos biocidas: (a) TBT; (b) *Irgarol* 1051; (c) *Diuron*; (d) *SeaNine* 211; (e) Diclofluanide; (f) Piritionato de zinco; (g) Clorotalonil.

Com o uso de tantos biocidas em revestimentos *antifouling*, os cuidados ambientais são de extrema importância, criando um considerável e crescente interesse em alternativas menos poluentes.

É importante salientar que diferentes parâmetros da água do mar influenciam de forma direta no desempenho de tintas anti-incrustantes. Estudos recentes mostram que reações químicas e fenômenos de difusão são mecanismos chave no desempenho de tintas que contenham biocidas [1,17].

Parâmetros como salinidade, por exemplo, influenciam na dissolução de partículas utilizadas como biocidas como o óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). A temperatura da água do mar é outro parâmetro de significativa influência no desempenho de tintas *antifouling*, pois afeta a velocidade de todas as reações químicas, velocidade de dissolução e processos de transporte, todos associados com a atividade dos biocidas. Estudos comprovam também que a solubilidade da resina aumenta drasticamente com o aumento nos valores de pH [1,17].

Estudos sobre o efeito das características do filme na eficiência da tinta (composição, heterogeneidade, microestrutura, degradação e erosão), bem como estudos baseados especificamente na atividade molecular dos biocidas ainda são muito pouco difundidos [24,26]. Estudos apontam dois parâmetros como sendo essenciais para a eficiência *antifouling*: a erosão e a presença de moléculas ativas no filme de tinta [24]. A Figura 4 ilustra, de maneira esquemática, esses dois processos.



**Figura 4** - Ilustração esquemática (corte transversal) do comportamento de um sistema *antifouling* exposto à água do mar [1].

Na figura anterior, os componentes da resina e os pigmentos solúveis reagem com os íons presentes na água do mar. Esta reação ocorre na camada mais externa do filme de tinta (camada lixiviada de fora para dentro), e os produtos de reação difundem através dos poros formados pela camada lixiviada, até serem liberados para a água do mar [17].

Baldissera *et al.* [27] realizaram um estudo para verificar a ação *antifouling* de tintas contendo polímeros condutores à base de Polianilina e co-biocida piritionato de zinco. Foi possível concluir que a adição de polianilina ou do co-biocida não produziu alterações consideráveis nos resultados de lixiviação do cobre. Porém, a combinação do polímero condutor com o piritionato de zinco aumentou consideravelmente a liberação do pigmento, devido provavelmente a diferente distribuição dos pigmentos.

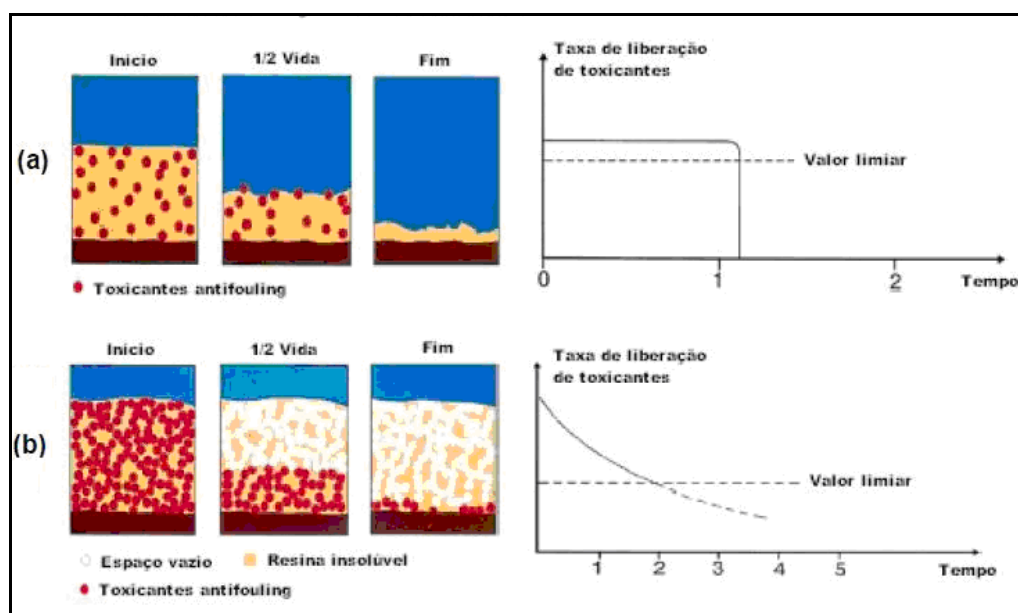
A erosão pode ser definida como a lixiviação parcial do filme de tinta causada pela degradação progressiva do filme. Existem duas formas de erosão: erosão superficial e em massa. A primeira é conhecida e aplicada em revestimentos *self-polishing*, como os utilizados nas tintas à base de TBT, onde a superfície é renovada regularmente, e o biocida continua ativo durante toda vida útil da tinta (de 4 a 5 anos). Este tipo de degradação é observada em polímeros hidrofóbicos, nos quais a hidratação ocorre de maneira mais lenta do que a degradação [10,24,28,29]. No segundo caso, da erosão em massa, a hidratação e a degradação ocorrem de maneira similar e em toda espessura do filme e, neste caso, a presença de moléculas ativas (biocidas) na superfície da tinta dependem de sua difusão [17,24], conforme ilustração da Figura 5.

Os revestimentos utilizados também são classificados de acordo com as características químicas do veículo (resina) utilizado, matrizes do tipo solúvel e insolúvel [10,28].

Os revestimentos de matriz solúvel foram desenvolvidos com o intuito de evitar diminuição e perda da eficiência anti-incrustante com o passar do tempo, pela adição de um veículo (resina) que é solúvel na água do mar. O material mais utilizado para formação dos filmes nesses sistemas contém grandes proporções de resina, que são, em sua maioria, constituídas de aproximadamente 85-90% de resinas de caráter ácido e com grupos carboxílicos. Tais grupos carboxílicos,

quando em contato com a água do mar, reagem com os íons sódio ( $\text{Na}^+$ ) e potássio ( $\text{K}^+$ ) presentes na água do mar, liberando assim compostos de alta solubilidade [1].

Este tipo de tinta permite a incorporação de pigmentos biocidas como cobre (na forma de óxidos), ferro ou zinco, e permitem somente a adição de baixas concentrações de materiais biosolúveis e, portanto, a aplicação de filmes relativamente finos [10]. Estes sistemas implicam em uma velocidade de dissolução relativamente alta, e com a constante erosão que sofrem estes filmes, quando em serviço, eles não oferecem proteção por períodos maiores que 12 a 15 meses (Figura 5-a) [1,10].



**Figura 5** - Mecanismos de funcionamento e taxas de liberação de biocida de tintas *antifouling*: (a) de matriz solúvel e (b) de matriz insolúvel [10]. (adaptado)

Nas tintas de matriz insolúvel, o polímero matriz (resina) não sofre desgaste (erosão) ou polimento após determinado tempo em água do mar. Uma grande quantidade de polímeros de alta massa molar pode ser utilizada em sistemas deste tipo. Alguns exemplos clássicos de polímeros para estes sistemas são: epóxi, vinílicos insolúveis, acrílicos ou borracha clorada. A ação *antifouling* destes filmes ocorre quando as espécies dissolvidas pela água do mar penetram no filme, e assim difundem através dos poros de ligação que são formados após a dissolução dos

pigmentos solúveis. Os íons dos pigmentos dissolvidos, após algum período de tempo em funcionamento, têm que difundir através de uma camada mais espessa, o que faz com que a velocidade de liberação dos pigmentos funcionais anti-incrustantes caia, em algumas circunstâncias, a valores abaixo do mínimo necessário para deter as incrustações, como ilustrado na Figura 5(b) [1,10]. Em virtude disto, os revestimentos obtidos através deste tipo de matriz têm duração funcional de 12 a 24 meses, dependendo das condições de exposição, o que limita seu uso em alguns tipos de embarcações [10].

Fay *et al.* apresentaram um estudo mostrando a importância do conhecimento dos mecanismos de ação da matriz polimérica no desenvolvimento de revestimentos menos poluentes. O trabalho mostra um estudo sobre a erosão/hidratação de revestimentos à base de matrizes poliméricas de poliésteres biodegradáveis. O estudo é capaz de ranquear os revestimentos, avaliando o modo e taxa de erosão, bem como a cinética de liberação de biocidas, liberação esta que é diretamente dependente do modo de erosão macromolecular da matriz polimérica [29].

O cobre, na forma de óxido ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), é um dos pigmentos anti-incrustantes mais encontrados em tintas quimicamente ativas. A dissolução do  $\text{Cu}_2\text{O}$  em água do mar é dada pelas reações (a) e (b) [1].



Sendo a água do mar um sistema altamente oxigenado, os compostos de cobre são oxidados rapidamente a  $\text{Cu}^{+2}$ , que é a espécie biocida principal formada pelas reações do pigmento  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

É importante salientar, porém, que os íons cobre não são eficientes contra todos os tipos de *fouling*s, e sua ação é diminuída, decrescentemente, contra: micro-organismos, invertebrados, algas, bivalves e macrófitos [30]. A quantidade de cobre nas tintas varia entre 4 a 30% em massa, e a sua taxa de liberação é dependente de parâmetros descritos anteriormente, como tipo de resina, natureza da água do mar e

velocidade de difusão. Outros biocidas orgânicos são usualmente adicionados em conjunto com este pigmento, para assim aumentar a eficiência *antifouling* do revestimento a ser formado [31,32,33].

O cobre é um elemento com baixíssima tendência a bioacumulação, e sua baixa solubilidade permite que ele precipite rapidamente, fazendo com que sua toxicidade seja relativamente baixa. A presença de ligantes iônicos presentes na água, que se unem ao cobre, faz com que sua toxicidade decresça ainda mais, provavelmente pela diminuição da concentração de íons cobre livres [33]. Além disso, o cobre é um elemento essencial para o crescimento de plantas e animais marinhos, e existe comumente no meio. Estudos mostraram que a carga de cobre presente no ecossistema marinho oriunda de tintas *antifouling* é aproximadamente 3.000 t/ano, enquanto que o valor liberado deste mesmo elemento oriundo do desgaste de fontes naturais é de aproximadamente 250.000 t/ano [10]. Porém, é importante salientar que altas concentrações de cobre podem ser prejudiciais a algas e outros organismos marinhos [34,35].

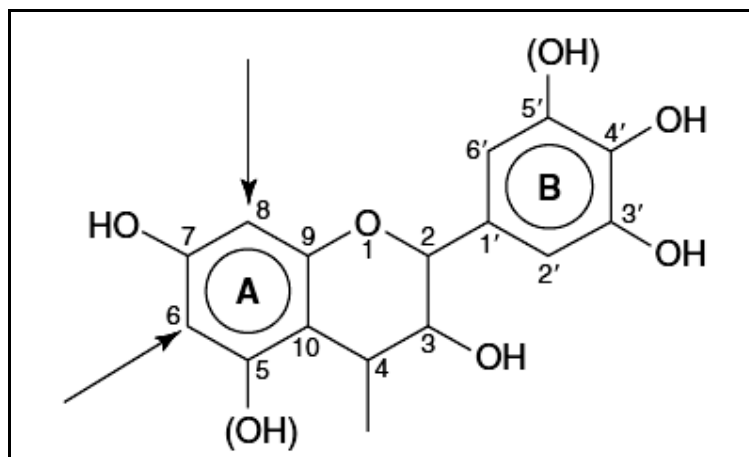
Revestimentos *antifouling* à base de cobre tiveram seu uso proibido na Suécia, para embarcações de passeio em água doce e ao longo da costa sueca, no mar Báltico. A precaução e o medo de efeitos prejudiciais ao ambiente marinho levaram a tal proibição. Entretanto, devido à grande quantidade de *biofouling*s na costa oeste sueca, o uso de revestimentos anti-incrustantes contendo esse pigmento ainda é permitido, porém com restrições nas quantidades liberadas ao ambiente marinho (abaixo de 200  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ , após 14 dias de imersão, e 350  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  após 30 dias) conforme norma ASTM D6442-03 [36,37].

Com o aumento da preocupação com a poluição no ambiente marinho aliado ao aumento da pressão dos órgãos ambientais na implementação de novas leis que aumentem a fiscalização das substâncias tóxicas liberadas no mar, a busca por soluções menos poluentes vem aumentando exponencialmente. Uma grande variedade de compostos naturais vem sendo testada em formulações *antifouling* e anticorrosão, no intuito de, um dia, poderem substituir com a mesma eficiência os compostos utilizados no passado e atualmente, que tantos danos causaram ao meio ambiente. Dentre os compostos naturais testados, os taninos ganharam bastante espaço nas pesquisas, por possuírem propriedades anticorrosão e anti-incrustante, e também por serem de fácil obtenção.

### 3.4 Taninos

Os taninos são polifenóis encontrados na natureza. Entre suas propriedades, está a precipitação de proteínas, fazendo com que tenham grande importância na indústria, principalmente alimentícia e nas ciências ambientais [14,38]. Suas propriedades de curtimento são conhecidas desde a antiguidade, quando estes compostos já eram utilizados com a finalidade de curtir pele de animais, para que estas se tornassem couro, depois utilizado em uma variedade de manufaturas [39]. Os taninos ocorrem em vegetais, e frequentemente são encontrados nas cascas de frutas, madeira, raízes e sementes de diferentes espécies de plantas como pinheiro, acácia, mimosa, carvalho, entre outras. Em geral os taninos de diferentes espécies têm massa molecular maior do que 500 g/mol, e possuem muitos grupamentos fenólicos, compostos estes que estão entre os mais encontrados em uma grande diversidade de plantas [40,41].

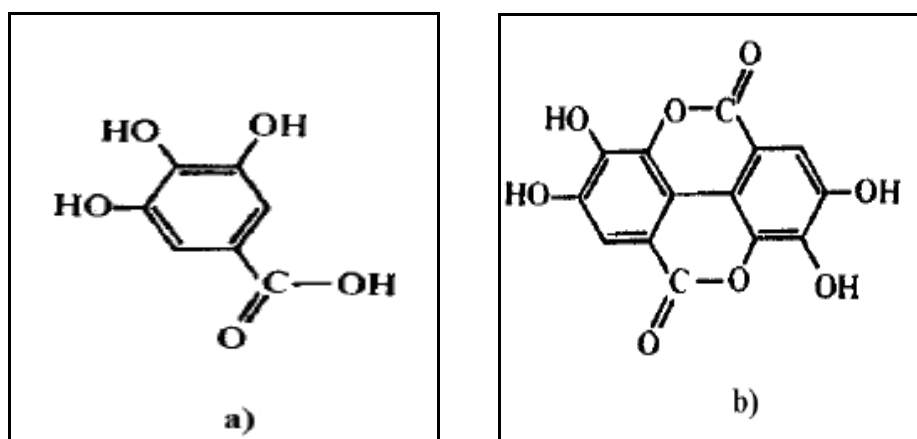
Os taninos são ditos polifenóis do tipo flavonóides, que são compostos formados da combinação de derivados sintetizados da fenilalanina (via metabólica do ácido chiquímico) e ácido acético. Os padrões de distribuição dependem do grau de acesso à luminosidade, especialmente raios ultravioleta B [42]. O grupo dos flavonóides geralmente ocorre em plantas na forma de glucosídios, sendo uma das substâncias responsáveis pela atribuição do perfil sensorial de frutas, o que lhes confere o corpo característico. Mais de 6.000 diferentes estruturas já foram identificadas e este número continua a aumentar (Figura 6) [43].



**Figura 6** - Estrutura básica de flavonóides [44].

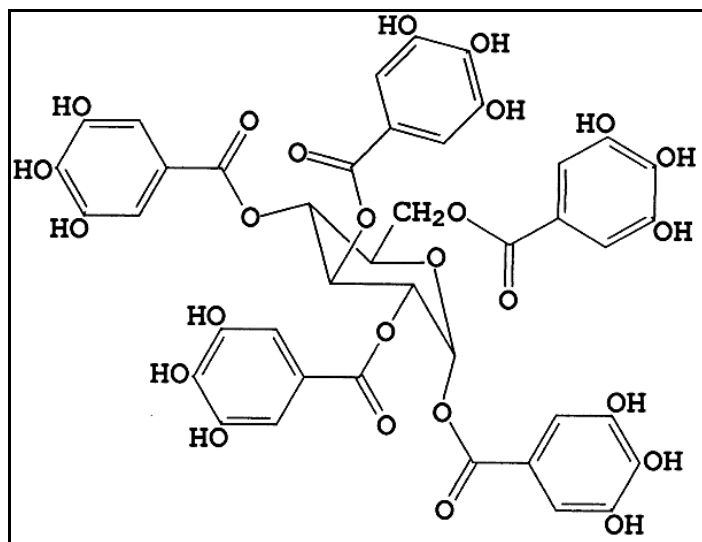
As frutas, especialmente as que apresentam coloração vermelha/azul, são as mais importantes fontes de compostos fenólicos nas dietas alimentares. Nestas frutas, entre outras espécies de compostos fenólicos, encontram-se principalmente os taninos na sua forma hidrolisada ou condensada [42]. Muitos destes compostos apresentam uma grande gama de efeitos biológicos, incluindo ações antioxidantes, antimicrobiana, anti-inflamatória e vasodilatadora. Estes compostos fenólicos apresentam diversas funções de defesa para as plantas. Sob o ponto de vista nutricional, os flavonóides são reconhecidamente agentes antioxidantes, além de reduzirem significativamente as tendências a doenças trombóticas [45,46].

Os taninos são divididos entre dois grupos principais: hidrolisáveis (TAH) e condensados (TAC). Os denominados hidrolisáveis, que incluem os galitaninos e os elagitaninos, são polímeros naturais derivados dos ácidos gálico e elágico (Figuras 7 e 8), e são mais comumente utilizados no curtimento de couros.



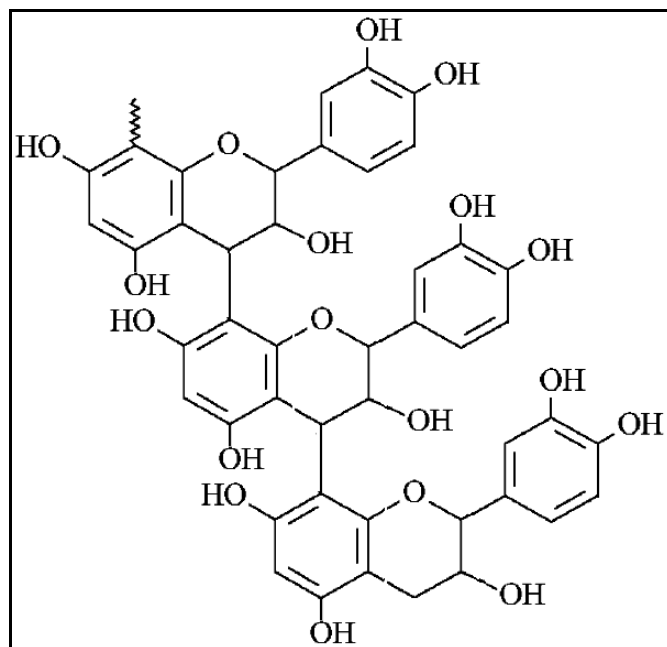
**Figura 7** - Representação molecular (a) ácido gálico e (b) ácido Elágico [47].





**Figura 8** - Representação típica da molécula de um tanino hidrolisável (TAH) [48].

Já os taninos ditos condensados são encontrados mais comumente em alimentos, principalmente nas frutas, responsáveis pela coloração e corpo das mesmas. Quando em pequenas quantidades nos alimentos, os taninos conferem-lhes paladar agradável, porém quando em maior quantidade conferem aos alimentos características adstringentes. Esta adstringência é causada devido a uma propriedades deste tipo de tanino, de precipitar proteínas, quando em contato com a saliva, formando assim um complexo insolúvel, geralmente caracterizados por uma sensação incômoda na boca, popularmente conhecida como “amarrando a língua” [49,50,51,52]. A figura 9 representa a molécula de um TAC.



**Figura 9** - Representação da estrutura proposta de um tanino condensado (TAC) de árvore de *Quebracho* [53].

Por outro lado, as propriedades anticorrosivas dos taninos são conhecidas há mais de 50 anos, quando foram utilizados pela primeira vez no tratamento de aço ferro-carbono [15]. Posteriormente uma grande quantidade de produtos à base de tanino surgiu no mercado obtendo bastante sucesso na utilização de *primers* como pré-tratamento de aços [15,54].

Peres *et al.* [55] realizaram um estudo com o objetivo de avaliar as propriedades anticorrosivas dos taninos extraídos de Acácia negra e de Pinheiro, como proteção para o aço carbono 1020. Os resultados mostraram que os taninos apresentaram resultados satisfatórios com este fim e que são ainda mais eficientes quando utilizados em pH ácido, sendo a eficiência dependente da concentração de tanino. Concluiu também que quando adicionado aos banhos de fosfatização os taninos de Acácia e Pinheiro melhoram a resistência à corrosão, potencializando e melhorando os resultados anticorrosão em relação aos banhos de fosfatização sem taninos.

As propriedades *antifouling* dos taninos são conhecidas há ainda mais tempo, desde aproximadamente 1881 [56]. Sieburth e Conover [16], em meados de 1965, mostraram que um tipo especial de tanino (*phlorotannins*), existentes em um tipo especial de algas marinhas (*Sargassum natans*), foi capaz de paralisar tentáculos de hidróides, e também de matar bactérias, nematóides e copépodes. Outros autores, mais recentes, atribuem outras funções ecológicas a estes *phlorotannins* como sendo também substâncias antimicrobianas, antipatogênicas e *antifouling* [57-59].

Por outro lado, as informações sobre as propriedades *antifouling* dos taninos condensados (TAC) ainda são muito escassas. Sawant *et al.* sugeriram que extratos de *Derris Scandens*, um tipo de árvore, possuía atividade antibacteriana e antialgal [60].

Stupak *et al.* realizaram um estudo mostrando que taninos extraídos de árvores do tipo Mimosa, *Quebracho* e *Chestnut*, mostraram efeito narcótico em testes realizados em laboratório e em águas marinhas, em organismos do tipo *balanus* (*Balanus amphitrite*), um *biofouling* bastante comum em incrustações de navios, encontrado em regiões costeiras e de pouca profundidade superficial [61].

Conhecidas as propriedades *antifouling* e aticorrosivas dos taninos, alguns compostos à base desse extrato vegetal vêm sendo desenvolvidos e testados. Entre estes compostos está o tanato de cobre, que é feito à base de tanino condensado de Acácia Mimosa e cobre. Este composto pode ser utilizado como pigmento alternativo em formulações *antifouling* [53], nestas formulações o biocida continua sendo o cobre na sua forma oxidada  $Cu^{+2}$ , porém proveniente de um extrato vegetal ao invés do tradicional óxido cuproso.

Diante de todas as formulações *antifouling* poluentes que foram, e ainda vem sendo utilizadas, há uma crescente necessidade de se desenvolver formulações alternativas, que possam garantir um bom desempenho anti-incrustante, porém com uma redução significativa no impacto causado ao ecossistema marinho [62,63]. Nesse sentido, o grande desafio continua sendo identificar e promover alternativas ambientalmente corretas, como os taninos, para que nós não destruamos ainda mais os recursos aos quais nos são tão necessários.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, estão descritos os materiais utilizados e a metodologia adotada no desenvolvimento deste trabalho.

### 4.1 Reagentes e Solventes

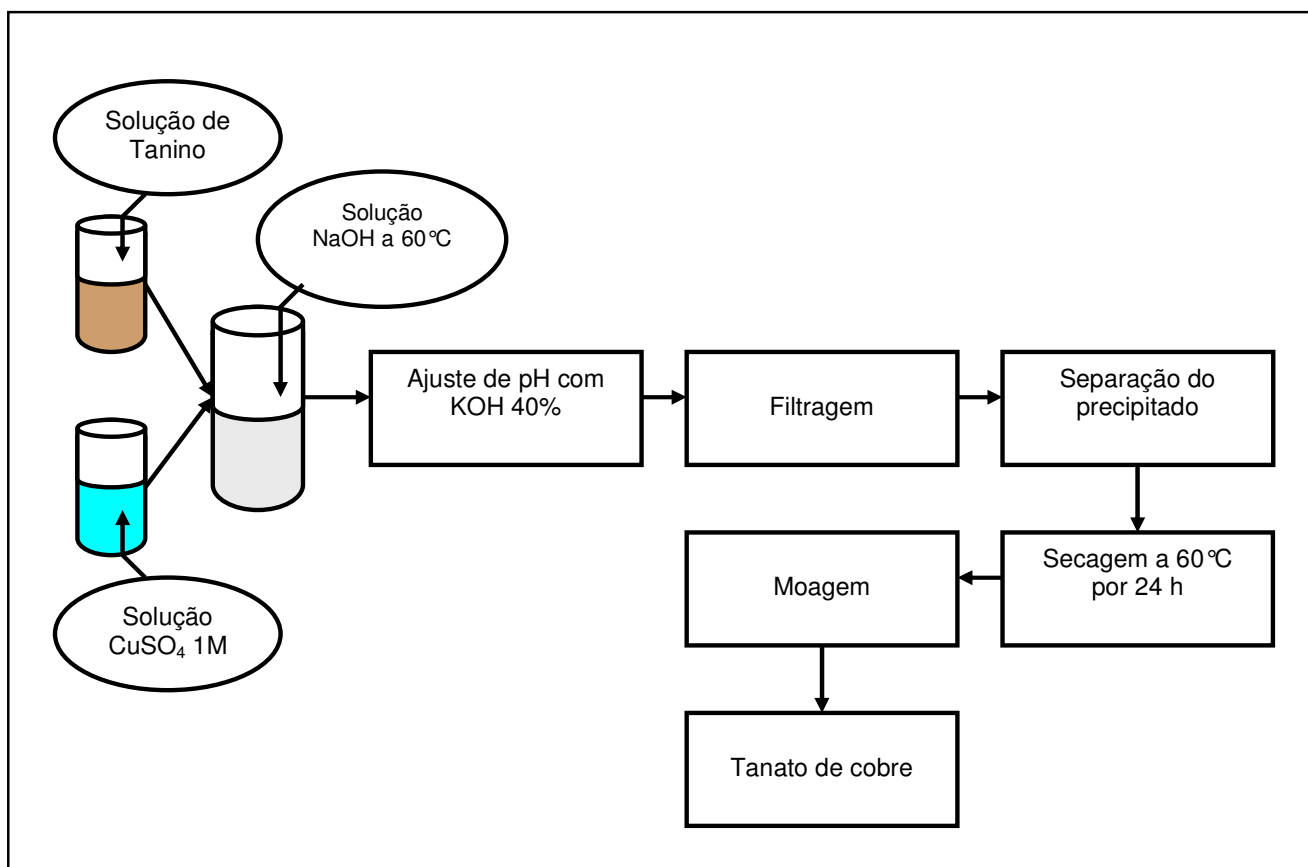
Para a síntese do tanato de cobre (TC) foram utilizados tanino de Acácia mimosa (TAM) *weibull* (Tanac), sulfato cúprico  $\text{CuSO}_4$  (Synth) e hidróxido de sódio NaOH (Vetec). Para o ajuste de pH da solução foi utilizado hidróxido de potássio KOH (Cromoline).

Na etapa de fabricação das tintas foi utilizado metiletilcetona, MEK – MSOLV 457 (MBN produtos químicos) como solvente, os pigmentos dióxido de titânio (Polimerum Comp. Imp. Exp. Ltda), óxido cuproso (Transcor Ind. de Pigmentos e corantes Ltda) e piritionato de zinco (Delaware), os aditivos Disperbyk-2070 e BYK -410 (BYK – Chemie), solução de resina epóxi (48% sólidos) (ARALDITE GZ 488N40-1 BR monocomponente) como veículo e talco (Polimerum Comp. Imp. Exp. Ltda) como carga. A tinta comercial utilizada como referência foi a anti-incrustante de matriz solúvel de média performance *Intermarine* (IM) monocomponente (International), que garante proteção *antifouling* por aproximadamente 6 meses.

### 4.2 Síntese do Tanato de Cobre

Para a síntese do tanato de cobre, primeiramente foram dissolvidos 10 g de tanino em 500 mL de água aquecida a aproximadamente 40°C. Após, esta solução, simultaneamente com 40 mL de uma solução de sulfato cúprico 1 M, foram adicionadas a um Becker, contendo uma solução de Hidróxido de sódio (NaOH) 0,04 M, previamente aquecido até 60°C.

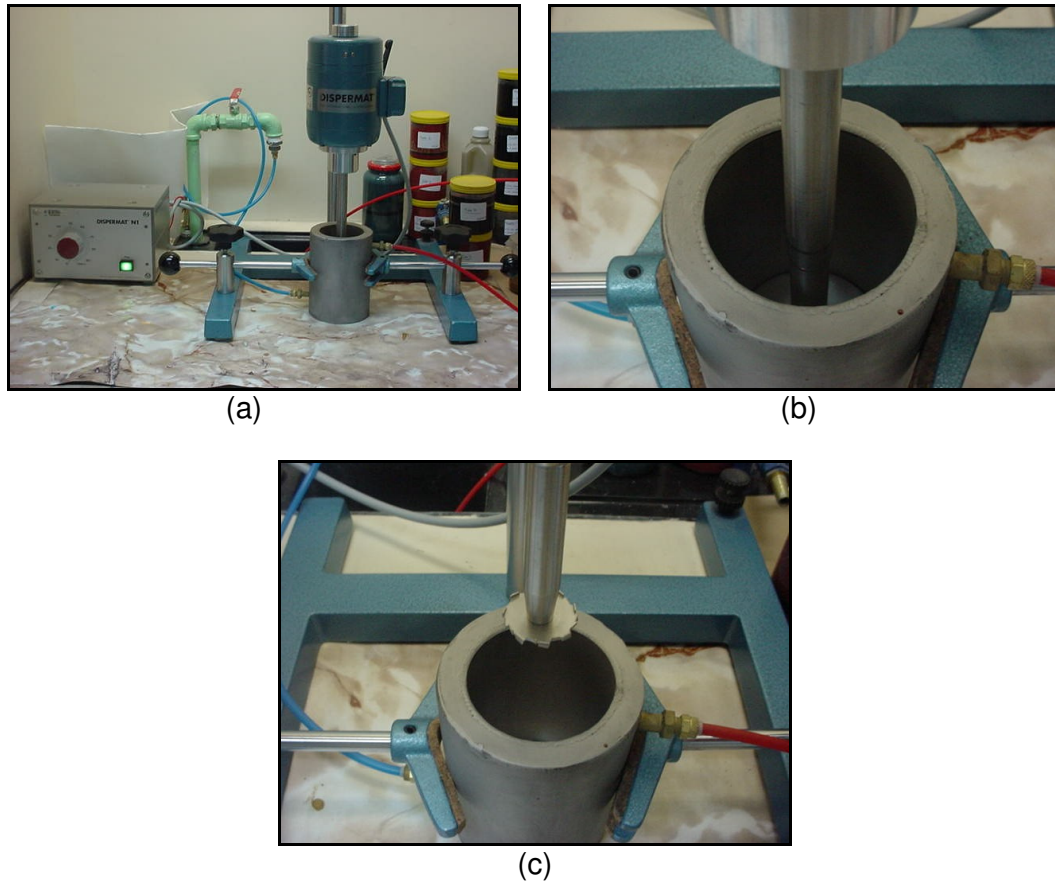
A mistura então permaneceu sob temperatura de 60°C e agitação constante, até que fosse percebida a precipitação do Tanato metálico [53]. Após a precipitação do Tanato, o pH foi ajustado até aproximadamente 5,5, com solução de Hidróxido de potássio (KOH) 40%. Em seguida, a solução foi filtrada em funil de *Buchner* e papel filtro, com o intuito de recolher o precipitado marrom formado. Este então foi lavado algumas vezes com água destilada, recolhido e seco em estufa, na temperatura de 60°C por aproximadamente 24 h. Após a secagem, o precipitado se tornou um pó, e este foi moído em cadinho de porcelana, até alcançar o tamanho de partícula aproximado de 149 microns (100 *Mesh*). A Figura 10 mostra a sequência simplificada da síntese do Tanato de cobre.



**Figura 10** - Diagrama ilustrativo da síntese para obtenção do Tanato de cobre.

### 4.3 Preparação das Tintas

As tintas foram preparadas com a utilização de aparato específico, um dispersor da marca DISPERMAT N1, um reator encamisado com capacidade de 400 mL, e um disco do tipo *Cowles* acoplado, todos apresentados na Figura 11.



**Figura 11** - (a) dispersor; (b) reator encamisado; (c) reator e disco *Cowles*.

A pesagem dos componentes nas diferentes formulações foi baseada em estudos e formulações já existentes [26,27,53] e adaptadas ao nosso sistema. As primeiras três formulações utilizadas receberam a seguinte nomenclatura:

**TITCTAM** – Tinta contendo tanato de cobre e tanino (15% base seca);

**TITC – 15** – Tinta contendo Tanato de cobre em concentração de 15% base seca;

**TITC/PyZn 10/3** – Tinta contendo Tanato de cobre em concentração de 10% e o co-biocida piritionato de zinco em concentração de 3% base seca.

Esses revestimentos não apresentaram resultados satisfatórios nos testes do comportamento *antifouling*. Com isto, outros quatro revestimentos foram preparados. As Tabelas 2, 3, 4 e 5 apresentam as formulações utilizadas na fabricação dessas tintas e foram classificadas como:

**TiTC** – Tinta contendo tanato de cobre;

**TiTC/PyZn** - Tinta contendo tanato de cobre e piritionato de zinco;

**TiTC/PYZn/Cu<sub>2</sub>O** - Tinta contendo tanato de cobre, piritionato de zinco e óxido cuproso;

**TiTC/Cu<sub>2</sub>O** - Tinta contendo tanato de cobre e óxido cuproso.

**Tabela 2** - Composição utilizada para a tinta **TiTC**

<b>Componente</b>	<b>Quantidade base seca (%)</b>
Resina	41,8
Pigmentos (TC + TiO <sub>2</sub> )	46,5
Carga	4,6
Aditivos - BYK 410	0,3
Disperbyk 2070 <sup>(a)</sup>	6,8

(a) Até 10% sobre a quantidade de CuO<sub>2</sub> e PyZn, até 30% sobre o Tanato de cobre e 3% sobre TiO<sub>2</sub>, conforme especificações do fabricante do produto.

**Tabela 3** - Composição utilizada para a tinta **TiTC/PyZn**

<b>Componente</b>	<b>Quantidade base seca (%)</b>
Resina	41,5
Pigmentos (TC + PyZn + TiO <sub>2</sub> )	46,9
Carga	4,6
Aditivos - BYK 410	0,3
Disperbyk 2070 <sup>(a)</sup>	6,7

(a) Até 10% sobre a quantidade de CuO<sub>2</sub> e PyZn, até 30% sobre o Tanato de cobre e 3% sobre TiO<sub>2</sub>, conforme especificações do fabricante do produto.

**Tabela 4 - Composição utilizada para a tinta TiTC/PyZn/Cu<sub>2</sub>O**

<b>Componente</b>	<b>Quantidade base seca (%)</b>
Resina	42,9
Pigmentos (TC + PyZn + Cu <sub>2</sub> O + TiO <sub>2</sub> )	46,5
Carga	4,7
Aditivos - BYK 410	0,3
Disperbyk 2070 <sup>(a)</sup>	5,6

(b) Até 10% sobre a quantidade de CuO<sub>2</sub> e PyZn, até 30% sobre o Tanato de cobre e 3% sobre TiO<sub>2</sub>, conforme especificações do fabricante do produto.

**Tabela 5 - Composição utilizada para a tinta TiTC/Cu<sub>2</sub>O**

<b>Componente</b>	<b>Quantidade base seca (%)</b>
Resina	42,1
Pigmentos (TC + Cu <sub>2</sub> O + TiO <sub>2</sub> )	47,1
Carga	4,7
Aditivos - BYK 410	0,3
Disperbyk 2070 <sup>(a)</sup>	5,8

(c) Até 10% sobre a quantidade de CuO<sub>2</sub> e PyZn, até 30% sobre o Tanato de cobre e 3% sobre TiO<sub>2</sub>, conforme especificações do fabricante do produto.

No dispersor descrito anteriormente misturou-se inicialmente a resina, os aditivos e o solvente. Logo após, lentamente adicionou-se os componentes em forma de pó (pigmentos e cargas), e foi realizada uma pré-dispersão, com a velocidade do dispersor em 5.000 rpm, por aproximadamente 30 minutos.

Transcorrido este tempo, foram adicionadas ao sistema esferas de zircônio, com intuito de obter-se uma boa moagem dos pigmentos e logo uma boa dispersão destes na resina. O tamanho de partícula é bastante importante no resultado final da tinta, e para medição de tal parâmetro foi utilizado um grindômetro (BYK). Durante a dispersão, a velocidade do dispersor foi aumentada para aproximadamente 8.000

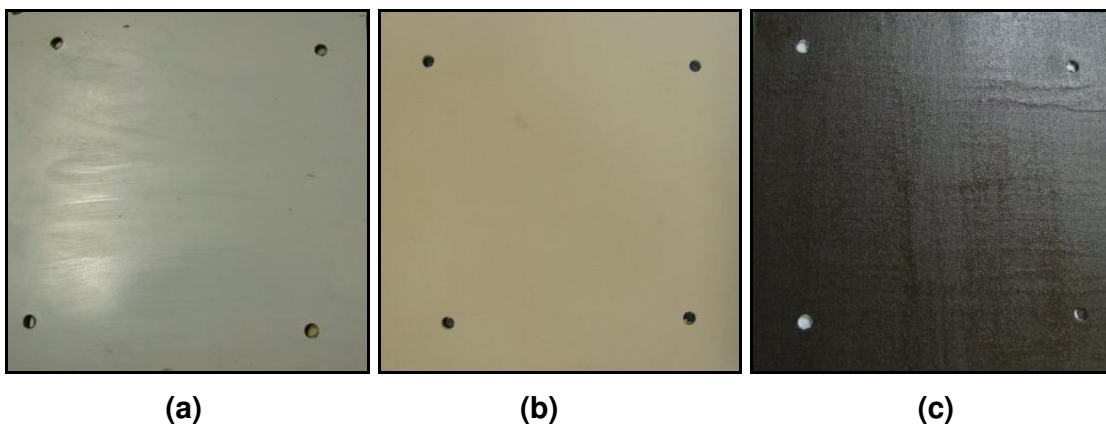


rpm com o intuito de aumentar o atrito entre as esferas e a mistura. Porém, com o aumento da velocidade, também é necessária a adição de mais solvente, tendo em vista que a temperatura do sistema se eleva consideravelmente, provocando a evaporação do solvente e por consequência, um aumento da viscosidade. Uma boa moagem dos pigmentos era atingida quando se obtinha um grau de fineza entre 6 e 7 Hegman (25 e 15  $\mu\text{m}$ ).

Por fim, a viscosidade da tinta foi ajustada com a adição de resina e solvente, conforme a demanda do sistema. As amostras então foram acondicionadas em recipientes plásticos, para posterior utilização.

#### 4.4 Preparação dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram preparados para realização do teste de imersão *in situ* na praia de Imbé, na posição geográfica 29°58'35"5 (sul), 50°07'23"0 (oeste). As diferentes formulações foram aplicadas sobre placas de Poliestireno, com dimensões 200x200x2 mm que foram previamente desgastadas com monômero de estireno (INNOVA) e posteriormente lixadas com lixas 40,80 e 100 grãos. Após esta preparação, a superfície foi limpa com etanol e a aplicação das tintas foi feita utilizando pincel, conforme ilustração da Figura 12.



**Figura 12** - (a) CPr limpo; (b) CPr lixado; (c) CPr pintado.

## **4.5 Caracterização das Amostras**

### **4.5.1 Densidade**

As análises de densidade do tanino (TAM) e tanato de cobre (TC) foram realizadas com o auxílio de um multi-picnômetro a gás Hélio, da marca *Quanta Chrome*, modelo MVP1.

### **4.5.2 Análise do ponto de fusão**

O ponto de fusão do pigmento sintetizado foi obtido utilizando o aparelho *Meltin Point Apparatus*, da marca *Stuart Scientific - Bibby*, modelo SMP3,.

### **4.5.3 Análise termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas foram realizadas com auxílio de um equipamento TGA 2050 da *Instruments*, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, de 0 a 800°C e sob atmosfera de nitrogênio. O software *Termal Advantage* foi utilizado para o tratamento dos dados. As análises foram realizadas tanto para o pigmento, quanto para as tintas.

### **4.5.4 Espectroscopia de infravermelho**

Para a análise do TC e do TAM foram utilizadas pastilhas destes materiais com KBr. Os compostos foram previamente moídos e secos para obtenção das pastilhas. Foi utilizado um espectrômetro FTIR *Perkin Elmer* modelo Spectrum 1000.

#### 4.5.5 Concentração volumétrica de pigmentos (PVC) e técnicas de avaliação de revestimentos protetores

Concentração volumétrica de pigmentos é um parâmetro muito utilizado para descrever a composição de uma determinada tinta, sendo ela a fração volumétrica (%) do pigmento sobre o volume total de sólidos do filme seco. O cálculo do PVC é dado pela seguinte equação [66]:

$$PVC = \frac{V_p}{V_p + V_v} \times 100$$

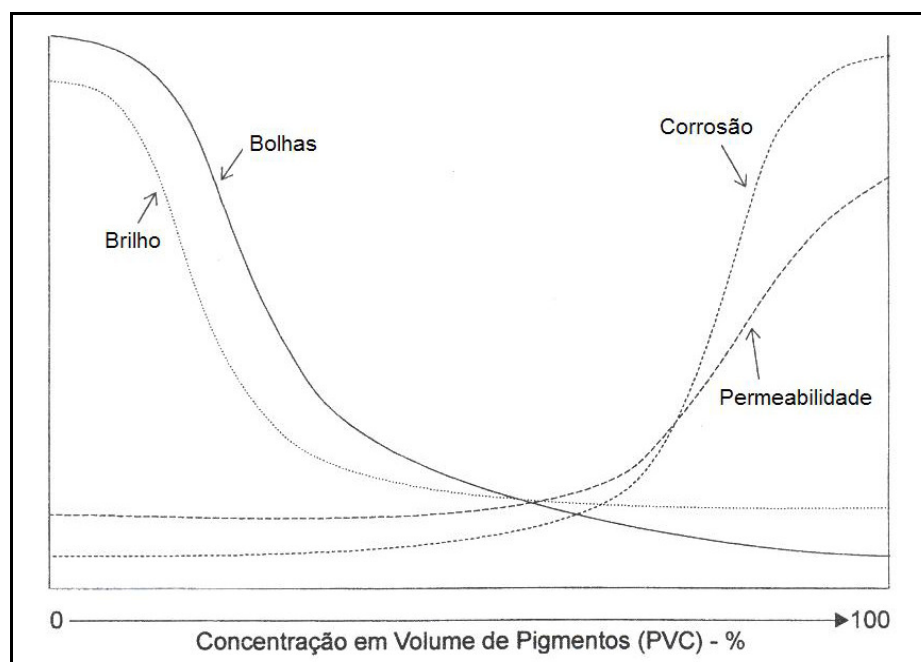
Equação 1

Onde,

$V_p$  = Volume de pigmentos e cargas

$V_v$  = Volume de veículo sólido

A Figura 13 mostra a relação entre as propriedades para os dois extremos: excesso de pigmento e excesso de veículo.



**Figura 13** - Efeitos da variação da concentração em volume de pigmentos (PVC) em diversas propriedades de filmes de tinta[66].

#### **4.5.6 Viscosidade**

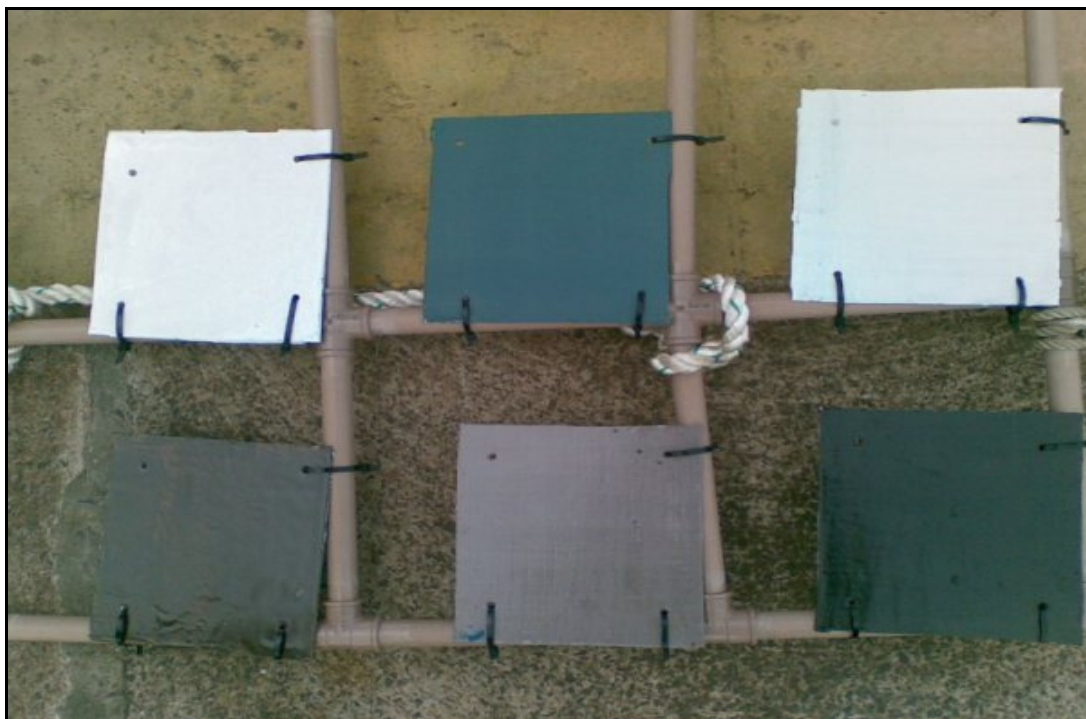
As medidas de viscosidade das tintas foram realizadas com o auxílio de um viscosímetro *spindle* cone-placa da marca *Brookfield*, modelo HBDV-II+. O cone utilizado foi o CPE-52, cuja faixa de trabalho é de 393 cP a  $7,8 \times 10^6$  cP.

#### **4.5.7 Espessura dos filmes**

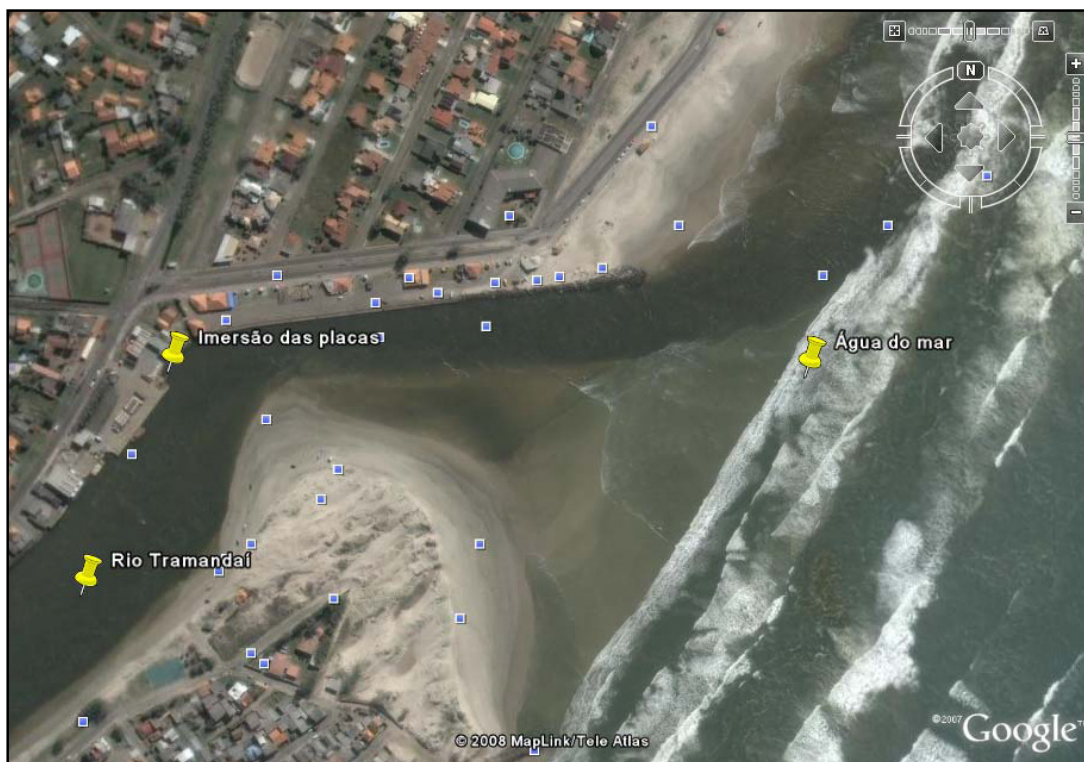
Para medir a espessura dos filmes foi utilizado o método de corrente difusa com uma unidade de medida *Byko-test 7500* fabricada pela *BYK GARDNER*. As medidas foram repetidas oito vezes e a média e o desvio padrão foram calculados.

#### **4.5.8 Avaliação do comportamento antifouling dos revestimentos (teste de imersão)**

As placas preparadas conforme descrito no item 4.4, foram fixadas em uma estrutura de plástico, especialmente construída para tal. Após, foram submersas em água salina, entre o rio Tramandaí e o mar da praia de Imbé (TRANSPETRO – Petrobras Transporte S.A), para avaliar a incrustação de organismos marinhos ao longo do tempo. Figuras 14 e 15.



**Figura 14** - Estrutura montada para os testes de imersão.

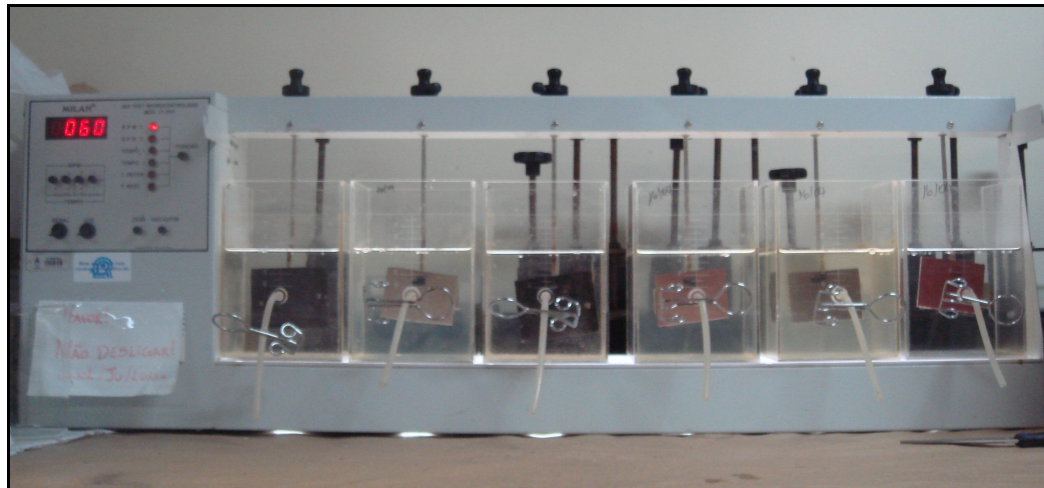


**Figura 15** - Local de imersão das placas em ambiente marinho.

#### 4.5.9 Ensaio de Lixiviação de Cobre

O ensaio foi realizado em um equipamento *JarTest* Microcontrolado (Modelo JT-203) da marca MILAN sob agitação constante de 60 rpm, conforme norma padronizada [65].

Os corpos de prova utilizados neste ensaio foram preparados aplicando-se as diferentes formulações de tintas sobre placas de PS de área 40 cm<sup>2</sup>, com um pincel. Depois da devida secagem do revestimento, as placas foram fixadas às hastes de aço inoxidável e imersas em diferentes tanques do *JarTest* contendo 1000 mL de solução 3,5% de Cloreto de sódio (água do mar artificial), conforme Figura 16. Após determinados períodos de tempo (um mês), alíquotas desta solução eram retiradas e o teor de cobre analisado utilizando um espectrofotômetro de Absorção Atômica, da marca *Perkin Elmer*, modelo 3300.



**Figura 16** - Equipamento utilizado no ensaio de lixiviação.

#### **4.5.10 Testes de aderência em substrato metálico**

O ensaio de aderência é realizado para avaliar a interação entre o revestimento e o substrato. O teste foi feito conforme a norma ASTM D3359-97[64] que avalia qualitativamente a aderência de uma ou mais camadas de tinta sobre sua base. As amostras são cortadas até a base com seis cortes cruzados em ângulo reto. Uma fita adesiva é aplicada e fortemente pressionada sobre os cortes. Em seguida a fita é puxada rapidamente e a avaliação dos resultados é feita segundo classificação descrita na Tabela 6. Cabe salientar que as análises foram realizadas em substrato metálico, pois o objetivo da aplicação destas tintas é neste tipo de substrato (navios, superfícies metálicas submersas, etc.).

**Tabela 6** - Classificação do teste de adesão

<b>Classificação</b>	<b>Percentual da área removida</b>
5B	0%
4B	Menos que 5%
3B	5 – 15%
2B	15 – 35%
1B	35 – 65%
0B	Mais que 65%

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização do Tanino (TAM) e Tanato de cobre (TC)

O TC foi sintetizado a partir do TAM conforme descrito anteriormente. As análises de caracterização do TC foram realizadas em comparação ao TAM.

#### 5.1.1 Medidas de Densidade

A densidade do TC foi medida para fins de caracterização e também para posterior aplicação no cálculo do PVC. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos.

**Tabela 7** - Medidas de densidade para o TAM e TC

	<b>TAM</b>	<b>TC</b>
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,422	2,012
	1,436	1,998
	1,433	2,000
	1,435	2,003
<b>Média densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>1,431 ± 0,005</b>	<b>2,003 ± 0,005</b>

\* Massa utilizada de TAM para realização da análise= 1, 8557g

\* Massa utilizada de TC para realização da análise = 3, 6615g

Observa-se na Tabela 7, que os valores de densidade do pigmento TC, são maiores do que o TAM natural.



O TAM é um polifenol, sendo portanto ligado intermolecularmente por pontes de hidrogênio (ligações H-O), que embora sejam ligações consideradas relativamente fortes, são mais susceptíveis ao rompimento do que as ligações intramoleculares presentes nos anéis aromáticos contidos no TAM. É importante salientar também, que o TAM em sua forma natural, é um excelente complexante de íons metálicos, o que facilita ainda mais a inserção dos íons cobre na molécula [68, 69,70, 71].

Na síntese para obtenção do TC, íons  $\text{Cu}^{+2}$  presentes no sulfato cúprico [67], se inserem na molécula do TAM. Esses íons são inseridos, muito provavelmente nas ligações formadas pelo hidrogênio e oxigênio (pontes de hidrogênio), devido ao excelente poder complexante do TAM e à maior propensão de rompimento da ligação. Assim, íons  $\text{Cu}^{+2}$  se inserem na molécula de TAM formando um precipitado contendo o TC e liberando íons  $\text{H}^+$  para a solução. Isso pode ser verificado na prática de duas maneiras: uma é medindo-se o pH da solução logo após a precipitação do pigmento. Nota-se que a solução possui pH ácido, em torno de 3, enquanto que antes da precipitação do TC o pH era em torno de 6, confirmando que íons  $\text{H}^+$  foram realmente liberados para solução. A outra maneira é observar a solubilidade, pois a molécula de TAM é totalmente solúvel em água, por causa de suas pontes de hidrogênio. Já o TC é completamente insolúvel em água, sugerindo assim que os íons cobre foram realmente inseridos nessas ligações. Sendo assim, era de se esperar que a densidade do TC fosse maior do que a do TAM, como verificado na Tabela 7.

### **5.1.2 Medidas do ponto de fusão**

As medidas foram realizadas conforme descrito anteriormente, e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 8.

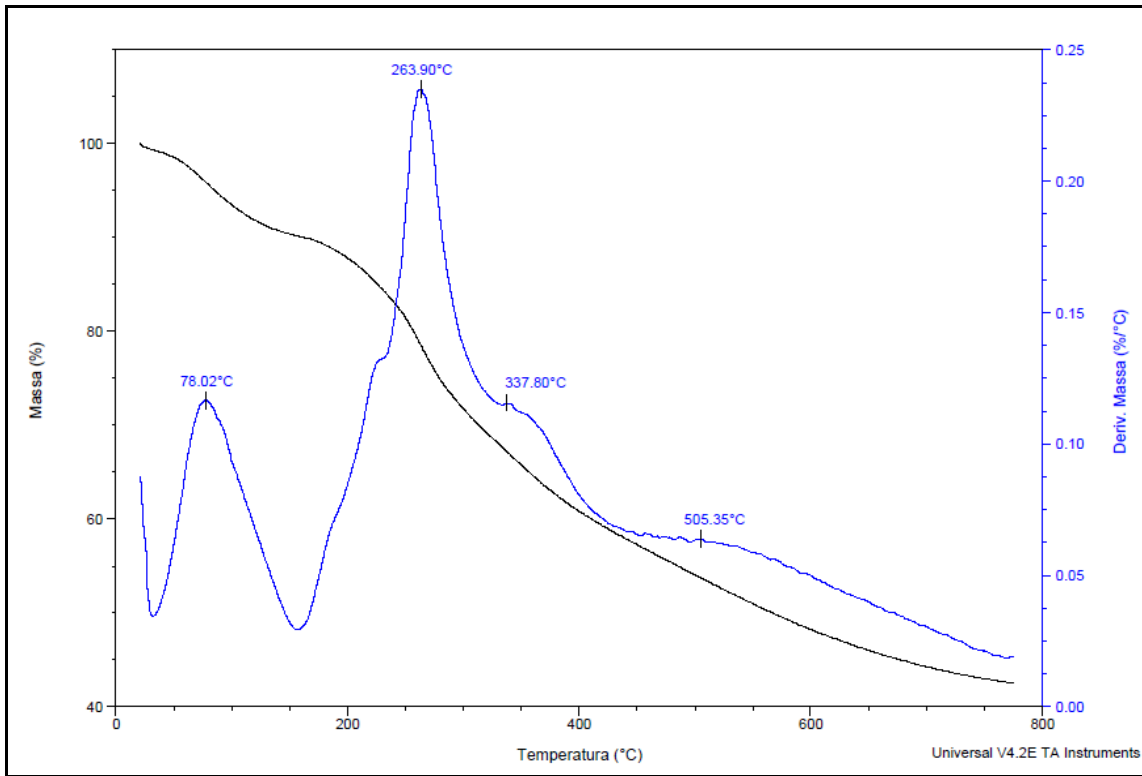
**Tabela 8** - Medidas do ponto de fusão para o TAM e TC

<b>Ponto de Fusão (°C)</b>	<b>TAM</b>	<b>TC</b>
	< 100	> 350

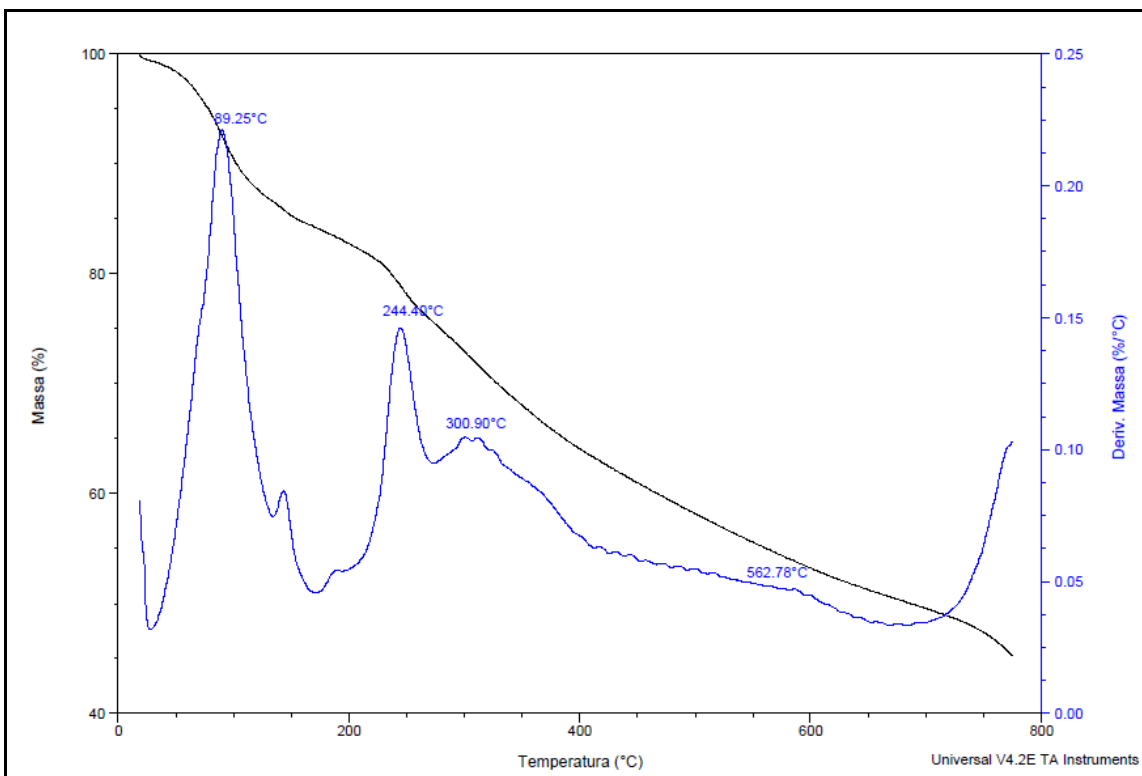
Foi observado, nas medidas do ponto de fusão, que o TAM na sua forma natural não possui ponto de fusão nitidamente visível neste tipo de análise. Compostos orgânicos como o TAM possuem, geralmente, ponto de fusão mais baixos, comparados com compostos inorgânicos [72,73]. Isso se deve às interações intermoleculares dos compostos orgânicos, que são geralmente mais fracas e portanto mais propensas ao rompimento e decomposição da molécula mediante aquecimento [74, 75]. Por se tratar de um composto orgânico, o TAM se decompõe antes de fundir, o que torna praticamente impossível a visualização e definição do ponto de fusão. Já o TC apresenta um alto ponto de fusão, > 350°C (o limite do aparelho utilizado para o ensaio). Isso se deve a inserção do cobre na molécula de TAM, o que muda totalmente as características físico-químicas da molécula e natureza de suas interações intermoleculares, mudanças essas que podem ser verificadas com o significativo aumento do ponto de fusão.

### **5.1.3 Análises termogravimétricas (TGA)**

Esta análise foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica do TAM e do TC, já que o processamento de tintas inclui etapas de homogeneização onde os componentes da tinta podem estar submetidos a temperaturas relativamente altas. Nas Figuras 17 e 18 são apresentados os termogramas para o TAM e o TC.



**Figura 17 - Curvas de TGA para o TAM.**



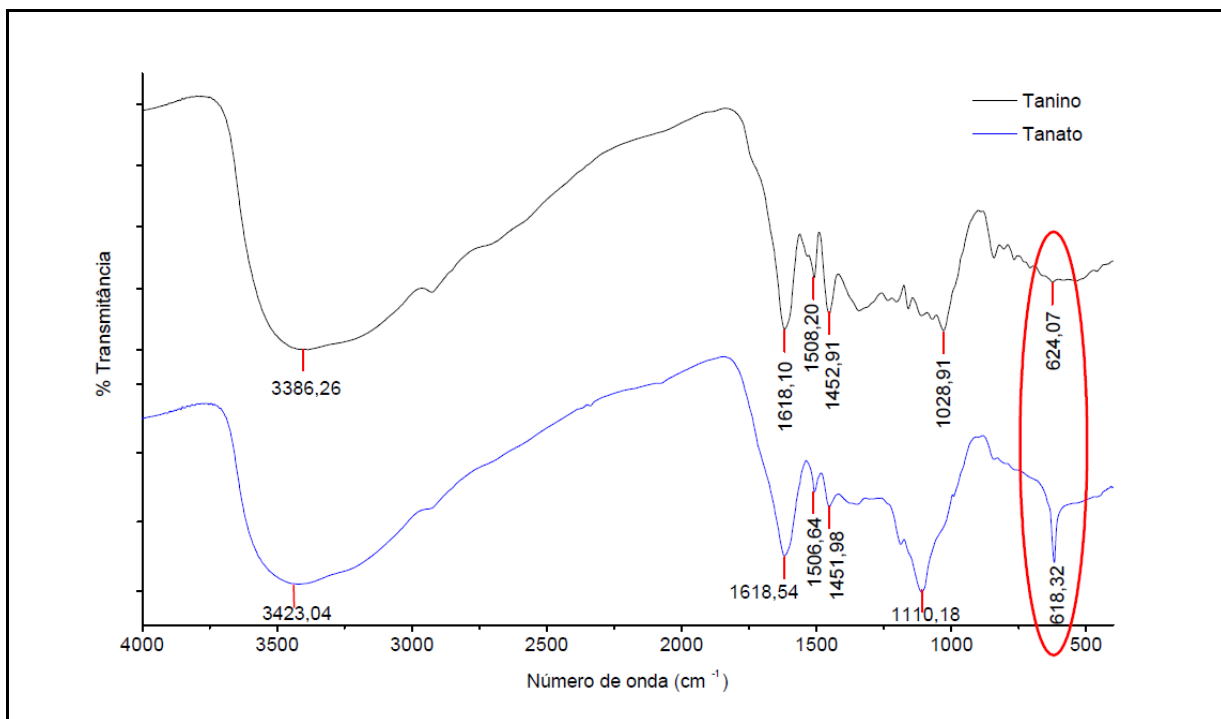
**Figura 18 - Curvas de TGA para o TC.**

Observando as curvas de TGA do TAM e TC, respectivamente, nota-se que o TAM apresenta o primeiro evento térmico entre a temperatura ambiente e 140°C, relacionado à evaporação de água e evaporação de compostos voláteis presentes no TAM, este evento tem o pico máximo de velocidade a 78°C. No TC este mesmo evento acontece desde a temperatura ambiente até 150°C, e o pico máximo de velocidade fica na temperatura de 89°C. A partir da temperatura de aproximadamente 150°C para o TAM e 170°C para o TC, observa-se outros eventos térmicos relacionados às sucessivas degradações do TAM e TC, até a temperatura final de 800°C. Observando-se as curvas em azul nos termogramas, respectivas às derivadas, nota-se que os compostos têm comportamento térmico diferente.

É possível observar também que a perda de massa percentual nos compostos se comporta de maneira diferente. Na temperatura de 200°C o TC apresenta massa residual inferior ao TAM (83% e 88% respectivamente). Com o aumento da temperatura esse comportamento se inverte, e o TC apresenta massas residuais superiores ao TAM. A 400°C o TC apresenta aproximadamente 67% de massa, enquanto o TAM apresenta 62%, e em 550°C o TC apresenta aproximadamente 58% de massa, enquanto o TAM apresenta aproximadamente 52%. Este comportamento se mantém até 800°C, onde a massa residual do TC é maior que a do TAM.

#### **5.1.4 Espectroscopia infravermelho**

As amostras de TAM e TC foram submetidas à espectroscopia infravermelho, onde é possível comprovar a obtenção do pigmento TC, comparativamente ao TAM. A Figura 19 apresenta os espectros de infravermelho para o TAM e o TC.



**Figura 19** - Espectros de infravermelho para o TAM e TC.

Nos espectros do TAM e TC é possível observar uma banda intensa e larga, comum aos dois compostos, em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda é atribuída a estiramentos da unidade O-H, presente nos polifenóis do TAM e do TC [77, 78]. Vibrações de grupos C=C de anéis aromáticos da molécula de TAM e TC podem ser associadas às bandas observadas entre  $1655$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  [78, 79]. As bandas, em aproximadamente  $1110\text{ cm}^{-1}$ , podem ser atribuídas ao estiramento dos grupos sulfato ( $\text{SO}_4^-$ ) [80] e é possível notar que esta banda é mais intensa no TC devido aos íons sulfatos provenientes do  $\text{CuSO}_4$  utilizado para a síntese do mesmo.

Observa-se também na região em destaque assinalada nos espectros, uma banda bastante intensa em torno de  $618\text{ cm}^{-1}$  para o TC, e inexistente na mesma faixa de número de onda para o TAM. Estes estiramentos são atribuídos a átomos de carbono ligados a oxigênios de óxido metálicos ( $\text{R-C-O}\cdots\text{Cu}$ ), atribuído ao óxido de cobre presente no TC [55]. Comprova-se então, através da análise de espectroscopia de infravermelho, a efetiva síntese do TC.

## 5.2 Processamento das tintas

Inicialmente foram produzidas três amostras de tinta com base em formulações já existentes contendo TC [53]. Porém estas formulações não apresentaram resultados satisfatórios. A Tabela 9 apresenta a nomenclatura utilizada para esses três revestimentos.

**Tabela 9** - Nomenclatura das tintas utilizadas apenas nos testes de imersão

<b>Tinta</b>	<b>Pigmentos</b>
TiTC/TAM	Tanato de cobre; TiO <sub>2</sub>
TiTC/PyZn – 10/3	Tanato de cobre; Piritionato de Zinco; TiO <sub>2</sub>
TiTC - 15	Tanato de cobre; TiO <sub>2</sub>

Levando-se em consideração os resultados *antifouling* não satisfatórios das primeiras três tintas fabricadas, outras quatro formulações foram fabricadas com quantidades maiores do pigmento TC e a adição de outros biocidas (Tabela 10).

**Tabela 10** - Nomenclatura das amostras de tintas utilizadas

<b>Tinta</b>	<b>Pigmentos</b>
TiTC	Tanato de cobre; TiO <sub>2</sub>
TiTC/PyZn	Tanato de cobre; Piritionato de Zinco; TiO <sub>2</sub>
TiTC/PyZn/Cu <sub>2</sub> O	Tanato de cobre; Piritionato de Zinco; Óxido cuproso; TiO <sub>2</sub>
TiTC/Cu <sub>2</sub> O	Tanato de cobre ; Óxido cuproso; TiO <sub>2</sub>

### 5.2.1 Determinação do PVC

As Tabelas 11 e 12 mostram as densidades dos componentes do revestimento e o PVC das tintas, respectivamente.

**Tabela 11** - Densidade dos componentes das tintas

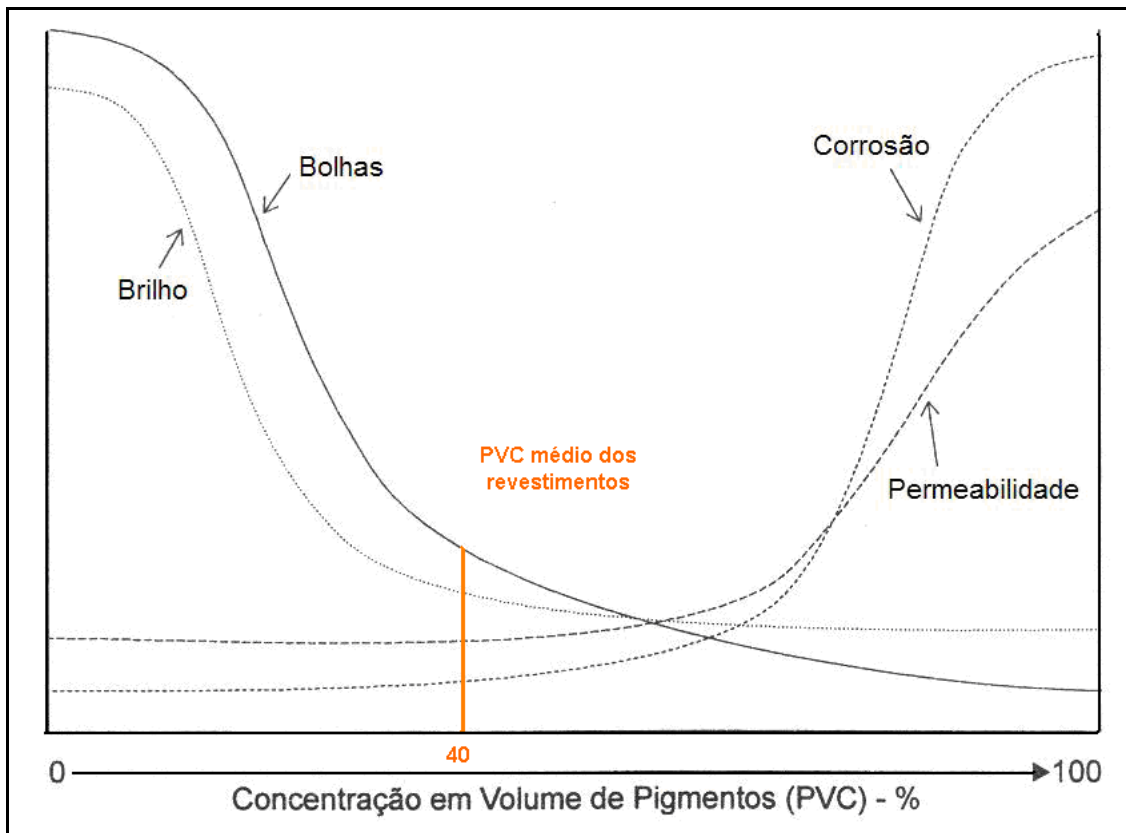
<b>Componente</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Resina Epóxi	1,10
Cu <sub>2</sub> O	2,70
Ti <sub>2</sub> O	3,35
TC	2,00
PyZn	1,55
Talco (carga)	1,38

**Tabela 12** - Volume dos componentes e PVC das tintas

<b>Volume (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Resina</b>	<b>Cu<sub>2</sub>O</b>	<b>Ti<sub>2</sub>O</b>	<b>TC</b>	<b>PyZn</b>	<b>Talco</b>	<b>PVC (%)</b>
<b>Amostra</b>							
TiTC	49,09	----	0,32	29,50	---	4,34	41,03
TiTC/PyZn	49,09	---	0,32	27,00	3,87	4,34	41,98
TiTC/PyZn/Cu <sub>2</sub> O	49,09	9,52	0,32	12,85	3,87	4,34	38,63
TiTC/Cu <sub>2</sub> O	49,09	11,00	0,32	14,85	----	4,34	38,33

Observa-se que a concentração em volume de pigmentos (PVC) das tintas ficou em torno de 40%, valor abaixo da quantidade percentual de veículo, que ficou em torno de 60%.

Com base na ilustração da Figura 20, pode-se observar que estes revestimentos deverão apresentar propensão à corrosão, permeabilidade e brilho próximos do valor mínimo, já a tendência a formação de bolhas encontra-se acima do valor mínimo, porém distante do valor máximo. É importante salientar, porém, que embora bastante utilizado, o cálculo do PVC pode apresentar desvios significativos dos valores calculados, devido às contrações que estes revestimentos podem ter sofrido durante o processo de secagem [66].



**Figura 20** - Concentração em volume de pigmentos (PVC) médio para os revestimentos obtidos.



O acabamento das tintas é classificado comercialmente conforme o valor do PVC, tintas com baixo PVC apresentam brilho, enquanto tintas com alto PVC apresentam acabamento fosco [66]. Com base na Tabela 13, é possível classificar as tintas produzidas no laboratório como sendo de acabamento acetinado.

**Tabela 13** - Classificação comercial dos revestimentos de acordo com o PVC

<b>Tipo de acabamento</b>	<b>PVC (%)</b>
Alto brilho	PVC de 20 a 25%
Semi-brilho	PVC de 30 a 35%
<b><i>Acetinado</i></b>	<b><i>PVC de 40 a 45%</i></b>
Fosco	PVC de 50 a 55%

### **5.2.2 Viscosidade**

Após a preparação das formulações, as viscosidades das tintas e da resina pura foram medidas utilizando um viscosímetro *Brookfield*, conforme descrito anteriormente. A Tabela 14 mostra os valores obtidos de viscosidade para as diferentes formulações imediatamente antes da aplicação, bem como a viscosidade da resina epóxi.

**Tabela 14 - Viscosidade dos revestimentos e da resina epóxi**

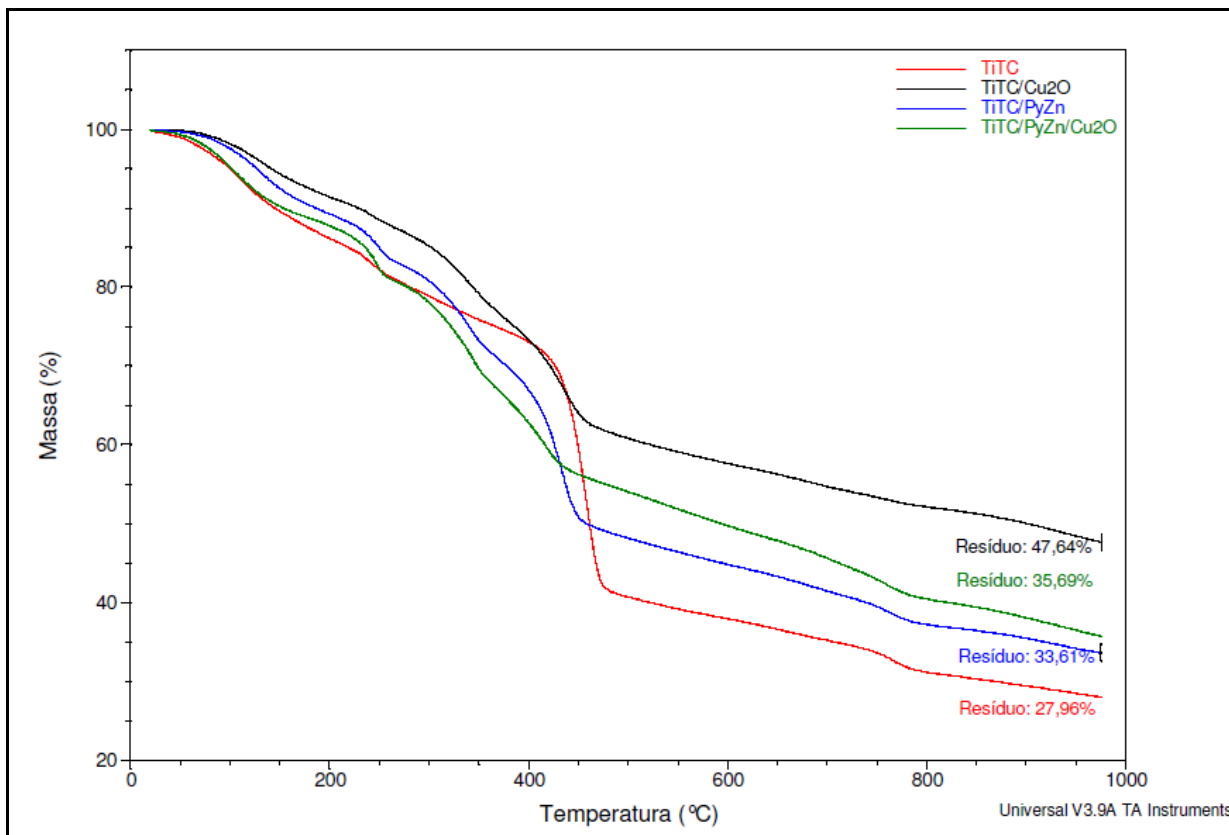
<b>Amostra</b>	<b>Viscosidade (cP)</b>
IM	715
TiTC	2114
TiTC/PyZn	2034
TiTC/PyZn/Cu <sub>2</sub> O	1760
TiTC/Cu <sub>2</sub> O	1985
TiTCTAM	1492
TiTC – 15	1739
TiTC/PyZn – 10/3	1327
Resina Epóxi	1030

A variação entre as viscosidades pode estar associada a dois fatores principais. Um é a diferença do volume na concentração de pigmentos em cada formulação, já que as tintas que apresentaram maior viscosidade são as tintas que possuem maior quantidade de pigmentos.

O outro fator que influencia nesta variação é a diferença na quantidade final de solvente utilizada para completar o que foi evaporado no processamento da tinta. A adição de solvente para diminuir a viscosidade e propiciar a pintura é uma etapa delicada do processo e exige cuidado, já que a adição de um excesso de solvente na formulação pode causar a precipitação da resina, prejudicando a eficiência da dispersão. Assim, a estabilidade do pigmento também fica prejudicada, fazendo com que este possa flocular, e assim comprometer o revestimento [66]. Esta técnica foi utilizada somente para verificação da viscosidade das formulações preparadas e não em comparação com a tinta comercial.

### 5.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das formulações foi avaliada através deste ensaio. A Figura 21 apresenta as curvas de TGA para as tintas TiTC; TiTC/PyZn; TiTC/PyZn/Cu<sub>2</sub>O e TiTC/Cu<sub>2</sub>O.



**Figura 21** - Termogramas para os revestimentos secos TiTC; TiTC/PyZn; TiTC/PyZn/Cu<sub>2</sub>O e TiTC/Cu<sub>2</sub>O.

Observa-se uma pequena perda de massa em aproximadamente 70°C, provavelmente devido à perda de umidade e principalmente à evaporação de solventes residuais do processo de fabricação da tinta. Observa-se que as temperaturas de degradação da cadeia polimérica dos revestimentos ficam entre 250 e 800°C, aproximadamente.

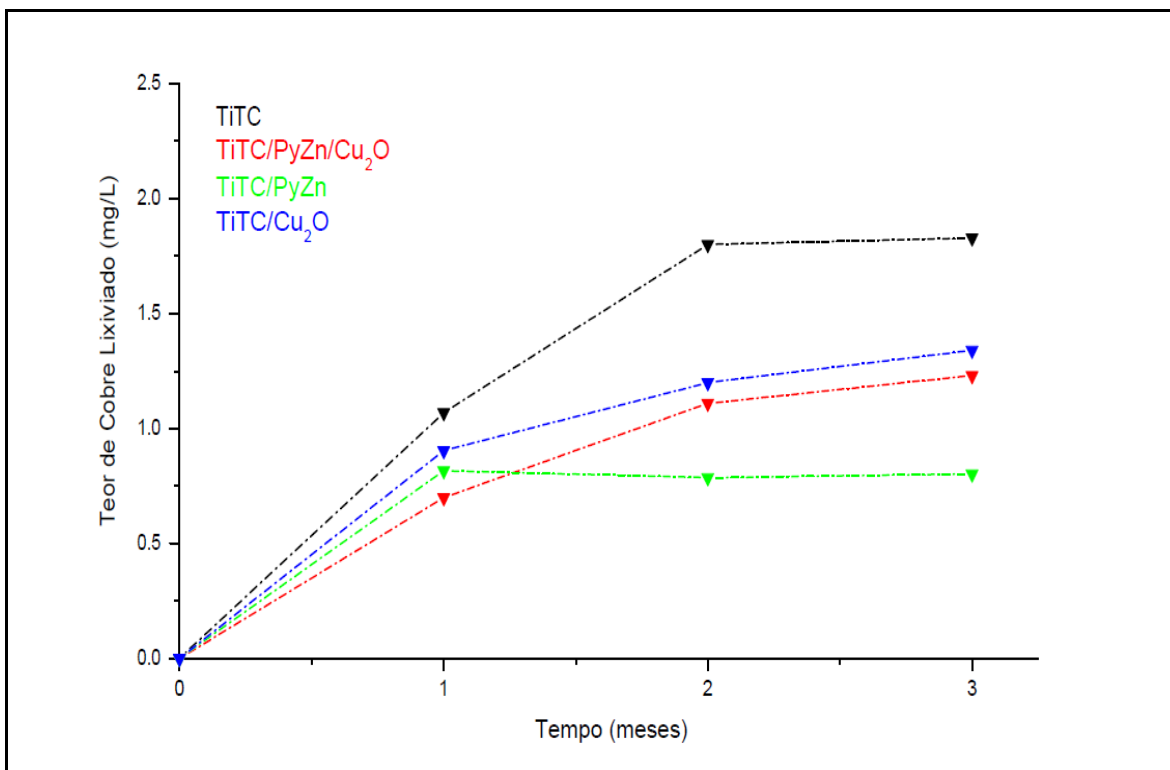
As curvas de TGA apresentaram resultados bastante semelhantes entre si, observa-se comportamento térmico caracterizado pela degradação praticamente contínua das amostras, com a ausência de patamares nítidos. A exceção é a amostra de tinta TiTC. A curva massa x temperatura desta amostra se assemelha a do pigmento TC até aproximadamente 450 °C, quando a decomposição térmica da resina passa a ser o fenômeno predominante [27]. Os revestimentos contendo  $\text{Cu}_2\text{O}$  apresentaram percentual residual de massa maior que os revestimentos não contendo este pigmento.

As análises termogravimétricas para estas formulações indicam que as tintas podem ser utilizadas em aplicações onde as temperaturas estejam abaixo de 250 °C, que é a temperatura onde se inicia a degradação destes revestimentos.

#### **5.2.4 Ensaio de lixiviação**

Como cobre é o biocida principal utilizado e está presente em maior quantidade nas formulações dos revestimentos produzidos no laboratório, é importante avaliar seu comportamento em relação à sua liberação do revestimento durante o processo de imersão, e sua subsequente liberação para o meio aquoso. Este processo de liberação do biocida da matriz polimérica é chamado de lixiviação.

Muitos parâmetros devem ser levados em consideração no estudo da liberação de biocidas de um revestimento em tintas *antifouling*, tais como: natureza do biocida e da resina, distribuição das cargas, interações entre cargas/biocidas/resina, etc. [26]. Apenas os quatro revestimentos que obtiveram bons resultados nos testes de imersão foram submetidos a este ensaio. O gráfico da liberação de cobre para a água do mar artificial em função do tempo é apresentado na Figura 22.



**Figura 22** - Taxa de lixiviação de cobre dos revestimentos em função do tempo.

Nota-se que os três revestimentos, TiTC, TiTC/PyZn/Cu<sub>2</sub>O e TiTC/Cu<sub>2</sub>O da Figura 22 apresentaram comportamento similar, diferindo apenas nas quantidades de valores de cobre liberados. O revestimento TiTC liberou valores maiores de cobre tanto no 1º mês como nos meses seguintes. O gráfico apresenta um rápido crescimento no 1º e 2º meses, o que não se observa no terceiro, onde quase não houve crescimento, sugerindo uma estabilidade na liberação de cobre.

Já os revestimentos TiTC/PyZn/Cu<sub>2</sub>O e TiTC/Cu<sub>2</sub>O, apresentaram comportamentos similares por possuírem quantidades similares de cobre, diferindo um do outro apenas na adição de PyZn. O revestimento TiTC/PyZn/Cu<sub>2</sub>O liberou uma quantidade inferior de cobre comparado ao revestimento TiTC/Cu<sub>2</sub>O, sugerindo que a adição de PyZn na formulação exerça influência negativa na liberação de íons cobre. Estes revestimentos apresentaram crescimento mais discreto do que o TiTC, aumentando lentamente do 2º para o 3º mês.

O revestimento TiTC/PyZn apresentou comportamento similar aos demais revestimentos apenas no 1º mês, liberando quantidade de cobre similar aos outros revestimentos, em torno de 0,8 mg/L, porém nos 2º e 3º meses este revestimento apresentou comportamento discrepante aos demais, liberando quantidade inferior de cobre. Isto sugere, mais uma vez, que a adição do co-biocida PyZn influencia negativamente na liberação de cobre para a solução. Isto corrobora com os resultados obtidos nos testes de imersão, onde este revestimento contendo apenas TC e PyZn foi o que apresentou algumas incrustações, ainda que pequenas. Os quatro revestimentos acima representados apresentaram bons resultados nos testes de imersão e apresentaram menores valores de cobre liberados para a solução quando comparados a outras formulações contendo cobre como biocida [27].

É esperado que quanto maior a eficiência de lixiviação do biocida do revestimento, maior será a sua eficiência frente ao *fouling* marinho. Os resultados obtidos no ensaio de lixiviação para os quatro revestimentos coincidem com os resultados obtidos no ensaio de imersão *in situ* realizado em Imbé, sendo o revestimento TiTC o que obteve maiores valores de liberação de cobre, e também um dos melhores resultados nos testes de imersão e o revestimento TiTC/PyZn o que apresentou menores valores de cobre liberado e o pior resultado, dentre estes quatro revestimentos, nos testes de imersão.

Porém, é importante salientar que o ensaio de lixiviação foi realizado em água do mar artificial (NaCl 3,5%) e os ensaios de imersão foram realizados nas águas do rio Tramandaí, cuja salinidade é variável, com média em torno de 2,5%, fator que também pode alterar a liberação do biocida para o meio ambiente.

### 5.2.5 Teste de Aderência em substrato metálico

Foram testadas as quatro tintas preparadas no laboratório que apresentaram bons resultados no teste de imersão, o *Primer* e também a tinta comercial IM. As placas receberam uma camada do *Primer* e após duas demãos dos revestimentos *antifouling* processados no laboratório.

A análise dos resultados foi feita utilizando a classificação descrita na Tabela 6, e estão apresentados na Tabela 15.

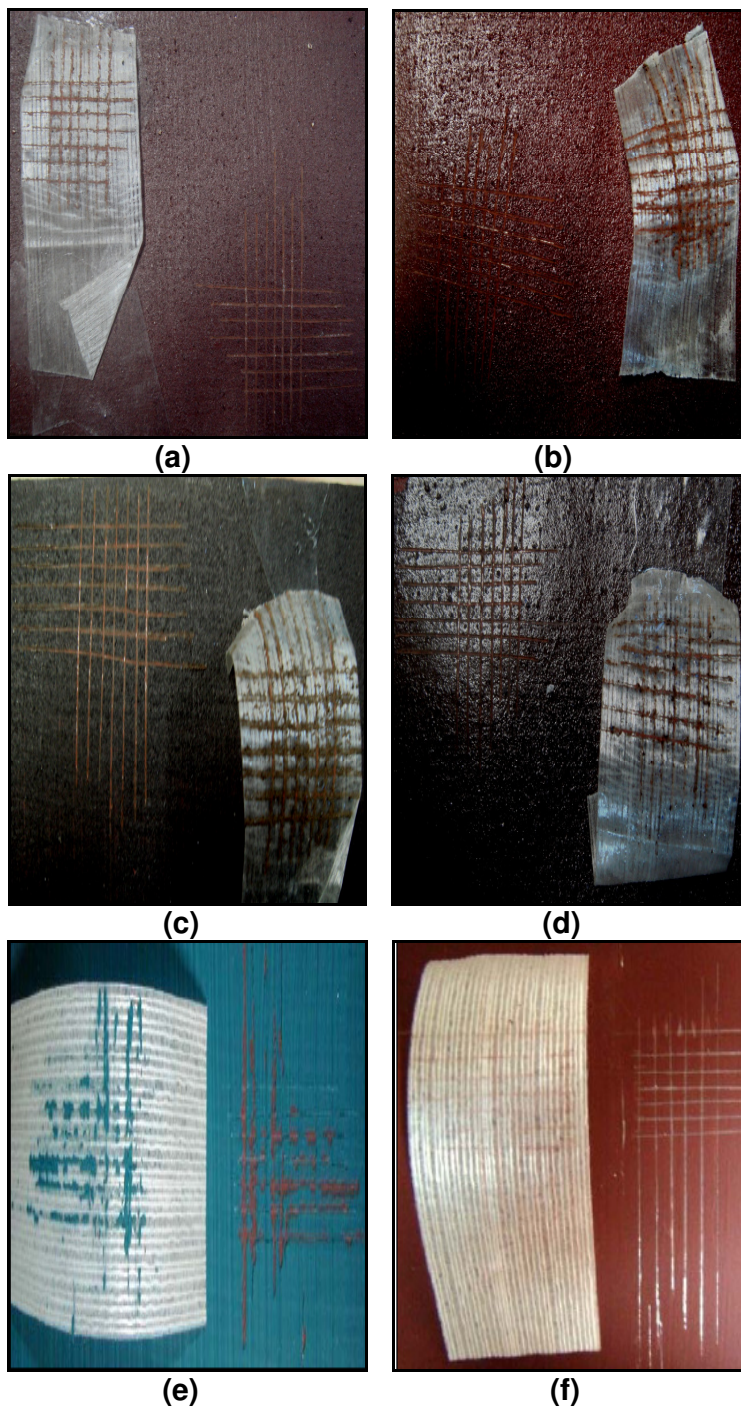
**Tabela 15** - Classificação do teste de aderência para os revestimentos

<b>Revestimento</b>	<b>Classificação</b>
TiTC	4B
TiTC/PyZn	4B
TiTC/PyZn/Cu <sub>2</sub> O	4B
TiTC/Cu <sub>2</sub> O	5B
IM	1B
<i>Primer</i>	5B

Através da Tabela 15 é possível observar que os revestimentos produzidos no laboratório tiveram melhor desempenho no teste de aderência, quando comparados à tinta comercial IM, que não apresentou boa aderência (1B). Todos os revestimentos produzidos no laboratório, com exceção do TiTC/Cu<sub>2</sub>O apresentaram classificação 4B, ou seja, menos que 5% do revestimento foi removido, mostrando uma boa aderência ao substrato metálico.

O revestimento TiTC/Cu<sub>2</sub>O, junto com o *Primer*, foram os que apresentaram melhores resultados, 5B, ou seja, 0% do revestimento foi removido, mostrando uma excelente aderência ao substrato metálico.

A Figura 23 apresenta o desempenho destes revestimentos no teste de aderência.



**Figura 23** - Testes de aderência para os revestimentos: (a) TiTC/Cu<sub>2</sub>O; (b) TiTC/PyZn/Cu<sub>2</sub>O; (c) TiTC/PyZn; (d) TiTC; (e) IM e (f) *Primer*.



### 5.2.6 Testes do comportamento antifouling (testes de imersão)

Para avaliar a eficiência anti-incrustante dos revestimentos, as placas de PS revestidas com a tintas preparadas no laboratório foram imersas em ambiente marinho com salinidade em torno de 2,5%, conforme descrito anteriormente.

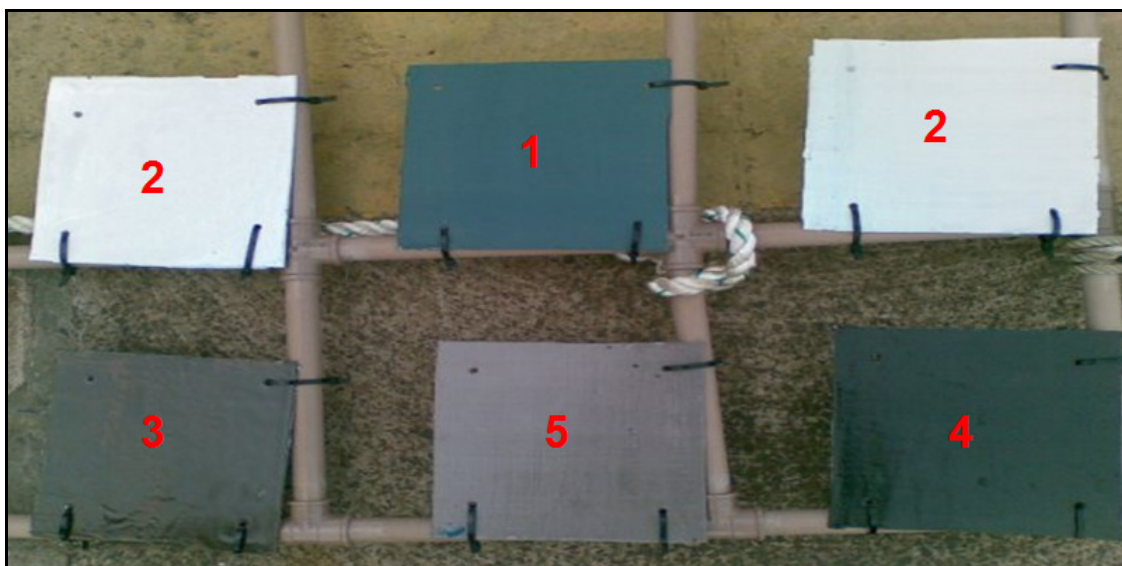
Foram preparadas sete placas para serem testadas. A Tabela 16 mostra o tipo de revestimento aplicado a cada placa e a espessura do filme seco formado para cada tinta. A espessura do filme seco foi medida conforme descrito no item 4.5.7. Cabe salientar que conforme especificações do instrumento de medição, as análises só podem ser realizadas em substrato metálico. Senso assim, as tintas produzidas no laboratório foram aplicadas primeiramente a um substrato metálico, e então medidas as espessuras dos filmes secos. Exatamente da mesma forma, as tintas foram posteriormente aplicadas às placas de PS, com o intuito de se ter uma aproximação das espessuras das camadas de tinta aplicadas nessas placas.

**Tabela 16** - Tintas utilizadas nas placas de PS e espessura do filme seco da tinta *antifouling* utilizada como acabamento

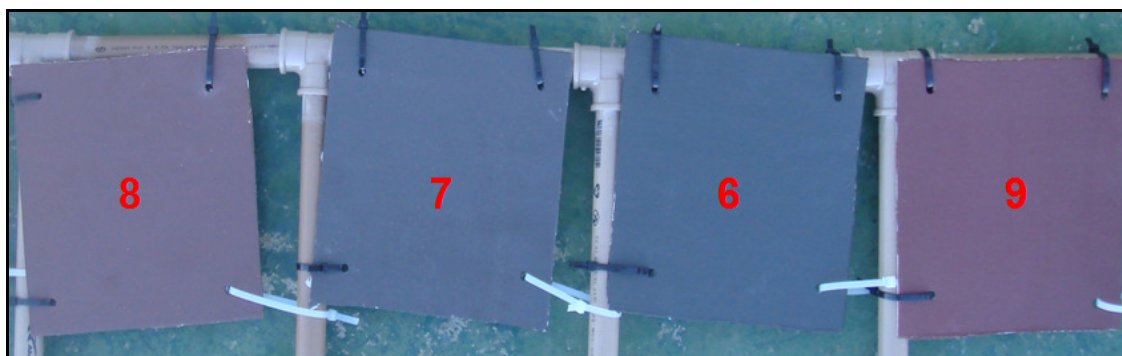
Placa	Acabamento	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
1	IM	254,5 $\pm$ 2
2	BR (branco)	-----
3	TiTCTAM	297,5 $\pm$ 2
4	TiTC – 15	287,8 $\pm$ 2
5	TiTC/PyZn – 10/3	269,8 $\pm$ 3
6	TiTC	284,3 $\pm$ 2
7	TiTC/PyZn	269,8 $\pm$ 4
8	TiTC/PyZn/Cu <sub>2</sub> O	282,3 $\pm$ 4
9	TiTC/Cu <sub>2</sub> O	277,2 $\pm$ 3

A espessura média dos filmes secos de tinta ficou em torno de  $270 \pm 4 \mu\text{m}$ , semelhante a espessura recomendada pelos fabricantes de tintas *antifouling*. As placas utilizadas não receberam nenhuma camada de *primer* anticorrosão, já que os acabamentos *antifouling* foram aplicados sobre placas de PS, que não sofrem corrosão em água do mar. A placa 1 recebeu acabamento *antifouling* comercial (IM), para comparação com os revestimentos desenvolvidos no laboratório. As placas 2 não receberam nenhum revestimento, e foram utilizadas como branco.

As Figuras 24 e 25 mostram as estruturas construídas onde se fixaram as placas revestidas.

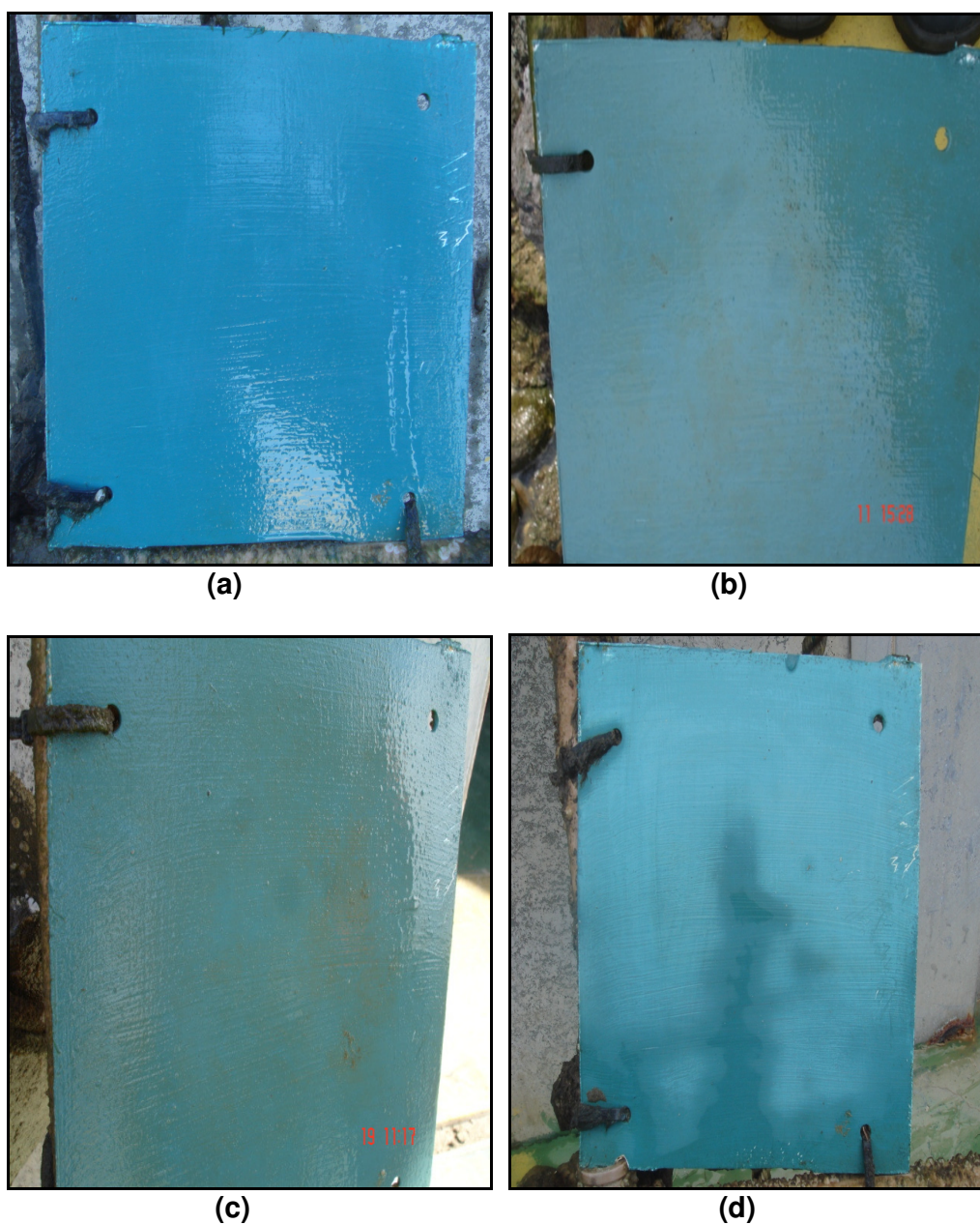


**Figura 24** - Estrutura 1 com as placas para teste de imersão.



**Figura 25** - Estrutura 2 com as placas para teste de imersão.

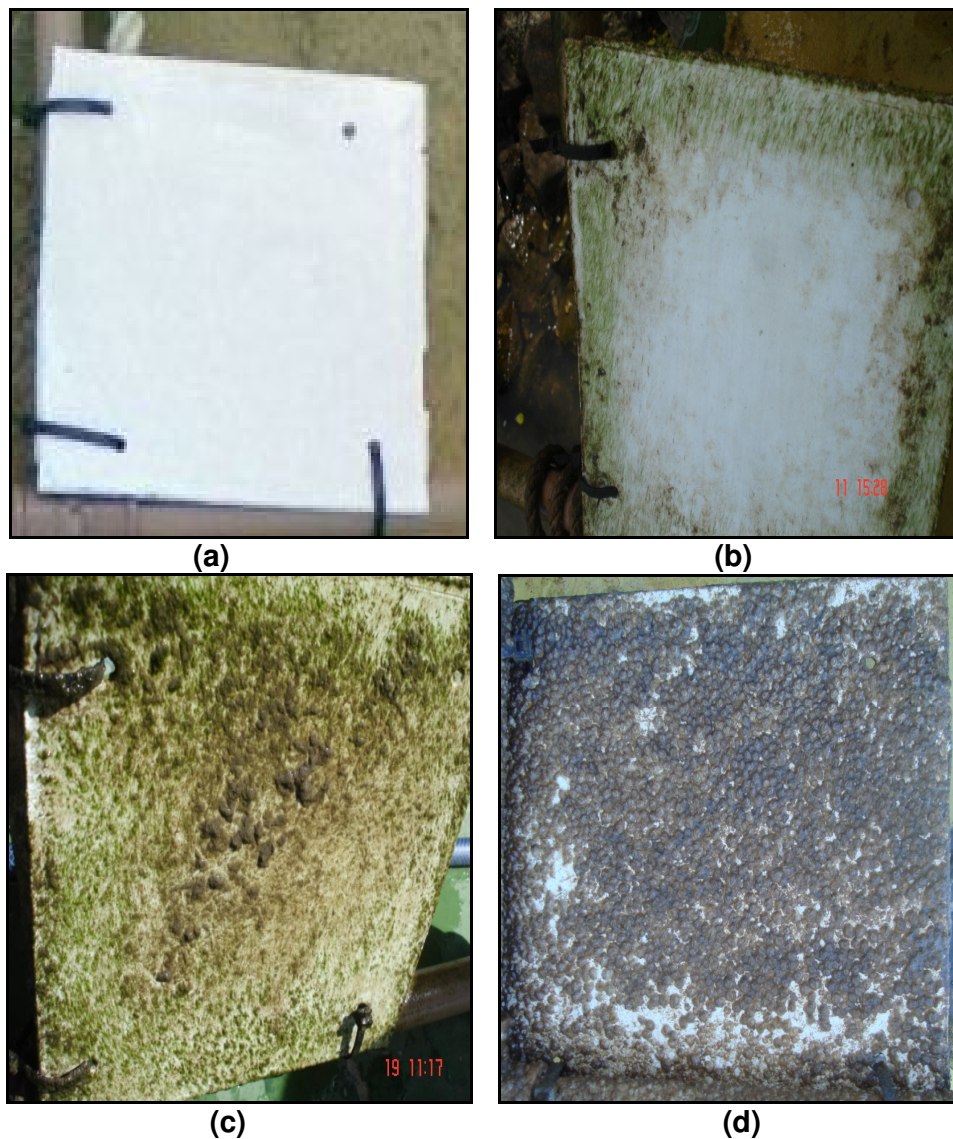
As Figuras 26 a 30, a seguir, mostram o aspecto dos corpos de prova submersos em ambiente marinho (rio Tramandaí) ao longo do tempo. É importante salientar que todas as placas foram igualmente lavadas antes de fotografadas, com o intuito de remover sujeiras como areia e lodo, que não caracterizam incrustação.



**Figura 26** - Placa 1 (IM) após: (a) 2 semanas de imersão; (b) 5 semanas; (c) 10 semanas; (d) 20 semanas.

A Figura 26 mostra o comportamento *antifouling* da tinta comercial (IM) ao longo do tempo. A tinta, conforme esperado, apresentou um bom resultado anti-incrustante, não havendo nenhuma incrustação, mesmo após 20 semanas de imersão, atendendo assim, as expectativas descritas no boletim técnico, de no mínimo 24 semanas sem incrustação. Nota-se, porém, que a tinta perdeu o brilho em sua camada superficial, se encontrando totalmente fosca após a 20<sup>a</sup> semana de imersão. Esta tinta ainda encontra-se em imersão para dados futuros.

A Figura 27 mostra o comportamento anti-incrustante para a placa 2, que não recebeu revestimento *antifouling* e foi utilizada como controle ou branco.



**Figura 27** - Placa 2 (BR) após: (a) 2 semanas de imersão; (b) 5 semanas; (c) 10 semanas; (d) 20 semanas.

Observou-se que nas primeiras semanas de imersão a placa não apresentou nenhum tipo de incrustação, nem mesmo sujeiras ou lodos. Já após a 5ª semana, a placa apresentou pequenas aglomerações de limo, e algumas algas do tipo *Enteromorpha Ulva* ou *Cladophora* [10].

Após a 10ª semana a placa apresentava incrustações mais severas por algas e também já era visível alguma incrustação por organismos da espécie *Balanus*. Ao chegar na 20ª semana foi possível observar que houve uma severa incrustação de cracas, da espécie *Balanus* [10]. Assim foi possível constatar que superfícies de PS imersas em ambiente marinho não contendo nenhum tipo de revestimento *antifouling* protetor estão sujeitas a incrustações em períodos não muito prolongados de tempo.

A Figura 28 apresenta a placa 3 contendo um revestimento *antifouling* à base de TC. Esta formulação foi produzida com uma concentração baixa de TC (15 %, sobre a massa de resina seca) e TAM natural, nos primeiros testes para produção destas tintas em laboratório. Por possuir uma pequena quantidade de cobre (agente *antifouling*) contido no TC, essa tinta não apresentou um bom desempenho *antifouling*.

Após as primeiras semanas de imersão, não houve nenhuma incrustação, porém é possível notar na Figura 28(a), que houve uma espécie de “escorrimento” da pintura, atribuído à solubilidade do TAM puro em água. Esta percepção fica mais clara após a 5ª semana, quando se observa que a coloração do revestimento é totalmente alterada, passando do marrom escuro (cor atribuída ao TAM puro), para um tom mais claro, onde provavelmente, só perduraram os pigmentos insolúveis em água (TC e TiO<sub>2</sub>). A partir da 10ª semana já é possível perceber claramente as incrustações por micro-organismos do tipo *Balanus* [10], mostrando-se assim, não eficiente contra incrustações, que ficam ainda mais severas a partir da 20ª semana.



(a)



(b)



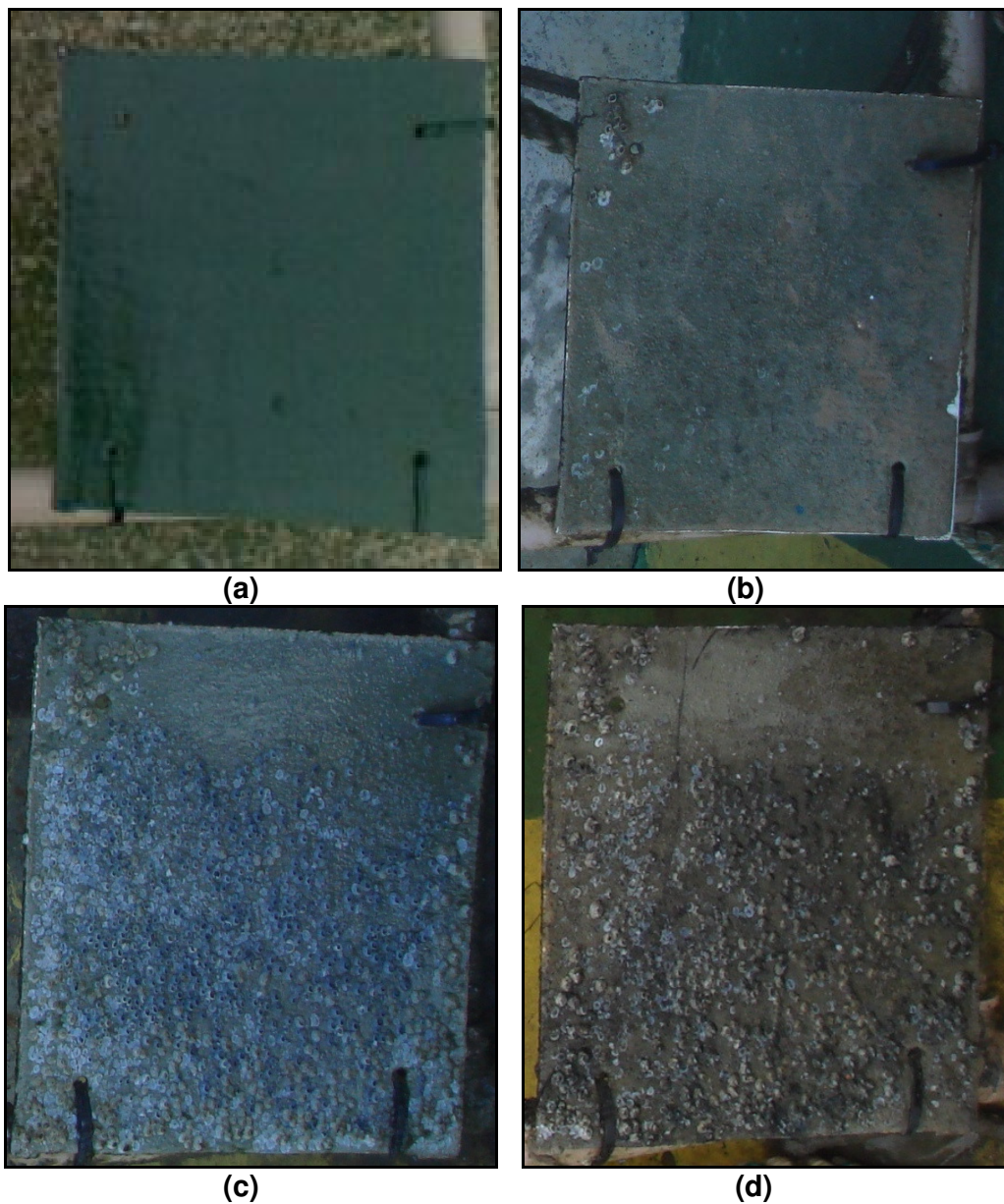
(c)



(d)

**Figura 28** - Placa 3 (TiTCTAM) após: (a) 2 semanas de imersão; (b) 5 semanas; (c) 10 semanas; (d) 20 semanas.

A Figura 29 mostra os resultados dos testes de imersão para a tinta somente à base de TC. Como visto nos revestimentos aplicados na placa 3, esta tinta também possui uma pequena quantidade de TC (15%, sobre a massa de resina seca) e portanto uma concentração de cobre muito pequena.



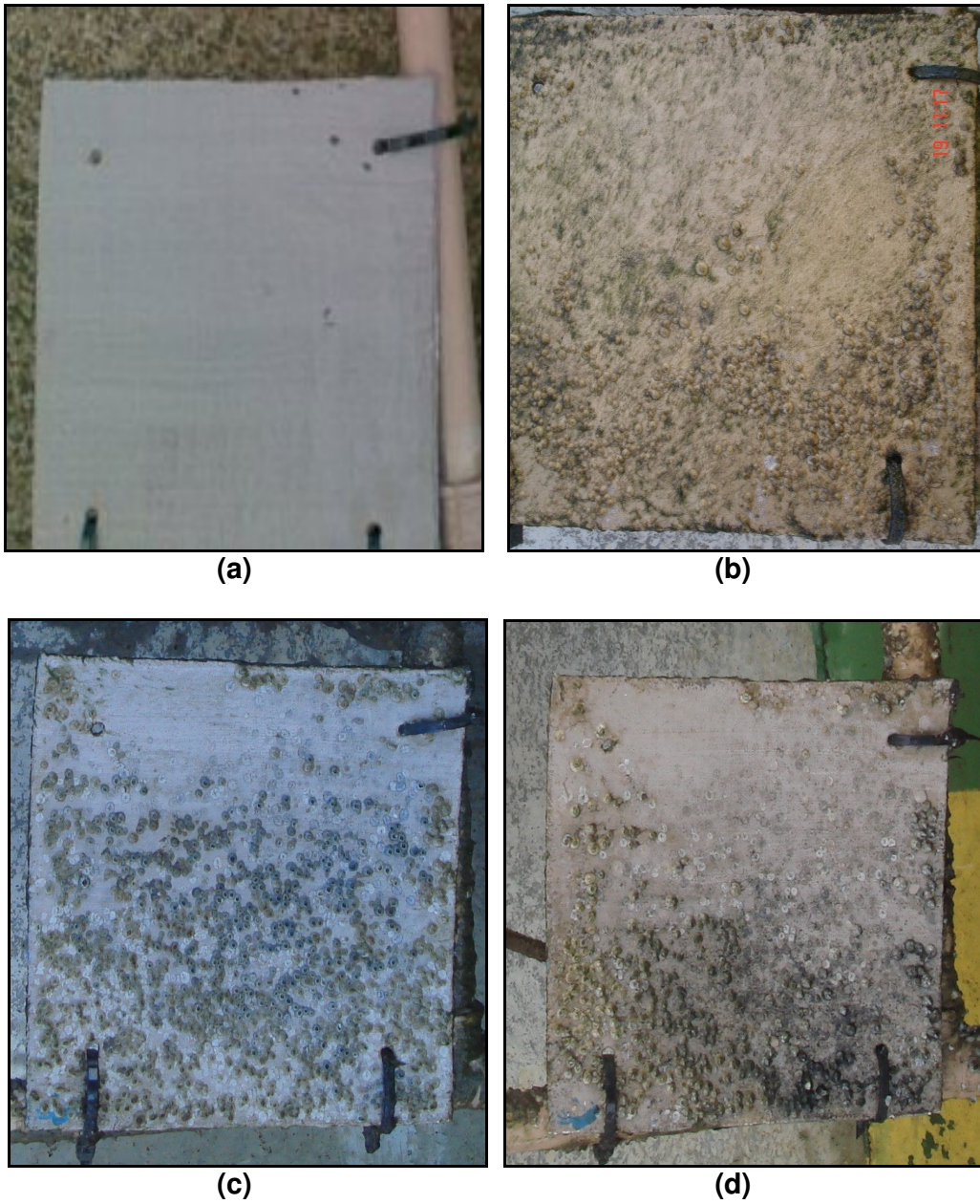
**Figura 29** - Placa 4 (TiTC - 15) após: (a) 2 semanas de imersão; (b) 5 semanas; (c) 10 semanas; (d) 20 semanas.

Nas primeiras semanas de imersão não se observou nenhum tipo de incrustação ou sujeiras. Após a 5ª semana, é possível perceber a aparição de pequenas incrustações da espécie *Balanus*. Também é possível notar que a tinta apresentou uma mudança de coloração, ficando mais clara em alguns pontos. Como este revestimento não contém nenhum pigmento solúvel como o TAM, a descoloração pode ser atribuída a partes do pigmento TC erodidos pelo contato com a água do mar.

A partir da 10ª semana a incrustação se torna mais evidente, permanecendo assim até a 20ª semana. Com base nesses resultados, é possível afirmar que pequenas quantidades do pigmento TC, como as utilizadas nesses revestimentos, não são eficientes contra a ação de micro-organismos incrustantes a partir da 10ª semana de imersão, período este bastante curto em comparação aos revestimentos *antifouling* comerciais, que permitem no mínimo 24 semanas sem incrustações.

A Figura 30 apresenta os resultados dos testes de imersão da placa 5 revestida com a tinta à base de TC e PyZn. Igualmente às tintas aplicadas nas placas 3 e 4, esta tinta possui uma pequena quantidade de TC (10%), porém este revestimento possui também um co-biocida, o PyZn (3%).





**Figura 30** - Placa 5 (TiTC/PyZn - 10/3) após: (a) 2 semanas de imersão; (b) 5 semanas; (c) 10 semanas; (d) 20 semanas.

É possível perceber que as quantidades de TC e PyZn não foram suficientes para impedir incrustações. Como nos outros revestimentos, este não apresentou nenhum sinal de incrustação até a 2ª semana. Na 5ª semana já foi possível perceber incrustações tanto de algas (*Enteromorpha Ulva* ou *Cladophora*), como de cracas (*Balanus*) [10]. Na 10ª semana as incrustações por cracas se tornaram ainda mais intensas.

Na 20ª semana, porém, esta tinta apresentou um comportamento diferente das anteriores, onde houve uma redução das incrustações sendo possível perceber que há poucos organismos vivos (incrustação mais clara), e um considerável número destes organismos mortos (incrustações mais escuras). Essa redução das incrustações pode ser atribuída ao fato de algum biocida (cobre ou PyZn) ter sido liberado tardiamente, o que permitiu o surgimento das primeiras incrustações, porém depois de algum tempo, pode ter sido liberado e favorecido a morte dos micro-organismos que ali se encontravam. Estas placas ainda se encontram submersas para futuras conclusões.

Levando-se em consideração os desempenhos não satisfatórios destes primeiros revestimentos, outras formulações foram produzidas e testadas. As quatro formulações apresentadas a seguir mostraram um excelente resultado *antifouling* até a finalização do presente trabalho (14 semanas). Sendo assim, todas as quatro ainda se encontram submersas para avaliação de seus desempenhos ao longo de períodos mais prolongados de tempo. Os resultados são apresentados nas Figuras 31 a 34. As placas também foram lavadas antes de serem fotografadas.

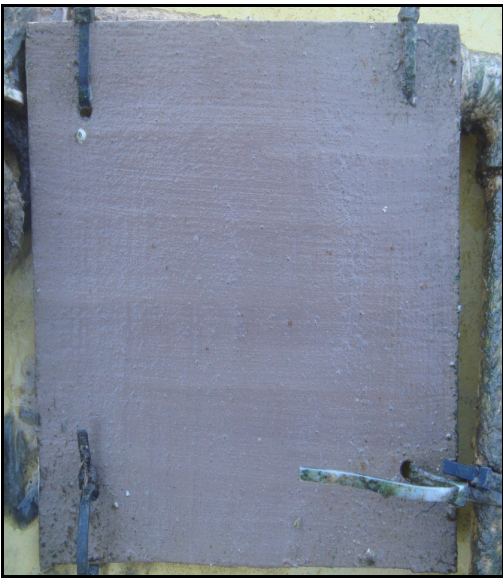
Observa-se na Figura 31 os resultados dos testes de imersão para a placa 6, contendo revestimento TiTC, que possui somente o pigmento TC. Neste revestimento o pigmento TC foi adicionado em maior concentração (vide Tabela 2) que nas primeiras formulações testadas anteriormente



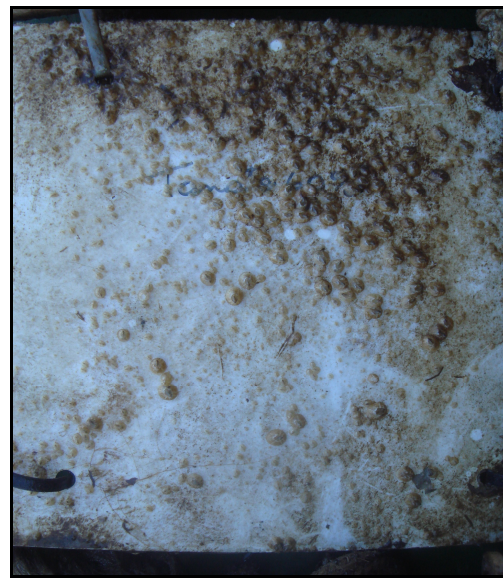
(a)



(b)



(c)



(d)

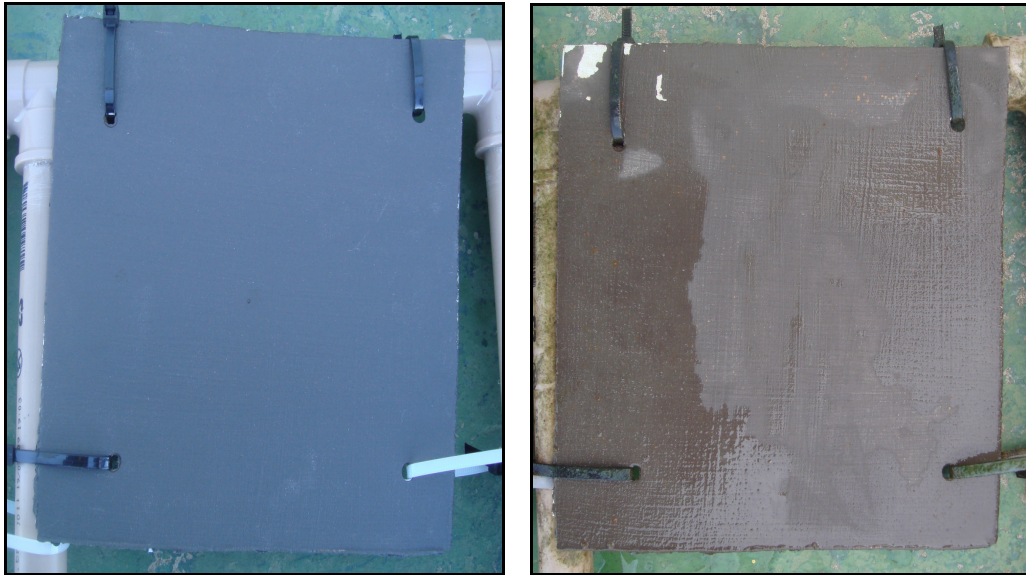
**Figura 31** - Placa 6 (TiTC): (a) no dia da imersão; (b) após 7 semanas; (c) após 14 semanas; (d) parte posterior da placa com 14 semanas.

Nota-se na Figura 31(a) o aspecto da tinta no dia da imersão, apresentando boa homogeneidade e relativo brilho. A partir da 7ª semana de imersão é possível notar que a tinta não apresentou nenhum tipo de incrustação ou mesmo sujeiras, permanecendo com um excelente aspecto. Na 14ª semana a tinta ainda apresentava excelente aspecto e não apresentava incrustação aparente, exceto por pequenas incrustações por *Balanus* nas extremidades da placa. Essas pequenas incrustações podem estar associadas ao chamado efeito de borda, já que na parte de trás da placa não foi aplicado nenhum revestimento.

A Figura 31(d) mostra a parte posterior desta mesma placa, onde não há nenhum tipo de revestimento, e foi utilizada como branco ou controle. É possível observar que nesta superfície da placa, no mesmo período de tempo, ocorreu incrustação bastante visível, mostrando que o revestimento aplicado foi eficiente. O TC nesta concentração mostrou-se bastante eficiente na ação *antifouling*, sem a necessidade de combinação com nenhum outro biocida.

Os resultados obtidos para o revestimento TiTC/PyZn são apresentados na Figura 32. Este revestimento foi produzido com a combinação de dois biocidas: o cobre (presente no TC) e o PyZn. Com a adição de outro biocida, as concentrações de TC foram recalculadas (vide Tabela 3).

Este revestimento apresentou boa homogeneidade e poder de cobertura, como pode ser observado na Figura 32(a), porém apresentou menor brilho em comparação ao revestimento TiTC. Na 7ª semana este revestimento não apresentou incrustações nem sujeiras. A partir da 14ª semana apresentou pequenas incrustações da espécie *Balanus*, focadas principalmente na extremidade inferior, mas ainda assim este revestimento apresentou satisfatório resultado *antifouling*, comparado ao branco apresentado na Figura 31(d), que já apresentava incrustações mais evidentes e severas. É possível concluir também que a adição do co-biocida PyZn não produziu nenhum efeito positivo adicional em relação a proteção *antifouling* em comparação ao TC.



(a)

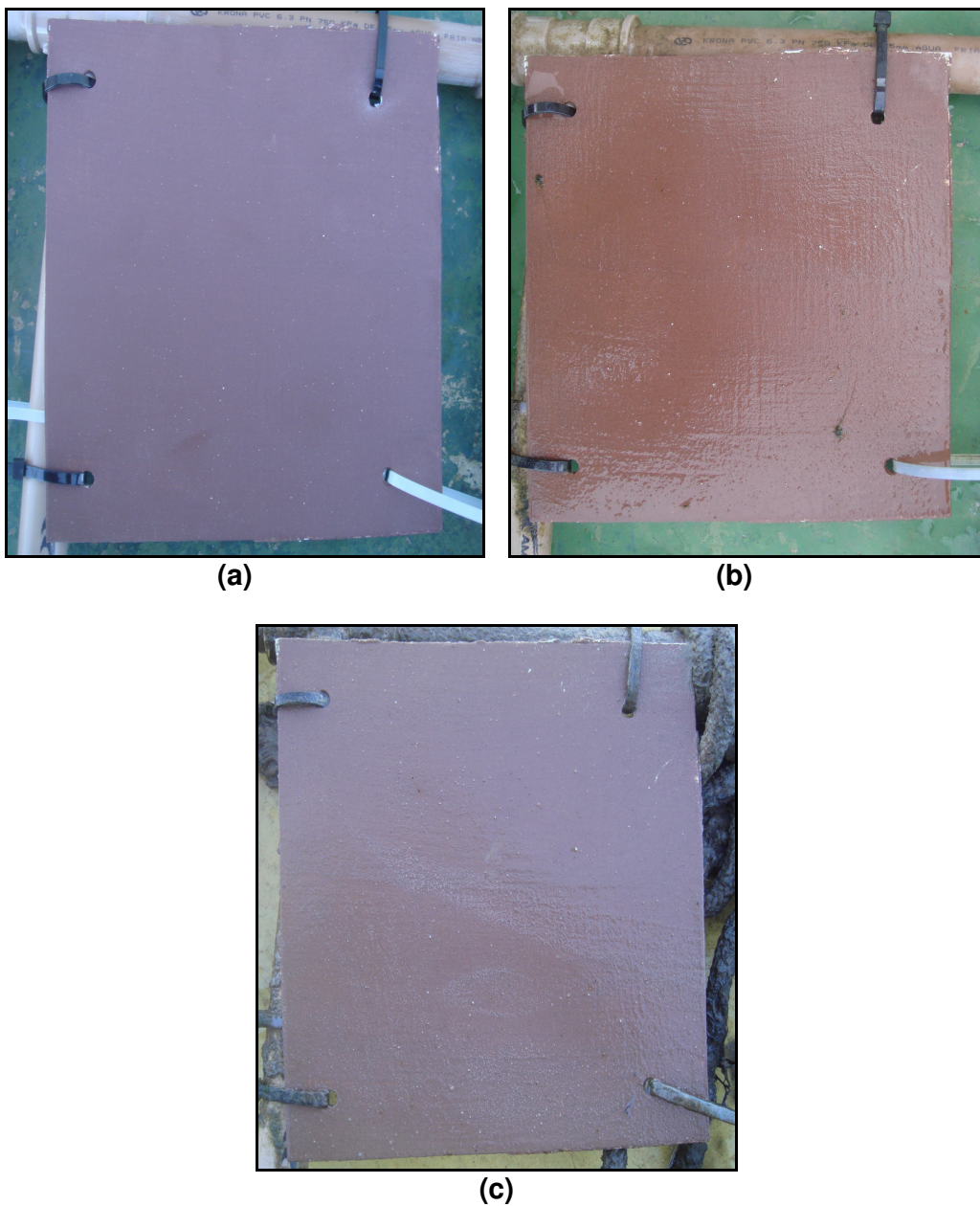
(b)



(c)

**Figura 32** - Placa 7 (TiTC/PyZn): (a) no dia da imersão; (b) após 7 semanas; (c) após 14 semanas.

A Figura 33 apresenta os resultados da placa 8 contendo o revestimento TiTC/PyZn/Cu<sub>2</sub>O, contendo a adição de dois biocidas diferentes Cu<sub>2</sub>O e PyZn.



**Figura 33** - Placa 8 (TiTC/PyZn/Cu<sub>2</sub>O): (a) no dia da imersão; (b) após 7 semanas; (c) após 14 semanas.

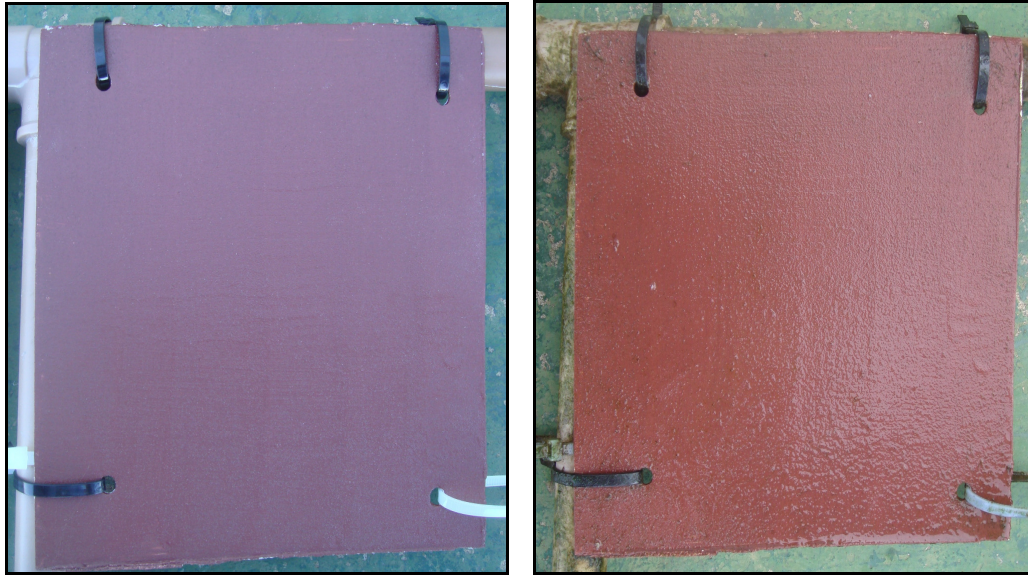
Na Figura 33(a), observa-se o aspecto desta tinta no dia da imersão, igualmente ao revestimento aplicado na placa 7, este não apresentou brilho, sendo ainda mais opaco.

Na 7ª semana o revestimento ainda apresentava o mesmo aspecto, sem nenhum tipo de incrustação ou sujeiras, comportamento que permaneceu similar até a 14ª semana de imersão, mostrando excelente resultado anti-incrustante em comparação ao branco da Figura 31(d).

A Figura 34 a seguir, mostra o comportamento *antifouling* nos testes de imersão da placa 9, contendo o revestimento TiTC/Cu<sub>2</sub>O. Este revestimento contém apenas um biocida, o cobre, proveniente de duas fontes: TC e Cu<sub>2</sub>O.

Conforme se observa na Figura 34(a), este revestimento apresentou aspecto com pouco brilho, porém bastante homogêneo e com excelente poder de cobertura. Na 7ª semana esta tinta não mostrou nenhum tipo de incrustação, permanecendo com bom aspecto. Na 14ª semana, nenhuma incrustação por cracas era visível no revestimento, notou-se apenas a formação de minúsculas incrustações de algas nas extremidades da placa.

Este revestimento apresentou satisfatória ação anti-incrustante, já que no branco (Figura 31-d) é possível observar incrustações da espécie *Balanus*. Essas quatro placas (6, 7, 8 e 9) ainda continuam submersas para futuras observações.



(a)

(b)



(c)

**Figura 34** - Placa 9 (TiTC/Cu<sub>2</sub>O): (a) no dia da imersão; (b) após 7 semanas; (c) após 14 semanas.



## 6. CONCLUSÕES

O Pigmento à base de TC sintetizado no trabalho mostrou-se como alternativa na utilização em formulações *antifouling*. Este pigmento é de síntese relativamente fácil e sua matéria-prima principal se encontra em abundância na natureza, sendo viável sua produção em maior escala. As análises realizadas no pigmento sintetizado comprovaram a efetiva síntese, com a inserção de cobre nas moléculas do TAM natural. As análises de TGA e do ponto de fusão mostraram que o TC é mais estável do que o TAM e, principalmente, que o TC é insolúvel em água, tornando possível sua aplicação em formulações de revestimentos *antifouling*.

Os revestimentos obtidos com a resina epóxi monocomponente devem ser utilizados em aplicações onde a temperatura esteja abaixo 250°C, que é a temperatura de início de degradação das tintas, resultado mostrado nas análises termogravimétricas.

Através das análises do comportamento *antifouling* (teste de imersão) é possível afirmar que o revestimento contendo apenas o pigmento sintetizado TC apresenta eficiência similar à tinta comercial IM durante o mesmo tempo de imersão. As formulações contendo adição de outros componentes biocidas como o PyZn e o Cu<sub>2</sub>O, conjuntamente com o TC, também se mostraram bastante eficientes contra incrustações. Porém os testes de imersão mostraram também que o TC utilizado em pequenas concentrações (<20% base seca), mesmo em conjunto com o PyZn, produziu revestimentos pouco capazes de evitar as incrustações em ambiente marinho.

Os testes de lixiviação de cobre, que é o biocida principal destas formulações, mostraram que os revestimento a base de TC liberam cobre em solução aquosa de NaCl 3,5% (água do mar artificial), e portanto se mostraram eficientes nos testes de imersão.

Os resultados obtidos no teste de aderência mostraram que os revestimentos a base de TC obtidos no laboratório são passíveis de aplicações em embarcações ou estruturas metálicas, pois mostraram excelente aderência a este tipo de substrato.

Por fim, como conclusão geral, pode-se afirmar que o pigmento TC, produzido à base de um extrato vegetal, é uma alternativa na utilização em formulações anti-incrustantes, já que formulações contendo o TC possuem menor concentração de cobre, e conseqüentemente uma redução de cobre liberado ao ambiente marinho em comparação às tintas *antifouling* convencionais.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aperfeiçoar as formulações das tintas obtidas, adequando o PVC das mesmas para otimizar propriedades como brilho, viscosidade, etc.
- Testar outras concentrações de TC, que sejam eficientes e ainda menos poluentes.
- Testar a combinação de outros extratos vegetais com o TC.
- Avaliar outras espécies de taninos para a síntese do TC.
- Realizar a síntese do tanino com algum outro biocida inorgânico
- Realizar ensaios de imersão *in situ* em ambiente totalmente marinho com salinidade em torno de 3,5%.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D.M. Yebra, S. Kiil, K. Dam-Johansen. *Antifouling technology – past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings*. Progress in Organic Coatings, 50 (2004) 75.
- [2] V.J.Drascio. “*Antifouling Coatings: Where Do We Go from Here*”. Corrosion Reviews, 18 (2000) 133.
- [3] Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI). *Marine fouling and its prevention*. U.S. Naval Institute, Annapolis. Ed.: Iselin, (1952).
- [4] M.A. Champ. *A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits*. The Science of The Total Environment, 258 (2000) 21.
- [5] A. Abbott, P.D. Abel, D.W. Arnold, A. Milne. *Cost-benefit analysis of the use of TBT: The case for a treatment approach*. The Science of the Total Environment, 258 (2000) 5.
- [6] P.Majumdar, E. Lee, N. Patel, S. J. Stafslie, J. Daniels, B. J. Chisholm. *Development of environmentally friendly, antifouling coatings based on tethered quaternary ammonium salts in a crosslinked polydimethylsiloxane matrix*. Journal of Coatings Technology and Research, 5 (2008) 405.
- [7] J.J. Cooney, R.J. Tang. *Quantifying effects of antifouling paints on microbial biofilm formation*. Methods Enzymol, 310 (1999) 637.
- [8] M.S. Brancato, D. MacLellan. *Impacts of invasive species introduced through the shipping industry*. Oceans’99 MTS/IEEE, Riding the Crest into the 21st Century, 2 (1999) 676.
- [9] K. Reise, S. Gollasch, W. J. Wolff. *Introduced marine species of the North Sea coasts*. Helgoländer Meeresunters, 52 (1999) 219.

- [10] E. Almeida, T.C. Diamantino, O. de Sousa. *Marine paints: The particular case of antifouling paints*. Progress in Organic Coatings, 59 (2007) 2.
- [11] G. Swain. *Biofouling control: a critical component of drag reduction*. International Symposium on Seawater Drag Reduction, The Naval Undersea Warfare Center, Newport, (1998) 155.
- [12] S.M. Evans, T. Leksono, P.D. McKinnell. *Tributyltin pollution: A diminishing problem following legislation limiting the use of TBT-based anti-fouling paints*. Marine Pollution Bulletin, 30 (1995) 14.
- [13] Surface Coatings. *The Oil and Chemists Association*. Australia. Ed.: Tafe Books, vol. 2 (1984) 508.
- [14] Ch. Ho. *Phenolic compounds in food: an overview*. Phenolic Compounds in Food and their Effects on Health II, ACS Symposium Series, (1992).
- [15] E. Knowles, T. White. "The Protection of Metals with Tannins". J. Oil Col. Chemi. Ass., 41 (1958) 10.
- [16] J. Sieburth, J. T. Conover. *Sargassum tannin, an antibiotic which retards fouling*. Nature, 208 (1965) 52.
- [17] D.M. Yebra, S. Kiil, C.E. Weinell, K. Dam-Johansen. *Effects of marine microbial biofilms on the biocide release rate from antifouling paints – A model-based analysis*. Progress in Organic Coatings, 57 (2006) 56.
- [18] M. E. Callow, J. A. Callow. *Marine biofouling: a sticky problem*. The Biologist, 49 (2002) 10.
- [19] L.D. Chambers, K.R. Stokes, F.C. Walsh, R.J.K. Wood. *Modern approaches to marine antifouling coatings*. Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 3642.

- [20] A. F. L. Godoi, R. Favoreto, M. Santiago-Silva. *Environmental contamination for organotin compounds*. Química Nova, 26 (2003) 708.
- [21] M.A. Champ, F.L. Lowestein. *TBT - The Dilemma of High-Technology Antifouling Paints*. Ocean Fall, 30 (1987) 69.
- [22] J.H. Myers, L. Gunthorpe, G. Allinson, S. Duda. *Effects of antifouling biocides to the germination and growth of the marine macroalga, Hormosira banksii (Turner) Desicaine*. Marine Pollution Bulletin, 52 (2006) 1048.
- [23] M. Callow. *Ship fouling, problems and solutions*. Chemistry and Industry, 5 (1990) 123.
- [24] F. Fay, I. Linossier, V. Langlois, D. Haras, K. Vallee-Rehel. *SEM and EDX analysis: Two powerful techniques for the study of antifouling paints*. Progress in Organic Coatings, 54 (2005) 216.
- [25] Y.C. Song, J.H. Woo, S.H. Park, I.S. Kim. *A study on the treatment of antifouling paint waste from shipyard*. Marine Pollution Bulletin, 51 (2005) 1048.
- [26] M. Thouvenin, J.J. Peron, C. Charreteur, P. Guerin, J.Y. Langlois, K. Vallee-Rehel. *A study of the biocide release from antifouling paints*. Progress in Organic Coatings, 44 (2002) 75.
- [27] A. F. Baldissera. *Desenvolvimento de tinta antifouling não-convencional para proteção de embarcações e estruturas metálicas*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS – Porto Alegre/RS (2008).
- [28] P. Handa, C. Fant, M. Nydén. *Antifouling agent release from marine coatings-ion pair formation/dissolution for controlled release*. Progress in Organic Coatings, 57 (2006) 376.

- [29] F. Fay, et al. *Antifouling activity of marine paints: Study of erosion*. Progress in Organic Coatings, 60 (2007) 194.
- [30] N. Voulvoulis, M.D. Scrimshaw, J.N. Lester. *Alternative antifouling biocides*. Applied Organometallic Chemistry, 13 (1999) 135.
- [31] K.V. Thomas, M. McHugh, M. Hilton, M. Waldock. *Increased persistence of antifouling paint biocides when associated with paint particles*. Environmental Pollution, 123 (2003) 153.
- [32] N. Voulvoulis, M.D. Scrimshaw, J.N. Lester. *Comparative environmental assessment of biocides used in antifouling paints*. Chemosphere, 47 (2002) 789.
- [33] J. Sandberg, I.O. Wallinder, C. Leygraf, M. Virta. *Release and chemical speciation of copper from antifouling paints with different active copper compounds in artificial seawater*. Materials and Corrosion, 58 (2007) 165.
- [34] A. Katranitsas, J. Castrtsi-Catharios, G. Persoone. *The effects of a cooper-based antifouling paint on mortality and enzymatic activity os a non-target marine organism*. Marine Pollution Bulletin, 46 (2003) 1491.
- [35] M. Inoue, et al. *Coral skeletal tin and copper concentrations at Pohnpei, Micronesia: possible index for marine pollution by toxic anti-biofouling paints*. Environmental Pollution, 129 (2004) 399.
- [36] K. Schiff, D. Diehl, A. Valkirs. *Copper emissions from antifouling paint on recreational vessels*. Marine Pollution Bulletin, 48 (2004) 371.
- [37] American Society for Testing Materials. *Standard Test Method for Determination of Copper Release Rates From Antifouling Coatings Systems in Artificial Seawater*, D6442-03 (2003).
- [38] K. Chung, T. Wong, Ch. Wei, Y. Huang, Y. Lin. *Tannins and Human Health: A Review*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 38 (1998) 421.

- [39] J. Lefebvre, B. Bastin, M. Le Brás, S. Duquesne, R. Paleja, R. Delobel. *Thermal stability and fire properties of conventional flexible polyurethane foam formulations*. Polymer Degradation and Stability, 88 (2005) 28.
- [40] M. Cowan. *Plant Products as Antimicrobial Agents*. Clinical Microbiology Reviews, 12 (1999) 564.
- [41] T. De Bruyne, L. Pieters, H. Deelstra, A. Vlietinck. *Condensed vegetable tannins: Biodiversity in structure and biological activities*. Biochem. Syst. Ecol., 27 (1999) 445.
- [42] C. H. Degáspari, N. Waszczynskyj. *Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos*. Visão Acadêmica, 5 (2004) 33.
- [43] M. P. Kähkönen, A. I. Hopia, M. Heinonen. *Berry phenolics and their antioxidant activity*. J. Agric. Food Chemistry, 49 (2001) 4076.
- [44] H. R. Kricheldorf, O. Nuyken, G. Swift. *Handbook of Polymer Synthesis, 2<sup>nd</sup> edition*. Ed.: New York: Marcel Dekker, (2000).
- [45] S. Sellappan, C. C. Akoh, G. Krewer. *Phenolic compounds and antioxidant capacity of Georgia-grown blueberries and blackberries*. J. Agric. Food Chemistry, 50 (2002) 2432.
- [46] J. P. Rauha, et. al. *Antimicrobial effects of Finnish plant extracts containing flavonoids and other phenolic compounds*. International Journal of Food Microbiology, 56 (2000) 3.
- [47] E. R. Vieira. *Propriedades Adesivas de IPNS a Base de Poliuretana de Óleo de Mamona Associada a Diferentes Poliacrílatos*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS – Porto Alegre/RS (2005).
- [48] K. P. Somani, et al. *Castor oil based polyurethane adhesives for wood-wood bonding*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 23 (2003) 269.



- [49] F. O. Bobbio, P. A. Bobbio. *Introdução à química de alimentos, 2º edição*. Ed.: Varela (1989).
- [50] F. O. Bobbio, P. A. Bobbio. *Química do processamento de alimentos, 2º edição*. Ed.: Varela (1992).
- [51] E. A. Melo, N. B. Guerra. *Ação antioxidante de compostos fenólicos naturalmente presentes em alimentos*. Bol. SBCTA. Campinas, 36 (2002) 1.
- [52] L. H. Lamb, L. I. N. Sarmiento, M. E. de Azevedo, L. Goethel, M. Lunkes, M. Resmin, J. C. Graeff. *Extratos de mimosa modificados quimicamente para obter-se maior estabilidade à luz*. XVII encontro nacional de ABQ TIC (2005).
- [53] M. Pérez, et al. *Cupric tannate: A low copper content antifouling pigment*. Progressin Organic Coatings, 55 (2006) 311.
- [54] G. Matamala, W. Smeltzer, G. Droguett. *Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and from pine bark*. Corrosion Science, 42 (2000) 1351.
- [55] R. S. Peres. *Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento para o aço carbono 1020*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, UFRGS – Porto Alegre/RS (2010).
- [56] E. Jones, U.S. Letters Patent, 251054 (1881).
- [57] S.C. Lau, P.Y. Qian. *Inhibitory effect of phenolic compounds and marine bacteria on larval settlement of the barnacle *Balanus amphitrite**. Biofouling, 6 (2000) 47.
- [58] K. Nagayama, Y. Iwamura, T. Shibata, I. Hirayama, T. Nakamura. *Bactericidal activity of phlorotannins from the brown alga *Ecklonia kurome**. Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 50 (2002) 889.

- [59] A. Hemmi, T. Honkanen, V. Jormalainen. *Inducible resistance to herbivory in Fucus vesiculosus-duration, spreading and variation with nutrient availability*. Marine Ecology Progress Series, 273 (2004) 109.
- [60] S.S. Sawant, S. Sonak, A. Garg. *Growth inhibition of fouling bacteria and diatoms by extract of terrestrial plant, Derris scandens (Dicotyledonae:Leguminosae)*. Indian J. Mar. Sci., 24 (1995) 229.
- [61] M. Stupak, M. García, M. Pérez. *Non-toxic alternative compounds for marine antifouling paints*. Int. Biodeterior. Biodegrad., 52 (2003) 49.
- [62] E. Armstrong, K. Boyd, A. Pisacane, C. Peppiatt, J. Burgess. *Marine microbial natural products in antifouling coatings*. Biofouling, 16 (2–4) (2000) 215.
- [63] J. Burgess, K. Boyd, E. Armstrong, Z. Jiang, L. Yan, M. Berggen, U. May, A. Granmo, D. Adams. *The Development of a Marine Natural Product-based Antifouling Paint*. Biofouling, 19 (2003) 197.
- [64] American Society for Testing Materials. *Standard Test Methods for Measuring Adesion by Tape Test*, D3359-97 (1997).
- [65] American Society for Testing and Materials. *Standard Test Method for Detemination of Copper Release Rate from Antifouling Coatings in Substitute Ocean Water*, D6442-05 (2005).
- [66] J.M.R. Fazenda. Tintas e Vernizes. Ciência e Tecnologia, 2ª edição. Ed.: Abrafati, (1995).
- [67] <http://www.chemfinder.com>, site acessado em 2 de junho de 2010.
- [68] Y. NAKano, K.Takeshita. *Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using a novel tannin gel adsorbent synthesized from natural condensed tannin*. Water research, 39 (2005) 4281.

- [69] Y. Nakano, Y. H. Kim. *Adsorption mechanism of palladium by redox within condensed-tannin gel*. Water Research, 39 (2005) 1324-1330.
- [70] A. Sengil, et al. *Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto valonia tannin resin*. Journal of hazardous materials, 162 (2009) 1046.
- [71] C. W. Oo, M.J. Kassim, A. Pizzi. *Characterization and performance of Rhizophora apiculata mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II)*. Industrial Crops and Products, 30 (2009) 152.
- [72] [http://www.tanac.com.br/PT/upload/produtos/FISPQ\\_WEIBULL\\_PO\\_PT.pdf](http://www.tanac.com.br/PT/upload/produtos/FISPQ_WEIBULL_PO_PT.pdf), site acessado em 8 de junho de 2010.
- [73] [http://www.tanac.com.br/PT/upload/produtos/CT\\_WEIBULL\\_PT.pdf](http://www.tanac.com.br/PT/upload/produtos/CT_WEIBULL_PT.pdf), site acessado em 8 de julho de 2010.
- [74] R. Feltre. *Físico-química, volume 2*. Ed.: Moderna (1986).
- [75] <http://www.mundoeducacao.com.br/quimica/caracteristicas-dos-compostos-organicos.htm>, site acessado em 12 de julho de 2010.
- [76] R. D. de Santa Helena. *Estudo cinético e termodinâmico da utilização do tanino de acácia negra (acácia mearnsii) na remoção de metais nobres para o processo de reciclagem de placas de circuito impresso*. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUC/RS – Porto Alegre (2009).
- [77] A. O. Souza, M. C. Rangel, O. L. Alves. *Síntese e caracterização de  $\alpha$ -fosfato de zircônio(IV) contendo agregados de cobre metálico*. Química Nova, 28 (2005) 46.
- [78] R. J. Cruz Lima, et al. *Taninos hidrolisáveis em Bixa orellana L.* Química Nova, 29 (2006) 507.

[79]. L. Xu, Y. Fang. *Temperature-induced effect on surface-enhanced Raman scattering of m,p-hydroxybenzoic acid on silver nanoparticles*. Spectroscopy, 18 (2003) 26.

[80]. J. Bandekar, R. Sethna, M. Kirschner. *Quantitative Determination of Sulfur Oxide Species in White Liquor by FT-IR*. Applied Spectroscopy, 49 (1995) 1577.