

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

Juan José Caprari¹

INTRODUÇÃO

Neste capítulo analisa-se o emprego de pinturas como fator de controle na prevenção da fixação de incrustações biológicas, em geral, e do *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857), em particular. Far-se-á referência à generalidade das pinturas antiincrustantes, os princípios, mecanismos básicos de ação e matérias-primas utilizadas na elaboração das pinturas que se empregam indistintamente no controle de organismos incrustantes fluviais ou marítimos.

As modificações que se realizam na formulação de pinturas estão destinadas a adaptar cada produto às características do meio de imersão para que o mecanismo de proteção mantenha sua eficiência durante o maior tempo possível.

Ainda que não tenham sido realizados estudos científicos comparativos, é conhecido o fato prático de que embarcações desportivas habitualmente estacionadas no meio fluvial, e cujo casco tenha sido protegido por pinturas antiincrustantes bem formuladas e de bom comportamento nesse meio, continuam sendo efetivas quando as embarcações trasladam para o meio marinho, e seguem funcionando corretamente quando voltam a seu porto original. Portanto, é possível o desenvolvimento de um produto que se adapte a variações extremas do meio ambiente natural, mantendo sua efetividade apesar destas alterações.

Pelo seu modo de ação, uma pintura antiincrustante é um produto muito especial, já que, enquanto a maior parte dos revestimentos é formulada para conseguir máxima resistência uma vez formada a película, as pinturas *antifouling* modificam constantemente suas características frente ao meio de imersão no qual devem dissolver-se alguns ou todos seus componentes.

Em sua composição empregam-se substâncias solúveis presentes dentro do ligante (componente resinoso da pintura) e também dentro das misturas de pigmentos utilizadas, já que muitos destes pigmentos são relativamente solúveis no meio aquoso, variando sua solubilidade em função das condições ambientais tais como pH, temperatura, conteúdo salino, quantidade de oxigênio, turbulência, etc. Estes mesmos fatores também influem no desenvolvimento e fixação dos organismos incrustantes marinhos (cracas (*balanus*), algas verdes, algas vermelhas, etc.), como sobre aqueles que se desenvolvem em meio fluvial: algas verdes, mexilhão dourado ou *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857), mexilhão zebra ou *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771), etc.

PRINCIPAIS COMPONENTES DAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

Na formulação de pinturas antiincrustantes se empregam biocidas ou repelentes de origem mineral, orgânicas (de baixo impacto ambiental) e naturais (provenientes de vegetais), que devem ser postos em liberdade pela película. A moderna tecnologia incorpora na atualidade os fluopolímeros e as pinturas siliconadas, que atuam alterando as condições superficiais do substrato diminuindo ao mínimo a fixação.

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT) CONICET . CIC, 52 entre 121 y 122, 1900 La Plata. Provincia de Buenos Aires. ARGENTINA, FAX 54 (221) 427-1537. pintecol@cidepint.gov.ar

As pinturas que empregam biocidas ou repelentes devem ser formuladas de maneira tal que alcancem um certo valor crítico mínimo, que depende do produto usado e do tipo de ligante com que se tenha formulado a pintura. Se a película aplicada não alcança inicialmente esse valor, não tem ação efetiva sobre as incrustações. Caso contrário, haveria uma perda muito superior ao valor crítico, o que inicialmente daria uma proteção efetiva, mas que levaria a um rápido esgotamento da substância ativa e uma proteção de curto tempo. O ideal seria obter uma formulação cujo grau de lixiviação alcance um valor ligeiramente superior ao crítico, o que assegurará uma proteção inicial efetiva e uma maior duração em serviço.

Modo de ação dos produtos que liberam biocidas ou repelentes frente a larvas dos organismos que se aproximam da superfície protegida

Em geral, sugere-se que poderia ocorrer alguma (ou uma combinação de todas) as três situações seguintes:

- a) O organismo poderia ser repellido.
- b) Poderia sofrer alterações orgânicas importantes que determinem sua morte antes de fixar-se.
- c) Poderia fixar-se, começar sua metamorfose em adulto e morrer em alguma etapa deste processo.

Estes três efeitos foram denominados com os termos de repelência, mortalidade pré-fixação e mortalidade pós-fixação

A esta classificação deve agregar-se um mecanismo adicional, que surge como consequência dos conceitos modernos de proteção antiincrustante ecologicamente aceitável: as pinturas que atuam sobre os mecanismos de fixação dos organismos incrustantes, as que baseiam fundamentalmente sua ação em diminuir a energia superficial do substrato em um nível tal que fique impossível a adesão de qualquer das substâncias adesivas segregadas pelos organismos incrustantes com este fim. Neste caso, as propriedades antiincrustantes são aportadas pelo ligante e não pelos pigmentos biocidas.

PROPRIEDADES DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DAS PINTURAS ANTIICRUSTANTES

Componentes do pigmento

Pigmentos ativos inorgânicos

Dentro deste grupo, os mais utilizados são: o óxido cuproso, sulfocianureto cuproso, naftenato de cobre, resinato de cobre (denominação industrial do produto da reação entre o carbonato básico de cobre e a resina colofônia), sulfureto de cobre, cobre metálico laminar, pó de bronze, pó de zinco esférico e laminar e óxido de zinco.

Os derivados do cobre estão amplamente difundidos e aprovados para a formulação de pinturas antiincrustantes, com a única exceção da piritona de cobre (copper pyrithione) que, apesar de suas excelentes propriedades biocidas, não foi aprovada nos exames ecológicos exigidos pela *Environmental Protection Agency* (EPA) dos Estados Unidos.

A grande aceitação do cobre se deve ao fato de que é um material muito difundido na natureza, e essencial no desenvolvimento e crescimento normal da maior parte das espécies animais e vegetais. É encontrado como um constituinte normal do ecossistema, tanto na terra como em meio aquoso. A química deste elemento muda com o meio que o rodeia. Assim, por exemplo, no meio terrestre, a

maior bioatividade a exerce em forma de íon cúprico, enquanto que em meio aquoso o faz como íon cuproso ou íons complexos. Nesta última forma foi comprovado que diminui sua bioatividade.

O óxido cuproso. De fórmula CuO_2 , é o biocida de uso mais corrente em proteção antiincrustante. Tem baixa solubilidade em água doce e maior em água do mar. No primeiro caso, não há estudos de solubilidade, já que seu emprego se restringe ao novo problema econômico ambiental do macrofouling de água doce na América do Sul, devido aos bivalves invasores. Na água do mar tem demonstrado sua eficácia sobre todos os organismos incrustantes, com a única exceção das algas. Diversos investigadores têm determinado seus valores de solubilidade nesse meio, obtendo-se uma grande variação de valores de acordo com a forma de determinação dos mesmos: $0,18 \text{ mg.l}^{-1}$; $0,3$ a $0,7 \text{ mg.l}^{-1}$; $0,15$ a $0,25 \text{ mg.l}^{-1}$. Estas diferenças se explicam pela influência que têm sobre a solubilidade do óxido cuproso os fatores do meio como a temperatura, a concentração de íon cloreto presente no meio, o pH, etc. Como pode observar-se na Figura 1, a solubilidade do óxido cuproso aumenta oito vezes, quando a temperatura se incrementa desde 0 a 40°C . A Figura 2 indica o aumento de solubilidade do mesmo biocida com o aumento da concentração de íon cloreto no meio.

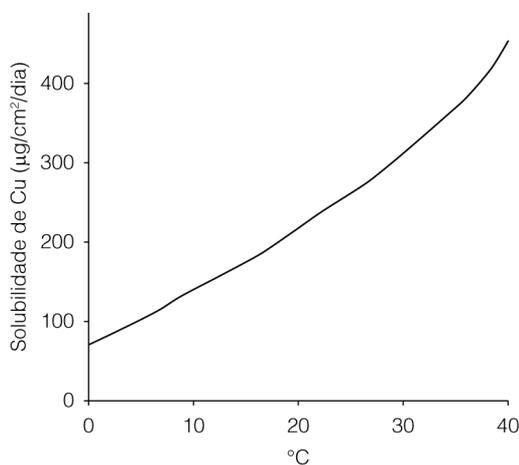


Figura 1. Efeito da temperatura sobre a solubilidade do óxido cuproso.

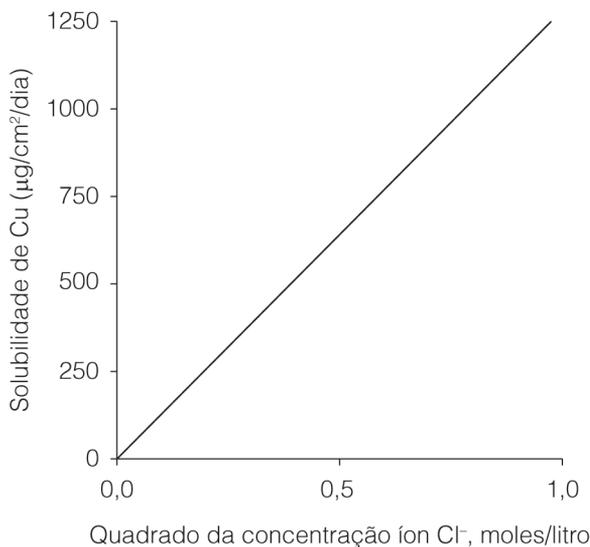
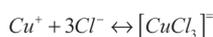
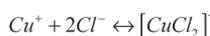


Figura 2. Solubilidade do óxido cuproso em função do incremento na concentração de íon cloreto.

A variação de temperatura, tanto no meio fluvial como marítimo, está cotada a limites perfeitamente definidos e quase invariáveis através dos anos. Algo similar pode considerar-se para o conteúdo de cloreto se ambos os meios estão livres de um alto grau de contaminação. Mas, considerando ambos os meios e a possível presença de contaminantes (em especial em zonas portuárias), um fator que adquire singular relevância é a variação da solubilidade da película em função do valor de pH, como pode observar-se na Figura 3.

Todos estes são fatores que deve ter-se em conta no momento de formular pinturas a base deste biocida para que a eleição das matérias-primas que a compõem, tanto em tipo como em quantidade, seja a mais acertada. Em função destas considerações, estes três parâmetros e outro mecanismo adicional que se incorpora ao ligante, como a resina colofônia (cujas propriedades serão definidas mais adiante), regulam a velocidade de dissolução do óxido cuproso.

O cobre cuproso existirá na água do mar em forma de íons complexos $[CuCl_2]^-$ e $[CuCl_3]^-$, já que se produzem as seguintes reações:



A cor vermelha inicial da superfície, característica do óxido cuproso, muda paulatinamente para esverdeada a medida que aumenta o tempo de imersão. Isso se deve à formação e precipitação sobre tal superfície dos compostos de cobre formados na interface película/água do mar. Este depósito está constituído fundamentalmente por carbonato básico e por oxicloreto de cobre, e sua formação poderia chegar a interferir no processo de lixiviação do biocida restante. O ácido sulfídrico dissolvido na água do mar, que provém da decomposição do material orgânico, forma sulfureto de cobre (de muito baixa solubilidade), que obstrui os microcanais existentes na matriz lixiviada e retarda o processo difusional.

O óxido cuproso é o pigmento mais adequado por sua solubilidade. O óxido cúprico tem uma solubilidade muito baixa e com ele não se alcançaria a concentração mínima necessária para lograr o controle das larvas. Outros compostos de cobre, como são os cloretos e sulfatos, têm uma solubilidade muito elevada e se esgotariam rapidamente.

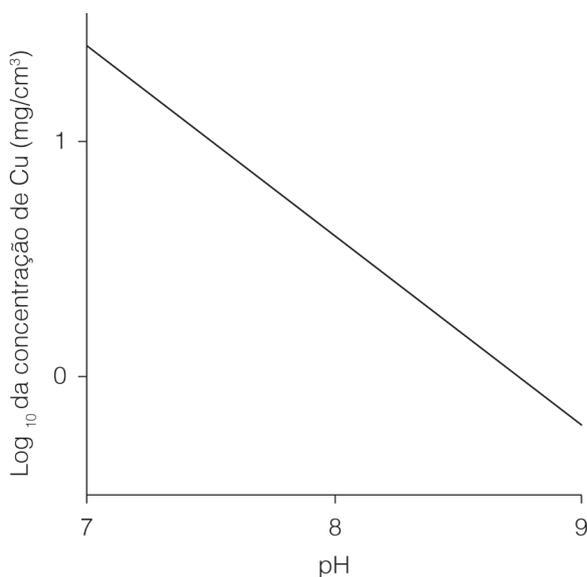


Figura 3. Solubilidade do óxido cuproso (em gráfico logarítmico) em função do pH a 25 °C.

O *óxido de zinco*. De fórmula ZnO é um composto com 99% de pureza, muito pouco solúvel em água, que contém, como impurezas, muito pequenas quantidades de chumbo, ferro, enxofre e cádmio. Uma vez obtido, cristaliza no sistema hexagonal em forma de um pó de aparência branca, ainda que sua cor dependa do tamanho das partículas que o formam. De acordo com o processo de elaboração se obtém um produto de partículas aciculares (forma de agulhas) ou nodular (forma esférica), que aumenta a dureza da película e a resistência à decomposição do ligante devido a que tem uma certa ação fungicida e bactericida. Em pinturas, é colocado isolado ou em companhia do óxido cuproso, com o qual tem efeito sinérgico.

O *sulfocianureto cuproso*. De fórmula $SCNCu$ é um composto com 99% de pureza, branco, que se utiliza quando é necessário obter uma película branca ou de cor clara, já que normalmente as pinturas a base de óxido cuproso são vermelhas ou ligeiramente amarronzadas. Tem as mesmas propriedades que o óxido cuproso, mas seu custo é substancialmente superior.

Os *pigmentos metálicos*. Os mais utilizados são os pós de cobre, zinco e alumínio, de diferente tipo e tamanho de partícula; utilizam-se isolados ou misturados entre eles. Os bronzes são ligas de cobre e estanho que podem ou não estar adicionadas de zinco e alumínio. Os sistemas que se formulam com estes biocidas têm um excelente comportamento em águas doces aonde são utilizados em pinturas com um elevado conteúdo de pigmento e longa vida útil. Esta aumenta se acrescentarmos à formulação pequenas quantidades de óxido de zinco ou de um biocida orgânico que tem o efeito sinérgico já mencionado.

Frente a estas vantagens, alguns pigmentos metálicos apresentam o inconveniente de sua alta reatividade frente a alguns componentes oleorresinosos do ligante, que se costuma encontrar comercialmente como um produto de duplo envase, no qual o pigmento é incorporado no momento em que vai ser empregado e se deve usar dentro de determinado período de tempo indicado pelo fabricante, passado o qual, gelifica e perde toda a efetividade. Os produtos de um único envase são formulados com resinas não reativas com o pigmento, tais como borracha clorada, borracha acrílica, resinas vinílicas e resinas epóxicas.

Naqueles casos em que se empreguem sobre superfícies de aço, sempre deverão ser aplicados sobre um fundo compatível, já que, se entram em contato direto com o substrato, produzirão um par galvânico e a corrosão acelerada do aço.

Uso de extenedores em pinturas antiincrustantes. Alguns extenedores influem sobre as propriedades da pintura no estado líquido, já que incrementam o conteúdo de sólidos e, portanto, a espessura da película aplicada sobre a camada como no caso do talco (silicato de magnésio). Outros atuam sobre as propriedades mecânicas da película, como o óxido férrico sintético (ferrita vermelha), ou complementam a ação do óxido cuproso, como o carbonato de cálcio natural (giz). Este último mineral foi exaustivamente estudado em trabalhos realizados no CIDEPINT por Rascio e Caprari, aonde se estabelece que, quando este pigmento tem em sua composição baixo conteúdo de carbonato e alto conteúdo de sílica, se obtém películas de pinturas antiincrustantes de matriz solúvel de melhor comportamento que aquelas que não contêm extenedores (apenas pigmentos bioativos) ou as formuladas com outros extenedores, tais como talco ou óxido de ferro artificial (ferrita vermelha). Um aumento na pureza do carbonato de cálcio que se use (como, por exemplo, carbonato de cálcio precipitado) diminui o poder protetor da película formada.

Pigmentos ativos orgânicos

Na década de 1960 foram introduzidos compostos organoestânicos tais como o óxido de tributil estanho (TBTO) e o fluoreto de tributil estanho (TBTF) para cobrir o espectro de algumas espécies sobre as quais não tinha efeito o biocida principal (óxido cuproso), em especial as algas. Estes se

agregavam simplesmente como um biocida a mais na pintura, e se dissolvia conjuntamente com os tóxicos inorgânicos até que se desenvolveram as pinturas autopolimentáveis (SPC; shelf polishing copolymers), cujo modo de ação se detalhará mais adiante. Mas depois de dez anos de uso se detectou uma elevada concentração de TBT nas marinas (portos para embarcações de recreio e desportivas), portos e lugares adjacentes, atacando especialmente as ostras, outros moluscos e alguns crustáceos, produzindo em algumas espécies mudanças de sexo e, em casos extremos, inibindo a capacidade de reprodução. Isto levou, na década de 1980, a limitar o uso em embarcações desportivas de até 25 m como máximo, para estabelecer sua proibição definitiva, em forma de agregado direto, em princípios da década de 1990, mas continuando o uso em pinturas autopolimentáveis, por entender que sua lixiviação era menor e melhor controlada.

A piritiona de zinco foi empregada, com bons resultados, no controle do mexilhão zebra nos grandes lagos, mas foi descartada por não contar com a conformidade da EPA (Environmental Protection Agency) estadunidense.

Na atualidade há poucos compostos orgânicos ecologicamente aceitáveis. Os mais difundidos são as isotiazolonas (4,5-dicloro-2-octil-4-isotiazolin-3-1). São compostos que se agregam em baixa quantidade (máximo 3% sobre o total da pintura) às pinturas de óxido cuproso, para ampliar seu espectro bioativo.

Componentes do ligante

Ligante solúvel e ligante fixo

Como foi mencionada, uma película de pintura antiincrustante modifica permanentemente suas propriedades por efeito do meio de imersão. Em parte o faz pela dissolução do pigmento e em parte porque o ligante contém uma ou mais substâncias que se dissolvem em tal meio de forma controlada, ou porque, como se explicará, quando se estudem os mecanismos de dissolução, toda a película se dissolve da mesma forma.

Nas pinturas de primeira geração (se chamam assim os produtos empregados nos primeiros momentos da proteção por este meio) a película está formada por resinas solúveis no meio que se coloca para controlar a velocidade de dissolução do biocida, o que permite manter uma concentração adequada do mesmo na interface meio/película de pintura durante um tempo prolongado. Tal resina é a que constitui o ligante solúvel.

A matéria-prima que se emprega é a resina colofônia. Comercialmente, a resina se classifica por um código de letras que indica sua cor e, paralelamente, o grau de pureza que tem a mesma. Assim, se têm variedades que vão da resina tipo B à N e, as de maior pureza, as qualidades WG e WW. Quimicamente, os últimos dois tipos mencionados contêm uns 85% de ácidos resínicos e uns 15% de matéria neutra. Os ácidos resínicos, presentes em proporções variáveis entre eles, são estruturalmente similares, já que todos contêm um grupo fenantreno com ligações duplas. Sem embargo, o isômero mais importante é o ácido abiético, que se encontra em equilíbrio variável com o ácido levopimárico, já que isomerizam constantemente pelo que não é possível dar uma composição bem definida. A estrutura de ambos os ácidos é mostrada na Figura 4.

A resina usada é, preferencialmente, a de grau WW; tem um índice de acidez de 165 mg de hidróxido de potássio por grama de resina e é muito solúvel em água em distintos pH, em especial na presença de cloreto. Isto se pode observar nas curvas de solubilidade em função do pH (Figura 5) e na que indica este mesmo parâmetro a pH constante, mas na presença de quantidades variáveis de íon cloreto (Figura 6).

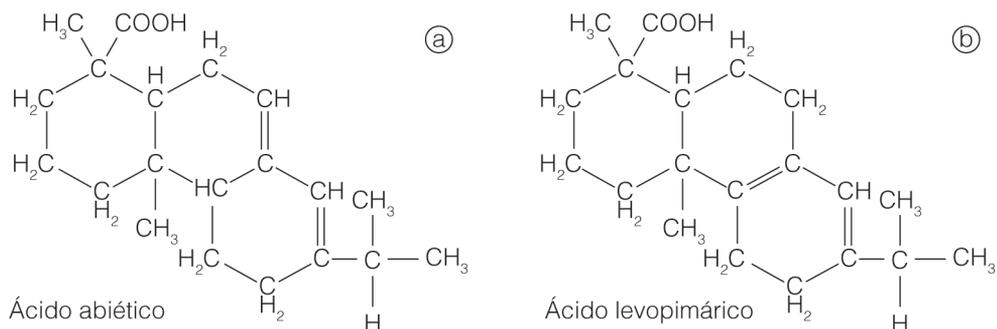


Figura 4. Estrutura química dos ácidos resínicos: a) ácido abiético; e b) ácido levopimárico.

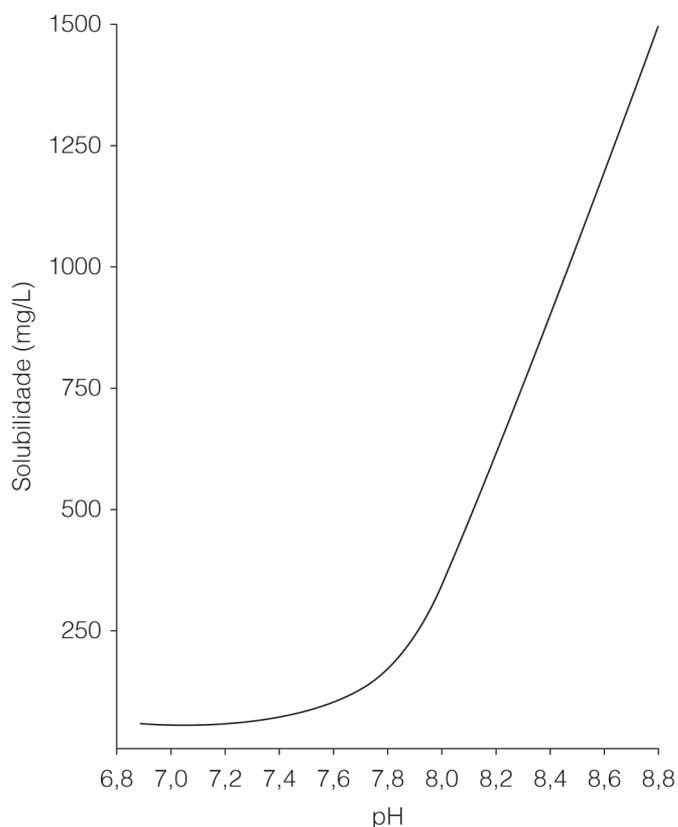


Figura 5. Solubilidade da resina colofônia WW em função do pH.

Esta resina é muito reativa com os pigmentos básicos. Por isso se deve estudar detidamente a tecnologia de elaboração para diminuir ao mínimo as reações que se possam produzir durante este processo, em especial com o óxido cuproso. De outra forma se produzem combinações entre os componentes da mistura de pigmentos e a resina que podem resultar no surgimento de compostos muito solúveis ou extremamente insolúveis, que alteram o comportamento da pintura em serviço.

Estas resinas também podem influir sobre a estabilidade da pintura no envase. É uma resina que, em forma de fragmentos ou pó e exposta ao ar, se oxida rapidamente, o que se pode apreciar porque esta escurece; a oxidação a faz perder solubilidade e pode ocorrer tanto sobre a colofônia como matéria-prima, ou como naquela que forma parte de uma película aplicada, quer dizer, que a velocidade de

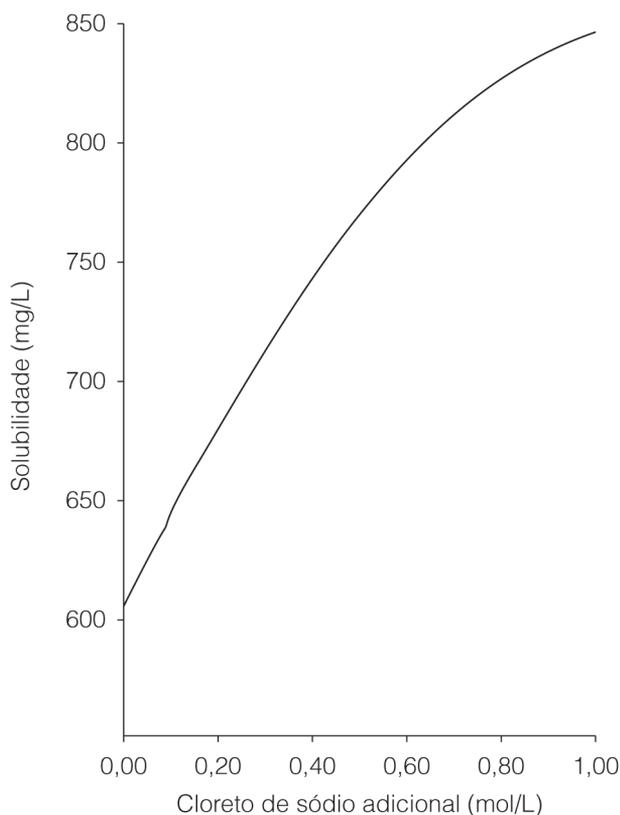


Figura 6. Solubilidade da resina colofônia WW a pH constante em função da concentração de cloretos.

dissolução da película se vê afetada pelo tempo de secagem. Na Figura 7 se representa o tempo de dissolução da resina colofônia WW a pH constante desde uma película de pintura antiincrustante, depois de transcorridos 2, 3 e 75 dias de secagem ao ar antes da imersão. É por isso que se deve ser muito restrito com o tempo de secagem, tanto quando se emprega a película para proteger uma estrutura em serviço como quando na realização de ensaios de comportamento. Também se produz um incremento de solubilidade da colofônia em função do envelhecimento por imersão da película (Figura 8). Isto ocorre, fundamentalmente, porque algumas das bactérias presentes nos meios de imersão, formando parte do limo que se deposita tanto na água do mar como de rio sobre os lugares de baixa velocidade de circulação da água, atuam degradando a colofônia e acelerando a dissolução dos biocidas.

Para evitar a degradação da colofônia foi obtida uma resina colofônia desproporcionada, com a qual elaboraram pinturas antiincrustantes que demonstraram, para uma mesma composição, um comportamento superior às que continham resina colofônia WW natural. Nas pinturas de tipo oleoresinosas têm, além disso, outros compostos solúveis, como os azeites vegetais que formam parte dos vernizes, os azeites espessados e alguns ácidos graxos que se empregam como plastificantes da resina colofônia.

É evidente que, se a pintura se vai dissolvendo de forma controlada pela ação do meio sobre os componentes solúveis, deve também conter outros que não se dissolvam no meio para manter a coerência da película durante toda sua vida útil. Estes são os denominados ligantes fixos, que permanecem na película ainda quando esta se esgote. Estes ligantes, que podem ser resinas vinílicas, de borracha clorada, borracha estirenada, etc., vão formando, com o passar do tempo e à medida que se

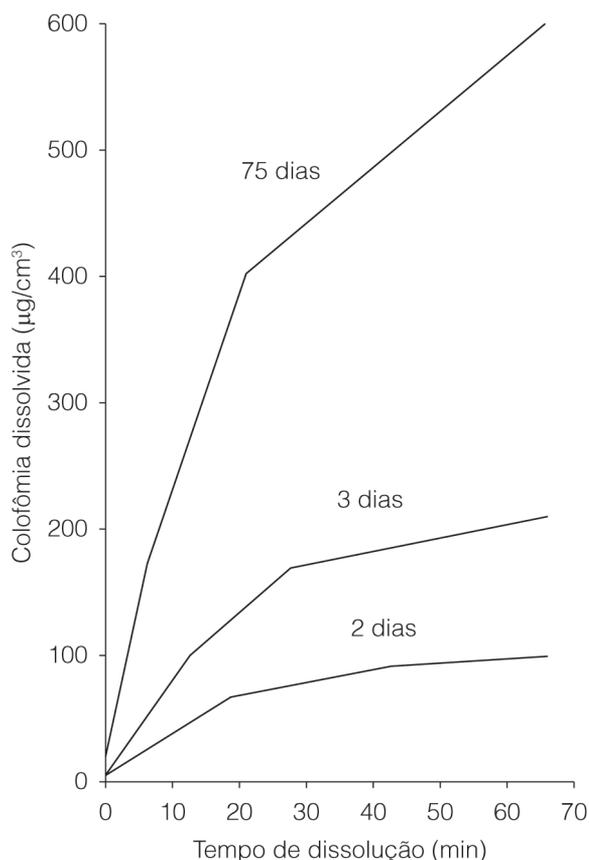


Figura 7. Dissolução de colofônia WW desde painéis submersos em solução buffer de pH = 9 e períodos crescentes de secagem ao ar da película.

dissolvem os componentes solúveis, um esqueleto de matriz através dos quais devem difundir os princípios ativos (em especial o biocida) para manter a eficiência na proteção.

Como consequência da dissolução se forma, na interface película/meio de imersão, uma zona de alta concentração na mistura de biocidas presentes na película, que é letal ou repelente para as larvas que entram em contato com a mesma, e cuja espessura variará com as condições de pH, temperatura e movimento da água do meio de imersão.

Em consequência, a ação destas pinturas se explicaria pela existência de uma concentração de biocida que é alta na zona laminar próxima à película, mas que decresce rapidamente ao afastar-se da mesma. Os biocidas se separam da camada laminar por difusão, ingressando na zona de turbulência. O mecanismo continua sua ação enquanto o biocida de reserva existente no interior da película se dissolve e difunde através do esqueleto da matriz até a superfície (como se verá mais adiante), mantendo a concentração de cobre na camada laminar.

A quantidade de biocida que dissolve uma pintura antiincrustante em um determinado tempo se denomina grau de lixiviação. O valor inicial, que geralmente é elevado, corresponde à dissolução do excesso de biocida acumulado na superfície da película de pintura, o que lhe permite começar a atuar imediatamente depois da imersão. O grau de lixiviação inicial depende da solubilidade do biocida, da composição do ligante, da área exposta e das condições de temperatura, salinidade e pH da água. O valor inicial pode ser anormalmente alto por excessiva acumulação de partículas na superfície, ou muito baixas por excessiva acumulação de ligante sobre as partículas de biocida; mas sempre deverá

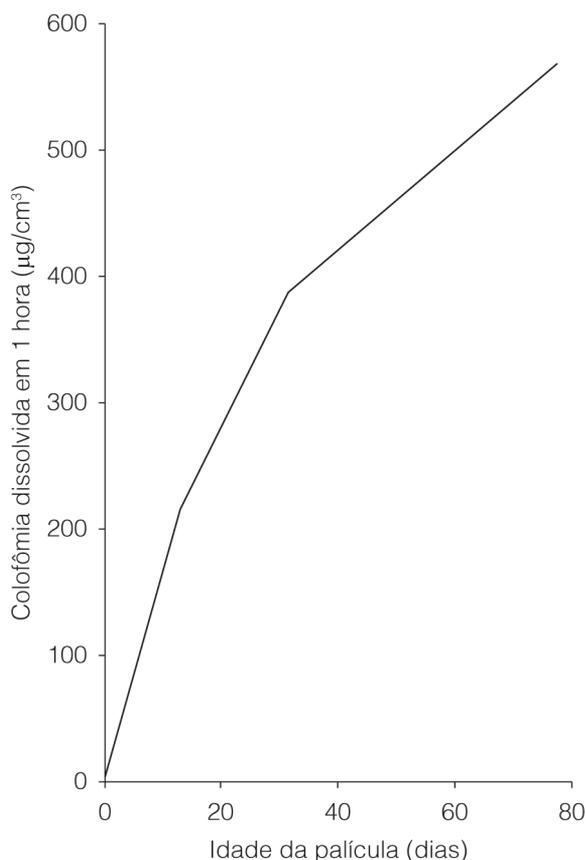


Figura 8. Influência do tempo de imersão da película de pintura sobre a solubilidade da resina colofônia WW.

alcançar o estado de lixiviação constante e em uma concentração que lhe permita manter a efetividade por longo tempo (Figura 9).

Como esta distribuição pode modificar-se durante a imersão, o valor inicial não pode ser considerado como definitivo para julgar a possível atitude em serviço de uma pintura, já que a dissolução do biocida pode ser inicialmente muito alta e depois cair bruscamente, sem poder manter um grau de lixiviação adequado para dar proteção (Figura 10).

CLASSIFICAÇÃO DAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES SOBRE A BASE DE SEU MODO DE AÇÃO

As principais propriedades que deve cumprir uma pintura antiincrustante são a de ter uma rápida secagem, facilidade na aplicação, que proporcione uma película homogênea, com boa aderência e que, pela adequada dissolução de seus componentes, mantenha a superfície livre de incrustações. Estas propriedades podem obter-se com pinturas que atuem por diferentes mecanismos. Independentemente do modo de ação das pinturas antiincrustantes, uma formulação bem-sucedida é o resultado do bom funcionamento dos seguintes mecanismos:

- a) Dissolução do biocida.
- b) Dissolução total ou parcial do ligante.
- c) Difusão do biocida através do esqueleto residual da matriz ou dos produtos de reação acumulados na superfície da película naquelas pinturas de ligante insolúvel ou parcialmente solúvel.

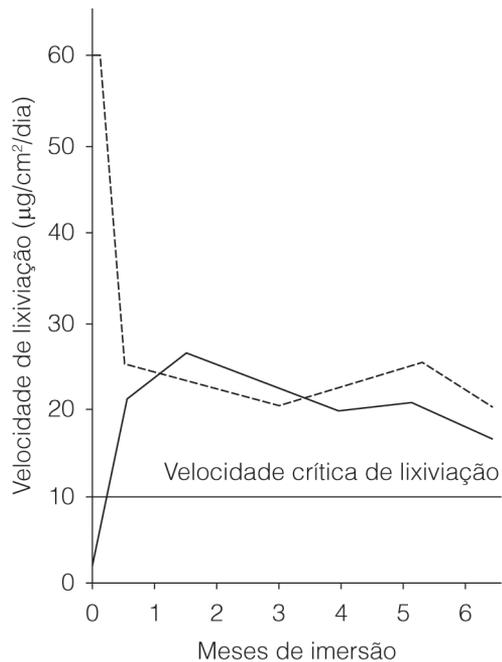


Figura 9. Pinturas com alto e baixo grau de lixiviação inicial e depois constante.

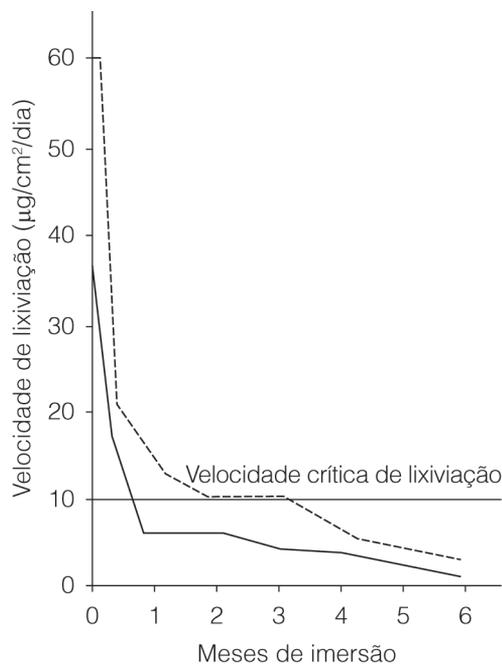


Figura 10. Pinturas com grau de lixiviação inicial alto e depois constante, mas insuficiente.

Deve-se ter em conta que, assim como há fatores internos e externos que favorecem o mecanismo de dissolução, há outros que podem chegar a acelerar a dissolução do biocida diminuindo o tempo de vida útil em serviço ou inibir o correto funcionamento de uma película de pintura antiincrustante como são:

- Produtos de reação formados durante a fabricação: por excesso de dispersão do óxido cuproso, se forma resinato de cobre. Este é muito mais solúvel que o conjunto óxido cuproso/colofônia, acelerando o desgaste da película.
- Depósito de produtos de reação: formados entre o biocida ou o ligante ácido e os sais dissolvidos no meio. Formam-se resinatos básicos pouco solúveis, em especial de cálcio e magnésio, que bloqueiam os poros da película interferindo no mecanismo de solubilização.
- Desenvolvimento de filme bacteriano: formado sobre a superfície, de composição, espessura e pH variáveis. Pode exercer um controle sobre a dissolução da película e afetar a eficácia antiincrustante. Além disso, as bactérias que contém podem atuar degradando a colofônia e outros componentes do ligante e acelerar a dissolução do cobre. Este filme é muito normal na água do mar quando a superfície protegida tem circulação de água a baixa velocidade, e foi detectado, ainda que com distinta composição, também na água doce, produzindo os mesmos efeitos.
- Erosão: Afeta apenas as películas submetidas à ação da água circulante, acelerando a dissolução e diminuindo a vida útil da película nas pinturas convencionais ou favorecendo a dissolução controlada do ligante nas pinturas autopolimentáveis.

Uma primeira classificação das pinturas pode fazer-se com base na ação do ligante em pinturas que se dissolvem com diminuição da espessura de película e pinturas que se dissolvem sem diminuição da espessura de película.

Pinturas que se dissolvem com diminuição da espessura da película

Incluem aquelas que solubilizam tanto o biocida como o ligante, produzindo-se uma diminuição da espessura da película (Figura 11). Vários autores coincidem em afirmar que há ao menos três mecanismos de dissolução do ligante, a saber:

- Dissolução de componentes solúveis de caráter ácido contidos no ligante.
- Ação bacteriana que se manifesta sobre componentes menos solúveis do ligante, degradando-os e contribuindo para facilitar sua dissolução.
- Eliminação do ligante pela ação da água circulante, denominado dissolução por erosão.

Pinturas oleorresinosas convencionais

São pinturas cujo ligante é de natureza ácida, já que estão compostas por um verniz oleorresinoso, resina colofônia WW e um azeite polimerizado como plastificante. A colofônia não pode utilizar-se isolada, pois a película seria excessivamente solúvel, além de muito quebradiça e pouco aderente. O agregado destas substâncias deve ser bem estudado, tanto no referente à proporção como a suas propriedades. Em determinadas condições poderia chegar a obter-se uma película muito dura ou

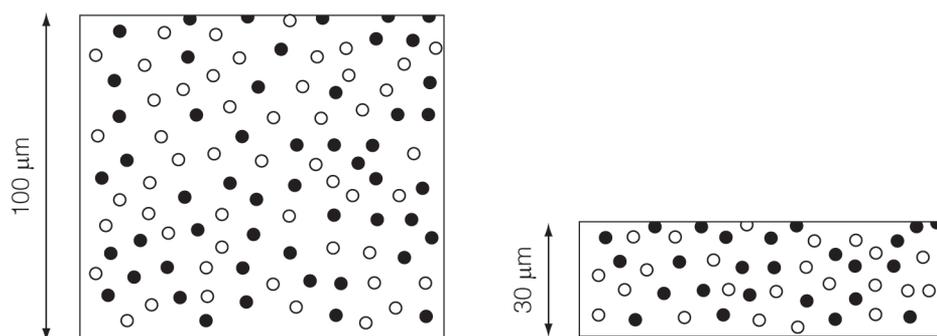


Figura 11. Diminuição da espessura em função do grau de lixiviação.

pouco solúvel, na qual ficaria bloqueado o biocida, ou outra muito branda e muito solúvel, que levaria ao rápido esgotamento do biocida contido nela.

Neste tipo de pinturas, inicialmente se dissolve o biocida da superfície da película; as restantes partículas o fazem depois de iniciada a dissolução da colofônia na água, enquanto que o resto dos componentes ácidos é eliminado pela circulação do meio de imersão sobre a película. Para aumentar o espectro de ação destas pinturas contra os organismos, se agregaram, na década de 1970, biocidas orgânicos como o óxido de tributil-estanho (TBTO). Estas constituíram as pinturas de TBT de primeira geração.

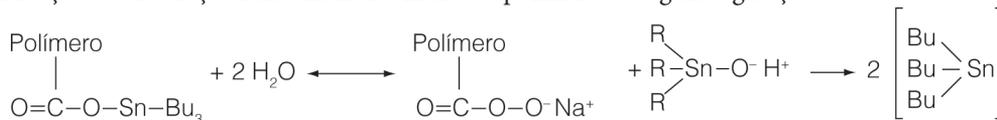
Pinturas de ligante hidrolisável

Denominadas também pinturas antiincrustantes copoliméricas autopolimentáveis a base de TBT (SPCTBT, por suas siglas no idioma inglês), constituindo as pinturas a base de TBT de segunda geração. O polímero hidrolisa em água liberando um biocida e um polímero solúvel de maneira controlada. Tanto o polímero solúvel como os insolúveis são eliminados pelo fluxo da água, e sua velocidade de dissolução pode modificar-se variando a composição da pintura ou a dos monômeros que constituem o polímero.

Nas pinturas de segunda geração, tal polímero se liga quimicamente a um grupo organoestânico (TBTO, óxido de tributil-estanho) mediante uma união ester, constituindo esta resina o ligante da pintura. Este grupo ester hidrolisa no meio, lixiviando a metade do grupo ativo TBT. Esta reação de hidrólise provém de uma lixiviação constante e mais ou menos lenta do biocida, enquanto que o polímero residual, que agora contém grupos carboxilas livres, converte a superfície em hidrofílica.

Quando a primeira camada foi lixiviada por erosão, a camada subjacente fica exposta para renovar o processo e continuar a proteção antiincrustante. Foi determinado que esta zona ativa, ou zona de erosão, tem uma espessura muito baixa (10 a 90 nm), mas sua formação é muito importante, já que nela se produz a hidrólise controlada das camadas do polímero e o desenvolvimento das propriedades autopolimentáveis. Apenas uma película fina de água circulante atua sobre a zona de erosão hidrofílica, o que se traduz em uma longa vida útil do revestimento.

A reação de dissolução fundamental tomando o polímero de segunda geração é:



O tempo de vida útil dos polímeros de TBT é função da formulação do polímero e da espessura da película aplicada. No referente ao polímero, se apresentam três tipos de variantes: baixo índice de erosão para água circulante contínua a alta velocidade, índice de erosão médio para água circulante a velocidade intermediária e alto índice de erosão para lugares aonde a água circula a muito baixa velocidade ou está detida. Considerando a espessura da película, a vida média destes sistemas está estimada em uns três anos para um esquema de 2 camadas e 300 µm de espessura, e em uns cinco anos para um de 4 camadas e 600 µm de espessura. Em ambos os casos, tratam-se de espessuras de película seca. Obtém-se uma proteção constante até o esgotamento total da película (Figura 12).

O Comitê Internacional de Proteção do meio ambiente marinho (MEPC) da Organização Marítima Internacional (IMO), intenta proibir a longo prazo todos aqueles sistemas antiincrustantes que tenham efeitos adversos sobre o meio ambiente marinho (IMO/MEPC 40:1977). Foi estabelecido que estas pinturas deixariam de aplicar-se a partir de janeiro de 2003, e estarão proibidas nos cascos dos barcos a partir de janeiro de 2008. Portanto, tampouco se poderão oferecer como pinturas aptas para água de rio.

A meta é, agora, lograr o desenvolvimento de sistemas poliméricos que permitam a lixiviação controlada dos biocidas sem que se produzam efeitos adversos colaterais sobre o meio ou sobre

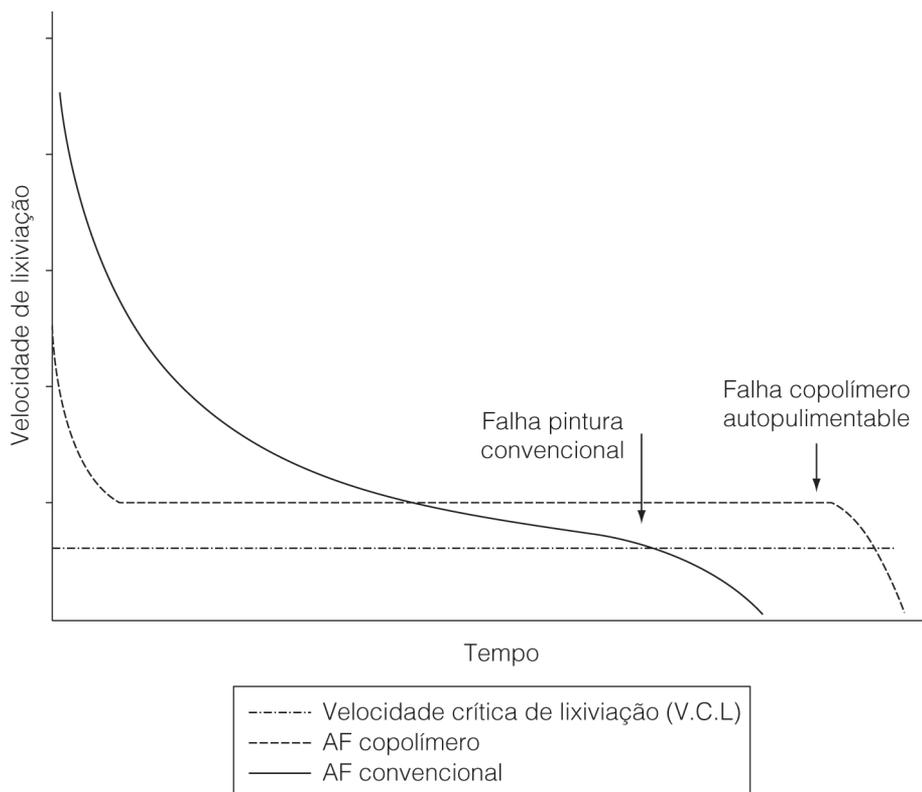


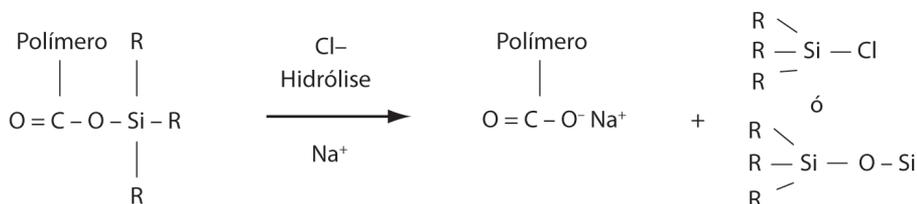
Figura 12. Curva de lixiviação do copolímero TBT.

organismos que não é de interesse que sejam atacados. Foram desenvolvidas, assim, as pinturas TBT de terceira geração. Estas formulações têm, como agente copolimérico, acrilatos de cobre, que, ao reagirem com o íon sódio presente, tanto na água de rio como de mar, produzem a hidrólise do polímero e a dissolução do cobre.

Também se usam copolímeros baseados em zinco como agentes de entrecruzamento, acrilatos ou carboxilatos de zinco, cujo modo de ação na água do mar se produz por intercâmbio iônico, tal como se pode apreciar na seguinte representação:



Por último, outro desenvolvimento são os metacrilatos funcionalizados com silanos. Nestes, o átomo de estanho é substituído por um silicone, dando um composto similar aos que têm os produtos TBT. Neste tipo de produto, o radical pode ser alquilo, arilo, propilo ou butilo, de acordo com as propriedades que se desejam obter. Para regular a dissolução e obter a velocidade de hidrólise adequada nestes sistemas, o polímero deve ser plastificado interna ou externamente.



Dado que se substitui uma união estanho-carbono por outra silício-carbono (que tem uma maior força de ligação em sua ligação), se pode esperar que esta última tenha mais resistência à degradação pelos fatores do ambiente natural e, portanto, algum efeito acumulativo sobre o ecossistema.

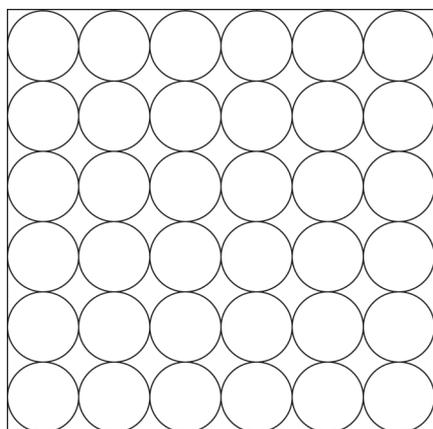
A concentração de cobre e outros biocidas que se produz por este mecanismo de lixiviação é insuficiente para obter uma ação antiincrustante eficaz. Portanto, à formulação se deve agregar óxido cuproso e compostos ativos orgânicos para ampliar o espectro de ação da película e chegar aos anos de vida útil especificados. Os extenedores e cargas são similares às descritas para as pinturas antiincrustantes.

Estes sistemas são úteis enquanto não se tenha desgastado por completo o princípio ativo e sua qualidade principal é a de formar películas mecanicamente muito resistentes. Também são muito estáveis à exposição de radiação UV e, portanto, ideais para serem utilizados em zonas protegidas que estão expostas por muito tempo na intempérie e que, em imersão, têm água circulando.

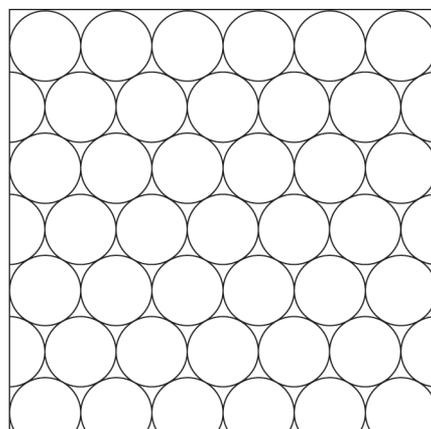
Pinturas que se dissolvem sem a diminuição da espessura da película

Dentro destas se encontram as pinturas de matriz insolúvel e matriz parcialmente solúvel. Nas primeiras, o biocida se solubiliza deixando um esqueleto de matriz insolúvel através do qual difunde o biocida interno até a superfície. Atua por contato contínuo entre partículas de pigmento. Nas de matriz parcialmente solúvel, o ligante se dissolve parcialmente e contribui para produzir uma matriz esponjosa que facilita a difusão do biocida interior até a superfície. Em ambos os casos não há diminuição da espessura de película. Nestas pinturas tem muita importância a fração e o tipo de empacotamento das partículas de pigmento (Figura 13). Supondo que as partículas de óxido cuproso sejam esféricas e de tamanho aproximadamente uniforme, seu empacotamento poderia ser cúbico ou hexagonal, e o volume de tóxico requerido oscilaria, como consequência, entre 52,4 e 74%, respectivamente. Abaixo de 52,4% teria que supor que o número de partículas resultaria insuficiente para assegurar o contato contínuo. Estas estariam recobertas pelo excesso de matriz e não se dissolveriam, ou o fariam muito ligeiramente.

Para facilitar a dissolução do biocida, estas pinturas se modificam transformando-se em matriz parcialmente solúvel. Neste caso, o ligante contém um polímero insolúvel (resina vinílica, borracha clorada, etc.) e uma resina solúvel em água de mar (colofônia WW) que facilita a dissolução do biocida e produz canais mais amplos para favorecer sua difusão através do esqueleto da matriz. Têm menor tendência à inativação ao melhorar a difusão. Ambos os tipos de pintura se caracterizam por empregar



Sistema cúbico



Sistema hexagonal

Figura. 13. Tipo de empacotamento do biocida contido em pinturas de matriz insolúvel.

uma alta concentração de biocida na película seca, e não se usam extenedores ou cargas, já que estes interfeririam no contacto contínuo entre partículas de tóxico e modificariam o fator de empacotamento.

A lixiviação do óxido cuproso em pinturas antiincrustantes de matriz insolúvel

A dissolução do óxido cuproso é o fator determinante do poder protetor de uma pintura antiincrustante a base desse biocida. O processo se realiza, inicialmente, desde as camadas mais externas da película até a interface película/meio de imersão; uma vez esgotado o biocida existente em tais camadas, o conteúdo no interior da película deverá se difundir através do esqueleto residual da matriz até alcançar a interface. Esta etapa constitui um fenômeno complexo no qual intervêm diversas variáveis, tais como a solubilidade do pigmento, a concentração de pigmento em volume (PVC), o tipo e composição do ligante e as condições do meio ambiente: temperatura, salinidade, pH, turbulência, conteúdo de oxigênio e contaminação da água, seja de rio ou de mar.

Como já foi mencionado, para pinturas com alto conteúdo de óxido cuproso, o fenômeno se explica considerando o contato contínuo das partículas de pigmento entre si, dentro da estrutura da matriz. Isto equivale a supor que, ao por-se em contato com a água do mar, quando se dissolve completamente uma partícula, o eletrólito começa a atuar sobre a seguinte (Figura 14).

Considera-se que a superfície de uma película de pintura antiincrustante apresenta irregularidades e que estas correspondem a partículas de tóxico que sobressaem da matriz; para o caso do óxido cuproso, a dissolução começa em poucos minutos após sua imersão em água de mar. Estudos realizados propõem mecanismos baseados na disposição do pigmento dentro da película de pintura, havendo-se limitado seu estudo àqueles casos em que a velocidade de dissolução do pigmento é maior

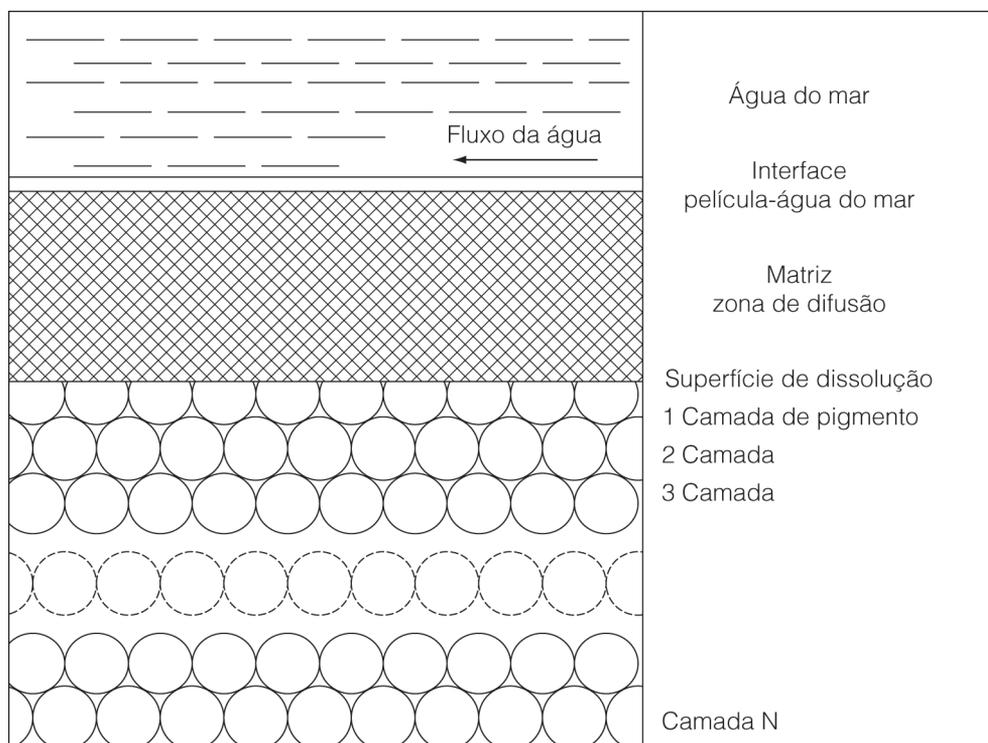


Figura 14. Dissolução do óxido cuproso de uma película de pintura antiincrustante.

que sua velocidade de difusão no sistema, sendo, portanto, esta última etapa, determinante da velocidade de lixiviação.

De acordo com o exposto, propõe-se um tratamento matemático baseado na equação de difusão de Stokes-Einstein. Depois de uma série de considerações a respeito da superfície da película, à distância difusional e outras variáveis enumeradas previamente, chega-se à fórmula:

$$F = \frac{B' \times V}{1 + \frac{C \times D}{P}}$$

A equação indicada é uma expressão derivada e modificada da de Stokes-Einstein, onde F é a velocidade de lixiviação (medida em $\mu\text{g cm}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$); B' e C são constantes experimentais; D é o espessura da matriz lixiviada; P é o fator de empacotamento (parâmetro que define o número de vazios que interconectam as partículas de pigmento) e V é a fração de volume do pigmento na película (porcento de pigmento em volume). Se as condições de ensaio, a temperatura e o fator de empacotamento se consideram constantes, ficarão como únicas variáveis a fração em volume de pigmento na película e a espessura de matriz lixiviada. O tratamento matemático produz resultados concordantes com as experiências realizadas por Marson em laboratório.

A dissolução e lixiviação do óxido cuproso se realiza em água do mar com um pH normal de 8,1. Nestas condições chega-se ao equilíbrio quando se dissolvem $8,6 \cdot 10^{-5}$ moles.l⁻¹ ($5,4 \mu\text{g cm}^{-3}$) de cobre. Estes valores estão de acordo com os calculados para a água do mar livre de oxigênio e são confirmados por Ferry, utilizando sua fórmula de solubilidade:

$$\log S = 4,03 - pH$$

onde S está expressado em moles de Cu.10⁻⁴ litros.

Para obter uma ação eficiente deste tipo de pinturas é necessário conhecer a diferença existente entre as velocidades de lixiviação para uma pintura de matriz solúvel e outra de matriz insolúvel, paralelamente, determinar qual é a mecânica da dissolução, lixiviação, difusão e inibição envolvida na ação de uma pintura antiincrustante baseada em óxido cuproso.

O grupo de trabalho do CIDEPINT programou uma série de experiências nas quais se prepararam três amostras de pintura a base de um copolímero de cloreto de vinila (86%) - acetato de vinila (14%), empregando-se como plastificante fosfato de tricresilo (Tabela 1). Desta maneira, se formou a matriz insolúvel (amostras V-2 e V-3). O copolímero e o plastificante se dissolveram em uma mistura de metil isobutil cetona-tolueno (2:1). Tal solução foi misturada com resina colofônia grau WW; dessa maneira se originou um ligante de matriz parcialmente solúvel (mostra V-1). Nas formulações não se utilizaram extenedores. A concentração de sólidos na película oscilou entre 82,6 e 91,2% em peso.

Com cada pintura recobriram-se oito placas de acrílico, de $100 \times 70 \times 4$ mm. Aplicaram-se cinco camadas de pintura antiincrustante, de maneira a ter uma espessura total entre 450 e 500 μm . Em cada uma das placas assim preparadas mediu-se a superfície total e determinou-se o peso final da pintura e a espessura da película seca. Os corpos de provas foram imobilizados por meio de parafusos de plástico sobre outras placas de maior tamanho (Lâmina 1). Estas ficaram submersas a 1,20 m de profundidade e se mantiveram nessas condições durante 15 meses, período que inclui dois ciclos de *fouling* intenso (verão). Para seu estudo e análise, extraíram-se corpos de provas aos 6, 9, 12 e 15 meses; as amostras foram transportadas ao laboratório em embalagens contendo água do mar a baixa temperatura (0-5 °C), e foram conservadas nesse meio até sua lavagem final com água corrente e água destilada. As placas depois foram secas durante 48 horas a 25 °C e 65% de umidade relativa, e depois durante 24 horas a 40 °C a uma pressão de 3 a 5 Torr. Por último, foram pesadas e mediu-se a espessura da película.

Mediante um procedimento especial de corte, encapsulamento da película e polimento, foram preparadas corpos de provas para observação microscópica do corte transversal das camadas da pintura

Tabela 1. Composição das pinturas antiincrustantes, g .100 g⁻¹.

Tipo de matriz	solúvel	insolúvel	
amostra	V-1	V-2	V-3
Pigmento			
Óxido cuproso	59,64	59,29	65,80
Ligante			
Resina vinílica VYHH	5,96	11,86	5,98
Resina colofônia WW	5,96	.-	.-
Fosfato de tricresilo	0,60	1,19	0,30
Dissolventes e diluentes:			
Metil Isobutil cetona	18,49	18,38	18,54
Tolueno	9,34	9,29	9,37
PVC, %	48,58	50,20	69,90
Sólidos em volume, %	37,32	36,51	31,24
Densidade, g.cm ⁻³	1,85	1,88	2,02

original e depois de lixiviada. A observação se realizou em um microscópio Dialux 20 EB, objetiva NPL Fluotar (10 e 20 X) e ocular Periplan (10 X), o que faz um total de 100 e 200 X, respectivamente. Empregou-se uma lâmpada halogênica incandescente de 12 V/100 W, ângulo de reflexão de 45°, para uma temperatura de cor de 3250 °K; o feixe de luz se polarizou linearmente com material dicróico. Para a fotografia se utilizou película reversível cor para luz artificial, sensibilizada para uma temperatura de cor de 3200 °K.

Os mesmos corpos de provas foram recobertas depois por vaporização com uma fina camada de ouro, observando-as e fotografando-as, posteriormente, com um microscópio eletrônico de varredura MEV em combinação com um analisador de energia dispersiva EDX, com o qual se realizaram os ensaios por raios-X dos elementos de interesse em cada uma das observações. A medição das camadas lixiviadas, nas fotografias obtidas em ambos os microscópios, permitiu determinar sua espessura.

A observação microscópica das provetas ensaiadas demonstra que a lixiviação em água do mar está determinada pelo tipo de matriz (solúvel ou insolúvel) e pelo conteúdo de óxido cuproso da película seca.

A pintura V-3, de contato contínuo de partículas e apenas ligante fixo em sua composição, tem um mecanismo de ação completamente diferente do determinado para as outras duas amostras. Neste caso, a película se dissolve na água do mar, deixando sempre novas camadas a descoberto e observando-se apenas zonas muito pequenas de matriz lixiviada (Lâmina 2A). Dado que a resina colofônia foi substituída completamente por óxido cuproso, diminui o conteúdo de sólidos em volume ao aumentar a densidade, sofrendo um incremento paralelo à concentração de pigmento em volume a 69,9%.

Nestas condições, se dificulta a umectação da partícula, já que a quantidade de ligante disponível diminui sensivelmente, determinando que o material resinoso que mantém unidas as partículas resulte insuficiente, produzindo-se, então, a desagregação. O aparecimento de pequenas zonas lixiviadas corresponde a pigmento bem umectado, gerando-se assim lugares aonde a dissolução se conduz normalmente.

Pelo mencionado, a amostra V-3 foi reprovada depois das primeiras observações, centrando-se o estudo nas duas restantes. Nas provetas correspondentes às pinturas V-1 e V-2 (matriz solúvel e insolúvel, respectivamente), a lixiviação do biocida em água do mar se produz em uma frente nítida paralela à superfície de base. Esta observação concorda com as realizadas por outros autores. Tal frente apresenta um aspecto esponjoso, com múltiplos microcanais pelos quais se produz a migração até a

superfície do cobre dissolvido, proveniente do óxido cuproso existente nas camadas interiores (Lâmina 2B).

A lixiviação do biocida pode determinar-se pela análise do peso das provetas até o momento em que começa a acumulação de incrustações nas mesmas, observando-se que, ao longo do ensaio, a perda de peso é praticamente linear e que as retas determinadas para cada uma das pinturas em estudo são paralelas (Figura 15).

Quando a variação de peso registrada nas placas da pintura V-1 se subtrai à parte proporcional de colofônia que se deve dissolver em água do mar para uma quantidade dada de pigmento, a curva de perda de peso se aproxima notavelmente à da amostra V-2 (Figura 15). Como esta última começa a incrustar-se, resulta evidente a influência que tem a resina colofônia no mecanismo de dissolução das pinturas nas quais existe contato contínuo entre as partículas de biocida.

Os estudos realizados sobre as fotografias obtidas no microscópio óptico (Lâmina 2B) e no eletrônico, permitiram determinar, em cada caso, a profundidade de lixiviado e a espessura da camada pigmentada ainda não alterada (Tabela 2).

Determinou-se, assim, que tal profundidade varia de forma linear em função do tempo de imersão (Figura 16). O valor das inclinações das retas é 3,80 e 2,25 para as amostras V-1 e V-2, respectivamente. Esta notável diferença pode atribuir-se à maior dimensão dos microcanais formados ao dissolver-se a colofônia que contém a pintura de veículo solúvel, o que permite uma lixiviação mais rápida do biocida.

Com os valores médios de profundidade de camada lixiviada obtidos com microscópio óptico e eletrônico, e utilizando a concentração de sólidos em volume da película seca (Tabela 1), calcularam-se as velocidades de lixiviação para cada um dos períodos de imersão estudados. É possível determinar, assim, que a velocidade de lixiviação é, em média, 1,43 vezes maior na película de pintura formulada com matriz solúvel, o que indica claramente a grande importância que tem o conteúdo de colofônia sobre a velocidade de dissolução do óxido cuproso.

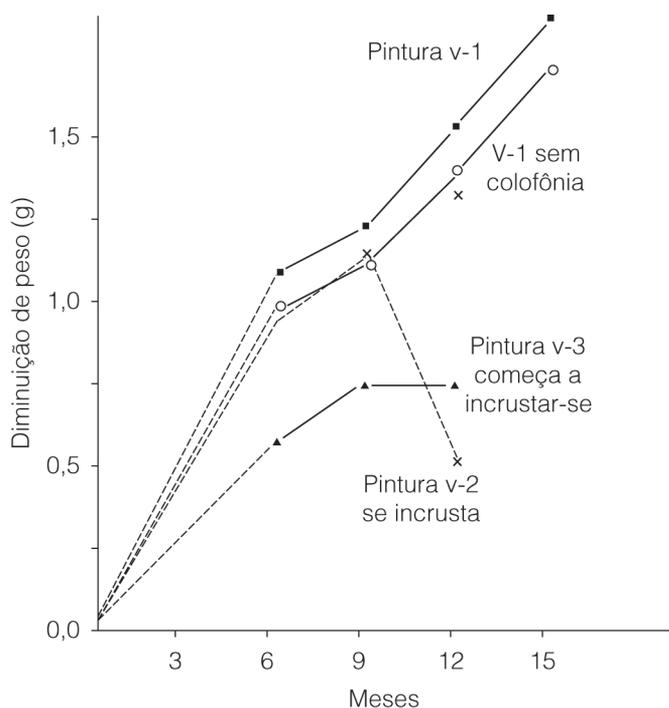
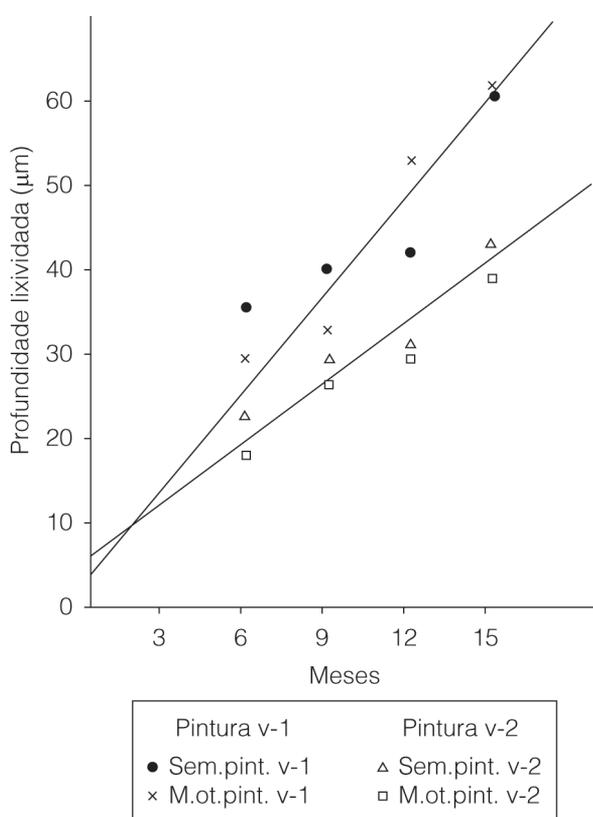


Figura 15. Perda de peso dos corpos de provas depois de diferentes períodos de imersão.

Tabela 2. Lixiviação de biocida e profundidade de lixiviado calculados para as Pinturas V-1 e V-2.

Pintura	Meses de imersão	Profundidade do lixiviado	Lixiviação do biocida $\mu\text{g C}\mu\text{.cm}^{-2}\text{.dia}^{-1}$
V-1	6	33,2	47,25
	9	36,6	35,69
	12	46,3	33,40
V-2	15	61,1	35,36
	6	20,4	30,89
	9	28,1	28,36
	12	30,4	22,70
	15	41,8	25,04

**Figura 16.** Profundidade de lixiviado em função do tempo.

Os valores de profundidade de camada lixivada permitiram aplicar a fórmula de Marson para condições reais de imersão em água do mar, enquanto que tal autor compilou estes valores para ensaios de laboratório, empregando glicinato de sódio. Se os valores das constantes B' e C/P são calculados por meio da fórmula mencionada anteriormente, utilizando os valores empregados com glicinato de sódio, e se aplicam para obter a lixiviação teórica em água do mar, os resultados que se obtêm não concordam com os observados na prática, sendo estes últimos valores (que configuram uma nova constante k) 13,7 vezes mais altos para a pintura V-1 e 28,6 que para a V-2.

A constante K se pode fazer intervir na fórmula de Marson como um novo fator:

$$\frac{B' \times K}{1 + \frac{C}{P} \times D} = \frac{B''}{1 + \frac{C}{P} \times D}$$

Os valores que se obtêm substituindo na fórmula de Marson B' por B'' (já que B'' = B' x k) são concordantes dentro de limites aceitáveis com os indicados na Tabela 2. A relação existente entre os resultados achados mediante a fórmula original e os calculados utilizando a expressão de Marson modificada com B'', configuram retas que expressam a transformação dos resultados obtidos em laboratório com glicinato de sódio e um ensaio de longa duração realizado sobre pinturas de matriz solúvel e insolúvel em água do mar. As retas de transformação referidas são expressas pela fórmula:

$$L_1 = 42,00 + 12,81L_m$$

para a pintura V-1 e:

$$L_1 = 0,22 + 28,60L_m$$

para a pintura V-2, sendo L1 a lixiviação em laboratório e Lm a lixiviação no meio natural. Na Figura 17 se expressa a variação da velocidade de lixiviação em função da espessura da matriz lixiviada, enquanto que na Figura 18 se indica a mesma velocidade em função do tempo de imersão.

Durante o transcurso do ensaio se observou a variação da cor inicial da película, vermelho para esverdeado, pela precipitação de sais de cobre sobre sua superfície. Uma observação microscópica realizada sobre o corpo de prova, começando desde a superfície até a base, permitiu estabelecer a existência de três zonas bem definidas: uma de grande espessura, correspondente à pintura sem lixiviar (a mais profunda), uma de matriz lixiviada (intermediária) e, na superfície, uma fina linha negra, correspondente à parte em contato direto com a água do mar.

Analisada cada uma delas com microsonda EDX, se encontrou cobre e algo de cloro na primeira, cobre, cloro e cálcio na intermediária e estes três elementos, acompanhados de enxofre, na linha negra mencionada.

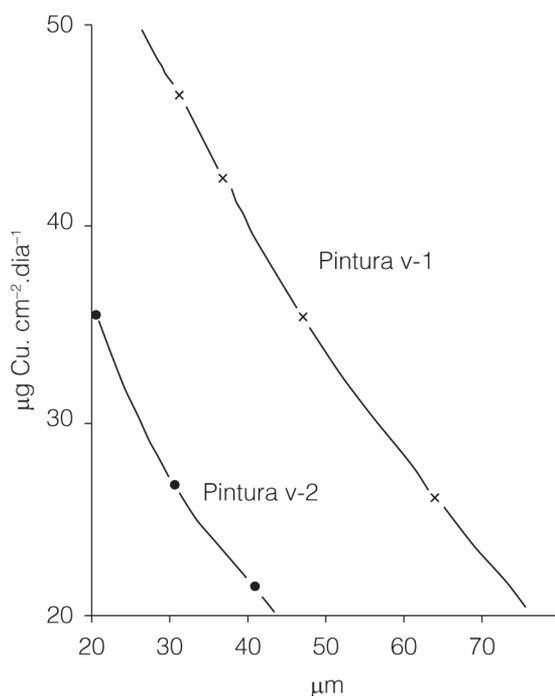


Figura 17. Variação da velocidade de lixiviação em função da espessura da matriz esgotada.

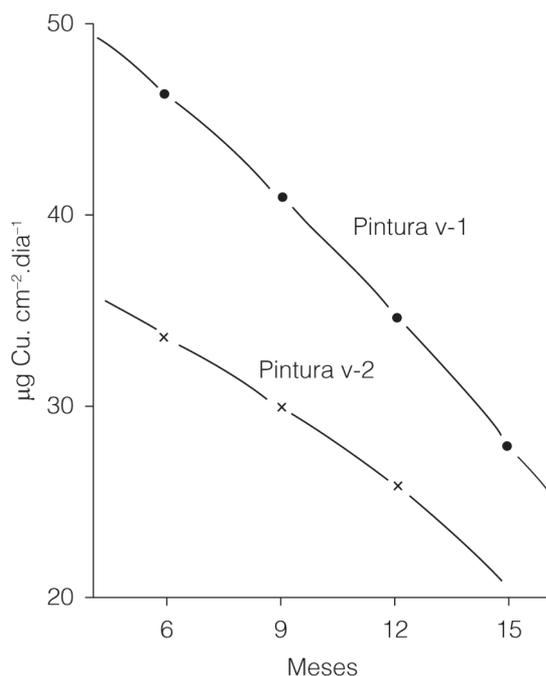
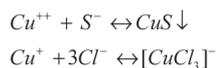


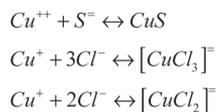
Figura 18. Velocidade da velocidade de lixiviação em função do tempo de imersão.

A pintura V-2, formulada com matriz insolúvel, alcançou um máximo de bioatividade de 12 meses, obtendo-se, na análise com microsonda (Lâmina 2C), uma proporção de elementos que explicam a formação de uma camada «impermeável», a qual impede a lixiviação do biocida remanescente no interior da película.

As seguintes equações explicam as reações que têm lugar:



A amostra de matriz solúvel (V-1), que mantinha seu poder biocida aos 15 meses de imersão, foi analisada pelo mesmo procedimento (Lâmina 2 D e E), e as proporções dos elementos encontrados sugerem as reações seguintes:



encontrando-se presente uma certa quantidade de óxido cuproso, e mostrando atividade a película antiincrustante.

Da análise realizada até aqui foram tiradas conclusões que permitem ajudar ao formulador no projeto de uma pintura antiincrustante deste tipo. Estas são economicamente atrativas e, bem formuladas, têm um longo tempo em serviço, com níveis de biocida aceitáveis.

A lixiviação do biocida em pinturas antiincrustantes a base de óxido cuproso com matriz solúvel e insolúvel se realiza em uma frente paralela à superfície da película (Lâmina 3), havendo-se determinado uma profundidade máxima de lixiviado de 61 µm; alcançado esse nível, fica anulado o poder

biocida da pintura. Isso significa que não é necessário aplicar uma camada de espessura muito elevada para lograr efeitos satisfatórios, já que apenas se consegue incrementar o custo.

Os resultados expostos são válidos para experiências em meios estáticos e poderão ver-se modificados em serviço. Isto se deve à remoção dos produtos de reação por efeito da velocidade de circulação da água.

A ação biocida mais prolongada se obteve com formulações vinílicas tipo matriz solúvel (quer dizer, as que têm resina colofônia incorporada) devido a que os canais que se formam são de maior diâmetro, possibilitando, assim, o acesso da água do mar, sua ação de dissolução sobre as camadas de biocida subjacente e sua posterior difusão desde as camadas interiores depois de um lapso prolongado de imersão.

Tanto os valores de diminuição de peso como os de espessura da camada lixiviada são lineares até o começo da incrustação, com inclinações diferentes para ambas as retas. Tais inclinações chegam a igualar-se quando se subtrai a quantidade de resina colofônia dissolvida, em cada caso, da diminuição de peso da pintura de veículo solúvel.

A velocidade de lixiviação do biocida, na pintura de matriz solúvel, é 1,43 vezes maior que na de matriz insolúvel. Dessa maneira se obtém uma adequada concentração de biocida na interface, mas não se assegura uma bioatividade mais prolongada.

Foi determinada a validade da fórmula de Marson (desenvolvida para experiências de laboratório) para estabelecer a velocidade de lixiviação de biocida no ambiente natural. Obtém-se uma correlação entre ambos os valores afetando a equação linear envolvida por uma constante, que é função do mecanismo de dissolução da matriz, para cada pintura ensaiada. Deste modo, através de determinações com microsonda se estabeleceu a validade das teorias de Ferry e Gitlitz sobre o mecanismo químico da dissolução do cobre e a possibilidade de bloqueio das pinturas pela formação superficial de sulfeto de cobre insolúvel.

SISTEMAS ECOLÓGICOS

Os desenvolvimentos explicados até aqui utilizam diversas toxinas, muitas das quais se mostraram resistentes a sua biodegradação e contaminantes do meio de imersão. À exceção de metais como cobre ou zinco, que está cientificamente demonstrado que resultam úteis para o metabolismo de algumas espécies marinhas vegetais, todos os outros compostos são incompatíveis com a concepção que regerá adiante: emprego de uma tecnologia «verde» para o controle das incrustações, com eliminação de toxinas e de todo tipo de substância sintética cuja ação biocida se produza por dissolução de algum de seus componentes no meio ambiente.

Se se têm em conta a diversidade de organismos com distintos meios de fixação que devem ser controlados, tanto em água doce como em água do mar, e a importância relativa que tem cada um deles em respeito aos efeitos que produzem, o desafio científico é muito grande. Existem, ao menos, dois inimigos potenciais que devem ser controlados.

- Os organismos calcários: Como o craca (*Balanus* sp.) ou os mexilhões (*Mytilus edulis* Linne, 1758) em água do mar e os bivalves invasores na água do rio (*Limnoperna fortunei*, *Dreissena polymorpha*), aqueles que, uma vez fixados, produzem efeitos variados sobre o substrato (deterioração do sistema protetor, aumento de custo/hora de navegação por excesso de atrito nas embarcações, lucro cessante por paradas de planta para limpar os sistemas de refrigeração em fábricas).
- Os organismos não calcários: Como as algas, que se mantêm fixas nas estruturas submersas no ambiente, e apenas contribuem para aumentar o atrito com a água do mar durante a navegação. Isto incrementa o custo/hora por excesso de consumo de combustível. Deste modo, se se

desenvolvem dentro dos sistemas de refrigeração que empregam água doce, produzem, além disso, sérios inconvenientes.

Tendo em conta a maior ou menor sensibilidade a biocidas e repelentes demonstrada pelos organismos nos ensaios realizados até o presente, há ao menos duas correntes que realizam investigações sobre o tema e que tomam dois caminhos diferentes:

- Produtos antiincrustantes naturais. Atuam como repelentes e se obtêm de vegetais terrestres.
- Produtos que, no estado de película, diminuem ao mínimo a força de adesão das incrustações. Estes atuam interferindo no sistema de adesão natural dos organismos que, ainda que cheguem a fixar-se, não desenvolvem colônias e são facilmente eliminados pela força da água circulante.

Desenvolvimento de produtos antiincrustantes naturais

Há certos compostos contidos na seiva, folhas e caule dos vegetais que lhes conferem propriedades defensivas, pelo que não são atacados por insetos. Entre eles se encontram algumas plantas com alto conteúdo de tanino como o “quebracho colorado” (*Schinopsis* sp.), a mimosa (*Mimosa* sp.) e o castanheiro (*Castanea sativa*, *Aesculus* sp.) ou outras de conteúdo médio, como a planta do falso Pau Brasil (*Caesalpinia tinctoria*). Estes se empregam de forma natural ou na forma de sais metálicos. Ensaiam-se, além disso, outros produtos vegetais que contêm certas cetonas tóxicas (*Ruta* sp. ou ruda), frutos com ação biológica sobre insetos como ácaros, isocas ou gusanos [frutos da árvore paraíso (*Melia azedarach* L.)], extratos de folhas de plantas com ação reconhecidamente tóxica para o ser humano (*Dieffenbachia* sp., fungos silvestres etc). Também se empregam certas substâncias que se usam em muitos países como adubos em comidas, como pimentões. Informam-se como mais bem sucedidos aqueles que têm maior capacidade «picante». Todos os produtos biocidas ou repelentes naturais terrestres devem demonstrar, além disso, que, em meio aquoso, conservam sua condição de biodegradáveis, o que leva a estudos de longo prazo e alto custo.

Foram propostas outras técnicas tais como ondas de ultra-som, correntes elétricas ou proteção catódica. Isto conduziu ao desenvolvimento de técnicas efetivas para determinados tipos de bivalves, já que, como é sabido, há muita variação na natureza das incrustações, o que estabelece também variações nos graus de tolerância que tem cada espécie. Portanto, nestes sistemas, todavia, falta um bom trecho a percorrer. Neste aspecto, o CIDEPINT realizou, e continua fazendo, investigações que envolvem benzoatos, undecilenatos, sais derivados do ácido tânico, etc.

Recobrimentos de baixa energia superficial

Estes são produtos que, no estado de película, diminuem ao mínimo a força de adesão das incrustações cuja fixação possa ser impedida pela força da água quando circula pela superfície do casco durante a navegação ou a velocidade de circulação da água de refrigeração dentro dos encanamentos.

Dado que atua diretamente afetando a ação do adesivo sobre a superfície, é importante definir e explicar alguns dos conceitos e mecanismos de ação básicos dos adesivos sintéticos desenvolvidos pelo homem.

Adesão e uniões adesivas

Um adesivo é uma substância que, aplicada na superfície dos materiais, permite uma união resistente à separação. Para que tal união tenha lugar, é necessária a presença de um material sobre o qual se queira realizar a união, chamado aderente, que está constituído, neste caso, pelo substrato sobre o qual se fixarão as incrustações.

A adesão se produz pelo desenvolvimento de interações físicas e químicas que são criadas na interface. Dado que a adesão é um fenômeno de superfície, quer dizer, que implica na união relativamente permanente de duas superfícies, é necessário conhecer muito bem as propriedades superficiais do adesivo e do aderente. A interface é uma zona de características diferenciadas entre o adesivo e o aderente, o que determina que de suas características físicas (cor, rugosidade, etc.) e químicas (reatividade, características elétricas) depende que se produza uma união adequada.

Devido a estes múltiplos fatores, a interface constitui uma zona de alta complexidade. Podem-se distinguir três regiões diferentes na interface em que se diferenciam, ao atuar sobre elas, três processos:

- a) Região compreendida desde a superfície do aderente até 1 nm: Se caracteriza porque se produzem ligações químicas entre átomos do adesivo e do aderente. Nela se trata que a quantidade de uniões seja o maior número possível para facilitar uma união adesiva forte e durável.
- b) Região compreendida entre 1 e 10^3 nm: Se produzem mudanças morfológicas na estrutura das cadeias poliméricas, verificando-se mudanças entrópicas. Produz-se, assim, a reticulação, cristalização ou cura do adesivo com o aparecimento de um maior número de pontos de contato entre o adesivo e o aderente.
- c) Região acima dos 10^3 nm: Esta é a zona na qual se produzem todos os esforços mecânicos que atuam contra a união adesiva formada.

As uniões se realizam entre materiais cujas superfícies têm maior ou menor afinidade. A união se vê favorecida se se consegue um adequado contato interfacial entre o adesivo e o substrato. Esta afinidade, para manter a união entre substâncias, se quantifica em termos de energia superficial (g_s) medindo o ângulo de contacto (q). Em termos gerais, um líquido (adesivo segregado pela incrustação) molhará um sólido (substrato a ser colonizado) se se verifica que a energia superficial do sólido é maior que a do líquido. É necessário recordar que uma superfície com alta energia superficial (valores compreendidos entre 60 e 300 mJ/m^2) é polar e facilmente colonizada, salvo no caso que a mesma contenha algum tipo de biocida ou repelente. Aquelas de baixa energia superficial (máximo 30 mJ/m^2) são apolares e impedem a fixação ou produzem uma união de tão baixo poder aderente que faz facilmente desprendível a incrustação por qualquer esforço externo (por exemplo, a força da água circulante).

Mecanismo de adesão de espécies incrustantes

São cada vez maiores os estudos que se realizam com o objetivo de estabelecer o mecanismo de adesão dos organismos incrustantes, e a natureza e composição química do adesivo segregado. Este grande avanço é impulsionado por duas propriedades importantes que têm e desenvolvem estas substâncias: em primeiro lugar, a substância segregada se adere em um meio aquoso constante; em segundo lugar, apesar da presença da água, se produzem uniões de grande resistência. A finalidade destes estudos é desenvolver adesivos similares que poderiam ser usados com muitas vantagens em medicina, odontologia e outras atividades.

Em proteção antiincrustante, o conhecimento do mecanismo de fixação e da natureza das substâncias que compõem o adesivo pode contribuir eficazmente para o desenvolvimento de sistemas protetores ecológicos. Se poderia atuar:

- Formulando pinturas com substâncias que reagem com o adesivo e lhe façam perder suas propriedades, ou com outras cuja energia superficial tenha um valor muito pequeno em relação ao adesivo.

- Determinando a existência de fatores de polaridade elétrica que favorecem a fixação, se atuaria também sobre eles, de tal forma que os mecanismos de detecção de superfícies aptas para a fixação dos organismos se alterem e impeçam esse processo.

O mecanismo de fixação de incrustações calcárias

Um dos primeiros organismos sobre o qual se estudaram foram os cracas (*Balanus* sp.). Estes são crustáceos marinhos, especializados em levar uma vida sedentária. Têm uma primeira fase larval dispersa (*Nauplius* sp.) que forma parte do plâncton marinho, que é um dos 6 estágios anteriores a sua metamorfose em larva (*Cypris* sp.) quando se produz a fixação final. A *Cypris* sp. tem um papel importante na busca de um substrato adequado que permita a fixação permanente, tarefa que realiza mediante o emprego de antenas sensoras.

O comportamento exploratório da larva está cientificamente demonstrado, como também sua capacidade para detectar e responder a distintos fatores físicos (rugosidade, cor) e químicos (biocidas, repelentes) do substrato. Durante esta fase exploratória, a *Cypris* sp. se move usando o par de antenas continuamente.

Uma vez encontrado o substrato adequado, a larva se adere de forma temporária por meio de uma microvilosidade cuticular e gera um cimento (cimento cypris) que é transportado por um conduto simples (Figura 19) até o substrato sobre o qual se fixa de forma permanente. O desenvolvimento continua até alcançar o estágio juvenil, no qual a craca (ou “barnacle”) de vida livre vai tomando a forma de um cone truncado invertido, construído com material calcário, cuja base ou disco de adesão está fortemente fixado ao substrato e continua gerando um cimento, chamado cimento adulto, que assegura sua fixação. Foi transformado em uma craca sésil (“barnacle”).

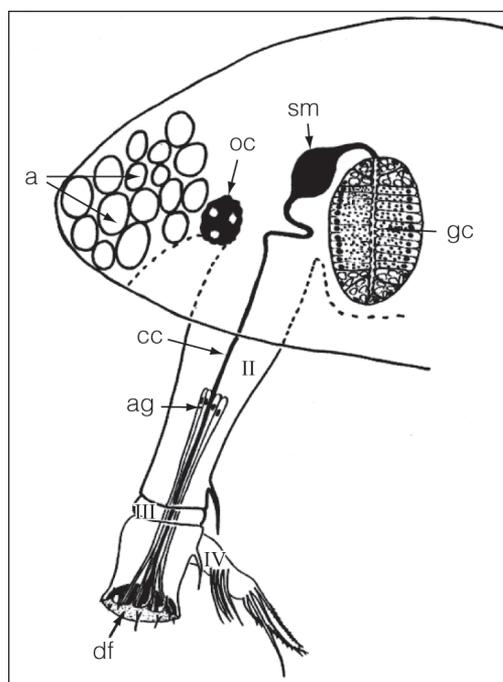


Figura 19. Diagrama da região anterior mostrando o aparato secretor Cypris, de cimento: df (disco de adesão); ag (glândula antenulária); cc (conduto de cimento); oc (olho de composição); gc (glândula de cimento); sm (saco muscular); a (gotas de azeite); II. III. IV (segmento da antênula).

Este tipo de mecanismo deve ser estudado do ponto de vista dos seguintes critérios de avaliação destes adesivos:

- Suas propriedades umectantes: Que são funções da tensão superficial.
- Os parâmetros de viscosidade: Dentro dos quais podem considerar-se a densidade, a espessura da camada de cimento e a área envolvida.
- O processo de endurecimento ou cura: Considerado como um processo produzido através da polimerização de blocos heterogêneos e/ou do entrecruzamento de compostos.
- A influência do meio ambiente: Devida à possível interação entre a água de mar e o adesivo, e a restrição imposta ao processo depois dos primeiros instantes, já que a que o mesmo necessita do oxigênio dissolvido.

Todas estas propriedades são válidas para os adesivos gerados por bivalves.

O mecanismo de adesão dos bivalves

Os bivalves, tanto de mar como de rio, se fixam nas superfícies durante toda sua existência juvenil e adulta, desenvolvendo um feixe de filamentos conhecidos pelo nome de bisso. Estes filamentos são apoios permanentes compostos por materiais biomoleculares de grande fortaleza, muito duráveis, e cujo material é capaz de aderir-se às superfícies mais variadas, como metais, ossos, vidros, plásticos, madeira, concreto, teflon, etc. O bisso de um bivalve invasor é marrom, filamentososo e elástico, com grande tensão de adesão, enquanto que o disco adesivo de outros bivalves é de cor clara e brando. Cada uma destas variantes serve para satisfazer certos requisitos específicos.

Os exames morfológicos realizados até o presente para o *Mytilus edulis* revelam que o bisso é um material composto por quatro substâncias: fibras de alta resistência, que têm uma pele muito forte e insolúvel, sólidos microcelulares, seladores e promotores de adesão. O filamento bissal está composto por uma pele de colágeno e catecol oxidase, cujo trecho superior contém proteína denominada Mefp-1 (*Mytilus edulis* protein-1) e, em sua base ou placa bissal, Mefp-2 (em sua parte superior) e Mefp-3 em contato direto com a base (Figura 20). Além destas três, foram identificadas, até o momento, ao menos outras sete proteínas diferentes que intervêm na formação do bisso, ainda quando não se conhece exatamente o mecanismo pelo qual se produz a adesão. O equipamento de trabalho do INEEL (Idaho

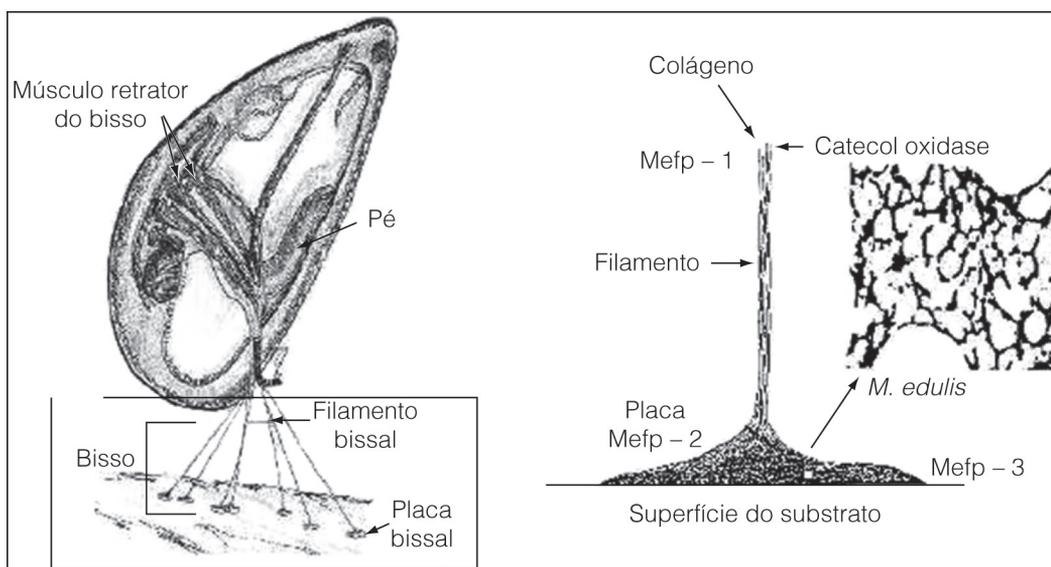


Figura 20. Diagrama do filamento bissal.

National Engineering Laboratory) isolou os componentes individuais das proteínas e aminoácidos que formam a estrutura bisso, e informam que a única característica notável é que, até este momento, as mesmas não foram encontradas em outros sistemas biológicos.

Um dos mecanismos propostos indica que a impermeabilidade à água do adesivo pode estar relacionada com a presença de aminoácidos e de aminoácidos hidroxilados na proteína.

Foi tomado como exemplo o *Mytilus edulis*, pois segundo toda a bibliografia consultada, o mecanismo de adesão dos outros bivalves não difere substancialmente do estudado para este.

Pinturas de baixa energia superficial

Dentro destes sistemas se podem distinguir as composições baseando-se em fluopolímeros, os silicones, as resinas sintéticas aditivadas com estes dois compostos e o que se denominou sistema duplex, que é um sistema anticorrosivo convencional baseado na resina epoxídica ou de qualquer outro tipo, seguido da aplicação de um verniz siliconado que exuda uma substância que atua evitando a fixação. O sistema se denomina duplex, devido à presença de ambas as resinas na composição do verniz.

Foi determinado recentemente que o fundamental para obter um excelente produto é assegurar uma superfície muito empacotada, lisa e não porosa, propriedades que se devem lograr em escala molecular. A película formada provém de uma superfície bem definida que estabelece uma incompatibilidade efetiva com o material adesivo gerado pelos organismos ao evitar a presença de heterogeneidades, substâncias iônicas e dipolos. Desta forma, se gera uma superfície resistente à fixação de organismos. Na Tabela 3 se incluem valores de força de descolagem média (N) e de energia de descolagem média (mJ), segundo Matsui *et al.* (2001), os que tem medido ambos os parâmetros sobre diversos tipos de materiais. Devido a que a quantidade de materiais ensaiados é muito grande, se optou

Tabela 3. Alguns valores de força (N) e energia de descolagem (mJ) para diferentes materiais.

Tipo de material	Força de despegue média (N)		Energia de despegue média, mJ	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Vidro comum	-	1,49	-	9,24
Vidro Pirex	-	0,67	-	0,50
Vidros modificados com silanos aderentes	0,41	1,84	3,00	12,50
Pinturas a base de silicones	0,00	0,11	0,00	0,34
Pinturas de poliuretanos	0,17	1,17	0,85	7,04
Pinturas Epoxídicas	0,84	2,56	5,35	14,03
Pinturas de polivinil	-	0,52	-	1,83
Pinturas fluoroplásticas	0,58	0,84	2,33	5,49
Aço inoxidável	-	0,88	-	2,78
Cobre	-	0,30	-	1,14
Aluminio	-	1,20	-	6,25
Polisopreno	-	0,07	-	0,61
Nylon 6	-	0,63	-	3,34
Polietileno	-	0,33	-	1,57
Polipropileno	-	0,26	-	1,64
Policarbonato	-	0,69	-	5,67

por colocar valores máximos e mínimos para todos aqueles do mesmo tipo, e apenas o máximo (que representa o valor obtido) para aqueles ensaiados individualmente.

As estruturas de energia extremamente baixa, como as do tipo CF3 e os aditivos siliconados de superfície, devem ser incluídas nas formulações para que migrem até a superfície da película, enquanto que os componentes mais hidrofílicos, que são necessários colocar para lograr outras propriedades, são deslocados até o interior. Esta combinação de matérias-primas que, atuando de forma conjunta, confere à película as propriedades antiincrustantes, devem conservar-se pelo maior tempo que seja possível sob qualquer condição de serviço. Para que uma pintura a base de polímeros, como os nomeados, possa funcionar com êxito prevenindo as incrustações, deve reunir as seguintes condições:

- Ter muito baixa energia superficial para minimizar as interações de tipo químico.
- Possuir baixa temperatura de transição vítrea (Tg) para minimizar uma interação mecânica superfície/adesivo.
- Ser permanente e muito estável em longos períodos de imersão na água, seja de rio ou de mar. Quer dizer que as duas condições anteriores não sofram variações com o tempo.

Fluopolímeros funcionais

Uma vantagem destes polímeros é que se podem combinar ou misturar com outras resinas, tais como as epoxídicas, poliuretânicas e uretânicas, para dar compostos conhecidos como de tipo teflon. Estas resinas podem ser adicionadas de silicones sólidos, em proporções até de uns 24%, as que foram ensaiadas com êxito em serviço de curta duração devido a que, de não se limpar de forma periódica, ao cabo de um tempo as incrustações se fazem muito aderentes porque a película se torna porosa.

Este comportamento melhora ao produzir-se uma resina por reação entre um surfactante polimérico de tipo Perfluoroalkyl com Poli[isoprofenil-2-(oxazolona)], com o que se obtém uma película polimérica rica superficialmente em grupos trifluorometilos densamente empacotados. Nesta propriedade, e na ausência de grupos iônicos ou dipolares, reside a resistência à fixação que têm respeito ao produto anterior.

Pinturas siliconadas

O desenvolvimento destas pinturas surgiu pela observação empírica realizada com formulações feitas sobre a base de silicones, e do fato de que os organismos calcários como a craca “barnacle”, *Mytilus* sp., *Limnoperna* sp., *Dreissena* sp. e outros de grande aderência, exibiam um pobre desempenho quando se depositavam sobre estas películas. No entanto, não foi possível explicar em termos estruturais o porque deste comportamento e que tipo de silicones são úteis para estes fins.

Dado que os produtos de uso possível em pinturas costumam conferir propriedades mecânicas algo menores que as que não o contêm, o fato de que a maioria delas necessita de temperatura para alcançar sua máxima dureza pôs em dúvida, por um momento, sua utilidade neste campo. O argumento utilizado é que a película não suportaria as demandas mecânicas que estaria submetida, dado que se tinham realizado ensaios em pequenas embarcações, ao cabo dos quais a película se esfoliava e desprendia com facilidade. As modificações que tenderam a aumentar a dureza da película davam solução ao problema mecânico, mas diminuía a ação antiincrustante.

Por esta causa se desenvolveu o sistema duplex (Figura 21), onde o agregado de um copolímero de butyl acrilato estirenado a uma resina de silicone gerava uma película que, usada como camada intermediária entre o fundo epóxi anticorrosivo e a pintura antiincrustante baseada em silicones, lhe conferia uma pseudodureza ao sistema completo, já que, então, a camada superior apenas podia ser removida por ação destrutiva.

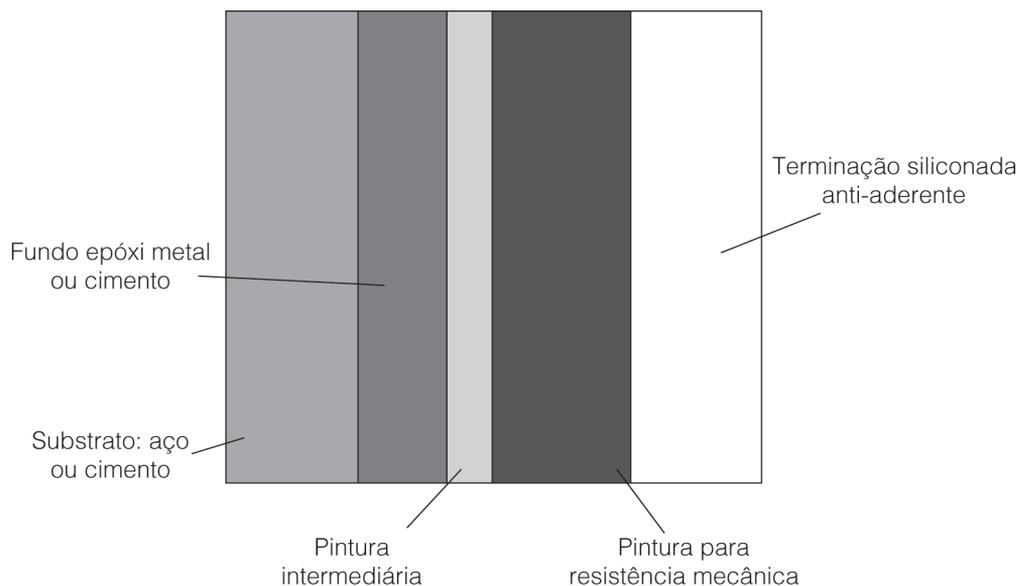


Figura 21. Esquema de pinturas empregado no sistema duplex.

Aditivos para polímeros convencionais e siliconados

Pode-se agregar vários aditivos às pinturas convencionais e siliconadas com o objetivo de aumentar as propriedades antiadesivas ou impartir capacidade antiincrustante à camada superior do sistema. O agregado de um azeite de silicones que exude lentamente desde o interior até a superfície provém de uma fina camada de material antiaderente, que se renova paulatinamente, e interfere nos mecanismos de adesão ao substrato dos organismos. Dado que, na fase inicial da ação, é necessário ter certa proteção até que comece a aflorar o azeite à superfície, estas pinturas podem conter alguns repelentes naturais biodegradáveis, tais como extrato de pimentas picantes, toxinas provenientes de fungos, etc.

Também existem aditivos derivados dos silicones que se podem agregar a pinturas convencionais, como as epoxídicas ou as borrachas acrílicas, que migram durante a secagem e ficam formando uma fina camada superficial que impede a adesão ao substrato de certas espécies e faz que outras sejam facilmente removíveis.

MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

O CIDEPINT participou, através de um convênio com a Faculdade de Ciências Naturais e Museu (UNLP), no estudo de incrustações na Central Hidroelétrica de Yacyretá, complexo Binacional Argentino-Paraguaio situado sobre o Rio Paraná, e cuja estrutura une as cidades de Ituzaingó (Argentina) e de Ayoas (Paraguai). Desde o ano 1998, aproximadamente, o Rio Paraná foi invadido por uma espécie de bivalve proveniente da Ásia, o *Limnoperna fortunei* ou mexilhão dourado, que rapidamente, e ajudado pelo homem, se estendeu água acima.

Dado que esta espécie não existia na América do Sul, as consequências econômicas da invasão foram quase catastróficas: obstruíram os sistemas de refrigeração das centrais e indústrias, causando paradas de planta e outros danos em diferentes partes do complexo. Em função disto, se estabeleceram várias estratégias para o controle/prevenção:

- Substituição de materiais: Naqueles casos em que seja possível porque assim o permite o projeto do sistema.

- Aplicação de pinturas: Naqueles setores de fácil acesso e grande desenvolvimento superficial.

A substituição de materiais exige estudos em planta de cada caso em particular com o objetivo de realizar um projeto de engenharia para que a solução seja aplicável, efetiva e econômica. A proteção por aplicação de pinturas pode prover de uma proteção efetiva e de longa duração.

Metodologia

A eleição do método e do modo de observação depende do tipo de ensaio a realizar. No caso da pintura pode levar-se a cabo aplicando diretamente os produtos sobre as paredes dos vãos e outras zonas do sistema que estejam afetadas, o que pode considerar-se um ensaio em serviço, já que se efetua nas condições hidrodinâmicas de cada lugar ou aplicando-os sobre painéis de fibrocimento e de aço que depois são submersos no meio agressivo suspensos em bastidores (Figura 22).

Realizando a ação indicada anteriormente é possível estabelecer as condições de adesão da pintura no substrato. A mesma pode ser aplicada diretamente sobre ele ou uma camada prévia de uma imprimação aderente, que tem por objetivo fornecer uma base adequada para a pintura e isolá-la da ação da alcalinidade residual que possa ter a parede de cimento.

Dado que se busca obter um produto efetivo e de longa duração, cuja manutenção exija apenas repinturas periódicas depois de um tempo longo em serviço, é necessário selecionar acertadamente as matérias-primas com que se as elaborará. Isto se consegue com os ensaios em painéis de plástico, já que

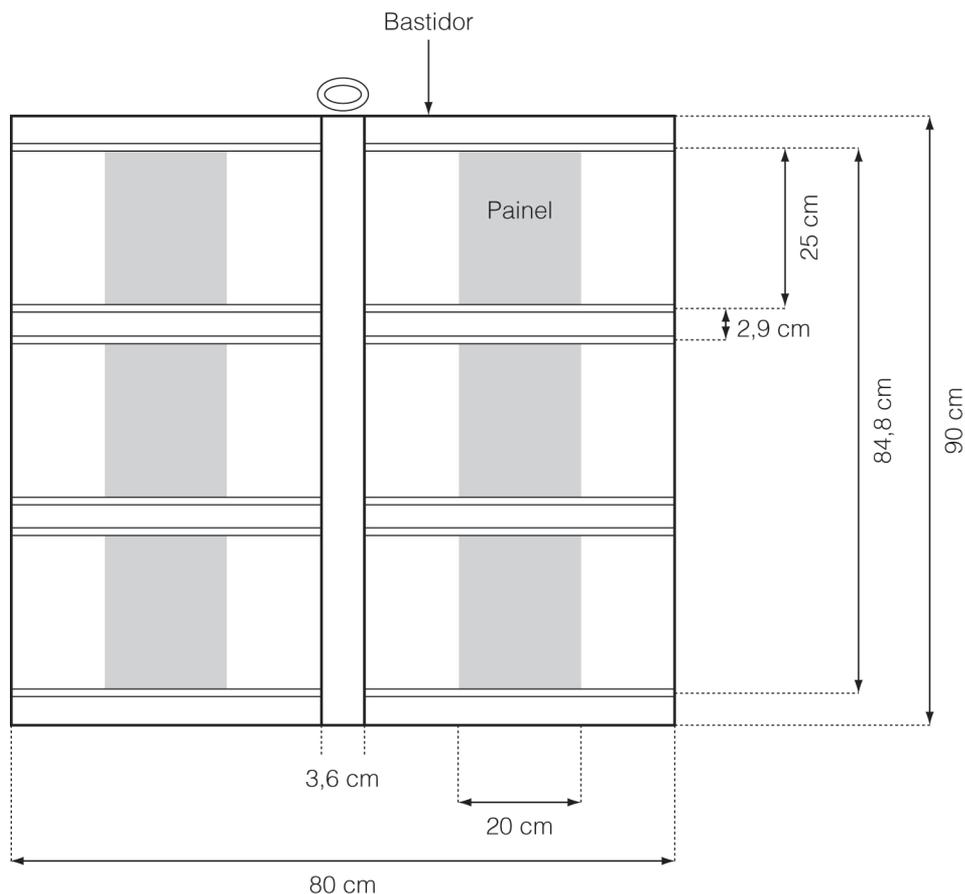


Figura 22. Bastidores para ensaios de pinturas e outros materiais.

o resultado obtido independe das condições superficiais da base: alta alcalinidade no caso dos painéis de cimento e problemas de corrosão nos de aço. Uma vez conhecido o resultado antiincrustante, trabalha-se, então, no desenvolvimento de recobrimentos multicamada de bom desempenho.

O ensaio de pinturas deve realizar-se de forma paralela em campo e em laboratório para tratar de estabelecer a correlação existente entre o nível de dissolução de biocida e a efetividade conseguida, com o objetivo de obter o valor da concentração mínima letal que deve ter uma pintura efetiva.

Ensaio de laboratório

O principal inconveniente que se apresenta para realizar ensaios de laboratório está na dificuldade que há em correlacionar os resultados de dissolução de biocida e ligante obtidos nele, com o grau de incrustação que essa mesma amostra de pintura apresenta em ensaios em bastidores que se colocam em lugares de circulação lenta de água.

As condições dinâmicas que se estabelecem nos lugares a proteger têm demonstrado que pode haver amostras de baixa solubilidade que não cumprem o ensaio estático, que se o fazem em condições de água circulante por efeito da erosão que se produz e que facilita a dissolução. Caso contrário, ocorre naquelas que cumprem o ensaio estático, mas que, aplicadas em lugares de água circulante com velocidade moderada ou alta, se esgotam rapidamente também por efeito da erosão. É desejável, então, reproduzir essas condições em laboratório mediante um dispositivo adequado.

O grupo de trabalho da Área Pinturas Ecológicas e Meio Ambiente do CIDEPIINT desenvolveu um equipamento para o estudo em laboratório do comportamento de películas de pinturas antiincrustantes, submetidas a um fluxo regulável de água para produzir um envelhecimento artificial acelerado, comparável com o que produz a água em movimento. O equipamento deve reunir as seguintes condições:

- Ser compacto e de fácil instalação.
- O fluido deve circular sobre a proveta.
- Sua velocidade deverá ser regulável.
- Deve ter os instrumentos necessários para controlar todas as variáveis que possam afetar o ensaio (Figura 23).

Este equipamento consta de um circuito hidráulico pelo qual circula água a uma velocidade medida e, portanto, conhecida durante um certo tempo, e se calibra correlacionando o desgaste em função dos resultados obtidos no ambiente natural. O coração do mesmo é o porta-amostras.

Dentro do porta-amostra se colocam um máximo de 10 provetas cilíndricas de 100 mm de comprimento, pintadas com as pinturas de ensaio, e se faz circular por elas água a uma velocidade

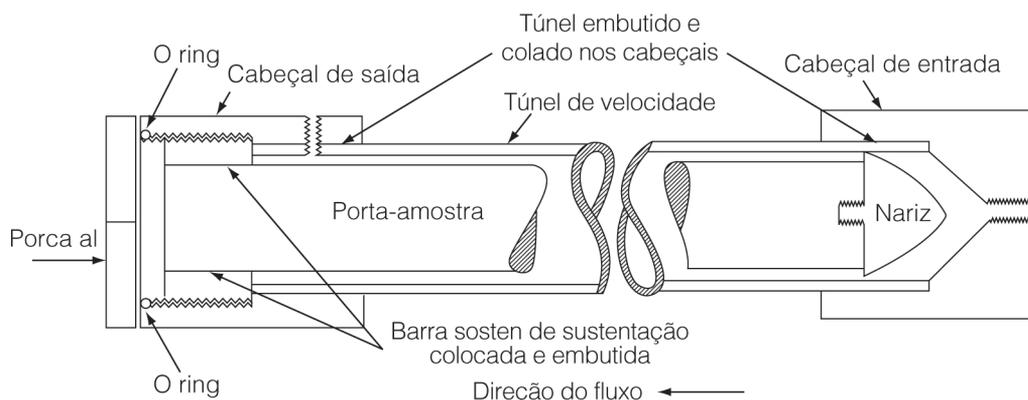


Figura 23. Diagrama do equipamento de lixiviação dinâmica.

constante e em uma quantidade medida. Pela diferença entre o peso inicial e o obtido depois de um tempo estipulado dentro do aparato, se mede o grau de lixiviação por erosão que se produz no recobrimento.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como foi manifestado no começo deste capítulo, muitos dos princípios básicos empregados para a proteção antiincrustante na água do mar são aplicáveis ao desenvolvimento de pinturas aptas para o controle na água doce; mas cada caso se constitui em um problema particular que deve ser estudado e avaliado. Para isso se deve contar com um trabalho combinado entre engenheiros e biólogos, cada um aportando os conhecimentos de sua esfera de ação que permitam aplicar as soluções mais adequadas do ponto de vista técnico e econômico.

AGRADECIMENTOS

O autor deste capítulo agradece ao Conselho Nacional de Investigações Científicas e Técnicas (CONICET) e à Comissão de Investigações da Província de Buenos Aires (CIC) pela contribuição econômica realizada desde o ano de 1964, que lhe permitiu adquirir o conhecimento básico e o desenvolvimento tecnológico sobre pinturas antiincrustantes, que foi voltado a estas páginas para que possam ser utilizados como guia para todos aqueles setores afetados por este grave problema. Ao convênio Faculdade de Ciências Naturais e Museu – Empresa Binacional Yacyretá, sem cujo apoio teria sido impossível lograr os avanços no conhecimento sobre o tema. Ao Sr. Pedro Luis Pessi, cujo conhecimento e inventiva permitiu desenvolver no CIDEPINT a técnica de obtenção do material fotográfico que se inclui no capítulo.

REFERÊNCIAS

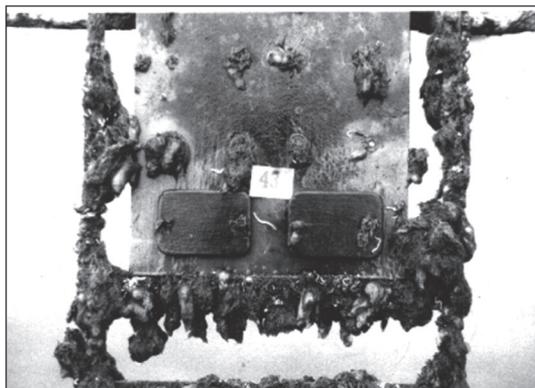
- BISHOP, S. H. & S. R. SILVA. 1969. The examination of structure of antifouling coatings by scanning electron microscope. *Jor. Oil and Color Assoc.* 52 (3): 201.
- BISHOP, S. H. & S. R. SILVA. 1971. Antifouling paint film structure with particular reference to cross sections. *Appl. Polym. Simp.* 16: 195.
- BLAIR, W. R. 1986. An international butyltin measurement methods intercomparison. NBSIN 86-3321. Office of Naval Research, Arlington, USA.
- BRESSAN, B., M. L. GOMARCH, G. DE INCOLA & L. RENNI. 1984. Sur l'activité biocide de quelques peintures antisalissures. Bulletin de Liaison COIPM, n° 1, 17.
- CAPRARI J. J. 2003. Pinturas, Vol. 1. Red Temática CYTED VIII.D. Sobre adhesión y unión de materiales con adhesivos. Laboratório de Adhesión y Adesivos. Universidade de Alicante, 35.
- CAPRARI, J. J., R. C. CASTELLS, J. F. MEDA & M. DAMIA. 1986. Packing modo of pigment particles in paint films. *Journ. Coat. Tech.* 55 (12), 53.
- CAPRARI, J. J., O. SLUTZKY, P. L. PESSI & V. RASCIO. 1986. A study of the leaching of cuprous oxide from vinyl antifouling paints. *Prog. Org. Coatings.* 13: 431.
- CAPRARI, J. J. & O. SLUTZKY. 1993. Solúvel matriz antifouling paints containing rosin and modified rosin, esterified with tributyltin oxide. CIDEPINT. ANALES 1993, 49.
- CAPRARI, J. J. & C. J. LECOT. 2001. El control de bivalvos invasores *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) en la Central Hidroeléctrica Yacyretá. *Procc. Seminario Internacional Gestión Ambiental y Hidroelectricidad. Un Camino hacia la Sustentabilidad.* 27. Complejo Hidroeléctrico Salto Grande, Argentina. Setiembre.
- CEPE ANTIFOULING WORKING GROUP. 1999. Utilisation of more 'environmentally friendly' antifouling products. EC project N° 96/559/3040/DEB/E2. Phase 1 - Final Report, 5.
- CHERNOV, B. B. & G. L. SHCHERBININA. 1984. Leaching of biocides from antifouling

- coatings of the diffusion type. Far-Eastern Station, Inst. of Physical Chemistry, Acad. of Sciences, URSS.
- CINTI, G. & G. TORRIANO. 1983. Nuovi pitture antivegetative per carena a basi di ligante polimerici biologicamente attivi. *Pitture e Vernice* 59: 26.
- DE LA COURT, F. H. & H. J. DE VRIES. 1973. Leaching mechanism of cuprous oxide from antifouling paints. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 56: 388.
- DE LA COURT, F. H. 1986. A classification system for antifouling paints based on dynamic flow test. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 69: 241.
- GIUDICE, C. & J. C. BENITEZ. 1992. Prevention by coatings from metallic corrosion of substrates submerged in sea water. *Corrosion Reviews* 13 (2-4): 1-90.
- KETCHUM, B. & J. C. AYERS. 1948. Action of antifouling paints; effect of non-toxic pigments on the performance. *Ind. Eng. Chem.* 40: 1140.
- KETCHUM, B. H. 1946. Action of antifouling paints. *Ind. Eng. Chem.*, 38 (7) 699.
- LORENZ, J. 1973. Developments in antifouling paints. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 56: 369.
- MARSON, F. 1969. Antifouling paints; theoretical approach to leaching of solúvel pigments from insolúvel paint vehicles. *J. Appl. Chem.* 19: 287.
- MARTIN MARTINEZ, J. M. 1998. Adhesión y uniones adhesivas. Red Temática CYTED VIII. D. sobre adhesión y união de materiales con adhesivos. Laboratório de Adhesión y Adesivos. Universidade de Alicante, 109.
- MARTIN MARTINEZ, J. M. 2001. Adesivos, Volumen 1. Red Temática CYTED VIII. D. sobre adhesión y união de materiales con adhesivos. Laboratório de Adhesión e Adesivos. Universidade de Alicante, 16.
- MATSUI, Y., K. NAGAYA, A. YUASA, H. NARUTO, H. YAMAMOTO, K. OHKAWA & Y. MAGARA. 2001. Attachment Strength of *Limnoperna fortunei* on Substrates, and their Surface Properties. *Biofouling* 17 (1):29-39
- MATSUI, Y., K. NAGAYA, G. FUNAHASHI, Y. GOTO, A. YUASA, H. YAMAMOTO, K. OHKAWA & Y. MAGARA. 2002. Effectiveness of Antifouling Coatings and water flow in controlling attachment of the nuisance mussel *Limnoperna fortunei*. *Biofouling* 18 (2): 137-148
- MEARRÍS, R. D. 1973. Vynil weed-resistant antifouling; a practical approach to laboratory formulations. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 56: 353.
- NAGOYA, K., Y. MATSUI, H. OHIRA, A. YUASA, H. YAMAMOTO, K. OHKAWA & Y. MAGARA. 2001. Attachment strength of an adhesive nuisance mussel, *Limnoperna fortunei*, against water flow. *Biofouling* 17: 263-274
- OHKAWA, K., A. NISHIDA, R. HONMA, Y. MATSUI, K. NAGAYA, A. YUASA & H. YAMAMOTO. 1999a. Studies on fouling by the freshwater mussel *Limnoperna fortunei* and the antifouling effects of low energy surface. *Biofouling* 13 (4):337-350.
- OHKAWA, K., A. NISHIDA, K. ICHIMIYA, Y. MATSUI, K. NAGAYA, A. YUASA & H. YAMAMOTO. 1999b. Purification and Characterization of a Dopa-Containing Protein from the Foot of the Asian freshwater mussel *Limnoperna fortunei*. *Biofouling* 14 (3):181-188.
- OHKAWA, K., K. ICHIMIYA, A. NISHIDA & H. YAMAMOTO. 2001. Synthesis and Surface Chemical Properties of Adhesive protein of the Asian freshwater mussel, *Limnoperna fortunei* Macromol. *Bioscience* 1 (9): 376-386.
- RASCIO, V. & J. J. CAPRARI. 1973. Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes; influencia del tipo de inerte. Corrosión y Protección, Número Especial dedicado al 1er. Congreso Nacional de Corrosión y Protección, Madrid, España, 415.
- RASCIO, V. & J. J. CAPRARI. 1972. Study of some variables affecting antifouling paints performance. *Latin Am. J. of Chem. Engin. and Applied Chemistry* 2: 117.
- RASCIO, V. & J. J. CAPRARI. 1974. Influence of whitening as extender in solúvel antifouling paints based on cuprous oxide. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 5: 407.
- RASCIO, V. & J. J. CAPRARI. 1978. A new approach to the use of extenders in toxin leachable antifouling paints. *J. Coat. Technol.* 50: 65.
- RASCIO, V., J. J. CAPRARI, B. DEL AMO & R. D. INGENIERO. 1976. Peintures antisalissures á base de composés organiques de etain et de plomb. *Corrosion Marine-Fouling* 1: 21.
- RASCIO, V., J. J. CAPRARI, M. J. CHIESA & R. D. INGENIERO. 1976. Peintures antisalissures au caoutchouc chioré type "high-build". *Corrosion Marine-Fouling* 1:15.
- ROBINSON, M. G., B. D. HALL & D. VITTOLINA. 1985. Slime films on AF paints. *J. Coat. Technology* 57:35.

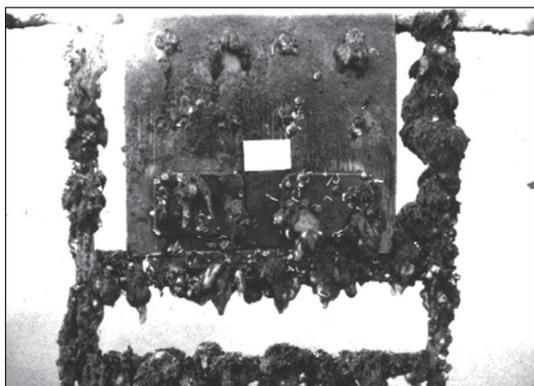
- ROBINSON, M. G. & L. N. BROWN. 1986. Slime films on antifouling paints, control using germanium dioxide. *J. Coat. Technol.* 58: 55.
- SAROYAN, J. R. 1968. Countdown for antifouling paints. Proc. 2nd Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Athens, Greece, 469.
- SAROYAN, J. R. 1969. Coatings and encapsulants, preservers in the sea. *Ocean Engineering* 1: 435.
- UNITED STATES NAVAL INSTITUTE,
WOODS HOLE OCEANOGRAPHIC
INSTITUTION. 1952. Marine Fouling and its Prevention. Annapolis, Maryland, EE.UU.
- WAITE J. H. 1986. Mussel glue from *Mytilus californianus* Conrad: a comparative study. *J Comp. Physiol. [B]*. 156 (4): 491-6.
- WARNEZ, M. 1979. Application des méthodes microscopiques l'étude des peintures antisalisures modernes. Proc. 13th Congress AFTPV, La Baule, France, 313.
- YOUNG, G. & D. CRISP. 1982. Marine animals and adhesion; Adhesion 6 (Ed. K.W. Allen). *Applied Sci. Publ. London*: 1939.

ANEXO VII

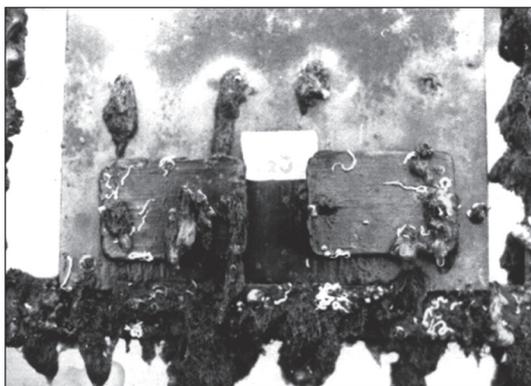
Pintura V-1



Pintura V-2



Pintura V-3

**Figura 1.** Bastidores com placas de acrílico das diferentes pinturas, depois de 12 meses de imersão.

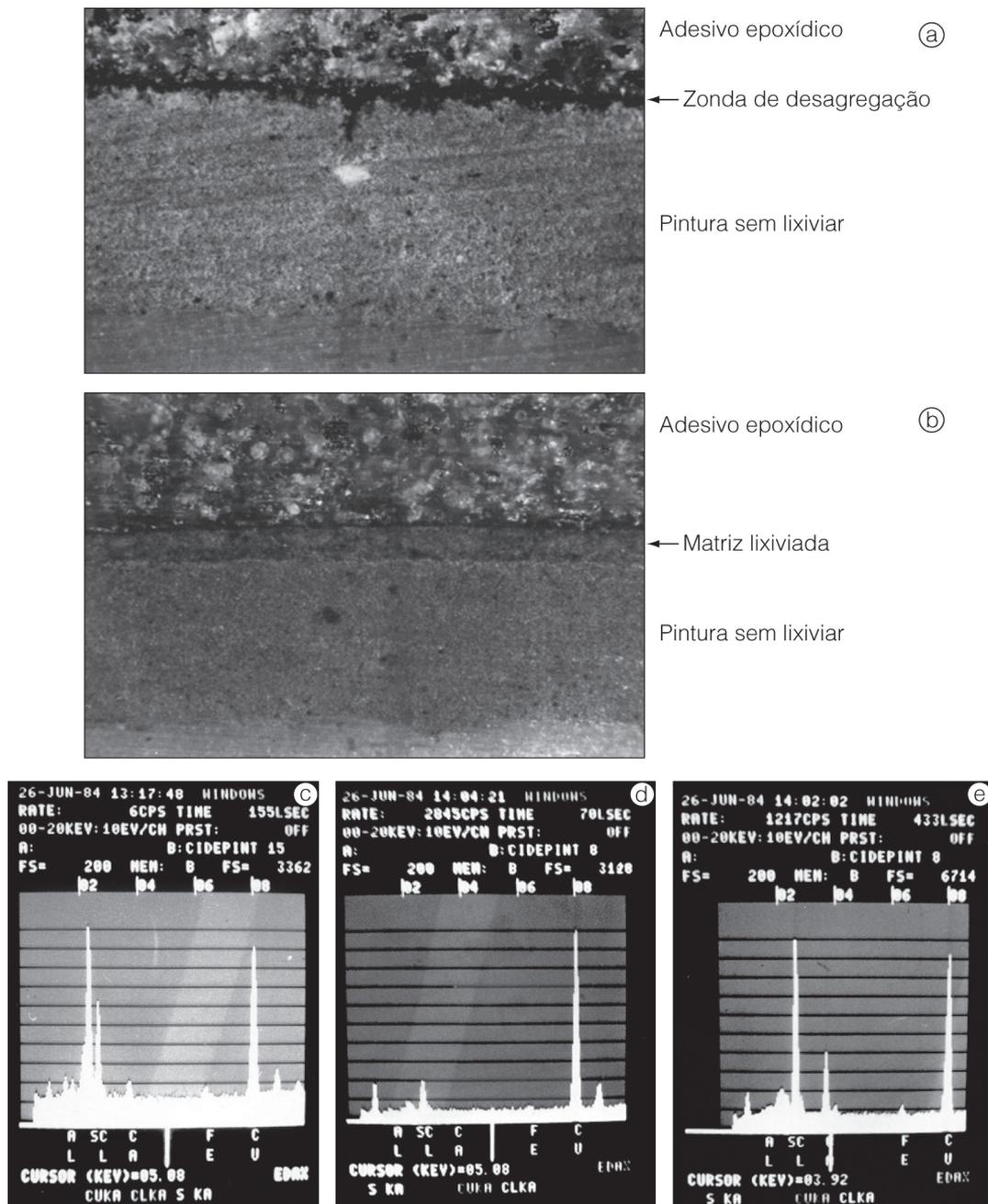


Figura 2. a) Pintura vinílica V-3, 12 meses de imersão (100X); b) Pintura vinílica V-1, 12 meses de imersão. Microscópio ótico, 100X; c-e) Análise com microsonda; c) Linha negra existente na superfície da pintura V-2, depois de 12 meses de imersão; d) Zona sem dissolver, pintura V-1, 15 meses de imersão; e) Camada lixiviada, pintura V-1, 15 meses de imersão.

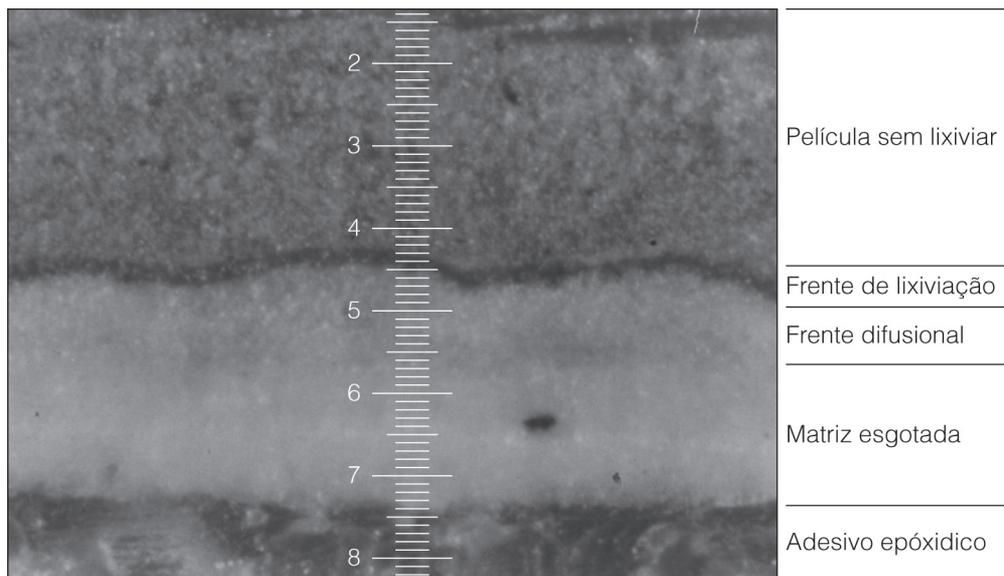


Figura 3. Corte microscópico (320X) de uma película de pintura antiincrustante tipo matriz insolúvel (Foto Pedro L. Pessi, CIDEPINT).