

# REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS PARA O CONTROLO DA BIOINCRUSTAÇÃO INDUSTRIAL: NOVAS ESTRATÉGIAS AMIGAS DO AMBIENTE

Elisabete R. Silva<sup>a,b\*</sup>, Olga Ferreira<sup>b</sup>, João C. M. Bordado<sup>b</sup>, Maria J. Calhorda<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centro de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa

<sup>b</sup> Centro de Recursos Naturais e Ambiente, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa  
ersilva@fc.ul.pt

**Polymeric coatings for the industrial biofouling control: New environmentally friendly strategies** – *Biofouling, a spontaneous colonization of surfaces in contact with water by aquatic organisms, is a global problem in water management systems of several industrial activities, and is responsible for serious environmental and economic consequences. For instance, its accumulation on hulls of ships can lead to drag friction increases up to 40 % and subsequent power penalties of up to 86% at cruising speed; when occurring in cooling circuits of power plants, it can lead to efficiency losses of about 5%. The main strategy to combat this biofouling relies on chemical control. However, this strategy has revealed to be harmful for the aquatic ecosystems, mainly owing to the ecotoxicity and cumulative effect of the applied bioactive agents. Therefore, rigid international regulations have been issued (BPD EU Regulation, 2012), and more are expected to come in a near future. New strategies, which can combine more efficiency against biofouling and non-toxic properties for the aquatic systems, are sought. This paper aims at introducing the emergent environmental friendly strategies and highlighting new trends for the control of this bio-attachment on industrial surfaces in contact with water.*

A Bioincrustação, definida como a adesão e crescimento de organismos sob superfícies em contacto com a água, é um problema global na gestão de sistemas aquosos nas mais variadas actividades industriais. Está associada a danos ambientais e económicos, com consequências alarmantes. Por exemplo, a sua acumulação sob cascos de navios pode conduzir a aumentos na resistência ao seu movimento da ordem dos 40%, conduzindo a reduções na sua potência que pode atingir os 86% à velocidade cruzeiro, ou a perdas de eficiência da ordem dos 5% em circuitos de arrefecimento em centrais de cogeração. A estratégia dominante de combate a esta bioincrustação baseia-se no controlo químico. Porém, esta estratégia tem revelado efeitos nocivos ao meio aquático, em particular devido à toxicidade dos agentes usados, bem como à sua acumulação no ecossistema. Como tal, o seu uso tem vindo a ser severamente restrito por legislação Europeia. Novas estratégias amigas do ambiente, mas igualmente eficazes no combate à bioincrustação, são desejadas e procuradas. Neste artigo apresentam-se as principais estratégias emergentes “amigas” do ambiente.

## A BIOINCRUSTAÇÃO INDUSTRIAL

A Bioincrustação (*biofouling*) resulta da colonização espontânea por organismos de superfícies submersas em meios aquosos e/ou em contacto com a água. Constitui um dos principais problemas na gestão de sistemas aquosos nas mais variadas actividades industriais, tais como sistema de purificação de águas (membranas), torres de arrefecimento, materiais cirúrgicos ou estruturas marinhas (cascos de navios, sistemas de dessalinização, jaulas/redes na aquacultura, plataformas petrolíferas, etc.) [1,2]. O impacto da bioincrustação nestes sistemas é preocupante, estando associado a danos económicos e ambientais significativos. Por exemplo, a sua acumulação em circuitos de água conduz, a curto prazo, à obstrução dos circuitos e ao aumento da carga. E se não for removida, não só reduz a eficiência do sistema, como promove a contaminação da água pelo arrastamento de microorganismos (bactérias, fungos, etc.). A bioincrustação é também precursora da deterioração e/ou corrosão dos substratos contaminados. Estes efeitos conduzem ao agravamento de custos de manutenção, afectando por conseguinte a sustentabilidade dos sistemas, além de poderem constituir um risco para a saúde humana. Esta biocontaminação tem do mesmo modo consequências directas e indirectas severas noutros sistemas. É o caso

dos circuitos de arrefecimento em centrais de cogeração, onde pode conduzir a perdas na eficiência da ordem dos 5%, e deterioração de substratos por corrosão que podem atingir os 20% [1]. Na indústria do transporte marítimo, a sua acumulação nos cascos dos navios, além de facilitar a deterioração dos cascos por biocorrosão, promove também a introdução de espécies invasivas através dos diferentes oceanos, podendo causar efeitos adversos nos ecossistemas aquáticos. Gera ainda rugosidade de superfície nos cascos, que aumenta a resistência por fricção na deslocação dos navios (*drag friction*), podendo atingir aumentos da ordem dos 40% [3], e pode reduzir a sua potência até 86% à velocidade cruzeiro [4]. Consequentemente, mais energia é requerida para manter uma mesma velocidade de movimento, e maior é o consumo de combustível. Estudos mostram que a um aumento médio de 10 µm na rugosidade do casco de um navio pode corresponder um aumento de consumo de combustível compreendido entre 0,3 a 1,0 % [5]. Tendo em conta que o consumo de combustível é uma das maiores fracções de custo na operação de navios, chegando a 50% do custo total, este impacto económico da bioincrustação no transporte marinho é significativo. Por outro lado, conduz a um aumento da emissão de gases poluentes para a atmosfera. A entidade reguladora IMO (*International Maritime Organization*) estimou, e em ce-



**Figura 1** – Bioincrustação num casco de um navio Português (esquerda), detalhes da biocorrosão (direita). Fotos cedidas pelos Estaleiros Navais de Peniche, Portugal

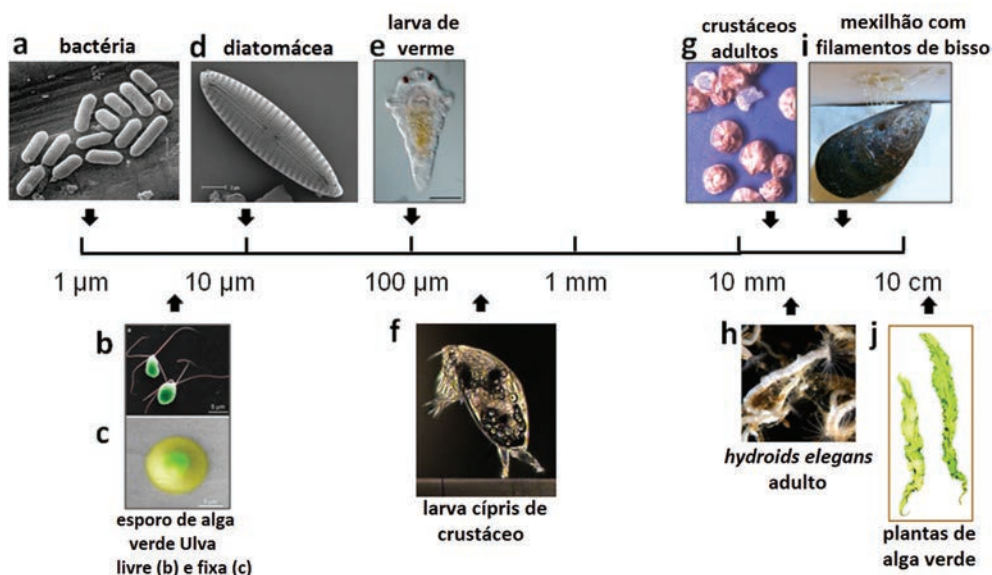
nários mais extremos, que a emissão de CO<sub>2</sub> associada ao consumo de combustível no transporte marítimo internacional pode atingir mais do dobro em 2030 [6]. Na Figura 1 ilustra-se um casco de um navio português (ENP, 2010) afectado pela bioincrustação e, com mais detalhe, o efeito da biocorrosão no casco.

Todos estes efeitos da bioincrustação nos mais diversos sistemas justificam a razão pela qual na última década se tem notado uma crescente preocupação e desenvolvidos estudos com o intuito de a mitigar.

Vários esforços têm vindo a ser feitos para minimizar este “ataque” biológico, mas uma das maiores limitações é a complexidade deste fenómeno natural. A bioincrustação é um processo dinâmico complexo, envolvendo a colonização de uma vasta gama de espécies, que depende de vários factores do meio onde se desenvolve (ex.: substrato, nutrientes, temperatura, pH, predadores, salinidade, etc.). A título ilustrativo, apresenta-se na Figura 2 a gama diversificada de organismos representativos da bioincrustação

marinha e suas dimensões. Sabe-se que cerca de 4000 espécies podem colonizar superfícies em meio marinho. O desenvolvimento desta bioincrustação tem sido descrito através de um processo de passos-chave sequenciais do seu crescimento [7,8], que se podem agrupar em duas fases, a microincrustação e a macroincrustação.

A *microincrustação* consiste em três passos: 1. acumulação e condicionamento de um filme primário, por adsorção física de moléculas orgânicas (ex.: proteínas, polissacáridos); 2. colonização primária reversível, envolvendo ligações fracas (ex.: van der Waals, electrostático) de microorganismos unicelulares (ex. bactérias) que formam a matriz do biofilme, seguida de uma adesão irreversível de bactérias, através de uma matriz de exopolímeros (EPS); 3. colonização secundária, que ocorre em resultado da formação do biofilme primário poder promover a fixação de espécies multicelulares (ex. esporos de macroalgas), formando o conhecido lodo (*slime*). Esta fase decorre em poucos segundos a minutos (passos 1 a 2) e algumas horas ou dias (passo 3).



**Figura 2** – Organismos marinhos incrustantes representativos da diversidade e dimensão de escala. Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento (MEV) ou foto: (a) bactéria, (b) espora de alga verde *Ulva* livre (b) e fixa (c), (d) diatomácea (*Navicula*), (e) larva de verme, *hydroids elegans*, (f) larva Cípris de crustáceo, (g) crustáceos adultos, (h) *hydroids elegans* adulto, (i) mexilhão adulto, (j) plantas da alga verde. Esquema gentilmente cedido por James A. Callow [4]

Na segunda fase dá-se a colonização terciária ou macroincrustação, que inclui o acréscimo da deposição e adesão de partículas e organismos, como a larva de macroorganismos marinhos (ex. Cypris larva), bem como de macroorganismos “moles” como macroalgas, corais, esponjas, moluscos (*soft macrofouling*) e crustáceos marinhos, como por exemplo o mexilhão (*hard macrofouling*). Esta fase ocorre ao fim de alguns dias. Por regra uma a duas semanas é suficiente, dependendo das condições.

Contudo, este modelo clássico de passos sequenciais só é válido para alguns organismos [4,8] e, apesar da formação do biofilme ser precursor da adesão de macroorganismos, não é um requisito para que tal ocorra. A bioincrustação é um processo que ainda não está totalmente compreendido e muito dificilmente o será a curto prazo, dada a diversidade de organismos e condições do meio nos ecossistemas aquáticos.

### ESTRATÉGIAS DE COMBATE À BIOINCRUSTAÇÃO

Ao longo dos anos, várias estratégias têm vindo a ser desenvolvidas e implementadas para o tratamento e prevenção deste ataque biológico [2,9]. Até à data, a estratégia dominante e considerada mais eficaz, recai sobre o controlo químico [1], que consiste na libertação directa e/ou controlada de agentes químicos tóxicos, frequentemente designados de agentes anti-incrustantes ou biocidas (agentes clorados, óxidos de cobre, algicidas, fungicidas, etc.), nas imediações da superfície contaminada. O seu uso está bem estabelecido comercialmente no tratamento ou purificação de águas e como aditivo em revestimentos lixiviantes para aplicações marítimas (tintas anti-incrustantes ou antivegetativas) [1].

Apesar da sua eficácia, esta estratégia tem vindo a demonstrar sérias desvantagens, tais como: i. o facto de requerer, em particular quando da sua aplicação directa, uma transferência de massa efectiva entre o meio aquoso e a superfície contaminada, por forma a garantir a actuação biocida; ii. não ser efectiva em todos os cenários, em resultado da vasta gama de espécies e condições, já que a maioria dos biocidas actua numa gama restrita de organismos; iii. a sua toxicidade não se restringir aos organismos alvo, perturbando o equilíbrio dos ecossistemas, além da sua continuada libertação conduzir à sua acumulação no meio aquático e poder originar compostos mais tóxicos [10,11].

Estas desvantagens têm penalizado a aceitação desta estratégia pela comunidade internacional, especialmente na indústria do transporte marítimo. Regulamentação mais severa tem vindo a ser aplicada pelas entidades competentes, em particular a Regulamentação Europeia de Produtos Biocidas (BPR- EU Regulation nº528/2012, 22 May 2012) que regula todos os produtos com propriedades biocidas, o que tem restringindo significativamente o seu uso. Esta directiva Europeia tem vindo a ser revista com alguma regularidade, tendo a última versão entrado em vigor no início do ano 2013 [12]. Mais restrições estão previstas num futuro próximo, em resultado da reavaliação em cur-

so de produtos anti-incrustantes, que contêm alguns biocidas potencialmente perigosos. Torna-se urgente apresentar alternativas não-tóxicas às estratégias convencionais de combate à bioincrustação, por forma a proteger o ambiente, contribuindo em simultâneo para a sustentabilidade dos sistemas industriais afectados.

### REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS ANTI-INCRUSTANTES

O uso de revestimentos poliméricos tem sido um dos métodos mais aplicados ao nível industrial para a protecção de superfícies, pela sua simplicidade, eficiência e versatilidade, e aplicabilidade aos mais variados tipos de substratos. O transporte marítimo é um exemplo representativo, através da aplicação de tintas anti-incrustantes. A geração mais revolucionária de tintas anti-incrustantes em aplicações marinhas ocorreu por volta dos anos 60, com o aparecimento de tintas incluindo como biocidas compostos organometálicos de estanho, em particular o tributilestano (TBT). Esta geração de tintas revelou-se especialmente eficaz na erradicação da bioincrustação em cascos de navios por tempos mais prolongados (até 5 anos), o que permitiu reduzir substancialmente os custos operacionais associados à sua manutenção e ao consumo de combustível na indústria do transporte marítimo [13]. Porém, o que parecia solucionado durou pouco tempo pois a toxicidade e a persistência do TBT no meio aquático tiveram efeitos nocivos nos ecossistemas marinhos [14,15]. Assim, foi totalmente banido todo e qualquer produto contendo este tipo de biocida desde 2008 (IMO, EU). Desde então, vários esforços no sentido de desenvolver novas tecnologias e/ou estratégias, ao nível de revestimento poliméricos, têm sido notórios em diversas áreas. Artigos recentes têm sugerido uma nova geração de revestimentos poliméricos focada numa estratégia não-tóxica [4,16], que são categorizados em função do tipo de propriedade seleccionada para a sua classificação, desde o grupo alvo de organismos, o mecanismo de acção química, física, ou físico-química. Por forma a simplificar a exposição das alternativas não-tóxicas, ou “amigas do ambiente” existentes no mercado e ou em desenvolvimento, propõe-se o seu agrupamento em três estratégias principais:

- Revestimentos químicos bioactivos: são aqueles que actuam por um mecanismo químico para a inibição ou eliminação de organismos através do uso de agentes biocidas ou bioactivos.
- Revestimentos não biocidas: são aqueles que inibem ou limitam a adesão de organismos envolvendo mecanismos de acção física, sem a inclusão na sua formulação de qualquer tipo de agente biocida.
- Revestimentos híbridos: são aqueles que combinam vários mecanismos ou estratégias por forma a encontrar sinergias que permitam obter revestimentos mais eficazes.

#### 1. REVESTIMENTOS QUÍMICOS BIOACTIVOS

Este tipo de revestimentos, que actuam por um mecanismo químico, pode ser classificado em dois métodos principais:

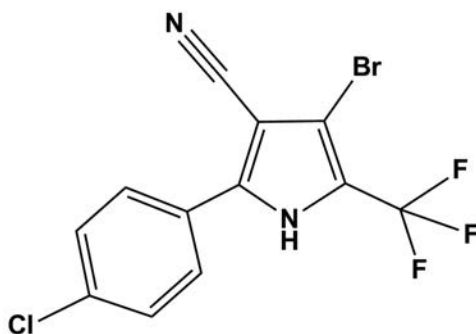
### 1.1. LIXIVIAÇÃO CONTROLADA

Incluem-se todas as tecnologias que visam incluir na formulação dos revestimentos agentes bioativos inofensivos à biota aquática.

As tecnologias actualmente comercializadas, em particular em aplicações marinhas, usam agentes biocidas considerados menos tóxicos e/ou biodegradáveis, que actuam por três mecanismos distintos:

- Matriz polimérica insolúvel: são revestimentos compostos por polímeros insolúveis, por exemplo à base de acrílicos, vinílicos ou epóxidos, contendo o agente biocida que se move livremente na matriz polimérica. Quando em contacto com a água, o biocida difunde até à superfície em contacto com a água;
- Matriz polimérica solúvel: também conhecidos como revestimentos ablativos e/ou erosivos, são revestimentos compostos por ligantes poliméricos que se dissolvem lentamente na água e por conseguinte libertam os biocidas retidos na matriz (ex.: “*Controlled Depletion Polymer coatings – CDPs*”);
- Revestimentos de “auto-polimento” (*self-polishing coatings – SPC*): são polímeros que produzem uma microcamada solúvel, promovida por um mecanismo de “hidrólise” lenta e controlada de grupos laterais de cadeiras copoliméricas, resultando na libertação controlada dos agentes tóxicos contidos na matriz.

Uma das principais desvantagens destes revestimentos é o facto de envolver lixiviação no meio aquático de agentes químicos, cuja acção não é totalmente compreendida. Por outro lado, são agentes de acção restrita a algumas espécies de organismos, sendo comumente combinados com outros agentes bioativos, com o intuito de alargar a sua gama de acção. É o caso dos revestimentos contendo Econea (Figura 3) combinados com óxidos de cobre em sistemas ablativos (*International Interlux ablative antifouling coating – BIOLUX technology*). O biocida Econea, considerado biodegradável, foi recentemente introduzido no mercado. Contudo, o seu mecanismo de acção e/ou degradação não se encontra disponível, eventualmente por motivos confidenciais ou por não estar totalmente compreendido, constituindo assim, um risco ambiental, uma vez que o seu efeito a longo prazo ainda é desconhecido.



**Figura 3** – Estrutura química do biocida comercial E-conea (*tralopyril*: 4-bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrole-3-carbonitrilo), N° CAS: 122454-29-9)

Como alternativa, tem-se verificado um crescente interesse na introdução de agentes bioativos naturais (*natural antifoulants – NPA's*). A identificação e extracção de anti-incrustantes naturais, bem como síntese de agentes químicos que imitam os agentes anti-incrustantes de defesa natural têm vindo a ser investigados [17]. Parazoa (ex.: esponjas marinhas), Cnidaria (ex.: corais), algas, moluscos, Bryozoans ou bactérias são exemplos de fontes marinhas naturais que produzem agentes bioativos [18,19]. Entre eles, compostos à base de furanonas têm mostrado efeitos anti-incrustantes potenciais [20]. Outros agentes naturais, como por exemplo a Capsaicina, componente activo das pimentas, revelou efeitos promissores [10].

Anti-incrustantes enzimáticos, onde as enzimas constituem a parte essencial da actividade anti-incrustante, são alvo de outra estratégia emergente, incluída nesta classe de mecanismos naturais [20].

Não obstante os benefícios ambientais inerentes ao uso de potenciais agentes bioativos naturais, a sua potencial aplicação industrial ainda se encontra num estado embrionário de desenvolvimento, com algumas limitações essencialmente técnicas. São por regra compostos de moléculas orgânicas complexas, exigindo processos extractivos e/ou de síntese dispendiosos. Além disso, a sua imobilização numa matriz polimérica está ainda numa fase de desenvolvimento ao nível laboratorial e/ou pouco testada em condições reais. Contudo é um conceito que tem mostrado resultados positivos, tendo sido alguns agentes anti-incrustantes naturais já comercializados sob a designação de Sea-Nine 211, Netsafe e Pearlsafe [19]. No entanto, para a sua aplicação efectiva, é aconselhado o seu uso em conjunto com outros agentes, por exemplo o Sea-Nine 211 combinado com óxidos de cobre. A tecnologia mais recente, que permitiu a comercialização do mesmo princípio activo do Sea-Nine (Sea-Nine CR2), recorre ao microencapsulamento, que permite uma libertação controlada do agente biocida natural, protegendo-o em simultâneo da matriz polimérica. O microencapsulamento, bem como a mistura de compostos bioativos são estratégias emergentes no que respeita a métodos de lixiviação controlada.

Estes métodos envolvem, porém, a perda continuada do agente bioactivo, o que limita o seu ciclo de vida a 15-36 meses e só em casos particulares pode atingir os cinco anos (*Self-Polishing*).

### 1.2. REVESTIMENTOS QUE ACTUAM POR CONTACTO

A imobilização química de agentes anti-incrustantes numa matriz polimérica (polímeros bioativos) e/ou funcionalização de polímeros por forma a introduzir na sua estrutura funções bioativas (polímeros biopassivos) tem sido uma das estratégias emergentes “amigas do ambiente”, bem recebidas pela comunidade científica para o combate da bioincrustação [22-24], por evitar a libertação de agentes tóxicos para o meio aquático.

Os compostos à base de amónio têm sido os mais explorados para imobilizar [23], em particular recorrendo a técnicas

cas de enxerto (*grafting*), devido à sua peculiar resistência à incrustação bacteriana. A síntese de copolímeros contendo agentes biocidas ligados quimicamente é outro método emergente. Contêm geralmente funções acrilato, susceptíveis de se fixar quimicamente a cadeias de base polimérica (ex.: siloxanos) [25].

Polímeros que possuam por si só função biocida têm sido outra vertente com crescente interesse. Os mais promissores têm sido sistemas à base de polietilenoglicol (PEG) [17,26], pela sua capacidade de inibir a adsorção de material proteico. Porém, sistemas de função PEG podem sofrer degradação e quebra de cadeia por oxidação, o que compromete a sua resistência.

Apesar do potencial desta estratégia química sem lixiviação, além de serem escassos os estudos em meios reais que comprovem a sua efectividade, a matéria orgânica destruída pela sua acção biocida não é removida da superfície, promovendo a inactivação do revestimento e a adesão de novos organismos.

## 2. REVESTIMENTOS NÃO BIOCIDAS

### 2.1. SUPERFÍCIES ANTIADERENTES (*NON-STICK SURFACES*)

Outra tecnologia recente no mercado dos revestimentos, em particular nas tintas anti-incrustantes para aplicações marítimas, é a dos revestimentos antiaderentes (*foul-release coatings – FRCs*). São geralmente tintas poliméricas à base de silicões ou fluoropolímeros, devido às suas propriedades peculiares de anti-aderência destes polímeros. Estes revestimentos são formulados por forma a conduzirem a filmes de baixa energia de superfície e como tal com propriedades de aderência mínima (*non-stick properties*).

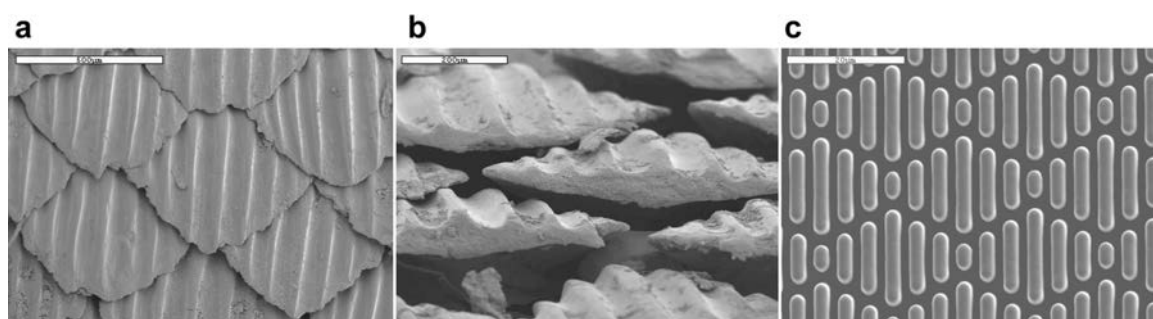
Os elastómeros de dimetilpolisiloxano (PDMS) têm sido os mais explorados [8], pois originam superfícies com propriedades não polares e de baixa energia de superfície ( $\sim 22 \text{ m Nm}^{-1}$ ). As propriedades antiaderentes destes revestimentos podem ainda ser incrementadas recorrendo

mais vulneráveis à adesão de microorganismos (ex.: diatomeas) e, como tal, pouco resistentes à microincrustação. Por esta razão, a sua eficácia só é garantida em sistemas móveis, por exemplo em navios que operem acima dos 15 nós, uma vez que o movimento permitirá a remoção da microincrustação. São por regra frágeis a nível mecânico e, como tal, menos resistentes a danificações, sendo a sua manutenção mais dispendiosa e limitando o seu ciclo de vida a 5-10 anos.

### 2.2. SUPERFÍCIES BIOMIMÉTICAS

O crescente conhecimento dos mecanismos naturais de defesa à bioincrustação tem revelado que tais defesas combinam não só mecanismos químicos e mecânicos, mas também físicos. Organismos tais como crustáceos ou moluscos com concha, caranguejo, mamíferos marinhos, ou mesmo a pele do tubarão, são alguns exemplos cuja capacidade anti-incrustante inclui mecanismos físicos.

A estratégia biomimética visa replicar a textura e topografia destas defesas naturais. Apesar dos mecanismos naturais não estarem totalmente esclarecidos, o conceito mais explorado baseia-se no pressuposto de que a força de adesão está associada ao número de pontos de contacto do organismo incrustante com a superfície a proteger. Técnicas que recorrem a ablação por laser, fotolitografia, ou moldagem têm sido as mais empregues para conferir microtopografia em substratos poliméricos tais como dimetilpolisiloxanos, polivinílicos ou policarbonatos [8]. Uma tecnologia recente e passível de entrar no mercado é a Sharklet AF™ (Figura 4), que confere um padrão microtopográfico por moldagem em superfícies poliméricas, por forma a replicar a topografia da pele de tubarão. Testes biológicos revelaram resultados promissores na prevenção à adesão de organismos tais como esporos de *Ulva*, Diatomeas (navícula incerta e *Seminavis robusta*), larva cypridis, entre outros [28]. Vários estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de melhorar esta estratégia física, envolvendo estudos do efeito de vários parâmetros na topografia de polímeros (ex.: energia de superfície) e no seu comportamento anti-incrustante [2].



**Figura 4** – Topografias naturais e biomiméticas para a prevenção da bioincrustação, obtidas por microscopia electrónica de varrimento (MEV): (a) Denticulos de pele de tubarão (“spinner shark”) vista de topo – escala de 500  $\mu\text{m}$  e (b) lateral – escala 250  $\mu\text{m}$ ; (c) topografia Sharklet AF moldada em PDMS (dimetilpolisiloxano) – escala 20  $\mu\text{m}$ . Imagens gentilmente cedidas por James A. Callow [4]

ao uso de óleos como aditivos. Porém, o seu uso tem sido controverso, já que o efeito a longo prazo da libertação continuada de óleos é desconhecido [27]. Por outro lado, as suas propriedades hidrofóbicas tornam-nos também

## 3. SISTEMAS HÍBRIDOS

Os mecanismos acima descritos, bem como as estratégias que têm vindo a ser seguidas, continuam a apresentar limi-

tações, entre elas o facto de não serem efectivas em todas as condições e/ou da sua gama de bioactividade e durabilidade ser limitada.

Novas estratégias que permitam ultrapassar estas limitações são necessárias, razão pela qual tem emergido a procura de sinergias através da combinação de diferentes mecanismos, originando os *sistemas híbridos*. Esta procura visa alargar a gama de bioactividade dos revestimentos, em particular com o intuito de conferir aos materiais poliméricos propriedades de multifuncionalidade, isto é, bioactivas por contacto e anti-aderentes de matéria orgânica morta (anti-incrustante/anti-aderente – *antifouling/foul-releasing*), permitindo obter superfícies mais versáteis às condições do meio e efectivas por períodos mais longos.

Têm sido notórios os esforços, especialmente na melhoria da actividade biocida e/ou resistência mecânica de revestimento à base de silicone (*non-stick*). São, por exemplo, métodos que incluem nanomateriais como carga de reforço (ex.: Tecnologia Biocyl desenvolvida pela Nanocyl), e/ou a modificação química da matriz polimérica de silicone com segmentos de poliuretano, epóxido ou à base de fluor (ex.: Intersleek 900 da International Paint), entre outras tecnologias como o silicone hidrogel (Hempasil X3 da HEMPEL SA). No entanto, apesar das melhorias encontradas, continuam a estar limitados a aplicações móveis.

Materiais anfífilos e/ou zwitteriónicos (composto químico electronicamente neutro mas com cargas opostas em diferentes átomos), a combinação de superfícies antiaderentes à base de silicone com funções bioactivas (ex: copolímeros de triclosan, ou enxerto de compostos à base de amónio) têm também sido explorados [8,29,30]. Porém, estas estratégias encontram-se nos seus primeiros passos, e até que se revelem comercialmente competitivas requerem melhorias significativas, em particular com prova de eficácia e durabilidade em condições reais.

É, contudo, consensual entre a comunidade científica que os sistemas híbridos e ou multifuncionais farão parte das soluções futuras, até porque a própria natureza é prova de que este será um caminho potencial.

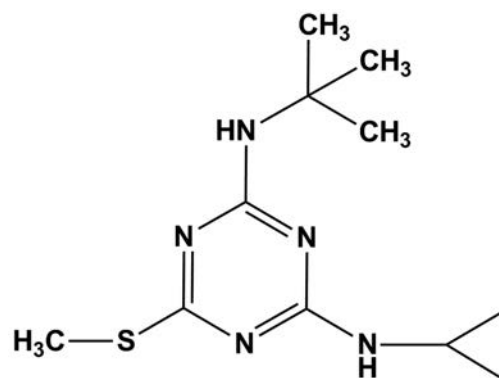


**Figura 6** – Efeito anti-incrustante de revestimentos de poliuretano, contendo biocidas à base de Irgarol e/ou Ecomea imobilizados, expostos em mar português por (a) 3 semanas e (b) imagem ampliada de uma formulação exposta até à 14.<sup>a</sup> semana, revelado a adesão reversível de biofilme. Fotos tiradas e cedidas pelos Estaleiros Navais de Peniche (ENP), Portugal

#### 4. A NOSSA ESTRATÉGIA

Os métodos que têm vindo a ser propostos e que envolvem a imobilização de moléculas bioactivas são promissores no que respeita a tecnologias “amigas do ambiente”, mas com limitações que os impedem de passar à escala industrial, sobretudo porque são na sua maioria testados ao nível laboratorial. Em acréscimo encontram-se por regra focados para aplicações móveis, e limitados a algumas funções biocidas que não permitem uma gama de acção abrangente o suficiente sem requerer o recurso a outros agentes biocidas.

A nossa estratégia visa desenvolver novos sistemas anti-incrustantes que se baseiam na imobilização química de agentes biocidas, com bioactividade comprovada, em revestimentos poliméricos comerciais (ex.: à base de silicone e/ou de poliuretano), funcionando como um aditivo na formulação de materiais poliméricos. Esta estratégia constitui uma inovação na área e envolve a prévia funcionalização de biocidas e sua posterior imobilização por ligações covalentes em sistemas poliméricos [31]. Testes preliminares com biocidas comerciais, como o Irgarol (Figura 5) e Ecomea (Figura 3), revelaram resultados promissores (sistema em fase de pedido de patente). Testes de imersão em mar português de revestimentos contendo estes biocidas funcionalizados pela estratégia proposta, e sob condições estáticas revelaram efeitos anti-incrustantes até à 14.<sup>a</sup> semana de exposição (Figura 6).



**Figura 5** – Estrutura química do biocida comercial Irgarol (*N*-terc-butil-*N*-ciclopropil-6-(metiltio)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, N<sup>o</sup> CAS: 28159-98-0)

Este projecto tem como principal objectivo encontrar sinergias e provar a eficácia da imobilização de biocidas modificados em sistemas anti-incrustantes comerciais (ex.: superfícies antiaderentes à base de silicone), passíveis de serem aplicados quer em sistemas móveis quer estáticos sob meios aquosos (ex.: filtros para o tratamento de águas, navios, estruturas fixas em meios marinhos, etc.).

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de expressar o seu agradecimento ao apoio cedido pela FCT (SFRH/BPD/88135/2012 e PEst-OE/QUI/UI0612/2014), e projecto Europeu FOUL-X-SPEL (<http://www.foulxspel-antifouling.com/>, G.A. nº 285552), à participação dos ENP Portugal nos testes em campo e à cedência dos componentes de tinta marítima pela HEMPEL A/S, e ao Doutor James A. Callow pela cedência de esquemas e fotos.

## REFERÊNCIAS

- [1] T.R. Bott, *Industrial Biofouling*, 1<sup>st</sup> ed., Elsevier Publisher, UK, 2011
- [2] J. Chan, S. Wong, *Biofouling Types, Impact and Anti-Fouling*, Pollution Science, Technology and Abatement Series, Nova Science Publishers, Inc. New York, 2009
- [3] B. Dahlbäck, H. Blanck, M. Nydén, *Coastal Marine Sci.* **34** (2010) 212-215
- [4] J.A. Callow, M.E. Callow, *Nature Commun.* **2** (2011) 1-10
- [5] M.A. Champ, *Sci. Total Environ.* **258** (2000) 21-71
- [6] International Maritime Organization, MEPC 59/INF.10, 2009
- [7] E. Almeida, T.C. Diamantino, O. Sousa, *Prog. Org. Coat.* **59** (2007) 2-20
- [8] M. Lejars, A. Margailan, C. Bressy, *Chem. Rev.* **112** (2012) 4347-4390
- [9] I. Banerjee, R.C. Pangule, R.S. Kane, *Adv. Mat.* **23** (2011) 690-718
- [10] F.A. Guardiola, A. Cuesta, J. Mesenger, M.A. Esteban, *Int. J. Mol. Sci.* **13** (2012) 1541-1560
- [11] A.J. McBain, A.H. Rickard, P. Gilbert, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **29** (2002) 326-330
- [12] Comissão Europeia: [http://europa.eu/rapid/press-release\\_IP-12-794\\_pt.htm](http://europa.eu/rapid/press-release_IP-12-794_pt.htm) (acedido em 07-07-2014)
- [13] D.M. Yebra, K. D. Johansen, *Prog. Org. Coat.* **50** (2004) 75-104
- [14] C. Alzieu, *Sci. Total Environ.* **258** (2000) 99-102
- [15] B.L. Antizar, *Environ. Int.* **34** (2008) 292-308
- [16] C.M. Magin, S. P. Cooper, A.B. Brennan, *Mater. Today.* **13** (2011) 36-44
- [17] L.D., Chambers, K.R. Stokes, F.C. Walsh, R.J.K. Wood, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006) 3642-3652
- [18] F. Persson, R. Svensson, G.M. Nylund, N.J. Fredriksson, H. Pavia, M. Hermansson, *Biofouling.* **27** (2011) 579-588
- [19] T.V. Raveendran, M.V.P. Limna, *Current Sci.* **97** (2009) 508-520
- [20] Q Xu, C. A. Barrios, T. Cutright, N.B.M. Zhang, *Environ. Tox. Chem.* **20** (2005) 467-474
- [21] G. Zanaroli, A. Negroni, C. Calisti, M. Ruzzi, F. Fava, *Enzyme Microb. Tech.* **49** (2011) 574-579
- [22] A. Munõz-Bonilla, M. Fernández-García, *Prog. Polym. Sci.* **37** (2012) 281-339
- [23] A. Kugel, S. Stafslie, B.J. Chisholm, *Prog. Polym. Sci.* **72** (2011) 222-252
- [24] M. Charnely, M. Textor, C. Acikgoz, *React. Funct. Polym.* **71** (2011) 329-334
- [25] P. Boudjouk, J. Thomas, S.B. Choi, T.E. Ready, Patente US nº 7544722 B2, 2009
- [26] R.G. Joshi, A. Goel, V.M. Mannari, J.A. Finlay, M.E. Callow, J. A. Callow, *J. Appl. Polym. Sci.* **114** (2009) 3693-3703
- [27] C. Stevens, D.E. Powell, P. Mäkelä, C. Karman, *Mar. Pollut. Bull.* **42** (2001) 536-543
- [28] C.M. Kirschner, A.B. Brennan, *Annu. Rev. Mat. Res.* **42** (2012) 211-229
- [29] P. Majundar, E. Crowley, M. Htet, S.J. Stafslie, J. Daniels, L. VanderWal, B.J. Chisholm, *ACS Comb. Sci.* **13** (2011) 298-309
- [30] P. Boudjouk, J. Thomas, Patente US nº 8053535 B2, 2011
- [31] E.R. Silva, O. Ferreira, J.C.M. Bordado, Ho-Chun Fang, S. Downie, S. M. Olsen. Artigo científico publicado na conferência Transport Research Arena, 14-17 de Abril de 2014, Paris La Défense, France (disponível na web: [http://www.trconference.eu/papers/pdfs/TRA2014\\_Fpaper\\_18102.pdf](http://www.trconference.eu/papers/pdfs/TRA2014_Fpaper_18102.pdf))



Torne-se Sócio da Sociedade Portuguesa de Química e beneficie de:

- Pertencer a uma comunidade científica dinâmica;
- Receber o boletim "QUÍMICA";
- Descontos nos Encontros promovidos pela SPQ;
- Descontos nas publicações da SPQ;
- Protocolos assinados entre a SPQ e outras entidades;
- Participar na promoção da Química;
- Apoiar uma Sociedade Científica.

# New Journal

**ChemElectroChem**  
is a sister journal of:



**Co-Chairs of the  
Editorial Advisory Board:**



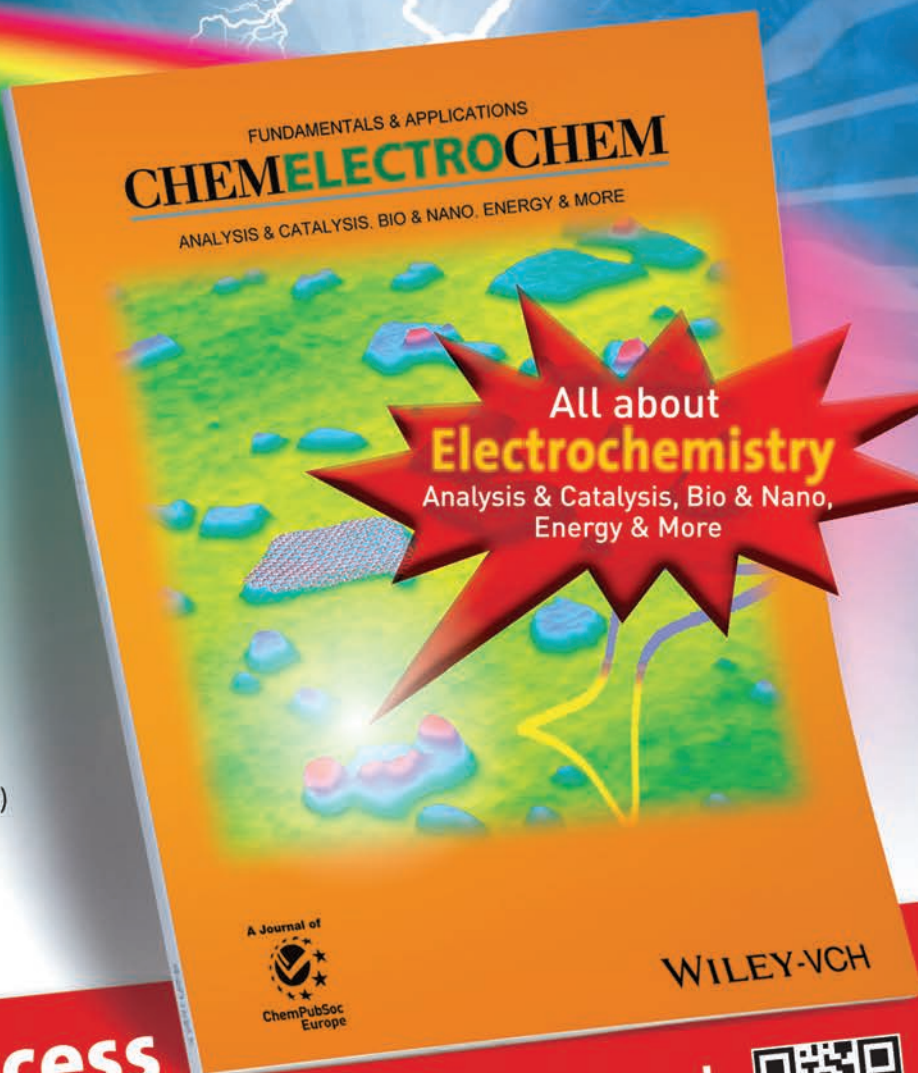
**Bing-Wei Mao**  
(Xiamen University, China)



**Wolfgang Schuhmann**  
(Ruhr-Universität Bochum, Germany)



**Jean-Marie Tarascon**  
(Université de Picardie, France)



## Free Online Access

In 2014 for all users from institutions that have registered

Ask your librarian to register for complimentary online access TODAY  
[www.wileyonlinelibrary.com/newjournals-optin](http://www.wileyonlinelibrary.com/newjournals-optin)



**ChemElectroChem**

is a journal of ChemPubSoc Europe –  
an organization comprising  
16 European chemical societies.

[www.chempubsoc.eu](http://www.chempubsoc.eu)



[www.chemelectrochem.org](http://www.chemelectrochem.org)

WILEY-VCH