

Designação do Projeto	Antiincrustante - Superando problemas ambientais associados aos agentes anti-incrustantes: síntese de biocidas não tóxicos inspirados na Natureza e imobilização em revestimento poliméricos
Código do Projeto	LISBOA-01-0145-FEDER-016793
Objetivo Principal	Síntese e imobilização de agentes anti-incrustantes em tintas marítimas
Região de Intervenção	Lisboa
Entidade Beneficiária	FCiências.ID – Associação para a Investigação e Desenvolvimento de Ciências e Fundação da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, FP.
Data de Aprovação	08-04-2016
Data de Início	01-06-2016
Data de Conclusão	01-06-2019
Custo Total Elegível	52.352,00 EUR
Apoio Financeiro da União Europeia	FEDER – 20.940,80 EUR
Apoio Financeiro Público Nacional/ Regional	OE – 31.411,20 EUR



## Objetivos

---

A bioincrustação marinha é um problema global na atividade marítima, em particular para o transporte marítimo, a sua acumulação sob cascos de navios pode promover a sua deterioração prematura (biocorrosão) e aumentar a resistência ao movimento da ordem dos 40%, conduzindo a um maior consumo de combustível e emissões de gases de efeito estufa (aumentos de 250% até 2050, Organização Marítima Internacional - IMO, 2009). Além destas penalizações no transporte marítimo, a incrustação biológica marinha é também um vetor principal para a introdução de espécies aquáticas invasoras, capazes de agir como predadores para espécies locais (IMO, 2011).

Atualmente a estratégia antiincrustante convencional mais eficaz compreende a libertação controlada de agentes tóxicos nas imediações das superfícies contaminadas, utilizando tintas marítimas antiincrustantes que eluem agentes biocidas. Mas a libertação continuada desses agentes tóxicos no ambiente aquático, limita não só o ciclo e vida destes revestimentos marítimos, como tem induzido efeitos nocivos para os ecossistemas marinhos, devido à sua toxicidade intrínseca, bem como à sua potencial acumulação nos ecossistemas marinhos. Face a esta ameaça ambiental o Comité para a Proteção do Ambiente Marinho tem estado em alerta para as tecnologias anti-incrustantes, e sob a legislação ambiental internacional têm vindo a ser implementadas diretrizes cada vez mais rígidas que visam controlar ou mesmo proibir o uso destes agentes nocivos (EU Regulation nº 528/2012, implementada em Portugal desde 2013). Consequentemente têm vindo a comprometer as atuais soluções antiincrustantes mais convencionais, despoletando a procura por alternativas inovadoras mais ecológicas e não-tóxicas para a prevenção da bioincrustação marinha em superfícies submersas.

Visando contribuir para este desafio global, uma nova alternativa não tóxica capaz de prevenir a bioincrustação marinha foi proposta neste projeto que une duas equipas interdisciplinares, a equipa da entidade promotora o CIIMAR – Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental (CIIMAR/CIMAR) e liderada pela Professora Marta Correia-da-Silva, e a equipa da FCIências.ID, liderada pela Investigadora Elisabete R. Silva. A alternativa inovadora assenta em duas linhas de investigação e desenvolvimento (I&D) principais:

- Na síntese de novas moléculas sulfatadas inspiradas na natureza pela equipa CIIMAR, nomeadamente inspiradas em antiincrustantes naturais como o ácido zostérico (ácido cinâmico sulfatado), derivado da angiospérmica marinha *Zostera marina*, e que tem revelado propriedades peculiares de biodegradabilidade e sem efeitos tóxicos em ambiente marinho.
- Incorporação e imobilização das novas moléculas bioativas mais promissoras em tintas marítimas pela equipa FCIências.ID, com o recurso a um processo de imobilização química inovador e recentemente desenvolvido, e que será adaptado às novas moléculas sintetizadas. O sucesso desta linha de investigação permitirá fornecer revestimentos contendo compostos biomiméticos não-tóxicos e que atuam por um mecanismo de contato, conduzindo a uma bioatividade mais controlável e de efeito prolongado, aliada a uma reduzida lixiviação das moléculas anti-incrustantes para o meio aquático.

A combinação do *know-how* de ambas as equipas pretende assim contribuir significativamente para ultrapassar as limitações e desafios atuais no controlo da bioincrustação marinha em superfícies submersas, dispondo novos agentes e revestimentos antiincrustantes com características menos tóxicas e igualmente eficazes.



## Atividades

---

Para o desafio proposto por este projeto foram estabelecidas quatro atividades principais:

- i) Síntese de compostos ou moléculas sulfatados (as) inovadores (as) (Tarefa 1);
- ii) Estudo e avaliação da atividade antiincrustante (Tarefa 2);
- iii) Determinação de efeitos ambientais (Tarefa 3);
- iv) Imobilização dos compostos mais promissores em revestimentos poliméricos (Tarefa 4).

A participação principal da equipa FCIências.ID encontra-se representada pela Tarefa 4, cujo principal objetivo incidu sob a imobilização dos novos compostos bioativos ou moléculas bioativas sintetizados (as) com base em critérios como: potencial antiincrustante, biodegradabilidade, ecotoxicidade e suscetibilidade de imobilização em matrizes poliméricas. A imobilização dos compostos bioativos teve como intuito validar a sua aplicabilidade como potenciais sistemas de revestimento ecológicos para a prevenção da incrustação biológica em superfícies marinhas, como também e por uma via química controlar ou mesmo evitar a sua lixiviação prematura da matriz para o meio aquático marinho, proporcionando assim uma ação antiincrustante mais prolongada.

Para alcançar esses objetivos, diferentes metodologias ligadas a duas abordagens diferentes foram seguidas (A e B), que envolveram uma continuada e devida caracterização quer de compostos quer dos sistemas poliméricos desenvolvidos (C):

### A. Desenvolvimento de revestimentos antiincrustantes por imobilização direta (incorporação)

Esta primeira abordagem envolveu o estudo da relação da estrutura química das novas moléculas bioativas com a sua compatibilidade para com os componentes principais que constituem os revestimentos poliméricos (base a agente de cura), como sejam as tintas marítimas, por forma a garantir o sucesso da sua posterior incorporação e/ou imobilização, sem danificar a sua função bioativa. Esta atividade foi apoiada por critérios previamente definidos para a imobilização de biocidas, tendo sido ainda planeados dois tipos de revestimentos marítimos a estudar, um de base silicone (PDMS) e outro de base poliuretano (PU). Esta atividade exige um estudo iterativo e seleção exaustiva dos aditivos empregues nas complexas formulações de tintas marítimas, como sejam os solventes (estudos de solubilidade) e estabilizantes, cujos efeitos dependem da sua compatibilidade com a resina de base dos diferentes sistemas poliméricos e dos compostos bioativos.

### B. Desenvolvimento de revestimentos antiincrustantes por imobilização química

Nesta segunda abordagem, um processo de imobilização química inovador e previamente desenvolvido (WO2016/093719A1, 2016) foi adaptado aos novos compostos biomiméticos sintetizados, com o intuito de os ligar covalentemente nas diferentes matrizes poliméricas, e por forma a gerar revestimentos marítimos com efeitos antiincrustantes por contato, isto é sem a libertação dos agentes para o meio aquático, promovendo assim efeitos mais prolongados. Sumarizam-se de seguida as principais atividades de I&D envolvidas:

- Pré-seleção das moléculas bioativas seguindo um critério previamente definido, a fim de selecionar as moléculas bioativas que podem oferecer potenciais pontos estruturais onde a ligação covalente com um grupo isocianato (espécie reativa e que servirá de ponte de ligação da molécula com a estrutura polimérica do revestimento) possa ocorrer;

- Funcionalização: as moléculas selecionadas serão funcionalizadas covalentemente numa primeira fase com um monómero de um diisocianato puro. Para cada molécula bioativa testada, é necessária uma otimização iterativa de parâmetros, tais como: conversão, catalisadores, temperatura, tempo, agitação, solvente e purificação / estabilização do produto;
- Imobilização das moléculas com funcionalidade isocianato nos sistemas de base silicone e / ou poliuretano, promovendo a sua ligação química com a estrutura polimérica do revestimento obtido.

### (C) Caracterização

A estrutura, a estabilidade e a imobilização efetiva das moléculas bioativas foram avaliadas, permitindo um estudo iterativo para a otimização adicional das formulações de revestimento desenvolvidas. As principais técnicas avançadas de caracterização utilizadas foram de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR e ATR-FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN). Os desempenhos antiincrustantes e de lixiviação em água do mar artificial foram realizados em colaboração com o Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental - CIIMAR / CIMAR (tarefas 2 e 3). Sendo que pela equipa FCIências.ID foram realizados os testes de lixiviação (normas ISO 15181/ /OECD 313 adaptadas) e toda a preparação de substratos para a análise do desempenho antiincrustante.

Todas estas atividades, expressas na Tarefa 4 deste projeto, foram repetidas ao longo do projeto para realizar iterativamente a imobilização do (s) melhor (s) composto (s) de uma primeira série de compostos previamente sintetizados e posteriormente de outros compostos promissores sintetizados durante o projeto, e de acordo com os resultados alcançados pelas Tarefas 2 e 3.

## Resultados Esperados / Atingidos

---

A estratégia de imobilização de novas moléculas sintetizadas inspiradas na natureza teve como principal desafio fornecer novos sistemas de revestimentos bioativos capazes de prevenir a incrustação biológica de superfícies em contato com a água, atuando por um mecanismo de contato, que conduzisse por um lado a um maior controlo e efeito prolongado da atividade antiincrustante, com reduzida libertação ou lixiviação das moléculas ou compostos antiincrustantes para o meio aquático.

Era expectável atingir a imobilização química efetiva de uma primeira serie de compostos bioativos sintetizados em duas matrizes diferentes, tintas marítimas de base silicone (PDMS) e de base poliuretano (PU). O sucesso desta atividade seria traduzido por uma reduzida lixiviação dos compostos antiincrustantes da matriz polimérica das tintas para as águas de lixiviação (água do mar artificial) resultantes, bem como de uma atividade antiincrustante comprovada dos revestimentos não lixiviantes contendo os compostos biomiméticos imobilizados. Seriam ainda, e seguindo a mesma metodologia, testadas novas moléculas que viessem a ser sintetizadas (Tarefa 1) durante o projeto.

Os objetivos e resultados esperados neste projeto foram não só atingidos como superados. A Tarefa 1 gerou resultados que ultrapassaram o expectável, oferecendo 4 séries de potenciais compostos antiincrustantes estruturalmente distintos, alguns dos quais em fase de proteção intelectual.



Os resultados alcançados na Tarefa 1 conduziram a um maior volume de estudos de imobilização de compostos nas tintas marítimas previstas, bem como da sua imobilização em mais duas matrizes de revestimentos poliméricos distintas, de base silicone e acrílico, que permitiram um estudo mais abrangente e criterioso do efeito destas moléculas quando imobilizadas e/ou incorporadas nas diferentes matrizes, ampliando a sua potencial aplicação.

Das 4 series de moléculas antiincrustantes sintetizadas, foram selecionadas 6 compostos promissores (um da serie I, dois da serie II, um da serie III e um da serie IV), com base nos critérios pré-definidos e mencionados na descrição das atividades, para o estudo da incorporação e imobilização em 4 revestimentos poliméricos distintos, das quais foram geradas mais de 50 formulações que culminaram nos seguintes resultados:

- Os 6 compostos foram incorporados com sucesso nos diferentes revestimentos poliméricos, incluindo as tintas marítimas, gerando várias formulações contendo teores destes compostos antiincrustantes compreendidos entre 0.5 a 2 % m/m.
- 2 dos compostos da serie I foram efetivamente imobilizados quimicamente em tintas marítimas gerando revestimentos não-lixiviantes. A efetividade da imobilização encontra-se compreendida entre 90 a 100% do teor de composto na formulação, de acordo com os testes de lixiviação realizados complementados com análises por RP-HPLC-DAD.
- 1 composto de uma serie II foi funcionalizado seguindo a metodologia de imobilização química, tornando-o passível de ser imobilizado quimicamente em revestimentos poliméricos de base silicone.
- Formulações de 2 compostos de uma serie II foram ainda otimizadas com aditivos estabilizantes/crosslinkers compatíveis como uma segunda alternativa de imobilização química. À data de término do projeto encontravam-se a decorrer testes de lixiviação.
- Todas as formulações desenvolvidas e após testes preliminares de desempenho para macroincrustação marinha, revelaram atividade antiincrustante promissora, quer quando obtidos por uma via de incorporação quer de imobilização química nos compostos antiincrustantes. Esta bioatividade foi ainda estudada para diferentes teores de alguns dos compostos imobilizados e comparada com formulações contendo um biocida comercial, que foram desenvolvidas seguindo uma mesma metodologia.

Os resultados alcançados são auspiciosos, revelando o elevado potencial desta combinação emergente das novas moléculas antiincrustantes sintetizadas com a tecnologia de imobilização química desenvolvida, tornando atingível uma alternativa não tóxica para a proteção de superfícies submersas da bioincrustação marinha.

